

Rzeszów, 08.02.2020 r.

Dr hab. inż. Marek Mróz, profesor uczelni
Politechnika Rzeszowska
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Kierownik Katedry Odlewnictwa i Spawalnictwa
al. Powstańców Warszawy 12
35-959 Rzeszów

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Dawida Kapinosa

pt. „**Ultradrobnoziarniste materiały wytwarzane metodą szybkiej krystalizacji
na bazie stopów Al-Si-Re**”

*Recenzję wykonano na zlecenie Pana dr hab. inż. Rafała Dańko, prof. nadzw. AGH
Dziekana Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica
w Krakowie – pismo WO-sd.510-01-02/2020.*

1. Wprowadzenie

Stopy aluminium, spośród stopów metali nieżelaznych, są obecnie najbardziej rozpowszechnionym tworzywem odlewniczym. Wysoka wytrzymałość względna, wysoka odporność na korozję, dobre właściwości odlewnicze to zalety, które decydują o ich wykorzystaniu na komponenty odlewane. W grupie tych stopów na szczególną uwagę zasługują, tzw. stopy tłokowe, stosowane na tłoki silników spalinowych, które charakteryzują się niską wartością współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej i związaną z tym wysoką stabilnością wymiarową w podwyższonych temperaturach. Cechy te w powiązaniu z dobrymi właściwościami mechanicznymi, decydują o tym, że siluminy tłokowe, pomimo pojawiania się nowych

alternatywnych materiałów, na przykład kompozytów na osnowie aluminiowej zbrojonych cząstkami SiC, nadal są powszechnie stosowane w budowie układu cylindrowo-tłokowego silnika spalinowego lub na inne elementy pracujące w podwyższonych temperaturach.

W procesie projektowania i późniejszego wytwarzania odlewanych komponentów i części maszyn, istotnym kryterium doboru materiałów są ich szeroko rozumiane właściwości użytkowe. Coraz wyższe wymagania odbiorców komponentów odlewanych wymuszają na producentach odlewów konieczność poszukiwania nowych lub udoskonalenia tradycyjnych tworzyw odlewniczych, które spełnią określone oczekiwania.

Prace badawcze prowadzone w ośrodkach naukowych w kraju i w świecie, których celem jest poszukiwanie nowych lub udoskonalenie tradycyjnych stopów odlewniczych, realizowane są dwutorowo. Pierwszy kierunek jest zorientowany na wytworzenie nowych materiałów z wykorzystaniem tradycyjnych technologii odlewniczych, poprzez określenie kombinacji pierwiastków w określonej ilości, celem uzyskania odpowiedniego składu chemicznego i mikrostruktury, gwarantujących założone właściwości użytkowe odlewu. W drugim kierunku badań, ich podstawą jest opracowanie nowej technologii wytwarzania lub zmiana parametrów dotychczas stosowanego procesu wytwarzania znanych już materiałów, efektem czego jest uzyskanie mikrostruktury, gwarantującej wyższe właściwości użytkowe, w porównaniu do materiałów tradycyjnie wytwarzanych.

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dawida Kapinosa łączy w sobie elementy z obu kierunków badawczych, ponieważ dotyczy opracowania nowych stopów Al-Si i Al-Si-Ni z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich, o ultradrobnoziarnistej mikrostrukturze ukształtowanej w warunkach szybkiej krystalizacji, gwarantującej wysokie właściwości wytrzymałościowe w podwyższonych temperaturach.

Z tego względu uważam, że dobór tematu rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Kapinosa był trafny, zarówno z naukowego, jak i utylitarne punktu widzenia.

2. Merytoryczna ocena rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dawida Kapinosa dotyczy określenia wpływu dodatku pierwiastków ziem rzadkich (mischmetal) do stopów Al-Si i Al-Si-Ni na ich mikrostrukturę ukształtowaną w warunkach szybkiej krystalizacji i w konsekwencji na ich właściwości wytrzymałościowe predysponujące je na elementy pracujące w podwyższonych temperaturach.

Rozprawa składa się z części teoretycznej (studium literaturowe) i części badawczej, zawierającej opis badań własnych oraz wyniki badań i ich analizę. Praca zawiera 134 strony, w tym, po spisie treści, wykazie ważniejszych oznaczeń, streszczeniach w języku polskim i angielskim oraz wprowadzeniu (razem 9 stron), kolejne 28 stron to studium literaturowe obejmujące analizę stanu zagadnienia oraz tezę i cele pracy. Kolejne 78 stron to główna część rozprawy, czyli badania własne. Następnie przedstawiono analizę wyników badań i podsumowanie (łącznie 6 stron) oraz spis literatury (159 pozycji) umieszczony na 8 stronach. Na końcu pracy umieszczono spis tabel oraz spis rysunków (łącznie 5 stron). Rozprawa składa się z 4 komplementarnych względem siebie rozdziałów, zawierających liczne podrozdziały.

Doktorant, adekwatnie do podjętej w rozprawie tematyki badań własnych, dokonał przeglądu literatury na podstawie 159 pozycji, z których dominująca większość pochodzi z lat 2000-2018, chociaż pojawiają się również pozycje literatury z lat 1989-1994, a nawet z 1950, czy z 1969 roku. W tej części rozprawy Doktorant scharakteryzował stopy aluminium i efekty ich umocnienia, a także wpływ niklu i pierwiastków ziem rzadkich oraz warunków szybkiej krystalizacji na mikrostrukturę i właściwości użytkowe stopów aluminium. Doktorant dokonując analizy stanu zagadnienia, w jasny i czytelny sposób przedstawia swoje przemyślenia. Odnoszę jednak wrażenie, że ta część pracy, pomimo starań Doktoranta, w niektórych

aspektach została potraktowana zbyt pobieżnie. Szczegółowo wyjaśnię to w dalszej części recenzji.

Podsumowaniem części literaturowej rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Kapinosa jest sformułowanie tezy pracy i dalej celu naukowego oraz utylitarnego.

O ile teza i cel utylitarny pracy nie budzą wątpliwości, to według mojej oceny, w celu naukowym pracy, Doktorant powinien wyraźniej zaakcentować, że oprócz wpływu dodatków pierwiastków ziem rzadkich, istotne jest również określenie wpływu warunków szybkiej krystalizacji (parametrów metody melt spinning) na mikrostrukturę i właściwości wytrzymałościowe stopów Al-Si i Al-Si-Ni, ponieważ konsolidacja tych dwóch efektów gwarantuje uzyskanie odpowiedniej mikrostruktury, zapewniającej wysokie właściwości wytrzymałościowe tych stopów w podwyższonych temperaturach.

Dla realizacji celów pracy i udowodnienia jej tezy, Doktorant przyjął wieloaspektowy i dość obszerny plan badań, dotyczący analizy mikrostruktury i właściwości wytrzymałościowych stopów Al-Si i Al-Si-Ni z dodatkiem miszmetalów, wytworzonych tradycyjnie metodą odlewania grawitacyjnego do form metalowych, następnie analizy topografii, mikrostruktury i składu chemicznego oraz pomiarów mikrotwardości próbek ze stopów Al-Si i Al-Si-Ni z dodatkiem miszmetalów odlanych metodą melt spinning (próbki w kształcie taśm) i wreszcie analizy mikrostruktury i składu chemicznego oraz właściwości wytrzymałościowych próbek ze stopów Al-Si i Al-Si-Ni z dodatkiem miszmetalów ukształtowanych w warunkach szybkiej krystalizacji, a następnie poddanych rozdrabnianiu, konsolidacji i wyciskaniu współbieżnemu (próbki w kształcie prętów). Badania te Doktorant zrealizował wykorzystując szeroki asortyment metod i narzędzi badawczych, szczególnie w odniesieniu do badań mikrostruktury i składu chemicznego, w których wykorzystał metody; mikroskopii optycznej, elektronowej mikroskopii skaningowej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, rentgenowskiej analizy fazowej oraz analizy fazowej metodą CALPHAD.

Poddając ocenie meritum rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Kapinosa, uważam, że ważnym osiągnięciem Doktoranta jest pozyskanie nowej wiedzy na temat roli pierwiastków ziem rzadkich w kształtowaniu mikrostruktury stopów Al-Si i Al-Si-Ni w warunkach szybkiej krystalizacji, w odniesieniu do mikrostruktury tych stopów ukształtowanej tradycyjną metodą odlewania grawitacyjnego do form metalowych.

Z naukowego punktu widzenia interesujące są wyniki badań dotyczące analizy fazowej składników mikrostruktury stopów Al-Si i Al-Si-Ni z dodatkiem miszmetalów, ukształtowanej w warunkach szybkiej krystalizacji, a następnie poddanych przeróbce plastycznej (wyciskanie współbieżne). Doktorant prezentuje sukcesywnie wyniki badań mikrostruktury i analizy składu chemicznego, począwszy od obrazów mikrostruktury pochodzących z mikroskopu optycznego, poprzez obrazy SEM i wyniki rentgenowskiej mikroanalizy składu chemicznego, mapy rozkładu pierwiastków, mapy rozkładu orientacji krystalograficznej ziaren, dalej poprzez obrazy TEM z dyfrakcją elektronową i z wynikami pomiaru wielkości ziarna i podziarna i wreszcie wyniki analizy fazowej przy użyciu programu Thermo-Cal. W dość precyzyjny sposób opisuje On mikrostrukturę i skład chemiczny poszczególnych faz występujących w stopach Al-Si i Al-Si-Ni z dodatkiem miszmetalów.

Na uwagę zasługują także dość obszernie przedstawione badania mikrostruktury i analiza składu chemicznego taśm ze stopu Al-Si i Al-Si-Ni z dodatkiem miszmetalów, odlanych metodą melt spinning, chociaż, używając terminologii przemysłowej, można by je nazwać „półfabrykatem”, ponieważ finalnym wyrobem są wyciskane współbieżnie próbki w kształcie pręta.

Interesującymi, z poznawczego punktu widzenia, są wyniki badań właściwości wytrzymałościowych, zwłaszcza wytrzymałości na ścislenie w temperaturze pokojowej (20 °C) oraz w podwyższonych temperaturach (200-500 °C). Szkoda, że Doktorant nie zaprezentował wyników takich badań dla stopów Al-Si i Al-Si-Ni z dodatkiem miszmetalów, ale odlanych grawitacyjnie do formy metalowej. Stanowiłyby one dodatkowy punkt odniesienia o istotnych walorach porównawczych, tak jak w przypadku badań wytrzymałości na rozciąganie.

Uważam, że Doktorant wykonał solidny plan badawczy, korzystając z trafnie dobranego, do podjętej tematyki pracy, zestawu narzędzi i metod badawczych.

Stwierdzam, że rozprawa pod względem układu i komplementarności treści spełnia wszystkie wymagania stawiane tego typu pracom naukowym.

3. Uwagi szczegółowe

Lektura rozprawy nasuwa szereg uwag szczegółowych, a mianowicie:

- Pierwsza uwaga dotyczy wspomnianej przeze mnie w „Merytorycznej ocenie rozprawy doktorskiej” zbyt pobieżnej analizy literatury. Czytając rozprawę odczułem pewien niedosyt wiedzy, ponieważ Doktorant zbyt ogólnie potraktował analizę, ważnych z punktu widzenia rozprawy, zagadnień. Dotyczy to zwłaszcza wpływu dodatków stopowych na właściwości stopów aluminium (str. 16, pierwszy akapit na rozdziałem 1.3), oddziaływania fizykochemicznego pierwiastków ziem rzadkich z innymi metalami (str. 16, 8 wiersz od dołu), dalej opracowania parametrów odkształcenia na gorąco (str.19, ostatni akapit), charakterystyki umocnienia wydzieleniowego (str. 21, ostatni akapit), dalej właściwości wytrzymałościowych materiałów o mikrostrukturze ultradrobnoziarnistej i nanokrystalicznej (str. 23, pierwszy akapit pod rysunkiem 1.4 oraz str. 33 pierwszy akapit na rozdziałem „Analiza stanu zagadnienia – teza pracy”).
- Str. 34, w.15 od góry jest sformułowanie: „... zmniejszenie odległości między ramionami wtórnymi dendrytów – s-DAS”, bardziej poprawnie powinno być „...zmniejszenie odległości między ramionami drugiego rzędu dendrytów fazy $\alpha(\text{Al})$ – s-DAS”.
- Str. 38, tabela 3.1. Jakie były przesłanki za wyborem jako materiału do badań stopu Al-Si-Ni o zawartości niklu na poziomie 13% Ni ? Zgodnie z wynikami prac autorów, zaprezentowanymi na stronie 32, drugi akapit od dołu cytuję: „...dodanie niklu w ilości powyżej 4% powoduje pogorszenie właściwości odlewniczych oraz rozrost ziaren krzemu i wydzieleni aluminiowo-niklowych, co wywołuje spadek

plastyczności materiału. Dodatkowo przeróbka plastyczna tych materiałów jest praktycznie uniemożliwiona, ze względu na skłonność do pęknięcia”.

- Str.38, tabela 3.1. Jakie były przesłanki za doborem zawartości miszmetalów na poziomie 4-5% ?
- Str.39, pierwszy akapit, cytuję: „W celu określenia charakterystycznych temperatur przemian fazowych oraz wyznaczenia temperatury odlewania badanych stopów wykonano analizę termiczną...”. W tabeli 3.2 na str. 40, podano temperaturę solidus, temperaturę likwidus, temperaturę krystalizacji eutektyki oraz temperaturę odlewania. Pytanie: Czy określono również temperatury krystalizacji faz wydzielających się przed eutektyką, o czym świadczą przegięcia na krzywej chłodzenia i piki na krzywej jej pochodnej dT/dt ? Jeśli tak, to czy Doktorant posiada wiedzę jakie to mogą być fazy ?
- Str. 41, pierwszy akapit pod rys. 3.4. Pytanie: Jakie było kryterium wyboru wartości prędkości obrotowej koła - liniowej prędkości odlewania 15, 22,5 i 30 m/s ? Wiadomo, że największe rozdrobnienie mikrostruktury wystąpi przy liniowej prędkości odlewania równej 30 m/s. Czy była możliwość wyboru większej wartości liniowej prędkości odlewania ?
- Str.43., tabela 3.3. Pytanie pierwsze: Jaka była rzeczywista wartość siły prasowania dla poszczególnych stopów ? Dla wszystkich stopów jest podany zakres wartości siły prasowania. Pytanie drugie: Jak zdefiniowany jest stopień przerobu λ ? Czy podana wartość jest poprawna ?
- Str. 50, drugi akapit od dołu. Wytworzone stopy są przewidziane do pracy w podwyższonych temperaturach . Pytanie: Dlaczego wytrzymałość na rozciąganie wykonano tylko w temperaturze 20 °C, a nie jak próbę ściskania w temperaturze z zakresu od 200 do 500 °C ?
- Str.54, akapit nad tabelą 4.1. Zdanie, cytuję: „Własności mechaniczne wytworzonych stopów, odlanych do kokili wytrzymałościowej, określono.....” itd. Domniemywam, że zamiast kokila wytrzymałościowa powinno być forma metalowa.

- Str. 55, akapit pod rys. 4.5. Jest, cytuję: „...a dodatek pierwiastków ziem rzadkich wpłynął na spadek wytrzymałości na rozciąganie i plastyczności oraz wzrost twardości stopów Al-Si i Al-Si-Ni. Powinno być stopów Al-Si-Mm i Al-Si-Ni-Mm.
- Str.57, drugie zdanie od dołu. Stop Al-Si-Ni-Mm charakteryzował się większą grubością taśm w porównaniu do pozostałych. Dlaczego, jak to wytłumaczyć?
- Str. 59, ostatni akapit. Doktorant stwierdza, że grubość taśmy ze stopu Al-Si odlanej przy liniowej prędkości 15 m/s wynosi około 75 μm , a taśmy odlanej przy liniowej prędkości równej 30 m/s wynosi około 55 μm . Tymczasem, zgodnie z tabelą 4.2 minimalna grubość taśmy odlanej przy prędkości 15 m/s wynosi 85 μm . Podobne rozbieżności występują podczas omawiania grubości taśm ze stopu Al-Si-Ni oraz taśm ze stopu Al-Si-Ni-Mm na stronie 61. Z czego wynikają te rozbieżności?
- Str. 59-62. Podczas omawiania makrostruktury taśm odlanych ze stopów Al-Si, Al-Si-Mm, Al-Si-Ni i Al-Si-Ni-Mm, Doktorant stwierdza, że taśmy posiadają strukturę dendrytyczną o dendrytach sięgających rozmiar 10 μm . Trudno na podstawie rysunków 4.15-4.18 oszacować te rozmiary, tym bardziej, że jak stwierdzono w drugim akapicie na stronie 61, cytuję: „Taśmy również posiadają strukturę dendrytyczną o dendrytach osiagających niekiedy rozmiar rzędu 10 μm . Dendryty uzyskane w tym przypadku ze stopu Al-Si-Ni są jednak nieco mniejsze od dendrytów obserwowanych w stopach Al-Si i Al-Si-Mm”. Taki opis jest nieprecyzyjny.
- Str.64, pierwszy akapit od dołu. Jest, cytuję: „Taśma ze stopu Al-Si-Ni ma zbliżoną grubość do pozostałych taśm wynoszącą około 50 μm i zbudowana jest z kilku warstw (rys.4.22)”. Zgodnie z opisem pod rysunkiem 4.22. powinno być Taśma ze stopu Al-Si-Ni-Mm.
- Str. 68, rys.4.29 i 4.30. Ze względu na niską jakość zdjęć mikrostruktury trudno jest zweryfikować przedstawioną przez Doktoranta ich analizę. Zapewne Doktorant dysponował większą ilością zdjęć mikrostruktury taśm ze stopu Al-Si-Ni-Mm i stąd taka jest jego interpretacja tej mikrostruktury.

- Str.90-94, rys.4.63-4.67. W opisach tych rysunków jest sformułowanie „mapy rozkładu pierwiastków w taśmie ze stopu” itd. Tymczasem powinno być „mapy rozkładu pierwiastków z wybranego obszaru prętów”

4. PODSUMOWANIE

Przytoczone uwagi szczegółowe nie wpływają w istotny sposób na wartość naukową rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Kapinosa. Przedstawiona do recenzji praca świadczy o predyspozycjach Doktoranta do prowadzenia badań naukowych, zarówno w aspekcie doboru narzędzi i metod badawczych, jak również analizy wyników badań i formułowania wniosków.

Rozprawa ma charakter poznawczy, dlatego pozytywnie oceniam jej wartość merytoryczną, a przytoczone uwagi nie umniejszają jej wartości. Będę rad, jeśli Doktorant wykorzysta je w prezentacji wyników swoich przyszłych badań naukowych.

Uważam, że, w aspekcie dalszego rozwoju naukowego, wykonane przez Doktoranta badania świadczą o osiągnięciu tego pierwszego, doktorskiego etapu dojrzałości naukowej.

Biorąc to wszystko pod uwagę stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom naukowym na stopień doktora nauk technicznych i wnioskuje o dopuszczenie rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Kapinosa do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.


.....