

dr hab. inż. Kazimierz Granat, prof. nadzw. PWr  
Katedra Odlewnictwa, Tworzyw Sztucznych i Automatyki  
Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej  
ul. Smoluchowskiego 25  
50-371 Wrocław

Wrocław, dnia 14.09.2018

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry GRABARCZYK  
pt.: „Analiza i ocena deformacji mechanicznej i cieplnej  
mas formierskich z wybranymi spoiwami”,  
której promotorem jest prof. dr hab. inż. Stanisław M. DOBOSZ,  
wykonanej na zlecenie Dziekana Wydziału Odlewnictwa  
Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie,  
dr. hab. inż. Rafała DAŃKO, prof. AGH,  
z dnia 15 czerwca 2018 roku

### 1. Ocena tematu i celu pracy

Dynamiczny rozwój współczesnego przemysłu oczekuje zwrócenia szczególnej uwagi na aspekty ekonomiczne oraz ekologiczne procesów wytwarzania. Związany jest z powszechnie wprowadzaną mechanizacją i automatyzacją produkcji, które wymagają nie tylko korekty parametrów realizowanych dotychczas technologii, ale także nowego spojrzenia na stosowane w nich materiały. Obserwuje się rosnącą potrzebę wzrostu wydajności produkcji oraz nieustanne dążenie do polepszenia jakości wyrobów i zmniejszanie ilości braków. Prowadzone są prace nad rozwojem nowych lub ulepszaniem istniejących materiałów oraz nad opracowywaniem nowej metodyki badawczej i aparatury pomiarowej, zapewniających kontrolę wymaganej ich jakości, przekładającej się na poprawność i jakość wykonania wyrobu.

Wytwarzanie odlewów w formach jednorazowego użytku, jest jedną z wiodących metod produkcji związaną z materiałami formierskimi, które mają wpływ na przebieg procesu zalewania, krzepnięcia, oraz wybijania i stanowi ważny kierunek ich badań i rozwoju. Rosnące wymagania dotyczące jakości oraz efektywności produkcji sprawiają, że prace nad nowymi rozwiązaniami, zarówno w dziedzinie stosowanych materiałów wiążących jak i oceny ich właściwości, stanowią w tym świetle aktualne zagadnienie.

W recenzowanej rozprawie poddano analizie i ocenie, deformację mechaniczną (elastyczność) oraz cieplną (hot distortion), wybranych mas formierskich ze spoiwami nieorganicznymi i organicznymi w mało opisywanym dotychczas w technologiach odlewniczych zakresie, związanym z procesami wytwarzania rdzeni i ich montażu w formie (szczególnie ważnym w odlewniach o wysokim stopniu mechanizacji) oraz wstępnym, krótkim ale bardzo intensywnym etapie jej zalewania.

Głównym celem badań przedłożonej pracy było wykonanie analizy oraz oceny wpływu, na wymienione deformacje, zastosowanego w masach rodzaju spoiwa, jego ilości, wprowadzanych do niego dodatków modyfikujących i czasu utwardzania. Masy wybrane do badań pochodzą z grupy sypkich mas samoutwardzalnych o zastosowaniach uniwersalnych (stosowanych jako masy formierskie i rdzeniowe) oraz używane są w technologiach zimnej (cold-box) i gorącej rdzennicy (hot-box).

Otrzymane wyniki, zdaniem Autorki, pozwolą na opracowanie zestawień wielkości deformacji mechanicznej oraz cieplnej dla badanych mas, umożliwiając tym samym ocenę oraz dobór masy do określonego zastosowania. W efekcie powyższe informacje, pisze Doktorantka, pozwolą na osiągnięcie optymalnych wyników w produkcji dla zakładów realizujących seryjną i wysoce zmechanizowaną i zautomatyzowaną produkcję odlewów, w której nieustannie dąży się do minimalizowania ilości braków, a przez to również poprawę parametrów ekonomicznych i spełnianie wymogów ochrony środowiska.

Brak jednoznacznych wytycznych oraz szczegółowych doniesień literaturowych, dotyczących badań tych specyficznych właściwości mas oraz związanych z nimi zjawisk wymagających wyjaśnienia i uporządkowania, zadecydowały o podjęciu tej problematyki przez mgr inż. Aleksandrę Grabarczyk w rozprawie doktorskiej.

Wysoko oceniam temat, koncepcję i cele pracy oraz plan, program badań i dobrane, rozwijane przez Doktorantkę, nowoczesne metody i techniki pomiarowe.

## **2. Układ pracy, ocena ogólna rozprawy**

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Grabarczyk o charakterze pomiarowo-eksperymentalnym, uzupełniona została poprawnie dobranymi, specjalistycznymi badaniami laboratoryjnymi i zakończona analizą możliwości praktycznego zastosowania jej wyników. Układ rozprawy wykazuje całkowitą poprawność dla tego rodzaju prac.

Przedłożona do recenzji praca doktorska została podzielona na 2 główne części: kompilacyjną i badawczą. Jej objętość wynosi 217 stron z 200 rysunkami i 33 tabelami. Na początku rozprawy Autorka nie zamieściła praktykowanego, szczegółowego i pomocnego wykazu skrótów i symboli. Rozpoczęła krótkim streszczeniem (również w języku angielskim), ogólnikowym spisem treści, przedstawiającym zakres oraz chronologiczny podział pracy, a dalej wstępem, w którym nakreśliła podjętą problematykę badawczą, związaną z możliwością wystąpienia niezgodności odlewniczych, w wyniku deformacji mas formierskich i rdzeniowych: mechanicznej i/lub termicznej. Występują one szczególnie często w coraz powszechniej stosowanych, zmechanizowanych odlewniczych procesach produkcyjnych. Doktorantka podkreśliła, tak potrzebę poszukiwania nowych mas lub ulepszenia właściwości dotychczas stosowanych, jak również opracowania i uzupełnienia metodyki badawczej określającej ich odporność na deformacje.

Po przedstawieniu części kompilacyjnej (ok 50 stron), Autorka w rozdziale 8 zaprezentowała tezy i cele pracy i przeszła do części praktycznej, w której na 136 stronach zamieściła wyniki badań, bardzo szczegółowo je analizując i omawiając osiągnięcia rozprawy dotyczące odporności na deformację: cieplną i mechaniczną, mas ze spoiwami nieorganicznymi i organicznymi wraz z bardzo pomocnym ich podsumowaniem (odpowiednio rozdziały 12.2 i 12.7). Na zakończenie w rozdziale 13, mgr inż. Aleksandra Grabarczyk przedstawiła 4 wnioski, końcowe, z których 1 i 4 stanowią krótką odpowiedź na postawione tezy, a ostatni podkreśla dodatkowo charakter użyteczny pracy. We wniosku 2 zgrupowane jest, w trzech częściach, omówienie zawartych w temacie pracy wyników badań deformacji, a w 3 wyników badań specjalnych: skaningowych, spektroskopowych itd. Nie przedstawiła natomiast, wynikających ze zdobytych podczas realizacji tak obszernej pracy badawczej: wiedzy, doświadczenia, przemyśleń i uwag, potwierdzających wartość poznawczą rozprawy i wskazujących kierunki dalszych, pogłębionych badań naukowych.

W zakończeniu Autorka zamieściła spis tabel i ilustracji oraz wykaz literatury, z adresami internetowymi i prospektami, który liczy 122 pozycje, w tym około 40 w języku angielskim, potwierdzające znaczenie i aktualność podjętej tematyki oraz podkreślające kompletność jej rozpoznania (cytowano 5 prac z lat 1950-1986). Warto podkreślić, że mgr inż. Aleksandra Grabarczyk występuje w wykazie jako współautor 8 artykułów (w tym 4 w języku angielskim – w 2 jako pierwszy autor), zamieszczonych w czasopismach z Listy ministerialnej grupy A: Metalurgia (25 pkt.) – 1 poz. i grupy B: Archives of Foundry Engineering (15 pkt.) – 4 poz. Doktorantka opublikowała wyniki badań także w czasopismach: Technolog oraz Stal, Metale & Nowe Technologie. W dorobku publikacyjnym mgr inż. Aleksandry Grabarczyk zarejestrowano 21 publikacji, w tym 12 punktowanych i 2 publikacje z LF. Czynn timer przedstawia swoje osiągnięcia – wygłosiła 14 referatów na konferencjach i seminariach, przebywała na praktyce w Oxford University w Anglii, bierze aktywny udział w działalności organizacyjnej konferencji i seminariów, jest członkiem Komitetu Organizacyjnego 73. Światowego Kongresu Odlewnictwa.

Autorka rozprawy podaje wykaz literatury nie stosując porządku alfabetycznego. Ogólnie przyjęte jest jednak uporządkowane cytowanie literatury, gwarantujące uniknięcie między innymi powtórzeń, czy cytowania w tekście niewłaściwych pozycji (co stwierdzono w tekście i załączonym spisie literatury). Wskazane byłoby również zestawienie w odrębnym bloku licznie cytowanych stron internetowych.

Rozdział 1 części kompilacyjnej rozprawy wprowadza, w problematykę związaną z tematyką pracy, dotyczącą poprawy jakości wyrobów, wzrostu wydajności produkcji oraz zmniejszania ilości braków, a także ochrony środowiska oraz ekonomiki procesów wytwórczych. W efekcie tych wymagań, we współczesnej produkcji odlewów wprowadza się coraz powszechniej mechanizację i automatyzację, które mogą stanowić dodatkową przyczynę powstawania

niezgodności. Może ona znajdować swój początek w procesach wytwarzania rdzeni oraz ich montażu w formie odlewniczej oraz na wstępnym etapie zalewania formy. W przedłożonej rozprawie poddano analizie zatem, związane z tymi operacjami, dwa rodzaje deformacji masy formierskiej: mechaniczną i termiczną.

W procesie wytwarzania odlewów w formach jednorazowego użytku, to właściwy dobór materiałów formierskich i rdzeniowych ma decydujący wpływ na przebieg procesu zalewania, krzepnięcia oraz wybijania gotowego odlewu, a zatem na jego jakość. Doktorantka wytypowała do badań masy, należące do grupy o zastosowaniu uniwersalnym (jako masy formierskie i rdzeniowe) używane w technologii sypkich mas samoutwardzalnych ze spoiwami organicznym i nieorganicznym oraz w procesach zimnej (cold-box) i gorącej rdzennicy (hot-box).

Rozdział 2 Autorka poświęciła ogólnemu omówieniu składników mas formierskich II generacji: osnowie i spoiwom. W pierwszym podrozdziale omówiła pokrótce materiały stosowane na osnowę mas formierskich oraz stawiane im wymagania, podkreślając, że najpowszechniej stosowany jest, najbardziej dostępny i najtańszy piasek kwarcowy, który wytypowała do badań opisując jego cechy i właściwości. Drugi podrozdział dotyczy materiałów wiążących, w którym omawia głównie, stosowane w pracy spoiwa mas II generacji o charakterze nieorganicznym na bazie uwodnionego krzemianu sodu oraz organicznym, a spośród nich żywice syntetyczne furfurylowe, alkidowe czy fenolowe.

Rozdział 3 dotyczy, powszechnie stosowanych, sypkich mas samoutwardzalnych, zarówno ze spoiwami nieorganicznymi jak i organicznymi, charakteryzujących się wieloma zaletami takimi jak: łatwość sporządzenia, utwardzanie w temperaturze otoczenia oraz dobre właściwości mechaniczne. W tej grupie zaplanowała badania mas z uwodnionym krzemianem sodu i różnymi dodatkami, natomiast w przypadku spoiw organicznych, mas na bazie żywicy furfurylowej, alkidowej, fenolowej (hot-box) oraz fenolowo-formaldehydowej (cold-box).

W pierwszym podrozdziale Autorka poddała krytycznej analizie spoiwa nieorganiczne stosowane w sypkich masach samoutwardzalnych. Zwróciła uwagę na szereg metod wytwarzania odlewów w masach formierskich bazujących na uwodnionym krzemianie sodu takich między innymi jak: proces  $\text{CO}_2$ , procesy z zastosowaniem sypkich i ciekłych utwardzaczy czy mikrofalowy, zaliczanych do grupy bardziej przyjaznych dla środowiska niż ze spoiwami organicznymi. Zaznaczyła, że masy z uwodnionym krzemianem sodu, pomimo zalet ekologicznych, wykazują szereg wad takich, jak: niska zdolność do regeneracji i gorsza wybijalność, którą w badaniach planuje poprawić przez wprowadzenie wybranych dodatków.

Stosowane w tych masach utwardzacze bazują na estrach oraz octanach gliceryny i glikolu etylenowego, które wpływają negatywnie na środowisko, ale korzystnie na wybijalność. Jedną z metod jej poprawy w tej grupie mas, jest modyfikacja spoiwa dodatkami obniżającymi kohezyjną wytrzymałość wiązania, zmieniającymi właściwości utwardzonego spoiwa, obniżającymi termiczną wytrzymałość masy itp.

Podsumowując ten podrozdział mgr inż. Aleksandra Grabarczyk wskazuje, że problematyka poprawy właściwości mas z uwodnionym krzemianem sodu, od dawna stanowi tematykę realizowaną przez pracowników Instytutu Odlewnictwa w Krakowie (dodatki na bazie polimerów i kopolimerów akrylowych oraz polialkoholi winylu) oraz zespół Profesorów Dobosza i Major – Gabryś z Wydziału Odlewnictwa AGH, który opracował m.in. dodatek o nazwie Glassex. Wchodzący w jego skład tlenek glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a dokładniej fazy  $\alpha$ - oraz  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wpływający na wytrzymałość masy na zginanie i jej elastyczność będzie, zapowiada Autorka, jednym z materiałów stosowanych w niniejszej rozprawie. Uwzględniła wprowadzenie sprawdzonego dodatku poprawiającego wybijalność mas - biodegradowalnego polikaprolaktanu (PCL).

W drugim podrozdziale Autorka omówiła grupę sypkich mas samoutwardzalnych ze spoiwami organicznymi, szczególnie tymi, które gwarantują dobre właściwości technologiczne przy znikomo negatywnym wpływie na środowisko naturalne. Dużą grupę ekologicznych, sypkich mas samoutwardzalnych ze spoiwami organicznymi, podkreśla, stanowią masy na bazie żywic furfurylowych, którym w prowadzonych badaniach planuje poświęcić więcej uwagi. Masy te wiążą w temperaturze otoczenia, cechuje je dobra wybijalność i zdolność do regeneracji mechanicznej, a do ich wad zalicza się wrażliwość na obecność wilgoci oraz szkodliwość wydzielających się w trakcie zalewania form gazów. Proces wiązania osnowy tej grupy mas, pisze kończąc Autorka, przebiega pod wpływem utwardzaczy o kwaśnym charakterze, których wybór w tej technologii jest ograniczony. Silne kwasy powodują zbyt szybkie sieciowanie żywicy

(mała żywotność masy) i odwrotnie słabe, poprzez wolne oddziaływanie nie gwarantują, skutecznego dla tej technologii, wiązania w warunkach otoczenia.

Na zakończenie rozdziału mgr inż. Aleksandra Grabarczyk podejmuje, zaplanowaną na jego początku, ważną problematykę zastosowania mas z organicznym spoiwem alkidowym, alternatywną dla mas z żywicą furfurylową, a utwardzaczem jest modyfikowany poliizocyjanian. Do zalet tych mas, zgodnie z danymi literaturowymi, jak informuje Autorka, zalicza się: dobrą wybijalność i małą przywieralność do oprzyrządowania oraz dobrą jakość powierzchni odlewów, a ponadto nie zawiera formaldehydu i wody oraz cechuje się zmniejszoną (w stosunku do mas z żywicą furfurylową) emisją gazów z grupy BTEX. Charakteryzują się jednak niekorzystnie długim czasem wiązania i ograniczoną możliwością jego regulacji, wysoką lepkością spoiwa oraz dużą wrażliwością na wilgotność osnowy i otoczenia.

Rozdział 4 mgr inż. Aleksandra Grabarczyk poświęciła technologii gorącej rdzennicy (hot-box), pisząc na wstępie, że podobnie jak technologia zimnej rdzennicy cold-box, odgrywają istotną rolę w wielkoseryjnej produkcji rdzeni odlewniczych i dlatego stanowią ważną problematykę badań przedłożonej pracy.

W pierwszym podrozdziale omawia stosowane w przemyśle technologie Inotec czy Cordis, bazujące na opisanym wcześniej spoiwie nieorganicznym - uwodnionym krzemianie sodu, a utwardzanym energią cieplną w podwyższonej temperaturze.

Inotec jest technologią, w której spoiwem jest ciekła mieszanina krzemionkowa, z dodatkami zmineralizowanymi tzw. promotorami i ewentualnie mineralnymi, mieszana z kwarcową osnową. Proces utwardzania polega na odwadnianiu masy w temperaturze 180-200°C i jednoczesnym jej przedmuchaniu gorącym powietrzem. Do zalet tej technologii zalicza się dużą wytrzymałość rdzeni na gorąco, krótki cykl wytwarzania oraz małą szkodliwość dla środowiska.

W drugim podrozdziale Autorka omówiła technologie gorącej rdzennicy (hot-box) ze spoiwami organicznymi. Masa wiązana żywicą furfurylową, utwardzana jest w temperaturze 180-280°C związkami silnych soli amonowych z dodatkiem mocznika. W zakończeniu podrozdziału, mgr inż. Aleksandra Grabarczyk informuje o technologiach podobnych do procesu gorącej rdzennicy, jednak nie będących przedmiotem badań przedłożonej rozprawy. Przytacza między innymi proces ciepłej rdzennicy warm-box, w którym obniżono temperaturę nagrzewania do 120°C (oszczędność energii). Krótko omawia proces warm-air, czyli proces przedmuchiwania rdzeni podgrzany powietrzem. Można w nim stosować spoiwa organiczne i nieorganiczne, a skład mas jest podobny do omawianych wcześniej mas samoutwardzalnych, ale czynnik termiczny kwalifikuje je do grupy metod tzw. gorącej rdzennicy.

W rozprawie Autorka zaplanowała badania wpływu zawartości spoiwa oraz czasu utwardzania próbek mas, wykonywanych w technologii gorącej rdzennicy, zawierających zarówno spoiwa nieorganiczne (warm-air/warm-box, spoiwo Inotec), jak i organiczne (hot-box, żywica fenolowo-formaldehydowa), na wybrane właściwości, szczególnie deformację mechaniczną i cieplną.

W rozdziale 5 przedstawione zostały technologie zimnej rdzennicy cold-box. Autorka podkreśla korzyści wynikające z eliminacji nagrzewania takie jak: obniżenie kosztów i skrócenie czasu produkcji oraz wysoką wytrzymałość osiąganą bezpośrednio po utwardzeniu. Zwraca uwagę również na fakt, że wiele z tych technologii wymaga neutralizacji stosowanych w procesie gazów, a substancje powstałe z wypalenia spoiwa zagrażają obsłudze i środowisku.

W krótkim pierwszym podrozdziale, dotyczącym stosowanym w tej technologii spoiwom nieorganicznym, wspomina o bardzo korzystnym ekonomicznie i ekologicznie procesie CO<sub>2</sub> (podkreślając złą wybijalność tych mas) oraz o procesie VHR (z podciśnieniem) czy Socor (ze spoiwem na bazie węgla i wodorotlenku sodu).

Drugi podrozdział poświęciła technologiom ze spoiwami organicznymi. Rozpoczęła od fenolowego i akrylowego procesu CO<sub>2</sub>, poprzez alkidowy proces Ashland (utwardzanie masy trietyloaminą) i przeszła do nowszej, powszechniej stosowanej fenolowej klasycznej jego odmiany, która ulegała, informuje, ciągłym zmianom głównie z ekologicznego punktu widzenia. Technologia cold-box (występujący w masie izocyjanian) jest bardzo wrażliwa na wilgoć, zarówno tą zawartą w osnowie jak i w otoczeniu. Problem ten rozwiązuje technologia cold-box plus, zauważa Doktorantka, polegająca na podgrzaniu rdzennicy do 40-80°C, której ciepło oddziałuje tylko na powierzchnię masy w rdzennicy i nie powoduje jej utwardzania.

Rozdział 6 jest omówieniem kierunków rozwojowych współczesnej gospodarki i ich ograniczeń. Autorka podkreśla, że stawiane w procesie produkcji wyrobów wymagania, związane ze spełnieniem najwyższych kryteriów jakości i ekologiczności oraz minimalizacji ilości

wytwarzanych braków, dotyczą w technologiach odlewniczych w równej mierze materiału wyrobu jak również mas formierskich i rdzeniowych, które powinny zapewnić odlewom odpowiednią dokładność wymiarową i gładkość powierzchni oraz korzystną ekonomikę procesu i niską szkodliwość dla środowiska. Wymaga się od nich również zapewnienia odpowiedniej: efektywności procesu formowania, szybkości wiązania, łatwości wykonania form i rdzeni oraz wybijania odlewów i ich oczyszczania, a ponadto możliwie małej emisji szkodliwych substancji podczas jej sporządzania i zalewania i ostatecznie łatwości regeneracji zużytej masy, maksymalnego odzysku osnowy oraz minimalnych ilości szkodliwych odpadów. Wymienione problemy stanowią o nowych kierunkach rozwoju wszystkich najpopularniejszych technologii formierskich, a jednym z nich było wprowadzenie materiałów biodegradowalnych jako składników spoiw oraz jako czynników wiążących. Zastosowanie biospoiw w technologii BioCo (ze spoiwem odnawialnym), pozwala utwardzić masy formierskie poprzez wprowadzenie np. substancji sieciujących, przedmuchanie CO<sub>2</sub>, podwyższenie temperatury, w tym mikrofalowo. Innym dodatkiem wykazującym duży potencjał zastosowania w żywicach odlewniczych jest, użyty przez Doktorantkę w pracy, polikaprolakton, charakteryzujący się kompatybilnością z różnymi polimerami, co umożliwi zestawianie różnych biodegradowalnych mieszanek i zastosowanie go jako składnika ulegającego biodegradacji. Do zalet stosowania takich biodegradowalnych polimerów, zalicza się zwiększenie elastyczności mas formierskich, co zawiera się w tematyce i problematyce realizowanej rozprawy doktorskiej.

Rozdział 7 jest wprowadzeniem w nowe kryteria oceny jakości mas formierskich. Doktorantka wyjaśnia potrzebę kontroli produkcji odlewów, również na etapie doboru mas formierskich i rdzeniowych oraz oceny ich właściwości, która stanowi przedmiot przedłożonej pracy. Zarówno na rdzenie, jak i formy odlewnicze, oddziałują czynniki mechaniczne oraz termiczne. Są to operacje: wyjmowania rdzeni z rdzennicy, rdzeniowania form i ich składania oraz zalewania, szczególnie w odlewniach o dużym stopniu mechanizacji, często wykonywane przez manipulatory, które mogą przyczyniać się do powstawania trudnych do wychwycenia deformacji oraz pęknięć rdzeni i form. Jako przyczynę tego zjawiska wskazuje się problem kruchości mas, stąd dążenie do poszukiwania mieszanin o dużej elastyczności, a dotyczy to głównie mas rdzeniowych wiązanych żywicami syntetycznymi.

Dlatego też w niniejszej pracy Doktorantka poddała analizie dwa rodzaje deformacji masy formierskiej, związanych z procesami wytwarzania i montażu rdzenia, mianowicie mechaniczną (*elastyczność*) oraz łączoną ze wstępnym etapem zalewania form, termiczną (*hot distortion*).

Pierwszy podrozdział dotyczy deformacji mechanicznej, która w kontekście rozprawy może budzić wątpliwości, pisze Autorka. Badała wyłącznie kształtki z mas wiązanych spoiwami, obciążane niewielką siłą zginającą, zbyt małą do odkształcenia osnowy, a zatem założyła, że obciążenie przenosi wyłącznie materiał wiążący. W dalszej części pracy zjawisko to będzie opisywać, stwierdziła, jako elastyczność/deformacja mechaniczna masy formierskiej. Jej pomiar jest próbą odpowiedzi na potrzeby przemysłu w zakresie metrologicznej oceny właściwości mas, informuje Doktorantka. W celu dokładnego wyjaśnienia opisanego zjawiska opracowany został specjalny moduł pomiarowy (pomiar elastyczności mas -  $D_E$ ), połączony z klasycznym pomiarem skłonności mas do odkształceń w wysokich temperaturach (*hot distortion*).

Pojęcie sprężystości materiału utożsamiane jest często z jego elastycznością, jednak na potrzeby prowadzonych w pracy badań odkształceń mas formierskich, Autorka zdecydowała się na rozróżnienie tych dwóch pojęć, o czym informowała na początku tego rozdziału. Ponieważ w poniższej pracy badania dotyczą odkształceń zachodzących w masach formierskich II generacji wiązanych spoiwami, zazwyczaj w ilości od 1 do 4%, zatem do nich ogranicza analizę deformacji mechanicznej i zachowania się tych mieszanin.

Kolejnym, istotnym założeniem jakie przyjęto w badaniach sypkich mas samoutwardzalnych, była klasyfikacja spoiwa organicznego jako polimeru. W badaniach materiałów polimerowych, podaje Doktorantka, elastyczność jest właściwością pozwalającą na dokonanie odwracalnej zmiany kształtu pod działaniem sił zewnętrznych. W materiałach polimerowych mogą występować w różnych udziałach zarówno odkształcenia sprężyste jak i elastyczne, a także plastyczne (trwałe), których udział zależy od wielu parametrów np.: prędkości odkształcania, temperatury, zakresu odkształceń. Przenosząc powyższe informacje dotyczące wytrzymałości masy formierskiej ze spoiwem należy rozważać właściwości mostków wiążących z żywicą. Tak w stanie wyjściowym, po utwardzeniu na zimno, czy w podwyższonej temperaturze, siła wiązania jest wynikiem wzajemnego oddziaływania spoiwa i osnowy ziarnowej, pisze Autorka.

Pojawia się zatem zagadnienie adhezyjno-kohezyjnych właściwości spoiwa otaczającego ziarna osnowy i destrukcji połączenia, w którym zniszczenie może przebiegać w różnych miejscach, zależnie od wartości sił kohezji substancji wiążącej i sił adhezji - spójności między nią, a powierzchnią ziaren osnowy.

Proces wiązania mas formierskich II generacji jest złożony, a końcowe właściwości masy zależne od: wilgotności, temperatury i kwasowości osnowy, odpowiedniej ilości i kolejności dozowania spoiwa, czy też sposobu jej mieszania, podkreśla Autorka (str. 51). Występuje w nich także charakterystyczny sposób destrukcji połączeń tworzących się między ziarnami. Z danych literaturowych wynika, że masy wiązane żywicami syntetycznymi wykazują adhezyjny charakter zniszczenia. Na potrzeby analizy zakłada się, że ziarno nie podlega odkształceniom, ani przełom nie przebiega przez środek ziarna kwarcu informuje Doktorantka. Badania zostaną skoncentrowane zatem na analizie mostków wiążących z żywicy otaczającej ziarna kwarcu oraz charakterze i przebiegu granicy przełamania próbki, ponieważ zachowanie się masy formierskiej będącej ośrodkiem niejednorodnym jest dalekie od rozpatrywanego dla ciał homogenicznych oraz standardowego mechanizmu odkształceń.

W ogólnym ujęciu, w planowanych badaniach analizie zostaną poddane: rodzaj i ilość spoiwa, oraz wpływ dodatku biodegradowalnego na elastyczność masy formierskiej. Ponadto będzie określany wpływ charakteru destrukcji (adhezyjny lub kohezyjny) na przebieg krzywych elastyczności mas formierskich związanej wyłącznie odkształceniem związanego/utwardzonego spoiwa. Należy jednak pamiętać, że niewielka ilość spoiwa w masie determinuje wielkość odkształceń, która będzie odpowiednio mniejsza w porównaniu elastycznością np. polimerów.

W ostatniej części rozdziału mgr inż. Aleksandra Grabarczyk omawia metodykę i możliwości pomiaru skłonności mas do odkształceń w wysokich temperaturach hot distortion. Podczas zalewania formy, przypomina, zachodzi szereg zjawisk, takich jak np. deformacja cieplna czy destrukcja cieplna i mechaniczna, które decydują o dokładności i w efekcie o jakości odlewów.

Jednoczesne badanie tych zjawisk umożliwiają w zasadzie najlepiej opisane dwie metody, informuje Autorka, - pierwsza BCIRA (British Cast Iron Research Association), w której parametr określający deformację mas przez oddziaływanie ciepła nazwano „hot distortion” oraz zmodernizowana, za pomocą testera TDT (Thermal Distortion Tester).

Ocena deformacji próbek mas wywołanej różnicą temperatur pomiędzy nagrzewaną spodnią częścią rdzenia, a chłodniejszą górną powierzchnią jest możliwa za pomocą urządzenia opracowanego przez Profesorów Wydziału Odlewnictwa AGH, St. Dobosza oraz J. Jakubskiego we współpracy z firmą Mulitserw-Morek. Aparat ten do pomiaru deformacji cieplnej masy – parametru hot distortion został zastosowany w niniejszej pracy, pisze Doktorantka. Nagrzewa się cienkie prostopadłościenną próbki i zapisuje zmianę położenia ich wolnego końca w czasie. Rejestrowany jest moment, w którym kończy się jej odkształcanie i pod własnym ciężarem następuje jej przemieszczenie w przeciwnym kierunku lub złamanie. Taka próba dobrze symuluje warunki rzeczywiste występujące w praktyce odlewniczej, a krzywe deformacji cieplnej masy pozwalają na określenie stopnia i czasu, w którym zjawiska takie jak: rozszerzalność cieplna, termoplastyczność, czy destrukcja termiczna zachodzą w badanej masie, a ponadto pozwalają wyznaczyć tempo jej destrukcji.

Na temat zjawiska hot distortion, pisze Autorka, istnieje liczna literatura, a badania, prowadzone m.in. na Wydziale Odlewnictwa w Katedrze Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych AGH, związane są z poszukiwaniem korelacji pomiędzy skłonnością masy formierskiej do odkształceń cieplnych, a wytrzymałością masy na zginanie w temperaturze otoczenia. Jak wynika z analizy wyników dotychczasowych badań, trudno jest niekiedy znaleźć korelację pomiędzy wymienionymi parametrami, albo udowodniały, że ona nie istnieje. W ramach niniejszej pracy, informuje Doktorantka, takie badania zostaną podjęte dla wszystkich wybranych mas formierskich, za pomocą zmodyfikowanego, najnowszego dostępnego urządzenia LRu-DMA o zwiększonej dokładności pomiaru parametru hot distortion. Ze względu na czułość proponowanej metody badawczej parametr hot distortion jest dobrym kryterium oceny zachowania mas w podwyższonych temperaturach. Jest ona czuła na zmiany składu masy, rodzaju osnowy oraz dodatków wprowadzanych do masy.

Rozdział 8 pracy finalizuje część kompilacyjną rozprawy zebraną przez mgr inż. Aleksandrę Grabarczyk w tezy naukowe i cele pracy, które mają je udowodnić. Tezy, mają po części charakter wniosków, ale z merytorycznego punktu widzenia przedstawiają właściwy sens a precyzują je, przedstawione bezpośrednio po nich cele pracy, a mianowicie:

Teza 1. Zdolność masy formierskiej do deformacji mechanicznej (elastyczność masy formierskiej) jest jednym z czynników wpływających na skłonność rdzeni do pęknięcia w trakcie montażu formy oraz może mieć wpływ na dokładność wymiarową odlewów.

Teza 2. Skłonność masy formierskiej do deformacji cieplnej, w specyficznym okresie wytwarzania odlewów tj. w momencie zalewania formy ciekłym stopem odlewniczym, jest drugim z czynników określających deformacje zachodzące w rdzeniach, koniecznym do odpowiedniej oceny jakości masy formierskiej i rdzeniowej.

Teza 3. Rodzaj zastosowanego spoiwa oraz technologii sporządzania masy formierskiej mają wpływ na stopień deformacji masy pod wpływem działania czynników mechanicznych (elastyczność) i termicznych (hot-distortion),

Celem pracy, które po części sygnalizowała Doktorantka w części literaturowej, było:

- określenie wpływu rodzaju spoiwa, jego ilości oraz dodatków (materiału biodegradowalnego PCL oraz nanocząstek fazy  $\alpha$ - oraz  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na zjawiska odkształcalności masy formierskiej; Badano wpływ czynników mechanicznych (elastyczność) oraz termicznych (hot distortion). Stwierdziła, że określenie oraz zestawienie tych informacji, dla najczęściej używanych w przemyśle mas formierskich i rdzeniowych, jest głównym celem niniejszej pracy;
- opracowanie możliwości oceny parametrów masy, które pomogą w doborze technologii gwarantujących minimalizację występowania braków, w zmechanizowanych zakładach;
- wskazanie głównych procesów narażających rdzenie i formy na powstanie niezgodności związanych z ich kruchością.

W Rozdziale 9, rozpoczynającym część badawczą rozprawy, Autorka omówiła zakres pracy, który miał na celu potwierdzenie postawionych tez, w ramach badań obejmujących analizę wybranych właściwości spoiw organicznych i nieorganicznych oraz mas formierskich i rdzeniowych sporządzonych przy ich zastosowaniu.

Zaplanowała i szczegółowo opisała zakres badań:

- termograwimetrycznych;
- wytrzymałości na zginanie  $R_g^u$  (po zmiennych czasach utwardzania, „na gorąco i „na zimno”, Inotec, hot-box);
- deformacji cieplnej – *hot distortion*;
- deformacji mechanicznej (elastyczności, po zmiennych czasach utwardzania, „na gorąco i „na zimno”, Inotec, hot-box);

Zaplanowała również:

- przeprowadzenie weryfikacji sposobu wprowadzania dodatku PCL do masy, a przez to jego wpływu na badane właściwości oraz określenie sposobu i czasu mieszania w celu dobrania optymalnych parametrów procesu (str. 64),
- analizę parametrów pomiaru deformacji mechanicznej masy, przez poddanie analizie wpływu prędkości przemieszczania węgelnika na przebieg wykresu.

Rozdział 10 zawiera informacje o materiałach stosowanych w badaniach i rozpoczyna się od doboru na osnovę wszystkich mas piasku kwarcowego z Kopalni Piasku Szczakowa S.A. Przeprowadzona analiza sitowa pozwoliła sklasyfikować badany piasek zgodnie z Polską Normą PN-85/H-11001, oznaczony jako: piasek formierski (kwarcowy) średni, owalny 2K – J84, Wk – 1,23, 1450°C.

Przedstawiła właściwości fizykochemiczne składników sypkich mas samoutwardzalnych z uwodnionym krzemianem sodu i ciekłymi utwardzaczami, w formie opisowej i w zestawieniach tabelarycznych. Na spoiwo tej grupy mas wybrany został uwodniony krzemian sodu rodzaju 145, utwardzany Flodurem 3, Jeffsolem BC oraz Ixonalem SD (opracowanym w Pracowni Tworzyw Formierskich Wydziału Odlewnictwa AGH). Dodatkami do mas, których zadaniem była poprawa m.in. ich wybijalności były: biodegradowalny polikaprolakton (PCL) oraz nanocząstki fazy  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wprowadzane do spoiwa w zawieszynie wody

W technologii Inotec, spoiwem była modyfikowana mieszanka spoiwa krzemianowego, zawierająca w składzie wodorotlenek litu oraz sodu oraz dodatki: Promotory P1 oraz P5.

W drugim podrozdziale, poświęconym masom ze spoiwami organicznymi, analizowano wpływ: ilości i rodzaju spoiwa, a także, w przypadku wybranych mas, czasu i temperatury utwardzania oraz wprowadzanego jako zamiennik do spoiwa dodatku biodegradowalnego polikaprolaktanu (PCL), mającego na celu poprawę oddziaływania na środowisko materiału wiążącego, którego fizykochemiczne właściwości dokładnie omówiono w tej części pracy.

W sypkich masach samoutwardzalnych z żywicą furfurylową zastosowano spoiwo Kaltharz XA-20 (jest to żywica rezolowo-furanowa o niewielkiej ilości wolnego formaldehydu, o rzadkiej konsystencji, która nadaje się do wytwarzania form i rdzeni) oraz utwardacza Aktivator 100T3.

W technologii sypkich mas samoutwardzalnych z żywicą alkidową, zastosowano spoiwo samoutwardzalne SL 2002 na bazie żywicy alkidowej zawierające olej modyfikowany oraz niewielki udział mieszaniny izomerów. Utwardzaczem tej grupy mas był Katalizator KL na bazie izocyjanianów, używany do utwardzania spoiw SL, SL 2002.

Masy do technologii cold-box wiązane były spoiwem GASHARZ 6966 z modyfikowanym poliizocyjanianem AKTIVATOR 7624. Katalizatorem reakcji był KATALYSATOR GH 6, stosowany w praktyce, w stosunku do spoiwa (żywica + aktywator), od 3 do 5%.

Na zakończenie omawianego rozdziału Autorka przedstawiła składniki masy do technologii hot-box, w których jako spoiwo zastosowano modyfikowaną mocznikiem żywicę Thermoset 2000 zawierającą alkohol furfurylowy, stosowaną w procesie hot-box razem z utwardzaczem Härter AT7. Jego mała kwasowość gwarantuje długą trwałość gotowej masy rdzeniowej i zapewnia jej szybkie utwardzanie w gorącej rdzennicy.

Rozdział 11 jest omówieniem, zaplanowanej przez Doktorantkę, metodyki badań oraz zastosowanych w przedłożonej pracy urządzeń.

Badania termogravimetryczne wykonała za pomocą derywatografu węgierskiej firmy MOM na próbkach o masie od 0,5 do 1,0 g umieszczanych w tygielku ceramicznym. Materiał grzano do temperatury 1000°C, z prędkością 10°C/min, a następnie przetrzymywano w tej temperaturze przez 30 min. Czas trwania pomiaru wynosił około 2 h;

Deformacje cieplna (parametr hot distortion) badała na cienkich kształtkach o wymiarach 114x25,4x6,3 mm, za pomocą uniwersalnego aparatu pomiarowego najnowszej wersji firmy Multiserw-Morek, ze zmienionymi w urządzeniu systemami: grzewczym, pomiaru temperatury oraz oprogramowaniem. Rozwiązania, wprowadzone z udziałem Doktorantki [102], umożliwiają stabilizację temperatury oraz sterowanie płynne mocą grzewczą, niezależnie dla górnego oraz dolnego elementu grzewczego. Maksymalna temperatura pracy urządzenia wynosi 900°C, osiągana krokiem 1°C/???, natomiast największe rejestrowane odkształcenie może wynieść 6 mm. Nowe oprogramowanie posiada klarowny interfejs oraz możliwość zapisu plików do różnych formatów.

Badania elastyczności (deformacji mechanicznej) wykonano z zastosowaniem nowego modułu uniwersalnego urządzenia pomiarowego firmy Multiserw-Morek. Pomiar polega na określeniu ugięcia standardowej kształtki podłużnej, rejestrując wykres przebiegu siły (obciążenia) i przemieszczenia wgłębnika podczas pomiaru wytrzymałości na zginanie  $R_g^u$  oraz strzałki ugięcia próbki. Zakres pomiarowy urządzenia wynosi od 0 do 900 N, a dodatkowo istnieje możliwość zmian prędkości przemieszczania się wgłębnika w zakresie od 0 do 70 mm/min, krokiem 1 mm. Urządzenie rejestruje wykres wzrostu deformacji próbki związanej z narastaniem siły, z którego analizy i po odpowiednich obliczeniach wyznacza się np. wartość wytrzymałości na zginanie  $R_g^u$ , informuje Autorka. Brak informacji o wpływie prędkości przemieszczenia wgłębnika, na wyznaczaną wartość deformacji kształtki oraz oceny jej oddziaływania na przebieg rejestrowanej krzywej był powodem badań jakie Doktorantka przeprowadziła dla sypkiej masy samoutwardzalnej z żywicą furfurylową, o składzie zalecanym przez producenta: 1,1 cz. mas. żywicy, 0,55 cz. mas. utwardzacza na 100 cz. mas. piasku kwarcowego, na standardowych próbkach utwardzanych przez 24 h w temperaturze otoczenia. Analizując otrzymane wykresy stwierdziła, że po przekroczeniu maksimum wartości  $D_E$  i siły  $F$  następuje ich zmniejszanie co wiąże Autorka ze zmianą charakteru obciążenia, z fizycznego punktu widzenia, ze statycznego na dynamiczne. Do dalszych badań wybrała pierwszą, po osiągnięciu maksimum, prędkość obciążania 20 mm/min, ze względu na stabilny przebieg pomiaru i brak zakłóceń obserwowanych na wykresie, dobrą powtarzalność otrzymywanych wyników oraz zbliżoną jej wartość do stosowanej w standardowych badaniach wytrzymałości masy formierskiej na zginanie.

Wytrzymałość na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym określała z zastosowaniem uniwersalnego aparatu LRu-2e firmy Multiserw-Morek. Pomiar wykonano zgodnie z normą PN-83/H-11073 na standardowych kształtkach podłużnych, w przypadku mas należących do grupy sypkich mas samoutwardzalnych, wibracyjnie na urządzeniu LUZ-1 przez 14 s

Badania SEM, dla szczególnych przypadków wybranych spośród badanych mas wykonano za pomocą mikroskopu elektronowego HITACHI S-3500N, na pokrytej warstwą złota powierzchni



przełomu, od dolnej strony kształtki podłużnej (naprężenia rozciągające) poddanej badaniu deformacji mechanicznej.

Badania spektroskopowe (FTIR) mające na celu określenie wpływu biodegradowalnego dodatku (PCL) na strukturę nowych, sporządzonych z jego udziałem dwuskładnikowych spoiw. Analizy przeprowadzała za pomocą spektrometru Excalibur FTIR, z detektorem standardowym DTGS o rozdzielczości  $4\text{ cm}^{-1}$ . Widma rejestrowano w temperaturze otoczenia z niewielkiej ilości ciekłego spoiwa rozproszanego na pastylce KBr, stosując technikę transmisji (KBr).

Badania lepkości spoiw wykonała, zgodnie z normą PN-EN ISO 2555:2011, za pomocą lepkościomierza rotacyjnego firmy RHEOTEST. Próbkę spoiw sporządzano 24 h przed badaniem, a pomiary przeprowadzano w temperaturze otoczenia.

Rozdział 12 liczący ponad 110 stron składa się z 7 podrozdziałów i dokumentuje wyniki przeprowadzonych badań.

Skład badanych mas zamieszczała Autorka każdorazowo w tabelach na początku omawianych podrozdziałów informując, że wszystkie masy nie zawierające dodatków sporządzono, zgodnie z zaleceniami producentów danych spoiw, w mieszarce laboratoryjnej firmy Vögel & Schenmann o możliwości przygotowania do 6 kg masy i przechowywano, podobnie jak próbki do badań, w takich samych warunkach cieplno-wilgotnościowych.

Sypkie masy samoutwardzalne zagęszczano wibracyjnie za pomocą aparatu LUZ-1 przez 14 s. Masy do technologii hot-box i cold-box, po sporządzeniu, zagęszczano za pomocą strzelarki laboratoryjnej firmy Multiserw-Morek. Parametry strzału wynosiły: ciśnienie powietrza 0,5 MPa, czas strzału 2 s, czynnik dodatkowy - amina 2,47 ml/kg masy formierskiej (cold-box), temperatura  $140^{\circ}\text{C}$  lub  $220^{\circ}\text{C}$  (hot-box).

Wyniki wszystkich badań przeprowadzonych w przedłożonej pracy mgr inż. Aleksandra Grabarczyk analizuje i omawia wyjątkowo szczegółowo, przy czym na zakończenie podrozdziałów dotyczących mas ze spoiwem nieorganicznym (rozd. 12.2) oraz mas ze spoiwem organicznym (rozd. 12.7) zamieszcza bardzo pomocne, przeglądowe podsumowanie i porównanie (włączając w nie również masy ze spoiwem nieorganicznym) wyników badań deformacji mechanicznej i cieplnej, stanowiących główny problemem doktoratu.

W pierwszym podrozdziale Autorka analizowała wyniki badań sypkich mas samoutwardzalnych z uwodnionym krzemianem sodu, zmieniając ilość spoiwa lub dodając biodegradowalny materiał PCL albo nanocząstki faz  $\alpha$ - albo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Przeprowadziła badania elastyczności, wytrzymałości na zginanie i odporności na deformację cieplną po zmiennym czasie utwardzania oraz badania termogravimetryczne i obserwacje za pomocą mikroskopu skaningowego przełomów wybranych kształtek podłużnych.

Jako wzorcową, poinformowała, w grupie mas ze spoiwem nieorganicznym, zastosowała sypką masę samoutwardzalną z 3,0 cz. mas. uwodnionego krzemianu sodu i 0,5 cz. mas. (10% ilości spoiwa) wybranego, ciekłego utwardzacza (Flodur 3, Jeffsol BC i Ixional SD), nie podając szczegółów metodyki i parametrów ich przygotowania.

Wyniki badań termogravimetrycznych mas nie wykazały pomiędzy nimi znaczących różnic pisze Autorka (pomimo, że masa utwardzana Jeffsolem wykazała o 20% większy ubytek), do  $100^{\circ}\text{C}$  następuje odparowywanie wody, a powyżej powolny, kilkietapowy ubytek masy próbki.

Odporność mas na deformację cieplną rejestrowała w funkcji temperatury oraz czasu. Wszystkie masy tej grupy, podaje Doktorantka, wykazują korzystne, niewielkie odkształcenie dodatnie, a deformacja kształtek rozpoczyna się od ok.  $100 - 195^{\circ}\text{C}$ , po czasie od ok. 40 – 90 s, zależnie od rodzaju utwardzacza. Wyniki zbiorcze omówiła w końcowym podsumowaniu.

Badania deformacji mechanicznej mas w funkcji czasu utwardzania wykazały, że wraz z jego wydłużaniem następuje zwiększanie odporności na działanie siły oraz początkowo wzrost, a następnie spadek (po 24 h utwardzania) maksymalnego odkształcenia. Na zakończenie badań, dla każdej badanej w pracy masy przedstawia zbiorczy wykres  $D_E$  po 24 h utwardzania, a następnie kolejne zestawienie "Średnie maksymalne odkształcenie  $D_E$  [mm]".

Nieodłącznym pomiarem, przeprowadzanym dla każdej z mas w poniższej pracy, podkreśla Autorka, jest określenie wytrzymałości na zginanie  $R_g^u$ , która związana jest bezpośrednio z parametrem deformacji mechanicznej. Analizując wyniki badań stwierdziła niewielkie (25% pomiędzy max. i min. wartością) różnice wytrzymałości poszczególnych mas. Średnie wartości wytrzymałości dla mas utwardzanych Flodurem, Jeffsolem i Ixionalem wynoszą odpowiednio 1.30 1.19 i 0.99 MPa. Potwierdza to, wyniki z badań deformacji mechanicznej, stwierdzając że rodzaj użytego utwardzacza nie ma znaczącego wpływu na ich wytrzymałość na zginanie.

Analiza morfologii powierzchni oraz charakteru przełomu (na który działały siły rozciągające), standardowych kształtek podłużnych, po badaniach deformacji mechanicznej, przeprowadzona za pomocą mikroskopu skaningowego, wykazała, że wybraną masę utwardzaną Flodurem, cechuje kohezyjny charakter destrukcji, o czym świadczy przebieg złomu w warstwie spoiwa pomiędzy dwoma ziarnami, a także morfologia powierzchni przełomu.

W kolejnym podrozdziale Autorka zaprezentowała wyniki badań nad sypkimi masami samoutwardzalnymi, z obniżoną do 2,5 cz. mas. zawartością uwodnionego krzemianu sodu (17%) i tymi samymi ciekłymi utwardzaczami, informując, że są to "masy porównawcze?".

Badania deformacji cieplnej w funkcji temperatury i czasu nie wykazały, jak podaje, „znaczących” różnic pomiędzy wynikami otrzymanymi dla mas wyjściowych (100°C), i badanych porównawczych, dla których początek deformacji rozpoczyna się po przekroczeniu 200°C, ale po krótszym czasie nagrzewania kształtek ok. 30 s, co oznacza, że oddziaływanie wysokiej temperatury na powierzchnię badanych kształtek uległo skróceniu z 50 do 30 s.

Badania deformacji mechanicznej tej grupy mas wskazują na dominację masy utwardzanej przez 24 h Flodurem, co widać na zestawieniu, z którego wynika że  $D_E$  dla niej wynosi 0,23 mm przy  $F = 87$  N, a pozostałych ok. 0,20 przy  $F = 55$  N.

Wyniki badania wytrzymałości na zginanie wskazują podobny trend zmian, jak siły przy deformacji mechanicznej po 24 h utwardzania. Największą, średnią wartość wytrzymałości odnotowano dla masy z Flodurem  $R_g^u = 1,79$  MPa, prawie 0,5 MPa więcej niż masy wyjściowej. W przypadku pozostałych mas jest ona podobna co oznacza, że mimo zredukowania ilości spoiwa w masie, nie odnotowano spadku wytrzymałości na zginanie badanych kształtek. Te pozytywne wyniki, podaje Autorka, przekładają się na wybór tej grupy mas do dalszych badań?.

Kolejny podrozdział poświęcił omówieniu wyników badań mas obniżoną zawartością uwodnionego krzemianu sodu, z wprowadzonym do niego w zawiesinie wody, 5% dodatkiem (w stosunku do ilości spoiwa - 0,125 cz. mas.) biodegradowalnego polikaprolaktanu (PCL).

Badania termogravimetryczne wykazały, informuje Doktorantka, niewielkie różnice w przebiegu krzywych (w porównaniu do mas wyjściowych), dla mas utwardzanych Ixionalem. Nie omawia wyraźnie większej zmiany masy próbek z Jeffsolem, a szczególnie z Flodurem i nie informuje o bardziej dynamicznych zmianach masy próbek podczas nagrzewania. Widoczne w zakresie temperatur 170-280°C spowolnienie zmian masy spowodowane jest, jak informuje Autorka, wprowadzeniem polikaprolaktanu, którego destrukcja przebiega pomiędzy 310°C a 620°C.

Badania deformacji cieplnej mas wykazały, że wprowadzenie PCL nie wpłynęło znacząco na jej wielkość, zwiększyło ich odporność na działanie wysokiej temperatury, podwyższając ją z zakresu około 170-250°C dla mas bez dodatku, do 400 - 500°C dla mas z PCL, co również przekłada się na zwiększenie czasu ekspozycji kształtek z 70 do 200 - 250 s.

Badania deformacji mechanicznej wykazały, że stabilizację odkształcenia obserwuje się nawet po 2 h utwardzania, a z wydłużaniem czasu wzrasta ich odporność na działanie siły, zależnie od zastosowanego utwardzacza, z maksimum po 24 h, co Autorka przedstawiła i omówiła w podsumowaniu stwierdzając "brak wpływu dodatku PCL na deformację aż do nacisku 50 N".

Badania wytrzymałości na zginanie tej grupy mas "nie wykazały pomiędzy nimi znaczących różnic", informuje mylnie Doktorantka. Wyniki dla tych mas zawierały się w przedziale od 1,4 MPa (Flodur) do 1,3 MPa (Ixional). Wynika z tego, twierdzi Autorka, że zastosowanie dodatku PCL nieznacznie zmniejsza wytrzymałość masy na zginanie, w porównaniu z masami wyjściowymi (a nie porównawczymi). Wpływa natomiast na zmniejszenie różnicy w wynikach otrzymywanych przy zastosowaniu wybranych utwardzaczy.

W kolejnym podrozdziale omówiła wyniki badań mas z 3,0 cz. mas. uwodnionego krzemianu sodu, zawierających nanocząstki fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , wprowadzone w zawiesinie do spoiwa, w stosunku 5% do jego ilości (0,15 cz. mas. w 1,0 cz. mas. wody), które miały na celu, potwierdzoną w literaturze, w tym w Pracy magisterskiej Autorki, poprawę wybijałości.

Krzywe termogravimetryczne, analizuje Autorka, praktycznie nie odbiegają od otrzymanych dla mas wyjściowych, dodając, że podobieństwo to związane jest z brakiem wpływu nanocząstek na kształt krzywych, ponieważ fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nie przechodzą żadnych przemian masowych, a ponadto brak różnic związany jest z brakiem jakichkolwiek dodatkowych składników mogących wpłynąć na ich przebieg.

Badania deformacji cieplnej mas z dodatkiem nanocząstek fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pomimo braku zmian w analizie DTG wykazały, że ich wprowadzenie do spoiwa wpłynęło znacząco na wyniki badań tego parametru??. Odporność na działanie wysokiej temperatury masy z dodatkiem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

wzrosła od 100 do 280°C w porównaniu z określoną dla masy wyjściowej. Jest to bardzo pozytywny efekt, pisze Autorka, szczególnie, że wiąże się ona z wydłużeniem czasu ekspozycji kształtek na jej działanie do ok. 250 s.

Badania deformacji mechanicznej wykazały, że dodatek nanocząstek nie wpłynął znacząco na jej przebieg w porównaniu z masą wyjściową. Można zauważyć, informuje Doktorantka, że uzyskano porównywalne wyniki odporności na działanie siły, jednak obserwuje się nieco różniące się zachowanie mas zależnie od rodzaju użytego utwardzacza (dominuje Flodur), na co zwróciła uwagę w podsumowaniu podrozdziału.

Badania wytrzymałości na zginanie, mas z dodatkiem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  po 24 h utwardzania wykazały, że wykazują one bardzo zbliżoną do porównawczych nie tylko elastyczność, ale także wytrzymałość. Świadczy to o braku wpływu nanocząstek na jej wytrzymałość na zginanie.

Badania SEM wykonane w celu oceny wpływu dodatku fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na charakter pęknięcia mostków wiążących dowiodły, że jej wprowadzenie do masy nie zmieniło go, pozostał charakterystyczny jak dla mas ze spoiwem nieorganicznym, kohezyjny, podobnie jak w przypadku mas wyjściowych. Zaobserwowane liczne pęknięcia w spoiwie są związane z mechanizmem wiązania masy i dehydratacją spoiwa na bazie uwodnionego krzemianu sodu, przypuszcza Autorka. Natomiast w odróżnieniu od wyjściowych, spoiwo z nanocząstkami fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cechuje się globularną strukturą. Na powierzchni przełomu widoczne były liczne wgłębienia oraz wypukłości o kulistym kształcie, a powierzchnia ziarna stała się bardziej chropowata.

Kolejny podrozdział zawiera informacje o wynikach badań mas z dodatkiem fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , wprowadzanych w zawiesinie wody do spoiwa (w ilości 5%), jak w przypadku fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Badania termogravimetryczne wykazały, że nie obserwuje się, w porównaniu do próbek masy wyjściowej, żadnych zmian w zachowaniu, podobnie jak po wprowadzeniu fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , informuje Doktorantka.

Badania deformacji cieplnej uwidoczniły duże rozbieżności pomiędzy wynikami otrzymanymi dla poszczególnych mas, szczególnie niekorzystne dla utwardzanych Flodurem. Ogólnie były one wyższe w porównaniu do masy wyjściowej, ale niższe od uzyskanych dla mas z dodatkiem fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Wyniki odporności na deformację cieplną, zależne do czasu badania, są spójne z odniesionymi do temperatury badania. Wprowadzenie tego dodatku wpłynęło na polepszenie odporności mas na działanie wysokiej temperatury (za wyjątkiem utwardzanej Flodurem), jednak wiąże się ze zwiększeniem deformacji masy, co omówiono szerzej w podsumowaniu.

Badania parametru deformacji mechanicznej wykazały, że różni się on od zaobserwowanych dla mas wyjściowych tak oddziaływaniem rodzaju utwardzacza, jak również stosunkowo szybko stabilizacją odkształcenia, już po krótkim czasie utwardzania. W badanych masach, systematycznie, wraz z czasem utwardzania, wzrastała jedynie odporność na działanie siły (wyjątek masa utwardzana Flodurem przez 24 h) informuje Autorka i podaje, że cyt.: „Podobnie jak w przypadku mas wyjściowych, masy z dodatkiem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pod naciskiem 50 N wykazały prawie identyczne odkształcenie wynoszące 0,20 mm...”. Są to najwyższe wyniki uzyskane w grupie wszystkich przebadanych w ramach tej pracy mas z uwodnionym krzemianem sodu i ciekłymi utwardzaczami, podkreśla na zakończenie mgr inż. Aleksandra Grabarczyk. Omówienie podsumowujące przedstawiła w zakończeniu podrozdziału.

Wyniki badań wytrzymałości na zginanie mas z dodatkiem fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wykazały różnice pomiędzy masami utwardzonymi Flodurem (1,3 MPa oraz Ixonalem (0,9 MPa). Są to wyniki równe (Ixonale) lub niższe do około 20% w porównaniu do masy wyjściowej, informuje Autorka.

Widok przełomów (zdjęcia SEM) badanej masy z dodatkiem nanocząstek fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pozwala zauważyć nadpęknięte, wewnątrz warstewki spoiwa, mostki wskazujące na kohezyjny charakter destrukcji, nieciągłości, czy sferyczne pustki w przełomach spoiwa, najprawdopodobniej spowodowane obecnością dodatku wody. Powierzchnia ziaren pokrytych spoiwem z dodatkiem nanocząstek  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , jest gładka i pozbawiona grudek i przypomina tym samym powierzchnię masy wyjściowej. Poszarpana powierzchnia przełomu spoiwa różni się znacząco w porównaniu do masy wyjściowej informuje Doktorantka.

W ostatnim, przed podsumowaniem, podrozdziale mgr inż. Aleksandra Grabarczyk przedstawiła i omówiła wyniki badań masy ze spoiwem nieorganicznym stosowanej w technologii gorącej rdzennicy - Inotec. Wykonała oznaczenia wpływu czasu przetrzymywania masy w nagrzałej rdzennicy (15 - 120 s), ilości zastosowanego spoiwa (100, 95, 90 i 85%) i promotorów P1 oraz P5 na elastyczność i wytrzymałość masy na zginanie „na gorąco” - „od razu” i po wyciągnięciu

kształtek z rdzennicy (temperatura rdzennicy 140°C) i „na zimno” po osiągnięciu przez kształtki temperatury otoczenia, odporność na deformację cieplną po 24 h, a także badania termogravimetryczne masy oraz stosowanych do spoiwa dodatków P1 i P5.

Badania termogravimetryczne masy formierskiej Inotec 100%, wykazały, że wykresy są podobne do otrzymanych dla mas z uwodnionym krzemianem sodu, zarówno pod względem spadku masy próbki, jak i charakteru przebiegu. Zmiana masy sypkich składników spoiwa wynosi 25% (P5) i 12% (P1 - stabilny do temperatury 275°C), po jej przekroczeniu następuje powolny spadek masy próbek.

Badania deformacji cieplnej wykazują spójność obserwacji z badań DTG z zarejestrowanym na wykresach jej przebiegiem. Wszystkie analizowane masy powyżej 175°C ulegają deformacji w kierunku źródła ciepła, a po osiągnięciu około 400°C następuje zmiana kierunku i po przekroczeniu 520°C, początek ich destrukcji. Spadek zawartości spoiwa zwiększa deformację cieplną, nie widać natomiast logicznego wpływu na przebieg wykresów oraz temperaturę destrukcji kształtek. Czas pomiaru deformacji masy pod wpływem działania ciepła jest najdłuższy jaki zarejestrowano dla tej grupy mas (300 s), który dla mas wyjściowych nie przekraczał 100 s.

Badania odporności na deformację mechaniczną, informuje Doktorantka, obejmowały pomiar „na gorąco” i „na zimno” i stwierdza, że czas przebywania masy w rdzennicy odgrywa istotny wpływ na jej wytrzymałość oraz odporność na deformację. Wydłużanie czasu, dla masy wyjściowej (Inotec 100%), powoduje wzrost jej odporności na działanie siły oraz praktycznie stały wzrost maksymalnej deformacji, w przypadku pomiarów prowadzonych „na gorąco”. Tendencja ta jest stabilniejsza i bardziej regularna w przypadku badań kształtek „na zimno” - nie obserwuje się tak znaczących różnic.

Badania wytrzymałości na zginanie uwidoczniły podobne tendencje jej zmian, jak odporności na deformację, zauważa Autorka. Pomiar  $R_g^u$  masy wyjściowej „na zimno” wykazały średnią wytrzymałość od 2,29 MPa, po utwardzaniu przez 15 s, do największej 4,48 MPa (po 60 s), praktycznie stałej przy dłuższym jej przetrzymywaniu w rdzennicy. Badania próbek „na gorąco” wykazały wartości o 28% niższe dla tej samej masy badanej „na zimno”.

Warto zauważyć, informuje Autorka, że jeżeli nie ma znaczących różnic w deformacji badanych kształtek „na zimno” i „na gorąco”, szczególnie w przypadku mas wygrzewanych przez 60 oraz 90 s, to istnieje znacząca różnica w ich wytrzymałości.

Wyniki badań deformacji mechanicznej masy (Inotec 95%), wykonanych „na gorąco”, wykazują wzrost deformacji oraz wytrzymałości na działanie siły ze zwiększaniem czasu przetrzymywania jej w rdzennicy. Nie ma jednak znaczących różnic w wielkości deformacji próbek pod oddziaływaniem stałej siły 50 N i osiągnęła ona poziom 0,18 mm, podobnie jak określone „na zimno”, chociaż w tym przypadku rozbieżność poszczególnych wyników była większa.

Badania wytrzymałości na zginanie wykazały, że jest ona mniejsza w porównaniu do masy wyjściowej średnio od 0,2 do 0,5 MPa, zarówno w badaniu „na zimno” jak i „na gorąco”. Obserwowane wyniki wiążą się ze zmniejszeniem zawartości spoiwa w masie, co przełożyło się zarówno na jej wytrzymałość na zginanie jak deformację mechaniczną.

Badania deformacji mechanicznej masy Inotec 90% wykazały analogiczne tendencje jak dla masy wyjściowej. Wynik uzyskany dla próbek wygrzewanych przez 60 s znacznie przewyższył wyniki deformacji odnotowane dla pozostałych czasów i warunków badania -  $D_E = 0,47$  mm przy sile  $F = 99$  N (dlaczego?). W badaniach „na zimno” obserwuje się stabilizację wyników deformacji, niezależnie od czasu wygrzewania, różnią się jedynie końcową odpornością na działanie siły, rosnącej z czasem nagrzewania próbek. Porównanie wielkości deformacji próbek, badanych „na gorąco” i „na zimno”, wykazało że wyniki układają się podobnie (wyjątek po 60 s utwardzania) do otrzymanych dla masy wyjściowej.

Badania wytrzymałości na zginanie masy „na gorąco” wykazały regularny, stopniowy jej wzrost z wydłużaniem czasu nagrzewania. Najniższy i najwyższy wynik różniły się od wartości dla masy wyjściowej odpowiednio o 45% i 12%. Wyniki badań przeprowadzone po ostygnięciu kształtek były zbliżone do uzyskanych dla mas wyjściowych.

Badania deformacji mechanicznej masy Inotec 85%, przeprowadzone „na gorąco”, wykazały, że przetrzymanie jej przez 60 i 90 s nie wpływa na poziom deformacji, natomiast regularnie zwiększa się jej odporność na działanie siły. Wyniki badań „na zimno”, mają bardzo zbliżony do poprzednio badanej masy przebieg pod względem deformacji, obserwuje się wzrost odporności

na działanie siły ze wzrostem czasu wygrzewania. Wynik jest także mniejszy od otrzymanego dla masy wyjściowej, o niespełna 10%.

Badania wytrzymałości na zginanie wykazało wzrost wytrzymałości wraz ze wzrostem czasu przetrzymywania masy w rdzennicy zarówno w przypadku próbek badanych „na zimno”, jak i „na gorąco”. Doktorantka zauważa powtarzalność, w przypadku wszystkich badanych mas tej grupy faktu, że czas wygrzewania wynoszący  $\geq 90$  s jest optymalny dla standardowych kształtek podłużnych. Należy pamiętać dodaje, że zmiana wielkości przekroju rdzenia oraz temperatury rdzennicy będą miały bezpośredni wpływ na najkorzystniejszy czas nagrzewania.

W drugiej części rozdziału 12 Autorka podsumowuje wyniki badań odporności na deformację cieplną i mechaniczną mas ze spoiwem o charakterze organicznym. Stwierdza na wstępie, że dysponując wynikami badań, możliwe jest opracowanie zestawienia obrazującego przebieg ich zmian, nie tylko w zakresie wpływu zawartości materiału wiążącego, utwardzaczy lub obecności dodatków, ale przede wszystkim uwzględniającego rodzaj zastosowanego w masie spoiwa.

Zaznacza, że wyniki pomiarów, przeprowadzone na próbkach laboratoryjnych dają pogląd na wielkość deformacji, jednak w warunkach przemysłowych, w przypadku rdzeni, ich kształt, wielkość i stosowana technologia wytwarzania, będą miały znaczący wpływ na te parametry. Ważne jest więc, twierdzi, porównanie tendencji ich zmian, nie wartości liczbowych.

Podsumowując badania parametru elastyczności mas z uwodnionym krzemianem sodu, utwardzanych przez 24 h, stwierdza, że nie zaobserwowała znaczącego wpływu ilości spoiwa (2,5 lub 3,0 cz. mas.), a jedynie rodzaju zastosowanego utwardzacza - wyłącznie Floduru. Parametr elastyczności tych mas jest ok. 0,03 mm większy od pozostałych. Niezależnie od wymienionych różnic, istotne jest, stwierdza Autorka, że masy z uwodnionym krzemianem sodu, przy założeniu stałego nacisku 50 N podlegały podobnej deformacji niezależnie od rodzaju zastosowanego utwardzacza czy ilości spoiwa.

Wprowadzenie do mas z uwodnionym krzemianem sodu (2,5 cz. mas.), 5% biodegradowalnego dodatku PCL nie miało znaczącego wpływu na elastyczność masy niezależnie od użytego utwardzacza. Jednak w przypadku masy zawierającej PCL utwardzanej Flodurem największą wartość (0,25 mm) deformacji określono przy sile 70 N, podczas gdy masa wyjściowa miała mniejszą elastyczność równą 0,23 przy sile 85 N. W porównaniu z masami wyjściowymi, w przedziale sił 20-70 N, masy z dodatkiem PCL ulegają większemu odkształceniu, niezależnie od rodzaju zastosowanego utwardzacza.

Analizując wpływ dalszych dodatków zauważa różnice, i tak wprowadzenie do spoiwa 5% nanocząstek fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wpłynęło znacząco głównie na stopień deformacji kształtek utwardzanych Flodurem ( $D_E = 0,30$  przy  $F = 95$  N), a w przypadku pozostałych  $D_E =$  od 0,20 do 0,23 mm, przy sile  $F =$  od 50 do 60 N.

Podobnie, dodatek nanocząstek fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , szczególny wpływ wykazał w przypadku utwardzania mas Jeffsolem ( $D_E = 0,19$  mm przy 50 N uległo zmianie na  $D_E = 0,30$  przy 75 N). W przypadku pozostałych mas zastosowanie tych nanocząstek nie ma znaczącego wpływu na ich deformację pod wpływem działania siły do 50 N.

Wszystkie powyżej omówione masy, wykonane w technologii sypkich mas samoutwardzalnych, wykazują ogólne podobne tendencje do ulegania deformacji, podsumowuje Autorka, i różnią się cyt.: „nieznacznie stopniem i uzyskiwanymi maksymalnymi wartościami wytrzymałości i deformacji”.

Zaliczona przez nią do tej grupy masa Inotec, z takim samym nieorganicznym spoiwem, stosowana w technologii warm-box/warm-air, znacząco różni się od pozostałych, informuje. Zmianie uległa zatem metodyka pomiarów, które zostały wykonane „na gorąco” (po wyjęciu próbek ze strzelarki) oraz „na zimno” (w temperaturze otoczenia). W przypadku tej technologii wielkość deformacji i siła, w momencie zniszczenia, są znacząco większe. Najwyższe wartości odnotowano dla masy Inotec 100% badanej „na zimno” ( $D_E = 0,44$  mm,  $F = 221$  N) i są one dwukrotnie większe niż w przypadku masy samoutwardzalnej z uwodnionym krzemianem sodu i dodatkiem 5% nanocząstek  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , utwardzanej Flodurem. Analizując te wartości Autorka stwierdziła, że jednak pod działaniem siły 50 N, masa wykazała się najniższym stopniem deformacji ze wszystkich badanych mas, ale zarówno przebieg, jak i wielkość jej deformacji są bardziej zbliżone do mas ze spoiwami organicznymi.

Zestawiając wyniki dla większości sypkich mas samoutwardzalnych stwierdziła, że mieszczą się w zakresie od 0,19 - 0,29 mm przy naciskach 65 - 95 N. Natomiast wyniki zmierzone dla mas

utwardzanych termicznie sięgają 0,38 – 0,43 mm przy nacisku 138 – 220 N w badaniach odpowiednio „na gorąco” i „na zimno”.

Porównanie wyników badań parametru deformacji cieplnej, czyli hot distortion, mas ze spoiwem nieorganicznym, przeprowadziła Doktorantka w drugiej części podrozdziału 12.2.

Pierwszą omawianą grupę stanowią masy ze zmniejszoną zawartością spoiwa, w których, przeciwnie do poprzednich badań deformacji mechanicznej, widoczny jest znaczący wpływ zawartości spoiwa w masie, a nie rodzaj zastosowanego utwardzacza. Różnica temperatury początku deformacji mas z 2,5 oraz 3,0 cz. mas. spoiwa wynosi ok. 30°C, natomiast różnica pomiędzy obydwoma grupami wynosi średnio 85°C, co w odniesieniu do masy o mniejszej odporności wynosi ok. 53%.

W przypadku mas z dodatkiem 5% PCL nastąpiło wyraźne zwiększenie odporności na działanie podwyższonej temperatury, wpływając na przebieg ich deformacji. Przełamanie próbki zachodzi w sposób gwałtowny, odmiennie od mas wyjściowych. Największy jej wzrost zanotowano dla mas utwardzanych Ixionalem, zwiększając ich odporność na działanie temperatury prawie dwukrotnie. Wprowadzenie nanocząstek faz  $\alpha$ - oraz  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , w obydwu przypadkach wpływa na przebieg deformacji cieplnej oraz odporność na działanie temperatury, jak również charakter przebiegu krzywych. Wprowadzenie nanocząstek fazy  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  skutkuje zwiększeniem odporności masy na działanie temperatury, ale także zwiększeniem dodatniej deformacji masy w kierunku od źródła ciepła, a przełamanie kształtki zachodzi w sposób gwałtowny, odmiennie od mas wyjściowych. Zastosowanie nanocząstek fazy  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwiększyło odporność na działanie temperatury, nie zmieniając stopnia deformacji cieplnej (w przypadku utwardzanych Jeffsolem). Pozostałe masy wykazały dodatni wzrost deformacji, a ponadto, wykazują jedynie pozorny wzrost odporności na działanie ciepła, ponieważ początkowe odkształcenie rozpoczyna się w bardzo porównywalnej do mas wyjściowych temperaturze, podsumowuje Doktorantka.

Porównanie wyników wybranych mas utwardzanych wyłącznie Flodurem i w technologii Inotec oraz masy wyjściowej podobnie jak w przypadku parametru deformacji mechanicznej, pokazuje widoczny wzrost odporności masy na działanie temperatury wraz z wprowadzaniem do spoiwa kolejno dodatków: nanocząstek fazy  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PCL oraz fazy  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Obserwuje się także wyraźną różnicę w przebiegu krzywej deformacji cieplnej dla mas Inotec. Najprawdopodobniej taki odmienny przebieg, wyjaśnia Autorka, spowodowany jest użyciem w tej technologii sypkich dodatków, które w temp. 350°C ulegają częściowemu wypaleniu, co skutkuje deformacją masy i odmiennym przebiegiem krzywej.

Najkorzystniejszy przebieg, z punktu widzenia odporności masy na deformację mechaniczną i działanie wysokiej temperatury można zaobserwować, zwraca uwagę Doktorantka, dla masy z dodatkiem PCL. Krzywa ma przebieg zbliżony do liniowego, nie wykazuje znaczącej pod względem wielkości deformacji, a masa wykazała bardzo wysoką odporność termiczną.

W kolejnych podrozdziałach 12.3 - 12.6 mgr inż. Aleksandra Grabarczyk omówiła wyniki badań mas ze spoiwami organicznymi, z żywicami: furfurylową, alkidową, fenolową (proces hot-box) oraz fenolowo-formaldehydową (proces cold-box) i zamknęła rozdział 12 ich podsumowaniem.

W pierwszej kolejności analizie poddała wpływ zmniejszającej się zawartości: żywicy furfurylowej XA-20 oraz utwardzacza 100T3 na odporność mas na deformację mechaniczną i wytrzymałość na zginanie po 0,5, 1, 2, 4 i 24 h oraz odporność cieplną, wyłącznie po 24 h. Ponadto przeprowadziła badania termogravimetryczne (DTG) oraz FTiR spoiwa i utwardzacza oraz badania SEM przełomów kształtek podłużnych wykonanych z masy wyjściowej oraz masy zawierających dodatek PCL w składzie spoiwa.

Z badań DTG wynika, informuje Autorka, że żywica i utwardzacz ulegają destrukcji po przekroczeniu 100°C, początkowo powolnemu, po czym intensywnemu spalaniu odpowiednio w 200 i 300°C, natomiast masa wyjściowa ulega destrukcji w temperaturze od 280 do 520 °C.

Badania deformacji cieplnej wykazały, że masy zawierające  $\geq 90\%$  spoiwa odginają się w kierunku od źródła ciepła po przekroczeniu 280°C, następnie, przed gwałtownym zniszczeniem, w przeciwnym. Analiza wpływu czasu nagrzewania, a zatem, temperatura do jakiej nagrzewają się kształtki i stopień ich deformacji cieplnej, maleją wraz ze zmniejszeniem ilości spoiwa w masie.

Badania deformacji mechanicznej mas uwidoczniły, że praktyczne dopiero po 1h utwardzania obserwuje się wyraźne ugięcie kształtki, a zakres ich deformacji, określony po zmiennym czasie utwardzania, zawiera się w przedziale 0,21 (F85%) do 0,28 mm (F100%), przy zawężającej się, z ubytkiem ilości spoiwa, sile odpowiednio od 70 - 95 N do 70-146 N, przy czym w każdym

przypadku odporność rośnie z czasem ich utwardzania. Porównując deformację dla stałej siły równej 50 N można zauważyć, podkreśla Autorka, że wraz ze wzrostem czasu utwardzania deformacja maleje. Ponadto zmniejszanie zawartości spoiwa nie wpływa znacząco na deformację mechaniczną, a masę F85%, o obniżonej o 15% zawartości żywicy, cechuje mała rozbieżność wyników pomiarów.

Badania wytrzymałości na zginanie omawianej grupy mas wykazały, że zmniejszanie ilości żywicy oraz utwardzacza powoduje spadek wytrzymałości na zginanie  $R_g^u$  o ok. 25% od średnich wartości 2,98 do 2,24 MPa.

Obserwacje SEM przeprowadzone na przelomach próbek mas F100%, wykazały, że masy cechuje adhezyjny typ destrukcji z dużą powierzchnią przelomu, przebiegającego na granicy ziarno-spoivo, umiejscowionego bliżej powierzchni ziarna, nieco odmiennie niż w masach ze spoiwami nieorganicznymi, gdzie występowały w najwyższym przekroju mostka.

Następnie Autorka przedstawiła wyniki badań omówionych powyżej mas, po wprowadzeniu dodatku biodegradowalnego - polikaprolaktanu (PCL). W masach, zmniejszono udział żywicy furfurylowej i utwardzacza, a jej niedobór uzupełniano dodatkiem PCL, który wprowadzała do żywicy w postaci granulatu, minimum 24 h przed jej zastosowaniem, po pełnym jego rozpuszczeniu. Masy, informuje, przygotowywała zgodnie z zaleceniami producenta żywicy.

Badania termogravimetryczne przeprowadziła zarówno dla mas formierskich, jak i próbek samego spoiwa z dodatkiem PCL.

Krzywe DTG dla masy formierskiej obrazują jedynie wypalenie spoiwa i ubytek masy próbek ze wzrostem udziału materiału biodegradowalnego. Destrukcja termiczna zawartej w masie żywicy furfurylowej rozpoczyna się w 120°C i kończy praktycznie w 230°C, po czym powolnie rozpada się do około 820°C, co wykazały wcześniejsze badania. Polikaprolakton ulega bardzo intensywnemu spalaniu od 370°C do około 450°C, a zatem strata masy próbki PCL zaczyna się znacznie później niż w powszechnie stosowanych żywicach odlewniczych i jest bardziej gwałtowna podkreśla Autorka.

Badania deformacji cieplnej w funkcji temperatury oraz czasu, mas z żywicą furfurylową zawierającą PCL wykazały, że następuje spadek stopnia deformacji oraz odporności na działanie wysokiej temperatury wraz ze zmniejszeniem się jej udziału. Wyjątkiem jest masa zawierająca 15% PCL, próbka której nie ulega gwałtownemu przełamaniu, a łagodnemu plastycznemu uginaniu ze wzrostem temperatury. Czas badania deformacji maleje wraz ze zmniejszeniem udziału żywicy w spoiwie i powoduje obniżenie maksymalnej temperatury osiągniętej przez badane próbki podczas pomiaru

Badania deformacji mechanicznej wykazały, że zastępowanie żywicy materiałem PCL, w porównaniu z masą wyjściową, powoduje stabilizację lub wzrost jej odporności na odkształcenie (0,2 - 0,3 mm) i odporności na działanie siły (70 - 160 N) już po 2 h utwardzania. Najdłuższe przetrzymanie masy (24 h) zapewnia osiągnięcie deformacji od 0,2 do 0,3 mm i odporności na działanie siły od 110 do 170 N.

Badania wytrzymałości na zginanie tej grupy mas wykazały podobne tendencje zmian, do wyników otrzymanych przy pomiarze deformacji mechanicznej. Dodatek 5% PCL zapewnił masie najwyższą wytrzymałość wynoszącą 3,47 MPa, większą od wyjściowej o 16%, a dalszy wzrost jego ilości powoduje obniżenie  $R_g^u$  do poziomu od 2,3 do 2,7 MPa.

Badania SEM przeprowadzono dla masy o największej, w porównaniu z F100%, wytrzymałości i deformacji (F95% + 5%PCL). Analizowane przelomy w większości zachowały adhezyjny charakter destrukcji, charakterystyczny dla mas ze spoiwem organicznym. Występują również przelomy o charakterze mieszanym (adhezyjno-kohezyjnym) oraz przypisane dodatkowi PCL obszary niejednorodnego oddzielania się spoiwa, z „poszarpaną” powierzchnią przelomu związaną m.in. ze zmianą jego morfologii w stronę przelomów mieszanych, w których pokryte spoiwem ziarna od siebie się odłączyły, interpretuje Autorka.

Wyniki analizy FTiR żywicy, składnika biodegradowalnego oraz gotowych dwuskładnikowych spoiw przedstawiono w tabelach, zestawiając wybrane, rozpoznane liczby falowe i opis wibracji dla PCL i żywicy furfurylowej, dokumentując je literaturą źródłową. Dodatek PCL w ilości 5-15% do żywicy furfurylowej skutkuje pojawieniem się w niej, pochodzących od polikaprolaktanu, drgań pasm charakterystycznych oraz wzrostem ich intensywności ze zwiększaniem jego ilości, natomiast pozostałe pasma żywicy nie ulegają zmianie.

Badania lepkości miały na celu wyznaczenie krzywych płynięcia (zależności naprężenia stycznego  $\tau$  w funkcji ścinania  $\gamma$ ) oraz wykresów lepkości dla żywicy furfurylowej oraz żywicy

i materiału biodegradowalnego PCL, informuje Doktorantka. Otrzymane zależności pozwoliły na wyznaczenie parametru lepkości  $\eta$  opisującego lepkość postaciową płynu w warunkach prostego ścinania. Analizując wyniki badań stwierdziła, że ze wzrostem ilości udziału PCL w spoiwie rośnie jego lepkość. Odpowiednio, w stosunku do żywicy XA20 o lepkości 0,039 Pa·s, dodatek 5, 10 i 15% PCL spowodował szybki jej wzrost odpowiednio do 0,362, 3,362 i 17,88 Pa·s. Zwiększona lepkość spoiwa może mieć wpływ na konieczność wydłużenia operacji mieszania masy w celu dokładnego pokrycia ziaren osnowy materiałem wiążącym. W przypadku mas samoutwardzalnych, które charakteryzują się krótką żywotnością, może to stanowić utrudnienie, podsumowuje Doktorantka.

Kolejny podrozdział zawiera wyniki badań następnej grupy mas z żywicą alkidową. Analizie poddano wpływ zawartości spoiwa ALKYDRESIN 2002 w masie utwardzanej katalizatorem KL1, na elastyczność i wytrzymałość na zginanie po 0,5, 1, 2, 4 oraz 24 h oraz odporność na deformację cieplną po 24 h. Wykonano ponadto badania DTG masy, spoiwa oraz utwardzacza. Badania termogravimetryczne wykazały, że całkowity ubytek próbki masy zakończył się w temperaturze 570°C. Temperatura końca zmiany masy próbki żywicy wyniosła 655°C, natomiast utwardzacza przebiegała stopniowo w przedziale od 300 do 1000°C.

Badania deformacji cieplnej wykazały, że wszystkie masy odkształcały się w kierunku źródła ciepła już praktycznie po przekroczeniu 100°C. W przypadku mas A100% i A90% wystąpiło, bezpośrednio przed zniszczeniem kształtek, niewielkie odkształcenie w kierunku przeciwnym do źródła ciepła. Maksymalna termiczna odporność kształtek zmniejszała się, podobnie jak i czas nagrzewania, z ubytkiem zawartości spoiwa.

Badania deformacji mechanicznej wykazały, że masy charakteryzują się dużą deformacją mechaniczną i niską wytrzymałością w początkowym etapie utwardzania. Testy, pisze Autorka, pokazały, że moment przełamania kształtek utwardzanych do 4 h był praktycznie niewidoczny. Należy zauważyć informuje, że niezależnie od zawartości spoiwa w masie, wyniki deformacji po 24 h utwardzania, przy założeniu określonej siły 50 N, nie różnią się praktycznie od siebie i wynoszą ok. 0,13 mm. Wraz ze wzrostem siły widać niewielką rozbieżność wyników oraz spadek zarówno deformacji jak i odporności na działanie siły ze zmniejszaniem udziału spoiwa. Średnie wyniki deformacji potwierdzają te obserwacje pisze Autorka, podając wyniki dla poszczególnych mas, które wyniosły od ok. 0,38 mm (A100% - A90%) do 0,29 mm (A85%).

Badania wytrzymałości na zginanie wykazały, że podobnie jak w przypadku deformacji, największą jej wartość odnotowano dla masy wyjściowej A100% (3,86 MPa), mniejszą o 20% dla A95% i A90% oraz o kolejne 20% dla A85% (2,5 MPa).

W podrozdziale 12.5 Doktorantka omówiła wyniki badań mas z żywicą fenolową THERMOSET 2000 i utwardzaczem Härter AT7, wykonywanych w technologii hot-box, które, jak informuje, przeprowadziła analogicznie jak mas w technologii Inotec. Badała wpływ spadku zawartości spoiwa i utwardzacza oraz czasu przetrzymywania masy w nagrzanej do 220°C rdzennicy (od 15 do 120 s) na: wytrzymałość masy na zginanie  $R_g^u$  oraz jej odporność na deformację mechaniczną, w dwóch wariantach „na gorąco” oraz „na zimno”. Wykonała badania (DTG) masy oraz odporności masy na deformację cieplną po 24h.

Badania termogravimetryczne gotowej masy formierskiej wykazały pierwszy ubytek masy próbki w 225°C, kolejny, bardziej dynamiczny w 332°C i ostatni, powolny w 562°C.

Badania deformacji cieplnej mas wykazały, że są one stabilne do ok. 310°C. Zmniejszanie ilości spoiwa praktycznie nie wpływało na odporność masy na działanie wysokiej temperatury. Obserwuje się niewielki wzrost odkształcenia w kierunku przeciwnym do źródła ciepła (do 0,3 mm, przy 320°C dla masy H95%), bezpośrednio przed destrukcją próbek. Czas ich wygrzewania w granicach 80-84 s wzrastał, ze zmniejszaniem ilości spoiwa, osiągając największą wartość dla H95%. Taki stabilny przebieg parametru hot distortion jest, podkreśla Autorka, najbardziej pożądanym rezultatem i świadczy o praktycznym braku odkształceń masy pod wpływem oddziaływania wysokiej temperatury. Ponadto, destrukcja próbek poprzedzona jest ich uplastycznieniem oraz ugięciem, a nie gwałtownym złamaniem, obserwowanym w sypkich masach samoutwardzalnych z żywicą furfurylową

Analiza wyników badań odporności na deformację mechaniczną „na gorąco” i „na zimno” wykazała, że cechują się one niekiedy dużą rozbieżnością, w zależności od czasu nagrzewania próbek, a szczególnie przy pomiarach wykonanych bezpośrednio po ich wyjęciu z rdzennicy. Szczegółowe analizowanie przez Doktorantkę wyników badań  $D_E$  i  $R_g^u$  dla każdej masy, utrudnia określenie trendu zmian. Stwierdza, że najmniejsza deformacja, masy H100% badanej



„na gorąco”, nagrzewanej przez 15 s wyniosła 0,24 mm przy  $F = 85$  N, największa natomiast 0,33 mm przy  $F = 155$  N po wygrzewaniu przez 90 s. Zakładając, jak dotychczas, przyjęty stały nacisk 50 N masa nie wykazywała dużych rozbieżności w deformacji i zawierała się ona w zakresie 0,11 - 0,13 mm. W badaniach „na zimno” maksymalna deformacja utrzymywała się w granicach 0,32 - 0,40 mm, przy sile od 170 do 222 N, a dla stałej siły 50 N wyniosła 0,10 mm. Zestawienie wyników deformacji określonych „na zimno” wskazuje jej spadek wraz ze zwiększeniem czasu utwardzania i są one do siebie bardzo zbliżone - różnica 0,05 mm, natomiast dla badań prowadzonych „na gorąco” wynosi ona 0,1 mm, bez logicznego trendu.

Badania wytrzymałości na zginanie masy H100% wykazały, że wyniki otrzymane przy pomiarach „na zimno” zawierają się w przedziale od 3,32 MPa dla masy nagrzewanej 90 s, do 4,45 MPa dla masy przebywającej w rdzennicy 15 s. Wyniki dla mas badanych „na gorąco” wykazują tendencję wzrostową z wydłużaniem czasem przetrzymywania kształtek w rdzennicy, od 1,74 (15 s) do 3,07 MPa (120 s). Trend ten zaburza masa wygrzewana 30 s, dla której średni wynik  $R_g^u$  wynosi 2,9 MPa.

Badania deformacji mechanicznej „na gorąco” masy H95% również wykazywały rozbieżność w całym zakresie czasów wygrzewania próbek. Wartości deformacji większości mas zawierają się w wąskich granicach od 0,24 (90 s) do 0,31 mm (120 s), przy nacisku od 103 do 125 N. Szczególny wyjątek stanowi nagrzewana przez 30 s masa, dla której  $D_E$  wyniosło 0,40 przy sile 190 N. Badania przeprowadzone „na zimno” cechują się, bez wyjątków, mniejszą rozbieżnością wyników 0,31 - 0,35 mm przy sile 170 - 190 N. W obu oznaczeniach nie ma znaczących różnic w deformacji kształtek pod wpływem działania zadanej siły 50 N i jest praktycznie podobna do masy H100%. Deformacja mas badanych w temperaturze otoczenia wykazywała lekką tendencję malejącą wraz ze wzrostem czasu wygrzewania, natomiast, dla badanych po wyciągnięciu z nagrzanej rdzennicy, jest ona w przybliżeniu stała na poziomie 0,28 mm (za wspomnianym powyżej wyjątkiem).

Badania wytrzymałości na zginanie mas z grupy H95% wykazały, że zarówno w grupie mas badanych „na zimno” jak i „na gorąco” nie występują znaczące różnice wyników. Wytrzymałość próbek badanych „na zimno” wynosiła od 3,50 do 4,28 MPa, a „na gorąco” od 1,87 do 2,44 MPa, za wyjątkiem, jak powyżej, masy utwardzanej 30 s -  $R_g^u \approx 3,9$  MPa. W porównaniu do masy H100% średnia wytrzymałość tych mas „na gorąco” jest nieco mniejsza, a praktycznie taka sama „na zimno”.

Badania deformacji mechanicznej mas H90%, przeprowadzone „na gorąco” (wynikiem od 0,20 mm przy  $F = 60$  N po 15 s nagrzewania do 0,27 - 0,30 mm przy nacisku 100 - 130 N przy maksimum po nagrzewaniu przez 90 s), były podobne do masy wyjściowej i zawierały się w praktycznie wąskim zakresie. Są one o niespełna 20% mniejsze od określonych dla mas wyjściowych informuje Doktorantka. Analizując stopień deformacji masy pod wpływem działania stałej siły 50 N, podobnie jak masy wyjściowe odkształciły się one o około 0,10 mm. Wyniki otrzymane w badaniu „na zimno” są bardzo do siebie zbliżone i zawierają się w przedziale od 0,32 do 0,37 mm przy sile od 160 do 180 N. Autorka podkreśla, że analogicznie jak dla mas H100% i H95%, większe różnice występują po badaniu masy „na gorąco”. Ponadto, w tym przypadku, badana „na gorąco”, utwardzana 15 s masa o najniższej wytrzymałości i stopniu deformacji, w badaniu po 24 h osiąga najwyższe wyniki. Analizując je można zauważyć zrównoważoną tendencję: niewielkiego spadku parametru deformacji mas badanych po 24 h i niewielkiego wzrostu po badaniu „na gorąco” ze zwiększaniem czasu nagrzewania.

Badanie wytrzymałości na zginanie mas H 90% wykazało, że podobnie jak w H95% nie występują znaczące różnice w wynikach otrzymanych „na zimno” oraz „na gorąco”. Dla mas badanych „na zimno” wahały się one od 3,15 do 3,69 MPa, natomiast bezpośrednio po nagrzewaniu od 1,55 do 2,60 MPa. Różnica wytrzymałości w tym przypadku była najmniejszą uzyskaną w badaniach mas z grupy hot-box. Podobnie jak poprzednio, wyniki dla najkrócej wygrzewanej masy uzyskały skrajne wartości. Różnica między wytrzymałością na zginanie wyznaczonej „na zimno” i „na gorąco”, wniósła 2,14 MPa, co stanowi 138%.

Badania deformacji mechanicznej, dotyczyły ostatniej z grupy hot-box masy, zawierającej 85% materiału wiążącego. Deformacja, w momencie zniszczenia, kształtek badanych bezpośrednio po nagrzewaniu, wyniosła od ok. 0,30 i 0,29 mm przy sile odpowiednio 84 i 110 N, dla utwardzanych 15 i 90 s, do 0,35 i 0,38 mm przy blisko 135 N po 60 i 120 s, aż po 0,48 mm przy 180 N po 30 s. W przypadku mas badanych „na zimno”, podobnie jak poprzednio w tej grupie, nie odnotowano wyraźnych różnic pomiędzy badanymi próbkami i przy praktycznie stałej sile

równej ok. 160 N deformacja zawiera się w zakresie 0,3 - 0,4 mm. Wyjątek stanowi masa wygrzewana przez 15 s, z  $D_E=0,43$  mm przy  $F=200$  N. Zatem jak poprzednio masa nagrzewana przez 15 s uległa najwyższej deformacji „na zimno” i najniższej „na gorąco”. Spośród badanych mas odnotowano w tym przypadku największe rozbieżności w stopniu deformacji już pod wpływem działania zadanej siły 50 N, informuje Autorka.

Badania wytrzymałości na zginanie badanej po 24 h masy wykazały, że zawiera się ona w przedziale 3,15 - 4,04 MPa (największa dla masy o czasie wygrzewania 15 s). Wytrzymałość na zginanie mas badanych „na gorąco” wynosi od 1,70 MPa dla nagrzewanej 15 s, do 2,38 MPa grzanej 120 s, z wyjątkiem przetrzymywanej w rdzennicy przez 30 s, dla której otrzymano  $R_{g^u} = 3,1$  MPa. Można zaobserwować (poza wskazanymi powyżej wyjątkami), niewielki wzrost wytrzymałości masy wraz z wydłużaniem czasu przetrzymywania kształtek w rdzennicy, charakterystyczny dla mas wykonywanych w technologii hot-box, informuje Doktorantka.

W ostatnim, przed podsumowaniem, podrozdziale 12.6 analizie poddała wpływ zawartości żywicy fenolowo-formaldehydowej na właściwości mas stosowanych w technologii cold-box, zawierających od 100 do 85% żywicy GASHARZ 6966 i utwardzacza AKTIVATOR 7624. Badała: wytrzymałość masy na zginanie i elastyczność po 1/60, 1/2, 1, 2, 4 i 24 h oraz odporność na deformację cieplną po 24 h. Kształtki do badań wykonywała za pomocą strzelarki. Ciśnienie strzału ustaliła na 0,5 MPa, czasy: strzału 2 s, stabilizacji po strzale 2 s i utwardzania próbki 5 s. Ilość dozowanej aminy 2,47 ml/kg masy, czas po strzale 5 s.

Przeprowadzone badania DTG masy formierskiej wykazały kilkustopniową zmianę masy próbki rozpoczynającą się w temperaturze 250°C dynamicznym przebiegiem, po czym widoczne jest spowolnienie procesu aż do temperatury 400°C, od której następuje gwałtowne wypalanie do temperatury 630°C kolejnego (?) składnika masy, po czym zapis stabilizuje się.

Badania deformacji cieplnej wykazały, że w tej grupie mas występuje bardzo dobra zgodność przebiegu krzywych deformacji, zarówno w aspekcie wartości, jak i maksymalnej temperatury, czy dynamiki badania, informuje Doktorantka. Masy odkształcały się początkowo do 176°C w kierunku przeciwnym do źródła ciepła, maksymalnie do 0,3 mm, a następnie, po 50 s, ulegały deformacji w kierunku przeciwnym, rozpoczynając tym samym proces ugięcia w kierunku źródła ciepła i degradacji.

Badania deformacji mechanicznej masy cold-box 100% wykazały, że czas odstawienia próbek do 4 h ma praktycznie niewielki wpływ na stopień jej deformacji oraz odporność na działanie siły, które zawierają się w zakresie 0,48 - 0,54 mm przy  $F = 160 - 175$  N. Wyjątek stanowił wynik dla mas badanych po 24 h, dla których  $D_E = 0,54$  mm przy  $F = 210$  N. Taki wyjątkowy przebieg dla tej masy potwierdził się we wszystkich badanych wariantach. Wartość deformacji przy działaniu siły 50 N wynosi od 0,10 do 0,15 mm dla mas badanych odpowiednio po 24 h i 1h.

Wyniki uzyskane dla masy cold-box 95% potwierdzają podobny przebieg przy nieco mniejszym odkształceniu (0,40 - 0,45 mm, po czasie do 4 h, przy sile 120 - 140 N), a wyjątkowo, po 24 h,  $D_E = 0,52$  mm przy  $F = 160$  N. Deformacja dla  $F = 50$  N sięgała 0,13 do 0,17 mm.

Zmniejszenie ilości spoiwa w masie do 90% również nie spowodowało istotnych zmian odporności masy na deformację mechaniczną, wzrasta nieco odporność na działanie siły wraz z wydłużeniem czasu odstawienia do 170 N. Przy nacisku 50 N,  $D_E$  mieści się w granicach 0,14 - 0,16 mm.

W ostatniej w tej grupie masie, z obniżoną o 15% zawartością spoiwa, deformacja wyniosła około 0,40 mm przy sile od 105 do 130 N dla kształtek zbadanych do 4 h oraz 0,43 mm przy nacisku 155 N dla kształtki odstawionej na 24 h. Wyniki uzyskane przy nacisku 50 N zawierają się w przedziale 0,13 - 0,16 mm. Widoczne jest zmniejszenie deformacji wraz ze zmniejszeniem ilości spoiwa, zaznacza Autorka.

Badania wytrzymałości na zginanie przeprowadziła Doktorantka dla mas utwardzanych w skrajnych czasach ich odstawienia (1/60 i 24 h). Średnie wyniki dla mas badanych po 60 s zmniejszają się od 3,14 do 2,17 MPa ( $\approx 30\%$ ) ze spadkiem zawartości materiału wiążącego, natomiast po 24 h odstawienia wzrastają wartości  $R_{g^u}$ , a różnica pomiędzy nimi w tym zestawieniu wynosi 26%.

Rozdziałem 12.7 pracy doktorskiej Autorka podsumowuje, omówione na 45 stronach, wyniki badań parametrów deformacji cieplnej i mechanicznej mas ze spoiwem organicznym. Wstawia również (nie wyróżniając tego w spisie treści) bardzo istotne ze względu na problematykę pracy, podsumowania, przytaczając i porównując wyniki badań, przeprowadzonych dla wszystkich badanych w rozprawie mas

Badania parametru deformacji mechanicznej mas ze spoiwem o charakterze organicznym, takich jak sypkie masy samoutwardzalne z żywicą furfurylową czy alkidową wykazało, informuje, że zmniejszenie ilości spoiwa w masie oraz zastąpienie części żywicy dodatkiem biodegradowalnym w zakresie do 10% nie ma znaczącego wpływu na przebieg krzywych deformacji, a zmianie ulega jedynie maksymalna wytrzymałość na zginanie. Powyżej tej ilości, deformacja wzrosła o 30% przy założonej sile 50 N, ale istotny jest także rodzaj zastosowanego spoiwa. Dla tej siły różnice deformacji są znikome, jednak z jej wzrostem powiększają się rozbieżności dla poszczególnych typów mas, sięgając 20 - 35%.

Wyniki badań mas z żywicą fenolową (technologia hot-box) wykazują, że zmiana zawartości spoiwa wpływa na wytrzymałość masy jak i deformację mechaniczną w przypadku badań „na gorąco”, a nie wpływa znacząco na wyniki deformacji określone w pomiarach „na zimno”. W badaniach mas utwardzanych w podwyższonej temperaturze (technologia hot-box i Inotec), bardzo istotny jest czas badania próbek po utwardzeniu. Wyniki dla mas badanych „na zimno” są znacznie większe od określonych bezpośrednio po wykonaniu kształtek, a różnica pomiędzy nimi jest wiele mniejsza. Dla tej grupy mas bardzo duży wpływ na ich wytrzymałość ma także czas utwardzania, którego skracanie powoduje jej zmniejszanie, podsumowuje Autorka.

W przypadku grupy mas z żywicą fenolowo-formaldehydową (cold-box), obniżanie ilości spoiwa w zakresie 5-15% wpłynęło na spadek wytrzymałości masy oraz maksymalnej deformacji w momencie zniszczenia, przy czym duże znaczenie ma również czas, po którym dokonano pomiaru. Najkorzystniejsze wyniki, niezależnie od składu masy oraz czasu utwardzania, określono dla kształtek odstawionych na 24 h, podsumowuje Doktorantka.

Zestawiając maksymalne wartości deformacji mechanicznej oraz odporności na działanie siły wszystkich analizowanych i omawianych w rozprawie mas, Autorka stwierdza, że w zależności od zastosowanej technologii zawierają się one od  $D_E = 0,26$  mm przy  $F \approx 130$  N, aż do  $D_E = 0,55$  mm przy nacisku  $F = 215$  N dla mas o składzie wyjściowym, utwardzanych przez 24 h lub osiągnięciu temperatury otoczenia. Wartości  $D_E$  dla siły  $F = 50$  N zawierają się w przedziale od 0,10 do 0,15 mm, a ze wzrostem siły rozbieżności pomiędzy masami sięgają nawet 0,20 mm. Ogólny charakter przebiegu krzywych, zauważa, jest podobny, niezależnie od zastosowanego spoiwa.

Przedstawiając takie zestawienie podsumowujące, mgr inż. Aleksandra Grabarczyk stwierdza, podkreślając tym samym osiągnięcie użyteczne Rozprawy Doktorskiej, że cyt.: „informacje mogą pomóc w doborze odpowiedniej masy formierskiej, szczególnie w odlewniach o wysokim stopniu mechanizacji, gdzie rdzenie i formy składane i montowane są za pomocą manipulatorów o ściśle określonej sile docisku. Informacja ta może pomóc w wyeliminowaniu wad związanych z pękaniem rdzeni w trakcie wyciągania z rdzennic oraz ich montażu w formie, co przekłada się bezpośrednio na wydajność oraz jakość produkcji”.

Podsumowując wyniki badań odporności na deformację cieplną mas z żywicą furfurylową oraz spoiwem zawierającym materiał biodegradowalny PCL, Autorka stwierdziła, że wraz ze obniżaniem ilości spoiwa następuje spadek ich odporności na działanie podwyższonej temperatury oraz deformacji masy. Wzrost ilości PCL w spoiwie ponad 10% bardzo zmienia przebieg krzywej hot distortion i już po przekroczeniu temperatury 135°C kształtki ulegają uplastycznieniu i płynnemu odkształceniu w kierunku źródła ciepła.

W przypadku mas z żywicą alkidową zmniejszenie ilości spoiwa znacząco wpływa na przebieg krzywych oraz odporność termiczną, która maleje z obniżaniem jego zawartości w masie.

Odmienne wygląda sytuacja, informuje Autorka, w przypadku mas stosowanych w technologii hot-box, w której spadek odporności na działanie temperatury jest zauważalny, lecz niewielki, natomiast zmniejszenie ilości spoiwa w zakresie do 15% nie wpływa na przebieg krzywych deformacji cieplnej mas wykonanych w technologii cold-box.

Analizując wyniki pomiarów parametru deformacji cieplnej wszystkich badanych w rozprawie mas formierskich, zauważa się wyraźne różnice w przebiegu krzywych zależnie od rodzaju materiału wiążącego, podsumowuje Doktorantka. Porządkując badane masy, pod względem odporności na działanie wysokiej temperatury zauważa się, że zawierające uwodniony krzemian sodu najszybszej ulegają deformacji, podczas gdy masy, dla technologii Inotec, również ze spoiwem nieorganicznym, ulegają destrukcji w najwyższej temperaturze. Analizując wielkość odkształcenia zauważa, że masy z uwodnionym krzemianem sodu oraz masy dla technologii cold-box i hot-box nie ulegają praktycznie deformacji w trakcie badania. Jest to zjawiskiem bardzo pożądanym, podkreśla Autorka i dodaje, że w każdym przypadku

należy uwzględniać tak odporność masy na działanie temperatury, jak również wielkość jej deformacji cieplnej. Takie zestawienie obydwu wielkości wypada najkorzystniej w przypadku mas z żywicą fenolową, wykonywanych w technologii hot-box.

Określenie oraz zestawienie informacji o wpływie czynników mechanicznych oraz termicznych dla najczęściej używanych w przemyśle mas formierskich i rdzeniowych, zapowiadane jako główny cel niniejszej pracy, nie było konsekwentnie eksponowane przez Doktorantkę.

### **3. Uwagi do metodyki badań stosowanych w przedłożonej pracy.**

Badania mas wymagają szczególnego doprecyzowania parametrów ich przygotowania oraz warunków pomiaru, ponieważ takie postępowanie zapewnia powtarzalność i wiarygodność otrzymywanych wyników.

Autorka pisze cyt.:... "Procesy wiązania mas formierskich II generacji są skomplikowane, a końcowe właściwości masy zależne od wielu czynników, takich jak wilgotność i temperatura osnowy oraz otoczenia, kwasowość (odczyn) stosowanego piasku, odpowiednie proporcje spoiwa, a nawet kolejność jego dozowania, czy też sposób mieszania masy" (str. 52). Na stronie 64 informuje cyt.: „Ponadto badaniom poddano sposób i czas mieszania w celu dobrania optymalnych parametrów procesu”. W przedstawionej powyżej, drobiazgowej analizie badań zwracano uwagę na szczególnie korzystne, odbiegające od logicznego trendu wyniki, które mogą być dziełem przypadku podczas ich realizacji, albo zakładając ich poprawność stanowią doskonały materiał do dalszych badań. Poniżej zestawiono uwagi dotyczące braku pełnej informacji o parametrach i metodyce realizacji części badawczej, których doprecyzowanie może być pomocne w uwiarygodnieniu tych szczególnych wyników pomiaru.

Prowadząc badania i analizując ich wyniki Doktorantka:

- nie informuje ile wykonano pomiarów danego parametru, posługując się często w omawianiu i porównywaniu, zwrotem „wielkość średnia”, nie zamieszcza statystyki przy analizie wyników (deformacji mechanicznej i wytrzymałości na zginanie, poszukiwanie korelacji pomiędzy nimi w temperaturze otoczenia było jednym z planowanych w pracy zadań),
- prowadzi bardzo szczegółową analizę wyników pomiarów (przy zmianie parametru deformacji cieplnej mas w zakresie do 6 mm, omawianie zmian z dokładnością do 0,01 mm jest uzasadnione – jaka jest finalna dokładność pomiaru takiej mieszaniny tą metodą?),
- stosuje często określenia: „brak znaczących różnic” (przy 20% zmianie parametru) czy „niewielka różnica” (dla 25% różnicy pomiędzy wartością min. i max.) itd.,
- nie podejmuje prób wyjaśnienia, szczególnie odbiegających, od pozostałych w grupie wyników pomiaru (np.: wzrost  $R_g^u$  masy ze zmniejszoną z 3,0 do 2,5 cz. mas. ilością uwodnionego krzemianu sodu), a szczególnie w technologiach hot -box i cold -box,
- nie podaje temperatury próbek badanych „na gorąco”, czy „zaraz po wyjęciu” z rdzennicy oraz ile czasu wówczas upływa do momentu przeprowadzenia pomiaru,
- nie podaje jak stabilizowano i określano stopień zagęszczenia mas po wibracji lub wstrzeliwaniu, czy dla każdej masy dobierano najkorzystniejsze parametry?

#### **Przygotowanie mas do badań**

Poddane badaniom masy sporządzano w mieszarce laboratoryjnej (skrzydłowa, korbowa?) firmy Vögel & Schenmann o możliwości przygotowania do 6 kg masy (ile przygotowywano jednorazowo?, jaką stosowano procedurę?, jaka była kolejność wprowadzania składników i jaki czas mieszania?, jak korygowano parametry i metodykę procesu ich przygotowania po wprowadzeniu dodatków: PCL lub nanocząstek faz  $\alpha$ - i  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (dodatkowa porcja wody dla zawiesin, zmiana lepkości spoiwa)?

Skoro masy sporządzano zgodnie z zaleceniami producenta, jak podaje Autorka na początku rozdziału 12, w jakim celu zmniejszono ilość spoiwa 5 - 15%, czym się kierowano dobierając stopniowanie czasu utwardzania?,

**Badania termogravimetryczne** wykonano, pisze Autorka, za pomocą derywatografu węgierskiej firmy MOM (typ, rok budowy?) na próbkach o masie od 0,5 do 1,0 g w tygielku ceramicznym (parametry przygotowania i utwardzania mas?). Materiał nagrzewano do temperatury 1000°C, z prędkością 10°C/min, a następnie przetrzymywano w tej temperaturze przez 30 min. Czas trwania pomiaru wynosił około 2 h; Dlaczego nie przedstawiono krzywych DTA i DTG - wnoszą wiele dodatkowych informacji, a zapis odbywa się równolegle; W badaniach Autorka zaznacza w kilku punktach swojej pracy, jak ważne jest odwzorowanie zjawisk zachodzących w czasie realnego zalewania formy, pisząc cyt.: .... „Należy zaznaczyć, iż badania termogravimetryczne

stanowią podstawę do analizy badań hot-distortion. Pomagają w ocenie temperatury początku destrukcji kształtek (może spoiw) - str. 87. Przy analizie wyników badań powoływała się na efekty z zapisu TG – czy występująca zatem w warunkach rzeczywistych prędkość nagrzewania jest porównywalna do stosowanej podczas pomiaru deformacji cieplnej lub w trakcie zalewania? (czy je określono?)

Deformacje cieplna (parametr hot distortion) badała na cienkich kształtkach o wymiarach 114 x 25,4 x 6,3 mm (jak przygotowywano te małe próbki? – w taki sam sposób jak do badań, znacznie większych, do pomiarów deformacji mechanicznej i wytrzymałości na zginanie?, czy dobierano parametry zagęszczania tak dla różnych próbek jak i dla poszczególnych mas – jakie?), za pomocą uniwersalnego urządzenia pomiarowego najnowszej wersji (typ, rok budowy?) firmy Multiserw-Morek. Nowe rozwiązania umożliwiają stabilizację temperatury oraz sterowanie mocą grzewczą 2x400 W, w zakresie od 0 do 100% z krokiem wynoszącym 1%, niezależnie dla górnego oraz dolnego elementu grzewczego. Maksymalna temperatura pracy urządzenia wynosi 900°C, osiągalna krokiem 1°C/?. Z jaką prędkością nagrzewano poszczególne masy – stałą uniwersalną, czy zmienną zależną od ich składu?. Największe rejestrowane odkształcenie może wynieść 6 mm. Co oznacza, zamieszczany na wykresach w pracy zapis deformacji masy, na którym w końcówce nie następuje zniszczenie próbki, a ze wzrostem temperatury lub czasu nie postępuje jej dalsze odkształcenie? Co za nieopisane zjawiska w tym obszarze występują, a może próbka uległa „mechanicznemu” zablokowaniu?

Badania deformacji mechanicznej wykonała stosując nowy moduł uniwersalnego urządzenia pomiarowego firmy Multiserw-Morek (typ, rok budowy). Pomiar polega na określeniu odkształcenia standardowej kształtki podłużnej, rejestrując wykres przebiegu siły i przemieszczenia wgłębnika podczas pomiaru wytrzymałości na zginanie  $R_g^u$  oraz strzałki jej ugięcia. Z analizy wykresu i odpowiednich obliczeniach określa się np. wartość wytrzymałości na zginanie  $R_g^u$ . Brak informacji o wpływie prędkości przemieszczania wgłębnika na wynik oznaczenia, był powodem przeprowadzenia przez Autorkę dodatkowej analizy. Wykonała ją na stosując sypką masę samoutwardzalną z żywicą furfurylową (o składzie zalecanym przez producenta: 1,1 cz. mas. żywicy, 0,55 cz. mas utwardzacza na 100 cz. mas. piasku kwarcowego – czy stosowanym we wszystkich badaniach w rozprawie doktorskiej? metodyka i parametry przygotowania masy? - na standardowych próbkach utwardzanych przez 24 h w temperaturze otoczenia, zmieniając prędkość ich obciążania. Do dalszych badań wybrała wartość 20 mm/min, pierwszą przy której nastąpił spadek siły niszczącej próbkę (przejście jak stwierdziła, ze stanu obciążania stabilnego w dynamiczny) oraz ze względu na niezakończony zapis przebiegu na wykresie, dobrą powtarzalność wyników oraz zbliżoną (jak dokładnie?) do stosowanej w standardowych badaniach wytrzymałości mas formierskich na zginanie. Czy pomimo, że różnica siły obciążającej, pomiędzy stanem obciążenia uznanym za stabilny i dynamiczny, wynosi około 20%, przyjętą prędkość można uznać za „uniwersalną” dla wszystkich mas również ze spoiwem nieorganicznym? Ile pomiarów przeprowadzono dla każdej masy i czy wyniki opracowano statystycznie?

Wytrzymałość na zginanie mas formierskich w stanie utwardzonym przeprowadziła z zastosowaniem uniwersalnego aparatu LRu-2e firmy Multiserw-Morek. Pomiar wykonała zgodnie z normą PN-83/H-11073 na standardowych kształtkach podłużnych, zagęszczanych, w przypadku mas należących do grupy sypkich mas samoutwardzalnych, wibracyjnie na urządzeniu LUZ-1 przez 14 s (Jaka była amplituda drgań?, a pozostałe masy?). Ile pomiarów przeprowadzono dla każdej masy i czy wyniki opracowano statystycznie? Podstawowym parametrem w tym przypadku jest stopień zagęszczenia. Jak powszechnie wiadomo, na podstawie badań prowadzonych w tym samym środowisku naukowym, stopień zagęszczenia/gęstość pozorna masy mają istotne znaczenie technologiczne, w tym dla badań wytrzymałości i przepuszczalności. Autorka nie podaje jak kształtował się stopień zagęszczenia lub chociaż gęstość pozorna kształtek, stosując zawsze jednakową amplitudę drgań, ale różne spoiwa i dodatki, które zmieniają między innymi płynność masy i wpływające na jego wartość.

Badania lepkości spoiw wykonano, zgodnie z normą PN-EN ISO 2555:2011, za pomocą lepkościomierza rotacyjnego firmy RHEOTEST. Próbki spoiw sporządzano 24 h przed badaniem, a pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Badania powyższe powinny zostać przeprowadzone dla wszystkich spoiw, do których wprowadzono dodatek PCL lub nanocząstki  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  lub  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ponieważ mają duży wpływ na lepkość spoiwa i niosą

informację niezbędne przy doborze parametrów przygotowania mas i ich zdolności do zagęszczania, a finalnie na wyniki przeprowadzonych badań.

Podsumowując można stwierdzić, że Autorka nie przedstawiła wielu szczegółów metodyki prowadzenia badań. Brak danych na temat zastosowanej metodyki przygotowania próbek do pomiaru może utrudnić analizę i ocenę wyników, które mogą się między sobą różnić. Uzupełnienie informacji na temat metodologii jest decydujące dla poprawnej interpretacji wyników badań, szczególnie, że w ostatnim wniosku pracy przewiduje możliwość zastosowania tych badań również w warunkach przemysłowych.

Rozdział 13 mgr inż. Aleksandra Grabarczyk wypełniła wnioskami końcowymi sformułowanymi, jak podaje, na podstawie analizy dostępnej literatury dotyczącej tematyki rozprawy oraz analizie wyników przeprowadzonych badań własnych. Nie porządkuje ich z podziałem na poznawcze, utylitarne i omawiające problematykę kontynuacji wykonanych badań, jednak zawierają one treści wypełniające te segmenty.

W pierwszym wniosku podkreśla znaczenie wyjaśnienia i opisanie zjawisk deformacji cieplnej i mechanicznej na jakość odlewów i możliwość jej zapewnienia i poprawy, poprzez prawidłowy dobór masy do określonej technologii i stopnia jej mechanizacji, po skorygowaniu wyników laboratoryjnych do realnych warunków produkcyjnych, związanych z wielkością, masą oraz kształtem wytwarzanych rdzeni.

W drugim, bardzo szczegółowym (w formie podsumowania) omawia wpływ, na stanowiące tematykę rozprawy deformacje, rodzaju i ilości zastosowanego spoiwa i użytego utwardzacza, wprowadzenia dodatku biomateriału PCL oraz nanocząstek fazy  $\alpha$ - i  $\gamma$ - $Al_2O_3$  oraz czasu trwania i temperatury procesu, tak w przypadku materiałów wiążących pochodzenia nieorganicznego jak również organicznego.

Trzeci wniosek zawiera informacje o celowości zastosowania badań dodatkowych, przeprowadzenie których wniosło informacje o budowie i jakości mostków wiążących oraz charakterze ich zniszczenia (obserwacje skaningowe), destrukcji składników masy (DTG) oraz strukturze i lepkości spoiw po wprowadzeniu do nich dodatków (badania spektroskopowe i pomiary lepkości).

W ostatnim wniosku, krótko przedstawiając aspekty doboru mas do określonej technologii wytwarzania, rodzaju stopu, wielkości produkcji, wymagań jakościowych czy stopnia mechanizacji procesu, informuje, że do nowych parametrów, prawidłowego doboru masy oraz technologii formowania, powinno się zakwalifikować pomiary jej deformacji cieplnej (parametr hot distortion) oraz deformacji mechanicznej (elastyczność).

Podsumowując, należy stwierdzić również, że Doktorantka przedstawiając szczegółową analizę badań, wielokrotnie zwracała uwagę na pozytywne, odbiegające niekiedy od logicznego trendu, wyniki pomiarów (np.: wzrost wytrzymałości na zginanie masy ze zmniejszoną z 3,0 do 2,5 cz. mas. ilością uwodnionego krzemianu sodu (o 17%), a szczególnie obserwowanych w masach ze spoiwem organicznym w technologiach hot -box i cold -box), które mogą stanowić doskonały materiał do dalszych badań. Autorka nie podejmuje prób zgłębienia i wyjaśnienia przyczyn powstania tych różnic w danej grupie mas formierskich. Kontynuacja takich badań mogła by skutkować wyjaśnieniem zjawisk i mechanizmów procesu wiązania tych mieszanin, a ostatecznie, korektą zalecanej przez producentów metodyki przygotowania mas lub opracowaniem i zgłoszeniem nowych mieszanek formierskich. Byłoby to zapewne rozwiązanie nowatorskie oferujące ekonomiczną, proekologiczną i przyjazną środowisku technologię wytwarzania form i rdzeni.

Przedłożona rozprawa, oprócz aspektu naukowego ma również utylitarny, ponieważ, poza omówioną powyżej możliwością zaproponowania nowych mas jej celem, zaznacza Doktorantka, było dostarczenie producentom odlewów danych o wielkości deformacji, które występują w spoiwie, wprowadzając w ten sposób nowe spojrzenie na procesy wytwarzania i montażu rdzeni oraz składania form, szczególnie w produkcji seryjnej i wysoce zautomatyzowanej i jest odpowiedzią na postawione tezy.

W recenzowanej naukowo-eksperymentalnej rozprawie doktorskiej, z zakresu inżynierii materiałów formierskich i metodyki badań ich właściwości, nie przedstawiono wyników praktycznych prób i efektów zastosowania pozyskanej wiedzy i doświadczeń, ale przekazanie jej producentom odlewów na pewno spotka się z dużym zainteresowaniem.

#### 4. Uwagi ogólne i szczegółowe dotyczące rozprawy

W rozprawie doktorskiej mgr inż. Aleksandry Grabarczyk, zawierającej bardzo wielu cennych i pozytywnych aspektów, chciałbym zwrócić uwagę na niektóre zagadnienia o charakterze dyskusyjnym, a także na drobne uchybienia i usterki zauważone w pracy. W opracowanej rozprawie znalazły się usterki dotyczące opracowania redakcyjnego i błędy składniowe oraz tzw. „literówki”. Inne, wybrane drobne uwagi przedstawiono w poniższej tabeli, a pozostałe zaznaczone w tekście, przekazano Doktorantce.

L.p.	Strona	Uwagi
1	4	W spisie treści brak podrozdziałów 7.1.1, 10.1.1 i 10.1.2, 10.2.1 – 10.2.4, 12.1.1 – 12.1.6, 12.3.1 i 12.3.2; Wprowadzenie kolejnej 4 gradacji np. X.X.X.1. Badania termograwimetryczne itd. dodało by przejrzystości i ułatwiło dostęp czytającemu do konkretnych, specjalistycznych wyników badań;
2	7	...wad odlewniczych... - powtarzane w całej pracy - niezgodności odlewniczych, w zakresie których są konkretne wady np. wady kształtu -niedolew;
3	12	..[5]; niewłaściwe cytowanie
4	16	w. 10 od góry, ...oparty o , dalej w pracy również ...oparty na ..., opiera się o... – może bazujący na?, na bazie?...itp. jak często w pracy również występuje,
5	17	...Rys. 3... podpis...Dopuszczalaj %???
6	18	Ilość spoiwa organicznego? 1-1,5% (str. 18); 0,8-1,5 cz. mas.(str. 19); 1-4% (str. 47); 1-2% (str. 53); 1-3% (str. 54);
7	22	... (rys.5)...Powinno być (rys. 10);
8	23	Od podpisu Rys. 10... do końca pracy zbędna spacja w podpisach rysunków i opisach nagłówek tabel, ponadto nawet nie skorygowano w całym tekście sugerowanych przez system tzw. literówek co z korektą?;
9	34	Rys. 13. Zmiana % zawartości...???
10	41	..[52]; niewłaściwe cytowanie, powinno być [27]; [49]; niewłaściwe cytowanie, powinno być [24];
11	46	..[76]; niewłaściwe cytowanie, powinno być [73];
12	54	7.2. Hot-distortion – deformacja cieplna; w tym podrozdziale hot distortion pisano 5 razy bez łącznika, a 4 z łącznikiem (jak w tytule) – na stronie 60 ponownie, 1x z łącznikiem, 2x bez i tak naprzemiennie w całej pracy - jaka jest zatem właściwa pisownia???
13	55	4 w. od góry ...na rys. 26. – W ciągu zdania pisać pełne: na rysunku...lub wstawiać, gdy nie zakłóca budowy zdania (rys. x);
14	62	Dlaczego parametry czasu s i min ze spacją, h wyjątkowo z odstępem na tej stronie, już od kolejnej w całej pracy bez?
15	65	W jakim celu przeprowadzano tak szczegółową analizę osnowy ziarnowej?; Gdzie jest atest piasku od dostawcy?; W PN nie ma sita 0,320, jest 0,315;
16	66	Tabela 2 – czy to są dane z atestu dostawcy?; Dlaczego: gęstość w g/mol? – w atestach podają g/cm <sup>3</sup> lub kg/m <sup>3</sup> ; Lepkość dynamiczna w P? wg SI [μ] - Pa·s; Jaki związek mają te dane z poz. [83], w tamtych badaniach też nie było atestu?;
17	67	Tabela 4 i 5 – Lepkość [g/mol]?
18	68,69	Tabela 6 i 7 – Wielkość, nm; Wartość 27 i 20, powinno być <27 i <20, patrz SEM;
19	70	Tabela 8, 9, 10 [88] na takie dane powinien być atest a nie opis spoiwa;
20	72	Tabela 13 – Gęstość PCL, kg/m <sup>3</sup> – Wartość 0,000015???
21	79	Polycaprolactone 1.145 g/cm <sup>3</sup> tj. 1145 kg/m <sup>3</sup>
22	80	Rys. 41, Badania według jakiej normy przewidują takie próbki? Wymiary są dokładnie doprecyzowane, a ten rysunek „mało inżynierski”;
23	86	Rys. 43. Brak opisu krzywych
24	92	...w mieszarce laboratoryjnej firmy .....o pojemności 6 kg?
25	93	Rys. 56....i wszystkie w pracy dotyczące „Średnie maksymalne odkształcenie” – co to jest?; Średnia wartość z populacji zawiera maksymalne i minimalne wskazanie; Gdzie jest statystyka???
		Rys. 57....i wszystkie w pracy dotyczące „Wytrzymałości na zginanie” Gdzie jest statystyka???
		Rys. 58....i wszystkie w pracy Obrazy SEM” – opis uzupełniony wskazaniem szczegółu lub obszaru znakomicie uzupełnia treść;

26	106	8.w. od góry: po raz pierwszy użyto do porównań cyt.: „Kształt otrzymanych krzywych oraz ich przebieg wykazują brak wpływu dodatku na deformację masy aż do nacisku 50 N”, i dalej sukcesywnie w pracy stosowano porównania deformacji dla tej siły (str. 111, 112 itd.). <i>Z czego wynika i czym uzasadniona jest ta wartość?</i>
27	108	Rys. 78...i kolejne dotyczące dodatku $\alpha$ - i $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , - nieprawidłowy zapis w opisie rysunków;
28	128	Rys. 104...i wszystkie w pracy dotyczące „mas formierskich Inotec” i hot-box – w opisie rysunków niewłaściwy zapis jednostki czasu – sek.
29	144	Rys. 126... zdublowany kolor oznaczenia mas;
30	157	Rys. 144...Jak ma się opis rysunku do podpisu??
31	169	Rys. 126... zdublowany kolor oznaczenia analizowanych materiałów;
32	173	7 w. od góry; opisywanych w rozdziale 10.1.6... <i>nie ma takiego</i> ; 17 w. od góry; Parametry sporządzania próbek: -Temperatura rdzennicy: 220°C, dłaczego niezgodnie z podanymi w p. 4.1 dla technologii Inotec (180-220°C i przedmuchiwanie gorącym powietrzem), a podano w 7 w. od góry, że „analogicznie”;
33	193	Rys. 195...W opisie rysunku występuje 7 mas, na rysunku tylko 4, gdzie pozostałe?

Mimo przedstawionych uwag, często o charakterze dyskusyjnym, pragnę podkreślić, że nie umniejszają one wysokiej wartości merytorycznej recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Grabarczyk.

### 5. Wniosek końcowy

Po dokładnym zapoznaniu się z przekazaną do oceny rozprawą doktorską stwierdzam, że mgr inż. Aleksandra Grabarczyk wykazała dużą umiejętność samodzielnego planowania i rozwiązywania problemów badawczych. Potrafi łączyć zaczerpniętą z literatury wiedzę z analizą wyników badań eksperymentalnych oraz sprawnie posługiwać się aktualnymi, specjalistycznymi technikami pomiarowymi. Treścią rozprawy uzupełniła dotychczasową wiedzę o nowoczesnych możliwościach badawczych i pomiarowych parametrów deformacji cieplnej i mechanicznej mas formierskich, występujących w procesach wytwarzania i montażu rdzeni oraz składania i zalewania form, tak ważnej, szczególnie w zautomatyzowanej, seryjnej produkcji wysokiej jakości odlewów. Poza aspektem naukowym, praca przekazując producentom odlewów dane o wielkości tych deformacji, zwróci ich uwagę na możliwość powstawania uszkodzeń rdzeni i elementów formy oraz ich wczesnego eliminowania już w początkowym etapie wytwarzania odlewów. Uważam, że recenzowana rozprawa stanowi oryginalny i istotny wkład w rozwój technologii odlewniczych, szczególnie w zakresie rozwijania przyjaznych środowisku, ekonomicznych, nowoczesnych technologii wytwarzania form i rdzeni odlewniczych i mieści się w obszarze dyscypliny „**Metalurgia**”, a przedstawione w niej wyniki stanowią zarówno ważne osiągnięcie naukowe jak również bogaty materiał do praktycznego zastosowania w technologii odlewniczej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Grabarczyk pt.: „**Analiza i ocena deformacji mechanicznej i cieplnej mas formierskich z wybranymi spoiwami**” spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym, Dz. U. z 2003 r. nr 65 poz. 595 i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



/Kazimierz GRANAT/