

Prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
im. Aleksandra Krupkowskiego
Polskiej Akademii Nauk
30-059 Kraków
ul. Reymonta 25
e-mail: w.gasior@imim.pl

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Michała Sebastiana Balickiego pt. „**Rola żuźła syntetycznego w procesie obróbki pozapiecowej staliwa stopowego L70H2GNM**” wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie.

Praca doktorska została wykonana w *Pracowni Inżynierii Staliwa, w Katedrze Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych*. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Barbara Kalandyk, prof. nadzw. AGH a promotorem pomocniczym jest dr inż. Sebastian Sobuła. Badania zaproponowane w pracy powinny odpowiedzieć na pytanie, czy niektóre dostępne w handlu żuźle syntetyczne są przydatne do rafinacji wybranego staliwa metodą argonowania tzn. przedmuchiwania argonem ciekłego stopu oddzielonego od atmosfery warstwą żuźła w kadzi odlewniczej. Zagadnienie to jest szczególnie interesujące i ważne dla średnich odlewni.

Praca składa się z 11 rozdziałów, wykazu literatury jaką autor przestudiował i cytował w pracy doktorskiej oraz spisu rysunków i tabel oraz aneksu. Liczy w sumie 142 strony. Podzielona została na dwie części: teoretyczna oraz badawczą.

Wprowadzając czytelnika w zagadnienia związane z rosnącymi wymaganiami odbiorców odlewów autor pracy wskazał dwie metody prowadzące do poprawy właściwości odlewów: obróbkę pozapiecową oraz właściwą obróbkę cieplną oraz problemy z jakimi borykają się szczególnie średnie odlewnie przy wdrażaniu nowych metod prowadzących do uzyskania odlewów wysokiej jakości, charakteryzując pokrótce niektóre z nich.

Kontynuując część teoretyczną, omówione zostało zagadnienie czystości stali, podkreślając duże znaczenie obróbki pozapiecowej w poprawie czystości, następującej w wyniku eliminacji wtrąceń niemetalicznych i zawartości gazów.

Omawiając obróbkę pozapiecową, wskazane zostały jej najważniejsze elementy, oraz podstawowe cele jakie osiąga się po jej realizacji. Następnie autor krótko scharakteryzował metody obróbki bez użycia próżni, pod obniżonym ciśnieniem oraz proces argonowania. Dla każdego z omawianych procesów obróbki pozapiecowej dołączony został kolorowy schemat urządzeń, w których prowadzone są te procesy. W grupie procesów prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym scharakteryzowano proces w pieco-kadzi (LF), proces odtleniania i odsiarczania (CHS) oraz (LTS) a także proces głębokiego odsiarczania (HMD). Natomiast w grupie procesów pod obniżonym ciśnieniem omówiono takie procesy jak: odgazowanie z

recykulacją (RH, HR TOP), odgazowanie w próżni, próżniowe odwęglanie tlenem (VOD), próżniowe odgazowanie z podgrzewaniem łukiem elektrycznym (VAD) oraz argonowo-tlenowe odwęglanie. Przy charakteryzowaniu procesu argonowania, któremu autor poświęcił nieco więcej miejsca, pokazana została również zależność wpływu zużycia argonu na procentową zawartość wtrąceń niemetalicznych w stali.

Kolejny rozdział części teoretycznej pracy doktorskiej poświęcony został roli żużła w procesach stalowniczych. Omawiając to zagadnienie autor podkreślił znaczenie żużła w procesie wytapiania stali, wpływ składu chemicznego na właściwości fizykochemiczne, funkcje jakie spełnia w procesie obróbki pozapiecowej oraz znaczenie dla procesu rafinacji stali. Żużle zostały podzielone na żużle piecowe oraz syntetyczne. Pierwsze to takie, które powstają np. w konwertorze i piecu elektrycznym z wprowadzonych materiałów żużlotwórczych a drugie to te celowo wprowadzane w trakcie procesu rafinacji, których skład jest komponowany wcześniej z odpowiednich związków chemicznych. Te ostatnie, świadomie wprowadzane w procesie obróbki pozapiecowej, powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami reologicznymi pozwalającymi na usuwanie wtrąceń niemetalicznych oraz zdolnością do usuwania szkodliwych pierwiastków takich jak siarka czy fosfor. Charakteryzując właściwości żużli, autor wskazał na wpływ lepkości, napięcia powierzchniowego i międzyfazowego na granicy metal/żużel na różne procesy zachodzące w trakcie procesu rafinacji stali a następnie omówił takie pojęcia jak: zasadowość żużła, stopień utlenienia żużła oraz zdolność odsiarczania.

W rozdziale na temat rafinacji stali doktorant omówił zagadnienie odtleniania oraz odsiarczania stali. Wyróżnił cztery sposoby odtleniania i scharakteryzował dwa z nich; odtlenianie osadowe oraz dyfuzyjne a także przedstawił równanie opisujące rozpuszczalność tlenu w stali przy założeniu, że ciekły tlenek żelaza FeO jest fazą żużlową. Charakteryzując odsiarczanie stali wskazał na jej związek z kruchością na gorąco a w stalach zawierających mangan na powstawanie pęknięć, podkreślając znaczenie dobrego odtleniania. W części poświęconej kinetyce odsiarczania stali doktorant omówił stałe równowagi reakcji tworzenia siarczków z metalami oraz siarki z tlenkami metali a także stopień odsiarczenia a następnie opisał kinetykę procesu odsiarczania przy użyciu różnych żużli syntetycznych oraz złomu i żelazostopów.

Ostatni rozdział przed przedstawieniem celu i tezy pracy omawia wpływ rafinacji na czystość stali. Autor scharakteryzował metody usuwania zanieczyszczeń staliwa stosowane na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat oraz nowoczesne metody oparte o modelowanie matematyczne wspomagane komputerowo a także trudności związane z rozwiązywaniem modeli matematycznych.

Głównym celem badań prowadzonych w ramach doktoratu było zbadanie skuteczności oczyszczania ciekłej stali w czasie rafinacji w małych kadziach odlewniczych w wyniku stosowania różnych żużli syntetycznych. Postawione zostały dwie tezy, z których jedna mówi o wpływie żużli syntetycznych na zmniejszenie stężenia siarki, tlenu i wtrąceń metalicznych w kąpieli metalowej a druga wpływu tlenków: Fe_2O_3 , SiO_2 oraz MgO na odsiarczanie kąpieli metalicznej.

Następnie, w pierwszym rozdziale części badawczej, scharakteryzowany został materiał wytypowany do badań, którym było staliwo L70H2GNM, oraz opisano: zastosowanie i warunki w jakich jest używany, procedurę wytopów przemysłowych i zastosowane w

badaniach żuźle syntetyczne oraz miejsca dozowania odtleniaczy, modyfikatorów i żuźli. W badaniach użytych zostało 5 rodzajów żuźli syntetycznych o następujących nazwach handlowych: LDSF LT, OPYIMET C, UZRA KP, LDSF RG oraz UZRA KP + Al, których skład chemiczny został podany w tabelce 4. Wszystkie zawierają tlenek glinu, wapnia, krzemu, magnezu i żelaza a niektóre dodatkowo tlenek tytanu i aluminium.

Do oznaczania stężenia tlenu w żuźlu i metalu używana była profesjonalna aparatura Multi-Lab Colex, która bazuje na pomiarze aktywności tlenu w roztworach metodą pomiaru siły elektromotorycznej. Stężenie siarki w próbkach metalu było mierzone za pomocą aparatury LECO a skład chemiczny (również siarki) spektrometrem Foundry Master TP0040. Aparat LECO został również użyty do oznaczenia stężenia azotu w metalu. Wtrącenia niemetaliczne w fazie metalicznej identyfikowano i analizowano przy pomocy elektronowej mikroskopii skaningowej oraz mikroskopii świetlnej a skład chemiczny i fazowy żuźli badany był elektronowym mikroskopem skaningowym oraz dyfraktometrem rentgenowskim.

Przeprowadzone badania aktywności tlenku żelaza i tlenu w ciekłym żuźlu oraz w kąpieli metalowej dla poszczególnych żuźli syntetycznych, przedstawione zostały w formie tabel i wykresów dla trzech etapów procesu rafinacji: przed spustem z pieca, po spuście do kadzi i po procesie argonowania. Wnioski jakie wynikają z tych badań pokazują, że najniższą aktywność FeO w żuźlu po spuście i po argonowaniu uzyskano dla dwóch żuźli: LDSF LT oraz UZRA KP. W przypadku kąpieli metalowej dla wszystkich żuźli obserwowano znaczny spadek stężenia tlenu po obróbce pozapiecowej.

Ocena odsiarczania, wziętego do badań staliwa L70H2GNM, w wyniku działania żuźli syntetycznych i argonowania, to kolejne zagadnienie badane w pracy doktorskiej mgr. inż. M.S. Balickiego. Tak jak poprzednio, próbki do analizy na obecność siarki były pobierane przed spustem z pieca, po spuście i po procesie argonowania. Proces rafinacji żuźlami prowadzony był około 8 minut, w tym, 4 minuty argonowanie. Największe obniżenie stężenia siarki, w czasie spustu, obserwowano dla tych wytopów, w których stężenie było największe w piecu a najniższą zawartość siarki w metalu osiągały wytopy o najniższym jej stężeniu w piecu czyli przed spustem. Generalny wniosek jaki można wyciągnąć z badań to taki, że obróbka pozapiecowa z zastosowaniem żuźli syntetycznych, powoduje obniżenie stężenia siarki w fazie metalicznej w mniejszym lub większym stopniu.

W kolejnym rozdziale został przeanalizowany problem wpływu rafinacji w kadzi na ilość wtrąceń niemetalicznych oraz ich morfologię. Badania prowadzone były z użyciem 4 żuźli syntetycznych. Obserwacje ilościowe wtrąceń niemetalicznych wykonane zostały przy użyciu mikroskopu świetlnego natomiast analiza chemiczna wydzielen przeprowadzona została mikroskopem skaningowym SEM/EDS. Wyniki badań pokazują, że proces przedmuchiwania argonem metalu w kadzi odlewniczej pod warstwą żuźli zastosowanych do badań redukuje w znacznym stopniu ilość wydzielen niemetalicznych o większych rozmiarach. Co zostało zobrazowane na zdjęciach. Badania morfologiczne ujawniły, że obserwowane wydzielania to przede wszystkim siarczki i tlenko-siarczki. W grupie siarczków, w przeważającej ilości zidentyfikowano siarczek manganu, który również występował w formie otoczki na tlenku aluminium. W grupie wydzielen tlenkowych obserwowane były wydzielania zawierające glin, magnez, mangan lub wapń o różnym stężeniu. Wielkość wydzielen ulegała zmianom w niewielkim stopniu.

Badaniom poddane zostały również dwa żużle: UZRA KP oraz UZRA KP+Al, których próbki pobrano z pieca oraz przed i po procesie rafinacji w kadzi. Badania rentgenowskie pokazały występowanie w nich związków chemicznych na bazie tlenków wapnia, glinu, krzemu i magnezu a obserwacje na mikroskopie skaningowym SEM/EDS, wzdłuż określonej linii, okresowe wzbogacenie pierwiastków zidentyfikowanych analizą dyfrakcji rentgenowskiej.

Najważniejsze wnioski, jakie wydedukował doktorant w oparciu o przeprowadzone badania z wykorzystaniem różnych żużli syntetycznych w procesie rafinacji pozapiecowej stali z gatunku L70H2GNM odnoszą się do: obniżenia stężenia tlenu i siarki, zredukowania ilości wtrąceń niemetalicznych a tym samym do podwyższenia jej czystości, charakterystyki fazowej oraz chemicznej wtrąceń, wskazania najskuteczniejszego żużla syntetycznego do usuwania siarki, różnic w składzie chemicznym żużla piecowego i syntetycznego oraz wpływu czynnika ludzkiego na efekt końcowy czyli na wysokie parametry użytkowe wyrobów odlewanych.

Uwagi edytorskie.

1. Str. 5. W wykazie oznaczeń podano niepełne opisy: np.

$N_{(FeO)}$ – dotyczy żużla czy metalu,

$f_{(S)}$ -współczynnik aktywności siarki,

f_S^2 – współczynnik aktywności siarki,

p_{O_2ref} – ciśnienie cząstkowe O_2 , wszystko po p powinno być indeksem dolnym P_{O_2ref}

ΔG^0 – stała Gibbsa energii reakcji? - standardowa zmiana energii Gibbsa

2. Str. 7, 8. We wprowadzeniu autor używa skrótów nazw np. przewód PE, urządzenie EAF, które pochodzą od nazw angielskich i nie zostały wcześniej wyjaśnione. Należało zamieścić chociaż raz pełne nazwy.

3. Jeśli pisze się skrót od nazwy urządzenia w języku angielskim, to należy również napisać w nawiasie jego pełną nazwę angielską lub używać skrótów od nazwy urządzenia w języku polskim. Ponadto, częste stosowanie skrótów może czynić artykuł mało zrozumiały dla osób mniej wtajemniczonych w tematykę procesów odlewniczych.

4. Str. 8. „Siarka tworzy w stali siarczki żelaza, które po podgrzaniu do temperatury 1123°K (850°C), tworzą z żelazem niskotopliwą eutektykę Fe+FeS [2]. Charakteryzuje się łatwotopliwością, mieszcząca się na granicach ziaren, topi się podczas obróbki (czego?) na gorąco czego skutkiem jest pęknięcie stali [2]”.

Mowa jest o siarczku a cytowany jest tylko jeden FeS.

..Fe+FeS [2]. Charakteryzuje się – kto lub co „Charakteryzuje się....”

5. Str. 21, „Pod koniec tego procesu ilość (FeO) zwiększa się na skutek wprowadzenia rudy żelaza do pieca zgodnie z reakcją (4.1) [45]: $(Fe_3O_4)=[Fe] \rightarrow 4(FeO)$ ” – rudy do pieca nie wprowadza się zgodnie z reakcją.

6. Brak wyjaśnienia jakie nawiasy stosuje się do jakiej fazy.

7. Brak informacji czy autor operuje % masowymi czy atomowymi?

8. Str. 27 i 28. Brak opisu symboli stosowanych w równaniach w tekście: L, Cs

9. Str. 32. „Przyczyniają się one do powstawania naprężeń, które mogą doprowadzić do pęknięć stali na odlewy”. Raczej: ...do pęknięcia odlewów ze stali lub (stalowych odlewów).

10. Str.43. „Wyniki uzyskaneporównano do wytopów referencyjnych, gdzie stal w kadzi procesowi argonowania..... (chyba „...poddano procesowi argonowania”)

11. Str.43, 45 „...pobrano próbę na skład chemiczny,...”. Raczej „...pobrano próbkę do analizy ilościowej aby określić stężenia pierwiastków”
12. Str. 43, „Następnie ściągano (ściągnięto) żużel piecowy i (przelewano) przelano ciekłą stal...
13. Str. 60, „.....podczas prowadzeniem wytopów. - ”...prowadzenia wytopów”
14. Str. 62, „.....w pozostałych badanych wytopach. W pozostałych wytopach.....” Drugie zdanie można było rozpocząć inaczej, żeby nie było powtórzenia końcówki pierwszego, np. „... w pozostałych badanych wytopach, dla których aktywność tlenu wahała się od
15. Str. 66, „....., co może wskazywać na niestabilny argonowania w kadzi” - chyba „...niestabilny proces argonowania...”.
16. Jak należy rozumieć następujące zdanie napisane na stronie 68: „Dlatego koniecznie trzeba poświęcić więcej uwagi podczas rafinacji w piecu i podczas obróbki pozapiecowej stali”. (komu?, czemu?)
17. Str. 75 „Wyniki badań dla pięciu żużli syntetycznych (UZRA KP+AL., OPTIMET C, i LDSF RG).....”. Wymieniono tylko 3 żużle a nie 5.
18. Na stronie 76 jest napisane: „Należy podkreślić, że dla dużych odlewów o grubości ścianki powyżej 95 mm, takie obniżenie zawartości siarki jest szczególnie ważne, gdyż pierwiastek ten wykazuje silną segregację w odlewach masowych wykonanych ze staliwa”. Zdanie to wydaje się być niedokończone, gdyż brak w nim podkreślenia jakie skutki niesie ze sobą segregacji siarki. A to jest najważniejsze dla odlewów.
19. Str. 77, „Niestety takie przypadki występują i wymagają wnikliwej całego procesu wytapiania stali na odlewy”. („.....wymagają wnikliwej analizy całego.....”).
20. W podpisach znacznej części zdjęć i rysunków w rozdziale 9.4 i 9.5 pojawia się na końcu podpisu po przecinku informacja, „....., mikroskop skaningowy” informujące, że badanie zostało wykonane przy użyciu mikroskopu skaningowego. Zdaniem recenzenta można by uniknąć takiego powtarzania pisząc na początku rozdziału w jednym zdaniu, że wyniki badań prezentowane na rysunkach w rozdziale 9.4 oraz 9.5 zostały wykonane przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej.
21. Na rysunku 99 nie narysowano linii badania rozkładu pierwiastków.
22. Str. 122. „....., które wykazują na bardzo dużą skłonność do segregacji na przekroju ścianki odlewu” (chyba „.....wykazują bardzo dużą skłonność.....”).
23. Str. 124 i 125: „Na podstawie badań [40, 92] oraz własnych doświadczeń zastosowany złom metalowy może mieć wpływ na wysoką zawartość azoty w kąpeli”, chyba powinno być napisane: „.....doświadczeń można wywnioskować, że zastosowany”
24. Str. 126, „....., co świadczyć o niestabilizowanych warunkach...” powinno być napisane: „..... co świadczyć może o niestabilizowany warunkach...” lub „...co świadczy o ...”

Uwagi i pytania merytoryczne:

1. Str.29: Jak autor doszedł do równania (5.5) na podstawie równania (5.3) i (5.4)?
2. Na stronie 31 jest napisane:
„Proces rozpuszczania się odtleniaczy, które są dodawane do ciekłej stali, można opisać ogólnym równaniem:

$$a. R=[R] \quad (5.6)$$

a towarzysząca temu procesowi zmiana potencjału chemicznego wyraża się równaniem jak niżej [5];

$$2. \Delta\mu_R = \Delta H_R - T \Delta S_R \quad (5.7)$$

Gdzie:

ΔH_R – ciepło rozpuszczania odtleniacza w ciekłej stali,

ΔS_R – entropia rozpuszczania odtleniacza w ciekłej stali

R – stała gazowa

Proszę wytłumaczyć jaki związek ma stała gazowa R z równaniem (5.7) i (5.6).

3. Teza pracy mogła by być krótsza i ograniczona w zasadzie do 1 zdania.
4. Dlaczego w wielu wytopach nie wykonano analizy aktywności FeO w żużlu i tlenu w kąpieli metalowej przed spustem?
5. W rozdziale 9-tym traktującym o wpływie żużli syntetycznych na aktywność tlenu w ciekłej stali pierwszy fragment poświęcony jest aktywności tlenu w żużlu natomiast w opisie tabelki i wykresów pisze się o aktywności FeO. Wynika stąd, że ten fragment rozdziału powinien mieć raczej tytuł „Aktywność FeO w żużlu”. Str. 54
6. W tabelkach rozdziału 9 oraz w opisie rysunków aktywność podawana jest w % chociaż jak wynika z termodynamiki aktywność składnika w roztworze jest wielkością o wymiarze stężenia i jej wartość zmienia się od 0 do 1. Jak w takim razie zdefiniowana jest ta aktywność procentowa i dlaczego stosuje się ją zamiast tej zdefiniowanej w termodynamice roztworów? Str. 54-59.
7. Z tabeli 9 widać, że po argonowaniu aktywność FeO wzrasta lub jest taka sama jak przed argonowaniem. Jak wytłumaczyć ten fenomen i czy w związku z tym jest sens prowadzić ten proces? Str. 54.
8. Na str. 54 i 59, autor pisze o niestabilności procesu rafinacji w piecu łukowym. Co należy rozumieć pod pojęciem stabilności procesu w piecu łukowym? Kiedy proces jest niestabilny a kiedy stabilny? Czy nie można zawsze prowadzić procesu stabilnie?
9. Omawiając, na str. 55, wyniki badania aktywności FeO w żużlu po spuście i po argonowaniu (wytop 7) autor podaje, źle przeprowadzony procesu argonowania, jako przyczynę i wskazuje na konieczność przeprowadzenia głębszej analizy. Na czym miałyby polegać głębsza analiza? Co to oznacza, że „źle przeprowadzono proces argonowania”.
10. Aktywność tlenu w kąpieli metalowej podana jest w tabelach 10-14 i rysunkach 35-39 w ppm. Jak jest zatem zdefiniowana? I czy na pewno jest to aktywność? Str. 60-65.
11. Dlaczego dla żużli z wytopów 4-6 w tabelce 10 nie został przeprowadzony pomiar aktywności tlenu? Str. 60.
12. Stosując żużel UZRA KP+Al zaobserwowano najwyższe wartości aktywności tlenu uzyskane po argonowaniu. Dlaczego? Przecież Al jest doskonałym odtleniaczem?
13. Czy nie można powadzić procesu odtleniania przy pomocy aluminium tak aby jego uzysk był prawie 100%.
14. W przypadku stosowania żużla OPTIMET C dla większości wytopów obserwuje się wzrost zawartości siarki w kąpieli metalowej (Rys. 45). Jak można wyjaśnić ten efekt? Str. 72.
15. Na rysunku 50 opis osi mówi o udziale objętościowym a podpis pod rysunkiem o udziale powierzchniowym. Jak jest naprawdę?
16. Brak wyraźnego stwierdzenia czy została udowodniona teza pracy.

Osiągnięcia doktoranta:

1. Zaplanowanie i przeprowadzenie trudnych badań w toku procesu technologicznego w zakładzie przemysłowym.
2. Przeprowadzenie analizy wpływu wybranych żużli syntetycznych na zmiany stężenia tlenu, siarki oraz wtrąceń niemetalicznych w kąpeli metalicznej oraz wytypowanie tych o najlepszych właściwościach rafinacyjnych.
3. Wykonanie identyfikacji składu mineralogicznego żużli syntetycznych po procesie rafinacji oraz wskazanie różnic pomiędzy nimi a żużłem piecowym.
4. Wskazanie na ścisły związek pomiędzy czystością chemiczną i metalurgiczną ciekłej stali a właściwym prowadzeniem procesu rafinacji i procesu wytapiania w piecu łukowym oraz, że prawidłowe zaangażowanie załogi odlewni ma znaczny wpływ na stężenie siarki w odlewach.
5. Wytypowanie żużli, które pozwalają uzyskać najniższe stężenia tlenu i siarki oraz wtrąceń niemetalicznych w stali.
6. Potwierdzenie faktu, że kolejne procesy rafinacji stopniowo obniżają zawartość szkodliwych składników w stali.

Podsumowując stwierdzam, że mgr inż. Michał Sebastian Balicki przedstawił pracę doktorską, w której wykonał badania wpływu wybranych żużli syntetycznych na proces odtleniania, odsiarczania oraz morfologię i liczbę wtrąceń niemetalicznych w kąpeli metalicznej. Praca spełnia wymogi stawiane przez obowiązującą ustawę o stopniach i tytule w ustawie z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz. U. 2005 nr 164 poz.1365 ze zm. oraz Dz. U. 2011 nr 84 poz.455), w związku z powyższym wnioskuje o dopuszczenie mgr inż. Michała Sebastiana Balickiego do publicznej obrony pracy doktorskiej oraz dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 13-09-2019