

Prof. dr hab. inż. Marcin Górny
Wydział Odlewnictwa
Akademia Górniczo-Hutnicza
w Krakowie

08.11.2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Bogdana Cygana pt. „Wpływ premodyfikatorów na podwyższenie i stabilizację jakości metalurgicznej ciekłego żeliwa”

Podstawa formalna recenzji: pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej, prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej z dnia 22.09.2021 r.

1. Charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Bogdana Cygana pt. „Wpływ premodyfikatorów na podwyższenie i stabilizację jakości metalurgicznej ciekłego żeliwa” została opracowana w formie monografii na Politechnice Śląskiej w 2021 r. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Jan Jezierski, prof. PŚ. Praca zawiera 203 strony, w tym 162 rysunki i 74 tabele. W bibliografii autor odwołuje się do 99 pozycji literaturowych, wśród których znajduje się 25 pozycji w języku polskim. Warto podkreślić, że Doktorant dokonał przeglądu literatury poczynając od prac o znaczeniu fundamentalnym dla procesów krystalizacji i kształtowania struktury żeliwa sferoidalnego, śledząc ją aż do roku wydania monografii, tj. 2021. Na zasadniczą część pracy składają się: wprowadzenie, krystalizacja żeliwa, zagadnienie premodyfikacji, analiza termiczna, koncepcja pracy doktorskiej, tezy i cel pracy, metodyka i charakterystyka badanego materiału, wyniki badań własnych, kierunki dalszych badań, podsumowanie, wnioski końcowe, spis literatury, streszczenie w j. polskim oraz angielskim.

2. Uwagi dotyczące tematyki, tezy i celu pracy

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej koncentruje się na analizie wpływu zabiegu premodyfikowania na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne żeliwa sferoidalnego o zróżnicowanym składzie chemicznym. Podjęta problematyka ma duże znaczenie zarówno poznawcze, jak i użyteczne.

Dane literaturowe z zakresu dodatków zwanych premodyfikatorami w żelwie sferoidalnym są ograniczone, stąd dobór tematyki badawczej jest w pełni uzasadniony. Doktorant jasno zdefiniował tezę, cel i zakres pracy. Dwie tezy w brzmieniu:

a) „Premodyfikacja wpływa znacząco na podniesienie i stabilizację jakości metalurgicznej żeliwa sferoidalnego, rozumianej jako wzrost liczby wydzieleni grafitu sferoidalnego, populacji mikrowtrąceń oraz stopnia sferoidyzacji a jej efekty można ocenić poprzez wzrost i stabilizację niektórych parametrów analizy termicznej”,

b) „O powodzeniu zabiegu premodyfikacji decyduje dobór właściwego dla warunków danej odlewni premodyfikatora oraz optymalnego momentu jego dodania do ciekłego żeliwa dla uniknięcia zaniku jej efektu”.

zostały przedstawione na stronie 79 monografii. Teza pierwsza odnosi się do tzw. jakości metalurgicznej ciekłego metalu, która w pracy oceniana jest poprzez parametry ilościowe cech mikrostruktury żeliwa sferoidalnego, a także wskaźniki wyznaczone na podstawie analizy termicznej. Druga teza odnosi się do stanu fizykochemicznego, który poprzez wprowadzenie premodyfikatorów może się zmieniać na skutek reakcji chemicznych i oddziaływania ciekłego metalu z otoczeniem (np. z atmosferą pieca czy wyłożeniem tygła). Tezy pracy są oryginalne i poprawnie sformułowane. Aby udowodnić postawione tezy Doktorant przedstawił cele badań (naukowy oraz użyteczny), które w założeniu mają wpływ na jakość produkcji w Odlewni Teksid Iron Poland w Skoczowie. Stwierdzam, że cele pracy zostały jasno sprecyzowane, a techniki doświadczalne wytypowane do realizacji dobrane w sposób prawidłowy.

Doktorant ma świadomość istotnego wpływu zabiegów premodyfikacji oraz modyfikacji na końcową jakość otrzymywanych odlewów i stabilność produkcji.

Optymalizacja zabiegów sferoidyzacji i modyfikacji grafityzującej od wielu lat stanowi przedmiot licznych badań teoretycznych i doświadczalnych. Dogłębne poznanie procesu kształtowania struktury ze szczególnym uwzględnieniem zabiegu przygotowania odpowiedniego stanu ciekłego metalu jest nieodzowne dla świadomego kierowania kombinacją wysokich właściwości wytrzymałościowych i użytkowych, mających wpływ na jednorodność struktury i brak wad odlewniczych.

Tematyka recenzowanej rozprawy dotyczy ważnego i ciągle aktualnego zagadnienia kontroli jakości metalurgicznej ciekłego metalu przeznaczonego do produkcji żeliwa sferoidalnego i jej wpływu na kompleks optymalnych właściwości wytrzymałościowych i użytkowych.

3. Ocena formalna pracy

Układ recenzowanej pracy jest typowy dla rozprawy doktorskiej i obejmuje dwie części. Pierwsza z nich zawiera przegląd literatury związany z podjętym tematem pracy, druga zaś to przedstawienie własnych badań doświadczalnych na przykładzie odmiennych gatunków żeliwa sferoidalnego, otrzymanych różnymi technologiami. Obie części rozprawy uzupełnione zostały wnioskami oraz spisem literatury. Spis treści jest bardzo rozbudowany. Zawiera zwroty potoczne (nienaukowe), również w j. angielskim oraz trudne do zrozumienia oznaczenia prób.

Wprowadzenie do rozprawy doktorskiej dobrze zaznajamia czytelnika z wysokojakościowym żeliwem sferoidalnym, materiałem o dobrych właściwościach mechanicznych i użytkowych o względnie niskim koszcie otrzymywania.

W rozdziałach 2–4 Doktorant przedstawił podstawy krystalizacji związane z żeliwem sferoidalnym. Część tę oceniam wysoko ze względu na bardzo dobrą analizę literatury związanej z zarodkowaniem i wzrostem grafitu oraz wpływem różnych czynników technologicznych na kształtowanie struktury i właściwości odlewów z żeliwa sferoidalnego. Rozdział piąty to wprowadzenie do zagadnienia premodyfikacji, a rozdział dziewiąty związany jest ze znanymi komercyjnymi premodyfikatorami. Doktorant w rozdziałach 6 i 7 bardzo szczegółowo przedstawia zagadnienie analizy termicznej. Jasno i precyzyjnie podaje charakterystyczne parametry wynikające z krzywej stygnięcia i jej pierwszej pochodnej. Wprowadza też czytelnika do komercyjnych systemów kontroli ciekłego metalu za pomocą analizy termicznej.

W kolejnym punkcie przedstawiona została koncepcja części badawczej ze szczególnym uwzględnieniem opisu jakości metalurgicznej ciekłego metalu. Autor nawiązuje do specyfiki produkcji motoryzacyjnej oraz do posiadanych systemów analizy termicznej zakładu Teksid w Skoczowie. Jest to bardzo dobre wprowadzenie do części badawczej, poprzedzonej rozdziałami 10 oraz 11, w których podano tezy oraz cele pracy.

Uwagi szczegółowe i pytania do kandydata do stopnia doktora związane z przeglądem literatury oraz badaniami własnymi zamieszczono w kolejnym punkcie recenzji.

Druga część monografii, która obejmuje badania własne Doktoranta, jest ukierunkowana na udowodnienie postawionych tez. Obejmuje ona zasadniczo pięć rozdziałów (12–16), w których Autor przedstawia metodykę badań, stanowiska badawcze, wyniki badań: analizy termicznej, struktury oraz właściwości mechanicznych. Doktorant przedstawił również wyniki badań z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej dla wybranego gatunku żeliwa na odlewy wsporników oznaczonych jako UKL. Omówił ważne z punktu widzenia celów pracy udziały oraz gęstości powierzchniowe mikrocząstek, tj. tlenków, siarczków, azotków oraz węglików w badanej mikrostrukturze, a także rodzaj i skład azotka oraz zarodkującego na nim węglika tytanu, niobu oraz cyrkonu. Rozdział jest niewątpliwie bardzo wartościowy z naukowego punktu widzenia. Część tę kończą wnioski poprzedzone podsumowaniem badań własnych oraz zarysem dalszych kierunków badań.

W zakresie badań doświadczalnych Doktorant przedstawił szeroką dokumentację wyników, które ujęto w postaci krzywych stygnięcia, mikrostruktur oraz badań mechanicznych wybranych odlewów. Doktorant przeprowadził bardzo wiele prób eksperymentalnych związanych z różnymi wariantami dozowania premodyfikatorów. Dobrze obrazuje złożoność podjętych badań tabela 50 na stronie 138. Zasługuje to niewątpliwie na uznanie, tym bardziej, że wykazano bardzo pozytywny wpływ zastosowania premodyfikatorów na końcowe właściwości mechaniczne odlewów testowych wyprodukowanych w warunkach przemysłowych zakładu Teksid w Skoczowie. Przedstawione bardzo liczne wyniki badań, niekiedy nasuwają pewne wątpliwości, o których napisano w części uwag szczegółowych.

W rozdziale 16 Autor przedstawił podsumowanie wyników badań własnych oraz sformułował poprawne wnioski. Doktorant podał swoje najważniejsze osiągnięcie naukowe, tj. zarodkowanie węgliko-azotka zawierającego Ti, Zr i Nb na złożonym azotku ($\text{AlMg}_{2,5}\text{Si}_{2,5}\text{N}_6$). Dane literaturowe związane z zarodkowaniem grafitu wskazują na występowanie węgliko-azotków

Ti i Zr na azotkach zawierających Al, Mg oraz Si. Ogólnie można stwierdzić, że przedstawiona analiza wyników badań jako całość i sformułowane na jej podstawie wnioski są poprawne, a cel jaki postawił sobie Autor został osiągnięty.

4. Uwagi szczegółowe

Przy analizie rozprawy nasuwają się następujące uwagi dotyczące poprawności pewnych sformułowań, koniecznych wyjaśnień, nieścisłości tekstu lub błędów.

- 1) Wątpliwości budzi stwierdzenie, że „igły ferrytu” zawierają taką samą zawartość węgla, co wyjściowy austenit (s. 11).
- 2) „W żeliwie szarym, z uwagi na znaczną zawartość krzemu, cementyt na ogół nie występuje i osnowa składa się z ferrytu bainitycznego i wysokowęglowego austenitu (szczątkowego) [5].” (s. 12) Powyższe zdanie wymaga wyjaśnienia.
- 3) W pracy występują rysunki bez opisu symboli (np. rys. 7, 8)
- 4) Błędnie podano źródło cytowania. Dotyczy to np. rys. 6 i 10.
- 5) W rozprawie występują różne nazwy odnoszące się do tego samego, np. zarodek-rdzeń, powłoka-podkładka.
- 6) W pracy występują stwierdzenia „potencjał zarodkowania ciekłego żeliwa”, „potencjał zarodkowania ciekłego stopu”. Do czego odnosi się ten potencjał? Czy można go odnieść np. do dendrytów austenitu?
- 7) Autor przywołując definicję premodyfikacji stwierdza, że jej celem jest poprawa końcowych właściwości żeliwa (s. 33). Jest to zbyt daleko idące uproszczenie, gdyż np. dodatki stopowe jak Cu i Ni też poprawiają właściwości mechaniczne, ale nie zalicza się ich do premodyfikatorów ani do modyfikatorów.
- 8) „Layout wydziałów produkcyjnych” (s. 43). Sugeruję stosować polską nazwę.
- 9) Wątpliwości budzi zdanie: „TElow oznacza początek wydzielania się grafitu” (s. 43).
- 10) „GRF1 – współczynnik grafitu 1, °C. $GRF1 = f(\text{eutectic precipitation of graphite})$ ” (s. 47). Praca jest pisana po polsku, zatem użycie objaśnień po angielsku winno być poprzedzone odpowiednim skrótem „ang.”

- 11) „GRF 2 – współczynnik grafitu 2, sec. definiowany jako odwrotność przewodności cieplnej” (s. 48). Skoro GRF 2 jest wyrażany w [s], to czy jest odwrotnością przewodności cieplnej?
- 12) Błędny podpis rys. 45 i rys. 48, błędne cytowanie rys. 45.
- 13) Wzór 7.1 nie odpowiada graficznej interpretacji pokazanej na rys. 51.
- 14) Sformułowanie „Skłonność do zarodkowania żeliwa bazowego” (s. 56) jest nieprecyzyjne. Winno raczej brzmieć „Skłonność do zarodkowania grafitu w żeliwie bazowym”.
- 15) Zdania „Z tego powodu nie możemy zapomnieć o porównywaniu zawsze tego samego (w zakresie składu chemicznego) stopu. Biorąc pod uwagę różne wartości NPI dla żeliwa szarego i sferoidalnego bierzemy pod uwagę zupełnie inny skład chemiczny, a to oznacza błędne podejście.” oraz „Reasumując, w części badawczej przyjęto do badań żeliwa o wąskim zakresie dla poszczególnych pierwiastków, zwłaszcza tych, które mogą mieć znaczący wpływ na uzyskane temperatury na krzywej stygnięcia” (s. 61, 62). są dużym skrótem myślowym i przez to niezrozumiałe.
- 16) Nie wiadomo czy krzywe stygnięcia dotyczą żeliwa szarego, czy sferoidalnego (s. 76, rys. 66 i 67).
- 17) Doktorant przedstawia zdjęcia zalanych kubków do analizy termicznej o innej geometrii niż to przedstawiono na rys. 52/str.56 (s. 83).
- 18) Zwrot „3% roztwór nitalu” (s. 85) jest niepoprawny.
- 19) Rys. 76 przedstawia symulację stygnięcia jak podano w opisie. Brak wyników do tej symulacji oraz opisu rysunku.
- 20) Brak opisu osi rys. 79. Tytuł rysunku niejasny.
- 21) Dlaczego użyto różnych dawek premodyfikatora (s. 92)? Czy można zatem porównywać ich skuteczność? Czy różne dawki nie wpływają na np. występowanie grafitu pierwotnego?
- 22) Zdjęcia mikrostruktur w części doświadczalnej nie posiadają skali.
- 23) W tabelach 18 i 25 podano skład chemiczny żeliwa. Zawartość krzemu przed oraz po dodaniu premodyfikatora jest prawie identyczna. Jak to wyjaśnić biorąc pod uwagę, że wprowadzono premodyfikator zawierający znaczną zawartość krzemu.

- 24) W tabelach 23 oraz 24 podano, że badane żeliwo posiadało osnowę perlityczną. Przeczą temu zdjęcia na rys. 91 oraz 92.
- 25) Podano, że „W odniesieniu do parametrów analizy termicznej uzyskano pewną poprawę, uzyskano nieco wyższe wartości dla NPI (około 3%) i TElow (około 1°C), a także niższą o 25% wartość rekalescencji R” (s. 107). Jaka jest dokładność pomiaru temperatury oraz stopnia sferoidyzacji?
- 26) Wbrew opisowi nie pokazano osnowy metalowej na rys. 95.
- 27) W podpisie rysunku 96 podano, że występuje grafit typu „chunky”. Na zdjęciach mikrostruktur pokazano jednak inny typ grafitu.
- 28) Opis osi na rys. 98 powinien być w j. polskim.
- 29) W tabeli 35 podano skład chemiczny żeliwa bazowego. Nie podano jednak składu końcowego.
- 30) Dlaczego nie zastosowano analizy statystycznej zmiany parametrów uzyskanych z analizy termicznej. Wówczas analiza wpływu zmiennych parametrów wytopów np. w wyniku wprowadzenia premodyfikatorów wskazałaby istotność zmian wskaźników parametrów z analizy termicznej.
- 31) W tekście pracy Doktorant przywołuje informacje o przeprowadzonych 10 wytopach (s. 120). W tabeli pokazano wyniki z 8 prób. Czy dwa pozostałe wytopy dały odmienne wyniki? Co było podstawą ich nieuwzględniania w pracy?
- 32) W tabeli 39 oraz w innych, w których znajdują się wartości wybranych właściwości np. R_m , $R_{p0,2}$ oraz A_5 podano trzy wartości dla próbki typu Y2 oraz trzy wartości dla próbki typu Y1. Czy te wartości dotyczą tylko jednego wytopu? Jeśli tak, to czy są one reprezentatywne dla wszystkich dziesięciu wytopów? Dysponując wynikami, dlaczego nie przedstawiono wartości średnich z odpowiednimi odchyleniami standardowymi? Z tabel, np. 40, 41, 48 wynika, że klasa wielkości grafitu nie zależy od grubości ścianki odlewu. Jak to wyjaśnić? Dlaczego nie określono udziału ferrytu? Podano tylko oznaczenie P-F (np. w tabeli 48).
- 33) „Warto również zauważyć, że dla próbki bez premodyfikatora widoczne są gałęzie dendrytów w osnowie (rys. 110)”. Proszę o wskazanie tych gałęzi dendrytów.
- 34) Co przedstawia rys. 112? Opis niejasny.
- 35) Zdjęcia na rysunkach są bez podpisu (s. 130, 131).

- 36) Brak informacji o miejscu w skali mikro skąd pobrano próbkę do badań TEM (s. 132).
- 37) „obróbka wytopu”, „historia temperatury”, „sferoidalność otrzymanych stopów” – określenia niejasne (s. 135, 136, 137).
- 38) Czy Foundrysil zawiera 67%Si?
- 39) W części doświadczalnej nie podano ilości dozowanych sferoidyzatorów oraz modyfikatorów (np. w rozdziale 14.4.1).
- 40) „Ocenę wykonano za pomocą optycznej spektroskopii emisyjnej (OES) i technik spalania pierwiastków C, S, O i N. Wyniki przedstawiono w tabeli 53” (s. 139). Czy spalamy O lub N?
- 41) W tabeli 53 podano skład chemiczny badanego żeliwa. Czy zwiększona zawartość Zn w próbkach No-P oraz LC-P miała wpływ na uzyskane wyniki?
- 42) W rozdziale 14.5.4 podano wyniki liczby cząstek (tlenków, siarczków itd.). Jaka powierzchnia została zbadana? Jak wybrano miejsca analizy?
- 43) „Mapa dla C i N (rys. 124) pokazuje odpowiednio fazy węgliku i azotku. Mapa dla C pokazuje również fazę perlitu w osnowie żelaza.” Określenie „osnowa żelaza” budzi zastrzeżenia. Na stronie 129 podano, że badaniom poddano żeliwo o osnowie ferrytycznej. Skąd zatem perlit?
- 44) Na stronie 149 podano parametry sieci, fazy $AlMg_{2,5}Si_{2,5}N_6$. Czy parametry te zostały wyznaczone czy dane te zaczerpnięto z literatury?
- 45) Doktorant w podpisie rys. 130 podaje, że „wydaje się”, że premodyfikacja zwiększyła populację tego typu mikrocząstek. Czy są na to jakieś dowody?
- 46) „Rozkład wielkości cząstek grafitu w funkcji feret bez odcięcia sferoidalności” (s. 154). Opis niejasny.
- 47) „Krągłość” – określenie raczej nieużywane w metalografii (s. 154).
- 48) Wzór 14.1 nie posiada opisu symboli.
- 49) W tabelach 60 oraz 61 podano, że osnowa żeliwa jest perlityczna. Zdjęcia na rys. 139 wskazują, że obok perlitu występuje również ferryt. Podobnie w tabelach 73 i 74 podano, że osnowa jest ferrytyczna. Mikrostruktury na rys. 168 wskazują na obecność również perlitu.
- 50) „Można wnioskować, bazując na wynikach otrzymanych z badań dotyczących wsporników UKL zawartych w dziale dotyczącym badań tych wsporników (badania

EDS, mikroskop elektronowy), że większa liczba wydzieleni grafitu jest związana z większą liczbą mikrowtrąceń, które stanowią podkładki do zarodkowania grafitu” (s. 169). Czy można wnioskować o wpływie mikrocząstek, które nie były zlokalizowane w cząstkach grafitu na ich liczbę?

- 51) „Przykładowe równanie wprowadzone do systemu ATAS” (s. 170). Brak takiego równania.
- 52) Doktorant nadużywa sformułowań potocznych typu „żeliwo martwe”, „żeliwo wyjąłowione”, „żeliwo poniedziałkowe”.
- 53) Bibliografia jest niejednolita i niekompletna (pod względem numerów stron, braku niektórych tytułów cytowanych prac, wydawnictw, dat publikacji i numerów stron).
- 54) „Wykonane w zakresie doktoratu badania przy użyciu zaawansowanych technik AMICS, EELS, SEM, EDS wykazały, że prawdopodobnie odkryto nowy mechanizm zarodkowania grafitu w żeliwie sferoidalnym, opisując kombinację zarodkowania węgliku (Ti,Zr,Nb) na azotku (Al,Mg,Si)” (s.201). W pracy nie ma informacji o zarodkowaniu grafitu na wspomnianych cząstkach. Jest tylko informacja i badania związane z węglikiem (Ti,Zr,Nb) na azotku zlokalizowanym w osnowie metalowej.

5. Opinia końcowa

Mimo przedstawionych powyżej uwag krytycznych, uważam, że przyjęte tezy rozprawy zostały udowodnione, a wyznaczone cele pracy zostały konsekwentnie zrealizowane. Rozprawa doktorska charakteryzuje się celowo dobraną i bardzo ważną, zwłaszcza do zastosowań w praktyce, tematyką. Istotnie poszerza wiedzę z zakresu skuteczności stosowania premodyfikatorów na przebieg krzywych stygnięcia, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne żeliwa sferoidalnego różnych gatunków otrzymanych w technologii sferoidyzacji w kadzi (ang. Sandwich) oraz sferoidyzacji w formie (ang. Inmould).

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Bogdana Cygana „Wpływ premodyfikatorów na podwyższenie i stabilizację jakości metalurgicznej ciekłego żeliwa”, napisana pod opieką promotorską dr. hab. inż. Jana Jezierskiego, prof. PŚ, spełnia wymagania w dyscyplinie inżynieria materiałowa w ustawie o stopniach i tytule naukowym i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie Kandydata do publicznej obrony.

