

Kraków, 10.09.2024 r.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Cwolek pt.
„Technologiczne aspekty wytwarzania i przetwarzania
nowych ekologicznych stopów armaturowych”**

Promotor rozprawy dr hab. inż. Magdalena Barbara Jabłońska

Promotor Pomocniczy dr inż. Jacek Borowski

Podstawą formalną opracowania opinii jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej Prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej o wykonanie oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Cwolek, na podstawie uchwały 62/2024; pismo z dnia 9 lipca 2024 (RDIMa.512.4.2024 RM).

Podstawę prawną stanowi Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595, art. 13.1 z późn. zm.) oraz Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 3 lipca 2018 r. (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669).



1. Uzasadnienie wyboru tematu rozprawy doktorskiej

Mosiądze obecnie są najbardziej popularnymi tworzywami wśród stopów miedzi, stosowanymi we wszystkich gałęziach przemysłu jako tworzywo odlewnicze i materiał przerabiany plastycznie. Na armaturę wodną wciąż znajdują zastosowanie mosiądze ołowiowe, kwestionowane ze względu na szkodliwe oddziaływanie związków ołowiu.

Problematyka opracowania ekologicznych stopów armaturowych jest od lat rozpatrywanym i wciąż aktualnym problemem, którego próby rozwiązania prowadzą ośrodki naukowe w kraju i za granicą. Wyniki tych badań mają na celu potwierdzenie, że nowe stopy ekologiczne mogą zastąpić tradycyjne stopy w zastosowaniach sanitarnych, zmniejszając negatywny wpływ ołowiu na środowisko i zdrowie publiczne. Dlatego też dąży się do opracowania innych bezołowiowych stopów armaturowych jak np. mosiądzów z dodatkiem bizmutu, mosiądzów krzemowych lub nawet brązów cynowo-cynkowych.

Jest to zgodne z rosnącą świadomością producentów armatury, dążeniem światowych organizacji zdrowotnych oraz aktami prawnymi jak Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Światowe organizacje (4MS) zachęcają do ograniczania udziału Pb i Ni w stopach układu Cu-Zn, stosowanych w instalacjach wody pitnej. Regulacje prawne UE, w tym Drinking Water Directive 2020/2184/EU w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, dążą do wprowadzenia określonych wymagań dla materiałów mających kontakt z wodą, dla ochrony zdrowia ludzkiego przed niekorzystnymi skutkami jakiegokolwiek zanieczyszczenia wody. Dla osiągnięcia celu ograniczenia, bądź wyeliminowania, mosiądzu ołowiowego z infrastruktury, konieczne jest poszerzenie wiedzy na temat bezołowiowych stopów CuZn, poprzez publikacje prac naukowych i popularyzację badań z tego zakresu, a także przygotowanie gotowych ekologicznych i ekonomicznych, a także technicznych rozwiązań dla przedsiębiorców sektora odlewniczego i przeróbki plastycznej zaangażowanych w produkcję armatury.

Badania Pani mgr inż. Beaty Cwolek, zgodne z wymaganiami w zakresie wydajności produkcji oraz warunkami w zakresie ochrony środowiska, podkreślają też znaczenie doboru materiałów w zrównoważonym rozwoju.

Z przedstawionych względów uważam, że dokonany przez Panią mgr inż. Beatę Cwolek wybór problematyki badawczej i tematu rozprawy doktorskiej jest w pełni uzasadniony, z perspektywy zarówno poznawczej, jak i aplikacyjnej.

2. Ogólna charakterystyka i ocena formalna pracy

Recenzowana rozprawa obejmuje 118 stron, składa się z części teoretycznej (Wprowadzenie oraz 1. Przegląd piśmiennictwa), obejmującej 31 stron oraz części badawczo-eksperymentalnej (2. Badania własne; 3. Wyniki badań własnych; 4. Podsumowanie i wnioski) obejmującej razem 69 stron. Część teoretyczna stanowi zatem 26,3% całości rozprawy, natomiast część empiryczna 58,5%. Układ pracy jest prawidłowy, co więcej starannie przemyślany i ujęty w 47 wyodrębnionych rozdziałów, z których każdy następny jest logiczną kontynuacją poprzedniego. Proporcje poszczególnych części pracy są adekwatne.

Praca została opatrzona obszernym wstępem, wprowadzającym czytelnika w tematykę pracy. Badania po właściwie przeprowadzonej dyskusji naukowej zostały zakończone logicznymi i trafnymi wnioskami, które zawierają odpowiedź na sformułowany problem badawczy. Niezbędnym uzupełnieniem pracy jest Bibliografia, obejmująca 123 cytowane w tekście pozycje źródłowe, stanowiące kompendium wiedzy w rozpatrywanym zakresie. Zawarto w niej zarówno prace monograficzne, artykuły naukowe, jak i akty prawne, normy i patenty oraz prace niepublikowane. Należy podkreślić, iż walor pracy ponoszą ilustracje w ilości 47 obrazów mikroskopowych, wykresów i rysunków, zebranych w Spisie rysunków, a czytelności dodają tabele w ilości 29, zebrane w Spisie tabel. Praca zawiera również streszczenie w języku polskim i angielskim. Wszystkie elementy pracy niezbicie dowodzą opanowania przez Doktorantkę warsztatu naukowego badacza. Od strony formalnej praca zatem nie budzi zastrzeżeń.

3. Ogólna merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tytuł pracy jest adekwatny z wyznaczonym celem i treścią rozprawy doktorskiej.

We wprowadzeniu do rozprawy Autorka bardzo dobrze uzasadniła celowość podjęcia oraz ukierunkowania zaplanowanych badań. Zwróciła uwagę na złożoność problemu, wynikającą z rozbieżności pomiędzy powszechnością stosowania mosiądzów ołowiowych na elementy armaturowe w sieci wodociągowej z jednej strony, a wynikami badań wskazujących na opracowane zamienniki w postaci

mosiądzów ekologicznych i działaniami legislacyjnymi Unii Europejskiej z drugiej strony. Słusznie stwierdziła, że dotychczas stosowane mosiądze ołowiowe są jednym ze źródeł wprowadzonego do wody ołowiu, występującego także w postaci par i pyłów, które w trakcie procesu dostają się do atmosfery, natomiast w postaci odpadów są obecne na składowiskach mogąc przenikać do gleby. W konkluzji Autorka trafnie zauważyła, iż stopy niskoołowiowe są obiecującym materiałem pod kątem dalszych badań z docelowym przeznaczeniem ich na elementy armatury. Wniosek ten jest istotny do sformułowania założeń pracy, którym jest określenie optymalnego doboru składników stopowych w celu opracowania ekologicznego mosiądzu armaturowego, będącego praktycznym zamiennikiem mosiądzów ołowiowych. Podjęty problem jest wieloaspektowy, gdyż od nowego stopu wymagane są dobre właściwości użytkowe jak odporność na korozję, lejność, ale również podatność do kucia i skrawalność. Ponadto, jak zauważa Doktorantka, opracowanie nowych stopów musi uwzględniać aspekty produkcyjno-handlowe, prawne i ekonomiczne. Rozumowanie to doprowadziło do strategii wytypowania do badań trzech stopów układu Cu-Zn, zawierających poniżej 1,2% Pb oraz celowo wprowadzone dodatki: Al, Ni, Sn, Fe oraz w jednym przypadku As. Ten ważny rozdział cechuje się przejrzystością i logiką wywodu.

Przeгляд literatury oparty o różnorodne aktualne publikacje stanowi podstawę do podjęcia badań, określając równocześnie zakres zainteresowań badawczych Doktorantki. W rozdziale pierwszym zatytułowanym „Przeгляд piśmiennictwa” Autorka zawarła informacje na temat „Mosiądzów dwuskładnikowych i ołowiowych”, omawiając kolejno układ równowagi stopów Cu-Zn, strukturę tych stopów oraz wpływ zawartości cynku na plastyczność stopu. Zwróciła również uwagę na ołów jako dodatek stopowy trudny do zastąpienia, mający znaczenie dla obniżenia temperatury topnienia, poprawy lejności, skrawalności i właściwości ślizgowych. Autorka wskazała również normy, mające zastosowania dla określania ilości dopuszczalnych zanieczyszczeń w mosiądżach. Dużo uwagi poświęciła dotychczas stosowanym mosiądżom w powszechnej praktyce przemysłowej, mając na uwadze głównie mosiądze do kucia, konkludując ponownie konieczność zastąpienia dotychczas stosowanych stopów z ołowiem, tworzywem o porównywalnych właściwościach, lecz innym składzie.

Bardzo istotny z punktu widzenia zasadności rozprawy doktorskiej jest rozdział „1.2. Przebieg legislacji w zakresie wyeliminowania ołowiu ze stopów miedzi”, w którym Autorka przytacza szereg ważnych dokumentów, które wnikliwie analizuje, w tym m.in. mającą znaczenie historyczne, pierwszą wspólną dyrektywę Rady Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej w sprawie wody

pitnej z 1980. Zwraca uwagę, iż ciekawą inicjatywą było powołanie grupy 4 Member State Common Approach (4MSCA) czterech państw członkowskich (Niemiec, Francji, Holandii i Wielkiej Brytanii), które współpracują w zakresie harmonizacji wymagań, dotyczących przydatności produktów mających kontakt z wodą pitną. Autorka cytuje w pracy ważny dokument "Acceptance of metallic materials used for products in contact with drinking water – 4MS Common Approach", będący podstawą dopuszczalności na terenie UE materiałów będących w kontakcie z wodą pitną. Podając na łamach pracy kolejne zalecenia i liczne dokumenty, zwraca uwagę na najnowsze aktualizacje materiałów dopuszczonych do kontaktu z wodą pitną z 29 stycznia 2024 roku i trzyletni okres, który należy wykorzystać jako przygotowanie przemysłu metalowego do nowych uwarunkowań.

Logiczną kontynuacją tej myśli jest rozwinięcie w postaci rozdziału „1.3. Determinanty poszukiwania zamienników mosiądzów ołowiovych”, w którym Doktorantka podaje stan badań nad stopami o ograniczonej zawartości ołowiu, prowadzonymi w kraju i na Świecie. Przytacza rozwiązania stosowane w USA, Japonii oraz w krajach 4MS i na Słowacji. Podkreśla również badania w tym kierunku prowadzone na Politechnice Śląskiej. W tym rozdziale Autorka wskazuje również warunki dopuszczenia materiału do kontaktu z wodą pitną pod kątem spełnienia wymagań Dyrektywy UE 2020/2184, w tym wybrane wymagania dotyczące zawartości metali w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. O dobrej orientacji Autorki w aktualnej ofercie i tendencjach rozwojowych producentów mosiądzów świadczy fakt znajomości rozwiązań proponowanych przez światowe i krajowe firmy zebranych w obszernej tabeli.

W następstwie omówienia stosowanych aktualnie stopów, Autorka w sposób konsekwentny i logiczny, przechodzi do omówienia „Technologii wytwarzania elementów armatury wodnej” w rozdziale 1.4. Szczegółowo przedstawiła problematykę topienia i odlewania mosiądzów oraz przeróbki plastycznej mosiądzów, dokonując analizy procesu i zwracając uwagę na wpływ podstawowych parametrów na jakość wyrobu. Wnikliwie przeanalizowała przy tym własności technologiczne mosiądzów wieloskładnikowych jak lejność, a także korozyjnych jak odporność na odcynkowanie. Zauważyła równocześnie, iż przy licznych badaniach dotyczących opracowania zamienników w grupie odlewniczych stopów bezołowiovych, brak jest prac (poza jednym wyjątkiem) w zakresie przeróbki plastycznej ekologicznych stopów armaturowych. Brakuje też całościowych opracowań obejmujących złożoną problematykę od doboru składu chemicznego po wyrób końcowy spełniający odpowiednie wymagania.

Lukę tę wypełnia znakomicie recenzowana praca. Biorąc pod uwagę powyższe, przy uwzględnieniu wcześniejszych aspektów prawnych, a przede wszystkim ekologicznych, w opinii recenzenta celowym było podjęcie prac w kierunku opracowania założeń technologicznych dla wskazania nowych ekologicznych zamienników mosiądzów ołowiowych i wytwarzania z nich elementów armatury wodnej.

Przedstawione w teoretycznej części rozprawy rozważania Autorki stanowiły logiczną podstawę do określenia celu i sformułowania tezy pracy.

Autorka przyjęła (Rozdział 2.1. Założenia, teza i cel pracy), że *"Głównym celem pracy doktorskiej jest zastąpienie dotychczas stosowanych na elementy armatury wody pitnej, stopów miedzi o wysokiej zawartości ołowiu, nowymi mosiądzami niskoołowiowymi spełniającymi wymagania Dyrektywy 2020/2184 [1] i 4MSCCL [32]. Nowe ekologiczne mosiądze muszą charakteryzować się dobrymi własnościami odlewniczymi (lejność), podatnością do kształtowania plastycznego na gorąco oraz dobrymi własnościami użytkowymi (skrawalność i odporność korozyjna)".*

Na podstawie wnikliwej i rzetelnej analizy stanu wiedzy i dotychczasowych badań Tezę rozprawy sformułowała następująco:

"Obniżenie zawartości ołowiu w nowoopracowanych armaturowych ekologicznych stopach miedzi do maksymalnej granicy 1,2 % przy odpowiednim doborze składu chemicznego w tym pierwiastków poprawiających lejność, skrawalność i podatność do przeróbki plastycznej na gorąco, a także odpowiednie dobranie parametrów procesu kucia na gorąco takich jak: proces przygotowania wstępniaka oraz temperatura kucia pozwolą na uzyskanie odkuwek (korpusów wodomierzy oraz korków) o zestawie właściwości odpowiadających dotychczas stosowanym wysokoołowiowym stopom armaturowym."

Teza rozprawy została sformułowana właściwie i dobrze określa zamierzenia Autorki wynikające z tytułu rozprawy, a także jest zbieżna z określonym w niej celem.

W drodze do udowodnienia tezy Autorka wyznaczyła szereg celów szczegółowych, do których należą:

1. *"wytworzenie na drodze topienia i odlewania w indukcyjnym piecu tyglowym stopów o strukturze dwufazowej o własnościach odlewniczych (lejność), podatności do przeróbki plastycznej na gorąco (wyciskanie, kucie) i skrawalności na poziomie co najmniej własności jakie posiadają*

- obecnie stosowane na elementy armatury wodnej mosiądze ołowiowe (MO59),*
- 2. wykonanie badań materiałowych wytworzonych stopów pod kątem oceny składu chemicznego, struktury oraz właściwości technologicznych z uwzględnieniem oceny skrawalności,*
 - 3. dobór parametrów procesu i przeprowadzenie wyciskania na gorąco w warunkach półprzemysłowych. Ocena jednorodności materiału po wyciskaniu pod względem składu chemicznego, mikrostruktury oraz własności mechanicznych, wstępna ocena plastyczności w próbie ściskania oraz skrawalności,*
 - 4. przeprowadzenie symulacji numerycznych procesu kucia przy założeniach: temperatura wsadu 750 °C, temperatura narzędzi 250 °C, prasa mechaniczna 200 T o wielkości skoku 175 mm i częstotliwości 110 skoków na minutę. W symulacjach uwzględniono obecność smaru i współczynnik tarcia równy 0,3,*
 - 5. wytworzenie odkuwek (korpusy wodomierzy i korków) i ocena jakości powstałych półwyrobów z uwzględnieniem oceny odporności korozyjnej w próbie odcynkowania gotowych odkuwek.”*

Autorka słusznie założyła, że powyższe cele pracy mogą być osiągnięte w oparciu o wieloetapowy program badań obejmujący trzy główne obszary: opracowanie składu chemicznego, proces topienia i odlewania oraz proces przeróbki plastycznej, realizowane zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej.

Opracowany przez Autorkę zakres badań jest szeroki i w pełni uzasadniony, a przyjęta metodyka jest właściwa. Świadczy to o dobrym przygotowaniu Doktorantki do samodzielnej pracy badawczej.

Badania eksperymentalne przeprowadziła Doktorantka w kilku etapach, zaprezentowanych szczegółowo w rozdziałach 2. Badania własne i 3. Wyniki badań własnych.

Autorka na podstawie wyników badań wstępnych oraz zgodnie z układem równowagi fazowej, przyjęła, iż założone cele szczegółowe zrealizuje w oparciu o wytypowane stopy oznaczone w pracy jako: M1, M2, M3, cechujące się strukturą dwufazową i podatnością do kucia zbliżoną do popularnego mosiądzu ołowiowego MO59, przy równoczesnej niskiej zawartości ołowiu. Zwróciła też uwagę na pierwiastki towarzyszące stopom miedzi, mogące spełniać w tym przypadku rolę modyfikatorów. W grupie tej znalazły się: cyna, żelazo, aluminium, nikiel, arsen.

Dla każdego stopu opracowała recepturę wsadową. Materiał został odlany w postaci wlewków i gąsek przy odpowiednio prowadzonym procesie topienia i odlewania z czystych składników i stopów wstępnych w warunkach Laboratorium Technologii Ciekłofazowych ŁUKASIEWICZ-IMN. Właściwie i kompleksowo przyjęła metodykę badawczą obejmując zarówno badania składu chemicznego i mikrostruktury, właściwości mechanicznych (twardość, wytrzymałość na rozciąganie) i technologicznych (lejność, skrawalność), cech powierzchni (chropowatość), odporności na korozję (odcynkowanie). Wykonano także wyciskanie na gorąco w warunkach laboratoryjnych. Uzupełnieniem badań eksperymentalnych była symulacja numeryczna procesu kucia na gorąco elementów armatury, przeprowadzona przy odpowiednio dobranych parametrach procesu. Proces kucia na gorąco przeprowadzono w warunkach półprzemysłowych na prasie mechanicznej w Fabryce Armatur Swarzędz Sp. z o.o.

Obszar badań wlewków odlewanych (Rozdział 3.1) dowiódł: zgodności otrzymanych stopów pod względem składu chemicznego ze składem założonym, poprawy lejności względem stopu referencyjnego, uzyskanych wyników twardości zgodnych z wymaganiami dla stopu referencyjnego, obrazu charakterystycznej makrostruktury wlewka bez wad i nieciągłości oraz mikrostruktury mosiądzu o strukturze dwufazowej α/β' z drobnodispersyjnymi wydzieleniami ołowiu. W badaniach osiągnięto zamierzony efekt redukcji ołowiu i jego dużej dyspersji przy zachowaniu lub nawet podniesieniu wybranych właściwości technologicznych jak lejność.

Ocena technologicznej plastyczności materiału, przeprowadzona w próbach statycznego ściskania (Rozdział 3.1.5) świadczy o znacznym umocnieniu materiału po wyciskaniu przy znacznej plastyczności dla dwóch z trzech badanych stopów. Należy zaznaczyć, że wyniki badań mikrostruktury i właściwości mechanicznych są zgodne i prowadzą do tych samych wniosków.

W rozdziale 3.1. Autorka przedstawiła wyniki badań skrawalności mosiądźców w oparciu o wygląd wiórów, które wykazały korzystny kształt zbliżony do mosiądzu referencyjnego. Tym samym potwierdziła podatność materiału na obróbkę skrawaniem.

Kolejny etap badań (Rozdział 3.2) miał na celu dobór składu chemicznego i założenia dla procesu wytwarzania prętów do kucia w skali półprzemysłowej, w oparciu o wcześniej przeprowadzone i powyżej przytoczone badania laboratoryjne. Materiałem badawczym były jak poprzednio trzy nowe stopy o założonym składzie chemicznym, z obniżoną zawartością ołowiu i dodatkiem

składników modyfikujących. Pręty o średnicy 40 mm po wyciskaniu Doktorantka zbadała pod względem składu chemicznego, obrazu mikrostruktury, właściwości mechanicznych, technologicznych oraz korozyjnych. Badania metalograficzne obserwacji mikrostruktury wykazały różnice w zależności miejsca badania (na początku, w środku i przy końcu wlewka). Zadowalające efekty jednorodności drobnoziarnistej zrekrystalizowanej mikrostruktury α i β' z widocznymi wydzieleniami Pb w całym przekroju pręta osiągnięto w obszarze środka pręta. Wyniki obserwacji mikrostruktury uzupełniono w tym przypadku pomiarem udziału objętościowego fazy β' , co dało wymierne wartości przydatne w dalszej analizie właściwości materiału. Badania twardości (HV, HBW) nowych stopów ekologicznych wykazały zgodność z odpowiednią normą dla materiału referencyjnego MO59. Badania właściwości mechanicznych (R_m , $R_{p0,2}$, A , Z) uzyskanych prętów w stanie po wyciskaniu przyniosły podobne wnioski.

Ocena skrawalności w warunkach przemysłowych pokazała kształt wiórów po toczeniu, w tym przypadku uzyskując jednak pewnie rozbieżności w porównaniu do kształtu wióra stopu referencyjnego. Wyniki te poparto badaniami chropowatości powierzchni po toczeniu, gdzie wartości parametrów R_a , R_z i R_m okazały się wyższe niż stopu referencyjnego. W konkluzji Autorka wskazała możliwość rozwiązania tego problemu poprzez dobór parametrów toczenia i dobór narzędzia skrawającego dla nowych stopów.

Próby ściskania na gorąco przeprowadziła Doktorantka w celu oceny plastyczności badanych mosiądzów ekologicznych w zakresie temperatury 625 °C – 800 °C, przy różnych prędkościach liniowych przesuwu stempla. Prace te doprowadziły do wniosków o bardzo dobrej podatności do przeróbki plastycznej na gorąco dwóch z trzech badanych stopów. Trzeci stop wykazuje ograniczoną podatność do przeróbki plastycznej, zależną od temperatury procesu. Wnioski te potwierdziły obserwacje mikrostruktury po odkształceniu w zależności od temperatury. I tak drobnoziarnistą mikrostrukturę w nowych stopach M1 i M2 po rekrytalizacji uzyskała Doktorantka przy temperaturze 725 °C, natomiast w stopie M3 w temperaturze procesu osiagającym 800 °C. Dla ostatniego ze stopów wykazała też najniższe wyniki twardości HV po spęczaniu.

Opis przebiegu i wyniki przeprowadzonych badań przedstawiła Doktorantka bardzo przejrzystie i starannie, zestawiając obrazy w tablicach i ujmując dane szczegółowe w tabelach.

Poprawność opracowanej technologii sprawdziła doktorantka w oparciu o symulację numeryczną kucia korka, modelowanego metodą MES w programie

QForm. W symulacji uwzględniono niezbędne parametry procesu. Badaniom symulacyjnym poddano wszystkie trzy nowe stopy ekologiczne oraz stop referencyjny. Analizowano m.in. sposób wypełnienia matryc w modelu MES, który był podobny dla badanych materiałów. Innym badanym czynnikiem była intensywność odkształcenia w kolejnych stadiach kucia. Symulacje pozwoliły Doktorantce na wskazanie obszarów o największym odkształceniu i zwrócić uwagę na dużą niejednorodność w rozkładzie odkształceń. W celu prognozowania możliwych pęknięć wyznaczono wartości średnie naprężenia występujące w końcowej fazie kucia. Symulacja w tym przypadku okazała się zgodna z przeprowadzonymi doświadczeniami, w których jeden z materiałów w opisanym powyżej eksperymencie kucia ulegał pęknięciu w niższych temperaturach. Zgodność symulacji z doświadczeniem świadczy również o właściwie przeprowadzonej symulacji przy odpowiednio dobranych parametrach procesu. Jako praktyczne wnioski z symulacji wskazała Doktorantka konieczność zastosowania w warunkach przemysłowych większej siły kucia dla stopu M3, niż dla pozostałych omawianych materiałów.

Dalszy etap badań (Rozdział 3.4) miał na celu ocenę odkuwek z nowych stopów eksperymentalnych i stopu referencyjnego MO59, wytworzonych w skali półprzemysłowej, w warunkach Fabryki Armatury Swarzędz Sp. z o.o. Badania przeprowadzone dla dwóch elementów korka i korpusu wodomierza w zakresie odmiennej temperatury kucia dla korpusu (750 °C, 840 °C) i korka (690 °C, 720 °C, 800 °C) wykazały wpływ temperatury na mikrostrukturę i właściwości wyrobu. W wyniku badań makroskopowych korków ujawniono pęknięcia odkuwki ze stopu M3 w niższych temperaturach. Przy wyższej temperaturze procesu (800 °C) problem ten nie wystąpił. Na pozostałym materiale Doktorantka nie stwierdziła podobnych wad powierzchniowych, co oznacza jego bardzo dobrą odkształcalność, niezależnie od temperatury procesu. W badaniach makroskopowych korpusów problem okazał się nieco bardziej złożony i wykazał pewne rozbieżności pomiędzy stopami M1 i M2 w postaci nieznacznych wad możliwych do wyeliminowania w trakcie obróbki mechanicznej (stop M1, temperatura 750 °C i 840 °C) oraz widocznych na korpusie pęknięć (stop M2, temperatura 840 °C). Trzeci z badanych stopów doświadczalnych wykazywał poważniejsze wady w postaci pęknięć, mogące mieć wpływ na eksploatację wyrobu, które ujawniły się w temperaturze kucia 750 °C. W obu ostatnich przypadkach (M2, M3) Doktorantka wykazała, iż przy temperaturze procesu 840 °C problem wad nie występował.

W badaniach mikrostrukturalnych odkuwek korka i korpusu obserwowano przekroje miejsc newralgicznych o największym odkształceniu plastycznym i duży przemieszczeniu materiału po chłodnych narzędziach. Analizę korka prowadzono przy temperaturze 800 °C. Wyniki badań Autorka porównała do stopu referencyjnego. Wykazała m.in., iż charakter mikrostruktury dwóch nowych stopów jest zbliżony, wykazujący udział ziarn fazy β' , ułożonych w kierunku płynięcia materiału, podczas gdy wydzielenia tej samej fazy β' w mosiądzu referencyjnym nie mają uprzywilejowanych kierunków. W stopie M3 udział fazy β' jest mniejszy, a jej rozmieszczenie jest nierównomierne co wpływa na niejednorodność odkształcenia i docelowo pęknięć materiału.

Do dalszej analizy właściwości materiału po przeróbce plastycznej Doktorantka wybrała odkuwkę korpusu wodomierza wykonaną ze stopu M3, dla której proces kucia przeprowadzono w temperaturze 840 °C oraz odkuwki korka z trzech badanych stopów i stopu referencyjnego po odkuciu w różnych temperaturach. Wysoką twardość, zbliżoną do stopu referencyjnego wykazała w tym badaniu dla odkuwek korka ze stopów M1 i M2, kolejno w temperaturach: 690 °C, 720 °C, 800 °C (uzyskując nawet wyższą twardość M1 niż stopu MO59). W badaniach mikrostruktury i twardości HV10 Autorka wykazała zależność właściwości odkuwek od złożoności kształtu, temperatury przeprowadzenia procesu odkształcenia oraz zróżnicowania szybkości chłodzenia danych obszarów oraz zaprezentowała wpływ temperatury kucia na materiał poziomie mikrostrukturalnym.

W badaniach mosiądzów istotnym problemem jest zjawisko odcynkowania. Analizą tej kwestii zajęła się Doktorantka w Rozdziale 3.4.3., poddając odkuwki ze stopu M3 odpowiednim próbom oceny głębokości odcynkowania. Nasunęło to wnioski, iż morfologia warstwy odcynkowanej wykazuje selektywne, lokalne odcynkowanie biegnące wzdłuż wydzieleni fazy β' , zależne od temperatury procesu kucia oraz stopnia przekucia elementu. Poprawę wrażliwości mosiądzu na odcynkowanie, zgodnie ze wskazaniem Autorki, może poprawić stopień chłodzenia lub odpowiednio dobrana obróbka cieplna odkuwki.

Układ i sekwencja następujących po sobie eksperymentów był logiczny i przemyślany. Przeprowadzone na tym etapie badania są zasadne i kompleksowe. Doprowadziły one do ważnych wniosków wynikających ze zmiany składu chemicznego stopów przeznaczonych na elementy armatury wody pitnej, spełniających wymagania Dyrektywy 2020/2185 i 4MSCCL poprzez ograniczenie udziału ołowiu w mosiądzach do 1,2%.

Dokonane przez Doktorantkę podsumowanie (Rozdział 4), opisanych szczegółowo wszystkich etapów badań, stanowi bardzo wnikliwą i rzeczową analizę mikrostruktury i właściwości materiałów w różnych warunkach realizowanych procesów (w tym parametrów odlewania i przeróbki plastycznej w warunkach półprzemysłowych i przemysłowych) oraz ich wpływu na osiągnięte wyniki badań. Efekty zaprezentowanych w rozprawie prac eksperymentalnych stanowią wartościowe źródło informacji o możliwości osiągnięcia oczekiwanej mikrostruktury i właściwości stopów układu Cu-Zn w procesach odlewania i przeróbki plastycznej, bliskich parametrom stopu referencyjnego. Niewątpliwie może to istotnie przyczynić się do znacznego ograniczenia udziału w produkcji armatury mosiądzów wysokoolowiowych i szerokiego zastosowania nowych ekologicznych stopów w praktyce przemysłowej.

Sformułowane przez mgr inż. Beatę Cwolek Wnioski Końcowe dotyczą najważniejszych osiągnięć, wynikających z przeprowadzonych badań eksperymentalnych, które pozwalają stwierdzić, że:

- „Opracowano składy chemiczne nowych ekologicznych stopów miedzi o zawartości ołowiu poniżej 1,2% dedykowanych na elementy armatury wodnej”,
- „Wytworzone stopy charakteryzowały się dwufazową mikrostrukturą (...). W przypadku stopów M1 i M2 o zawartości ok. 38-39 % cynku udział obu faz α i β' jest zbliżony i wynosi ok. 50 %. W stopie M3, w którym zawartość cynku ograniczono do ok. 34 % udział fazy β' wynosi ok. 25 %.”
- „stwierdzono (...) bardzo dobre własności odlewnicze oceniane w próbie lejności, dobrą podatność do kształtowania plastycznego na gorąco oraz dobrą podatność do obróbki wiórowej” w stanie po odlaniu i wstępnej przeróbki plastycznej,
- „stwierdzono, że głównym mechanizmem odbudowy zdefektowanej struktury w stopach M1 i M2 jest rekrytalizacja dynamiczna, natomiast w stopie M3 dynamiczne zdrowienie”,
- „obszarem newralgicznym podczas kucia jest dolna krawędź odkuwki, gdzie zachodzi wzrost średniego naprężenia rozciągającego, co w przypadku stopu M3 może skutkować pękaniem przy stosowaniu niższych temperatur kucia”,
- „dla stopów M1 i M2 kucie powinno być realizowane w zakresie temperatury od 700 do 800 °C. W tym zakresie temperatury kucia badane stopy ulegają intensywnej rekrytalizacji dynamicznej skutkującej uzyskaniem jednorodnej drobnoziarnistej dwufazowej mikrostruktury w całej objętości

odkuwek w postaci korka i korpusu wodomierza. Przekroczenie temperatury 800 °C skutkuje rozrostem ziarna, co powoduje naderwania na krawędziach odkuwek. Stop M3 zaleca się kształtować w procesie kucia na gorąco powyżej temperatury 800 °C. Z uwagi na dominację procesu zdrowienia dynamicznego nad rekrytalizacją, szczególnie w miejscach styku odkuwki z narzędziem, gdzie zachodzi lokalne obniżenie temperatury w stopie, procesy umocnienia nie są w pełni kompensowane procesami odbudowy zdefektowanej mikrostruktury. W efekcie w tych miejscach w odkuwce widoczne są pęknięcia i naderwania krawędzi”.

Słuszny jest również wniosek stwierdzający, że „zarówno własności mechaniczne jak i charakterystyki technologiczne umożliwiają produkcję w pełnym cyklu technologicznym w oparciu o istniejący park maszynowy, przy zmodyfikowanych parametrach technologicznych. Stanowić to będzie znaczące ułatwienie w przypadku wdrażania nowych materiałów do produkcji w momencie, gdy obostrzenia legislacyjne staną się obligatoryjne” oraz, iż „pełna weryfikacja parametrów technologicznych procesu kształtowania okuwek z nowo opracowanych ekologicznych stopów miedzi, wymaga przeprowadzenia prób w skali przemysłowej na dużych partiach materiału, z wykorzystaniem docelowych urządzeń produkcyjnych i technologii.”

4. Pytania i uwagi

Podkreślając, iż w mojej opinii praca napisana została na wysokim poziomie i starannie zredagowana, zwróciłam uwagę na kilka kwestii, będących raczej niedopatrzaniem, niż błędem:

- strona 24. Tabela 4. „Gatunki stopów miedzi zaakceptowane” w wierszu 13 brak Pb. Czy w tym przypadku również potrzebne jest ograniczenie Pb czy jedynie Ni?
- strona 40 dwukrotnie powtórzona literatura [74],
- strona 56 „cząstki ołowiu” w tekście i na rysunku 13 – powinno być raczej „wydzielenia ołowiu” lub „wtrącenia ołowiu”, których to zwrotów używa Doktorantka w części literaturowej. „Cząstki ołowiu” występują również we wnioskach str. 106,
- strona 56. Rysunek 13. „Mikrostruktura odlanych wlewków \varnothing 60 mm”. Proszę wskazać fazę α i β' na rysunku,

- strona 56. „homogenicznie rozłożonymi cząstkami Pb”. Literatura mówi raczej o dyspersji wydzieleni ołowiu, co zresztą cytuje Doktorantka w części teoretycznej,
- strona 57 „Badania składu fazowego” – w pracy ich nie zamieszczono – powinno być zapewne „Badania składu chemicznego w mikroobszarach”,
- Strona 57-60. Rysunki 14-16. W kolejnych punktach wykazano w mikrostrukturze obecność tlenu i węgla. Czy one faktycznie są obecne w stopie? Trudno to zweryfikować, gdyż brak jest komentarza do wyników,
- S 63. „Półprzemysłowe prób kucia” powinno być „próby kucia”,
- „Rysunek 24. Mikrostruktura próbek po spęczaniu w temperaturze 725 °C w zależności od prędkości...” – powinno być „w temperaturze 800 °C”,
- Tabela 22. „Twardość próbek po spęczaniu”. Brak komentarza do wyników
- Rysunek 28. „Intensywność odkształcenia wyznaczona w kolejnych stadiach kucia korka” - brak skali Intensywności odkształcenia (jak w rys. 27),
- Str 79 w tekście „Na Rysunek 30 30” – Powinno być na „Rysunku 30”,
- Str 91 Wyniki pomiarów zamieszczono Tabeli 26 (korek) i w Tabeli 27 (korpus wodomierza). Zapewne chodzi o Tabelę 29 (korek) i Tabelę 30 (korpus). Tabela 25 w moim odczuciu powinna mieć ciągłą numerację (teraz jest do tej samej tabeli przypisane 3 numery: Tabela 25, Tabela 26 cd. Tabela 27 cd).
- Literatura. [55] Ciura L, Cwolek B. Malec W.; Marchewka Ł., Juszczak B. PL384104 Mosiądz odlewniczy; [56] Ciura L, Cwolek B. Malec W.; Marchewka Ł., Juszczak B. Mosiądz odlewniczy – czy te pozycje literatury są tożsame?

Odnosząc się do przytoczonych i przeprowadzonych przez Panią mgr inż. Beatę Cwolek eksperymentów i badań własnych, chciałabym wskazać potrzebę rozwinięcia następujących kwestii:

- W pracy założono, iż dotychczas stosowane stopy armaturowe stanowią jedno ze źródeł wprowadzanego do wody ołowiu. Z kolei emisja par i pyłów ołowiu związana jest bezpośrednio ze stosowanym procesem topienia i odlewania mosiądzów, a także powstałych po tym procesie odpadów np. w postaci mas formierskich. Czy można w tej kwestii odnieść się do konkretnych danych, pokazujących wpływ produkcji mosiądzów ołowiowych na środowisko i zanieczyszczenie ołowiem wody pitnej?
- W toku pracy stwierdzono, iż „Jak wskazuje literatura [17, 21, 107], faza β' jest fazą o większej plastyczności niż faza α ”. Czy tak jest w istocie, a jeśli tak, to w jakich warunkach? Proszę scharakteryzować wpływ fazy β' na właściwości mosiądzów.

- Badania odporności na odcynkowanie wykonano wyłącznie na odkuwkach ze stopu M3. Można odczuć niedosyt, iż nie wykonano tych badań również dla stopów M1 i M2. Z jakiego powodu? Czy ich wyniki w stosunku do badanego stopu M3 są możliwe do przewidzenia?

5. Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowanie

Oceniana rozprawa cechuje się wysokim poziomem merytorycznym oraz bardzo dobrą znajomością problematyki w aspekcie teorii i praktyki. Przyjęty i zrealizowany plan badawczy wskazuje na duże doświadczenie Doktorantki w tym obszarze. Wraz z dyskusją i syntezą wyników dowodzi zarówno bardzo dobrej znajomości procesów technologicznych, jak i opanowania w wysokim stopniu aparatu naukowego.

Podsumowując moją opinię stwierdzam, że Doktorantka bardzo starannie i poprawnie zrealizowała obszerną pracę badawczą o dużej wartości naukowej, potencjale i rozwoju w kierunku aplikacyjnym. Dowiodła przy tym bardzo dobrego przygotowania teoretycznego, znajomości literatury przedmiotu, zdolności samodzielnego planowania i realizacji badań eksperymentalnych, znajomości metodyki badawczej oraz umiejętności właściwego wykorzystania aparatury i zaplecza technologicznego. Doktorantka wykazała również predyspozycje do opracowania, interpretacji i analizy wyników badań, wskazując na możliwości ich wykorzystania w praktyce przemysłowej.

Przedstawione przez Autorkę rozprawy tezy oraz określone cele badań zostały udowodnione i poparte uzyskanymi wynikami, które zrealizowała poprzez przedstawiony obszerny zakres pracy. Opracowała własną metodykę badań i procedury eksperymentu, co jest dowodem na umiejętność planowania i samodzielnego przeprowadzenia badań. Doktorantka dokonała rzeczowej analizy i syntezy wyników prowadząc do sformułowania logicznych wniosków. Na tej podstawie, z pełnym przekonaniem stwierdzam, iż zrealizowana praca wnosi nową wiedzę do praktyki przemysłowej i jest oryginalnym naukowym wkładem w rozwoju sektorów odlewniczego i przeróbki plastycznej.

Podkreślić należy, iż praca została przeprowadzona w warunkach laboratoryjnych, półprzemysłowych i przemysłowych w ramach Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytucie Metali Nieżelaznych oraz Fabryce Armatury Swarzędz Sp. z o.o. Ponadto na uwagę zasługuje, iż praca została zrealizowana w ramach

Projektu Programu Operacyjnego Innowacyjny Rozwój 2014-2020; POIR.04.01.02-00-0030/16 „Bezodpadowa technologia kształtowania elementów armatury wody pitnej z bezołowiowych stopów miedzi”, w konsorcjum Politechnika Poznańska (lider), IMN, INOP, Fabryka Armatury Swarzędz Sp. z o.o. w latach 2017- 2019. Wyniki badań w tym obszarze publikowała Doktorantka w postaci cytowanych w pracy artykułów naukowych, rozdziałach książkowych i opracowała w postaci patentów. Wśród nich przykładowo cytowany rozdział w monografii naukowej autorstwa Cwolek B., Müller E., Bolibrzuch B., Wierzbicki Ł., Kulasa J., Malara S., Juszczyk B., Malec W., Gałęzka J.: „Certyfikowane materiały odniesienia dla nowych gatunków stopów ekologicznych, Monografia pod redakcją prof. J. Pacyny *Prace XL Szkoły Inżynierii Materiałowej*, str. 261-266, Kraków, (2012) czy autorów Chruściński M., Szkudelski S, Borowski J, Lehmann M, Cwolek B.: „Kucie na gorąco nowych stopów miedzi o obniżonej zawartości ołowiu stosowanych w armaturze wodnej” *Obróbka Plastyczna Metali XXX* nr 1(2019); s. 35-46. Dużą wartość w obszarze rozwiązań praktycznych mają patenty: Ciura L, Cwolek B. Malec W.; Marchewka Ł., Juszczyk B. PL211363 Ekologiczny mosiądz niskoołowiowy; Ciura L, Cwolek B. Malec W.; Marchewka Ł., Juszczyk B. PL384104 Mosiądz odlewniczy.

Powyższe dane oraz przedstawiona do oceny dysertacja wskazują na długoletnie i dogłębne zaangażowanie Doktorantki w problematykę badań stopów armaturowych i technologicznych aspektów ich produkcji i obróbki. Z całą pewnością Pani mgr inż. Beata Cwolek osiągnęła efekty kształcenia przewidzianego wg Polskich Ram Kwalifikacji dla danego poziomu kształcenia.

Moje uwagi w większości dotyczą drobnych niedociągnięć i mają głównie charakter edytorski, nie umniejszający dużej wartości merytorycznej pracy. Mogą stać się jednak sugestiami do dyskusji i okazją do przedstawienia czy rozwinięcia swojego stanowiska.

Wniosek końcowy

Dokonana ocena utwierdza mnie w przekonaniu, iż przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Beaty Cwolek pt. „Technologiczne aspekty wytwarzania i przetwarzania nowych ekologicznych stopów armaturowych”, zrealizowana pod kierunkiem dr hab. inż. Magdaleny Barbary Jabłońskiej (Promotora rozprawy) i dr inż. Jacka Borowskiego (Promotora Pomocniczego) zarówno pod względem badanej problematyki jak też poziomu naukowego w pełni odpowiada wymogom stawianym rozprawom doktorskim w myśl Ustawy

z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595, art. 13.1 z późn. zm.). Doktorantka wykazała się wnikliwą znajomością problematyki, umiejętnością stawiania i realizacji celów badawczych, a także biegłością w realizacji badań i prezentacji uzyskanych wyników. Stworzyła też oryginalne rozwiązanie technologiczne w zakresie opracowania nowych stopów do odlewnictwa i przeróbki plastycznej o specjalnych wymaganiach. W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Beaty Cwolek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę podjętą tematykę, wpisującą się w nurt badań w zakresie doboru materiału zgodnego z Dyrektywą Unii Europejskiej i wspólnym stanowiskiem państw członkowskich grupy 4MS (Francji, Niemiec, Holandii i Wielkiej Brytanii), poprzez stopniowe eliminowanie z procesów gospodarczych materiałów toksycznych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju i znaczenie tych badań dla procesu opracowywania norm dla produktów mających kontakt z wodą pitną, wnoszę do Wysokiej Rady o **wyróżnienie rozprawy doktorskiej** mgr inż. Beaty Cwolek pt. „Technologiczne aspekty wytwarzania i przetwarzania nowych ekologicznych stopów armaturowych”.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'K. Klemko', with a long horizontal flourish extending to the right.