

## RECENZJA

### rozprawy doktorskiej pt. „Znaczenie strontu i tytanu w kształtowaniu mikrostruktury i własności żeliwa chromowego”

Pani mgr inż. Malwiny Dojki

Recenzję wykonano na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej (pismo z dnia 20 grudnia 2019 r.).

#### 1. Przedmiot i charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Malwiny Dojki zatytułowana „Znaczenie strontu i tytanu w kształtowaniu mikrostruktury i własności żeliwa chromowego” liczy 160 stron. Podzielona jest ona na dwie podstawowe części: teoretyczną oraz doświadczalną. Jej podstawę stanowi 12 rozdziałów, z których cztery pierwsze znajdują się w części zatytułowanej WSTĘP, a osiem kolejnych w części BADANIA WŁASNE. Rozprawę kończy dość obszerna, licząca 119 pozycji, bibliografia (z których 3 są współautorstwa Doktorantki), streszczenie w języku polskim i angielskim oraz obszerny załącznik zawierający krzywe ATD oraz mikrostrukturę badanych stopów. Brak jest spisu najważniejszych oznaczeń, rysunków i tabel, czego nie uważam za niedopatrzenie.

W ocenianej dysertacji Doktorantka podjęła się analizy działania dwojakiego rodzaju modyfikatorów na mikrostrukturę oraz wybrane właściwości żeliwa chromowego. Istotną, z punktu widzenia oryginalności pracy, wydaje się być analiza możliwości zastosowania wybranych modyfikatorów aktywnych powierzchniowo przy wytwarzaniu odlewów z żeliwa chromowego, choć zbliżona tematyka była już podejmowana, o czym w dalszej części recenzji. Należy stwierdzić, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Malwiny Dojki stanowi wartościową pozycję dotyczącą możliwości rozwoju technologii odlewów z żeliwa chromowego.

## 2. Prezentacja stanu wiedzy

W liczącej 31 stron części teoretycznej Autorka opisała zagadnienia związane z żeliwem białym, w tym wysokochromowym oraz modyfikacją stopów odlewniczych. Podzielona jest ona na trzy zasadnicze rozdziały, które rozpoczyna dwustronicowy WSTĘP, a kończy czterostronicowe podsumowanie przeglądu literatury.

We wstępie Autorka podała dane statystyczne dotyczące produkcji odlewów z żeliwa za okres 2016-2018, a następnie krótko uzasadnia podjęcie problematyki badawczej. Wstęp zakończony jest, zupełnie niepotrzebnie, streszczeniem pracy – wszak znajduje się ono w jej dalszej części, aczkolwiek opisane innymi słowami.

W rozdziale pierwszym Doktorantka scharakteryzowała żeliwo białe odporne na zużycie ściernie. Zawarła w nim krótki rys historyczny tego żeliwa, wpływ wybranych pierwiastków na jego mikrostrukturę i właściwości oraz rodzaje żeliwa białego. Podrozdział: „Gatunki żeliw białych odpornych na zużycie ściernie” zatytułowany jest niewłaściwie, ponieważ Autorka nie podaje w nim ani jednego gatunku żeliwa białego.

Rozdział drugi traktuje o żeliwie chromowym. Można w nim znaleźć tabelę dotyczącą gatunków tego żeliwa, wśród których Autorka, nadzwyczaj słusznie, wyróżniła gatunek, któremu odpowiada skład żeliwa wyjściowego przeznaczonego do badań. Ponadto można znaleźć w nim dane dotyczące krystalizacji żeliwa chromowego oraz szczegółowo opisany wpływ mikrostruktury na zużycie ściernie.

Zdecydowanie najobszerniejszy rozdział w części teoretycznej dotyczy modyfikacji stopów odlewniczych. Doktorantka dokonuje w nim opisu pierwiastków dwojakiego rodzaju: zarodkotwórczych oraz aktywnych powierzchniowo i ich wpływu na mikrostrukturę i właściwości stopów. Tytuły podrozdziałów wydają się tu być niefortunne, np. 3.1 „Działanie pierwiastków zarodkotwórczych na strukturę” – pomijając oczywisty brak dopełniacza (na strukturę (rozumiem, że chodzi o mikrostrukturę) czego?) można było użyć określenia „Wpływ”, co zresztą Autorka uczyniła w podrozdziałach 3.4 i 3.5. Korzystniejszym w tej części pracy byłoby połączenie podrozdziałów 3.1 z 3.2 oraz 3.3 z 3.4 – Doktorantka w części dotyczącej wpływu modyfikatorów na właściwości pokazuje mnóstwo danych dotyczących mikrostruktury. Pomimo ww. uchybień ta część pracy zasługuje jednakowoż na wysoką ocenę. Znacznie mniej danych znajduje się w części dotyczącej oddziaływania pierwiastków aktywnych powierzchniowo – jest to uzasadnione, ponieważ znacznie rzadziej były one przedmiotem zainteresowania w aspekcie ich oddziaływania na mikrostrukturę stopów żelaza. Tytuł podrozdziału jest nieco na wyrost – Autorka opisuje w nim w zasadzie

tylko jeden pierwiastek – stront. Doktorantka w tym podrozdziale skupia się na wpływie tego pierwiastka na mikrostrukturę stopów metali nieżelaznych. Z zakresu modyfikacji żeliwa strontem Autorka przytacza tylko jedną pozycję literaturową. Należy zwrócić uwagę, że stront był już obiektem badań jako modyfikator żeliwa w końcu lat 50-tych ubiegłego wieku, badania te dotyczyły żeliwa sferoidalnego. Pozycji literaturowych traktujących o stronczie jako modyfikatorze żeliwa chromowego można znaleźć więcej.

Część teoretyczną kończy rozdział pt.: „Podsumowanie przeglądu literatury”, gdzie Doktorantka w oryginalny sposób ilustruje oddziaływanie pierwiastków zarodkotwórczych oraz właściwie uzasadnia podjęcie tematu pracy.

Do niewątpliwych zalet części pracy dotyczącej analizy aktualnego stanu wiedzy zaliczyć można pieczołowite traktowanie rysunków, w których Autorka precyzyjnie tłumaczy na język polski wszelkie opisy, czy też krytyczne porównanie danych z różnych źródeł bibliograficznych i ich analiza.

Błędy i wątpliwości w teoretycznej części pracy to:

1. Używanie przy opisie badań mikroskopowych zamiennie pojęcia „struktura” (niepoprawne) i „mikrostruktura” (poprawne).

2. Używanie pojęcia „własności” zamiast „właściwości”, głównie w odniesieniu do właściwości mechanicznych. Można takowe pojęcie używać przy cytowaniu obowiązujących norm, gdzie wciąż takie określenie występuje.

3. Ponieważ Autorka niniejszej rozprawy skupia się na modyfikującym działaniu wybranych pierwiastków za istotne niedopatrzenie należy uznać brak innych, poza modyfikacją, danych z zakresu technologii żeliwa białego.

4. Niekonsekwentne traktowanie cytowanych Autorów, niekiedy Autorka podaje tytuł naukowy, a najczęściej z tego rezygnuje.

5. Pozostawianie bez interpretacji przytaczanych rysunków (np. na str. 22).

6. Lapsusy językowe, np. „miękkie warunki tarcia”, czy „zależności (...)”, które udało się uzyskać autorom”.

Pozostałe, drobne błędy zaznaczono bezpośrednio w pracy.

Reasumując należy uznać, że teoretyczna część pracy, mimo stosunkowo niewielkiej objętości, dobrze koresponduje z częścią doświadczalną i właściwie uzasadnia podjęcie tematu pracy.

### 3. Cel pracy i zakres badań

Za cel pracy Doktorantka postawiła sobie analizę synergicznego działania wybranych modyfikatorów zarodkotwórczych oraz powierzchniowo aktywnych na kształtowanie mikrostruktury, w tym parametrów stereologicznych węglików w żeliwie chromowym oraz wpływu zastosowanych dodatków na odporność na zużycie ściernie, twardość i udamność stopu. Wątpliwości budzi analiza działania synergicznego, na etapie określania celu pracy trudno zakładać, że takowy efekt wystąpi.

W celu jego realizacji Autorka przeprowadziła badania wstępne oraz zasadniczy eksperyment. Brak jest informacji dotyczących kryteriów wyboru takich, a nie innych modyfikatorów zarodkotwórczych tj. tytanu, ceru i lantanu. Kryteria doboru strontu oraz wapnia znaleźć można w podrozdziale 6.2.

### 4. Badania wstępne

Badania wstępne zaplanowane przez Autorkę, miały na celu wybór najkorzystniejszych, z punktu widzenia morfologii węglików oraz właściwości trybologicznych, modyfikatorów.

Należy stwierdzić, że badania te istotnie podwyższają wartość pracy: Autorka nie tylko określa stopień rozdrobnienia mikrostruktury, ale także analizuje rodzaj wydzielanych na skutek modyfikacji, faz, krystalizację badanych stopów oraz ich odporność na zużycie ściernie. Pomimo stwierdzenia wyższej odporności na zużycie żeliwa z dodatkiem zarówno Ti, jak i miszmetal, do dalszych badań wytypowane zostało żeliwo zawierające wyłącznie tytan (Autorka nadmienia w tym miejscu o aspekcie ekonomicznym).

Zarówno w części dotyczącej badań wstępnych, jak i właściwych Autorka umieszcza metodykę badań w sposób rozproszony przed wynikami.

Pytania do tej części pracy to:

1. Dlaczego Autorka dokonała analizy termicznej krystalizacji faz tylko dla żeliwa z dodatkiem Ti (rys. 26, str. 42)?
2. Jaki był cel porównania odporności na zużycie badanego żeliwa ze stalą (rys. 28, str.44)?

Autorka niepotrzebnie komplikuje sposób oznaczenia badanego żeliwa (np. ZDWO W0 dla żeliwa bez dodatków), można też było zrezygnować z ilości wprowadzanego modyfikatora (np. Ca, zamiast Ca008), zwłaszcza, że ilość ta nie była zmienna na tym etapie badań.

## 5. Tezy pracy i plan badań

Tezy pracy Doktorantka postanowiła sformułować po określeniu celu pracy oraz przeprowadzeniu badań wstępnych. Są one, w odróżnieniu od celu pracy, sformułowane bardzo precyzyjnie. W tezie drugiej Autorka postanawia zbadać synergiczne działanie strontu i tytanu. Czy chodzi tu tylko o działanie wspólne, czy o rzeczywistą synergię oddziaływania oznaczającą, zgodnie ze Słownikiem Języka Polskiego, współdziałanie różnych czynników, skuteczniejsze niż suma ich oddzielnych oddziaływań?

Do udowodnienia tez pracy Autorka przedstawiła plan badań, który jest tu, przynajmniej częściową, metodyką badań. Brak jest wyjaśnienia, dlaczego do badań zaprojektowano formy ATD-P i ATD-Pi (aczkolwiek informacje te znaleźć można w załączonej literaturze)? Wątpliwości budzi też odmienna metodyka badań dla różnych wytopów (przedstawiona na str. 56) – czy w związku z tym wyniki badań są porównywalne?

## 6. Badania właściwe

Rozdziały 6-11 opisują właściwy eksperyment, w którym Autorka uznała za stosowne przeanalizować: krystalizację żeliwa chromowego metodą analizy termicznej i derywacyjnej, jego mikrostrukturę, właściwości mechaniczne oraz odporność na zużycie ściernie.

Szkoda, że w rozdziale dotyczącym oceny krystalizacji żeliwa metodą ATD nie znalazły się ani jedne takie krzywe (jak wspomniano wszystkie krzywe znajdują się w załączniku); plusem jest, że znajdują się tam precyzyjnie opisane punkty charakterystyczne określające efekty cieplne. Autorka dzieli tu stopy na eutektyczne i okołoeutektyczne, pomimo, że w niektórych przypadkach występuje wyraźny efekt cieplny od krystalizacji fazy pierwotnej (przedeutektycznej). Pozostałe pytania i wątpliwości do tej części badań to:

1. Skoro krystalizacja żeliwa zachodzi wyłącznie w układzie metastabilnym (krystalizuje tylko eutektyka węglkowa) jak Autorka rozumie określenie „stabilna krystalizacja eutektyki”?

2. Jak Autorka odróżnia temperaturę solidus krystalizacji eutektyki od końca krystalizacji? Wszak linia solidus na wykresie równowagi fazowej oznacza temperaturę, poniżej której wszystkie składniki stopu są w stanie stałym.

3. Nie do końca jasne są enigmatycznie opisane efekty cieplne X, X', Y, Y', Z i Z', których metodyka wyznaczania nawet nie została opisana. Najwyraźniej są one widoczne na krzywej derywacyjnej żeliwa niemodyfikowanego, w pozostałych przypadkach zwykle są mniej widoczne (np. rys. 103, str. 139) lub nie występują wcale (np. rys. 95, str. 131);



oznaczałoby to, że dodatek modyfikatora powoduje zanik krystalizacji tych domniemanych faz. Wątpliwości budzi też fakt, że niektóre z tych efektów pojawiają się w temperaturze powyżej 1400°C (dotyczy to zwłaszcza żeliwa bez dodatku Ti) – analiza wykresów równowagi fazowej stopów Fe-C-Cr mogłaby podpowiedzieć, czy w takiej temperaturze może zachodzić krystalizacja żeliwa o zbliżonym składzie chemicznym. Jak wiadomo, początek krystalizacji jest widoczny na krzywej derywacyjnej jako pierwszy punkt przegięcia (czyli ekstremum na drugiej pochodnej); jego wyznaczenie mogłoby pomóc w precyzyjniejszym określeniu czy rzeczywiście są to efekty cieplne. Ponadto takie wahania temperatury i zmiany na krzywej derywacyjnej spotyka się często w początkowym okresie rejestracji krzywych ATD, zwłaszcza w przypadku zastosowania termoelementu odizolowanego od ciekłego stopu oraz jego umieszczenia w komorze zalewania, gdzie w początkowym okresie mamy do czynienia z burzliwym przepływem metalu.

Dużym plusem omawianej części dysertacji jest zbiorcza, syntetyczna analiza różnic w temperaturze krystalizacji badanego żeliwa, choć przynosi ona zaskakujące efekty w zakresie oddziaływania stosowanych modyfikatorów w żeliwie krystalizującym w standardowej masie formierskiej oraz z wkładką glinokrzemianową.

Kolejny rozdział dotyczy mikrostruktury badanego żeliwa. W części opisującej badania z zastosowaniem mikroskopii świetlnej znajduje się kilka zdjęć mikrostruktury z przykładami wydzielających się faz; opis wyników badań jest tu właściwie ich syntetycznym podsumowaniem. Autorka nie wymienia składników mikrostruktury badanego żeliwa choćby pod zamieszczonymi rysunkami, zaznacza tylko pojedyncze fazy, ew. mieszaninę eutektyczną (rys. 46). Brak jest informacji na jakiej podstawie Doktorantka zaklasyfikowała miejsca oznaczone na rys. 45 jako martenzyt? Na tymże rys. nie są widoczne typowe iglaste, czy też płytkowe wydzielania. Część z tych badań odnosi się do mikrostruktur zamieszczonych w załączniku, co utrudnia nieco czytanie pracy. Dużą wagę Autorka przyłożyła natomiast do analizy stereologicznej węglików, w której dokonała porównania i właściwej interpretacji podstawowych wielkości geometrycznych, które je opisują. Podobnie skrupulatnie Autorka dokonała analizy faz z zastosowaniem mikroskopii skaningowej, a także ich składu chemicznego. Na pochwałę zasługuje tu również właściwie zinterpretowana hipoteza dotycząca tworzenia aglomeratów wydzieleni na skutek występujących w żeliwie błonek tlenkowych. W rozdziale dotyczącym badania mikrostruktury Doktorantka umieściła pomiar mikrotwardości faz. Autorka nie odnosi się w nim do przyczyn wzrostu mikrotwardości węglików chromu w żeliwie modyfikowanym Ti. Należy jednak przyznać, że badania te, mimo skromnej objętości, wymagały dużego nakładu pracy.

Wartość dysertacji znacznie podwyższają dane zawarte w części dotyczącej badania przelomów żeliwa, a zwłaszcza ich zdjęcia skaningowe oraz wnioski będące wynikiem ich wnikliwej analizy.

W rozdziale 10 Autorka przebadła twardość oraz udarność żeliwa chromowego. Można było tu zastosować jednakową formę przedstawienia wyników badań (Doktorantka zamieszcza tabelaryczne zestawienie wyników badań twardości i rezygnuje z takowego dla udarności), choć graficzne pokazanie badań udarności w postaci wykresu 3D (str. 83) należy uznać za ciekawe. Autorka uważniej traktuje badania odporności na kruche pękanie podając jej zależność w funkcji stężenia poszczególnych modyfikatorów, przy czym podane na rys. 84 zależności wielomianowe nie wnoszą do badań nic istotnego. Należy też zaznaczyć, że podanie wartości średniej z dokładnością większą niż pojedynczy wynik jest błędne.

Ostatni rozdział Autorka poświęciła badaniom odporności na zużycie ściernie. Potwierdzają one korzystny wpływ zabiegu modyfikacji (w każdej kombinacji) zarówno w przypadku badania w ruchu posuwisto – zwrotnym, jak i metodą pin-on-disc. Nie jest zaskoczeniem, że najkorzystniej zachowuje się tu żeliwo z największym dodatkiem tytanu, choć zastosowanie strontu również istotnie podnosi odporność na zużycie ściernie.

Podobnie, jak w przypadku badania właściwości mechanicznych, zależności wielomianowe nie wnoszą tu nic istotnego. Ponadto część z nich jest błędna. Autorka na rys. 88 oraz 91 przedstawia funkcje wielomianowe, będące częścią paraboli z wyraźnym minimum, po przekroczeniu którego obserwujemy funkcję rosnącą, pomimo ciągłego obniżania się ubytku masy w funkcji stężenia modyfikatora.

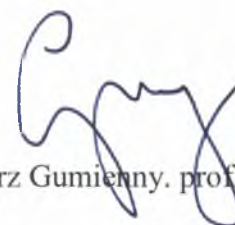
Istotnym jednakowoż jest fakt możliwości istotnego zwiększenia odporności na zużycie w wyniku zabiegu modyfikacji (w niektórych przypadkach niemal dziesięciokrotnego). Autorka we właściwy sposób wiąże też wzrost odporności na zużycie ściernie ze zmianami w mikrostrukturze.

Podsumowując część badawczą należy stwierdzić, że stanowi ona cenny zbiór danych z zakresu technologii żeliwa białego, a Doktorantka wykazuje cechy dojrzałego badacza, potrafiącego właściwie interpretować i krytycznie oceniać otrzymane wyniki.

Podsumowanie i wnioski końcowe właściwie korespondują z uzyskanymi wynikami badań i potwierdzają osiągnięcie celu pracy. Postawione tezy zostały zweryfikowane pozytywnie z wyłączeniem udarności żeliwa (Autorka zakładała jej wzrost). Wątpliwości budzi w związku z tym wniosek nr 2 i 3, w którym trochę na wyrost stwierdzono, że stront (ew. łącznie z tytanem) podnosi udarność żeliwa. Wzrost ten był znikomy i wyniósł maksymalnie 0,6 J, a przy wspólnym dodatku tych pierwiastków zaledwie 0,2 J.

Pomimo faktu, że recenzja dysertacji zawiera dość liczne uwagi krytyczne, nie umniejszają one jej naukowej wartości, a mogą być one pomocne podczas przygotowywania publikacji oraz planowania kolejnych badań.

Reasumując, należy jednoznacznie stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym, w związku z powyższym stawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Malwiny Dojki do publicznej obrony.



dr hab. inż. Grzegorz Gumienny, prof. nadzw.