

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Rdzawski  
Instytut Metali Nieżelaznych  
44-100 Gliwice  
ul. Sowińskiego 5

## **OPINIA O PRACY DOKTORSKIEJ**

zatytułowanej:

### **Kształtowanie struktury i właściwości mechanicznych odlewów ciśnieniowych ze stopów Al-Si-Mg-Mn(Cu)**

Autor: mgr inż. Arkadiusz Gontarczyk

Wydział Inżynierii i Metalurgii  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Politechnika Śląska

#### **1. Krótka charakterystyka pracy**

Przedstawiona do zaopiniowania praca doktorska stanowi opracowanie zagadnień sprecyzowanych w tytule pracy. Praca składa się z 7 rozdziałów zawartych na 178 stronach. Zawiera 173 pozycje bibliograficznych, 100 rysunków, 36 tabel oraz 2 załączników. Zasadniczą część pracy poprzedza wprowadzenie. Rozdziały rozprawy ułożone zostały w sposób klasyczny. Praca składa się z części literaturowej i części eksperymentalno - badawczej.

W części literaturowej, obejmującej rozdział drugi, scharakteryzowano grupę odlewniczych stopów aluminium z krzemem, zwracając szczególną uwagę na rolę dodatków stopowych (Mg, Mn, Cu, Ni, Cr), faz występujących w tych stopach, zagadnienia modyfikacji siluminów oraz obróbkę cieplną odlewniczych stopów Al-Si. Wskazano też na metody kontroli jakości odlewniczych stopów Al-Si oraz scharakteryzowano ciśnieniowe odlewanie tych stopów.

Na tym tle, w rozdziale trzecim przedstawiona zostaje teza, cel i zakres pracy. Konsekwentnie do przyjętej tezy, celu i zakresu pracy w rozdziale czwartym, obejmującym badania własne scharakteryzowano wyniki badań wstępnych, materiał do badań oraz metodykę badań. W rozdziale piątym zawarto bardzo szerokie i wnikliwe wyniki badań oraz ich omówienie a w rozdziale szóstym ich podsumowanie.

Osiągnięte rezultaty, w ujęciu syntetycznym zawarte zostały we wnioskach końcowych i zaleceniach technologicznych w rozdziale szóstym.

## 2. Ocena rozprawy doktorskiej

Genezy rozprawy dopatrzeć się można już we Wprowadzeniu gdzie Autor dokonuje ogólnej charakterystyki odlewniczych stopów aluminium z krzemem z dodatkami Mg, Mn, Cu, Ni, Cr, wskazując na ich korzystne cechy użytkowe, których osiągnięcie wiąże z możliwością kształtowania odpowiedniej i złożonej mikrostruktury tych stopów.

Zagłębiając się w tematykę dysertacji charakteryzuje składniki mikrostruktury siluminów, szczególnie podeutektycznych oraz okołoeutektycznych, którymi są ziarna osnowy aluminiowej  $\alpha(\text{Al})$ , kryształy krzemu  $\beta(\text{Si})$  oraz wydzielenia eutektyki podwójnej  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ . Ponadto, wprowadzane dodatki stopowe powodują powstawanie dwuskładnikowych faz międzymetalicznych  $\beta - \text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\alpha - \text{Al}_2\text{Cu}$ , faz trójskładnikowych np.:  $\alpha - \text{AlFe}_2\text{Si} - \beta$  ;  $\alpha - \text{Al}_5\text{Fe}_2\text{Si} - \beta$  oraz faz wieloskładnikowych typu  $\text{Al}_x(\text{FeMnMg})_y\text{Si}_z$  krystalizujących najczęściej w postaci tzw. „chińskiego pisma”.

Stwierdza, że fazy te mogą się wydzielać podczas krystalizacji na skutek zarodkowania na granicach międzyfazowych z roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  lub w procesach obróbki cieplnej w postaci cząstek o znacznej dyspersji.

**Rozważania te, oparte o własne badania i doświadczenie prowadzą Autora rozprawy do konkluzji, że odpowiednie zmiany składu chemicznego oraz parametrów obróbki cieplnej siluminów wpływać będą na kształtowanie odpowiedniej mikrostruktury stopu, a przez to sprzyjać będą osiągnięciu korzystniejszych zespołów własności użytkowych tych stopów.**

Ten imperatyw stanął u podstaw sięgnięcia do literatury oraz **dokonania szerokiego studium piśmiennictwa dotyczącego tematyki rozprawy**. Swoje poszukiwania Autor rozpoczął od zebrania podstawowej charakterystyki wybranych stopów Al-Si podeutektycznych (zawierających do 10% mas. Si), okołoeutektycznych (zawierających od 10 do 13% mas. Si) oraz nadeutektycznych (zawierających od 13 do 25% mas. Si) w powiązaniu z podziałami objętymi Polską Normę PN-EN 1706, ASTM i ASME, przytaczając przy tym ich podstawowe cechy użytkowe oraz główne obszary zastosowań.

**Dla siluminów okołoeutektycznych, stanowiących zasadniczy przedmiot badań własnych niniejszej dysertacji opierając się o obowiązujące normy Autor przyjął następujące zakresy własności mechanicznych (wyznaczanych w temperaturze pokojowej):**

|                                |       |                    |
|--------------------------------|-------|--------------------|
| - wytrzymałość na rozciąganie  | $R_m$ | od 150 do 350 MPa, |
| - umowną granicę plastyczności | $R_p$ | od 80 do 240 MPa,  |
| - wydłużenie                   | A     | od 80 do 10%,      |
| - twardość                     | HB    | od 60 do 130.      |

Zakresy tych własności uzależnione są od składu chemicznego, parametrów topienia i odlewania, procesów modyfikacji i rafinacji oraz obróbki cieplnej odlewów w stanie stałym.

W oparciu o dane literaturowe scharakteryzowano wpływ dodatków stopowych na kształtowanie mikrostruktury i własności użytkowych siluminów. Omówiono także rolę krzemu jako głównego składnika stopowego oraz pozostałych dodatków stopowych, a w szczególności miedzi, niklu, magnezu, żelaza, manganu, tytanu, kobaltu, molibdenu i chromu

Drugie zagadnienie stanowiące integralną część studium piśmiennictwa stanowiła problematyka modyfikacji i obróbki cieplnej stopów Al-Si.

Proces krystalizacji siluminów, jak stwierdza Autor składa się z wielu jednocześnie występujących procesów termodynamicznych i zjawisk fizykochemicznych, w szczególności zarodkowanie oraz wzrost kryształów z utworzonych zarodków. Oddziałując na proces zarodkowania i wzrost zarodków w procesie krystalizacji można kształtować pierwotną budowę metali i ich stopów. Jedną z metod takiego działania na początkowe etapy krzepnięcia jest modyfikacja.

W siluminach nadeutektycznych istota modyfikacji sprowadza się do rozdrobnienia i w miarę równomiernego rozmieszczenia pierwotnych kryształów krzemu.

W stopach okoł- i podeutektycznych modyfikacja powoduje zmianę budowy kryształów krzemu, rozdrobnienie dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  i zmianę postaci eutektyki przez zmniejszanie odległości międzyfazowej  $\alpha + \beta$ . Ponadto temperatura odlewania i szybkość chłodzenia stopu podczas krzepnięcia nie zawsze wystarczają do osiągnięcia zadawalających efektów rozdrobnienia mikrostruktury. Stąd stosowane są zaprawy na osnowie sodu, strontu, antymonu, tytanu i boru wprowadzane oddzielnie lub łącznie.

Modyfikacji towarzyszy przechłodzenie ciekłego stopu i obniżenie temperatury krzepnięcia eutektyki  $\alpha + \beta$ . Dla wielu zastosowań inżynierskich konieczne jest oprócz modyfikacji ich umocnienie, które osiągnąć być może na drodze umocnienia roztworowego, wydzieleniowego, dyspersyjnego oraz odkształceniowego.

Omawiając sposoby umacniania stopów Al-Si Autor rozprawy zwraca uwagę na warunki jakie muszą być spełnione aby osiągnąć zamierzony cel. Podkreśla, że aby rozpuszczony pierwiastek skutecznie umacniał roztwór  $\alpha$  (Al) konieczne jest jego rozpuszczenie w osnowie i pozostanie w roztworze bez możliwości powstawania związków z innymi pierwiastkami obecnymi w stopie.

Najefektywniejszymi pierwiastkami umacniającymi roztwór  $\alpha$ (Al) są; Mg (do około 2,2% mas.), Mn (do około 1,5% mas.), Cu (do około 2% mas.) oraz w małym stopniu Zn (do około 3% mas.).

Utwardzanie wydzieleniowe obejmujące przesycanie i starzenie zachodzi wtedy gdy cząstki umacniające powstają przez wydzielenie z przesyconego roztworu stałego, natomiast umacnianie dyspersyjne występuje wówczas gdy w stopie znajdują się twarde nierozpuszczone cząstki.

Istotne jest w takich przypadkach świadome kontrolowanie wielkości cząstek, odległości między nimi jak też ich objętościowego udziału. Należy dodać, iż przesycanie odlewów siluminowych powoduje nie tylko umocnienie roztworu stałego  $\alpha$ (Al), ale może wywoływać korzystną zmianę morfologii eutektycznych kryształów krzemu ich koalescencję i sferoidyzację.

W opracowanym studium piśmiennictwa Autor świadomie przeplata wątki naukowe z problematyką utylitarną objawiające się wiązaniem wiedzy z doświadczeniem przemysłowym. Na takie podejście wskazuje odwoływanie się do zagadnień technologicznych dotyczących procesów topienia i odlewania, zasad doboru składu chemicznego, zasad osiągnięcia dopuszczalnej zawartości wtrąceń i zanieczyszczeń, z czym z kolei jest związany między innymi odpowiedni dobór materiałów wsadowych, właściwy przebieg rafinacji ciekłego metalu jak też odpowiednia aparatura i metodyka oceny składu chemicznego.

Na tym tle Autor rozprawy przedstawia korzyści ze stosowania metody analizy termicznej TA , ATD (analiza termiczno-derywacyjna), DSC (różnicowa kalorymetria skaningowa), które znajdują szerokie zastosowanie zarówno w badaniach naukowych

jak i aplikacjach przemysłowych. Ponadto pozwalają wnioskować o wielu zjawiskach zachodzących w stopach podczas krzepnięcia.

**Znaczna część studium piśmiennictwa poświęcona została odlewaniu ciśnieniowemu stopów Al-Si oraz szczegółowej charakterystyce odlewania pod niskim oraz pod wysokim ciśnieniem.** Omawiając zalety i ograniczenia tych sposobów odlewania Autor podkreśla, że szczególnym aspektem odlewania pod ciśnieniem jest konstrukcja formy, a zwłaszcza:

- położenie odlewu w formie i jej podział,
- dobór układu wlewowego i umiejscowienie wlewu doprowadzającego,
- sposób usuwania odlewu z formy i wyciągania rdzeni z odlewu,
- wymiennność rdzeni i części składowych formy,
- odpowietrzanie i chłodzenie formy oraz liczba wnęk formy odlewniczej,
- dobór maszyny odlewniczej.

W zależności od położenia powierzchni podziału rozróżnia formy z poziomą i pionową powierzchnią podziału. Ze względu na ilość jednocześnie otrzymywanych odlewów stosowane są formy jednownękowe lub wielownękowe.

Maszyny do odlewania pod wysokim ciśnieniem Autor dzieli na dwie grupy: z gorącą komorą (dla stopów aluminium oraz cynku o niższej temperaturze topienia) i zimną komorą (dla stopów aluminium, magnezu i miedzi). **Szczególną uwagę poświęca etapom pracy zimno komorowej odlewniczej maszynie ciśnieniowej wskazując na jej zalety oraz ograniczenia.** Omówiona została także problematyka konstrukcyjno technologiczna dotycząca odlewania do form wirujących.

**W podsumowaniu studium piśmiennictwa podkreślone zostały cechy konstrukcyjne oraz zespoły własności użytkowych świadczące o wyjątkowej użyteczności około-eutektycznych siluminów. Stopy te, oprócz dobrej obrabialności i zdolności tłumienia drgań posiadają korzystne właściwości odlewnicze dzięki krystalizacji eutektyki podwójnej  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$  w stałej temperaturze, co wpływa na dobrą lejność i mały skurcz odlewniczy.**

Niedogodnością siluminów okołoeutektycznych są niskie własności mechaniczne w porównaniu z grupą siluminów nadeutektycznych. Wynika to z niekorzystnej morfologii mikrostruktury składającej się z rozgałęzionych dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ , nieregularnej eutektyki płytkowej  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ , nielicznych eutektycznych kryształów Si, a w przypadku dodania pierwiastków stopowych (Mg, Cu, Mn, Ni) – faz

międzymetalicznych np.  $\beta$  –  $Mg_2Si$ ,  $\Theta$  -  $Al_2Cu$ ,  $Al_6Mn$ ,  $Al_3Ni$  i różnych kruchych faz typu  $Al_9Fe_2Si$ ,  $Al_{12}Fe_3Si$ ,  $Si_2Sr$  i  $SrAl_2Si$  powstałych na skutek zanieczyszczenia stopu żelazem, nieprawidłowym przeprowadzeniem procesów rafinacji, czy też modyfikacji.

**Godne zaznaczenia jest podkreślenia Autora, że o ile niekorzystną morfologię dendrytów roztworu stałego  $\alpha(Al)$ , i eutektyki płytkowej  $\alpha(Al) + \beta(Si)$ , można zmienić dzięki modyfikacji (Na, Sr, Sb), to dalsze polepszanie własności mechanicznych wiąże się zasadniczo z procesem krystalizacji pierwotnej ze stanu ciekłego, doбором parametrów technologicznych oraz kształtowaniem mikrostruktury wtórej na skutek procesów umocnieniowych, a więc o jakości odlewów decyduje wiele parametrów w trakcie procesu wytwarzania, z których najważniejsze to między innymi charakterystyczne temperatury przemian fazowych w stanie ciekłym i stałym, a te zależą głównie od składu chemicznego stopów.**

Jak podkreślono, często zmiana chociażby jednego dodatku stopowego lub jego stężenia powoduje zmianę procesu zarodkowania i krystalizacji poszczególnych składników fazowych. To stwierdzenie prowadzi Autora rozprawy do konkluzji, że optymalizacja składu chemicznego i racjonalny dobór parametrów topienia i odlewania sprzyjać będzie możliwości polepszania własności użytkowych stopów Al-Si-Mg z różnymi dodatkami, co pozwoli na poszerzenie zakresu zastosowań siluminów.

**Aspekt naukowy Autor upatruje w poznaniu i opisanu relacji pomiędzy doбором parametrów technologicznych, kształtowaniem mikrostruktury pierwotnej i warunków obróbki cieplnej stopów o zmienionym składzie chemicznym a możliwością prognozowania wybranych własności mechanicznych, wpływających na jakość odlewów z tych stopów. Takie podejście sprzyjać też będzie projektowaniu składu chemicznego i technologii wytwarzania stopu dla określonych zastosowań, co powinno przyczynić się do poprawy jakości stopów oraz poszerzenia zakresu ich zastosowań przemysłowych.**

Rozważania te doprowadziły Autora do sformułowania następującej tezy rozprawy:

- 1. dobór składu chemicznego oraz parametrów technologicznych wytapiania i odlewania stopów Al-Si-Mg-Mn(Cu) przeznaczonych do produkcji ciśnieniowego elementów konstrukcyjnych dla przemysłu motoryzacyjnego wpływają zarówno na skład fazowy jak i na morfologię***

**faz międzymetalicznych oraz składników strukturalnych, które występują w tych stopach,**

- 2. drobnoziarnista struktura siluminów Al-Si-Mg-Mn(Cu) modyfikowanych strontem, kształtowana podczas krystalizacji pierwotnej oraz podwyższenie zawartości Mg i Mn umożliwiające dodatkowe umocnienie wydzieleniowe pozwolą na polepszenie właściwości wytrzymałościowych w porównaniu z aktualnie stosowanymi stopami komercyjnymi.**

Zaś celem pracy było określenie wpływu zmiennej zawartości Mg, Mn i Cu, parametrów topienia i odlewania, warunków obróbki cieplnej na mikrostrukturę i wybrane własności wytrzymałościowe okołoeutektycznych siluminów Al-Si-Mg-Mn(Cu). Dla tak przyjętej tezy oraz celu pracy dobrany został odpowiedni materiał i zakres badań.

Wprowadzenie do zasadniczej części badań Autor rozpoczyna od omówienia badań wstępnych, w których zebrane zostały podstawowe informacje dotyczące składu chemicznego dla dwóch stopów (X i Y) wytwarzanych na skalę przemysłową, stanowiących materiał odniesienia. Zakresy zmienności dodatków stopowych w tych stopach wynosiły:

|            |                      |                     |
|------------|----------------------|---------------------|
| Si         | od 9,75 do 11% mas., |                     |
| Mg         | do 0,50% mas.,       |                     |
| Mn         | do 0,60% mas.,       |                     |
| Ti         | do 0,08%mas.,        |                     |
| Cu, Ni, Zn | do 0,04%mas.,        | zaś zanieczyszczeń: |
| Fe         | do 0,5%mas.,         |                     |
| Pb, Sn     | do 0,04%mas.,        |                     |
| Inne       | do 0,01%mas.,        |                     |

Stwierdzona zawartość Sr od 0,010 do 0,025%ma., wynikała z modyfikacji stopów zaprawą AlSr10 w postaci prętów.

Średnie wartości własności mechanicznych tych stopów dla stanu po odlewaniu (SL) oraz po obróbce cieplnej (T6) wynosiły:

| własności | stan materiału | wartość średnia | wartości wg. norm |
|-----------|----------------|-----------------|-------------------|
| HB        | SL             | 70              | min. 60           |
|           | T6             | 96,5            | >90               |
| Rm [MPa}  | SL             | 195             | min.180           |

|          |    |      |          |
|----------|----|------|----------|
|          | T6 | 269  | >250     |
| Rp [MPa] | SL | 107  | min. 100 |
|          | T6 | 175  | >160     |
| A[%]     | SL | 4,35 | min. 4   |
|          | T6 | 5,19 | > 4,5    |

Scharakteryzowana została także maszyna do odlewania ciśnieniowego (Carat) oraz zasadnicze parametry odlewania.

Poszukiwanie siluminów Al-Si-Mg-Mn(Cu) o ulepszonym (zmodyfikowanym) składzie chemicznym, po odpowiednim uzasadnieniu, oparto o następujące założenia:

- utrzymanie zawartości Si na poziomie od 10 do 11%mas.,
- ograniczenie zawartości Fe,
- zwiększenie zawartości Mg, do 2,0% mas.,
- zwiększenie zawartości Mn, do 1,55%mas.,
- utrzymanie zawartości Cu na poziomie około 0,2%mas.,
- bez dodatku Ni i Cr,
- jako modyfikatora użycie zaprawy ze strontem (Sr),

W wyniku tych założeń opracowane zostało 12 postulowanych stopów eksperymentalnych, w czterech grupach różniących się zawartością magnezu i manganu oraz dodatkiem miedzi:

grupa 1:     AlSi10**Mg0,5**Mn0,7; AlSi10**Mg0,5**Mn1,4; AlSi10**Mg0,5**Mn1,4Cu0,2  
grupa 2     AlSi10**Mg1,0**Mn0,7; AlSi10**Mg1,0**Mn1,4; AlSi10**Mg1,0**Mn1,4Cu0,2  
grupa 3:     AlSi10**Mg1,5**Mn0,7; AlSi10**Mg1,5**Mn1,4; AlSi10**Mg1,5**Mn1,4Cu0,2  
grupa 4:     AlSi10**Mg2,0**Mn0,7; AlSi10**Mg2,0**Mn1,4; AlSi10**Mg2,0**Mn1,4Cu0,2

W oparciu o dokonaną analizę przyjęty został następujący zakres i zasadnicza metodyka badań:

- opracowanie technologii topienia i odlewania postulowanych stopów,
- badania procesu krzepnięcia stopów metodą analizy derywacyjnej (ATD) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC),
- zastosowanie metod statystycznych dla określenia wpływu składu chemicznego oraz parametrów obróbki cieplnej (T6) na zmiany twardości stopów,



- opracowanie wyników badań HB, Rm, Rp i A dla badanych stopów dla temperatury pokojowej,
- wykonanie odróbki cieplnej stopów (przesycanie i starzenie) dla przyjętych wariantów,
- wykonanie badań odporności korozyjnej stopów,
- wykonanie badań metaloznawczych (SEM, EDX i XRD) w stanie lanym i po obróbce na stan T6,
- analiza porównawcza wybranych własności mechanicznych badanych stopów ze stopami odlanymi ciśnieniowo w warunkach przemysłowych.

Modelowe stopy odlewnicze Al-Si-Mg-Mn(Cu) topiono w indukcyjnym piecu próżniowym zgodnie z opracowaną procedurą (technologią). Do modyfikacji stopów modelowych użyto zaprawy AlSi13Sr9 w postaci pręta o średnicy 5 mm. Mając na uwadze przyjęty zakres badań, z indukcyjnego pieca próżniowego jedną część stopów odlewano do standardowego próbnika ATD (szybkość chłodzenia 30<sup>0</sup>C/min.), a drugą do kokili o temperaturze otoczenia, które stanowiły materiał do analizy składu chemicznego i badań własności mechanicznych (HB, Rm, Rp i A). Z odlewów ATD wycinano próbki w kształcie walca o średnicy 3 mm i długości 10 mm do badań kalorymetrycznych DSC.

Trafność przyjętych założeń procesowych topienia i odlewania stopów modelowych potwierdzona została między innymi wynikami badań składu chemicznego, dla których osiągnięty został zadawalający poziom stężeń dodatków stopowych. Podkreślenia wymaga przeprowadzona bardzo wnikliwa i szeroka skala analiz termicznych, gdzie wykazano, że krystalizacja stopów Al-Si-Mg rozpoczynała w zakresie temperatury od 583 do 570<sup>0</sup>C się od zarodkowania i wzrostu pierwotnych dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ . Porównanie przebiegu krzywych TA i ATD siluminów o zawartości do 1,5% mas. Mg pozwoliło Autorowi na stwierdzenie występowania krystalizacji trójetapowej, a mianowicie:

- |         |  |
|---------|--|
| etap I  | zarodkowanie i wzrost pierwotnych dendrytów roztworu stałego $\alpha(\text{Al})$ ,               |
| etap II | krystalizacja eutektyki podwójnej $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ , a po jej zakończeniu, |

etap II            krystalizacja eutektyki potrójnej  $\alpha(\text{Al.}) + \text{Mg}_2\text{Si} + \beta(\text{Si})$  i koniec krzepnięcia siluminu.

Natomiast dla stopów o zawartości 2,0% mas. Mg występowanie krystalizacji dwuetapowej:

etap I            zarodkowanie i wzrost pierwotnych dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ ,

etap II            jednoczesnej krystalizacji eutektyk  $\alpha(\text{Al.}) + \beta(\text{Si})$  i  $\alpha(\text{Al.}) + \text{Mg}_2\text{Si} + \beta(\text{Si})$ .

Szczegółowo omówione zostały także zagadnienie obecności w siluminach żelaza, które krystalizuje w postaci wieloskładnikowych eutektyk typu  $\text{Al}_x(\text{FeMn})_y\text{Si}_z$ . Fazy te w stanie nierównowagi termodynamicznej krystalizują w postaci ostro zakończonych form płytkowo-iglastych, kształtem przypominających „chińskie pismo”. Ta niekorzystna morfologia powoduje propagację mikro pęknięć i lokalną koncentrację naprężeń, stanowiąc ośrodki inicjacji ognisk korozyjnych.

W stopach o podwyższonej zawartości Mn (0,7%mas. i 1,4%mas.) proces krystalizacji przebiegał odmiennie. W zakresie temperatury od 647 do 650°C występował efekt egzotermiczny, powstały na skutek krystalizacji pierwotnej fazy międzymetalicznej  $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ , potwierdzonej badaniami dyfrakcyjnymi. Jak wykazał Autor, jest to faza krystalizująca w postaci równomiernie rozmieszczonych w osnowie roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ , wielościennych „brył”, kształtem przypominających kryształy Si, chociaż o mniejszych rozmiarach (około 0,008mm) w porównaniu do krzemu (około 0,040mm). Kolejne etapy krystalizacji zachodziły podobnie jak w przypadku stopów Al-Si-Mg, jednak po wprowadzeniu Mn stwierdzono sporadycznie obecność niekorzystnej fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ , którą „zastąpiła” faza  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}$  o mniejszych rozmiarach.

W podsumowaniu tej części badań Autor podkreśla, że Mn jest dobrym „korektorem morfologicznym żelaza”, powodując zastąpienie „igłowo-płytkowej” fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  pierwotną fazą  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ , krystalizującą w postaci skupisk „brył” rozmieszczonych w osnowie roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ .

Końcowym etapem analizy termicznej były badania procesu krystalizacji siluminów zawierających 0,2%mas. Cu, gdzie stwierdzono, że po krystalizacji dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  i eutektyk zawierających fazy bogate w Fe i Mg krystalizuje faza Q-  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  i  $\text{AlCu}_3\text{Mn}_2$ .

Na tle wykonanych badań Autor rozprawy wnosi kolejny aspekt godny rozważenia, a dotyczący wyznaczenia optymalnego ilorazu udziału Fe i Mn w badanych siluminach podkreślając, że nie jest korzystna ich nadmierna, łączna zawartość. Nadmierna zawartość tych pierwiastków w siluminach wpływa ujemnie na ciągliwość, skrawalność i własności mechaniczne odlewów ciśnieniowych. powodując wady powierzchni i zmniejszając żywotność narzędzi odlewniczych stosowanych w technologiach ciśnieniowych. Jest to spowodowane osadem zawierającym fazy typu  $Al_xFe_ySi_z$  powstającym na powierzchni ciekłego stopu wlewanego do ciśnieniowej maszyny odlewniczej. Możliwość powstania tego osadu określa tzw. współczynnik segregacji (WS), który jak wynika z obliczeń dla wszystkich badanych stopów (o zawartości 0,7%mas.Mn), wynosi ok. 1,6 i jest mniejszy od granicznej zawartości ( $WS_{kryt.} = 1,8$ ). Dla stopów o zawartości 1,4%mas.Mn współczynnik ten jest zbyt wysoki, co wymaga stosowania materiałów o dużej czystości lub zmniejszenia udziału Mn.

Wykonane analizy, badania mikrostruktury wsparte danymi literaturowymi oraz wynikami własnych opracowań prowadzą Autora do przedstawienia schematu procesu krystalizacji okołoeutektycznych stopów Al-Si-Mg-Mn(Cu) z którego wynika, **że najpierw krystalizuje pierwotna faza międzymetaliczna  $\alpha-Al_{15}(FeMn)_3Si_2$ , następnie dendryty roztworu stałego  $\alpha(Al)$ , potem w zależności od zawartości Mg eutektyka podwójna  $\alpha(Al)+\beta(Si)$  oraz eutektyki wieloskładnikowe bogate w Mg, Fe i Cu oddzielnie lub łącznie.**

Modyfikacja badanych stopów zaprawą AlSi13Sr9 sprzyjała zwiększeniu przechłodzenia eutektyki  $\alpha(Al)+\beta(Si)$  do około  $16\div 17^{\circ}C$  ( $7\div 11^{\circ}C$  bez modyfikowania), a przez to do zmniejszeniu promienia krytycznego i pracy zarodkowania, co prowadziło do zaniku stopnia rekalescencji temperatury krystalizacji eutektyki podwójnej  $\alpha(Al)+\beta(Si)$ .

Niestety, nie uzyskano wystarczającej zgodności podczas wyznaczania temperatury krystalizacji badanych stopów metodą analizy termiczno derywacyjnej oraz metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Występowanie tych różnic Autor dysertacji wiąże różnymi szybkościami chłodzenia oraz różną masą badanych próbek.

**W mojej ocenie nie wiele wniosły do oceny skuteczności wpływu zmiennych zawartości dodatków stopowych oraz modyfikacji siluminów wyniki badań z wykorzystaniem metod statystycznych i stanowią pewien „wtręt”**

**rozpraszający główny nurt badań.** Bardziej przekonujące światło na tę problematykę rzucają otrzymane wyniki badań własności mechanicznych, gdzie Autor stwierdza, że:

- zastosowane dodatki stopowe (Mg, Mn i Cu) oraz obróbka T6 (przesycanie i starzenie) badanych stopów według przyjętych parametrów spowodowały podwyższenie  $R_m$  do 340 MPa, po starzeniu w temp. 170°C i do około 350 MPa i po starzeniu w temp. 200°C (w stosunku do stanu lanego - SL do 240 MPa),
- wzrost udziału dodatków stopowych wpłynął także na podwyższenie  $R_p$  ze 125 MPa dla stopu  $AlSi10Mg1,0Mn0,7$  do 140 MPa dla stopu  $AlSi10Mg1,5Mn1,4Cu0,2$  (dla SL) i z około 270 do 280 MPa po obróbce na stan T6, bez względu na temperaturę starzenia sztucznego,
- dodatkowe podwyższenie umownej granicy plastyczności badanych siluminów uzyskuje się na skutek procesów umacniających, przy czym bardziej optymalną wydaje się temperatura 170°C podczas starzenia odlewów po wcześniejszym przesycaniu wg przyjętych parametrów (475°C/6godzin/ studzenie w zimnej wodzie), gdyż podwyższenie jej do 200°C nie wnosi już istotnych zmian w wartościach  $R_p$ ,
- podwyższenie zawartości Mg, Mn i Cu (w przyjętych zakresach) powoduje obniżenie wydłużenia z ok. 4,5 do 3,5% (dla stanu SL) oraz z ok. 4 do 3% po obróbce cieplnej na stan T6. Podwyższenie temperatury starzenia (ze 170°C do 200°C) po przesycaniu okołoeutektycznych stopów Al-Si-Mg-Mn(Cu) nie wnosi zasadniczych zmian w wartościach wydłużenia,
- twardość siluminów Al-Si-Mg-Mn(Cu) wynosi od 88 HB dla stopu  $AlSi10Mg1,0Mn0,7$  do 94 HB dla siluminu  $AlSi10Mg1,5Mn1,4Cu0,2$  (dla SL) i od 105 do 118 dla stanu T6 bez względu na temperaturę starzenia. Przedstawione wyniki wskazują, że twardość badanych stopów zależy od temperatury prowadzenia obróbki cieplnej, a zwłaszcza od czasu sztucznego starzenia odlewów.

**Na szczególną uwagę zasługują szerokie badania mikrostruktury siluminów Al-Si-Mg-Mn(Cu), które stanowią potwierdzenie poczynionych analiz na każdym etapie przeprowadzonych badań.** Na przytoczonych obrazach (rysunkach) mikrostruktury badanych stopów w różnej konfiguracji składu chemicznego oznaczone zostały wydzielenia zidentyfikowanych faz

międzymetalicznych bogatych w Mn, Fe, Mg i Cu oraz dendryty roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  i różne postacie eutektyk dwu, trzy i wieloskładnikowych.

Na podstawie tych badań, ujawniony został modyfikujący wpływ zaprawy  $\text{AlSi13Sr9}$  na postać składników strukturalnych, a zwłaszcza na stopień rozdrobnienia dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ .

Dzięki głębokiemu trawieniu przedstawiono charakterystyczną morfologię międzymetalicznych faz  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  oraz  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}$ , krystalizujące jako długie i ostro zakończone formy „płytkowo-iglaste” i fazę pierwotną  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$  krystalizującą w postaci „brył” rozmieszczonych w osnowie roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ . Zidentyfikowane zostały także fazy bogate w Cu, które wchodzą w skład eutektyk typu  $\text{Al}_x(\text{CuFeMn})_y\text{Si}_z$ . Identyfikacja tych faz potwierdzona została metodami XRD (SE, BSE), połączone z analizą EDS oraz analizą jakościową (widmo promieniowania rentgenowskiego) i ilościową oraz „mapami rozkładu pierwiastków”.

Podobne badania wykonano po obróbce cieplnej T6 (wg przyjętych parametrów) stwierdzając, że zastosowany proces przesycania i sztucznego starzenia powoduje korzystną zmianę morfologii eutektycznych kryształów Si.

Zaobserwowane fragmenty kryształów Si (w przekroju na zglądzie metalograficznym) występują jako drobne, „pręcikowate” wydzielenia o zaokrąglonych kształtach świadczą o zachodzeniu procesu koalescencji i sferoidyzacji kryształów eutektycznych Si. Obserwacja ta prowadzi Autora do stwierdzenia, że zarówno sferoidyzacja, jako dążenie do osiągnięcia kształtu kulistego wydzieleń, jak i koalescencja, polegająca na zwiększaniu rozmiarów cząstek większych kosztem mniejszych, które mogą po pewnym czasie zaniknąć w roztworze stałym Al – powodują zmniejszenie powierzchni rozdziału granic międzyfazowych. Koalescencję i sferoidyzację kryształów okołoeutektycznych krzemu można w tym przypadku utożsamiać z etapowym procesem przebudowy szkieletu tych wydzieleń. Mechanizm ten może polegać na fragmentacji głównych „ramion” szkieletu kryształu Si a następnie na sferoidyzacji poszczególnych jego fragmentów.

Badania mikroskopowe stopów po obróbce na stan T6 uwidocznily, że przesycanie i starzenie sztuczne w stopach  $\text{AlSi10MgMn}$  powodowało niewielkie zmniejszenie się wydzieleń fazy  $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ , wchodzącej w skład eutektyki potrójnej  $\alpha(\text{Al})+\text{Mg}_2\text{Si}+\beta$ . Autor zauważa, iż morfologia tej fazy już nie jest w postaci „chińskiego pisma” (tak, jak to zaobserwowano w mikrostrukturze siluminów Al-Si-Mg-Mn) ale jej

kontury uległy nieznacznemu zaokrągleniu. Również wydzielenia fazy pierwotnej  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$  uległy zmniejszeniu, co dodatkowo wpływa korzystnie na polepszenie właściwości mechanicznych badanych stopów. Przesycanie i starzenie sztuczne wg przyjętych parametrów spowodowało skrócenie wymiarów iglastych wydzielań fazy  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}$ .

Dokonując porównania wyników wybranych właściwości mechanicznych otrzymanych podczas **odlewan**a **grawitacyjnego** stopów o ulepszonym składzie chemicznym w warunkach laboratoryjnych z **odlewami siluminowymi otrzymanymi w warunkach przemysłowych** można stwierdzić, że:

- podwyższenie zawartości Mg (do 1,5%mas.) i Mn (do 0,7%mas.) przy 0,2%mas.Cu badanych stopów w stosunku do odlewów siluminowych produkowanych w wybranej odlewni dla stanu lanego spowodowało:
  - a) podwyższenie twardości o ok. 31%, która rośnie ze zwiększeniem zawartości dodatków stopowych Mg, Mn i Cu (w przyjętych zakresach udziału procentowego),
  - b) podwyższenie  $R_m$  o ok. 45%, która rośnie w zależności od zawartości dodatków stopowych Mg, Mn i Cu i  $R_p$  o około 23% oraz obniżenie wydłużenia procentowego po zerwaniu próbki o około 11,5%,
- dla stanu T6 badanych siluminów w porównaniu do stopów „X” i „Y” po obróbce cieplnej według parametrów stosowanych w wybranej odlewni, to jest: przesycanie (475<sup>0</sup>C / 45min. / chłodzenie w mgie wodnej) i starzenie sztuczne (180<sup>0</sup>C / 90min. / chłodzenie na powietrzu), nastąpiło:
  - a) podwyższenie twardości o ok. 16% (bez względu na temperaturę sztucznego starzenia,
  - b) podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie o około 24% - dla temperatury sztucznego starzenia 170<sup>0</sup>C i około 27% - dla temperatury starzenia 200<sup>0</sup>C,
  - c) podwyższenie umownej granicy plastyczności ( $R_p$ ) o około 56% dla temperatury sztucznego starzenia 170<sup>0</sup>C i około 58% - dla temperatury starzenia 200<sup>0</sup>C,

- d) obniżenie wydłużenia procentowego po zerwaniu próbki o około 39,5% niezależnie od temperatury sztucznego starzenia siluminów Al-Si-Mg-Mn(Cu).

Wykazano, że najbardziej optymalnymi pod względem wpływu ulepszonego składu chemicznego na wybrane właściwości mechaniczne, zwłaszcza HB, Rm i Rp są siluminy **AlSi10Mg1,5Mn0,7** i **AlSi10Mg1,5Mn1,4Cu0,2**. Dla potwierdzenia uzyskanych wyników wykonano odlewy ciśnieniowe wymienionych stopów stosując podobne parametry technologiczne odlewania ciśnieniowego jak dla stopów produkowanych w wybranej odlewni.

Porównując wyniki twardości stopów AlSi10Mg1,5Mn0,7 i AlSi10Mg1,5Mn1,4Cu0,2 otrzymane technologią odlewania grawitacyjnego i ciśnieniowego można stwierdzić nieznaczne polepszenie twardości (HB) odlewów ciśnieniowych w porównaniu do odlewów otrzymanych grawitacyjnie.

Niestety odlewnia, w której wykonano badania właściwości mechanicznych odlewów ciśnieniowych nie wyraziła zgody na podanie wyników ze statycznej próby rozciągania, jednak na podstawie ogólnej wiedzy z zakresu porównania tych samych właściwości mechanicznych odlewów otrzymanych grawitacyjnie i ciśnieniowo można sądzić, iż wyniki Rm i Rp odlewów ciśnieniowych także będą nieznacznie większe w porównaniu do odlewów otrzymanych grawitacyjnie.

Rozprawę doktorską Autor zamyka 9-cioma wnioskami oraz zaleceniami technologicznymi dla odlewni, która zleciła wykonanie badań zawartych w niniejszej dysertacji.

Wnioski te dotyczą głównie identyfikacji fazy międzymetalicznej  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si, wchodzącej w skład eutektyki potrójnej  $\alpha$ (Al)+Mg<sub>2</sub>Si+ $\beta$ (Si), faz żelazowych  $\alpha$ -Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si i  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, wchodzących w skład wieloskładnikowych eutektyk typu Al<sub>x</sub>(FeMn)<sub>y</sub>Si<sub>z</sub>, korzystnej fazy pierwotnej  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(FeMn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> oraz fazy Q-Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>, która prawdopodobnie wchodzi w skład eutektyki  $\alpha$ (Al)+Q+ $\beta$ (Si) umacnia roztwór stały  $\alpha$ (Al) i nie wpływa na pogorszenie odporności na korozję międzykrystaliczną odlewów. Podkreślone zostało także modyfikujące działanie zaprawy AlSi13Sr9 na postać składników strukturalnych, a zwłaszcza na stopień rozdrobnienia dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ (Al) oraz wpływ podwyższonej zawartości Mg (do 1,5%mas.) oraz Mn (do 0,7%mas.) przy udziale 0,2%mas.Cu na polepszenie

twierdzości, wytrzymałości na rozciąganie i umownej granicy plastyczności siluminów Al-Si-Mg-Mn(Cu) w porównaniu do obecnie produkowanych.

**Zalecenia technologiczne skierowane zostały do pracowników wybranej Odlewni** i dotyczą m.in. rozważań na temat dostosowania obróbki cieplnej na stan T6, a zwłaszcza starzenia sztucznego do zawartości dodatku Mg oraz zwrócenia szczególnej uwagi na zanieczyszczenia materiałów wsadowych, głównie żelaza i fosforu.

Siluminy zanieczyszczone fosforem mają tendencję do zarodkowania pierwotnych kryształów Si, co powoduje mniejsze przechłodzenie eutektyki podwójnej (ok. 2°C) w porównaniu do stopów bez zanieczyszczeń (około 14÷16°C).

Jak podkreśla Autor, eutektyka podwójna, poprzedzona większym stopniem przechłodzenia charakteryzuje się znaczną dyspersją faz wchodzących w jej skład, co polepsza twardość i wytrzymałość odlewów siluminowych, w tym również ciśnieniowych. Dalej, Autor zwraca także uwagę aby nie przekraczać krytycznego współczynnika segregacji Mn w stosunku do Fe, który dla siluminów wynosi około 1,8. Sugeruje również dostosowanie technologii otrzymywania odlewów ze stopów Al-Si-Mg-Mn(Cu) do ich przeznaczenia. Stwierdza, że jeśli odlewy wytwarza się w formach piaskowych i kokilach, zawartość Fe i Mn powinna być mała. Dla odlewów ciśnieniowych może być większa zawartość Fe, co zmniejsza negatywne oddziaływanie na komorę ciśnieniową i formę odlewniczą. Należy jednak pamiętać, aby nie przekraczać zawartości Fe ponad 0,6%mas. Gdy się to zdarzy, wówczas koniecznym jest zwiększenie udziału Mn, który jak wykazały badania jest dobrym „korektorem morfologicznym” szkodliwego wpływu żelaza. Działanie manganu polega na tym, że powoduje on „zastąpienie” niekorzystnej fazy  $-Al_5FeSi$  o budowie „igłowo-płytkowej” pierwotną fazą międzymetaliczną  $\beta-Al_{15}(FeMn)_3Si_2$  krystalizującą w postaci małych wielościągów rozłożonych w osnowie roztworu  $\alpha(Al)$ , co ma korzystne oddziaływanie na wytrzymałość siluminów.

Jak starałem się wykazać omawiając zasadnicze elementy badań, recenzowana praca stanowi twórcze rozwinięcie zagadnień teoretycznych i praktycznych. Osiągnięte przez Autora rezultaty można uważać za istotne, aktualne i liczące się w tej dziedzinie. Podjęta przez Doktoranta tematyka badawcza oraz wynikający stąd bardzo szeroki i wielowątkowy zakres badań nad udoskonaleniem grupy okołoeutektycznych stopów Al-Si-Mg-Mn(Cu), ze względu na ich wyjątkowe



przeznaczenie był uzasadniony oraz mieścił się w istotnym i aktualnym nurcie prac naukowo-badawczych.

Dokonany przegląd literatury oraz krytyczna ocena otrzymanych rezultatów pozwala sądzić o bardzo dobrym rozeznaniu problematyki badawczej jak też o świadomości Autora o koniecznym do wykonania zakresie prac, doborze odpowiedniej metodyki badawczej zmierzających do odpowiedzi na przyjęty tezę i cel rozprawy.

Bardzo szeroki zakres pracy pozwolił Doktorantowi na zaprezentowanie swojego bogatego „warsztatu naukowego”, wiedzy i doświadczenia w prowadzeniu badań eksperymentalnych.

Godna zaznaczenia jest znajomość problematyki przemysłowej przez Autora oraz fakt krytycznego podejścia zarówno do doniesień literaturowych jak też do wyników własnych prac. O dojrzałości badawczej świadczyć może świadomość pewnych ograniczeń i utrudnień związanych z osiągnięciem odpowiedzi na pojawiające się pytania badawcze.

Oceniając otrzymane wyniki badań pragnę podkreślić znaczny wysiłek Autora we wnoszeniu swojej inwencji i własnych pomysłów zmierzających do osiągnięcia zamierzonego celu. Stąd opracowane zagadnienia zawierają w sobie zarówno aspekty poznawcze jak też uytylitarne a nawet dydaktyczne.

Szczególnego podkreślenia wymaga sprawne posługiwanie się subtelnym warsztatem naukowym oraz umiejętna interpretacja wyników badań, których rzetelność potwierdzana była innymi, adekwatnymi metodami badawczymi a w szczególności badaniami strukturalnymi oraz metodą termicznej analizy derywacyjnej (ATD) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Metody badawcze Autor dobrał odpowiednio do podjętej tematyki opierając je o badania strukturalne z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej, skaningowej (SEM), systemu do analizy składu chemicznego (EDX) oraz rentgenowskiej analizy fazowej (XRD). Badania uzupełniają pomiary własności mechanicznych stosowanych dla odlewniczych okołoeutektycznych stopów Al-Si-Mg-Mn(Cu) oraz ich związek ze świadomym kształtowaniem mikrostruktury tak w trakcie topienie, jak też odlewania oraz na drodze obróbki cieplnej (przesycanie i starzenie).

Osobiste odniesienie do otrzymanych wyników badań zawarł Autor w Podsumowaniu, stanowiących merytoryczny przegląd osiągniętych rezultatów cechujących się dużą dozą obiektywizmu i rzetelności naukowej. W przekonywującej

formie zostały zaprezentowane wnioski dokumentujące podjęty temat i cel pracy, jak też dowiedzioną tezę rozprawy.

Zamieszczone zalecenia technologiczne sprzyjać będą świadomemu kształtowaniu odpowiedniej mikrostruktury zapewniające osiąganie korzystniejszych zespołów własności użytkowych wytwarzanych na skalę przemysłową okołoeutektycznych stopów Al-Si-Mg-Mn(Cu).

Mimo tych niekwestionowanych zalet niestety, Autor nie uniknął błędów merytorycznych, stylistycznych i niezgrabności językowych, powtórzeń. Przejrzystości rozprawy nie sprzyja włączenie do nurtu tekstu przejściowych wyników badań, które można było zamieścić jako dokumentację badawczą w Załączniku. Zaś użycie statystycznej oceny wpływu składu chemicznego na twardość siluminów zaburzyło logiczny nurt badań i właściwie nowych, istotnych informacji nie wniosło.

### **3. Wniosek końcowy**

Wielka determinacja, z jaką Autor starał się rozwiązać problem naukowy oraz praca włożona w przygotowanie dysertacji doktorskiej oraz przedmiot badań budzą szacunek. Mając na uwadze powyższe, stwierdzam, że w mojej opinii przedstawiona praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. Dz. U. z 2003 r. Nr 65, z 2005 r. Nr 164 z 2010 r. Nr 96 oraz z 2011 r. nr 84 . Wniosuję zatem o dopuszczenie Pana mgr inż. Arkadiusza Gontarczyka do publicznej obrony przedstawionej pracy przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki śląskiej

*Zbigniew Rdzawski*