

Dr hab. inż. Małgorzata Warmuzek
Sieć Badawcza ŁUKASIEWICZ
Instytut Odlewnictwa

Kraków, dnia 22.VII.2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartłomieja Dybowskiego pt.
„Wpływ parametrów utwardzania wydzieleniowego na właściwości użytkowe
podeutektycznych stopów Al-Si”

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej w związku z Uchwałą nr 8/163 z dnia 21 maja 2019 roku (pismo z dnia 22.V. 2019 roku o numerze RM/331/2018/2019).

Autor rozprawy pt. „Wpływ parametrów utwardzania wydzieleniowego na właściwości użytkowe podeutektycznych stopów Al-Si” rozważa podstawowe dla inżynierii materiałowej zagadnienie kontroli właściwości użytkowych stopu odlewniczego z grupy siluminów podeutektycznych poprzez dobór parametrów procedur technologicznych, stosowanych na etapie krystalizacji oraz obróbki cieplnej. Tytuł rozprawy doktorskiej sugeruje, że Autor zamierza skupić uwagę na procesach wydzieleniowych w roztworze stałym α -Al, zachodzących zazwyczaj podczas starzenia. Z lektury dalszych części rozprawy wynika, że podjął się także, zresztą bardzo słusznie, identyfikacji efektów mikrostrukturalnych, zachodzących w badanych materiałach podczas przesycania. Spośród wyznaczonych celów, metodycznego, poznawczego oraz praktycznego, przewidzianych do realizacji w ramach zaplanowanego programu badań, za szczególne ambitny należy uznać zamiar adaptacji wyników, uzyskanych w warunkach laboratoryjnych, do praktyki przemysłowej.

Recenzowana rozprawa została zredagowana w standardowym układzie: wstęp, opracowany na podstawie analizy danych literaturowych, cele rozprawy realizowane w toku programu badawczego, metodyka badań, wyniki badań i ich analiza oraz podsumowanie i wnioski końcowe. Treść wzbogacona jest 125 rysunkami i 45 tablicami. Autor nie ustrzegł się niedociągnięć redakcyjnych, istotnych z punktu widzenia merytorycznej analizy tekstu rozprawy, takich jak powierzchowne i niekompletne podpisy pod rysunkami, a zwłaszcza pomijanie informacji o rodzaju i stanie stopu, którego dotyczą prezentowane dane (np. rys.

52, 55, 57, 65-69) a także informacji o technice mikroskopowej, wykorzystanej do zarejestrowania obrazu mikrostruktury (np. rys. 60, 63). Zastrzeżenia budzą także stosowane przez Autora kolokwializmy i niepoprawna terminologia w opisie zjawisk i metod badawczych. Niektóre z nich, jak określenie eutektyka nieścianowo-ścienna, stosowanie jako synonimów określeń eutektyka i mieszanina eutektyczna czy system i układ równowagi fazowej, można zaliczyć do zwykłych niezręczności językowych. Szereg stosowanych terminów jest jednak niepoprawnych pod względem merytorycznym lub na tyle niejasnych, że utrudnia śledzenie toku wywodu.

Autor stosuje wymiennie w tekście rozprawy symbole Si (krzem) i β -Si w odniesieniu do krzemu jako fazowego składnika eutektyki α -Al+Si, podczas gdy zgodnie z układem równowagi fazowej Al-Si, zamieszczonym na rys. 4, występuje w niej faza Si, czyli czysty krzem. Problem z ustaleniem składników fazowych występujących w tym układzie pojawia się także w tekście na str. 71, w wyniku braku rozróżnienia pomiędzy fazą, fazą międzymetaliczną i roztworem stałym. Akronim DAS (dendrite arms size) jako oznaczenia miary stopnia dyspersji dendrytów roztworu stałego nie można zostać uznany za poprawny, gdyż zgodnie z rys. 47, w pracy była wyznaczana odległość ramion wtórnych, czyli SDAS (secondary dendrite arms size). Termin „parametr metalograficzny” nie został zdefiniowany i tylko na podstawie kontekstu w jakim pojawia się w tekście mógł zostać zidentyfikowany jako synonim parametru stereologicznego, znanego z metalografii ilościowej.

Metody analizy obrazu, powierzchniowa i liniowa, wymieniane przez Autora, nie zostały jednoznacznie zdefiniowane i przypisane do pomiaru konkretnych parametrów stereologicznych. Skrótowe lub niepełne nazewnictwo technik mikroskopowych i analitycznych wykorzystywanych w badaniach stwarza ryzyko niejasności interpretacyjnych (np. LM, metoda EBSD i dyfrakcja elektronowa, elektronogram, dyfraktogram elektronowy). Określenie „przemiana”, stosowane jest przez Autora także jako synonim zmiany w odniesieniu do morfologii składników mikrostruktury (np. przemiana krzemu eutektycznego), podczas gdy zazwyczaj jest ono przypisane do przemiany fazowej.

W tekście występują też powtórzenia opisów metod badawczych lub analizowanych procesów.

Wstęp obejmuje analizę 154 pozycji literaturowych, w tym ponad 100 z nich pochodzi z ostatnich dwudziestu lat. Część zagadnień omawianych we wstępie (np. właściwości stopów Al-Cu, Al-Mg i Al-Zn, zjawisko przesycania w stopach Al-Cu, mechanizm wzrostu eutektycznych kryształów krzemu) nie jest bezpośrednio związana z zakresem eksperymentów realizowanych przez Autora i nie znajduje odniesienia w analizie i dyskusji

wyników. We wstępie pominięto analizę aktualnych publikacji, dotyczących układów równowagi fazowej Al-Si-Mg oraz Al-Fe-Mg-Si, kluczowych z punktu widzenia poprawnej interpretacji składu fazowego eutektyk międzydendrytycznych w stopach o składzie chemicznym wymienionym w Tablicy 5. Usytuowanie składu chemicznego badanego stopu w układzie równowagi fazowej Al-Fe-Mg-Si ułatwiłoby Autorowi uporządkowanie sekwencji przemian fazowych na ścieżce krystalizacji.

Osobny rozdział rozprawy został poświęcony przygotowaniu materiału do badań. Zamieszczono w nim opis wykonania wytopów, próbek przeznaczonych do badań laboratoryjnych oraz odlewu eksperymentalnego. Przebieg modyfikacji, kluczowej z punktu widzenia realizacji programu badań laboratoryjnych i aplikacji wyników do opracowania parametrów technologicznych dla odlewu wielkogabarytowego, wymaga jednak dodatkowego wyjaśnienia. Wyniki badań, prezentowane w dalszej części rozprawy, wskazują że Autor podjął się analizy wpływu zabiegu modyfikacji ciekłego stopu na efekty mikrostrukturalne i krystalizację eutektyk wielofazowych oraz na makroskopowe właściwości użytkowe, takie jak R_m czy przewodność elektryczna. Z zamieszczonego opisu (str. 56) wynika, że modyfikacja została przeprowadzona w taki sam sposób dla każdego z wytopów a jako czynnik modyfikujący stan stopu zastosowano sód. Brak jest więc informacji, pozwalającej jednoznacznie stwierdzić czy zróżnicowanie stężenia sodu w poszczególnych wytopach (Tabl. 5) ma związek z przebiegiem modyfikacji ciekłych stopów sodem czy też jest związane z inną procedurą ich przygotowania (str. 57). Jest to o tyle istotne, że wartość stężenia sodu w stopie jest wymieniona jako istotny parametr technologii wykonywania odlewów w warunkach przemysłowych (str. 147). W opisie materiału do badań powinno też zostać wymienione kryterium, stosowane do klasyfikacji wytopów na zmodyfikowane i niezmodyfikowane. Liczba wytopów niezawierających sodu wynosi bowiem 6 (0% Na, Tabl. 5). Według danych zamieszczonych na niektórych rysunkach liczba stopów niezmodyfikowanych wynosi 9 (np. rys. 74) i w grupie tej są stopy zawierające sód.

Autor przyjął bardzo szeroki program badań laboratoryjnych, z wykorzystaniem wielu technik analitycznych i pomiarowych. Pozwoliło to zgromadzić bardzo obszerny zbiór różnorodnych danych. Istotnym deficytem programu badawczego jest jednak brak badań, pozwalających ujawnić sekwencje przemian fazowych na ścieżce krystalizacji oraz sekwencję procesów wydzieleniowych w roztworze stałym w oparciu o rejestrację efektów cieplnych, takich jak badania kalorymetryczne (np. DSC).

Jakościowy oraz ilościowy opis mikrostruktury został zrealizowany w oparciu o wykorzystanie obserwacji mikroskopowych oraz analizę zarejestrowanych obrazów.

Podstawą opisu jakościowego była identyfikacja *in situ* składników fazowych eutektyk międzydendrytycznych, w oparciu o komplementarne wykorzystanie mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) oraz analizy dyfrakcyjnej (EBSD oraz SAEDP). Uzyskane wyniki pozwoliły poprawnie zidentyfikować składniki mikrostruktury badanych stopów jako fazy międzymetaliczne, Mg_2Si , $\beta-AlFeSi$, $\Pi-AlFeMgSi$ oraz krzem. Należy jednak zaznaczyć, że występowanie takich składników fazowych w stopach technicznych, o składzie chemicznym, zbliżonym do stopów badanych w pracy, krzepnących w warunkach laboratoryjnych i technologicznych, zostało wielokrotnie potwierdzone w licznych publikacjach. Dostępne są również publikacje z takimi obrazami mikrostruktury, które mogły być wykorzystane jako wzorce wizualne. Wydzielenia faz międzymetalicznych Mg_2Si , $\beta-AlFeSi$, $\Pi-AlFeMgSi$ oraz krzem eutektyczny, identyfikowane przez Autora na podstawie obrazów dyfrakcyjnych BSE, mogły więc być rozpoznawane na obrazach mikroskopowych na podstawie ich koloru i kształtu, tym bardziej, że Autor posłużył się tym sposobem atrybucji, opracowując procedurę ilościowej analizy obrazu mikroskopowego. Zastosowanie analizy dyfrakcyjnej BSE miało istotne znaczenie tylko w przypadku identyfikacji fazy $\delta-AlFeSi$, jako składnika fazowego eutektyk międzydendrytycznych w stopie $AlSi5Mg$. Obecność fazy $\delta-AlFeSi$ wykazywano już poprzednio w stopach $AlSi10-11$, ale jej występowanie w stopach technicznych nie zostało wystarczająco udokumentowane. Faza $\delta-AlFeSi$, nierównowagowa faza w zakresie stężeń Fe i Si, występujących w badanych stopach, została zidentyfikowana przez Autora w stopie o mniejszej zawartości Si. Rozpoznanie wydzieleni tej fazy w stopie $AlSi5Mg$ można zaliczyć do poznawczych osiągnięć Autora w zakresie jakościowego opisu stanu eutektyk międzydendrytycznych w siluminach podeutektycznych o niewielkim stężeniu krzemu.

Dążenie Autora do parametryzacji obrazu mikrostruktury nie powinno jednak eliminować źródła informacji jaki stanowią obrazy mikroskopowe. Zestaw mikrofotografii prezentujących w usystematyzowany sposób stan mikrostruktury badanych stopów, wyjściowy oraz zmodyfikowany poprzez zabiegi technologiczne, stanowiłby interesujące uzupełnienie wyników ilościowej analizy obrazu. Banalny slogan „jeden obraz znaczy więcej niż tysiąc słów” jest bowiem nadal w pełni aktualny. Zamieszczone obrazy mikrostruktury w większości dotyczą wytopów o nieporównywalnym składzie chemicznym i stadium modyfikacji (np. rys. 49), co utrudnia bezpośrednią identyfikację czynnika modyfikującego stan mikrostruktury.

Wspomniana parametryzacja obrazu mikrostruktury na bazie ilościowej analizy obrazu mikroskopowego jest ważnym elementem pracy. Przeprowadzając selektywną binaryzację analizowanego obrazu Autor posługiwał się kryteriami morfologicznymi, o charakterze

ilościowym, oraz wizualnymi, bazującymi na wyborze krytycznego stopnia szarości rozpatrywanych elementów obrazu. O poprawności wyniku analizy obrazu mikroskopowego decydował przede wszystkim prawidłowy obraz wyjściowy mikrostruktury, umożliwiający poprawne rozpoznanie składników mikrostrukturalnych, a więc pośrednio jakość przygotowanego zglądu metalograficznego. W przypadku analizy obrazu mikrostruktury stopu wielofazowego istotnym czynnikiem, decydującym o jakości merytorycznej wyniku, była prawidłowa atrybucja wyodrębnionych elementów obrazu do trzech rozpatrywanych faz międzymetalicznych Mg_2Si , $\beta-AlFeSi$, $\Pi-AlFeMgSi$ i krzemu eutektycznego. Niektóre z prezentowanych obrazów wyjściowych (obraz A, Tabl. 10.) a także uzyskane wyniki analizy obrazu (rys. 76a) zdają się świadczyć o problemach z przeprowadzeniem poprawnej atrybucji fazowej. Autor nie podaje także informacji dotyczącej zakresu w jakim arbitralna eliminacja drobnych wydzieleni poszczególnych faz międzymetalicznych, obecnych w eutektykach wielofazowych, wpływała na wynik pomiaru ich udziału objętościowego V_v . Do ilościowego opisu mikrostruktury badanych stopów Autor wykorzystał szereg parametrów, takich jak parametr (S)DAS, wyrażający dyspersję dendrytów roztworu stałego $\alpha-Al$, wybrane parametry stereologiczne, charakteryzujące składniki fazowe eutektyk międzidendrytycznych, a także średnią odległość pomiędzy wydzieleniami krzemu eutektycznego po obróbce cieplnej. Pomiął jednak pomiar parametru wyrażającego średnią odległość między płytkami krzemu eutektycznego, wyznaczaną zazwyczaj metodą siecznych skierowanych, a przytaczanego w literaturze jako kryterium mikrostrukturalne dla granicy plastyczności w siluminach podeutektycznych. Porównanie efektu zmiany morfologii i dyspersji wydzieleni krzemu eutektycznego mogłoby dostarczyć istotnych informacji, także przydatnych w praktyce przemysłowej

Wyniki pomiarów średniej powierzchni pojedynczego przekroju dla zbioru cząstek o skomplikowanych kształtach, takich jak chińskie pismo charakterystyczne dla faz Mg_2Si i $\Pi-AlFeMgSi$ oraz krzemu eutektycznego w stopach niezmodyfikowanych, charakteryzują się zazwyczaj bardzo dużym rozproszeniem. Ocena różnicy pomiędzy uzyskanymi średnimi wartościami tego parametru, jako podstawy wnioskowania o wpływie określonego czynnika, np. stężenia składnika stopowego, na ewolucję morfologiczną składnika mikrostruktury może zostać przeprowadzona tylko na podstawie testu statystycznego. Autor nie podaje informacji o procedurze analizy wyników.

Zbiór danych dotyczących parametrów technologicznych, takich jak np. skład chemiczny oraz mikrostrukturalnych, takich jak np. wartości wybranych parametrów stereologicznych, dla poszczególnych składników fazowych, stanowił podstawę rozważań,

dotyczących doboru kryterium mikrostrukturalnego dla wybranych właściwości badanych stopów, przedstawionych w rozdz. 6.2.3. Sposób prezentacji i interpretacji wyników, w postaci wykresów punktowych, utrudnia śledzenie toku wywodu i przeprowadzenie weryfikacji wnioskowania. Autor wykorzystuje analizę prostych korelacji do identyfikacji czynnika determinującego wybrany efekt mikrostrukturalny lub materiałowy. Rzeczywiste stężenie każdego ze składników stopu jest prezentowane na wielu wykresach jako zmienna niezależna. Zgromadzone dane dotyczą trzech grup stopów, różniących się stężeniem krzemu i dwóch grup, różniących się stężeniem żelaza i tytanu (Tabl. 5). Oznacza to, że wpływu zawartości np. Fe na wybraną zmienną zależną nie można oceniać w oderwaniu od komplementarnego efektu stężenia krzemu. Autor, interpretując ujawnione zależności, nie uwzględnia równoczesnego efektu innych istotnych czynników. Podobne zastrzeżenie dotyczy analizy wpływu stężenia sodu na te parametry użytkowe i mikrostrukturalne, które są jednocześnie skorelowane z zawartością innych pierwiastków (np. rys. 83, 85, 86, 89, w zestawieniu z danymi z tablicy 15). Tym samym, wiele z prostych zależności, ujawnionych na zamieszczonych w pracy wykresach punktowych, nie może zostać bezpośrednio wykorzystana do ustalania założeń optymalizacji procedury technologicznej ze względu na wybrany parametr użytkowy. Obszerny zbiór wyników zgromadzonych przez Autora zawiera z pewnością szereg istotnych informacji, przydatnych w praktyce technologicznej, które mogłyby zostać ujawnione dzięki zastosowaniu adekwatnych metod analizy statystycznej.

Istotną część rozprawy poświęcono wymienionym w tytule zagadnieniom związanym z wydzieleniowym umocnieniem roztworu stałego α -Al. Autor wykorzystał szereg danych literaturowych, dotyczących analizy tych zjawisk w stopach AlMgSi o proporcji Mg:Si=2, do opisu procesów w stopach zawierających duży nadmiar krzemu (Mg:Si \ll 2), co jest uzasadnione skromniejszym zasobem publikacji dotyczących takich materiałów.

Zastosowanie pomiaru parametrów makroskopowych, takich jak twardość Brinella, do odtworzenia sekwencji procesów wydzieleniowych zachodzących w roztworze stałym, w materiale o takim modelu morfologicznym, jaki prezentuje mikrostruktura badanych stopów, daje wynik obarczony efektem twardości obszarów eutektyk wielofazowych. Siatkowy model rozmieszczenia wydzieleni krzemu w przestrzeniach międzydendrytycznych, zostaje zachowany także po przesycaniu, co oznacza występowanie mikroobszarów o dużej różnicy twardości. Wykonanie krzywych starzenia na podstawie pomiaru mikrotwardości roztworu stałego α -Al mogłoby umożliwić ujawnienie także cząstkowego wkładu tego składnika mikrostruktury. Takie dane byłyby z pewnością istotne nie tylko poznawczo ale także przydatne na etapie prac aplikacyjnych.

Opracowanie przez Autora procedury wykonywania preparatów z materiału wielofazowego do obserwacji w transmisyjnym mikroskopie elektronowym jest godnym podkreślenia osiągnięciem metodycznym. Ujawnienie efektów ewolucji stanu roztworu stałego α -Al, zmian morfologii wydzieleni faz metastabilnych, zwłaszcza we wczesnych stadiach procesu wydzieleniowego, na wysokorozdzielczych obrazach z transmisyjnego mikroskopu elektronowego, ich identyfikacja *in situ*, z wykorzystaniem komplementarnych technik analitycznych, jest także istotnym osiągnięciem w zakresie realizacji metodycznego i poznawczego celu pracy. Prezentowane w pracy wyniki badań mikroskopowych, zawierające informacje o stanie roztworu stałego, dotyczą kilku punktów wybranych z krzywych starzenia. Odnoszą się do różnych stadiów procesu przebiegającego w różnej temperaturze. Dobór materiału badawczego, podporządkowany został, jak się wydaje, tym punktom z krzywej starzenia, które odpowiadały maksymalnej wartości uzyskanej przewodności elektrycznej, co sprawiło, że pominięte zostały te obszary, które są charakterystyczne dla istotnych zjawisk strukturalnych, ujawnionych na krzywych starzenia opracowanych na podstawie pomiaru twardości. Uzyskane wyniki obserwacji mikroskopowych, ze względu na niesystematyczne usytuowanie na różnych krzywych starzenia, nie mogą stanowić podstawy do ich ekstrapolacji na cały przedział badanych parametrów obróbki cieplnej. Zaprezentowana we wnioskach sekwencja wydzieleniowa nie została jednoznacznie udokumentowana. Jej wartość merytoryczna mogłaby być częściowa wzbogacona poprzez wyróżnienie tych składników strukturalnych i tych procesów, które zostały rozpoznane w toku prowadzonych przez Autora obserwacji mikroskopowych lub ujawnione na wyznaczonych eksperymentalnie krzywych starzenia.

Niewątpliwą zasługą Autora jest podjęcie skutecznej próby adaptacji wyników badań laboratoryjnych do przemysłowej procedury technologicznej. Wykonanie sparametryzowanej mapy stanu mikrostruktury w odlewie wielkogabarytowym było zadaniem złożonym i trudnym pod względem metodologicznym. Autor wybrał stopień dyspersji dendrytów roztworu stałego i udział objętościowy porowatości jako jedne z parametrów kryterialnych procedury optymalizacyjnej właściwości użytkowych, co pozwoliło na identyfikację roli pola temperatury podczas krzepnięcia odlewu. Zastrzeżenie budzi ponownie czytelność załączonych obrazów mikrostruktury, zawierających przecież istotną wiedzę na temat stanu stopu w wybranych przekrojach. Niemniej jednak, uzyskany efekt materiałowy, spełniający założone kryteria dla wszystkich przekrojów odlewu eksperymentalnego, świadczy o poprawności doboru parametrów technologicznych, takich jak stężenie sodu oraz parametrów obróbki cieplnej. Oznacza to, że Autor skutecznie zrealizował praktyczny cel rozprawy,

bardzo ważny z punktu widzenia powszechnych oczekiwań wobec aplikacji badań naukowych w praktyce przemysłowej.

W związku z pojawiającymi się wątpliwościami dotyczącymi przeprowadzonych w pracy eksperymentów i analizy wyników badań, proszę Autora o odniesienie się na piśmie do następujących zagadnień :

- 1) identyfikacji fazy δ -AlFeSi na podstawie obrazów dyfrakcyjnych zamieszczonych w tabl. 12,
- 2) zasad doboru zestawu obrazów wyjściowych (z przykładami) dla ustanowienia wzorców selektywnej binaryzacji faz międzymetalicznych,
- 3) zasad interpretacji zestawów danych na wykresach, dotyczących wpływu składu chemicznego stopów na wybrane cechy mikrostruktury oraz właściwości mechaniczne,
- 4) wyników obserwacji mikroskopowych dokumentujących strukturalną sekwencję procesów wydzieleniowych w badanych stopach z uwzględnieniem ich aplikacji do zaprezentowanej we wnioskach sekwencji wydzieleniowej.

Krytyczne i polemiczne uwagi, sformułowane na podstawie lektury niniejszej rozprawy, wynikają z zainteresowania poruszaną w niej tematyką i nie dyskredytują jej pozytywnych aspektów. Opracowanie wyników, mimo pewnych niedociągnięć metodologicznych, zostało przeprowadzone w zakresie pozwalającym Autorowi zrealizować w zadowalającym stopniu najważniejsze założone cele pracy, poznawczy i praktyczny. Nie sposób też nie docenić wkładu pracy Autora w opracowanie i realizację pracochłonnych procedur analizy obrazu oraz preparatyki próbek ze stopów wielofazowych do badań mikroskopowych, zwłaszcza z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Reasumując, po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pana Mgr inż. Bartłomieja Dybowskiego pt: „Wpływ parametrów utwardzania wydzieleniowego na właściwości użytkowe podeutektycznych stopów Al-Si”, stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane przez obowiązującą ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym i na tej podstawie wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Melgorzata Wasmułek