

Prof. dr hab. inż. Marcin Górny  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
Wydział Odlewnictwa  
Ul. Reymonta 23, 30-059, Kraków

Kraków, 18.03.2024 r.

Recenzja pracy doktorskiej

Marcina Prochwicza

*Opracowanie nowych materiałów aplikowanych na elementy w liniach przepływu ciekłych metali*

przygotowanej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Jerzego Morgiela (Promotor) oraz dr. inż. Pawła Czaji (Promotor pomocniczy).

## **1. Podstawa opracowania**

Recenzja została wykonana na podstawie pisma Pani Profesor Joanny Wojewody-Budki, Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie z dnia 17.01.2024 r.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

## **2. Charakterystyka i opis rozprawy**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Prochwicza *Opracowanie nowych materiałów aplikowanych na elementy w liniach przepływu ciekłych metali* została wydana w formie monografii w 2023 roku. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Jerzy Morgiel, uznany specjalista w zakresie m.in. badań nad nowoczesnymi stopami o unikatowych właściwościach. Praca została wykonana w ramach projektu doktorat wdrożeniowy DWD/3/29/2019, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki. Praca zawiera 87 stron, w tym 57 rysunków i 9 tabel. W bibliografii Autor doktoratu odwołuje się do 34 pozycji literaturowych, wśród których znajduje się 12 prac w języku angielskim.

Rozprawa doktorska dobrze wpisuje się w obszar dyscypliny inżynieria materiałowa ze względu na rodzaj podjętych badań nad nowym materiałem z uwzględnieniem składu chemicznego i fazowego, badań mikrostruktury, właściwości mechanicznych i zaawansowanych badań za pomocą mikroskopii transmisyjnej.

Doktorant w swojej pracy przedstawił aktualny stan badań, w którym koncentruje się na ceramicznych materiałach ogniotrwałych, recyklingu złomu ceramicznego, materiałach kompozytowych na osnowie betonów i włóknach polipropylenowych. Część tą zamyka podsumowanie oraz teza i cel pracy. Przegląd literatury jest dość skromny i w głównej mierze dotyczy podstawowych danych związanych z podjętym tematem. Do napisania części teoretycznej wykorzystano 25 pozycje literatury w tym 6 w języku angielskim. Druga część pracy to badania własne, które rozpoczyna charakterystyka analizowanego materiału oraz opis badań materiału Themocoat wzmocnianego cenosferami, włóknami polipropylenowymi i ceramicznymi, a także ukierunkowanymi włóknami o nazwie Belmix. Autor w części eksperymentalnej zastosował różne techniki badawcze takie jak badania mechaniczne (trypunktowe zginanie), skaningową kalorymetrię różnicową DSC, termo-grawimetrię TGA, dyfrakcję rentgenowską, mikroskopię skaningową, mikroanalizę składu chemicznego EDS oraz transmisyjną mikroskopię elektronową. Podsumowanie i wnioski wynikające z pracy Doktorant poprzedził dyskusją wyników. Pracę zamyka dość skromny spis literatury.

### **3. Uwagi dotyczące tematyki, tezy i celów pracy**

Podjęta tematyka badawcza jest bardzo ważna z punktu widzenia ochrony elementów ceramicznych narażonych na wstrząsy cieplne, szczególnie w obszarach zastosowania na liniach ciągłego odlewania stali (COS). Warto podkreślić, że materiały ogniotrwałe - modyfikowane poprzez zastosowanie dodatków typu cenosfery w istotny sposób wpływają na warunki wymiany ciepła pomiędzy ciekłym metalem a masą ogniotrwałą. Tematyka badawcza ma również duże znaczenie w odniesieniu do możliwości sterowania szybkością stygnięcia i warunkami wymiany ciepła w układzie metal-forma w procesach odlewniczych, różnych stopów, w technologii z użyciem mas formierskich i rdzeniowych.

Tezę pracy w brzmieniu „Modyfikacja cemento-podobnych powłok nakładanych na elementy ceramiczne linii COS ciętymi włóknami umożliwi

zwiększenie ich odporności na obciążenia mechaniczne w temperaturach otoczenia bez pogarszania ich własności ochronnych w wysokich temperaturach” podano na stronie 44 rozprawy. Teza jest oryginalna i poprawnie sformułowana, niemniej jednak bardzo ogólna, niezawierająca odniesienia do materiałów użytych w badaniach własnych. Aby ją udowodnić Doktorant przedstawił cele główne związane z komercyjnie znanym materiałem Thermocoat. Autor w opisie celów odwołuje się do „pomiarów właściwości mechanicznych...zgodnymi z obecnymi procedurami technologicznymi...”. Nie wyjaśniono w pracy, niestety, o jakie procedury chodzi. Autor odwołuje się również do poufnego załącznika „symulacji kosztów wdrożenia modyfikacji włóknami powłok”.

Ogólnie stwierdzam, że tematykę badań dobrano w sposób właściwy, a teza oraz cele pracy zostały poprawnie sformułowane.

#### **4. Ocena merytoryczna pracy**

Praca napisana w układzie klasycznym, obejmuje zasadniczo przegląd aktualnego stanu zagadnienia z podjętej tematyki rozprawy oraz badania własne zakończone wnioskami i spisem literatury. W pierwszym rozdziale pracy doktorskiej Doktorant w sposób syntetyczny przedstawił charakterystykę, właściwości oraz zastosowanie ogniotrwałych materiałów ceramicznych ze szczególnym uwzględnieniem ceramiki specjalnej – tlenkowej, azotkowej, węglkowej oraz wielofazowej.

W rozdziale drugim Autor poruszył ważny temat recyklingu materiałów ceramicznych oraz właściwie zwrócił uwagę na nowoczesne materiały izolacyjne – mikrosfery, które posiadają atrakcyjne właściwości termofizyczne. Scharakteryzował metody pozyskiwania mikrosfer, ich skład fazowy, morfologię, zastosowanie. Pewien niedosyt budzi brak danych związanych z np. przewodnością cieplną czy współczynnikiem akumulacji ciepła omawianych materiałów izolacyjnych.

Rozdział trzeci to opis materiałów kompozytowych, w którym Autor podaje podstawowe informacje związane z klasyfikacją, osnową, fazami zbrojącymi, właściwościami (głównie mechanicznymi) wybranych włókien. Pewien niedosyt budzi brak danych kompozytów (właściwości mechaniczne, termofizyczne itd.) pomimo umieszczenia na stronie 38 podrozdziału zatytułowanego „Właściwości materiałów kompozytowych”. W rozdziale czwartym Autor słusznie poruszył

zagadnienie włókien polipropylenowych, które mają istotne znaczenie z punktu widzenia badań własnych i ich zastosowania celem umocnienia masy Thermocoat. Podsumowanie stanu wiedzy Autor dokonał w rozdziale piątym. Właściwie nawiązał do praktycznego aspektu zastosowania ceramiki ogniotrwałej w produkcji stali dla linii COS. Podsumowanie stanu wiedzy, świadczy o dobrej znajomości przez Autora prezentowanej problematyki i stanowi właściwe wprowadzenie do części badań własnych. W rozdziale szóstym Doktorant zaprezentował tezę i cele pracy doktorskiej. Oryginalna teza pracy jest poprawnie sformułowana i poprzedza cele, które koncentrują się na komercyjnej masie Thermocoat, modyfikowanej poprzez różne dodatki. Niestety Autor nie pokazał planu badań. W rozdziale siódmym Autor podaje skład masy Thermocoat oraz planowane w eksperymencie modyfikacje składu. Dobrze zobrazowano instalację do nanoszenia powłok ochronnych z badanej masy w rozdziale ósmym. Właściwie poruszono jego budowę i parametry procesu. W rozdziale dziewiątym i dziesiątym Doktorant opisuje metody badawcze zastosowane w odniesieniu do masy Thermocoat oraz dodatków stosowanych w celu jej umocnienia. Niestety nie podano wg jakich norm badano masę (np. zginanie, s. 62-64). W rozdziale jedenastym Autor podejmuje się optymalizacji wielkości dodatku włókien Belmix do masy Thermocoat. Krzywe z badań na zginanie masy (rys. 39) z dodatkami włókien dają Doktorantowi wskazania do dalszych prac optymalizacyjnych. Rozdział dwunasty stanowi ważną analizę wpływu dodatku ukierunkowanych włókien Belmix do masy Thermocoat. Słusznie zwrócono uwagę, że ukierunkowanie włókien może w znaczący sposób wpłynąć na poprawę umocnienia masy ogniotrwałej Thermocoat. Badania mechaniczne uzupełniono o pomiary TGA, DSC masy Thermocoat z włóknami, które dają cenne informacje co do zachowania się badanego materiału w zakresie temperatury do 800°C. Bardzo ważny z punktu widzenia realizacji jednego z celów jest rozdział 13 pracy, który związany jest z oddziaływaniem ciekłej stali na masę Thermocoat modyfikowaną włóknami Belmix. Autor wykonał eksperyment, który wg mojej oceny nie jest najlepiej udokumentowany. Doktorant analizie poddał badany materiał w bezpośrednim kontakcie z metalem oraz w dalszej odległości wskazując na ich różnice. Wartościowe badania za pomocą mikroskopii transmisyjnej pozwoliły Autorowi na analizę przemian materiału w „kompozyt z amorficzną osnową wypełnioną płytkowo-pręcikowymi krystalitami”. W rozdziale 14 Autor przedstawił dyskusję wyników badań związanych z modyfikacją masy Thermocoat. Doktorant słusznie wskazał na istotne wyniki pracy przy widocznej świadomości

ograniczeń wynikających z wpływu włókien na zarodkowanie pęknięć czy braku analizy dynamicznego oddziaływania stali na badany materiał ceramiczny. W rozdziale piętnastym Doktorant podsumował wyniki badań i poprawnie sformułował pięć wniosków, które mogą przyczynić się do poprawy odporności na wstrząsy cieplne - badanej komercyjnej masy ogniotrwałej. Rozprawa doktorska stanowi zatem oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, który postawił sobie Doktorant.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona analiza wyników badań oraz sformułowane na jej podstawie wnioski są poprawne, a cele jakie postawił sobie Autor pracy doktorskiej zostały osiągnięte.

## **5. Uwagi szczegółowe**

Przy analizie rozprawy doktorskiej nasuwają się następujące uwagi dotyczące błędów, nieścisłości tekstu czy koniecznych wyjaśnień. Najważniejsze z nich podano poniżej:

1. Na stronie 12 Autor stosuje powtórzenie.
2. Doktorant stosuje w pracy jednostki [°C] oraz [K]. Dlaczego nie ujednolicono jednostki temperatury?
3. Na stronie 15 Autor powołuje się na właściwości mechaniczne (tabl. 3), których nie podano.
4. Na stronie 17 Autor pisze o koncentracji naprężeń w wierzchołku szczeliny. Z tekstu nie wiadomo o jaką szczelinę chodzi.
5. Na stronie 19 Autor powołuje się na nieistniejące dane w tabeli 4.
6. Co Autor miał na myśli pisząc na stronie 20 „dobrą przewodność cieplną”? Czy chodzi o niską czy o wysoką wartość?
7. Autor podaje informacje szczegółowe dotyczące np. spieków na stronie 21 bez cytowania literatury. Uwaga dotyczy również innych obszarów pracy np. tekstu na stronach 24 i 25.
8. Tabela 5 jest niekompletna.
9. W pracy brakuje opisu symboli, np. na stronie 22.
10. Termin „skrzepnięte” (s.25) raczej nie używa się do materiałów które krystalizują.

11. Autor na stronie 26 pokazuje rys. 2 podpisując „...obecnie stosowane...”, cytując pracę z 2005 r. Czy schemat rzeczywiście dotyczy najnowszych-obecnie stosowanych?
12. Na stronie 28 pokazano schemat „wylewów zanurzeniowych” bez podania źródła.
13. Autor na stronie 33 pisze „Mikrosfery wykazują znaczną wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na rozdrabnianie”. Proszę o podanie wartości. Określenie „znaczną” jest bardzo nieprecyzyjne.
14. W tabeli 6 podano „Temp. pracy”. Czy chodzi o wartość maksymalną?
15. Na stronie 38 Autor pisze o właściwościach materiałów kompozytowych bez podania żadnych konkretnych zależności.
16. Teza pracy jest nieprecyzyjna i zbyt ogólna. Autor pisze o materiałach cemento-podobnych i ciętych włóknach bez podania o jakie materiały chodzi.
17. Tekst na stronie 45 jest niejasny. Autor pisze, że masa Thermacoat zawiera 12 % cenosfer. W kolejnym akapicie dodano „Modyfikacja masy Thermacoat” polegała na zmianie udziału cenosfer (zwiększając go do 2.5%...).
18. Tabela 7 zawiera dane dotyczące punktu topnienia  $>164^{\circ}\text{C}$ . Dlaczego nie podano wartości rzeczywistej? Autor stosuje w tekście niepotrzebnie powtórzenia danych zawartych w tabeli 7.
19. Czy rys. 18 powstał na podstawie pomiarów cząstek pokazanych na rys. 17? Z rys. 18 wynika, że nie ma cząstek mniejszych od  $175\ \mu\text{m}$  i większych od  $325\ \mu\text{m}$ . Rysunek 17 zawiera takie cząstki.
20. Skala na większości rysunków w pracy jest słabo widoczna (np. rys.19,20).
21. Nie jest jasna metodyka badań masy Thermacoat podana na stronie 55. Wymaga wyjaśnienia dlaczego Autor pisze o rozkruszaniu materiału, a później analizuje wielkość ziaren proszków. Jakie to ma uzasadnienie?
22. W podpisie pod rys. 23 podano skład chemiczny z analizy EDS. Nie wiadomo czy jest to %mas. czy at.?
23. Dlaczego badania DSC prowadzono do temp.  $800^{\circ}\text{C}$ ? Czy materiał nie jest przewidziany do kontaktu z ciekłą stalą?
24. Na rys. 31 pokazano zdjęcia SEM włókien Safill. W podpisie podano, że włókna mają średnicę 3 do  $4\ \mu\text{m}$  co nie zgadza się z grubością pokazaną na zdjęciu.

25. Poważne wątpliwości budzi sposób przygotowania próbek pokazany na rys. 33. Próbkę po wykonaniu wg opisu nie będzie jednorodna. Wg jakiej normy wykonano próbki?
26. Autor przeprowadził próbę zginania masy Thermacoat co pokazano na rys. 34. Autor jednak nie podał jakie wartości uzyskano. Kształt badanych próbek budzi wątpliwości co ma związek z uwagą 26.
27. Autor nie podał ilościowej oceny zgładów z masy Thermacoat. Opis pod rys. 38 jest niejasny.
28. Na ilu próbkach przeprowadzono badania – dotyczy to badań mechanicznych masy Thermacoat oraz po zastosowaniu dodatków. Nie podano obliczeń statystycznych.
29. Na stronie 69 Autor pisze o zorientowanych włóknach bez podania charakterystyki liczbowej oraz nie pokazano tego zorientowania. W tekście na stronie 69 Autor ponadto pisze „Uwidocznilo się ono poprzez częściowy odzysk kształtu nawet ?? znacznym wbiciu kowadła w badany materiał (Rys. 42)”. Zdanie to jest dla Recenzenta niejasne.
30. Co oznacza określenie „osnowa cenosfer”?
31. Rozdział 12.1. nie zawiera zestawienia wyników.
32. Rozdział 12.2 (Pomiary wytrzymałości na zgniatanie) nie zawiera wyników wytrzymałości na zgniatanie.
33. Rozdział 13 budzi zastrzeżenia związane z metodyką badań. Tygiel (nie podano wymiarów) pokazany na rys. 49 jest raczej kształtką. Nie podano składu stali, temperatury przegrzania, warunków wytapiania, szybkości stygnięcia. Czy w oparciu o przeprowadzony eksperyment z tak małą objętością metalu można mówić o oddziaływaniu metal-masa ogniotrwała?
34. Na stronie 75 Autor pisze o zaokrąglonej kropli metalu – brak zdjęcia.
35. Na stronie 75 Autor skrót SWC nie został objaśniony.
36. Określenie podane na stronie 78 „prętowo-płytkowymi” jest niejasne.
37. Autor na stronie 79 pisze „pod wpływem wysokiej temperatury masa Thermacoat uległa przemianie w kompozyt z amorficzną osnową...” Autor niestety nie podał o jaką temperaturę chodzi. W tego rodzajach eksperymentach parametry związane z temperaturą, składem, atmosferą, itd. wydają się niezbędne do prawidłowego opisu przyczynowo-skutkowego.

38. Na stronie 82 w rozdziale dyskusja wyników Autor pisze o zwilżalności. Czy taki sposób pomiaru jest znany z literatury? Czy można wyciągnąć z niego wnioski jakościowe i ilościowe?
39. Autor używa określenia „szklista osnowa” – termin niejasny.
40. Ostatnie zdanie na stronie 83 jest niezrozumiałe.
41. Formatowanie literatury zostawia wiele do życzenia. Przykładowo w pozycji 22 nie podano źródła pracy.

## **6. Wniosek końcowy**

Mimo przedstawionych wielu uwag krytycznych, stwierdzam, że przyjęta teza rozprawy została udowodniona, a wyznaczone cele pracy zostały zrealizowane. Rozprawa doktorska charakteryzuje się ważną, zwłaszcza do zastosowań w praktyce odlewania stali na linii COS, tematyką. Poszerza wiedzę z zakresu umocnienia i modyfikowania powłok Thermocoat za pomocą komercyjnych dodatków w postaci mikrosfer oraz włókien. Rozprawa doktorska wskazuje na ogólną wiedzę Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

**Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa w stopniu wystarczającym spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.**

