

Warszawa 19.05.2024

Prof. dr hab. inż. Anna Boczkowska

Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechniki Warszawskiej

Recenzja

Rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Marcina Prochwicza

pt. „Opracowanie nowych materiałów aplikowanych na elementy wykorzystywane w liniach przepływu ciekłych metali”

Recenzję wykonano na zlecenie Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A.

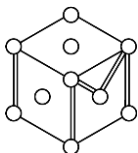
Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie w Krakowie Pani dr hab. Joanny

Wojewody-Budka, prof. Instytutu.

Ocena tematyki pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Marcina Prochwicza została wykonana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Jerzego Morgiela oraz promotora pomocniczego dr Pawła Czaji.

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy oceny możliwości modyfikacji składu powłok nanoszonych z uwodnionych zawiesin w celu ochrony elementów z ceramiki ogniotrwałej, narażonych na szoki ciepłno-mechaniczne w czasie kontaktu z ciekłym metalem, na liniach ciągłego odlewania stali. Wpisuje się ona w aktualne trendy rozwoju materiałów przeznaczonych do ochrony ceramiki ogniotrwałej na liniach odlewniczych. Zadaniem tzw. powłok traconych nakładanych na powierzchnię ceramiki ogniotrwałej jest zmniejszenie szoku termicznego ceramiki w trakcie pierwszego kontaktu ze stopionym metalem. Zaawansowana ceramika ogniotrwała jest jednym z podstawowych materiałów stosowanych w konstrukcji urządzeń pracujących w wysokich temperaturach, takich jak linie do ciągłego odlewania stali. Musi ona nie tylko wytrzymać wysoką temperaturę ciekłej stali, ale także charakteryzować się stosunkowo dużą odpornością na szoki termiczne i korozję. Zastosowanie powłok traconych, wytwarzanych zwykle z tanich, często odpadowych materiałów minimalizuje kontakt ceramiki z wysoką temperaturą, zwłaszcza w pierwszej fazie procesu. Jednakże niskie właściwości wytrzymałościowe takich powłok skutkują ich odpryskiwaniem na etapie transportu i montażu elementów linii, co powoduje odsłonięcie powierzchni ceramiki



ogniotrwałej i w efekcie jej degradację na skutek szoków termicznych. Na obecnym etapie rozwoju przemysłu metalurgicznego poszukiwane są sposoby na obniżenie zagrożeń prowadzących do destrukcji ceramiki ogniotrwałej. Poprzez zwiększenie właściwości mechanicznych powłok, ich trwałości możliwe jest ograniczenie liczby produkowanych odpadów. Zmniejszenie liczby odpadów zgodne jest z ogólnymi trendami ochrony środowiska poprzez minimalizację odpadów produkcyjnych, a także wpisuje się w redukcję zużycia zasobów naturalnych, z których wytwarzana jest ogniotrwała ceramika.

Tematyka rozprawy doktorskiej zgodna jest także z profilem firmy Vesuvius Poland Sp. z o.o., która jest liderem produkcji, sprzedaży i projektowania wysokogatunkowej ceramiki oraz materiałów ogniotrwałych, na potrzeby której realizowany był niniejszy doktorat.

Zaproponowane przez Doktoranta rozwiązanie wzmocnienia handlowo dostępnych powłok nakładanych na ceramikę ogniotrwałą poprzez wprowadzenie ciętych włókien jest oryginalne. Wymagało zatem przeprowadzenia szeregu badań zmodyfikowanych powłok, gdyż dostępna na ten temat wiedza w literaturze jest niewystarczająca. A zatem należy stwierdzić, że zagadnienie badawcze podjęte w rozprawie doktorskiej przez mgr inż. Marcina Prochwicza jest aktualne, spełnia cechy nowości naukowej i mieści się w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

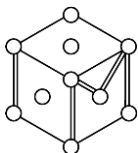
Wybór tematyki rozprawy, jak i materiałów do badań należy uznać za trafny i uzasadniony w kontekście stanu aktualnej wiedzy na temat materiałów kompozytowych mogących mieć zastosowanie jako powłoki ochronne nakładane na ceramikę ogniotrwałą.

Ocena formalna pracy

Recenzowana rozprawa doktorska liczy 87 stron, zawiera 57 rysunków i 9 tabel. Spis literatury oparty jest na 34 pozycjach, z czego tylko 14 z nich pochodzi z ostatniej dekady, a jedna pozycja to artykuł własny doktoranta złożony do czasopisma Cement Wapno Beton. W niektórych przypadkach cytowania są niepełne, np. brakuje numeru ISBN (poz. 1), brakuje nazwy czasopisma lub wydawnictwa (poz. 7, 22, 24). W wykazie 14 pozycji to artykuły naukowe. Cytowane pozycje zgodne są z tematyką rozprawy.

Zamieszczone w pracy rysunki generalnie są czytelne, aczkolwiek na niektórych z nich pozostawiono opisy, legendę lub opisy osi w języku angielskim, a na rys. 8 w ogóle brakuje opisu osi. Praktycznie z wszystkich podpisów pod rysunkami i tytułów tabel należy usunąć kropki, których w języku polskim się nie stawia w podpisach i tytułach. Praca zawiera też dużo błędów językowych. Na pochwałę natomiast zasługują dobrej jakości zdjęcia mikroskopowe.

Do pracy dołączono wykaz najważniejszych skrótów i oznaczeń oraz załącznik, w którym zawarto wstępny szacunek zysku i kosztów proponowanego wdrożenia.



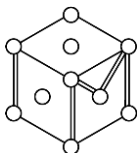
Układ rozprawy jest klasyczny, z podziałem na część literaturową i eksperymentalną w podziale 50/50.

Ocena merytoryczna pracy

Stan zagadnienia mgr inż. M. Prochwicz opisał w rozdziałach 1-4. Przedstawiony przegląd literatury dotyczy istotnego zagadnienia rozprawy, jakim są ceramiczne materiały ogniotrwałe, które zostały szczegółowo omówione w rozdziale 1. Doktorant skupił się na ceramice specjalnej, omawiając po kolei najbardziej popularne ceramiki tlenkowe (Al_2O_3 i ZrO_2), azotkową (Si_3N_4), węglkową (SiC) oraz wielofazowe z dużym udziałem fazy szklistej. W rozdziale tym Doktorant opisał również właściwości mechaniczne materiałów ceramicznych i sposób ich wyznaczania (rozdział 1.2) oraz najważniejsze z praktycznego punktu rozprawy zastosowanie ceramicznych materiałów ogniotrwałych w instalacjach ciągłego odlewania stali (rozdział 1.3). Doktorant wykazał się przy tym bardzo dobrą znajomością budowy linii do ciągłego odlewania stali.

W kolejnym rozdziale mgr inż. M. Prochwicz w sposób bardzo szczegółowy przedstawił skład i sposoby otrzymywania mikrosfer (inaczej cenosfer) z odpadów paleniskowych powstających podczas spalania węgla, a także przykłady wykorzystania mikrosfer w licznych zastosowaniach przemysłowych. Ponieważ posiadają one bardzo dobre właściwości izolacyjne zostały wykorzystane przez Doktoranta do modyfikacji powłok nakładanych na ceramikę ogniotrwałą.

Rozdział 3 Doktorant poświęcił materiałom kompozytowym. Przedstawiona w nim klasyfikacja kompozytów jak i zastosowana terminologia budzi zastrzeżenia. W ocenie recenzenta w rozdziale tym znalazło się wiele nieścisłości lub nawet informacji błędnych. Osnowę w kompozytach mogą stanowić metale, ceramika lub polimery. Nie wyszczególnia się betonów jako osobnego rodzaju osnowy. Ponadto fazą zbrojącą mogą być włókna lub cząstki, a nie cząsteczki, zaś przytoczone w nawiasie maty zawierają włókna cięte (inaczej krótkie), a nie długie. Przeciwnieństwem mat są tkaniny wykonane z włókien ciągłych (rovingowych). Osnowę metalową kompozytów niezwykle rzadko stanowią stopy żelaza lub żelazo, srebro, cyna, ołów, a stopy metali lekkich, bo istotą kompozytów są ich wysokie parametry wytrzymałościowe przy małej masie. Nie jest też prawdą, że „włókna zbrojące kompozyty posiadają średnicę poniżej 100 μm ”, ponieważ włókna boru wymienione w Tabeli 6 mają średnicę znacznie przekraczającą 100 μm . Zupełnie niezrozumiałe jest stwierdzenie, że „właściwości kompozytów zależą w dużej mierze od odległości międzycząsteczkowych” (strona 38). Odległości międzycząsteczkowe są w polimerach i nie wiadomo, co Autor miał tu na myśli.



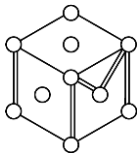
W rozdziale 4 Doktorant opisał możliwości wykorzystania włókien polipropylenowych jako dodatku do betonów zwiększającego odporność betonu na uszkodzenia mechaniczne, a przede wszystkim na pękanie, w tym na ograniczenie pęknięć i skurczu w trakcie wiązania betonu. W rozdziale tym również wkradły się nieścisłości, jak np. stwierdzenie, że „włókna wykonane z polipropylenu są odporne na rozciąganie”.

Podsumowanie stanu zagadnienia pozwoliło Doktorantowi na postawienie tezy, że „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 właściwości ochronnych w wysokich temperaturach”. Za cel pracy Doktorant przyjął „określenie optymalnego rodzaju włókien przydatnych do umocnienia masy Thermacoat™ oraz wielkości takiego dodatku”. O ile teza pracy jest dobrze sformułowana, to przyjęty cel jest niezrozumiały. Nie wiadomo pod jakim kątem ma być prowadzona optymalizacja. Wymienione poniżej celu zadania należy chyba rozumieć jako zakres badań. Nasuwa się tu pytanie co Doktorant rozumie przez „wielkoskalową charakterystykę mikrostruktury”.

Część eksperymentalną rozpoczyna rozdział 7 pt. „Materiały badane i metody eksperymentalne”, w którym doktorant opisał badane materiały, ale nie metody eksperymentalne. Oprócz właściwości masy cemento-podobnej o nazwie handlowej Thermacoat™ Doktorant opisał dwa rodzaje włókien jakie zastosował tj. włókna PP (Belmix™) oraz ceramiczne (Saffil™). W tabelach 7 i 8 „punkt topnienia” powinien być nazwany temperaturą topnienia, a wydłużenie w tabeli 7 powinno być wydłużeniem do zerwania.

Rozdział 9 Doktorant poświęcił stosowanym metodom badawczym, ale wymaga on całkowitego systematycznego opracowania na nowo. W rozdziale 9.1 zatytułowanym „Badania wytrzymałościowe” Pan Prochwicz opisał również badania mikrostruktury i badania termiczne DSC i TGA. Badania DSC były z pewnością wykonywane z wykorzystaniem skaningowego kalorymetru różnicowego Q-1000 firmy TA Instruments, a nie mikrokalorymetru (to zupełnie inne urządzenie). Ponadto w wykazie skrótów DSC jest błędnie opisany jako „przepływ ciepła”.

Rozdział 9.2 zawiera wyniki badań dotyczące charakterystyki mikrostruktury i właściwości mikrosfer i nie powinien być podrozdziałem w rozdziale 9 „Stosowane metody badawcze”. Nazwa mikrosfery i cenosfery może być stosowana zamiennie, jednakże dla porządku lepiej było w całej pracy zastosować jednolite nazewnictwo, czyli wybrać i konsekwentnie stosować jedną z tych dwóch nazw. Opisując w tym rozdziale pomiary zawartości wody (wilgotność) dostarczonych mikrosfer należało podać z jaką dokładnością były wykonywane pomiary masy. Brakuje również opisu w jaki sposób były wykonywane pomiary rozkładu wielkości mikrosfer przedstawione na rys. 18.



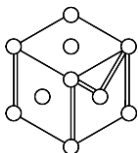
W rozdziale 9.3 Doktorant umieścił charakterystykę mikrostruktury masy Thermacoat™. Przytoczone w rozdziale tym na str. 55 wielkości składników powinny być poparte opisem sposobu pomiaru i statystyką pomiarów. To samo zastrzeżenie dotyczy pomiarów wielkości cząstek aluminium (str. 56).

Rozdział 9.4 zawiera wyniki analizy termicznej (TGA i DSC) oraz pomiarów składu fazowego (XRD) niemodyfikowanej masy Thermacoat™. Tytuł tego rozdziału dotyczy wyłącznie analizy termicznej, co wymagałoby zmiany. Dodatkowo Doktorant poparł analizę termiczną wynikami obserwacji SEM.

Rozdział 9.5 zawiera wyniki obserwacji mikroskopowych dwóch rodzajów badanych włókien oraz ich charakterystykę i w opinii recenzenta nie powinny znaleźć się jako podrozdział „stosowanych metod badawczych”. Zaskakujący jest też wniosek dotyczący sprężystości włókien ceramicznych Saffil, który Doktorant wysnuł na podstawie obserwacji obrazów na rys. 31.

Kolejne rozdziały od 10 do 13 zawierają najistotniejsze wyniki dla realizacji celu pracy i udowodnienia postawionej tezy. Obejmują one próby modyfikacji masy Thermacoat™ za pomocą mikrosfer oraz włókien PP i ceramicznych. Brakuje tu uzasadnienia dla wyboru zawartości poszczególnych składników. Należy też pamiętać o podawaniu zawsze przy zawartości % czy jest ona masowa czy objętościowa. Uzyskane wyniki pozwoliły na wybór do dalszych badań jednego rodzaju włókien tj. włókien PP. Doktorant zrezygnował także z dodatku mikrosfer przechodząc w dalszych rozdziałach do badań nad doborem zawartości włókien PP. Używając stwierdzenia optymalizacja należałoby dodać pod jakim kątem jest ona prowadzona. Mgr inż. Marcin Prochwicz przeprowadził badania wpływu włókien PP na wybrane właściwości mechaniczne (zginanie, zgniatanie) zmodyfikowanej masy Thermacoat™, a także właściwości termiczne oraz mikrostrukturę. Zwieńczeniem części eksperymentalnej były testy oddziaływania ciekłej stali na zmodyfikowaną włóknami PP masę Thermacoat™. Zastrzeżenia recenzenta budzą wnioski dotyczące chropowatości wyciągane wyłącznie na podstawie zdjęć SEM (rys. 53). Zaskakujące jest też ostatnie zdanie w rozdziale 13 odsyłające do zapoznania się z dalszymi wynikami badań w publikacji, która jeszcze się nie ukazała.

Podsumowując należy stwierdzić, że przyjęty dla realizacji celu pracy zakres badań był właściwy. Dobór technik badawczych był odpowiedni. Doktorant powinien jednak wykazać się większą starannością w zaprezentowaniu i opisie metodyki badań oraz uzyskanych wyników, które są wartościowe i wnoszą istotny wkład w rozwój wiedzy o możliwości modyfikacji powłok ochronnych nanoszonych na ceramikę ogniotrwałą. Przeprowadzone przez Doktoranta badania pozwoliły na stwierdzenie, że najbardziej efektywnym modyfikatorem masy



Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

Thermacoat™ umożliwiającym znaczący wzrost jej wytrzymałości, przy zastosowaniu standardowych procedur mieszania, okazały się włókna polipropylenowe o parametrach takich, jakie cechują włókna używane do wzmacniania betonów. Poprzez realizację niniejszej pracy zyskano wiedzę na temat zależności, jakie występują w efekcie modyfikacji materiału masy Thermacoat™, co pozwala na zmniejszenie braków w firmie Vesuvius Poland Sp.z o.o. i w efekcie może przełożyć się na wymierne efekty ekonomiczne.

Ocena końcowa

Pan mgr inż. Marcin Prochwicz wykazał się wystarczającą wiedzą w dyscyplinie inżynieria materiałowa w zakresie materiałów kompozytowych, o czym świadczą wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej. Cel pracy został zrealizowany. Uzyskane wyniki pozwoliły na przygotowanie rekomendacji i wytycznych do modyfikacji powłok Thermacoat™, stosowanych w firmie, w której realizowany był doktorat wdrożeniowy.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska wykonana przez Pana mgr inż. Marcina Prochwicza spełnia w mojej opinii w stopniu wystarczającym warunki stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa przez obowiązujące przepisy określone w art. 190 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023r., poz. 742 z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

ABoculowski