

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Sikorski  
Politechnika Warszawska  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
02-507 Warszawa, ul. Wołoska 141

Warszawa, 22.11.2016 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Dariusza SOJKI

pt.: *„Ocena jakościowa i ilościowa wtrąceń niemetalicznych w stopach metali metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym”*

- podstawa opracowania recenzji: pismo Dziekana Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej Prof. dr hab. inż. Jarosława Sępa z dnia 19.10.2016 r.

Wtrącenia niemetaliczne obecne w metalach i ich stopach wywierają istotny wpływ zarówno na przebieg procesu metalurgicznego jak i właściwości gotowych wyrobów. Wynika stąd potrzeba analizy ich składu chemicznego, wielkości i rozmieszczenia w badanym materiale na różnych etapach procesu metalurgicznego i technologicznego. Dotychczas stosowane metody badań takie jak: obserwacje makro i mikroskopowe (które jednak nie pozwalają na określenie składu chemicznego wtrąceń) czy metoda mikroanalizy rentgenowskiej (SEM EDS, która umożliwia charakteryzację składu chemicznego, morfologii i rozmieszczenia wtrąceń) są zbyt czasochłonne, aby mogły być wykorzystane do kontroli procesów metalurgicznych lub technologicznych, w przypadku których czas wykonania badań ma zasadnicze znaczenie. W ostatnich latach zaobserwowano jednak gwałtowny rozwój aparatury pomiarowej dla metody spektrometrii emisyjnej (OES) ze wzbudzeniem iskrowym. Wprowadzenie układu TRS (Time Resolved Spectroscopy) oraz szybkich przetworników analogowo-cyfrowych pozwoliło obecnie na rejestrację natężenia linii emisyjnych wzbudzonych pierwiastków dla poszczególnych wyładowań (aktualnie do 2000 wyładowań w ramach pojedynczego pomiaru). Możliwości te zmobilizowały Doktoranta do podjęcia próby opracowania założeń i wykorzystania metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym do analizy jakościowej i

ilościowej wtrąceń niemetalicznych występujących w stopach metali. Opracowana metoda będzie mogła być wykorzystana w laboratoriach przemysłowych m. in. do szybkiej kontroli zawartości i rodzaju wtrąceń niemetalicznych podczas prowadzonego procesu metalurgicznego. **Uważam, że problematyka przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej jest aktualna i odpowiada na istotne potrzeby przemysłu.**

Opiniowana rozprawa doktorska mgr. inż. Dariusza SOJKI pt.: „Ocena jakościowa i ilościowa wtrąceń niemetalicznych w stopach metali metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym” składa się z 8 rozdziałów (w sumie 116 stron tekstu wraz z 87 rysunkami i 25 tabelami), w tym wykaz literatury (76 pozycji). We wprowadzeniu określono powód podjęcia tematu pracy oraz wskazano na elementy nowości zaproponowanych opracowań. W rozdziale 2. (*Studium literaturowe*) przedstawiono ogólną charakterystykę i klasyfikację wtrąceń niemetalicznych występujących w stopach metali, opisano stosowane metody ich analizy oraz przedyskutowano wpływ różnorodnych wtrąceń na właściwości mechaniczne stopów. Dobór literatury źródłowej jest aktualny (ponad 21% pozycji w ostatnich 6 lat) i nie budzi zastrzeżeń.

Proszę o wyjaśnienie:

- co Autor miał na myśli pisząc na str. 21: *Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDX) ma za zadanie rozszczepić promieniowanie ciągłe (polichromatyczne) odbite od próbki tak aby można było zmierzyć indywidualnie intensywność każdej linii promieniowania charakterystycznego*. Metoda fluorescencji rentgenowskiej polega przecież na wzbudzeniu promieniowania rentgenowskiego w próbce przez padające na nią promieniowanie X z lampy rentgenowskiej i analizie emitowanego z próbki charakterystycznego promieniowania X jej składników.

- czy można mówić o mikroobszarze i mikroanalizie, gdy średnica wiązki wzbudzającej promieniowania X z lampy rentgenowskiej wynosi 0,5 mm (str. 25)?

Rozdział 3. *Podsumowanie obecnego stanu zagadnienia – założenia i zakres pracy*, korzystniej byłoby połączyć z rozdziałem 2, wynika z nich bowiem cel i zakres pracy, którym *„jest próba opracowania założeń metody, wykazanie jej przydatności w różnych obszarach zastosowania w zakresie analizy wtrąceń niemetalicznych w laboratoriach przemysłowych, a także pokazanie jej zalet i ograniczeń mających istotny wpływ na interpretację uzyskiwanych wyników badań”*.

W rozdziale 4 (*Spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem iskrowym*) zamieszczono opis budowy i działania emisyjnego spektrometru iskrowego, najczęściej wykorzystywanego w laboratoriach badawczych (w tym przemysłowych) oraz metodykę badań. Przedstawiono również algorytmy obliczeniowe i oprogramowanie komputerowe mające zastosowanie w analizie składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych. Nie jest jasne dlaczego wyniki badań własnych rozkładu natężeń pierwiastka tworzącego i nie tworzącego wtrąceń (str. 47-50) zamieszczone zostały w rozdziale 4, a nie w rozdziale 5.

Rozdział 5 (*Badania doświadczalne własne – weryfikacja metody*) obejmuje analizę stężenia pierwiastków metalicznych rozpuszczonych w osnowie stali i we wtrąceniach, wyznaczenie stężenia tlenu w stalach o niskiej zawartości tego pierwiastka, analizę jakościową wtrąceń w stopach metali oraz przykłady wykorzystania metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym do kontroli liczby i wielkości wtrąceń niemetalicznych podczas procesów rafinacji, kontroli

procesu odtleniania stali (aby otrzymać tlenki  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  zamiast  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bez tworzenia się szkodliwego dla lejułości stali CaS), a także kontroli półproduktów stalowych (np. blach do walcowania) pod względem zawartości siarki.

W podrozdziale 5.1. *Kontrola wtrąceń podczas procesów rafinacji metali* wykazano, że program Spark-DAT umożliwia określenie liczby wtrąceń, ich rodzaju i równomierności rozmieszczenia na badanej powierzchni próbki. Pozwala także na jakościową ocenę ich rozmiarów (duże, średnie, małe). Nie jest jednak możliwe określenie rozmiarów wtrąceń, jak to stwierdził Autor rozprawy na str. 61. Niezręczne jest też stwierdzenie: *wtrącenia o mniejszym rozmiarze dla  $k=3$  rozłożone są równomiernie na całej na całej powierzchni próbki*, gdyż przy  $k=3$  analizowane są zarówno małe jak i duże wtrącenia, natomiast dla  $k=9$  analizowane są tylko duże wtrącenia. Doktorant wykazał dużą przydatność metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym i programu Spark-DAT oraz algorytmu Cleanness do oceny stopnia czystości stopów. Istotną zaletą metody jest możliwość dynamicznej kontroli wpływu warunków prowadzenia procesu metalurgicznego lub technologicznego na rodzaj i zawartość wtrąceń niemetalicznych oraz ustalenia czasu po którym dany etap procesu można zakończyć aby zawartość wtrąceń nie przekraczała dopuszczalnego poziomu.

W podrozdziale 5.2. *Analiza pierwiastków występujących w postaci metalicznej- rozpuszczonych w osnowie w odróżnieniu od ich całkowitej zawartości w stopach* Doktorant porównywał wyniki analizy zawartości pierwiastka rozpuszczonego w osnowie, gdy jego stężenie jest porównywalne ze stężeniem dopuszczalnym nowo opracowaną metodą Spark-DAT z wynikami otrzymanymi przy użyciu standardowo stosowanej dotychczas metody OES-PIM. Dlaczego jednak nie zastosował do tego porównania odnośnych testów statystycznych ani nie określił dokładności uzyskanych wyników? Bez analizy statystycznej wyników trudno ocenić czy *równanie trendu dla metody OES-Spark-DAT charakteryzuje się nieco lepszą wartością współczynnika kierunkowego niż dla metody OES-PIM* (str. 70). Brak też oceny precyzji oznaczeń  $\text{Al}_r$  i  $\text{Al}_c$  w tabelach 5, 6, 8, 9, 11, 12. Dokładność i precyzja pomiarów OES ma jeszcze większy wpływ na obliczenia zawartości pierwiastka występującego w postaci wtrąceń w oparciu o zależność (15). Różnice pomiędzy całkowitą zawartością  $\text{Al}_c$  a zawartością  $\text{Al}_r$  rozpuszczonego w osnowie są bardzo małe (tab. 5, 6 i 8) więc dokładność ich oznaczenia wywiera ogromny wpływ na stosunek  $\text{Al}_r/\text{Al}_c$ , a w konsekwencji na różnice zawartości tego pierwiastka otrzymane metodami Spark-DAT i PIM – tabele 7 i 10. Jeszcze mniejsze różnice pomiędzy całkowitą zawartością a zawartością pierwiastka rozpuszczonego w osnowie występują dla boru (tab. 11 i 13). Proszę też o wyjaśnienie dlaczego w tabeli 8 zastosowano inne oznaczenia stężeń całkowitych i rozpuszczonych dla Al i B niż pozostałych tabelach. Powyższe uwagi nie umniejszają konkluzji Autora rozprawy, że dobór współczynnika progowego  $k$  wywiera istotny wpływ na uzyskiwane wyniki analizy zawartości pierwiastków w osnowie stopu i we wtrąceniach i jego wartość powinna być ustalana indywidualnie dla różnych rodzajów badanego stopu i różnych analizowanych pierwiastków.

Podrozdział 5.3. *Stężenie tlenu w stali* Autor pracy przedstawił interesującą propozycję zastąpienia długotrwałej metody absorpcji w podczerwieni szybką metodą OES Spark-DAT wykorzystując algorytm Composition do analizy zawartości tlenu w

stalach. Doktorant zaobserwował liniową zależność pomiędzy sumaryczną liczbą wtrąceń Al-O + Mg-O + Ca-O w badanej stali łożyskowej a zawartością tlenu w stali określoną metodą absorpcji atomowej, co umożliwiło dokonanie kalibracji wyników. Czy jednak taka zależność istnieje po uwzględnieniu sumy wszystkich tlenków i innych gatunków stali?

W podrozdziale 5.4. *Analiza jakościowa wtrąceń niemetalicznych w stopach metali* opisano sposób szybkiej identyfikacji wtrąceń niemetalicznych w metalach ich stopach metodą OES Spark-DAT przy wykorzystaniu algorytmu Composition. Identyfikacji pierwiastków występujących we wtrąceniach dokonuje się przez drogą wykonania jednoczesnych pomiarów charakterystycznych linii emisyjnych pierwiastków występujących w próbce, wzbudzonych w każdym pojedynczym iskrzeniu i ustalenie pierwiastków dla których natężenie linii jest większe od wartości progowej - odpowiadającej ich stężeniu w osnowie. Dokonano identyfikacji wtrąceń niemetalicznych w stali niskostopowej oraz 2 stopach aluminium różniących się zawartością zanieczyszczeń. Proszę o wyjaśnienie co zawierają kolumny tabeli 15 (str. 84) oznaczone AlCaO, CaO-Al i AlO-Ca zawierające te same pierwiastki. Czym się różnią? Jakiego rodzaju wtrącenia (w nagłówku podano: *Rodzaj wtrącenia – liczba impulsów*)? Dlaczego Doktorant *nie stwierdza dla żadnego wyładowania obecności impulsu o dużej intensywności tylko dla Al i O przy jednoczesnym braku impulsu dla Ca* – str. 85, skoro w tabeli 15 w kolumnie AlO występują liczby większe od 0. Proszę wyjaśnienie zdania: *Stwierdzono także rozpad związku chemicznego tworzącego wtrącenie niemetaliczne złożone z pierwiastków, dla których obserwowano jednocześnie duże wartości intensywności impulsów* – str. 84. Co doktorant rozumie pod pojęciem: *impulsy intensywności* – str. 87 - wiersz 7 od dołu i str. 87- podpis pod rys. 67.

W podrozdziale 5.5. *Kontrola procesu metalurgicznego* Autor stwierdza, że *program Spark-DAT może być stosowany do kontroli rodzaju i kształtu wtrąceń w cyklu technologicznym produkcji stali* – str. 89, podczas gdy pozwala on jedynie odróżnić rodzaj wtrąceń. W podanym przykładzie stwierdzono obecność tlenków  $Al_2O_3$ , których kształt jest nieregularny oraz tlenki  $Al_2O_3 \cdot CaO$  i  $MgO \cdot Al_2O_3$  mających regularny kształt. Nie jest jednak możliwe ustalenie kształtu dowolnych wtrąceń niemetalicznych.

W podrozdziale 5.6. *Kontrola wyrobów stalowych* opisano wyniki własnych badań zawartości i rozmieszczenia siarki na przekrojach poprzecznych walcowanych blach stalowych o grubości 30 mm metodą OES oraz dokonano ich weryfikacji przy użyciu różnych metod (próba Baumana, badania metalograficzne przy użyciu mikroskopu świetlnego oraz elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM), a także mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS). Doktorant wykazał, że spektrometr OES wyposażony w program Spark-DAT może z powodzeniem zastąpić dotychczas stosowane metody do badania zawartości siarki oraz gęstości rozmieszczenia siarczków w różnych miejscach blach stali walcowanych na gorąco. Zauważył, że w środkowej części blachy występuje wyraźne zagęszczenie wtrąceń siarczkowych, co potwierdza wyniki metody OES Spark-DAT (wyższa zawartość siarki i znacznie wyższa gęstość wtrąceń siarczkowych w tym miejscu próbki) co potwierdziły wyniki próby Baumana. Wtrącenia zidentyfikowano jako siarczki zawierające Mn i inne pierwiastki, co zostało potwierdzone metodą mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-

EDS), która wykazała obecność siarczków (Mn-Fe)S. Podane w tabelach 23, 24 i 25 wyniki mikroanalizy rentgenowskiej należy jednak traktować jako jakościowe, gdyż szerokość niektórych z badanych siarczków jest zbyt mała aby analizowane charakterystyczne promieniowanie X wzbudzone było tylko w badanych siarczkach. Przykładowo obszar 3 z rys. 77 i tab. 23 obejmuje sąsiadującą z badanym siarczkiem fazę  $Al_2O_3$ .

W rozdziale 6 zatytułowanym: *Ocena krytyczna metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym stosowanej do analizy wtrąceń niemetalicznych* przeprowadzono dyskusję możliwości i ograniczeń zmodyfikowanej metody OES i programu Spark-DAT do szybkiej oceny rodzaju, gęstości rozmieszczenia i zgrubnego oszacowania wielkości (małe, średnie, duże) wtrąceń niemetalicznych w stopach metali. W pełni zgadzam się z Autorem rozprawy, który zwraca uwagę, że wtrącenia niemetaliczne rozmieszczone są w nieokreślony sposób w obrębie wzbudzonej iskry objętości badanego materiału co wywiera istotny wpływ na natężenie mierzonych linii promieniowania elektromagnetycznego ich składników. Z tego względu wybór wartości progowej tego natężenia, oddzielającej sygnał pochodzący z wtrącenia od sygnału pochodzącego z osnowy, wywiera zasadniczy wpływ na otrzymywane wyniki badań. Problem wyższego natężenia sygnału w początkowej fazie pomiarów linii siarki (str. 108 i rys. 87 na str. 108) wymaga obszerniejszej dyskusji. Czy zamiast odrzucania wyników dla pierwszych kilkudziesięciu czy kilkuset wyładowań nie byłoby korzystniej wyznaczyć trendu „tła” dla tych wyładowań i wartości natężeń odnosić do odpowiadającego im „tła”?

Rozdział 7. *PODSUMOWANIE* przedstawiony został w postaci 9 wniosków reasumujących najważniejsze dokonania Doktoranta.

Uwagi szczegółowe:

Autor rozprawy zamiast określenia **natężenie** mierzonego promieniowania elektromagnetycznego używa określenia **intensywność**.

Na str. 8. Autor stwierdza, że *...tlenki są głównym źródłem obecności tlenu w metalach i ich stopach*, a na str. 9 - *...siarczki...są podstawowym źródłem siarki w stopach żelaza* podczas, gdy są one efektem procesu technologicznego wytopienia tych stopów.

Na str. 12 jest: *...TiN o małej średnicy ale ostrym i nieregularnym kształcie....* Mam nadzieję, że Autor ma na myśli średnicę równoważną.

Str. 14: *Faza ta ma niższą temperaturę topnienia ok. 1600°C*. Brak sprecyzowania od czego niższą.

Podpis pod rys. 16 powinien się znajdować na tej samej stronie co rysunek.

W podpisie pod rys. 20 jest: *stopień rozdzielczości i czułości analizy....* Powinno być: energetyczna zdolność rozdzielcza i czułość analizy.

W podpisie pod rys. 23 napisano: *Stężenie tlenu w funkcji czasu i temperatury...* podczas gdy na osiach wykresów są jedynie temperatura i czas, brak natomiast stężenia.

Str. 65: *najmniejszym* zamiast *najkrótszym* wymaganym czasie

Na str. 89 jest: *wyniki badań analizy składu chemicznego...*

W tabelach 19, 20, 23, 24 i 25 brak informacji czy zawartość pierwiastków podana jest w procentach masowych czy atomowych.

## Podsumowanie

Przedstawione w niniejszej recenzji uwagi nie zmniejszają mojej ogólnie pozytywnej oceny rozprawy. Doktorant mgr inż. Dariusz Sojka zrealizował wszystkie zaplanowane badania, wykazując się umiejętnością prowadzenia badań eksperymentalnych (w tym w zakresie technik komputerowych) i uzyskał założony cel. Doktorant wykazał dużą przydatność metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym OES i oprogramowaniem Spark-DAT do charakteryzowania wtrąceń niemetalicznych w stopach metali. Uzyskane przez mgr inż. Dariusza Sojkę algorytmy obliczeniowe po ich indywidualnym dopasowaniu do rodzaju badanego materiału i prowadzonego procesu metalurgicznego, będą mogły być wykorzystane w laboratoriach przemysłowych, co ma istotne znaczenie praktyczne.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Dariusza Sojki do publicznej obrony tej rozprawy przed Radą Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej.

