

17. 11. 2016

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Gawroński
Politechnika Łódzka
Instytut Inżynierii Materiałowej PŁ

Łódź, 15.11. 2016r.

OCENA

pracy doktorskiej mgr inż. Dariusza Sojki
nt. „ **Ocena jakościowa i ilościowa wtrąceń niemetalicznych w stopach metali metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym** ”

Opinię niniejszą wykonałem na podstawie pisma Dziekana Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej prof. dr hab. inż. Jarosława Sępa, w oparciu o uchwałę Rady Wydziału z dn.12.10.2016 r.

1.Charakterystyka ogólna pracy

Przedstawiona do recenzji praca została zrealizowana pod opieką prof. dr hab. inż. Jana Sieniawskiego i podejmuje próbę opracowania i zastosowania nowoczesnej charakterystyki wtrąceń niemetalicznych w stopach metali metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym. Dostępne zarówno krajowe jak i zagraniczne dane literaturowe traktują to zagadnienie w ograniczonym zakresie, wobec czego podjęcie tej niewątpliwie złożonej problematyki badawczej, o ważkim znaczeniu poznawczym i użytkowym, zasługuje na uznanie. Dotychczasowe metody badań wtrąceń niemetalicznych w stopach metali sprowadzały się głównie do bardzo czasochłonných obserwacji mikroskopowych prowadzonych po zakończeniu procesu metalurgicznego lub technologicznego i często do ich subiektywnej oceny. Stosuje się również do określenia zawartości tlenu (tlenków) w stali bardzo pracochłonną metodę absorpcji w podczerwieni, która wymaga jednak stopienia próbki w tyglu grafitowym, co znacznie wydłuża czas badania. Obserwowany w ostatnich latach olbrzymi postęp w rozwoju instrumentalnych metod szybkiej analizy składu chemicznego metali i ich stopów, był motywacją dla Doktoranta do podjęcia badań nad udoskonaleniem metody spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym do oceny jakościowej i ilościowej wtrąceń niemetalicznych w stopach metali, do czego niezbędna było opracowanie algorytmów bazujących na obliczeniach matematycznych i statystycznych. Producenci aparatury nie gwarantują rozwiązań uniwersalnych sprawdzających się w każdym procesie do oceny i identyfikacji wtrąceń niemetalicznych. Stąd dużym osiągnięciem przedstawionym w opiniowanej rozprawie jest

przeprowadzenie weryfikacji i oceny przydatności tej metody do oceny jakościowej i ilościowej wtrąceń niemetalicznych w stopach metali.

2. Ocena pracy

Pracę czyta się z dużym zainteresowaniem tym bardziej, że jest ona napisana bardzo dobrym językiem, w czym bez wątpienia duża zasługa promotora pracy prof. dr hab. inż. Jana Sieniawskiego i praktycznie nie zawiera błędów redakcyjnych. Natomiast układ pracy i procedura jej realizacji, szczególnie w części badawczej są dość zagmatwane i wymagały od recenzenta dużego nakładu pracy, aby „wyłować” z niej samodzielne osiągnięcia Doktoranta. Brak jest również we wstępie pracy umieszczenia stosowanych w niej symboli, skrótów i oznaczeń, co w sposób zdecydowany ułatwiłoby analizowanie jej treści. Przegląd literatury przedmiotowej obejmuje 27 stron, a do jego opracowania jak i wyników badań własnych skorzystano z 76 pozycji literaturowych. Dobór i wykorzystanie materiałów źródłowych nie budzi zastrzeżeń. We wprowadzeniu Doktorant uzasadnił celowość podjęcia badań będących tematem przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej. Natomiast rozdział drugi, to analiza literaturowa w której mgr inż. Dariusz Sojka scharakteryzował wtrącenia niemetaliczne i ich wpływ na właściwości stopów metali, a następnie omówił metody ich oceny. Trzeba przyznać, że Doktorant opracowując przegląd literatury skupił się tylko na tych zagadnieniach, które są istotne z punktu widzenia tematyki badawczej recenzowanej pracy doktorskiej, co niewątpliwie dobrze świadczy o umiejętnej analizie dostępnej źródłowej literatury przez mgr inż. Dariusza Sojkę. Tą część rozprawy Doktorant kończy krótkim podsumowaniem w rozdziale 3 i określa cel 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”**. Chciałbym podkreślić duże znaczenie poznawcze jak i praktyczne tak sformułowanego celu pracy.

Niestety Doktorant nie sformułował tezy naukowej pracy, co znacznie by ułatwiło jej analizę, o czym recenzent wspomniał na początku recenzji. Bardzo dziwny układ ma rozdział 4, w którym mgr inż. Dariusz Sojka opisuje metodykę badań za pomocą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym wraz z przygotowaniem próbek do analizy oraz algorytmy obliczeń i oprogramowanie komputerowe. Mam zapytanie do Doktoranta dlaczego wyodrębnił ten rozdział zarówno z części teoretycznej jak i badawczej pracy z którymi jest bezpośrednio powiązany ?!

Cel pracy Doktorant realizuje w dość zawilży sposób, co wymagało od recenzenta dużego wysiłku, aby go w sposób właściwy przeanalizować.

Obejmuje on:

- kontrolę wtrąceń niemetalicznych podczas rafinacji metali, ,
- analizę stężenia pierwiastków występujących w postaci metalicznej-rozpuszczonej w osnowie w odróżnieniu od ich całkowitej zawartości w stopach,
- wykonanie analizy jakościowej wtrąceń niemetalicznych w stopach metali,
- weryfikację uzyskanych wyników badań.

Najistotniejsza część rozprawy została przedstawiona w rozdziale 5 w której Doktorant określa między innymi czystość dwóch stopów Al (jeden o dużej liczbie wtrąceń, drugi zaś o małej), ze względu na zawartość wtrąceń niemetalicznych składających się z takich pierwiastków jak: Na, Cl, O i B oraz dla stali niskostopowej poddając analizie wtrącenia zawierające Al, Ca, O, S i B. Używa do tego algorytmu elementarnego Cleanness z układem pomiarowym spektrometru, który wykonywał w czasie 5 sekund 2000 pomiarów dla każdego kanału analitycznego. Niewątpliwym osiągnięciem Doktoranta w wyniku przeprowadzenia ww. badań metodą tradycyjną OES-PIM (Peak Integration Metod) i Spark DAT z algorytmem Soluble jest wyróżnienie, czy analizowane pierwiastki występują jako rozpuszczone w osnowie, czy też tworzą wtrącenia niemetaliczne. Wyniki tych badań zweryfikował mgr inż. Dariusz Sojka z atestami wzorców i doszedł do wniosku, że metodą spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym OES-SparkDAT, uzyskuje się lepszą ich korelację z wynikami wzorcowymi w porównaniu do tradycyjnej metody OES-PIM, aczkolwiek obliczona zawartość Al występującego w badanych wzorcach w postaci wtrąceń niemetalicznych jest średnio dwa razy większa w porównaniu do wartości uzyskanych za pomocą metody SparkDAT. Jeszcze większe różnice występują przy zastosowaniu metody PIM. W celu potwierdzenia przyjętej hipotezy badawczej Doktorant podobną procedurę zastosował dla serii wzorców stali niskostopowej o podwyższonej zawartości boru.

W konsekwencji przeprowadzenia ww. badań Doktorant stwierdził, że metoda Spark-DAT powinna być indywidualnie wdrażana z uwzględnieniem specyfiki danego procesu technologicznego na przykład poprzez obniżenie bądź podwyższenie wartości współczynnika progowego w algorytmie Soluble.

W podrozdziale 5.3. mgr inż. D. Sojka poddaje analizie zagadnienia związane ze stężeniem tlenu w stali, które w praktyce określane jest tylko w przypadku stali wysokogatunkowych (np. łożyskowych). Wiadomo, że od kilkudziesięciu lat, o czym wspomniałem w części wstępnej recenzji, zawartość tlenu w stali wyznacza się laboratoryjnie metodą absorbcji w podczerwieni, która niestety jest kłopotliwa i bardzo pracochłonna. Dlatego podejmowane są próby, określania zawartości tlenu w stali metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym. Jednakże do tej pory stosowana metodyka badawcza z użyciem tej metody pozwala na określenie zawartości tlenu w stali na poziomie

powyżej 60 ppm, co nie zadawała producentów stali wysokojakościowych, w których zawartość tlenu nie powinna przekraczać 5-15 ppm. W analizowanej rozprawie przyjęto, że tlen występuje w stali łożyskowej w postaci wtrąceń niemetalicznych z takimi pierwiastkami jak: Al, Mg i Ca i metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym z oprogramowaniem Spark-DAT określono sumaryczną liczbę wtrąceń: Al-O, Mg-O i Ca-O. Dla porównania wyznaczono zawartość tlenu metodą absorpcji w podczerwieni. Uzyskane wyniki badań dały bardzo dobrą korelację, z czego Doktorant wyciąga według mnie zbyt pochopny wniosek, że zawartość tlenu w stali jest wprost proporcjonalna do liczby wtrąceń niemetalicznych. W związku z tym mam zapytanie do Doktoranta, skąd tak dobra korelacja tych wyników, jeżeli nie uwzględniono w metodzie spektrometrii emisyjnej zawartości tlenu rozpuszczonego w osnowie i tworzącego inne wtrącenia niemetaliczne niż uprzednio wymienione? Proszę o ustosunkowanie się do tej kwestii w czasie obrony.

Podrozdział 5.4. Autor poświęca na analizę jakościową wtrąceń niemetalicznych w stali i stopach Al. Założeniem tej metodyki badawczej jest przyjęcie, że rejestrowanie intensywności wytypowanych linii (pierwiastków), pozwala na ustalenie, jakie pierwiastki tworzą w badanym stopie wtrącenia niemetaliczne, przy czym pierwiastek rozpuszczony w osnowie daje intensywność na poziomie tła. Intensywność impulsów o większej wartości (większym stężeniu) reprezentuje ten sam pierwiastek, ale występujący w postaci wtrąceń niemetalicznych. Analizując jednocześnie intensywności poszczególnych linii można określać rodzaj wtrąceń niemetalicznych w badanym stopie.

Podrozdział 5.5. to dla recenzenta taki typowy „ozdobnik”, który został potraktowany informacyjnie, bez głębszego powiązania z poprzednimi rozdziałami. Natomiast ciekawe wyniki badań przedstawił Doktorant w podrozdziale 5.6., w którym przedstawił innowacyjne zastosowanie spektrometru iskrowego do wykonania oceny rozkładu siarczków w stali walcowanej na gorąco, która pozwala zastąpić stosowana dotychczas metodę Baumana zapewniając jednocześnie na większą dokładność ilościowej oceny siarczków.

Analizując rozdział 5 pracy doszedłem do wniosku, że część badań Doktorant potraktował dość ogólnikowo, bez podania szczegółów badawczych. Robi to wrażenie chęci ich „ukrycia”. Proszę o ustosunkowanie się do tej uwagi podczas publicznej obrony.

Mimo powyższej uwagi za najważniejsze osiągnięcie Doktoranta uważam opracowanie kilku algorytmów zmieniających wartości parametrów obliczeniowych wpływających na czułość, a więc i wykrywalność metody oraz jej selektywność (rozdzielenie sygnału pochodzącego od wtrąceń o większej lub mniejszej średnicy ekwiwalentnej)

oraz weryfikacja czy informacje wyjściowe z algorytmów są zgodne z rzeczywistością, co zostało potwierdzone własnymi badaniami.

Na uznanie zasługują także :

- wykazanie i zweryfikowanie przydatności metody spektrometrii emisyjnej do oceny ilościowej aluminium rozpuszczonego w osnowie Fe w porównaniu do aluminium występującego w postaci wtrąceń niemetalicznych,
- opracowanie metody pomiaru stężenia tlenu w stali łożyskowej, bazującej na pomiarze impulsów od wtrąceń tlenkowych- (do dyskusji na obronie),
- opracowanie metodyki pomiaru stężenia borków w stali niskostopowej,
- zastąpienie tradycyjnej metody Baumana do oceny rozkładu siarczków w stali za pomocą spektrometrii iskrowej.

Oceniając aspekt merytoryczny pracy stwierdzam, że przyjęta metodyka badań bazuje na współczesnej wiedzy i nowoczesnym warsztacie eksperymentów i obliczeń. Podsumowanie wyników badań Doktorant dokonał poprawnie, co przedstawił w 9 wnioskach w klasycznym ujęciu od ogółu do szczegółu, co potwierdziło zrealizowanie założonego celu rozprawy.

Podsumowując uważam, że przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki badań, stanowią podstawę do opracowania wytycznych do dalszych analiz nad zastosowaniem metody spektrometrii iskrowej do oceny jakościowej i ilościowej wtrąceń niemetalicznych w stopach metali.

3. Ocena końcowa rozprawy

Pomimo przytoczonych uwag, recenzowana rozprawę oceniam pozytywnie. Doktorant w pełni zrealizował zakres merytoryczny pracy, wykazując się przy tym wysoką umiejętnością prowadzenia badań eksperymentalnych z zastosowaniem technik informatycznych, a wyniki badań opracowane są na wysokim poziomie edycyjnym i merytorycznym, oprócz bardzo skomplikowanego układu pracy i pominięcia części szczegółów badawczych. Uważam, że problematyka podjęta przez Doktoranta jest aktualna, zarówno z poznawczego jak i utylitarnego punktu widzenia, a uzyskane przez Niego wyniki mają wysoką wartość praktyczną.

Stwierdzam więc, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie „Inżynieria materiałowa” zawarte w obowiązujących przepisach i wytycznych Centralnej Komisji ds. Tytułu Naukowego i Stopni Naukowych i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Dariusza Sojkę do publicznej obrony tej pracy przed Radą Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej.

