

prof. dr hab. inż. **Zbigniew Konopka**

Częstochowa, dn.14.08.2022 r.

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Katedra Metalurgii i Technologii Metali

Politechnika Częstochowska

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Cukrowicz**

**pt.: Organobentonity z udziałem polimerów akrylowych do zastosowania  
w technologii mas formierskich**

opracowana na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej

Inżynieria Materiałowa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

### **1. Ocena przedmiotu rozprawy**

Przedstawiona do oceny praca doktorska reprezentuje dyscyplinę naukową **inżynieria materiałowa** i dotyczy opracowania nowego materiału wiążącego ziarna osnowy mineralnej o charakterze organiczno-nieorganicznym w syntetycznej masie formierskiej zapewniającego wymagane właściwości wytrzymałościowe i technologiczne masy oraz mniejszą emisję szkodliwych substancji. Badany przedmiot rozprawy zawiera dwa zagadnienia naukowo-badawcze o dużej wartości poznawczej oraz innowacyjnej z dużym potencjałem wdrożenia wyników do praktyki przemysłowej. Pierwsze dotyczy opracowania metodyki modyfikacji chemicznej montmorylonitu w bentonicie wybranymi związkami organicznymi i oceny mechanizmu procesu. Drugie, to opracowanie nowych mas formierskich, w których modyfikator organiczny montmorylonitu i szungit (amorficzny rodzaj węgla) wspomagają wytwarzanie węgla błyszczącego we wnęce formy w czasie stygnięcia i krzepnięcia odlewu zapewniając wysoką jakość powierzchni odlewu. Wynikiem końcowym nowego rozwiązania jest dobór optymalnego składu masy formierskiej z bentonitem, bez dodatku pyłu węglowego. Nowa masa ma się charakteryzować przewidywalnymi z technologicznego punktu widzenia

właściwościami, mniejszymi kosztami materiałowymi i procesowymi oraz zmniejszoną emisją substancji szkodliwych w porównaniu do mas standardowych z pyłem węglowym (mniejszy ślad środowiskowy).

Właściwości i zastosowanie bentonitu zależą głównie od budowy i struktury jego głównego składnika montmorylonitu, który jest złożonym, warstwowym krzemianem sodu, glinu i magnezu. Bentonit ma właściwości wiążące, reologiczne i sorpcyjne, charakteryzuje się dużą stabilnością chemiczną i mechaniczną. Budowa krystalograficzna i słabe wiązania między pakietami w montmorylonicie czynią ten materiał podatnym na absorpcję wody i wymianę jonów (możliwość modyfikacji). Bentonit nazywany minerałem tysiąca zastosowań używany jest między innymi: w wiertnictwie jako uszczelniacz i materiał izolacyjny, jako flokulant w oczyszczaniu ścieków z olejów, części organicznych i metali ciężkich, w przemyśle papierniczym jako środek odbarwiający, do uzdatniania wody, pochłaniacz zapachów, w rolnictwie jako nośnik poprawiający jakość gleby, w przemysłach farmaceutycznym i kosmetycznym, w odlewnictwie metali jako składnik wiążący w masach formierskich.

Koncepcja zastosowania modyfikacji bentonitu związkami organicznymi zakłada wytworzenie nowych mas formierskich i rdzeniowych na osnowie piasku kwarcowego konkurencyjnych pod względem właściwości i ceny do powszechnie stosowanych w odlewnictwie mas na bentonicie z pyłem węglowym. Obecność związków organicznych w strukturze bentonitu może potencjalnie zwiększać wydzielanie węgla błyszczącego korzystnie wpływającego na jakość powierzchni odlewów, a wymagane właściwości masy mogą być uzyskane przy mniejszym udziale spoiwa. Konieczność kompleksowego zbadania właściwości nowych mas i ich wpływu na właściwości odlewów w pełni uzasadniają podjęcie badań w tym zakresie. Ze względu na przedstawione powyżej elementy praca lokuje się w innowacyjnym obszarze badań naukowych.

## **2. Charakterystyka i ocena rozprawy**

Tekst rozprawy liczy 137 stron, który uzupełniają: bibliografia zawierająca 206 pozycji literaturowych, spis rysunków i tabel, wykaz skrótów i symboli oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Rozprawa składa się z dwóch głównych części. W pierwszej części przedstawiono przegląd literatury światowej dotyczący: charakterystyki bentonitu ze szczególnym uwzględnieniem montmorylonitu (rozdział 1), procesów modyfikacji materiałowej w odniesieniu do bentonitu (rozdział 2), charakterystyki syntetycznych mas

formierskich, właściwości składników masy, a szczególnie dodatków węglowych i mechanizmu wiązania (rozdział 3).

Ten fragment rozprawy został opracowany wzorowo pod względem merytorycznym, językowym i edytorskim. Prawidłowo, odpowiednio do tematyki pracy dobrano zakres opisywanych zagadnień, opis jest szczegółowy w sekwencjach dotyczących teorii, budowy i właściwości badanych materiałów, ale jasno przedstawia złożone zagadnienia i nie jest nadmiernie rozbudowany. Część pierwszą pracy kończy sformułowanie kluczowego celu pracy, którym jest opracowanie nowego materiału wiążącego w technologii mas formierskich na bentonicie. Szczegółowe cele pracy będące pochodnymi celu głównego to: opracowanie metodyki otrzymywania organobentonitów, określenie właściwości nowych materiałów wiążących, określenie wpływu nowego spoiwa na właściwości syntetycznych mas formierskich. Teza rozprawy w brzmieniu: *„W procesie modyfikacji montmorylonitu w bentonicie z udziałem wybranego polimeru hydrofilowego z grupy poliakrylanów można otrzymać przyjazny środowisku materiał wiążący zdolny do zastosowania w syntetycznych masach formierskich”* wyraża ogólnie związek przyczynowo-skutkowy pozytywnego wpływu modyfikacji na możliwość wytworzenia nowych mas formierskich dla odlewnictwa metali. Teza nie określa bardziej szczegółowych oddziaływań modyfikacji bentonitu na określone właściwości nowych mas. Cele pracy określiły jej trzyetapowy zakres badań obejmujący: otrzymywanie organobentonitów (etap 1), badania struktury i właściwości organobentonitów (etap 2) i badania mas formierskich wiązanych organobentonitami (etap 3).

Podsumowując ocenę pierwszej części pracy stwierdzam, że przedstawione opracowanie dowodzi, bez wątplenia, dużej wiedzy Autorki w obszarze naukowych zagadnień rozwiązywanych w pracy. Tą część pracy oceniam bardzo wysoko, a poziom tego opracowania odpowiada wymogom pracy doktorskiej.

W drugiej części pracy zatytułowanej „Część eksperymentalna” Autorka przedstawia szczegółowy opis metod badawczych, które będą stosowane w pracy, zastosowane materiały, program badań i wyniki badań własnych wraz z szeroką analizą i komentarzem opartym o znaną teorię.

Dla osiągnięcia celu pracy zrealizowano program badawczy o bardzo szerokim zakresie obejmującym: wytworzenie modyfikowanych bentonitów wapniowego (SN) i sodowego, zwanego aktywowanym (S), badania strukturalne bentonitów metodami spektroskopowymi i dyfrakcyjnymi, badania właściwości cieplnych (termograwimetria i skaningowa kalorymetria różnicowa), badania mikroskopowe i zdolności wymiany jonowej. Modyfikację wykonano następującymi modyfikatorami organicznymi: poli(kwas akrylowy)

(PAA<sub>r-r</sub>), poli(kwas akrylowy) (PAA) postać proszku, poli(tlenek etylenu) (PEG) i eter bis(2-aminopropylenowy)glikolu polipropylenowego (PGAE). W badaniach wstępnych etapu 1 wykonano organobentonity SN/PEG, SN/PGAE, S/PEG i S/PGAE z ilościami roztworów polimerów 5,15 i 25 ml. Modyfikacje te wykonano w celu potwierdzenia znanego mechanizmu modyfikacji bentonitów niejonowym polimerem PEG i kationowym polimerem PGAE. Ta grupa badanych organobentonitów nie była użyta w dalszych badaniach jako spoiwo w masach formierskich. Na podstawie wyników badań wstępnych zasadniczą część badań etapu 1 skoncentrowano na wytworzeniu organobentonitów typu SN/PAA, SN/PAA/Na i SN-Na/PAA. Opracowano akrylowe pochodne bentonitu o udziałach 5,10 i 15% wag. polimeru w stosunku do bentonitu. Na podstawie wyników kompleksowych badań (etap 2) struktury modyfikatorów i ich właściwości potwierdzono oddziaływanie polimeru z montmorylonitem (zjawisko interkalacji) w grupach SN/PAA i SN-Na/PAA.

W badaniach termogravimetrycznych TG i DSC (rozdział 5.3.6) określono temperatury efektów termicznych i procentowy ubytek masy badanych materiałów w procesie nagrzewania. Badania TG-DSC wykazały obniżenie stabilności termicznej modyfikatu SN/PAA i utratę właściwości wiążących ale do poziomu gwarantującego prawidłowy proces zalewania formy ciekłym metalem. Badania struktury organobentonitów wsparto komputerowymi symulacjami rozmieszczenia molekuł kwasu akrylowego i anionu akrylanowego na warstwie montmorylonitu identyfikując konturowe gęstości atomów węgla. Analizę termiczną organobentonitów wykonano zarówno w atmosferze tlenowej jak i beztlenowej (argon) odzwierciedlając warunki panujące podczas zalewania, stygnięcia i krzepnięcia odlewu w formie. Stwierdzono nawet nieco wyższą termostabilność organobentonitów w porównaniu do stosowanych materiałów wiążących, a także obecność węgla z termorozkładu, co ma istotne znaczenie dla procesu tworzenia węgla błyszczącego. Ze względu na złożoność badań nie udało się określić zdolności badanych modyfikatorów do wytwarzania węgla błyszczącego.

Na podstawie uzyskanych wyników badań etapu 2 i ich szczegółowej analizy teoretycznej stworzono model możliwych oddziaływań montmorylonitu w bentonitach wapniowym i sodowym aktywowanych łańcuchami poli(kwasu akrylowego) składający się z procesów adsorpcji powierzchniowej i brzegowej oraz odwracalnego wbudowywania łańcuchów polimerowych w postaci monowarstwy w strukturę montmorylonitu (interkalacja).

Badania etapów 1 i 2 pracy, stanowiące jej zasadniczą i kluczową część oceniam jako wyróżniające, a uzyskane wyniki jako pionierskie w badaniu nowych materiałów wiążących

do sporządzania mas formierskich na bentonicie. Uzyskane wyniki mają dużą wartość naukową o dużym potencjale zastosowania ich w praktyce przemysłowej.

W rozdziale 5.4 przedstawiono wyniki badań właściwości mas formierskich wiązanych organobentonitem. Na podstawie wyników badań etapu 2 wytypowano do sporządzenia mas formierskich organobentonit SN/5PAA. Większy udział polimeru (15 i 25% wag.) utrudniał ujednorodnienie składników mas podczas mieszania w wyniku jego większej lepkości. Wykonano masy zawierające 6 cz. wag spoiwa bez i z dodatkiem węglowym. Masy z dodatkiem materiału węglowego sporządzono z mieszanek pyłu węglowego (P), żywicy węglowodorowej (HCR) i szungitu (Sz) w różnej kombinacji dwójkowej i różnymi udziałami wagowymi. Porównawczą była masa z bentonitem wapniowym i sodowym.

Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie mas wykazały pogorszenie tych właściwości dla mas SN/5PAA (modyfikowanych) w stosunku do niemodyfikowanych, co wskazuje na zmniejszenie właściwości wiążących powodowanych obecnością polimeru akrylowego. Otrzymane wartości wytrzymałości mas modyfikowanych nie wykluczają organobentonitu jako materiału wiążącego w masach syntetycznych. Istotnie większą przepuszczalność (ok. 25%) wykazały masy z modyfikatem SN/5PAA w porównaniu z masami na bentonitach, przy nieco mniejszej zagęszczalności, płynności i osypliwości.

Korzystne właściwości wytrzymałościowe i technologiczne uzyskano w masach z bentonitem modyfikowanych poli(kwasem akrylowym) z dodatkiem szungitu. Zaobserwowano poprawę wytrzymałości i przepuszczalności z niewielkim zmniejszeniem płynności i zagęszczalności. Analiza jakościowa produktów termicznego rozkładu dodatków węglowych wykazała mniejszą emisję benzenu i toluenu, poza CO<sub>2</sub>, w porównaniu z masami z pyłem węglowym i żywicą HCR.

Badania jakości nowych mas zakończono wykonaniem odlewów próbnych i oceną ich powierzchni. Udowodniono ponad wszelką wątpliwość, że nowe masy formierskie na bentonicie modyfikowanym z dodatkiem szungitu poprawiają jakość powierzchni odlewu z żeliwa szarego, spełniają wymagania wytrzymałościowe i technologiczne oraz charakteryzują się niemal dwukrotnie mniejszą emisją szkodliwych gazów od mas z żywicą HPR, a także mieszanek bentonitowo-kormixowych powszechnie stosowanych w odlewniach.

Tą część pracy oceniam bardzo dobrze ponieważ uzyskano, nie znane dotychczas, wyniki potwierdzające możliwość zastosowania organobentonitu jako spoiwa w masach formierskich i rdzeniowych jako konkurencyjnych do mas na bentonicie, a uzyskane wyniki zostały prawidłowo udokumentowane w dobrze zaplanowanych badaniach naukowych. Podkreślam dużą wartość naukową i wagę dla praktyki przemysłowej istotnego zmniejszenia

emisji szkodliwych substancji w nowych masach formierskich dzięki opracowaniu w zastosowaniu procesu modyfikacji bentonitu. Tą część pracy oceniam bardzo dobrze ponieważ uzyskane wyniki są nowatorskie i wnoszą nową wiedzę w teorię i praktykę mas formierskich dla odlewnictwa metali.

Sekwencję badań własnych kończy podsumowanie. Autorka przedstawia szeroką analizę wyników. Wnioski wynikające z analizy wyników są zgodne ze znaną do tej pory teorią. Opracowanie to dowodzi dojrzałości naukowej Doktorantki i jej zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W moim przekonaniu Autorce udało się osiągnąć cel pracy, co potwierdza prawidłowość przyjętych założeń, odpowiednie zastosowanie naukowej metodyki badań i perfekcyjną realizację praktyczną wykonanych eksperymentów.

### **3. Uwagi**

W pracy nie dostrzegłem błędów i uchybień dotyczących edycji pracy, prezentacji wyników i ich interpretacji. Brakuje kilku istotnych informacji do kompleksowej oceny uzyskanych wyników, które chciałbym uzyskać od Doktorantki jako odpowiedź na następujące pytania:

1. W celu pracy zakładano, że właściwy dobór organicznego związku modyfikującego strukturę montmorylonitu może być źródłem pożądanego w masie węgla błyszczącego. Czy możliwe było oszacowanie, metodą obliczeń, potencjalnej ilości wydzielonego węgla błyszczącego dla konkretnego modyfikatora organicznego?
2. Jaka jest opłacalność wytworzenia mas na spoiwie organobentonitu w porównaniu z technologią mas na bentonicie powszechnie stosowanych. Proszę uwzględnić koszty materiałowe, energii i wytworzenia?.
3. Proszę porównać możliwość procesu regeneracji mas z organobentonitem i mas na bentonicie.

### **4. Ocena końcowa**

Stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Sylwii Cukrowicz spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim ponieważ:

- sformułowano problem naukowy i określono cel badań będący rozwiązaniem postawionego zagadnienia naukowego,

- zaplanowano i zrealizowano badania stosując nowoczesne narzędzia naukowe według przyjętej metodyki badań, co dowodzi umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę,
- logicznie zinterpretowano uzyskane wyniki, co wskazuje na szeroką wiedzę teoretyczną Kandydatki,
- Doktorantka osiągnęła cel pracy i udowodniła postawioną tezę, a uzyskane wyniki wnoszą oryginalny wkład naukowy i praktyczny w teorię i praktykę odlewnictwa w zakresie nowych mas formierskich i rdzeniowych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Sylwii Cukrowicz pt.: **”Organobentonity z udziałem polimerów akrylowych do zastosowania w technologii mas formierskich”** spełnia wymogi określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Sylwii Cukrowicz do publicznej dyskusji nad Jej rozprawą doktorską przed Radą Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Akademii Górniczo-Hutniczej.

