



Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

Dr hab. inż. Łukasz Kaczmarek prof. nadzw. PŁ

Łódź 26 czerwca 2017r.

Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

Instytut Inżynierii Materiałowej

Recenzja

**rozprawy doktorskiej Pani magister inżynier Anny Dobkowskiej
pt. „Odporność korozyjna stopów magnez-lit”**

Warszawa 2017

**wykonanej na podstawie uchwały Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej – pismo z dnia 18 maja 2017r.**

**Praca pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jarosława Mizery - Promotor
pomocniczy dr inż. Bogusława Adamczyk-Cieślak**

1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem niniejszej recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Dobkowskiej dotycząca wytwarzania lekkich stopów z grupy magnez – lit, ich charakterystyki oraz powiązania parametrów obróbki cieplnej, zmiany mikrostruktury i wynikającej z tego odporności na korozję. Podejmowany temat jest niezwykle istotny w świetle rozwoju czołowych gospodarek światowych opartych na innowacjach szczególnie w takich obszarach jak przemysł motoryzacyjny, lotniczy czy coraz bardziej ambitnie rozwijający się przemysł kosmiczny (prace zespołów prof. E Hombergsmeier'a, prof. S. Rawal'a czy prof. S.F. Aida). Szczególnie przemysł kosmiczny przykłada dużą uwagę do minimalizacji masy przy zastosowaniu możliwie najwyższych parametrów mechanicznych stosowanych materiałów. Zgodnie z danymi opracowanymi przez NASA wyniesienie 1 kg na orbitę okołozemską to koszt w przedziale 10-50 tys. \$ i wartość ta rośnie wykładniczo w przypadku eksploracji dalszych obszarów kosmosu. Z tego względu w literaturze przedmiotu obserwuje się zintensyfikowanie badań w obszarze opracowania lekkich materiałów zarówno



Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

konstrukcyjnych jak i funkcjonalnych dedykowanych dla wyżej wymienionych branż przemysłu. Jednym z takich materiałów są stopy na osnowie magnezu odznaczające się relatywnie wysoką wytrzymałością właściwą. Natomiast w celu dalszej optymalizacji jego właściwości mechanicznych wprowadzane są różnego rodzaju dodatki stopowe, które niestety mogą pogarszać i tak niską odporność korozyjną magnezu ze względu chociażby na formowanie międzymetalicznych faz stanowiących rolę katody w procesach korozyjnych.

Przedstawiona do recenzji praca bezpośrednio wpisuje się w wyżej opisany światowy nurt badań (badania zespołów prof. Ge Wu, czy prof. L.Y. Chen). Celowość podjętych analiz uzasadniona jest potrzebą zdefiniowaną przez przemysł dotyczącą konieczności opracowania termodynamicznie stabilnych ultralekkich materiałów inżynierskich.

2. Ocena merytoryczna oraz uwagi szczegółowe

Praca posiada tradycyjny układ. Analiza stanu wiedzy opracowana została w oparciu o 182 pozycje literaturowe z czego 28 została opublikowana w latach 2015-2017 (Rozdziały 3-5). W oparciu o przeprowadzoną analizę literaturową sformułowano cel oraz zakres realizacji pracy. Szkoda, że Autorka nie pokusiła się w sposób krytyczny na podsumowanie dokonanego przeglądu literatury. Szczególnie z wyraźnym podkreśleniem trudności technologicznych dotyczących wytwarzania badanych przez nią stopów z grupy magnez – lit oraz istniejącego nieusystematyzowanego poglądu dotyczącego wpływu parametrów obróbki cieplnej na mikrostrukturę. Ponadto w literaturze brak jest jednoznacznego opisu wiążącego skład stopu Mg- Li z daną mikrostrukturą w kontekście odporności korozyjnej i mechanizmu/mechanizmów samej korozji w zależności od pH środowiska. Wówczas zdefiniowany cel oraz zakres pracy w logiczny sposób wynikałby z brakującego, krytycznego podsumowania literatury.

Natomiast na wyróżnienie zasługuje jasno i precyzyjnie określony program badawczy (Rozdział 6) ujęty na schemacie (Rys. 26). Jego wnikliwa ocena, moim zdaniem potwierdza logikę prowadzonych analiz oraz następstwa wykonywanych badań. Rozdział 7 dotyczy badanych materiałów oraz metody ich



Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

syntezy. Rozdział 8 zawiera wnikliwy opis preparatyki, metodyki badawczej ze szczególnym uwzględnieniem metod badań odporności korozyjnej (pomiar potencjału stacjonarnego w funkcji czasu, pomiarów potencjodynamicznych oraz elektrochemicznej impedancji spektroskopowej). Dodatkowo scharakteryzowano zastosowane pomiary szybkości korozji oraz opisano procedurę analizy zniszczeń korozyjnych. Rozdział 9 dotyczy opisu uzyskanych wyników badań z uwzględnieniem ich dyskusji w podrozdziale 9.7. Praca zakończona jest zwięźle zdefiniowanymi wnioskami.

Wyraźnym odstępstwem od tradycyjnego układu jest rezygnacja Autorki z tezy pracy. Uważam, że w kontekście tak precyzyjnie określonego celu pracy postawienie tezy nie wniosłoby nic nowego. Zabieg ten stanowiłby jedynie powtórzenie celu pracy.

Podsumowując, poszczególne rozdziały części dotyczącej przeglądu literatury stanowią zwięzłą i logiczną całość. Natomiast w odniesieniu do części badawczej, w przeglądzie literatury zabrakło rozdziału związanego z metodami wytwarzania stopów magnezu ze szczególnym uwzględnieniem stopów z grupy Mg – Li oraz wynikającymi z tego trudnościami technologicznymi. Mimo to, tę część pracy oceniam wysoko jednakże pojawia się kilka wątpliwości dotyczących interpretacji czy zrozumienia niektórych stwierdzeń Autorki pracy.

1. W Rozdziale 3 Autorka podkreśla, że czynnikami, które wyraźnie obniżają szerokie zastosowanie stopów magnezu są cyt.:

„...niski moduł Younga, wysoka reaktywność chemiczna, a także niska odporność na korozję.”

Rodzi się pytanie czy wymienione zostały wszystkie kluczowe czynniki?

2. W Rozdziale 3.2.3 stopy o budowie jednofazowej β Autorka podkreśla, że dodatek litu powyżej 11% masowych cyt.:

„...wpływa na zwiększenie podatności stopu do przeróbki plastycznej oraz obniżenie właściwości wytrzymałościowych...”

Czy dobrze rozumiem, że zastosowanie obróbki plastycznej wpływa na obniżenie właściwości mechanicznych stopu?



Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

3. W Rozdziale 4 dotyczącym analizy mechanizmów korozyjnych występujących w stopach na osnowie magnezu Autorka analizując wykres Pourbaix stwierdza cyt.:

„W środowiskach silnie alkalicznych, w wyniku reakcji korozyjnych, magnez może tworzyć formę pasywną $Mg(OH)_2$, która jest słabo rozpuszczana w wodzie i nie może stanowić bariery ochronnej przez zbyt długi czas”

Zdanie nie do końca jest precyzyjnie określone przez co trudno jest wychwycić jego sens.

4. W Podrozdziale 4.2 Autorka wyraźnie podkreśla, że cyt.:

„Przedmiotem badań niniejszej pracy jest porównanie odporności korozyjnej stopów należących do grupy stopów magnezu z aluminium. W związku z tym konieczne jest dokładniejsze opisanie wpływu aluminium na odporność korozyjną stopów magnezu.”

Nie do końca rozumiem pojęcie w „niniejszej pracy” skoro w rozprawie analizowane są stopy należące do grupy Mg – Li, a z kontekstu pierwszego zdania wynika, że Autorka nie odnosi się do żadnej innej pozycji literaturowej przytaczając opisane w niej badania.

5. W części dotyczącej Metodyki badań w Podrozdziale 8.1 Autorka pisze cyt.:

„Należy zaznaczyć, iż stopy z litem na osnowie magnezu są stopami, które bardzo szybko ulegają utlenieniu. W związku z tym, w przypadku niektórych próbek (zwłaszcza z 15% mas. litu) po trawieniu należało próbkę jeszcze raz poddać polerowaniu i dotrawić jej powierzchnię.”

Jeśli dobrze rozumiem taki zabieg, zdaniem Autorki zabezpieczał próbki przed ich dalszym utlenianiem?

W kontekście części Badawczej nasuwają się następujące pytania/wątpliwości:

1. Czym kierowała się Autorka przy wyborze / określeniu udziałów masowych stopów z grupy Mg-Li?

2. Czy w odniesieniu do poprawy odporności na korozję można zastosować inne obróbki stopów Mg-Li?

3. Na jakiej podstawie dokonano wyboru wodnych roztworów NaCl



Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

zastosowanych do badania odporności korozyjnej wytworzonych materiałów?

4. Czy uwzględniła Pani wpływ reżimu czasowego na wyniki wykonywanych badań? Fazy tworzące się w trakcie procesów korozyjnych są termodynamicznie niestabilne i ulegają przebudowaniu w czasie. W recenzowanej pracy nie doszukałem się tej informacji.

5. Czy stwierdziła Pani zjawisko dyfuzji litu do granic ziarn, co jest zjawiskiem trudnym do wyeliminowania w przypadku zawartości litu powyżej 3 %mas. podczas obróbki cieplnej? Lit poza tym wykazuje również tendencję do sublimacji w trakcie niniejszej obróbki.

6. Dlaczego przyjęto oznaczenia próbek odpowiednio 4, 7 oraz 15 skoro nie odpowiadają one faktycznemu udziałowi Li w stopach?

7. W jakim kierunku względem osi wyciskania odlewów były badane próbki w teście odporności korozyjnej? Czy tekstura może mieć wpływ na uzyskane wyniki korozji?

Powyższe pytania mają raczej charakter dyskusyjny i nie umniejszają wysokiej wartości pracy, w przypadku której należy wyróżnić:

1. Wytworzenie stopów charakteryzujących się jednorodną mikrostrukturą z grupy magnez – lit z wykorzystaniem jako stopu stopu AZ31, o zmiennym udziale litu.

2. Określenie pola parametrów technologicznych obróbki cieplnej oraz obróbki plastycznej wytworzonych stopów.

3. Powiązanie zarówno składu chemicznego, mikrostruktury otrzymanej w wyniku przeprowadzenia zarówno obróbki cieplnej jak i plastycznej stopów z ich właściwościami odporności korozyjnej. Niezwykle istotne w tym przypadku było również powiązanie wyżej wymienionych parametrów z mechanizmami korozji w zależności od pH środowiska. Badania te wyraźnie uszczegółwiają diagram Pourbaix dla magnezu wiążąc go z mikrostrukturą otrzymanych stopów. Niezależnie badania te w dalszej kolejności pracy badawczej Autorki należałoby rozszerzyć w aspekcie interpretacji zjawisk korozyjnych występujących lokalnie.

Praca przygotowana jest niezwykle starannie zarówno pod względem jej edycji, a także utrzymania wysokiego reżimu nomenklatury



Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

technicznej. Drobne uwagi techniczne mam jedynie, co do jakości większości rysunków dotyczących analizy składu fazowego produktów korozji w tym szczególnie rys. 74+76. Ponadto występują drobne błędy oraz niepełne dane bibliograficzne w spisie literatury - pozycje: 119, 121, 157, 159, 162 oraz 171.

3. Wnioski końcowe

Uważam, że recenzowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie/ujęcie Autorki w świetle badań na światowym poziomie w obszarze rozwoju i charakteryzacji ultralekkich stopów. Zastosowane nowoczesne metody badawcze oraz wieloparametryczna analiza otrzymanych wyników badań wyraźnie podkreśla dojrzały warsztat naukowy Doktorantki. Jednoznacznie wskazuje to na możliwość opublikowania niniejszych analiz w czasopismach z listy JCR do czego gorąco zachęcam.

Ponadto uważam, że praca jest na tyle rozbudowana, że uzupełnienie jej w obszarze właściwości mechanicznych w tym wpływu składu chemicznego, obróbki plastycznej i cieplnej na mikrostrukturę i wynikającą z tego np. odporność na zmęczenie stykowe, w powiązaniu z mechaniką pękania może stanowić podstawę do przygotowania rozprawy habilitacyjnej. Interesujące byłoby również uwzględnienie możliwości przeprowadzenia obróbek powierzchniowych celem poprawy odporności korozyjnej badanych stopów z grupy magnez – lit.

Zatem podsumowując niniejszą pracę uważam, że jej wyniki wnoszą znaczący wkład do rozwoju dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa. W związku z tym uważam, że praca w pełni odpowiada warunkom stawianym rozprawom doktorskim, określonym w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych oraz tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami.), w brzmieniu ustalonym ustawą z dnia 18 marca 2011 roku (Dz. U. Nr 84, poz. 455 z późniejszymi zmianami) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 roku w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. Nr 204, poz. 1200 z późniejszymi zmianami), co uzasadnia



Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

dopuszczenie Pani magister inżynier Anny Dobkowskiej do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Salomon Macoszek