

Dr hab. inż. Grażyna Mrówka – Nowotnik prof. PRz  
Katedra Nauki o Materiałach  
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa  
Politechnika Rzeszowska  
Al. Powstańców Warszawy 12  
35-959 Rzeszów

Rzeszów, 03.01.2025r

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej  
mgr inż. Kamili Limanówki

pt. **„Wpływ mikrododatków na zmiany strukturalne stopów aluminium-magnez serii 5xxx o podwyższonej zawartości magnezu przeznaczonych do przeróbki plastycznej”**

### 1. Podstawa opracowania

Podstawą opracowania recenzji jest pismo (nr DP520.3.2024) Z-cy Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie, Pani dr hab. Anny Wierzbickiej - Miernik prof. Instytutu; z dnia 06.11.2024r informujące, że Rada Naukowa Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie wyznaczyła mnie na recenzenta pracy doktorskiej mgr inż. Kamili Limanówki. Dokumentację otrzymałam w dniu 13.11.2024r.

### 2. Charakterystyka i układ rozprawy

Opiniowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kamili Limanówki pt.: *„Wpływ mikrododatków na zmiany strukturalne stopów aluminium-magnez serii 5xxx o podwyższonej zawartości magnezu przeznaczonych do przeróbki plastycznej”* została zrealizowana w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa pod opieką Promotorki dr hab. inż. Anny Góral, prof. Instytutu oraz Promotorki pomocniczej dr inż. Sonii Boczkal. Rozprawa doktorska została przygotowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” nr DWD/4/42/2020 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego realizowanego w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Metali Nieżelaznych Oddziale w Skawinie przy współpracy z Instytutem Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.

Praca została napisana w języku polskim, liczy 107 stron i składa się z 8-iu zasadniczych rozdziałów. Podzielona została, według klasycznie przyjętego układu, na część literaturową oraz doświadczalną. Część pracy opartą na analizie literatury (rozdziały 1-2, str. 8-28) poprzedza spis treści, streszczenie pracy w języku polskim i angielskim oraz wykaz skrótów i oznaczeń. W części

eksperymentalnej pracy Doktorantka scharakteryzowała materiał badawczy, stosowane metody badawcze, przedstawiła wyniki badań, ich dyskusję oraz podsumowanie, wnioski i aspekty wdrożeniowe. Na końcu pracy zamieściła spis literatury, a po nim „Załącznik 1 – Karty technologii produktu”. Bibliografia zawiera 123 pozycje literaturowe zgodne z tematyką rozprawy (w tym 3 z udziałem Doktorantki). Większość przywoływanych prac powstała w okresie ostatnich dziesięciu lat, co potwierdza aktualność podjętego przez Doktorantkę tematu. Tytuł recenzowanej rozprawy Pani mgr inż. Kamili Limanówki pt.: „*Wpływ mikrododatków na zmiany strukturalne stopów aluminium-magnez serii 5xxx o podwyższonej zawartości magnezu przeznaczonych do przeróbki plastycznej*” w pełni odzwierciedla treści zawarte w pracy. Pod względem formalnym rozprawa została opracowana poprawnie, jej struktura odpowiada przyjętym zasadom, dysertacja jest spójna, a kolejne rozdziały tworzą logiczną całość.

Temat i treść rozprawy dotyczą aktualnego problemu badawczego z obszaru inżynierii materiałowej, w szczególności w zakresie wpływu mikrododatków stopowych na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne odkształconych plastycznie stopów aluminium-magnez (seria 5xxx) o podwyższonej zawartości magnezu. Doktorantka podejmuje ważny i aktualny temat z uwagi na coraz większe zapotrzebowanie na lekkie materiały o wysokich właściwościach mechanicznych w dynamicznie rozwijających się branżach przemysłowych. Opracowanie technologii wytwarzania stopów Al-Mg o podwyższonej zawartości magnezu z mikrododatkami, wspierane optymalizacją procesów przeróbki plastycznej, może przynieść znaczące korzyści nie tylko w branży sportowej, ale także w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym i energetycznym. Stopy te mają potencjał spełnienia rygorystycznych wymagań, jakie stawia się materiałom stosowanym w tych sektorach przemysłu. Dlatego uważam, że podjęta przez Doktorantkę tematyka w recenzowanej pracy doktorskiej jest nie tylko aktualna, ale również niezwykle istotna dla uzupełnienia oraz dalszego rozwoju wiedzy w zakresie podejmowanych zagadnień.

### **3. Charakterystyka rozprawy**

Studium literatury wprowadzające w zagadnienia związane z tematyką rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kamila Limanówka zawarła w dwóch pierwszych rozdziałach pracy. Praca rozpoczyna się „Wstępem”, w którym Autorka opisała aktualne wyzwania i zapotrzebowanie na materiały charakteryzujące się małą gęstością oraz wysokimi właściwościami mechanicznymi, stabilnymi w warunkach eksploatacyjnych. Wykazała, że wymagania takie mogą spełniać stopy aluminium grupy 5xxx zawierające, zwiększoną w porównaniu do standardowych, zawartość magnezu oraz mikrododatki stopowe: Mn, Sc, Zr, Er (lub ich kombinację) oraz Cu i Ag. Następnie w rozdziale drugim („2. Przegląd literatury”) scharakteryzowała aluminium i jego stopy („2.1. Charakterystyka aluminium i jego stopów”), szczególną uwagę poświęcając lekkim stopom Al-Mg („2.2. Charakterystyka stopów Al-Mg”), które ze względu na wysoki stosunek wytrzymałości na rozciąganie do gęstości, dobrą odkształcalność, odporność na korozję i łatwość recyklingu są powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu. W podrozdziale „2.3. Mechanizmy umocnienia stopów Al-Mg” opisała podstawowe mechanizmy umocnienia stopów aluminium serii 5xxx: roztworowe oraz odkształceniowe, zwracając uwagę na zachodzące w tych stopach po odkształceniu plastycznym, niepożądane procesy strukturalne – zdrowienie i rekrytalizację – obniżające właściwości mechaniczne stopów umocnionych odkształceniowo. Na podstawie studium literatury oraz wstępnych badań własnych wykazała, że stopy Al-Mg

po umacnianiu odkształceniowym mają tendencję do zdrowienia w czasie, nawet w temperaturze pokojowej, co może w konsekwencji prowadzić do utraty wysokich właściwości podczas ich eksploatacji. Zagadnienia te dokładnie omówiła w podrozdziale „2.4. Procesy strukturalne zachodzące w stopach Al-Mg po odkształceniu”. Dalej Doktorantka dokonała szczegółowej analizy literatury pod kątem doboru odpowiednich mikroelementów hamujących procesy strukturalne zachodzące w czasie, w umocnionych odkształceniowo stopach Al-Mg. Ustaliła, że dobór odpowiednich mikroelementów ma kluczowe znaczenie dla poprawy stabilności termicznej zdeformowanej mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych stopów Al-Mg. Bardzo dokładnie przeanalizowała rolę każdego mikroelementu stopowego Sc, Zr, Er, Mn oraz Ag i Cu w dążeniu do optymalizacji mikrostruktury i zwiększenia wytrzymałości, plastyczności oraz stabilności termicznej stopów Al-Mg. Na koniec scharakteryzowała procesy odlewania oraz przeróbki plastycznej (wyciskanie współbieżne na gorąco i kucie matrycowe) stopów Al-Mg z ponadstandardową zawartością Mg.

Uważam, że studium literaturowe zostało przeprowadzone kompletnie, z krytycznym podejściem do omawianych problemów. Pozytywnym aspektem tej części pracy jest „Podsumowanie”, które jasno wskazuje obszary wiedzy wymagające dalszego uzupełnienia i rozwinięcia, w które wpisuje się oceniana praca. Doktorantka ustaliła istotny, wykazujący duży potencjał aplikacyjny i wymagający uzupełnienia obszar badawczy, dotyczący wpływu mikroelementów na stabilność mikrostruktury i właściwości odkształconych plastycznie stopów aluminium z ponadstandardową zawartością magnezu. Kontynuacja badań w tym obszarze jest istotna dla dalszego doskonalenia właściwości stopów Al-Mg, co ma bezpośredni wpływ na ich zastosowanie w nowoczesnych konstrukcjach inżynierskich. Taka identyfikacja luk w literaturze stanowi istotny krok w kierunku precyzyjnego sformułowania tezy i celów pracy, co Pani mgr inż. Kamila Limanówka uczyniła w następnym rozdziale („3. Teza i cel pracy”).

Teza pracy brzmi: *„Wprowadzenie do stopu Al-Mg o ponadstandardowej zawartości Mg różnych kombinacji mikroelementów stopowych, takich jak Sc, Zr, Er, Ag i Cu, pozwala na wytworzenie materiału, który po przeróbce plastycznej na zimno charakteryzuje się stabilnymi właściwościami mechanicznymi”*.

Doktorantka formułuje jednocześnie dwa szczegółowe cele pracy, tj. **cel naukowy**: *„optymalizacja składu chemicznego stopów Al-7% wag. Mg z mikroelementami oraz określenie wpływu zastosowanych mikroelementów stopowych na mikrostrukturę i poprawę stabilności właściwości mechanicznych po przeróbce plastycznej na zimno”* oraz **cel wdrożeniowy**: *„opracowanie technologii odlewania oraz przeróbki plastycznej na zimno stopów Al-Mg o ponadstandardowej zawartości Mg (7% wag.) z odpowiednimi mikroelementami oraz wytworzenie materiału charakteryzującego się stabilnymi właściwościami mechanicznymi. Wytworzony materiał ma obecnie duży potencjał w odniesieniu do możliwości wytwarzania lekkich i wysokowytrzymałych wyrobów”*.

Teza i cele pracy zostały sformułowane prawidłowo i jasno określają kierunki badań, które należało zrealizować aby je udowodnić. Ponadto, dotyczą one zarówno aspektów naukowo-badawczych jak również mają istotne znaczenie użytkowe, co Doktorantka w sposób jednoznaczny podkreśliła w rozprawie.

W celu udowodnienia sformułowanej tezy pracy Pani mgr inż. Kamila Limanówka zaplanowała realizację badań eksperymentalnych, które podzieliła na dwa etapy skoncentrowane na określeniu:

- wpływu mikrododatków na mikrostrukturę i twardość stopu Al-7% wag. Mg - badania prowadzone w skali laboratoryjnej;
- stabilności właściwości mechanicznych po przeróbce plastycznej wybranych stopów Al-7% wag. Mg z mikrododatkami - badania prowadzone w skali półtechnicznej.

W pierwszym etapie Doktorantka wykonała wlewki ( $\varnothing 15$  mm) ze stopu bazowego AlMg7 oraz siedmiu stopów z różną kombinacją mikrododatków stopowych: Sc, Mn, Zr, Er. Otrzymane wlewki poddała dwustopniowej homogenizacji (w temperaturze 420 °C przez 12 godz. i 480 °C przez 5 godz.), przeróbce plastycznej na zimno, statycznej próbie ściskania z odkształceniem 40% oraz wyżarzaniu w temperaturze 140 °C w czasie 16 min, 48 min, 150 min, 465 min oraz 1440 min. Po każdym etapie badań prowadziła obserwacje mikrostruktury oraz pomiary twardości metodą Brinella. Na podstawie otrzymanych wyników prowadzonych w skali laboratoryjnej wytypowała cztery stopy: bazowy AlMg7 oraz trzy z mikrododatkami: AlMg7ScZr, AlMg7ErZr, AlMg7CuAg wykazujące najlepsze właściwości mechaniczne.

Do drugiego etapu badań, który prowadziła w skali półtechnicznej, zastosowała stopy AlMg7, AlMg7ScZr, AlMg7ErZr, AlMg7CuAg, które posiadały stabilne właściwości mechaniczne w warunkach zastosowanych w 1-szym etapie badań. Odlala wlewki o średnicy  $\varnothing 40$  mm, które poddała wyżarzaniu ujednorodniającemu, wyciskaniu na gorąco w temperaturze 400°C. W celu wytworzenia gotowego wyrobu - karabinka wspinaczkowego, pręty wytworzone w procesie wyciskania poddała kuciu matrycowemu w temperaturze otoczenia. Na każdym etapie procesu technologicznego prowadzącego do wytworzenia gotowego produktu finalnego, analizowała wpływ warunków stosowanych procesów na mikrostrukturę, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie. Doktorantka zidentyfikowała składniki fazowe mikrostruktury stopu bazowego AlMg7 oraz stopów z mikrododatkami w stanie lanym i homogenizowanym. W mikrostrukturze stopu bazowego Al-Mg, zidentyfikowała wydzielania faz zawierających żelazo oraz magnez i krzem. Na szczególną uwagę zasługują wyniki badań mikrostruktury stopów z mikrododatkami wykonane przy użyciu zaawansowanych mikroskopowych technik badawczych HRTEM, TEM, STEM-HAADF czy SEM-EBSD. Pani mgr inż. Kamila Limanówka przy użyciu tych metod potwierdziła obecność i zidentyfikowała bardzo drobne, dyspersyjne i koherentne z osnową wydzielania faz:  $Al_3(Sc,Zr)$  w stopie AlMg7ScZr oraz  $Al_3(Er,Zr)$  w stopie AlMg7ErZr. Ustaliła, że wydzielania te efektywnie hamują ruch dyslokacji w stopach na bazie Al-Mg, co znacząco ogranicza procesy zdrowienia i rekrytalizacji, a w konsekwencji poprawia twardość, wytrzymałość na rozciąganie oraz stabilność termiczną badanych stopów. Doktorantka napotkała jednak trudności w zidentyfikowaniu za pomocą dyfrakcji elektronowej bardzo drobnych faz występujących w stopie AlMg7CuAg. Zastosowanie wysokorozdzielczej metody HRTEM oraz STEM-HAADF pozwoliło Jej ustalić, że bardzo drobne, gęsto rozmieszczone, sferyczne wydzielania o wielkość ok. 10 nm widoczne w stopie AlMg7CuAg zawierają głównie Al, Cu oraz Ag. Natomiast nieco większe sferoidalne lub w postaci „pałeczek” zawierają Mg, Ag i Cu. Jednak ze względu na bardzo mały rozmiar tych wydzieleni nie udało się Jej dostępnymi metodami badawczymi zidentyfikować ich struktury.

Bardzo istotne są także zawarte w podrozdziałach 5.2.2-5.4 wyniki badań mikrostruktury i twardości stopów po procesie wyciskania, które jednoznacznie potwierdzają pozytywny wpływ mikrododatków na właściwości odkształconych plastycznie stopów Al-Mg o zwiększonej zawartości Mg. Stop bazowy AlMg7 po wyciskaniu w temperaturze 400°C charakteryzował się

częściowo zrekrystalizowaną mikrostrukturą – wzrost udziału HAGB, natomiast w przypadku stopów z mikrododatkami ilość zrekrystalizowanych ziarn wynosiła mniej niż 5%. Na podstawie uzyskanych wyników SEM-EBSD Autorka ustaliła, że występujące w mikrostrukturze odkształconych plastycznie stopów z mikrododatkami bardzo drobne wydzielenia skutecznie blokują ruch dyslokacji oraz hamują proces zdrowienia i rekrytalizacji. Uzyskała dla tych stopów zwiększenie twardości o ok. 15% w porównaniu do ich twardości w stanie lanym.

Wyniki te umożliwiły Doktorantce przejście do kolejnego etapu badań, którym było wykonanie odkuwek w procesie kucia matrycowego, mających docelowo kształt karabinka wspinaczkowego. Zadanie to zrealizowała z powodzeniem, a uzyskane odkuwki Autorka poddała kompleksowym badaniom, obejmującym analizę mikrostruktury, pomiary twardości oraz ocenę właściwości wytrzymałościowych. W celu wykazania wpływu mikrododatków na stabilność właściwości mechanicznych przeprowadziła pomiary twardości odkuwek w różnych odstępach czasu. Pomiary te wykonała bezpośrednio po procesie kucia oraz po upływie 24 godzin, a następnie po 4 i 6 miesiącach. Dodatkowo aby sprawdzić stabilność właściwości mechanicznych w podwyższonej temperaturze odkuwki ze stopów AlMg7, AlMg7ScZr, AlMg7ErZr oraz AlMg7CuAg, poddane kuciu cztery miesiące wcześniej, poddała wyżarzaniu w temperaturze 140°C przez 1140min. Po wyżarzaniu wykonała pomiary twardości, które potwierdziły pozytywny wpływ mikrododatków. Odkuwki wykonane ze stopów z mikrododatkami po wyżarzaniu wykazywały niewielki spadek twardości (<10%), w przeciwieństwie do stopu AlMg7, którego twardość obniżyła się o ok. 20%. Uzyskane wyniki pozwoliły Jej na dokładną ocenę zmian twardości w czasie, co stanowiło kluczowy element analizy trwałości i stabilności właściwości mechanicznych wytworzonych odkuwek. Wyniki te są istotne także dla oceny ich potencjalnej przydatności do długotrwałego użytkowania w warunkach eksploatacyjnych.

W końcowym etapie badań Pani mgr inż. Kamila Limanówka wykonała testy wytrzymałościowe karabinków wspinaczkowych wytworzonych w ramach pracy doktorskiej. Celem tych badań było sprawdzenie ich odporności na obciążenia w warunkach odpowiadających rzeczywistemu użytkowaniu. Dla wytworzonych w procesie kucia matrycowego karabinków przeprowadziła próbę zrywania według normy ASTM F 1774-99. Zgodnie z wymaganiami normy, karabinek wspinaczkowy musi osiągnąć minimalną wytrzymałość na obciążenie 20 kN, aby mógł zostać dopuszczony do użytkowania. Doktorantka udowodniła, że karabinki wykonane ze stopów z mikrododatkami spełniają te wymagania, a dodatkowo egzemplarze poddane wyżarzaniu po procesie kucia również osiągnęły wymaganą wytrzymałość na rozciąganie. Dla porównania, takiej samej próbie poddała komercyjny karabinek wspinaczkowy dostępny na rynku. Wyniki otrzymane przez Doktorantkę okazały się bardzo obiecujące – choć siła potrzebna do zerwania karabinka komercyjnego była o 6% większa, to całkowita praca potrzebna do zniszczenia karabinków wytworzonych w ramach doktoratu wdrożeniowego była aż dwukrotnie wyższa. Co więcej, karabinek komercyjny ulegał gwałtownemu zerwaniu po przekroczeniu maksymalnej siły, natomiast karabinki wykonane z badanych stopów nie ulegały zerwaniu, tylko stopniowemu odkształcaniu plastycznemu, co może zwiększyć ich bezpieczeństwo w sytuacjach awaryjnych. Wyniki te wskazują na duży potencjał zastosowania innowacyjnych stopów w produkcji sprzętu wspinaczkowego o podwyższonej trwałości i niezawodności. Ponadto otrzymane w recenzowanej pracy wyniki wskazują na duży potencjał praktycznego zastosowania stopów grupy 5xxx o zwiększonej zawartości magnezu z mikrododatkami stopowymi w innych gałęziach przemysłu, jak np.: motoryzacyjnym czy lotniczym.

W rozdziale „6. Dyskusja wyników” Pani mgr inż. Kamila Limanówka przeprowadziła szczegółową analizę i dyskusję uzyskanych wyników badań. Doktorantka na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań, wytypowała stop AlMg7ScZr, który wykazuje najlepsze właściwości wytrzymałościowe niezależnie od jego stanu. Właściwości tego stopu pozostają stabilne po odkształcaniu plastycznym na zimno oraz wyżarzaniu i nie ulegają zmianie w czasie. Autorka podjęła się również oszacowania kosztów wytworzenia 1 kg analizowanych stopów, uwzględniając przede wszystkim cenę pierwiastków stopowych niezbędnych do ich wytworzenia. Niestety koszty wytworzenia stopu AlMg7ScZr są największe, co – mimo jego wyjątkowych właściwości wytrzymałościowych – znacząco ogranicza możliwość jego zastosowania w produkcji komercyjnej. W odpowiedzi na ten problem Doktorantka zaproponowała alternatywne rozwiązanie w postaci stopu AlMg7ErZr, który jest dziesięciokrotnie tańszy w produkcji, a jego właściwości mechaniczne są jedynie nieznacznie niższe od stopu AlMg7ScZr.

Propozycja ta stanowi istotną wartość dla potencjalnych inwestorów, poszukujących lekkich stopów aluminium, oferując kompromis pomiędzy wysoką jakością materiału, a konkurencyjnymi kosztami produkcji. Wyniki tych badań mogą posłużyć jako podstawa do dalszego rozwoju oraz wdrożenia stopu AlMg7ErZr w zastosowaniach przemysłowych.

Na szczególną pochwałę zasługuje sposób prowadzenia dyskusji wyników, który nie ogranicza się jedynie do interpretacji własnych rezultatów, ale obejmuje również ich odniesienie i porównanie do wyników uzyskanych przez inne ośrodki badawcze. Taka metoda pozwoliła na obiektywną ocenę otrzymanych wyników oraz ich umiejscowienie w szerszym kontekście istniejącego stanu wiedzy. Świadczy to o rzetelności naukowej Doktorantki oraz umiejętności krytycznego spojrzenia na problem badawczy. Dodatkowo Autorka nakreśliła potencjalne kierunki dalszych badań, które mogłyby pogłębić analizowany temat i rozwijać go, zwłaszcza w zakresie zbadania możliwości zahamowania procesu degradacji mikrostruktury i właściwości odkształconych stopów Al-Mg z ponadstandardową zawartością Mg w czasie, co zapewniłoby uzyskanie największych właściwości mechanicznych badanych materiałów oraz ich stabilność w warunkach eksploatacyjnych.

Kolejny rozdział „7. Podsumowanie i wnioski” zawiera podsumowanie uzyskanych wyników i najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Rozdział ostatni „8. Aspekty wdrożeniowe” stanowi ofertę wykonania przez Sieć Badawczą Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Skawinie stopów Al-Mg, z ponadstandardową zawartością Mg oraz mikroelementami, o stabilnych właściwościach mechanicznych w trakcie eksploatacji. Doktorantce udało się osiągnąć zakładane cele i zainteresować partnerów przemysłowych uzyskanymi wynikami: Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Research Institute of Advanced Manufacturing Technology (RIAMT) oraz Impexmetal Aluminium Konin (obecnie Granges Konin SA), co może przyczynić się do ich komercyjnego wdrożenia w firmach.

Podsumowując tę część pracy uważam, że teza pracy została udowodniona, a cele pracy zostały przez Doktorantkę w zadowalającym stopniu osiągnięte.

#### **4. Merytoryczna ocena pracy**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kamili Limanówki pt.: *„Wpływ mikroelementów na zmiany strukturalne stopów aluminium-magnez serii 5xxx o podwyższonej zawartości magnezu przeznaczonych do przeróbki plastycznej”*, stanowi oryginalne opracowanie naukowe, które

zarówno pod względem tematyki, jak i zastosowanej metodologii badawczej mieści się w obszarze dyscypliny inżynieria materiałowa. Na szczególną uwagę zasługuje szeroki zakres wykorzystanych do badań materiałów oraz przeprowadzonych eksperymentów, które umożliwiły wszechstronną analizę uzyskanych wyników. Podjęta przez Doktorantkę problematyka naukowo-badawcza jest nie tylko aktualna, ale również wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny, spełniając kryteria nowości naukowej. Dodatkowo, należy podkreślić potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników, co czyni rozprawę szczególnie wartościową z punktu widzenia praktycznych zastosowań.

Wybór tematyki rozprawy oraz materiałów do badań oceniam jako w pełni uzasadniony i trafny, zwłaszcza w kontekście aktualnego stanu wiedzy w dziedzinie inżynieria materiałowa. Doktorantka w ramach doktoratu wdrożeniowego uzyskała bardzo cenne wyniki uzupełniające istniejący stan wiedzy w zakresie wpływu mikrododatków stopowych na mikrostrukturę i właściwości stopów aluminium do przeróbki plastycznej grupy 5xxx, charakteryzujących się zwiększoną zawartością magnezu w porównaniu do stopów standardowych.

Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki należy zaliczyć:

- opracowanie technologii odlewania i przeróbki plastycznej stopów aluminium grupy 5xxx (Al-Mg) charakteryzujących się większą (7%) niż znormalizowane stopy zawartością magnezu. Wykazanie, że opracowana technologia umożliwia wytworzenie wlewków pozbawionych wad, które z powodzeniem można odkształcać plastycznie na zimno uzyskując wyroby charakteryzujące się wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi, stabilnymi w warunkach eksploatacyjnych;
- wykazanie, że wprowadzenie odpowiednich mikrododatków stopowych Sc, Zr, Er, Mn (lub ich kombinacji) oraz Ag i Cu do stopów Al-Mg z ponadstandardową zawartością Mg umożliwia wytworzenie stopów AlMg7ScZr, AlMg7ErZr i AlMg7CuAg charakteryzujących się stabilną mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi po przeróbce plastycznej na zimno, utrzymujących się w czasie, a także w warunkach oddziaływania podwyższonej temperatury i czasu (wyżarzanie w temperaturze 140°C przez 1140min);
- zidentyfikowanie, przy użyciu zaawansowanych technik mikroskopowych, bardzo drobnych, dyspersyjnych cząstek fazy  $Al_3(Sc,Zr)$  w stopie AlMg7ScZr oraz  $Al_3(Er,Zr)$  w stopie AlMg7ErZr, odpowiedzialnych za blokowanie ruchu dyslokacji oraz hamowanie procesu zdrowienia i rekrytalizacji w czasie;
- osiągnięcie założenia wdrożeniowego, które obejmowało wykonanie projektu odkuwki oraz zaprojektowanie i wykonanie matryc ze stali NC do kucia na zimno. Wytworzenie w procesie kucia matrycowego zaplanowanego produktu finalnego – karabinka wspinaczkowego, zarówno ze stopu bazowego Al7Mg jak i jego modyfikacji z mikrododatkami. Wykazanie, że chociaż wytworzone w doktoracie karabinki charakteryzowały się niższą wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu do karabinków komercyjnych, ich kluczowym atutem była ponad dwukrotnie wyższa energia potrzebna do ich zniszczenia. Komercyjne karabinki, które pękają gwałtownie, nie dają użytkownikowi czasu ani możliwości reakcji, co może prowadzić do nagłego i niekontrolowanego upadku. W przeciwieństwie do nich, karabinki opracowane przez Doktorantkę wykazywały zdolność do plastycznego odkształcania się przed całkowitym zniszczeniem, co znacząco zwiększa bezpieczeństwo użytkownika, minimalizuje ryzyko nagłego upadku i daje czas na reakcję w sytuacji awaryjnej.

#### 4.1. Uwagi merytoryczne i dyskusyjne

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kamili Limanówki stanowi niewątpliwie oryginalne opracowanie, które uzupełnia istniejący stan wiedzy w zakresie podejmowanej tematyki. Zaprezentowane przez Doktorantkę wyniki badań oraz wnioski zostały sformułowane na podstawie przeprowadzonych eksperymentów i wnikliwej analizy otrzymanych wyników. Jednak przy lekturze pracy pojawia się kilka kwestii, które nie są oczywiste i wymagają szerszego przedyskutowania. Uprzejmie proszę Autorkę o wyjaśnienie moich wątpliwości i odpowiedź na poniższe uwagi:

1. W mojej ocenie niedosyt budzi analiza mikrostruktury badanych stopów w stanie lanym, którą Doktorantka ograniczyła jedynie do pomiarów wielkości ziarna w zależności od zastosowanych mikrododatków. Czy jest Pani w stanie coś więcej na ten temat powiedzieć?;
2. Proszę o wyjaśnienie na jakim etapie procesu technologicznego tworzą się dyspersyjne wydzielienia faz zawierających mikrododatki, odpowiedzialne za umocnienie tych stopów poprzez blokowanie ruchu dyslokacji oraz hamowanie procesu zdrowienia i rekrytalizacji w czasie?;
3. Str. 14. „Przyjęto, że maksymalne umocnienie stopów Al-Mg jest superpozycją umocnienia roztworowego i odkształceniowego...” – co oznacza termin superpozycja?;
4. Str. 12 „Zgodnie z prawem Arrheniusa [17] wzrost temperatury homogenizacji o 60 °C (480 - 420 °C) powoduje ponad 50-krotny wzrost prędkości dyfuzji i nasilenie procesu homogenizacji.” – Co oznacza określenie „nasilenie procesu homogenizacji”?;
5. „Procesy zdrowienia i rekrytalizacji zaliczane są do podstawowych mechanizmów występujących w stopach aluminium...” – proszę wyjaśnić jak Doktorantka rozumie stwierdzenie mechanizmów występujących w stopach Al?;
6. Temperatura pracy dla zamkniętego karabinka wspinaczkowego zwykle mieści się w zakresie od -40°C do +80°C. Na jakiej podstawie dobrano temperaturę wyżarzania? Dlaczego wybrano temperaturę wyżarzania odkuwek wynoszącą 140°C i czas 1140min?;
7. Dlaczego akurat po czterech miesiącach od procesu kucia na zimno zastosowano wyżarzanie odkuwek?;
8. Str. 31. „W celu aktywacji ewentualnych procesów zdrowienia powodujących spadek właściwości mechanicznych badanych stopów, wykonano wyżarzanie w 140 °C w czasie 16 min, 48 min, 150 min, 465 min oraz 1440 min. Czas wyżarzania dobrano w taki sposób, aby nie przekroczyć ośmiogodzinnego czasu pracy.” - przedstawienie takiego stwierdzenia potencjalnym Klientom mogłoby wywołać co najmniej niedowierzanie! Istotne zmiany w wyżarzonym materiale mogą zajść np. po 12, 15 czy np. 18h wyżarzania lub dłuższym niż 24h. Aby taki czas osiągnąć, próbki można byłoby włożyć do pieca np. po południu i wyjąć następnego dnia rano. Ponadto może Pani zapewnić, że wyżarzanie przez 24 godziny spowoduje degradację mikrostruktury, objawiającą się anihilacją defektów liniowych, koagulacją i rozrostem faz dyspersyjnych odpowiedzialnych za blokowanie dyslokacji?;
9. Dlaczego w pracy nie zamieszczono wyników ze statycznej próby ściskania? Czy zastosowanie statycznej próby ściskania miało na celu tylko odkształcenie plastyczne stopów?;
10. Str. 43 rys. 5.1.1- zastosowane powiększenie nie pozwala jednoznacznie wnioskować, czy ciemne obszary na zdjęciach mikrostruktury stopów w stanie lanym (zwłaszcza rys. 5.1.1 d - h) to mikroporowatość, czy wydzielienia faz międzymetalicznych? Moim zdaniem to raczej



- mikroporowatość. W pracy nie doszukałam się pomiarów mikroporowatości prowadzonych dla wytworzonych wlewków. Czy takie badania były prowadzone? Czy w odlewach nie stwierdzono mikroporowatości? Czy coś więcej może Doktorantka na ten temat powiedzieć?;
11. Czy uzyskanie niższej wytrzymałości na rozciąganie karabinków wspinaczkowych wytworzonych w ramach pracy doktorskiej w porównaniu do komercyjnego mogło być efektem mikroporowatości w odlewach? Czy były przeprowadzone obserwacje przełomów karabinków po próbie zrywania?;
  12. Str. 40. „Na podstawie przeprowadzonej próby wyznaczono podstawowe właściwości wytrzymałościowe badanych materiałów, tj. wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  oraz granicę plastyczności  $R_{p0,2}$ ” – nie doszukałam się w pracy wyników granicy plastyczności  $R_{p0,2}$ .;
  13. Str. 40 „Zmiany cieplne w stopach AlMg7, AlMg7ScZr, AlMg7ErZr oraz AlMg7CuAg badano bezpośrednio po statycznej próbie ściskania.” – co to znaczy zmiany cieplne? Jakie to są zmiany?;
  14. Str. 44. Moim zdaniem metoda EDS nie jest najlepszą do analizy składu chemicznego stopów. Doktorantka analizuje wpływ ujednorodniania na skład chemiczny stopu AlMg7 opierając się na liniowej analizie EDS wykonanej wzdłuż linii przechodzącej tylko przez dwa ziarna, po czym stwierdza, że „Proces homogenizacji spowodował wyrównanie składu chemicznego, w tym głównie Mg, w objętości próbki”. Przeprowadzona analiza w tak małym obszarze (linia na odcinku ok. 250 um) nie może być odnoszona do całej objętości próbki. Ponadto dlaczego badania wykonano tylko dla stopu AlMg7 bez mikrododatków stopowych? Przecież wyżarzaniu poddano wszystkie badane stopy?;
  15. Rys. 5.1.5 – wzrost twardości jest bardzo niewielki o 1, 2 do 4HB co może mieścić się w granicach błędu pomiarowego?;
  16. Rys. 5.1.29. – słupki błędów pomiarowych są nieczytelne;
  17. Doktorantka wielokrotnie w swojej pracy używa terminu "tempo" („W wyniku analizy spadku umocnienia ww. stopów (rys. 5.1.25) wykazano, że dodatki te hamują tempo procesów zdrowienia i rekrytalizacji stopu AlMg7”; „...tempo dynamicznej rekrytalizacji”), który nie jest ani poprawny, ani właściwy w tym kontekście. W odniesieniu do opisu szybkości zmian zachodzących w mikrostrukturze materiałów odkształconych plastycznie na zimno poddanych działaniu temperatury, należy stosować termin "kinetyka procesu zdrowienia i rekrytalizacji", a nie "tempo";
  18. Str. 60 - „Stwierdzono, że pojedyncze dodatki Sc, Er, Zr oraz Mn nie wpłynęły na poprawę stabilności właściwości mechanicznych stopu AlMg7 po przeróbce plastycznej na zimno.” – co Pani ma na myśli pisząc „pojedyncze dodatki” jaka to jest zawartość mikrododatków stopowych?;
  19. Próbę zrywania wykonano dla odkuwek po procesie kucia matrycowego oraz po wyżarzaniu w temperaturze 140°C przez 1140min (tabela 5.2.). Czy wyżarzanie odkuwek - tak jak w przypadku próbek do pomiarów twardości – wykonano po upływie czterech miesięcy od procesu kucia, czy wyżarzano je bezpośrednio po procesie kucia?;
  20. Str. 89 „wydzielenie o strukturze innej niż rdzeń-otoczka”; „wydzielenia o strukturze rdzenia-otoczki utrzymywały stabilny rozmiar” – jaka to jest struktura wydzielenia rdzeń-otoczka? Proszę wyjaśnić jak rozumie Pani termin „struktura” w odniesieniu do wydzieleni faz międzymetalicznych?;
  21. Doktorantka stosuje zamiennie termin struktura i mikrostruktura. Termin struktura powinien być używany w odniesieniu do struktury krystalicznej materiału. Jednakże

w literaturze fachowej bardzo często obydwie terminy stosowane są zamiennie i można polemizować czy słusznie. Doktorantka pretenduje jednak do uzyskania stopnia naukowego doktora w dyscyplinie inżynieria materiałowa powinna się posługiwać w swojej pracy poprawną terminologią. Ponieważ na przykład podczas obróbki cieplnej mogą zachodzić przemiany fazowe, które powodują zmianę struktury krystalicznej składników fazowych stopu oraz zmianę mikrostruktury materiału objawiającą się np. rozpuszczeniem faz międzymetalicznych. W takich przypadkach zastosowanie odpowiedniej terminologii jest kluczowe;

22. W rozdziale „6. Dyskusja wyników” znajduje się stwierdzenie: *„Zaletą stopów Al-Mg z ponadstandardową zawartością Mg jest ich podatność do przeróbki plastycznej na zimno i możliwość formowania rozwiniętych i skomplikowanych kształtów, wytwarzając tym samym wyroby charakteryzujące się strukturą bez wad w postaci pęknięć czy porów.”* Moim zdaniem, takie stwierdzenie jest zbyt daleko idące. Praca nie zawiera wyników badań mikrostruktury pod kątem występowania wad odlewniczych, a wytworzenie jednego, stosunkowo nieskomplikowanego wyrobu nie jest wystarczającym argumentem, by wyciągać tak daleko idące wnioski.

Przytoczone powyżej uwagi traktuję raczej jako element do dyskusji z Doktorantką, nie umniejszając one merytorycznej wartości rozprawy ani nie wpływają na pozytywną ocenę całej pracy.

#### 4.2. Uwagi inne

Doktorantka przy redakcji pracy nie uniknęła również nieścisłości, żargonu oraz błędów natury edytorskiej. Drobnym mankamentem są także występujące błędy stylistyczne i interpunkcyjne. Kilka najważniejszych błędów i uwag przedstawiam poniżej:

1. Str. 8 – *„W pierwszym etapie badań analizowano 8 wariantów składu chemicznego różniących się mikrododatkami.”* – chyba osiem stopów różniących się składem chemicznym;
2. Str. 13 – *„Zgodnie z prawem Arrheniusa [17] wzrost temperatury homogenizacji o 60 °C (480 - 420 °C) powoduje ponad 50-krotny wzrost prędkości dyfuzji i nasilenie procesu homogenizacji.”* - jeżeli jest wzrost temperatury to powinno być zapisane odwrotnie (420 - 480 °C);
3. Str. 40. *„... w zakresie temperatur od 20 °C do ok. 480 C”* – brak symbolu °C;
4. Str. 14. *„Rys 2.2. Wykres korelacji wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  i koncentracji..”*; i str. 41 *„Rys. 4.10. Schemat prowadzenia badań”* – symbol wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  jest zapisywany z indeksem dolnym  $R_m$ ;
5. Str. 45 *„Al<sub>7</sub>Mn”* – powinno być AlMg<sub>7</sub>M;
6. Str. 45 *„Rys. 5.1.4. Analiza...przez homogenizacją (a).”* – powinno być przed homogenizacją;
7. Str. 64 *„Dla stopu AlMg<sub>7</sub>ErZr dyfrakcję elektronową wykonano dla aluminium o orientacji [121], co przedstawiono na rys. 5.2.5 c,d. – nie ma rysunku 5.2.5 c,d, chodzi chyba o rys. 5.2.3 c,d? Na podstawie uzyskanej dyfrakcji potwierdzono obecność wydzieleni Al<sub>3</sub>(Er,Zr), które podobnie jak w przypadku Al<sub>3</sub>(Sc,Zr), zbudowane są z rdzenia bogatego w Er oraz otoczki bogatej w Zr”* [rys. 5.2.5]. – tutaj należy powołać się na rys. 5.2.5;

8. Str. 78 „...ale też przyczyniła się do powstawania spiętrzeń dyslokacji oraz ich wzajemnemu blokowaniu się” powinno być: wzajemnego blokowania się;
9. Str. 84. „...osiągnęła wartość ponad 300 J dla zarówno dla stopu AlMg7”;
10. Str. 89 „Wyższą odporność na rekrytalizację...” – odporność na rekrytalizację.

## 5. Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. **Kamili Limanówki** pt. „*Wpływ mikrodotków na zmiany strukturalne stopów aluminium-magnez serii 5xxx o podwyższonej zawartości magnezu przeznaczonych do przeróbki plastycznej*” stanowi oryginalne opracowanie przedstawionego w niej zagadnienia naukowego. Doktorantka w swojej rozprawie podjęła aktualny i istotny problem naukowo-badawczy, który ma duże znaczenie zarówno w kontekście poznawczym, jak i aplikacyjnym. Autorka pracy wykazała się niezbędną wiedzą z zakresu tematyki pracy, stosowanych metod i technik badawczych oraz zdolnością do samodzielnego i twórczego prowadzenia badań, jak również ich szczegółowej analizy i logicznego wnioskowania. Uważam, że recenzowana rozprawa doktorska poszerza aktualny stan wiedzy w badanym obszarze, wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny inżynieria materiałowa oraz **spełnia wymagania** stawiane rozprawom doktorskim, określone w **art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. 2023 poz. 742)**. Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie o przyjęcie rozprawy, przeprowadzenie dalszych etapów postępowania doktorskiego oraz dopuszczenie Pani mgr inż. Kamili Limanówki do publicznej obrony.