

Kraków, 12 IX 2019 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Orłowskiej pt. **"Wytwarzanie i łączenie aluminium o strukturze ultradrobnoziarnistej"**

1. Wstęp

Recenzowana praca pt. "Wytwarzanie i łączenie aluminium o strukturze ultradrobnoziarnistej", stanowiąca rozprawę doktorską mgr inż. Marty Orłowskiej, jest pracą oryginalną, która wpisuje się w światowe trendy rozwojowe inżynierii materiałowej. Ponadto praca reprezentuje nowoczesne podejście do inżynierii materiałowej obejmując relację pomiędzy materiałem, procesem (w tym przypadku wytwarzaniem stopów o ultradrobny ziarnie oraz ich łączeniem), mikrostrukturą i końcowymi własnościami użytkowymi, co w języku angielskim określa się jako *material-processing-structure-properties relationship*. Uważam, że praca przedstawia ciekawe wyniki o znaczeniu nie tylko podstawowym ale również aplikacyjnym oraz obrazuje własny, twórczy, wkład Autorki do poszerzenia wiedzy dotyczącej wytwarzania stopów o ultradrobnoziarnistej strukturze w postaci wyrobów płaskich oraz o mikrostrukturze i własnościach połączeń tych stopów wykonywanych metodą zgrzewania tarcowego z mieszaniem materiałów (FSW – *Friction Stir Welding*). Podejście Doktorantki do rozwiązania postawionego w pracy celu uważam za trafne i merytorycznie poprawne. Uwagę zwraca również dobre opanowanie przez Doktorantkę rutynowych technik badawczych stosowanych w szeroko rozumianej inżynierii materiałowej, co będzie stanowić solidną podstawę do rozwijania nowych zainteresowań badawczych już po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych.

Głównym celem pracy była ocena przydatności metody zgrzewania tarcowego z mieszaniem materiału zgrzeiny do łączenia ultradrobnoziarnistych stopów aluminium przy zachowaniu ich wysokich parametrów wytrzymałościowych. Realizacja tego celu wymagała opracowania metod

wytwarzania oraz wytworzenie tych stopów w postaci płytek, doboru parametrów zgrzewania FSW, wykonania złączy oraz przeprowadzenia ich charakterystyki mikrostrukturalnej i mechanicznej.

Przy redakcji pracy, Autorka zdecydowała się na jej tradycyjny układ, tzn. podzieliła pracę na "część teoretyczną" (przegląd literatury dotyczący aktualnego stanu zagadnienia) oraz doświadczalną wraz z dyskusją wyników i końcowymi wnioskami. Na uwagę zasługuje wyważona proporcja pomiędzy "częścią teoretyczną" i częścią eksperymentalną. W części eksperymentalnej Doktorantka wydzieliła rozdział poświęcony wytworzeniu materiału oraz metodyce badań, a w osobnym rozdziale zamieściła wyniki badań wraz z dyskusją. Taki tradycyjny układ uważam za zaletę tej pracy, gdyż przyczynia się do większej przejrzystości prezentowanych wyników.

Łącznikiem pomiędzy "częścią teoretyczną" i badawczą jest rozdział "Cel pracy". Cel pracy, sprowadzony do trzech głównych zadań szczegółowych, wynika logicznie z analizy obecnego stanu wiedzy zawartego w części literaturowej. Cel pracy został sformułowany w Rozdziale 6., materiał i metodyka badań w Rozdziale 7., a wyniki i dyskusja wyników w Rozdziale 9. Brakuje Rozdziału 8., a Rozdział "Wnioski" ma również nr 9. Wynika z tego, że rozdział zawierający wyniki i dyskusję powinien mieć nr 8.

2. Omówienie i ocena "części teoretycznej"

Część wstępna, czyli przegląd literatury, obejmuje około jednej trzeciej całej objętości rozprawy (ok. 50 stron wraz z ilustracjami). Z uwagi na obszerność poruszanych zagadnień obejmujących metody wytwarzania materiałów ultradrobnoziarnistych oraz metody łączenia stopów aluminium, relatywnie skrócone przedstawienie przeglądu literaturowego przedstawiające "stan zagadnienia" nie było łatwym zadaniem. Przedstawianie złożonych zagadnień w skondensowanej formie jest zwykle zaletą każdej pracy, o ile Autor w sposób świadomy eksponuje najważniejsze zagadnienia, a pomija mniej istotne. Dotyczy to również cytowanej literatury. Moim zdaniem Autorka nie sprostała do końca temu zadaniu. Dotyczy to w szczególności Rozdziałów 3. i 4., w których Autorka charakteryzuje spajanie stopów aluminium ze szczególnym uwzględnieniem metody FSW. Rozprawa doktorska dotyczy stopów aluminium – uważam więc, że podawanie przykładów odnoszących się do wyrobów stalowych nie było konieczne w tak krótkim opracowaniu. Literatura dotycząca spajania stopów aluminium, szczególnie metodą FSW, jest wystarczająco bogata, aby znaleźć odpowiednie przykłady ilustrujące poruszane kwestie. Ponadto w dyskusji dotyczącej twardości na przekroju spoin stopów należało nadmienić, że zmiany twardości są uwarunkowane stanem wyjściowym łączonych stopów. Inne są profile twardości stopów umacnianych roztworowo i odkształceniowo, a inne stopów umacnianych wydzieleniowo. W tym ostatnim przypadku ważne jest, czy stopy były w stanie wyżarzonym, starzonym na pik twardości (obróbka T6), czy w stanie przestarzonym (obróbka T7) lub innym.

Do części teoretycznej pracy mam niewiele uwag szczegółowych. Oto najważniejsze:

- Na str. 25 Autorka zamieściła wykresy rozkładu kątów dezorientacji ziarn (wyznaczone z badań EBSD) w próbkach po odkształceniu metodą ECAP (Rys. 12). Na wykresach jest naniesiony tzw. *Mackenzie plot*, który przedstawia teoretyczny rozkład dezorientacji granic w polikrystalicznych metalach o strukturze regularnej pozbawionych tekstury. Przydałby się, przynajmniej w podpisie rysunku, jakiś komentarz na ten temat. Nie każdy wie, co taki wykres oznacza.
- Tytuł podrozdziału 3.2. nie jest precyzyjny. Treść dotyczy wyłącznie spawania, a nie ogólnie łączenia. Jak wspomniała Autorka w Rozdziale 3.1. łączenie może być mechaniczne, a z łączeniem takim związane są zupełnie inne problemy.
- Na str. 43 Doktorantka użyła terminu "defekty sieci" – powinno stosować się termin "defekty struktury".
- Na stronie 46 Autorka używa kolokwialnych określeń "siła narzędzia", "geometria narzędzia"; chodzi tu zapewne o siłę nacisku narzędzia i o kształt narzędzia.
- Na str 47 (na dole) Autorka pisze: "Pomimo, iż dochodzi w tym obszarze do odkształcenia plastycznego, to z powodu niewystarczającego odkształcenia nie zachodzi rekrytalizacja..". Myślę, że wpływ temperatury także odgrywa tu pewną rolę.
- Zauważyłem także pewną niekosekwencję w oznaczaniu stopów aluminium. Najczęściej numer stopu poprzedzony jest literami AA, ale w niektórych miejscach jest tylko jedno A (str. 37) lub występuje tylko sam numer (str. 48, 113).

Pomimo wskazanych niedopatrzeń oraz wymienionych krytycznych uwag, część poświęconą przeglądowi literatury oceniam pozytywnie. Jako całość napisana jest w sposób zrozumiały i logiczny. Dobrym pomysłem było zamieszczanie krótkiego podsumowania po każdym z rozdziałów.

Omówienie i ocena części badawczej

Istotą pracy było otrzymanie materiałów drobnoziarnistych, wykonanie ich połączeń FSW w różnych konfiguracjach oraz dokonanie charakterystyki mikrostrukturalnej i mechanicznej uzyskanych próbek. Powiązanie metody wytwarzania (*processing*) z mikrostrukturą (*structure*) oraz z własnościami mechanicznymi (*properties*) jest bardzo nowoczesnym podejściem do wybranego tematu. Część badawcza jest bardzo obszerna. Szczegóły dotyczące badanych materiałów oraz ich obróbki przed zgrzewaniem FSW oraz szczegóły dotyczące samego zgrzewania, a także opis technik badawczych stosowanych w dalszych badaniach, Autorka zawarła w Rozdziale 7. Autorka wybrała do badań dwa gatunki stopów aluminium (techniczne stopy AA1050 oraz AA 1350). Stopy te zostały poddane złożonej przeróbce plastycznej w celu otrzymania materiałów ultradrobnoziarnistych w formie wyrobów płaskich – tzn. takich, które nadawałyby się do łączenia metodą FSW. Samo przygotowanie materiałów zasługuje na wielkie uznanie – mogłoby stanowić tematykę oddzielnej pracy naukowej, jeśli nie doktorskiej, to na pewno magisterskiej. Do

zgrzewania FSW Dyplomantka wytypowała trzy warianty próbek: materiał wyjściowy, po 4 i 8 przepustach przez kanał. Zgrzewanie wykonywano w różnych konfiguracjach jako tzw. złącza jednoimienne oraz różnoimienne. Niestety brak jest informacji, czy Dyplomantka wykonywała doświadczenia z zamianą stopów po stronach natarcia i spływu w przypadku złączy różnoimiennych. Jest to ważne zagadnienie przy badaniu złączy FSW pomiędzy materiałami różnego rodzaju. Nie jest to zarzut w stosunku do Dyplomantki, gdyż takie badania podwoiłyby liczbę badanych próbek, a to wydłużyłoby czas realizacji pracy. Moim zdaniem w pracy powinno znaleźć się wyjaśnienie, że decyzja o wyborze tylko jednej konfiguracji była świadoma, i że Dyplomantka zdaje sobie sprawę z wpływu zamiany próbek miejscami na mikrostrukturę i własności połączeń.

Na uznanie zasługują natomiast podjęcie badań korozyjnych oraz próby oszacowania zmian temperatury zachodzących podczas zgrzewania FSW. Problemy te są niezwykle istotne w stopach aluminium umacnianych wydzieleniowo, ze względu na procesy przemian fazowych, ale także w stopach badanych przez Dyplomantkę, w których temperatura ma olbrzymi wpływ na procesy zdrowienia i rekrytalizacji, a więc procesy krytyczne w aspekcie materiałów ultradrobnoziarnistych otrzymywanych w wyniku dużych odkształceń plastycznych. Ważnym było także podjęcie próby ilościowego opisu mikrostruktury, który staje się obecnie rutynową procedurą w charakterystyce materiałów.

Opis wyników i ich dyskusja znajduje się w Rozdziale 9 (w rzeczywistości w ósmym). Opis ten Dyplomantka rozpoczęła od charakterystyki materiałów bazowych. Posłużyła się przy tym badaniami na transmisyjnym mikroskopie elektronowym oraz analizą granic na podstawie badań EBSD. Mikrofotografie struktur dyslokacyjnych są dobrej jakości, lecz uwagę zwraca brak dyfrakcji elektronowych. W całej pracy Dyplomantka nie zamieściła ani jednej dyfrakcji, a przecież w metalach odkształcanych plastycznie dyfrakcja selektywna dostarcza wielu informacji o dezorientacjach krystalograficznych występujących w badanych obszarach. Brak obrazów dyfrakcyjnych uważam za spore niedociągnięcie pracy. Badania ddyfrakcji elektronowych stanowiłyby znakomie uzupełnienie analizy EBSD, tym bardziej, że układy granic ziarn ujawnione na obrazach EBSD nie są doskonałe i należy je uznać za przybliżone. Nie jest to wina warunków eksperymentu, tylko samej natury tworzenia obrazu EBSD w materiałach silnie odkształconych, w których obecność dyslokacji (a tak jest w badanych materiałach) utrudnia otrzymanie wyraźnego obrazu dyfrakcyjnego, a czasem w ogóle uniemożliwia otrzymanie jakiegokolwiek obrazu. W rezultacie *software* do obróbki obrazów nie analizuje wielu punktów i wylicza wartości średnie z obszarów sąsiednich. Ponadto analizę EBSD wykonywano przy napięciu przyspieszającym 20 kV, co w przypadku stopów aluminium jest wartością dużą. Należy się więc liczyć z dużą głębokością wnikania wiązki i tym samym zbieraniem informacji nie tylko z obszarów przypowierzchnowych, ale głębszych, obejmujących wiele podziarn. Obrazy EBSD Autorka uzupełniła histogramami rozkładu dezorientacji ziarn (Rys. 54), przy czym na str. 78 Autorka pisze: "W przypadku płaszczyzny Z dla próbki po 8 przepustach rozkład kątów dezorientacji jest najbardziej zbliżony do rozkładu przypadkowego". Nie jest to do końca prawdą. Rozkład przypadkowy przedstawia wykres

MacKenzi'ego, którego Autorka w tym przypadku nie zamieściła (a powinna!). Wykresu tego nie ma zresztą w pracy na żadnym wykresie przedstawiającym rozkłady dezorientacji granic ziarn. Jest taki wykres zamieszczony na zaczerpniętym z literatury Rys. 12. Widać wyraźnie, że maksimum rozkładu kątów dezorientacji dla przypadkowo zorientowanych ziarn występuje dla wartości ok. 45° , podczas gdy na rys. 54c pojawia się ono dla wartości ok. 55° .

Do badań mechanicznych (Rozdział 9.1.3) nie mam żadnych zastrzeżeń, ale do badań stabilności cieplnej (Rozdział 9.1.4) już tak. Tak jak w przypadku obrazów z transmisyjnego mikroskopu elektronowego próbek po odkształceniu, tak w tym przypadku, Autorka zrezygnowała z analizy dyfrakcji elektronowych, a porównanie obrazów dyfrakcyjnych dałoby czytelniejszy obraz zmian w mikrostrukturze pod wpływem wyżarzania niż porównanie samych mikrostruktur. Również analiza EBSD byłaby w tym przypadku pożądana. Metody dyfrakcyjne (SAD w TEM i EBSD w SEM) byłyby dobrym uzupełnieniem badań mikrotwardości.

W dalszej części pracy Dyplomantka przedstawiła wyniki badań zgrzein FSW – najpierw jednoimiennych (Rozdział 9.2), a później różnoimiennych (Rozdział 9.3). Ta część pracy jest opracowana bardzo dobrze, ale również pozostawia pewien niedosyt. Mam na myśli m.in. brak badań za pomocą mikroskopu świetlnego. W części dotyczącej przeglądu literatury Dyplomantka pokazała obrazy przekrojów zgrzein FSW w skali makro (Rys. 31 i 32). Dlaczego zatem nie wykonała takich badań dla wytworzonych przez siebie zgrzein? Stopy aluminium, a szczególnie zgrzeiny FSW tych stopów, są "wdzięcznym" materiałem do badań za pomocą mikroskopu świetlnego, gdyż ujawniając mikrostrukturę w świetle spolaryzowanym można otrzymać piękne kolorowe obrazy przypominające wyglądem obrazy uzyskiwane techniką EBSD. Ponadto, na takich obrazach można wyraźnie obserwować i pomierzyć poszczególne strefy złącza FSW oraz w łatwy sposób skorelować ich zasięg z badaniami mikrotwardości. Jak wynika z przeglądu literaturowego (Rys. 32), zmiana parametrów zgrzewania wpływa na rozmiary i kształt poszczególnych stref. Można było dokonać takiego porównania również w tej pracy, co dałoby pełniejszy obraz tworzonych mikrostruktur. Uważam, że obrazy z mikroskopu świetlnego dostarczyłyby więcej informacji niż obrazy z mikroskopu elektronowego skaningowego zaprezentowane na Rys. 72, 83, 85 i 87, które odnoszą się wyłącznie do strefy zmieszania.

Mam też pewne uwagi dotyczące dyskusji wyników badania mikrostruktury złączy jednoimiennych. Na str. 99 Autorka napisała: "...strefa zmieszania zgrzeiny z materiału po 8 przepustach I-ECAP wykazuje największy udział granic o kącie dezorientacji $\geq 60^\circ$ ", natomiast z Tabeli 7 zawierającej parametry opisu mikrostruktury w złączach I jest akurat na odwrót. W przypadku analizy kątów dezorientacji pomocny byłby wykres MacKenzi'ego, o którym wspomniałem wcześniej. Interesującym byłoby zastanowić się, dlaczego minimum na wykresie zamieszczonym na Rys. 74 występuje w pobliżu kąta 45° , czyli dokładnie tam, gdzie maksimum na wykresie MacKenzi'ego. Mamy tu zapewne do czynienia z bardzo silną teksturą. Należało tę teksturę pokazać, tak jak uczyniła to Autorka dla połączeń różnoimiennych (Rozdział 9.3, str. 125 i 127).

Innym elementem dyskusji wzbudzającym kontrowersje jest przypisywanie różnic w mikrotwardości wyłącznie rozmiarom ziarna (str. 102, 105). Myślę, że należałoby też uwzględnić umocnienie dyslokacyjne, które w materiałach badanych przez Doktorantkę odgrywa przecież znaczącą rolę. Badania mikrotwardości zostały przeprowadzone poprawnie, lecz nie zostały skorelowane z mikrostrukturą i dlatego Autorka miała trudności z jednoznacznym wyznaczeniem strefy termo-mechanicznej, charakterystycznej dla wszystkich złączy FSW (strefa ta jest stosunkowo wąska i występuje w bezpośrednim sąsiedztwie skrajnych minimów na wykresie profilu twardości. Na str. 102 Autorka napisała: "Profile mikrotwardości przypominają literę "U", gdzie w licznych pracach można spotkać profile o kształcie litery "W", np. [136][137]...". Otóż to, czy profile twardości mają kształt litery "U", czy "W" zależy od rodzaju stopów aluminium. Profile twardości zgrzein stopów umacnianych wydzieleniowo (takich, które badano w pracach [136] i [137]) mają zawsze kształt "W", podczas gdy dla stopów umacnianych odkształceniowo występuje kształt "U" – polecam przeglądnąć artykuł Threadgilla i wsp. z 2009 roku (*International Materials Reviews vol. 54, str. 49*), w którym problem ten jest dobrze opisany. Inna uwaga: w Tabeli 9, w której zamieszczono wyniki z próby rozciągania zamieściłbym dodatkową kolumnę z wyliczonym ilorazem Re/Rm .

Badania korozyjne zostały przeprowadzone poprawnie i opisane w sposób jasny i logiczny oraz dobrze udokumentowane. Zastanawiają mnie tylko mikrostruktury uzyskane w kontraście elektronów wtórnych – na obrazach widoczne są poszczególne ziarna. Oznacza to, że w tworzeniu obrazu brały udział elektrony wstecznie rozproszone, bo same elektrony wtórne takiego kontrastu nie tworzą. Zatem twierdzenie Autorki (str. 106): "Nie znaleziono innych typowych cząstek dla aluminium 1050, takich jak Al_2O_3 lub MgO " niekoniecznie musi być prawdziwe, bowiem ciemne cząstki wyraźnie widoczne na Rys. 77c oraz 78a mogą być takimi cząstkami, ponieważ ciemny odcień w kontraście kompozycyjnym wskazuje na obecność pierwiastków lekkich.

Przy lekturze rozdziału dotyczącego korozji nasunęła mi się pewna uwaga – dlaczego do oceny odporności korozyjnej Doktorantka nie zdecydowała się na przeprowadzenie testu EXCO (z ang. *exfoliation corrosion*) – jest to bardzo prosty, zanurzeniowy test odporności na korozję warstwową. Próbkę zanurza się na 48 godzin w roztworze o składzie: 234 g, NaCl, 50 g KNO_3 oraz 6,3 ml HNO_3 na litr wody destylowanej. Następnie czyści się powierzchnię szczotką i przeprowadza się ocenę skorodowanej powierzchni w sposób wizualny wg amerykańskiej normy ASTM G 34. Można w ten sposób zaobserwować postęp korozji w poszczególnych strefach złącza FSW. Z badań własnych wiem, że najbardziej podatna na korozję jest strefa termo-mechaniczna. Z badań Doktorantki niestety takiego wniosku nie można wyciągnąć.

Do badań zgrzein różnoimiennych mam właściwie te same uwagi co do jednoimiennych. Jednak w tym przypadku uzupełnieniem braku mikrostruktur w skali makro są w pewnym sensie mapy orientacji ziarn wykonane metodą EBSD (Rys. 89, 91, 92 oraz 94). Jednak przydałoby się tutaj zamieszczenie histogramów rozkładu kątów dezorientacji z poszczególnych stref badanych złączy. Interesującym byłoby porównać takie histogramy z obszarów po stronie natarcia i po stronie

spływu przylegających do strefy zmieszania. Niepotrzebny byłby do tego dodatkowy eksperyment, tylko odpowiednie wykorzystanie danych z już uzyskanych zapisów.

Badania mechaniczne zgrzein różnoimiennych zostały przeprowadzone poprawnie. Ich prezentacja i dyskusja nie budzi zastrzeżeń. Uwagę zwracają wyniki próby rozciągania przedstawione w formie map odkształcenia uzyskanych za pomocą cyfrowej korelacji obrazu z pomiarami odkształcenia.

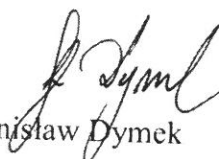
Podsumowanie

Podsumowując, należy stanowczo podkreślić, że zaprezentowane badania eksperymentalne reprezentują bardzo wysoki poziom naukowy, a jakość przedstawienia wyników (obrazy mikrostruktur, wykresy, tabele) jest w pełni satysfakcjonująca. W badaniach tak wielu wariantów próbek Doktorantka włożyła sporo pracy. Główną wartością pracy jest powiązanie procesów wytwarzania (zarówno materiałów jak i ich zgrzein FSW) z tworzoną mikrostrukturą i wynikającymi z nich własnościami mechanicznymi. Do niewątpliwych zalet pracy należy ciekawa tematyka znajdująca się w głównym nurcie rozwoju inżynierii materiałowej, jasno postawiony i zrealizowany cel pracy oraz bogaty zestaw technik badawczych wykorzystanych przez Doktorantkę. Zastosowane metody badawcze wskazują na umiejętność Doktorantki samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Pomimo poruszania trudnych zagadnień praca została napisana zrozumiałym językiem w przejrzysty sposób. Materiał ilustracyjny zamieszczony w pracy jest adekwatny do prezentowanej treści i ułatwia jej zrozumienie. Dyskusja wyników jest poprawna, wnioski logicznie wynikają z dyskusji i przeprowadzonych badań.

Moje uwagi krytyczne są w większości szczegółowe i nie mają wpływu na wartość naukową rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko. Szczególnie uwagi dotyczące ewentualnych dodatkowych eksperymentów należy traktować jako wskazówki do prowadzenia dalszych badań, a nie jako krytykę zaplanowanych badań. Zdaję sobie sprawę, że w pracy doktorskiej nie można zrobić wszystkiego (nie jest to rozprawa habilitacyjna), chociażby ze względu na ramy czasowe, w których praca doktorska powinna być zrealizowana. Uwagi te mogą być jednak przydatne podczas przygotowywania publikacji z zakresu rozprawy doktorskiej

Stwierdzam zatem, że opiniowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego, jakim było wytworzenie materiałów o ultradrobnych ziarnach i ich połączeń FSW oraz ich charakterystyka mikrostrukturalna i mechaniczna. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim.

Kraków, 12 IX 2019 r.


Stanisław Dymek