

Wydział Inżynierii Materiałowej Politechnika Warszawska

Warszawa 18.10.2024

Dr hab. inż. Joanna Zdunek, prof. uczelni

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

Wołoska 141, 02-507 Warszawa

joanna.zdunek@pw.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Adama Gryca pt. „Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Zn, Mn, Ca)” opracowana na zlecenie prof. dr. hab. inż. Adama Grajcara Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej, na podstawie uchwały nr 86/2024 Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej z dnia 26 września 2024 r.

Podstawa prawna: art. 14 ust. 2 pkt 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (j.t. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.), § 6 ust. 1 Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r. poz. 261), w związku z art. 179 ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669, z późn. zm.).

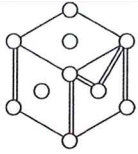
1. Ogólna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Adama Gryca pt. "Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Zn, Mn, Ca)" porusza tematykę związaną z badaniami nad materiałami metalicznymi, które mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym oraz biomedycynie. Stopy magnezu, ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak niski ciężar właściwy i wysoka wytrzymałość, stanowią obiekt intensywnych badań naukowych. Dodatek pierwiastków takich jak bizmut, cynk, mangan czy wapń do magnezu może znacząco wpływać na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stopów, co czyni analizę procesów wydzieleniowych szczególnie interesującą, a przegląd literaturowy wskazuje, że jest to temat jeszcze niewystarczająco zgłębiany. Praca ta wpisuje się w nurt badań nad rozwojem nowych materiałów, które mogą przyczynić się do zwiększenia efektywności oraz trwałości konstrukcji, a także wpływać na dalszy rozwój technologii materiałowych. Szczególne znaczenie ma w tym kontekście

zrozumienie procesów wydzieleniowych, które mają istotny wpływ na stabilność fazową i właściwości mechaniczne stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X.

Autor spośród stopów magnezu wybrał do analizy stopy Mg-Bi oraz Mg-Bi z dodatkami cynku, manganu i wapnia, które mają być alternatywą dla najpowszechniej stosowanych komercyjnie stopów magnezu przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze tj. z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich (RE). Autor zauważa, że zastosowanie stopów Mg-RE na szerszą skalę jest ograniczone z uwagi na wysoką cenę oraz słabą dostępność pierwiastków ziem rzadkich. Z tego powodu prowadzone są badania nad nowymi stopami

ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa
tel. 22 234 83 99
tel. 22 234 87 29
wim@pw.edu.pl
wim.pw.edu.pl



Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

magnezu, charakteryzującymi się wysoką wytrzymałością w podwyższonej temperaturze, w których pierwiastki ziem rzadkich zostaną zastąpione bardziej dostępnymi i tańszymi dodatkami stopowymi. Do takich pierwiastków zaliczany jest bizmut, a także dalsze dodatki badane w niniejszej pracy.

Mgr inż. Adam Gryc sformułował w swojej rozprawie hipotezę badawczą, że „Odpowiedni dobór składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) umożliwi ich umocnienie wydzieleniowe dyspersyjnymi cząstkami faz międzymetalicznych o morfologii igieł lub płytek na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej α -Mg.”. Autor określił cel naukowy pracy tzn. scharakteryzowanie procesów wydzieleniowych zachodzących podczas rozpadu przesyconego roztworu stałego w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca). Określił również dwa cele szczegółowe – metodyczny: opracowanie metodyki badań dylatometrycznych stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) oraz poznawczy: charakterystyka mikrostruktury i właściwości odlewanych grawitacyjnie stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca).

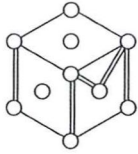
Praca jest więc osadzona w trendach aplikacyjnych, a jednocześnie niezmiernie ciekawa pod względem badawczym i poznawczym. Szczególnie, że jak zauważa jej Autor procesy wydzieleniowe, prowadzące do poprawy właściwości wytrzymałościowych odlewniczych stopów z układu Mg-Bi nie zostały dotąd dokładnie scharakteryzowane, a materiały te spełniają większość wymogów stawianych stopom do pracy w podwyższonej temperaturze. Nieznany jest także wpływ dodatków stopowych (z wyjątkiem cynku) na przemiany strukturalne przebiegające w czasie rozpadu przesyconego roztworu stałego. Brakuje również informacji na temat ich właściwości technologicznych. Ograniczony i nieuporządkowany stan wiedzy na temat odlewniczych stopów Mg-Bi i procesów wydzieleniowych zachodzących podczas ich starzenia stanowił główną motywację do podjęcia tematyki recenzowanej pracy.

Struktura pracy jest dobrze przemyślana i prowadzi czytelnika logicznie od wstępu zawierającego przegląd stanu wiedzy (wraz ze wskazaniem braków w aktualnym stanie wiedzy), przez tezę, cel i zakres pracy, program badawczy, wyniki i wnioski. Autor zadbał o wysokiej jakości materiał ilustracyjny, a praca napisana została bardzo starannie, czytelnym językiem.

Podsumowując Rozprawa doktorska mgr. inż. Adama Gryca pt. „Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Zn, Mn, Ca)” koncentruje się na badaniach nad stopami magnezu, które mają potencjalne zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak motoryzacja, lotnictwo oraz biomedycyna. Praca podkreśla unikalne właściwości magnezu, takie jak niski ciężar i wysoka wytrzymałość,

a także analizuje wpływ dodatków, takich jak bizmut, cynk, mangan i wapń, na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne tych stopów. Celem rozprawy jest scharakteryzowanie procesów wydzieleniowych, które mają kluczowe znaczenie dla stabilności fazowej i wytrzymałości materiałów w podwyższonej temperaturze. Autor zakłada, że odpowiedni dobór składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej umożliwi uzyskanie pożądanych właściwości mechanicznych stopów Mg-Bi i Mg-Bi-X, co może stanowić tańszą alternatywę dla komercyjnych stopów zawierających pierwiastki ziem rzadkich. Praca wyróżnia się solidną strukturą, prowadząc czytelnika przez przegląd

ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa
tel. 22 234 83 99
tel. 22 234 87 29
wim@pw.edu.pl
wim.pw.edu.pl



Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

literatury, sformułowaną tezę, cele badawcze, program badawczy oraz wyniki i wnioski. Autor zwraca uwagę na brak dostatecznej wiedzy na temat procesów wydzieleniowych w stopach Mg-Bi, co stanowiło główną motywację do podjęcia tej tematyki. Tekst jest starannie napisany, a bogaty materiał ilustracyjny wspiera prezentowane badania.

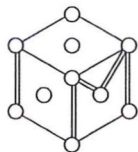
2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest opracowaniem napisanym w języku polskim – liczy 186 stron maszynopisu, podzielonego na 8 rozdziałów, w tym 131 rysunków, 45 tabel oraz spis literatury obejmujący 236 pozycji (wśród nich są dwie pozycje ([65] i [111]) współautorstwa mgr. inż. Adama Gryca). Na końcu rozprawy dodano streszczenia w języku polskim i angielskim. Rozprawę podzielono na: przegląd literatury – przedstawiony w rozdziale 2, obejmujący 68 stron oraz obszernie badania własne z przedstawieniem tezy, celów i zakresu pracy – rozdział 3, materiału do badań – rozdział 4, metodyki badań – rozdział 5, omówieniem wyników badań własnych i ich dyskusją – rozdział 6, a na końcu podsumowaniem i wnioskami – zawarte w rozdziałach 7 i 8. W pracy postawiono tezę wynikającą z wniosków z przeprowadzonej analizy literaturowej oraz uwzględniającą wstępne badania własne Doktoranta.

W rozdziale pracy zawierającym przegląd literatury Autor przedstawił ogólnie stopy magnezu wraz z krótkim rysem historycznym wskazującym na ich rozwój i znaczenie w światowej gospodarce, przedstawił rolę pierwiastków stopowych oraz kierunki rozwoju. W rozdziale tym omówiono również charakterystykę mikrostrukturalną odlewniczych stopów magnezu, występujące w nich procesy wydzieleniowe wraz z czynnikami wpływającymi na efekt umocnienia wydzieleniowego oraz dość szczegółową analizę stanu zagadnienia w zakresie najistotniejszych z punktu widzenia niniejszej pracy stopów Mg-Bi.

Zakres przedstawionego materiału literaturowego jest dobrze dobrany i wystarczający do zdefiniowania hipotezy badawczej, celu i zakresu pracy – przywołano aż 236 pozycji literaturowych ze zdecydowaną przewagą odwołań do najnowszych doniesień literatury międzynarodowej z ostatnich lat. Wśród nich odnaleźć również można dwie współautorstwa Doktoranta (jedna w tematyce ściśle związanej z tematem rozprawy doktorskiej, a druga dotyczy innego zastosowania stopów magnezu w kompozytach zbrojonych włóknem węglowym). Przywołanie tak wielu pozycji literaturowych sprawia, że przedstawione wprowadzenie bardzo dobrze systematyzuje wiedzę na temat tematyki zawartej w pracy i jest bardzo ważną jej częścią, szczególnie, że rozdział 2.6. jest podsumowaniem przeglądu literaturowego (wskazując na najważniejsze wytyczne przy doborze głównego dodatku stopowego do magnezu) i jednocześnie zawiera genezę tematu pracy.

Badania własne zaprezentowano w pracy w sposób przejrzysty, odnosząc je niemal w każdym aspekcie do danych literaturowych, co jest niewątpliwym atutem recenzowanej pracy (np. rozdział 6.1.1.). Część eksperymentalna zawiera badania wykonane za pomocą technik badawczych takich jak mikroskopia świetlna, skaningowa mikroskopia elektronowa, wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa,



Wydział Inżynierii Materiałowej

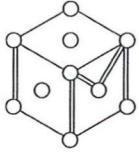
Politechnika Warszawska

dyfrakcja rentgenowska, badania dylatometryczne i badania wytrzymałościowe w jednoosiowej próbie rozciągania oraz pomiary twardości metodą Vickersa. Wykonano również analizę termodynamiczną metodą CALPHAD. Dobór metod badawczych jest stosowny do postawionego w pracy celu oraz wystarczający do udowodnienia postawionej hipotezy. Autor wykazał się również umiejętnością właściwej analizy uzyskanych wyników i wyciągania poprawnych wniosków. Przeprowadzone badania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (Mn, Zn, Ca) w stanie lanym umożliwiły osiągnięcie celu poznawczego pracy, który stanowiła charakterystyka mikrostruktury i właściwości odlewanych grawitacyjnie stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca). Opracowana metodyka badań dylatometrycznych stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) pozwoliła na stosunkowo precyzyjne określenie temperatury, czasu i charakteru kluczowych przemian fazowych zachodzących podczas obróbki cieplnej badanych stopów oraz dobór jej docelowych parametrów, co stanowiło cel metodyczny rozprawy doktorskiej. Zastosowanie opracowanej metodyki w połączeniu z badaniami mikrostruktury doprowadziło do zrealizowania celu naukowego, którym było scharakteryzowanie procesów wydzieleniowych zachodzących podczas rozpadu przesyconego roztworu stałego w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) oraz weryfikacji postawionej hipotezy. Uzyskane wyniki badań i ich analiza umożliwiła określenie wpływu składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej na zachodzące w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (Mn, Zn, Ca) procesy wydzieleniowe i tym samym potwierdzenie postawionej hipotezy.

Niewątpliwą zaletą recenzowanej pracy jest bardzo dobrze przedstawiony (również w formie schematycznej na rysunku 45) i opisany szczegółowo program badawczy. Ułożony on został w sposób wymagający konsekwencji badawczej, a przedstawiony schemat pomaga czytelnikowi w ułożeniu kolejnych etapów i dopasowaniu ich do postawionych celów pracy. Mała czcionka zastosowana w opisach na schemacie, dodatkowo w kolorze czerwonym, niestety utrudnia jego odbiór, niemniej jednak, Autor w pozostałej części rozprawy wykazał się wyjątkową starannością w opracowaniu redakcyjnym swojej dysertacji i w pracy można doszukać się jedynie bardzo nielicznych literówek. Całość napisana została bardzo dobrze pod względem językowym i pracę czyta się z ogromną przyjemnością.

W trakcie czytania pracy nasuwają się jednak pewne kwestie, do których Autor mógłby się odnieść, na przykład:

- Na rysunku 2 (str. 10) przedstawiono światową produkcję Mg w latach 1990-2019 – czy można znaleźć informacje jak kształtuje się ten trend w ostatnich 5 – ciu latach?
 - Na str. 24 zwrócono uwagę na „unikalność struktury krystalograficznej” faz typu LPSO – na czym polega ta unikalność?
 - Na str. 61 Autor stwierdza, że stopy Mg-Bi uznano za potencjalną alternatywę dla drogich stopów, zawierających pierwiastki ziem rzadkich – czy znany jest bilans korzyści?
 - Na str. 71 Autor wymienia, że w drugim etapie badań „Charakterystyka mikrostruktury obejmowała określenie składu fazowego metodą rentgenowskiej analizy fazowej oraz badania z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej mikroskopii elektronowej. Metodą metalografii ilościowej oszacowano także średni udział



Wydział Inżynierii Materiałowej

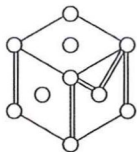
Politechnika Warszawska

objętościowy faz międzymetalicznych oraz wielkość ziarna roztworu stałego.” – dlaczego mając do dyspozycji metodę dyfrakcji rentgenowskiej, udział faz i określenie wielkości ziarna dokonano tylko na podstawie metalografii (szczególnie, że parametry zbierania danych dyfrakcyjnych podane na str. 77 mogły być wystarczające do tego typu analiz)?

- Skąd oszczędność w stosowaniu map składu chemicznego z wykorzystaniem EDS na badanych stopach (ta technika też była w zasięgu Doktoranta)?
- Które stwierdzenie jest trafniejsze, czy ze str. 90 („Obserwowana tendencja ma związek z tworzeniem się na granicach ziaren roztworu stałego α -Mg ciągłej siatki wydzieleni fazy Mg_3Bi_2 , której obecność powoduje efektywne rozdrobnienie struktury. Skutkuje to m. in. umocnieniem stopu granicami ziaren zgodnie z zależnością Halla-Petcha.”) czy ze str. 91 („Obecność siatki wydzieleni fazy międzymetalicznej Mg_3Bi_2 na granicach ziaren roztworu stałego sprzyja jej rozdrobnieniu, jednak powoduje obniżenie właściwości wytrzymałościowych (...)”)? Czy nie są to zbyt duże skróty myślowe?
- Czy w pierwszym zdaniu rozdziału 6.1.2. mowa o badaniach własnych czy doniesieniach literaturowych?
- Z czego wynikają wysokie (wyższe niż dla pozostałych) odchylenia standardowe pomiarów twardości dla stopów Mg-Bi zawierających 4, 5 i 6% mas. Bi?
- Przedstawienie wyników składu fazowego jest mało czytelne (rys. 63), ale czy analiza wyczerpuje skład fazowy stopu Mg-6Bi-0,5Mn?
- Na jakiej dokładnie podstawie wysnuto wniosek, że „Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że wprowadzenie dodatków cynku, manganu lub wapnia do badanych stopów powoduje redukcję naprężeń sieci krystalicznej fazy Mg_3Bi_2 , co przekłada się na obniżenie jej wytrzymałości.” – str. 114? Czy wykonano pomiary, np. metodą $\sin^2\psi$ i nie umieszczono wyników w pracy?
- W stopach Mg-6Bi, Mg-6Bi-0,5Mn oraz Mg-6Bi-0,5Zn (rysunki 84, 89, 94) na dyfraktogramach w okolicy $2\theta=43^\circ$ widoczny jest niezidentyfikowany pik, który zanika po czasie przesycania w temperaturze 525°C dłuższym niż 4h – czy podjęto próby identyfikacji?
- Wyniki udziału objętościowego fazy Mg_3Bi_2 w stanie lanym charakteryzują się dużym odchyleniem standardowym – z jakiego powodu?
- I w końcu pytanie natury ogólnej – czy Autor bierze pod uwagę oprócz zastosowań badanych stopów na elementy do pracy w podwyższonej temperaturze zastosowania biomedyczne? Jeśli tak, to które z nich byłyby najwłaściwsze do tego typu aplikacji?

Do drobnych błędów w tekście zaliczyć należy:

- W rozdziale 2.2.3. Rola pierwiastków stopowych nie oznaczono jaki % ich zawartości podano tzn. % mas., %obj., %at. (str. 16 – 19) – wyjątek stanowi omówienie wapnia.



Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

- W tym samym rozdziale na str. 18 oraz w jednym z kolejnych na str. 62 Autor stwierdza, że „stopy Mg-Bi są mogą być utwardzane wydzieleniowo” – czy w związku z tym są czy mogą być utwardzane wydzieleniowo?
- Na str. 71 przy stwierdzeniu, że „dodatki stopowe oraz ich zawartość dobrano w oparciu o dane literaturowe” można by było wskazać te konkretne pozycje literatury, które były najbardziej pomocne. Podobnie na str. 92.

3. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy ważnego z punktu widzenia zastosowań i stabilności materiałów, obszaru związanego z procesami wydzieleniowymi w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X=Zn, Mn, Ca). Przeprowadzone badania umożliwiły osiągnięcie celu poznawczego pracy, a opracowana metodyka badań dylatometrycznych pozwoliła na stosunkowo precyzyjne określenie temperatury, czasu i charakteru kluczowych przemian fazowych zachodzących podczas obróbki cieplnej badanych stopów oraz dobór jej docelowych parametrów, co stanowiło cel metodyczny rozprawy doktorskiej. Zastosowanie opracowanej metodyki w połączeniu z badaniami mikrostruktury doprowadziło do zrealizowania celu naukowego, którym było scharakteryzowanie procesów wydzieleniowych zachodzących podczas rozpadu przesyconego roztworu stałego w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) oraz weryfikacji postawionej tezy. Uzyskane wyniki badań, których analiza umożliwiła określenie wpływu składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej na zachodzące w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (Mn, Zn, Ca) procesy wydzieleniowe pozwoliły na jej potwierdzenie.

Biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych prac badawczych oraz sposób ich realizacji należy stwierdzić, że Autor wykazał się dobrym opanowaniem warsztatu badawczego, co pozwoliło w sposób prawidłowy zrealizować zaplanowane w pracy zadania, uzyskać wartościowe wyniki i na ich podstawie sformułować właściwe wnioski, a wskutek tego zrealizować założony cel pracy oraz potwierdzić przyjętą hipotezę.

Na podstawie powyższych stwierdzeń wyrażam opinię, że rozprawa doktorska mgr. inż. Adama Gryca pt. „Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Zn, Mn, Ca)” spełnia wymagania określone w przepisach ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony oraz dalszych etapów przewodu doktorskiego.

ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa
tel. 22 234 83 99
tel. 22 234 87 29
wim@pw.edu.pl
wim.pw.edu.pl