POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA ELEKTROCHEMII, KOROZJI I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
Ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
tel.: ~58 347 24 83; ~58 347 10 92
Prof. Kazimierz Darowicki, kierownik katedry
www.korozja.pl; e-mail: kazimierz.darowicki@pg.edu.pl

UCZELNIA BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Gdańsk, 13 maja, 2021 r.

Prof. Kazimierz Darowicki
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej zatytułowanej:

„Odporność korozyjna stopów modelowych i stopu komercyjnego Al-Mg po odkształceniu plastycznym w symulowanym środowisku wody morskiej”

„Corrosion resistance of model and commercial Al-Mg alloys after plastic deformation in simulated sea water environment”

Autor pracy: Mgr inż. Aleksandra Towarek
Promotor: Prof. dr hab. inż. Jarosław Mizera
Ko-promotor: Dr hab. inż. Joanna Zdunek

Dyscyplina naukowa: Inżynieria Materiałowa
Uczelnia: Politechnika Warszawska

Przedłożona praca doktorska jest sto dwu stronicowym manuskryptem podzielonym na dziewięć rozdziałów. Pierwszy rozdział to wprowadzenie. Drugi rozdział obejmuje główny cel pracy i wyznaczone zadania. Dalsze rozdziały to opis metodyki, wyniki badań, dyskusja i konkluzje. Ostatni rozdział obejmuje zestawienie 208 pozycji literaturowych cytowanych w pracy. Pracę wzbogacają 62 wykresy, schematy, rysunki i fotografie oraz 8 tabel.

Doktorantka poza przedłożonym manuskryptem legitymuje się współautorstwem pięciu publikacji skatalogowanych w bazie SCOPUS.

W ostatnim stuleciu obserwuje się niebywały rozwój stopów na bazie aluminium oraz idący za tym ogromny wzrost ich zastosowań. Obecnie stopy aluminium są głównym materiałem konstrukcyjnym samolotów pasażerskich i wojskowych, wagonów kolejowych, karoserii samochodowych, zbiorników ciśnieniowych. Ogromne ilości stopów aluminium wykorzystywane są w gospodarce morskiej i marynarce wojennej. Ten ogrom zastosowań wynika z właściwości mechanicznych, łatwość projektowania, rozwiniętych procesów produkcyjnych. Opracowano także skuteczne metody inspekcji konstrukcji i obiektów aluminiowych. Pomimo niezaprzeczalnych sukcesów związanych ze stosowalnością stopów aluminium istnieje realna potrzeba poprawy takich parametrów jak; wytrzymałość, moduł Younga, odporność na zmęczenie, odporność na pękanie i odporność na korozję. Skład chemiczny i stosowna obróbka kreuje mikrostrukturę stopów. Właściwości użytkowe w decydujący sposób uzależnione są od stopnia rekrystalizacji, rozmiaru i kształtu ziaren, tekstury krystalograficznej i obecności związków międzymetalicznych. Te cechy wpływają na właściwości mechaniczne i korozyjne stopów aluminium

Relatywnie wysoka odporność na korozję, twardość i wytrzymałość, sprawia, że stop AA5754 na bazie aluminium i magnezu jest jednym z częściej wykorzystywanych w zastosowaniach przemysłowych, motoryzacyjnych i morskich. Stop AA5754 jest stopem aluminium i magnezu z serii 5xxx przeznaczonym do obróbki plastycznej. Jego formowanie może być realizowane na drodze walcowania, wytłaczania i kucia. Alternatywnie stop ten określa symbolika AlMg3, 3.3535 i A95754.

Praca doktorska przedstawiona mi do recenzji wpisuje się jednoznacznie w główny nurt badań stopów aluminium. Doktorantka za obiekt swoich badań obrała stop AA5754, których celem było określenie wpływu stopnia odkształcenia plastycznego na odporność korozyjną. Jednocześnie w ten sam sposób oceniane były modelowe stopy AlMg3 i AlMg7.5. W badaniach Doktorantki, odkształcenie plastyczne realizowane było metodą wyciskania hydrostatycznego.

Doktorantka w sposób przemyślany i systematyczny wprowadza czytelnika w problematykę badań elektrochemicznych stopów aluminium opisując różne formy zaatakowań, począwszy od korozji ogólnej, korozji wżerowej, korozji międzykrystalicznej i kończąc na korozyjnym pękaniu korozyjnym. W opisach mechanizmów procesów korozyjnych Doktorantka przedstawiła ogólnie akceptowalne teorie. W tej części pracy brakuje mi szczegółowego omówienia charakterystycznego dla stopów aluminium mechanizmu rozwarstwienia (exfoliation). Warto zauważyć, że klasyfikacja mechanizmów korozji ma charakter akademicki. W wielu przypadkach procesy korozyjne stopów aluminium nie są tak proste i mają one charakter złożony. Przykładem jest Fretting (zużycie ścierno-korozyjne). Proces ten polega na powstawaniu w miejscowych ubytków materiału w elementach konstrukcji poddanych działaniu drgań lub niewielkich poślizgów powstających w wyniku realizacji przez te elementy ruchu obrotowego lub postępowego. Przyczyną tego uszkodzenia jest mechaniczne usuwanie warstwy pasywnej torsji. W dalszym etapie uszkodzony materiał podlega intensywnym procesom korozyjnym.

Badania elektrochemiczne sprowadzały się wyznaczenia zmian potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu oraz cyklicznych krzywych polaryzacyjnych w 3,5% roztworze chlorku sodowego. Trzeba na wstępie stwierdzić, że badane stopy są niewdzięczne pod względem elektrochemicznym. Relatywnie duża zawartość magnezu sprawia, że warstwa pasywna nie przejawia znaczących cech barierowych, przez co nie wykształca się w warunkach eksperymentu wyraźny stan pasywny. Komentując zachodzące procesy korozyjne zdecydowanie uwypukliłbym stan fizykochemiczny warstw pasywnych na stopach wraz z ich strukturę. Decydująca jest podwarstwa krystaliczna bezpośrednio przylegająca do stopu a właściwie jej zdolność do depasywacji i repasywacji. Te dwa przeciwstawne, konkurencyjne determinują zachowanie korozyjne stopu AA5754.

Z pewnością Doktorantka miała ogromne problemy z otrzymaniem odtwarzalności zależności potencjodynamicznych wyznaczanych w celu obserwacji korozji wżerowej. W takich przypadkach zalecana jest analiza dystrybuanty prawdopodobieństwa zajścia korozji.

Podatność na korozję wżerową badanych stopów Doktorantka słusznie interpretowała w oparciu o skład i możliwość występowania związków międzymetalicznych. Głównym składnikiem stopowym badanych stopów aluminium jest magnez. Doktorantka dyskutowała wpływ tego składnika, w szczególności wpływ fazy β Al_3Mg_2 na właściwości mechaniczne i korozyjne. Wpływ tej fazy ujawnia się dużo bardziej wraz ze wzrostem zawartości magnezu. W związku z tym podatność na korozję wżerową stopu AlMg7.5 była większa niż stopu AlMg3. W stopie technicznym AA5754 ze względu na dodatkowe składniki stopowe powstają związki międzymetaliczne takie jak: Al_6Mn, $Al_6(FeMn)$ i $Al_8(Fe,Mn)_8Si$. Zatem obserwowana podatność tego stopu na korozję wżerową była większa niż stopu modelowego AlMg3. Ta interpretacja podatności na korozję wżerową nie budzi zastrzeżeń.

Odporność na korozję naprężeniową i korozję ogólną oceniano na drodze ekspozycji wzorców wykonanych z poszczególnych stopów w środowisku 3,5% chlorku sodowego. Jednocześnie mierzono potencjały utworzonych elektrod względem elektrody Ag/AgCl.

Wzorce wykonane ze stopów aluminium oddziaływające korozyjnie ze środowiskiem elektrolitycznym poddano statycznemu rozciąganiu. Wyniki te porównano z pomiarami statycznymi wyznaczonymi dla wzorców wykonanych z tych samych stopów ale nie poddanych oddziaływaniom korozyjnym. W ten sposób pomiary wytrzymałościowe pozwoliły ocenić podatność na korozję naprężeniową badanych stopów aluminium. Z uwagi na ograniczone możliwości badania korozji naprężeniowej, trudności eksperymentalne, zaproponowana metodyka jest przekonywująca. Można by kwestionować uzyskane wyniki gdyby badane stopy ulegały korozji międzykrystalicznej. Ten typ korozji ściśle związany jest z obecnością elektrochemicznie aktywnej fazy β (Al3Mg2), która wydziela się wzdłuż granic ziaren w różnych warunkach uczulenia. O i intensywności korozji międzykrystalicznej decyduje wielkość i rozmieszczenie fazy β na granicy ziaren, które zależą od temperatury i czasu uczulenia. Podobnie, obecność elektrochemicznie szlachetnego $Al_6(Fe,Mn)$ stymuluje korozję międzykrystaliczną ale także działa jako inicjator korozji wżerowej w obecności ośrodka korozyjnego. Doktorantka uniknęła futuryzmu naukowego zapobiegając występowaniu korozji międzykrystalicznej poprzez niedopuszczenie do uczulenia badanych stopów.

Jednym z kluczowych parametrów wpływających w dużym stopniu na zachowanie elektrochemiczne stopów aluminium jest między innymi historia odkształceń. W wyniku wcześniejszej obróbki np. wskutek walcowania stopy aluminium mogą być obarczone naprężeniami szczątkowymi. Niestety nie znamy dokładnie historii produkcyjnej. Powoduje to

oczywiste problemy pomiarowe i interpretacyjne. W ten sposób chcę podkreślić trudności jakie mogła napotkać Doktorantka.

Plastyczne odkształcenie pozwala w sposób istotny polepszyć właściwości mechaniczne i wpływa także na odporność korozyjną. Wzrost gęstości dyslokacji powoduje zwiększenie liczby oddziaływań pomiędzy nimi i coraz częstsze wzajemne blokowanie się dyslokacji przemieszczających się przez kryształ. Prowadzi to do tzw. umocnienia odkształceniowego. Przeszkodami dla ruchu dyslokacji są również granice ziarn i granice międzyfazowe. Im drobniejsze ziarna tym więcej przeszkód na drodze ruchu dyslokacji a w konsekwencji szybsze umocnienie. Zmiany na granicach ziarn mają swoje konsekwencje w podatności na korozję wżerową oraz korozję naprężeniową. Doktorantka wykazała, że odkształcenie plastyczne pogorszyło odporność na korozję wżerową stopu modelowego AlMg3. Efekt ten tłumaczy zwiększeniem gęstości dyslokacji na granicach ziarn po odkształceniu. Natomiast stopy AlMg7,5 oraz AA5754 w skutek odkształcenia plastycznego zmniejszyły podatność na korozję wżerową. W tym przypadku efekt ten wynika ze zwiększonej ilości granicy ziarn w stopach po odkształceniu. Wnioski te wynikają z przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych i obserwacji mikroskopowych. Te ostanie były przeprowadzone wnikliwie, dokumentując duże doświadczenie Doktorantki w tym zakresie.

Rekomendacja

Pani mgr inż. Aleksandra Towarek przeprowadziła kompleksowe badania korozyjne stopów modelowych AlMg3, AlMgt.5 i stopu technicznego AA5754. Wykazała zróżnicowaną ich podatność na korozję wżerową i korozję naprężeniową. Wykazała istotny wpływ odkształcenia plastycznego na zachowanie korozyjne tych stopów. Dokumentując to wynikami badań elektrochemicznych, wytrzymałościowych i analiz mikroskopowych.

Praca ma jasną prawidłową konstrukcję i stanowi zwartą logiczną całość, którą oceniam wysoko. Forma edycyjna pracy nie budzi moich zastrzeżeń.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania formalno-prawne. Zgłaszam zatem wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa o dopuszczenie Panią mgr inż. Aleksandrę Towarek do dalszych etapów obrony pracy doktorskiej.

Signed by /
Podpisano przez:

Kazimierz Darowicki
Politechnika Gdańska

Date / Data: 2021-05-14 11:42