

Poznań, 10 maja 2022 r.

Prof. dr hab. inż. Michał Kulka
Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Inżynierii Materiałowej

RECENZJA

**dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dr. inż. Przemysława Kwolka
w związku z ubieganiem się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie nauk
inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie *inżynieria materiałowa*,
na podstawie cyklu 10 publikacji pt.:
„Odporność na korozję konstrukcyjnych stopów aluminium w technologicznych roztworach
kwaśnych zawierających związki molibdenu, wolframu i wanadu”**

*Podstawa opracowania recenzji: pismo Zastępcy Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny
Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej prof. dr hab. inż. Anny Boczkowskiej z dnia
25.03.2022 r.*

Ocenę merytoryczną dorobku dr. inż. Przemysława Kwolka opracowałem na podstawie następujących materiałów:

1. Dane wnioskodawcy.
2. Kopia dokumentu potwierdzającego posiadanie stopnia doktora nauk technicznych.
3. Autoreferat.
4. Wykaz osiągnięć naukowych stanowiących znaczący wkład w rozwój dyscypliny.
5. Kopie publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe będące podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego.
6. Oświadczenia habilitanta oraz współautorów wskazujące na ich wkład w powstanie publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe będące podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego.
7. Wersja elektroniczna dokumentacji.

1. Ogólna charakterystyka Habilitanta

Dr inż. Przemysław Kwolek jest absolwentem kierunku metalurgia o specjalności ochrona metali przed korozją na Wydziale Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Tytuł zawodowy magistra inżyniera uzyskał 10 czerwca 2010 r. broniąc pracy magisterskiej pt. „Synteza chemiczna i własności cienkich warstw siarczku kadmu”, której promotorem był prof. dr hab. Konrad Szaciłowski. W roku 2010 otrzymał nagrodę Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Metali Nieżelaznych w XVII edycji konkursu na najlepszego absolwenta wydziału Metali Nieżelaznych AGH. W latach 2011-2014 był stypendystą programu „DOCTUS – małopolski system stypendialny dla doktorantów”. Stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa został mu nadany 10 czerwca 2014 r. przez Radę Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Tematem jego rozprawy doktorskiej była „Synteza i właściwości szerokopasmowych półprzewodników tlenkowych dla potrzeb elektroniki molekularnej”. Promotorem rozprawy był prof. dr hab. Konrad Szaciłowski. Od 27 marca do 31 sierpnia 2014 r. pracował na stanowisku

asystenta w Katedrze Nauki o Materiałach na Wydziale Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej, a od 1 września 2014 r. do chwili obecnej pracuje jako adiunkt w tej samej jednostce. W roku 2015 uzyskał stypendium dla młodych uczonych START Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, a także stypendium dla młodych doktorów w ramach II edycji projektu „Kształcenie innowacyjnych kadr GOWw Politechnice Rzeszowskiej”. W roku 2019 został wyróżniony Polską Nagrodą Inteligentnego Rozwoju. Otrzymał też 3 nagrody Rektora Politechniki Rzeszowskiej za działalność naukową.

2. Charakterystyka i ocena cyklu publikacji stanowiącego osiągnięcie naukowe

Wniosek dr. inż. Przemysława Kwołka do Rady Doskonałości Naukowej o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk inżyniersko-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa w punkcie 4 Autoreferatu zawiera opis osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust.1 pkt.2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). Opis tych osiągnięć w postaci cyklu 10 monotematycznych publikacji Habilitant zatytułował „**Odporność na korozję konstrukcyjnych stopów aluminium w technologicznych roztworach kwaśnych zawierających związki molibdenu, wolframu i wanadu**”. W skład cyklu wchodzi:

- 2 publikacje autorskie [A5, A8],

- 8 publikacji współautorskich [A1-A4, A6, A7, A9, A10], w których Habilitant jest pierwszym autorem w 6 przypadkach [A1, A3, A6, A7, A9, A10].

Habilitant załączył do wniosku kopie publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe będące podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego, a także oświadczenia własne oraz współautorów wskazujące na wkład w powstanie tych publikacji.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wszystkie prace wchodzące w skład cyklu są opublikowane w czasopiśmie posiadającym współczynnik wpływu Impact Factor, a wkład Habilitanta w publikacje współautorskie wynosił w jednej z prac 80% [A2], w pięciu pracach – 70% [A3, A4, A7, A9, A10], a w dwóch pozostałych – odpowiednio 60% [A4] i 50% [A1]. Na tej podstawie stwierdzam, że wkład dr. inż. Przemysława Kwołka w realizacji badań i tworzeniu publikacji był dominujący. Habilitant podał przy każdej publikacji całkowitą liczbę jej cytowań wg baz Web of Science i Scopus, a w nawiasie – liczbę cytowań po odrzuceniu cytowań własnych – co jest bardziej miarodajnym wskaźnikiem zainteresowania opublikowanymi pracami w środowisku naukowym i wkładu autorów w rozwijaną tematykę badawczą. **Wskaźniki te nie są zbyt imponujące, ale trochę się poprawiły od złożenia wniosku i obecnie w tym kontekście najlepiej prezentuje się najwcześniej opublikowana praca [A1] (cytowana do tej pory 18 razy) oraz autorska praca [A5] (z 6 cytowaniami).** Praca [A2] cytowana była dotąd 3 razy, prace [A3, A4] cytowane były 2 razy, praca [A9] – jeden raz, a prace [A6, A7, A8, A10] nie doczekały się do tej pory cytowań, prawdopodobnie z uwagi na dość krótki czas, jaki upłynął od momentu ich opublikowania.

Opis osiągnięcia zgłoszonego we wniosku Habilitant rozpoczął od bardzo interesującego wprowadzenia, w którym uzasadnił podjęcie wskazanej tematyki badań. Na początku podkreślił znaczenie stopów aluminium jako materiałów konstrukcyjnych stosowanych w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym i budownictwie z uwagi na ich dość dużą wytrzymałość względną na rozciąganie (R_m/ρ). Zwrócił uwagę na dużą zdolność do pasywacji technicznie czystego aluminium, co skutkuje odpornością na korozję w roztworach wodnych o pH w zakresie 4-9 i nie zawierających jonów metali ciężkich oraz jonów chlorkowych. Jednocześnie zauważył

mniejszą odporność na korozję stopów aluminium, determinowaną ich składem fazowym, a zwłaszcza niekorzystną w tym względzie rolą wydzielenia faz pośrednich o dużej zawartości miedzi (np. Al_2Cu , czy Al_2CuMg). Wskazał na istotną rolę wytwarzania na stopach aluminium powłok ochronnych (najczęściej konwersyjnych) w celu poprawy odporności na korozję stopów aluminium. Wśród technik wytwarzania takich powłok odpornych na korozję podkreślił rolę anodowania, jako procesu prowadzącego do otrzymywania powłok tlenkowych. Jednocześnie zauważył, że jednoczesne zwiększenie odporności na korozję i odporności na zużycie przez tarcie wymaga stosowania anodowania twardego lub utleniania jarzeniowego. Technologia azotowania wymaga odpowiedniego przygotowania powierzchni podłoża przed wytworzeniem powłoki, a typowe stosowane zabiegi polegają na odtłuszczeniu i trawieniu w roztworach alkalicznych lub w roztworach kwaśnych. Trawienie w roztworach kwaśnych stosuje się również w przypadku, gdy konieczne jest usunięcie wadliwie wytworzonej powłoki i ponowne anodowanie. Istotną rolę odgrywa wówczas inhibitor, stosowany w celu zminimalizowania efektów korozji podłoża. Dr inż. Przemysław Kwolek zauważa, że w tym celu stosowany jest często tlenek chromu (VI) CrO_3 tworzący po rozpuszczeniu się w roztworze kwaśnym aniony polichromianowe, m.in. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i często stosowany do określenia masy lub grubości powłok metodą wagową. Masa powłoki ma znaczenie w aspekcie jej odporności na zużycie w warunkach tarcia i jest określana na podstawie odpowiednich norm ASTM i PN-EN ISO. **Jednocześnie Habilitant wskazuje, że związki chemiczne zawierające Cr(VI) są silnie toksyczne (rakotwórcze i mutagenne) i znajdują się w wykazie substancji, których stosowanie wymaga zezwolenia Europejskiej Agencji Chemikaliów ECHA i objęte jest określonymi opłatami.**

W tym miejscu pojawia się uzasadnienie tematyki podjętych przez Habilitanta badań, których celem było opracowanie składu chemicznego inhibitorów korozji mniej toksycznych w porównaniu do anionów polichromianowych, co zmniejszyłoby szkodliwy wpływ procesów technologicznych na zdrowie pracowników i środowisko naturalne. Habilitant wskazuje, że do momentu podjęcia przez niego tej tematyki w roku 2015 pomimo badań prowadzonych w wielu ośrodkach naukowych w kraju i na świecie nad organicznymi i nieorganicznymi inhibitorami korozji stopów aluminium w roztworach kwaśnych, nie opracowano skutecznego zamiennika dla CrO_3 w procesie określania masy lub grubości powłok anodowych.

Habilitant założył, że potencjalnymi inhibitorami korozji konstrukcyjnych stopów aluminium mogą być związki molibdenu, wolframu i wanadu. Na podstawie analizy literatury Habilitant ustalił, że rozpuszczalne w wodzie sole metali zewnątrzprzejściowych takich, jak: molibdenian (VI) sodu Na_2MoO_4 , wolframian (VI) sodu Na_2WO_4 i ortowanadan (V) sodu Na_3VO_4 , wykazują właściwości chemiczne zbliżone do chromianów – są utleniaczami – a zatem mogą być inhibitorami korozji stopów aluminium w roztworach kwaśnych. Jednocześnie związki te są znacznie mniej toksyczne w porównaniu do tlenku chromu (VI) i ich stosowanie nie wymaga zgody agencji ECHA. Na podstawie analizy literatury Habilitant wskazał też molibdenian (VI) sodu jako najbardziej obiecujący z wytypowanych do badań zamienników tlenku chromu (VI). Istotnym potwierdzeniem przyjętych założeń było dopuszczenie w roku 2020 stosowania molibdenianu (VI) sodu w procesie określania masy powłok anodowych przez normę PN-EN ISO 2106:2020-06.

Habilitant zauważył, że aniony MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} i VO_4^{3-} , podobnie jak CrO_4^{2-} w roztworach kwaśnych ulegają kondensacji tworząc izopolikwasy. Jednak w odróżnieniu od anionów CrO_4^{2-} , proces kondensacji anionów MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} i VO_4^{3-} w roztworach kwasów H_3PO_4 , H_2SiO_3 i

H_3AsO_4 prowadzi do powstawania heteropolikwasów. Aniony heteropolikwasów oprócz atomów metali zawierają odpowiednio atomy P, Si lub As. Habilitant skupia się na anionach fosfomolibdenianowych, fosforowolframianowych i fosforowanadanowych. **W prowadzonych przez Habilitanta badaniach przyjęto założenie, że aniony heteropolikwasów, tworzące się w roztworach kwasu ortofosforowego po rozpuszczeniu w nich soli Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 i Na_3VO_4 , będą inhibitorami korozji stopów aluminium.**

Habilitant stwierdził też, że istotnym zagadnieniem w badaniach korozyjnych stopów aluminium jest konieczność uwzględnienia oddziaływania cząstek faz pośrednich na korozję. Dlatego też, Habilitant zdecydował się prowadzić badania na wybranych konstrukcyjnych stopach aluminium stosowanych m.in. w przemyśle lotniczym i różniących się składem chemicznym i fazowym oraz odpornością na korozję w roztworach kwaśnych (EN AW=1050, EN AW-2017, EN AW-2024, EN AW-5005 H11 i EN AW-7075 T6), jak również na jednofazowym stopie modelowym na podstawie fazy międzymetalicznej Al_2Cu z uwagi na rolę, jaką odgrywają cząstki tej fazy w procesach korozyjnych konstrukcyjnych stopów aluminium o dużej zawartości miedzi.

W dalszej części autoreferatu dr inż. Przemysław Kwolek w jasny, chronologiczny i konsekwentny sposób prezentuje rezultaty przeprowadzonych badań opublikowanych w pracach zgłoszonych we wniosku jako osiągnięcie naukowe pt. „**Odporność na korozję konstrukcyjnych stopów aluminium w technologicznych roztworach kwaśnych zawierających związki molibdenu, wolframu i wanadu**”. Zaprezentowane w cyklu prace obejmują trzy główne kierunki badań procesów korozyjnych:

- oddziaływanie aluminium technicznego i stopów aluminium z anionami heteropolikwasów [A1, A2, A4-A6],
- oddziaływanie anionów fosfomolibdenianowych na powłokę Al_2O_3 wytworzoną na stopie aluminium [A3],
- określenie stopnia oddziaływania cząstek faz pośrednich, stanowiących składniki fazowe mikrostruktury konstrukcyjnych stopów aluminium, z anionami heteropolikwasów Mo, V i W [A7-A10].

W pierwszej z prac zaprezentowanego cyklu [A1] badano wpływ stężenia anionów fosfomolibdenianowych na kinetykę procesu korozji technicznego aluminium EN AW-1050 w wodnych roztworach kwasu ortofosforowego w zakresie temperatury 290-323 K. Określano szybkość korozji bardziej czułą od wagowej metodą objętościową przez pomiar objętości wodoru wydzielającego się w procesie katodowym w ogniwie korozyjnym. **Stwierdzono, że wprowadzenie Na_2Mo_4 do roztworu kwasu ortofosforowego zmniejsza szybkość korozji aluminium, a efekt ten zależy od stężenia początkowego soli molibdenu, stężenia kwasu ortofosforowego i tempertury.** W pracy [A1] podjęto też próbę roztwarzania powłok anodowych wytwarzanych na aluminium technicznym w roztworach kwasu H_3PO_4 zawierających aniony fosfomolibdenianowe. Stwierdzono, że nastąpiło całkowite roztworzenie powłoki, ale nie wystąpiła korozja podłoża, co pozwoliło na określenie masy i grubości powłoki. Wskazało to na **możliwość zastąpienia CrO_3 przez Na_2Mo_4 w procesie określania masy i grubości powłok anodowych, jakkolwiek w takim przypadku otrzymano mniejszy stopień ochrony podłoża przed korozją.** Habilitant zwrócił uwagę, na bardziej złożony mechanizm korozji stopów aluminium w roztworach kwasu ortofosforowego zawierającego aniony fosfomolibdenianowe w porównaniu do mechanizmu w roztworze zawierającym aniony polichromianowe z uwagi na reakcję redukcji anionów fosfomolibdenianowych i i tworzenie się błękitu molibdenowego, a także tworzenie nierozpuszczalnych produktów korozji na powierzchni podłoża.

Zmiana barwy roztworu na ciemnoniebieską podczas badań korozji technicznego aluminium z zastosowaniem anionów fosfomolibdenianowych, co świadczyło właśnie o reakcji redukcji tych anionów i tworzeniu się błękitu molibdenowego, była powodem **zastosowania bardzo interesującej metody spektrofotometrycznej** w pracy [A2]. Generalnie, **badania te doprowadziły do wniosku, że to aniony fosfomolibdenianowe są inhibitorami korozji aluminium**. Natomiast rolę błękitu molibdenowego analizowano w kolejnych pracach.

Habilitant zauważył, że często poddawane anodowaniu są stopy aluminium grupy 2xxx, w których miedź występuje jako dodatek stopowy w większej zawartości. Do badań nad opracowaniem inhibitorów korozji, skutecznie chroniących podłoże podczas roztwarzania powłok anodowych, wybrano stop EN AW-2024 T3 [A4] szeroko stosowany na elementy konstrukcji nośnej samolotów i śmigłowców ze względu na dużą zdolność do umocnienia wydzieleniowego i odpowiednie właściwości wytrzymałościowe. Stwierdzono, że **wprowadzenie do roztworu H₃PO₄ molibdenianu (VI) sodu spowodowało zmniejszony ubytek masy tego stopu i objętości wydzielającego się wodoru na skutek zmiany mechanizmu korozji** – zahamowany został proces wzbogacania powierzchni podłoża stopu w atomy miedzi. Jednocześnie **skuteczność ochronnego działania anionów fosfomolibdenianowych zmniejszała się wraz z podwyższoną temperaturą roztworu H₃PO₄, a na powierzchni podłoża badanego stopu pojawiały się trudno rozpuszczalne produkty korozji, których obecność utrudnia zastosowanie Na₂MoO₄ jako zamiennika dla CrO₃ w procesie określania masy powłok anodowych**. Ilość tych produktów korozji można zmniejszyć dobierając odpowiedni skład roztworu.

Habilitant stwierdził, że w technice lotniczej są często stosowane stopy grupy 7xxx z uwagi na ich dobrą wytrzymałość na rozciąganie otrzymywaną w wyniku umacniania wydzieleniowego. Badaniom poddał zatem stop EN AW-7075 T6, który poddaje się anodowaniu twardecy w celu poprawy jego odporności na zużycie [A5]. Korozja tego stopu w roztworach kwaśnych ma również charakter lokalny, natomiast jej mechanizm różni się w porównaniu ze stopem 2024, a determinują go cząstki faz pośrednich Al₇Cu₂Fe i Al₂₃CuFe₄. **Habilitant wykazał, że aniony fosfomolibdenianowe ograniczają proces korozji tego stopu w roztworze H₃PO₄**. Szczególnym osiągnięciem pracy [A5] było ustalenie mechanizmu hamowania korozji na podstawie analizy wyników badań przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Właśnie ta analiza zmian wartości impedancji elementów obwodu zastępczego, wywołanych anodową i katodową polaryzacją elektrody ze stopu 7075 doprowadziła do wniosku, że aniony fosfomolibdenianowe są inhibitorem jego korozji w roztworze kwasu ortofosforowego. **Habilitant wykazał także, że błękit molibdenowy nie jest inhibitorem korozji tego stopu**.

Analizując wyniki otrzymane w pracach [A4, A5] dr inż. Przemysław Kwolek stwierdził, że **cząstki faz pośrednich odgrywają kluczową rolę w procesie korozji stopów aluminium w roztworach kwaśnych**. Jednocześnie określenie mechanizmu oddziaływania tych faz z roztworem kwaśnym jest utrudnione ze względu na niejednoznaczną ich identyfikację po procesie korozji stopów aluminium do przeróbki plastycznej. **Habilitant słusznie założył, że mechanizm korozji można określić łatwiej dla stopów aluminium w stanie lanym**. Przy stosunkowo małej szybkości chłodzenia stopu po odlaniu prowadzi bowiem do uzyskania większych rozmiarów ziarn faz pośrednich. W związku z tym dalszy kierunek badań obejmował stop EN AW-2017 odlewany w warunkach małej szybkości chłodzenia [A6] i charakteryzujący się podobnie, jak stop 2024, dobrą wytrzymałością na rozciąganie i małą

odpornością na korozję. Miedź występuje w tym stopie głównie jako składnik ziarn fazy Al_2Cu występujących pośród kryształów roztworu stałego $\alpha-Al$. Faza Al_2Cu jest najbardziej szlachetna spośród faz występujących w stopie 2017, w związku z tym przyspiesza korozję ziarn roztworu stałego i cząstek innych faz pośrednich: $Al_{15}(Fe,Mn)_3(Si,Cu)_2$ i Mg_2Si . **W pracy [A6] Habilitant przyjął jako możliwe inhibitory korozji stopu 2017 aniony fosforomolibdenianowe, fosforowanadanowe i fosforowolframianowe.** W wyniku przeprowadzonych badań stwierdził, że ochronę tego stopu przed korozją zapewniają głównie aniony fosforomolibdenianowe, które w dużym stopniu ograniczają korozję ziarn roztworu stałego $\alpha-Al$, całkowicie hamują korozję fazy $Al_{15}(Fe,Mn)_3(Si,Cu)_2$ i nie zapewniają właściwej ochrony dla cząstek fazy Mg_2Si . Wykazał, że aniony fosforowanadanowe nie chronią przed korozją cząstek faz pośrednich: $Al_{15}(Fe,Mn)_3(Si,Cu)_2$ i Mg_2Si , chociaż mogą stanowić ochronę dla ziarn roztworu stałego $\alpha-Al$. Natomiast aniony fosforowolframianowe nie chronią przed korozją zarówno wspomnianych faz pośrednich, jak i roztworu stałego $\alpha-Al$.

Szkoda, że opisany powyżej pierwszy etap badań [A1, A2, A4-A6] obejmował tylko jeden stop aluminium EN AW-2017, dla którego określono oddziaływanie anionów fosforowanadowanych i fosforowolframianowych, choć niewątpliwie z punktu widzenia roli cząstek faz pośrednich w procesach korozyjnych stopów aluminium wybór tego stopu wydaje się jak najbardziej uzasadniony.

W prowadzonych badaniach założono, że ewentualny zamiennik tlenku chromu (VI) w procesie usuwania powłok anodowych powinien zapewnić duży stopień ochrony przed korozją podłoża ze stopu aluminium przy jednocześnie dużej szybkości roztwarzania powłok anodowych. **W pracy [A3] Habilitant zajął się oddziaływaniem anionów fosforomolibdenowych na Al_2O_3 , co stanowiło drugi z kierunków badań.** Do badań wybrano stop EN AW-5005 H11 o małej zawartości Cu i Si charakteryzujący się dobrą podatnością na proces anodowania twardego. **Stwierdzono, że aniony fosforomolibdenowe hamują proces roztwarzania Al_2O_3 , a mechanizm zjawiska badano metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).** Wykazano, że zmniejszenie szybkości roztwarzania Al_2O_3 jest spowodowane adsorpcją anionów fosforomolibdenianowych, co wydłuża czas niezbędny do określenia masy lub grubości powłoki. Efekt ten może być mniej znaczący w podwyższonej temperaturze, gdy proces desorpcji anionów fosforomolibdenianowych jest przyspieszony. **Szkoda, że w tym etapie badań [A3] nie stosowano anionów fosforowanadanych i fosforowolframianowych, choć brak takich badań wydaje się być uzasadniony wnioskiem Habilitanta, że najbardziej obiecującym zamiennikiem dla CrO_3 w procesie określania masy lub grubości powłok anodowych wydawał się być Na_2MoO_4 .**

Biorąc pod uwagę wyniki pierwszych dwóch etapów badań [A1-A6] i rolę cząstek faz pośrednich w procesach korozyjnych stopów aluminium, w trzecim etapie badań **Habilitant zajął się szczegółowym określeniem stopnia oddziaływania cząstek faz pośrednich, stanowiących składniki fazowe mikrostruktury konstrukcyjnych stopów aluminium, z anionami heteropolikwasów Mo, V i W [A7-A10].** Do badań zastosował jednofazowy stop modelowy na podstawie fazy międzymetalicznej Al_2Cu , której cząstki pełnią tak istotną rolę w procesach umacniania wydzieleniowego stopów aluminium z miedzią i małą zawartością magnezu (tak odlewniczych, jak i przerabianych plastycznie). W pracy [A7] zajął się stopniem oddziaływania stopu modelowego Al_2Cu z anionami heteropolikwasów Mo, V i W. Na podstawie badań mechanizmu jego korozji w roztworze H_3PO_4 o stężeniu $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ wykazał, że ziarna fazy Al_2Cu korodują w sposób selektywny. **Przeprowadzona następnie analiza stopnia**

oddziaływania modelowego stopu Al_2Cu z anionami heteropolikwasów Mo, V i W [A7] w roztworze H_3PO_4 doprowadziła do następujących wniosków:

- aniony fosfomolibdenianowe nie są inhibitorami korozji stopu Al_2Cu ,
- aniony fosforowanadanowe, gdy ich stężenie jest małe ($c_V < 50 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$), działają jako dodatkowe depolaryzatory w ogniwie korozyjnym i przyspieszają proces korozji selektywnej stopu Al_2Cu ,
- aniony fosforowolframianowe przyspieszają proces korozji stopu modelowego Al_2Cu , gdy ich stężenie w roztworze $c_W \leq 100 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Jednocześnie Habilitant stwierdził, że **aniony fosforowanadanowe korzystnie wpływają na proces korozji stopu modelowego Al_2Cu w roztworze kwasu ortofosforowego o $\text{pH}=1$** . Wykazał także dużą złożoność oddziaływania między tymi anionami i powierzchnią stopu modelowego i zasugerował możliwy wpływ stężenia kwasu ortofosforowego na właściwości tworzącej się warstwy ochronnej. Stąd też w pracy [A8] zwiększono stężenie H_3PO_4 do wartości $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Na podstawie tych badań Habilitant wykazał, że wytworzenie się warstwy ochronnej zawierającej m.in. P, V i O na powierzchni podłoża stopu umożliwia jego pasywację i spowalnia proces korozji. Przeprowadzona analiza widm impedancyjnych, określonych dla potencjału korozyjnego w funkcji czasu ekspozycji modelowego stopu Al_2Cu i stężenia początkowego Na_3VO_4 w roztworze [A8] pozwoliła stwierdzić, że proces pasywacji stopu następuje, gdy stężenie $c_V=50 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Otrzymane wyniki [A8] wskazały na dwa sposoby spowolnienia procesów elektrochemicznych występujących na powierzchni fazy Al_2Cu w roztworach kwasu ortofosforowego zawierającego aniony fosforowanadanowe:

- pierwszy – związany z wytworzeniem warstwy ochronnej na podłożu stopu Al_2Cu w roztworze H_3PO_4 o stężeniu $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
- drugi – wynikający z ustalonej możliwości ochrony stopu przed korozją w roztworze H_3PO_4 o stężeniu $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $\text{pH}=0,8$ bez utworzenia widocznej warstwy produktów korozji.

Drugi z tych sposobów stanowił podstawę do dalszych badań nad oddziaływaniem związków wanadu ze stopem modelowym Al_2Cu [A9], w których założono, że wanad występujący w postaci heteropolikwasów związany z fosforem w anionach fosforowanadanowych może wykazywać słabsze właściwości utleniające i tym samym mniejszą skłonność do pasywacji podłoża, niż wanad występujący w postaci izopolikwasów. Stąd też badania prowadzono w roztworach kwasu siarkowego (VI). Na podstawie przeprowadzonych badań [A9] Habilitant stwierdził, że modelowy stop Al_2Cu koroduje w roztworach H_2SO_4 selektywnie i zwiększa swoją powierzchnię podobnie, jak w roztworach H_3PO_4 , czego potwierdzeniem było stopniowe zwiększanie się pojemności elektrycznej warstwy podwójnej C_{dl} wraz z wydłużaniem czasu ekspozycji stopu w środowisku korozyjnym oraz zmniejszanie się oporu przeniesienia ładunku elektrycznego przez granicę międzyfazową R_{ct} . W pracy [A9] wykazano także, że czynnikiem silnie wpływającym na szybkość korozji stopu Al_2Cu jest wartość pH roztworu kwasu. Zwiększenie pH od 1,3 do 2,5 zmniejszyło wartości R_{ct} 10-krotnie. Generalnie, przeprowadzone badania [A9] wykazały, że przyjęcie izopolikwasów wanadu jako zamiennika dla anionów polichromianowych w procesie określania masy powłok anodowych wytworzonych na podłożu konstrukcyjnych stopów aluminium jest dość ograniczona.

Wyniki badań zaprezentowane w pracach [A1, A2, A4-A6] wyraźnie wskazywały, zdaniem Habilitanta, na możliwość ograniczenia szybkości zarówno anodowej, jak i katodowej reakcji w ogniwie korozyjnym przez wprowadzenie Na_2MoO_4 do roztworów kwasu

ortofosforowego. To było przyczyną podjęcia dalszych badań nad mechanizmami oddziaływania modelowego stopu Al_2Cu z anionami fosforomolibdenianowymi [A10]. W odpowiedni sposób dobrano warunki eksperymentu z uwzględnieniem konieczności zahamowania korozji selektywnej stopu oraz spowodowaniem, że jedynym procesem depolaryzacyjnym w ogniwie korozyjnym była reakcja redukcji anionów fosforomolibdenianowych prowadząca do utworzenia błękitu molibdenowego i której mechanizm określono. **Habilitant wykazał na podstawie badań spektrofotometrycznych, co jest istotnym osiągnięciem prezentowanego cyklu publikacji, że aniony fosforomolibdenianowe ulegają stopniowej redukcji w obszarach katodowych ogniwa korozyjnego i powstają dwie formy błękitu molibdenowego:**

- pierwsza $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ powstaje na powierzchni ziarn Al_2Cu i ulega desorpcji i dysproporcjonacji w roztworze tworząc drugą formę i aniony fosforomolibdenianowe,
- druga o wzorze $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ powstała wskutek desorpcji i dysproporcjonacji w roztworze formy pierwszej.

Jednocześnie **Habilitant założył, że tworzenie się błękitu molibdenowego, ze względu na jego małe stężenie w środowisku korozyjnym, nie odgrywa istotnej roli w procesie korozji stopu jednofazowego Al_2Cu .**

Istotne znaczenie w opisie mechanizmu oddziaływania modelowego stopu Al_2Cu z roztworem kwasu ortofosforowego zawierającego aniony fosforomolibdenianowe miała **analiza wyników badań elektrochemicznych [A10]**. Habilitant wykazał, że **wprowadzenie stopu Al_2Cu do takiego roztworu o stężeniu $c_{\text{Mo}}=10 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ skutkuje w stosunkowo krótkim czasie wytworzeniem warstwy ochronnej o małej grubości, która ulega naprzemiennemu roztwarzaniu i odbudowywaniu się.** Analiza krzywych chronoamperycznych [A10] wykazała, że warunkiem koniecznym do utworzenia warstwy ochronnej na podłożu stopu Al_2Cu i jego pasywacji jest odpowiednio mały potencjał, np. $-0,2 \text{ V}$ względem potencjału elektrody odniesienia, a przy potencjale 0 V następuje aktywacja procesu korozji stopu, co doprowadziło Habilitanta do wniosku, że **warstwa ochronna tworzy się w procesie redukcji anionów fosforomolibdenianowych.** Na podstawie pracy [A10] **Habilitant wykazał, że pasywację ziarn fazy Al_2Cu można osiągnąć przez katodową polaryzację konstrukcyjnych stopów aluminium do odpowiedniego potencjału.** W ten sposób udowodnił możliwość dalszego zwiększania skuteczności ochrony przed korozją stopów aluminium w roztworach H_3PO_4 zawierających aniony fosforomolibdenianowe, polegającego na dążeniu do zahamowania procesu katodowego w ogniwie korozyjnym przez wytworzenia warstwy ochronnej o małej grubości na powierzchni faz pośrednich, które są bardziej szlachetne od osnowy. W pracy [A10] wykazano również, że aniony fosforomolibdenianowe hamują proces roztwarzania się warstwy Al_2O_3 powstającej samorzutnie na powierzchni modelowego stopu Al_2Cu w kontakcie z powietrzem.

Opis osiągnięcia w formie cyklu monotematycznych publikacji Habilitant zakończył podsumowaniem, w którym zaprezentował najistotniejsze wnioski z przeprowadzonych badań. **Przedstawiony jako osiągnięcie naukowe cykl publikacji jest spójny i w konsekwentny sposób prowadzi do sformułowania wniosków, które mają istotne znaczenie i wnoszą niewątpliwy wkład w rozwój inżynierii materiałowej, w szczególności w zakresie odporności na korozję konstrukcyjnych stopów aluminium w technologicznych roztworach kwaśnych zawierających związki molibdenu, wolframu i wanadu.**

3. Charakterystyka i ocena dorobku naukowo-badawczego

Habilitant był współautorem dwóch rozdziałów w monografiach naukowych, w tym jednej przed uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych i jednej po uzyskaniu tego stopnia przy wkładzie w obu tych rozdziałach na poziomie 10%. Był też autorem lub współautorem 44 artykułów naukowych, w tym 12 artykułów przed uzyskaniem stopnia doktora i 32 – po uzyskaniu stopnia doktora. 24 artykuły po uzyskaniu stopnia doktora zostały opublikowane w czasopismach posiadających współczynnik wpływu Impact Factor, przy czym na szczególne uznanie zasługują prace widniejąca w wykazie pod nr. 24 opublikowana w czasopiśmie *Coordination Chemistry Reviews* o współczynniku $IF=13,324$ (nie wchodząca w skład cyklu publikacji zgłoszonego jako osiągnięcie), prace pod numerami 23 i 29 (również nie wchodzące w skład cyklu) opublikowane w czasopismach o wartości tego współczynnika powyżej 5, a także wchodząca w skład zgłoszonego cyklu publikacja nr 3 w czasopiśmie posiadającym $IF=6.707$.

Wskaźniki bibliometryczne Habilitanta wskazują na indeks Hirscha $h = 9$ przy liczbie cytowań 220 (bez samotocytowań wszystkich współautorów) i liczbie publikacji 39 wg bazy Scopus i wydają się wskaźnikami wystarczającymi, choć prace uwzględnione w cyklu publikacji będącego podstawą osiągnięcia naukowego były cytowane tylko 32 razy.

Na podkreślenie zasługuje aktywność Habilitanta w projektach badawczych finansowanych w drodze konkursów krajowych i zagranicznych. Przed uzyskaniem stopnia doktora był on kierownikiem dwóch takich projektów (Iuventus Plus finansowanego przez MNiSW oraz PRELUDIUM 3 finansowanego przez NCN) oraz wykonawcą w trzech kolejnych (Joint Undertaking „MERCURE” finansowanego przez ENIAC, OPUS 2 i PRELUDIUM 2 finansowanych przez NCN). Po uzyskaniu stopnia doktora, Habilitant był kierownikiem projektu badawczego finansowanego przez NCN w ramach konkursu SONATA 12, wykonawcą w 4 projektach finansowanych przez NCBiR, a także wykonawcą w 2 projektach finansowanych przez NCN oraz NCBiR i Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego.

Habilitant uczestniczył w wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych, w tym w ośmiu przed uzyskaniem stopnia doktora i w siedmiu po jego uzyskaniu. Przed uzyskaniem stopnia doktora uczestniczył w jednej konferencji zagranicznej (wygłaszając referat), w 5 konferencjach międzynarodowych w Polsce (wygłaszając 2 referaty i prezentując 3 postery) oraz w 2 konferencjach krajowych (wygłaszając 1 referat i prezentując 2 postery). Po uzyskaniu stopnia doktora brał udział w 3 konferencjach zagranicznych (wygłaszając 2 referaty i prezentując 1 poster), w 2 konferencjach międzynarodowych w Polsce (wygłaszając 1 referat i prezentując 1 poster) oraz w 2 konferencjach krajowych (wygłaszając 1 referat i prezentując 1 poster).

Habilitant wykazał się dość istotną współpracą z innymi jednostkami naukowymi w kraju i za granicą, chociaż w autoreferacie brak informacji o odbytych stażach naukowych. Podczas studiów doktoranckich na AGH w Krakowie Habilitant uczestniczył w szkoleniach z zakresu elektrochemii i fotoelektrochemii prowadzonych przez zagraniczne uczelnie: Helmholtz Zentrum Berlin (2011), California Institute of Technology (2013), University of Bath (2014). Ukończył kurs elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej na Uniwersytecie Śląskim prowadzony przez prof. A. Lasię z University of Sherbrooke w Kanadzie. Uczestniczył w projekcie badawczym ENIAC Joint Undertaking wspólnie z zespołem badawczym z National Institute for Research and Development in Microtechnologies w Bukareszcie, co zaowocowało wspólnymi publikacjami. Po doktoracie współpracował z zespołem prof. Konrada Szaciłowskiego z Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH, w tym z dr Magdaleną Wyrwał-

Sarna, dr. hab. inż. Markiem Wojnickim, prof. AGH z Wydziału Metali Nieżelaznych, dr. Edith Csapo z Uniwersytetu w Szegedzie (Wydział Chemii Fizycznej i Inżynierii Materiałowej) oraz School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University w Belfaście, co zaowocowało wspólnymi publikacjami. W projekcie badawczym pt. „Technologia wytwarzania warstw odpornych na korozję na stopach magnezu metodą utleniania jarzeniowego MAGOXY”, finansowanym przez NCBiR, Habilitant współpracował w latach 2012-2015 z Politechniką Rzeszowską, Politechniką Śląską i firmą Pratt & Whitney Rzeszów. Współpraca zaowocowała patentem uzyskanym w USA. Konkludując, choć **Habilitant nie wykazał się działalnością naukową realizowaną w ramach stażu naukowego w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w tym zagranicznej, to jednak współpracował z wieloma instytucjami krajowymi i zagranicznymi, co doprowadziło do opublikowania wielu artykułów naukowych i uzyskania 3 patentów, w tym dwóch krajowych i jednego na obszarze USA. Patenty te uzyskał po uzyskaniu stopnia doktora.**

Współpraca Habilitanta z otoczeniem społecznym i gospodarczym obejmowała jego działalność w zakresie projektów prowadzonych w Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego i Katedrze Nauki o Materiałach Politechniki Rzeszowskiej. Projekty te realizowano we współpracy z firmą Pratt & Whitney Rzeszów i dotyczyły wytwarzania powłok ochronnych wytwarzanych na stopach metali lekkich – aluminium i magnezu. Habilitant współpracował również z firmą ChM Sp. z o.o. w zakresie wytwarzania implantów. Współpraca obejmowała procesy wytwarzania powłok ochronnych na stopie EN AW-5005 i była realizowana w oparciu o prace dyplomowe inżynierskie i magisterskie. **Po uzyskaniu stopnia doktora Habilitant brał udział w 7 ekspertyzach wykonanych na zlecenie różnych instytucji, w tym w 4. jako kierownik umowy i w 3. jako wykonawca.**

Habilitant jest członkiem Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego, a także redaktorem specjalnego wydania czasopisma Metals pt. "Electrochemical Processes at Metallic Electrodes – Corrosion and Protection". Opracował też 34 recenzje artykułów naukowych zgłaszanych do czasopism posiadających współczynnik wpływu Impact Factor. Ilość tych recenzji może nie jest zbyt imponująca, ale sam fakt, że Habilitant otrzymuje zaproszenia do recenzowania z prestiżowych czasopism i je przyjmuje, jest wart odnotowania.

Stwierdzam zatem, że dr inż. Przemysława Kwolka wykazał się bardzo dużą aktywnością w zakresie działalności naukowo-badawczej i spełnia w tym zakresie wymagania stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora habilitowanego.

4. Ocena działalności dydaktycznej, organizacyjnej i popularyzującej naukę

Habilitant ukończył Studium Doskonalenia Dydaktycznego dla Pracowników i Doktorantów AGH. Już w okresie stufronków doktoranckich prowadził zajęcia dydaktyczne w postaci ćwiczeń laboratoryjnych dla studentów studiów pierwszego i drugiego stopnia z przedmiotów: „Chemia fizyczna, Metalurgia metali szlachetnych” i „Recykling metali”. Jako asystent, a następnie adiunkt w Katedrze Nauki o Materiałach Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej prowadził początkowo ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotów: „Materiały konstrukcyjne” i „Materiały inżynierskie” dla studentów kierunków: mechanika i budowa maszyn oraz energetyka. Od roku akademickiego 2014/15 prowadzi wykłady, ćwiczenia oraz laboratoria z przedmiotów: „Nauka o materiałach”, „Gospodarka materiałowa i recykling materiałów” oraz „Fizykochemia powierzchni” dla studentów studiów pierwszego i drugiego stopnia kierunku inżynieria materiałowa. Prowadził też wykład z

przedmiotu „Wprowadzenie do inżynierii materiałowej”. Uczestniczył też w programie Erasmus+/STA dla pracowników naukowych uczelni prowadząc wykłady z ochrony przed korozją stopów aluminium na Uniwersytecie w Aveiro w Portugalii (2017).

Dr inż. Przemysław Kwolek był promotorem 14 prac dyplomowych inżynierskich i 4 prac dyplomowych magisterskich, a także promotorem pomocniczym dwóch prac doktorskich.

W działalności organizacyjnej i popularyzującej naukę Habilitant nie wykazał się wyróżniającą aktywnością. W ramach działalności organizacyjnej od trzech lat pełni funkcję sekretarza komisji rekrutującej studentów do Szkoły Doktorskiej Nauk Inżynieryjno-Technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa. W ramach działalności popularyzującej naukę Habilitant prowadził wykłady w ramach Koła naukowego inżynierii materiałowej AMSA działającego przy Katedrze Nauki o Materiałach Politechniki Rzeszowskiej, w tym podczas III Seminarium Inżynierii Materiałowej w Nowej Słupii (2019 r.).

Podsumowując stwierdzam, że dorobek dydaktyczny, organizacyjny i popularyzujący naukę wykazany przez Habilitanta jest wystarczający z punktu widzenia jego starań o nadanie stopnia doktora habilitowanego nauk inżynieryjno-technicznych.

5. Wniosek końcowy

Dokonując całościowej oceny dorobku naukowo-badawczego, dydaktycznego oraz organizacyjnego i popularyzującego naukę dr. inż. Przemysława Kwolka stwierdzam, że w mojej opinii:

- główne osiągnięcie naukowe dr. inż. Przemysława Kwolka w postaci cyklu 10 monotematycznych publikacji zatytułowanego „Odporność na korozję konstrukcyjnych stopów aluminium w technologicznych roztworach kwaśnych zawierających związki molibdenu, wolframu i wanadu” wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny inżynieria materiałowa,
- dotychczasowe osiągnięcia naukowo-badawcze, udokumentowane w przeważającej części publikacjami w czasopismach z listy JCR, udziałem w projektach badawczych, w konferencjach oraz współpracą naukową prowadzoną z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi (mimo braku staży naukowych) dają podstawę do stwierdzenia, że dr inż. Przemysław Kwolek wykazuje dużą aktywność naukową,
- Habilitant spełnia również kryteria oceny osiągnięć dydaktycznych, organizacyjnych i popularyzujących naukę.

W związku z powyższym stwierdzam, że dr inż. Przemysław Kwolek spełnia wymagania stawiane ustawowo kandydatom pretendującym do otrzymania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Wniosuję zatem o dopuszczenie dr. inż. Przemysława Kwolka do dalszego postępowania przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej i nadanie mu stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

