

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Hary
pt. Rola surfaktantów w procesie indukowanego elektroosadzania warstw Zn-Mo z
roztworów cytrynianowych”

wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Przedstawioną do oceny pracę doktorską pt. „Rola surfaktantów w procesie indukowanego elektroosadzania warstw Zn-Mo z roztworów cytrynianowych” mgr inż. Agnieszka Hara wykonała pod kierunkiem dra hab. Piotra Ozgi, prof. PAN.

Przedmiotem badań zrealizowanych w ramach pracy jest wpływ związków powierzchniowo czynnych na przebieg elektrochemicznego procesu osadzania warstw Zn-Mo z roztworów cytrynianowych oraz na skład chemiczny, budowę i wybrane właściwości tak wytworzonych warstw.

Oceniana rozprawa doktorska rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem, po którym przedstawiony jest przegląd literatury. Następnie sformułowane są tezy i cele pracy. Kolejną część pracy stanowi opis metod badawczych oraz wyniki badań i ich omówienie. Rozprawę kończy podsumowanie i wnioski końcowe.

Przegląd literatury oparty na 149 pozycjach przedstawiony jest na 54 stronach i obejmuje: opis metod wytwarzania powłok cynkowych, omówienie elektrochemicznego procesu osadzania metali, charakterystykę rodzajów środków powierzchniowo czynnych oraz mechanizmów ich działania, a także charakterystykę elektrochemicznego procesu osadzania warstw Zn i Zn-Mo oraz ich budowę. W tej części pracy Doktorantka przeprowadziła szeroką analizę osiągnięć badawczych opisanych w literaturze dotyczących wpływu dodatków w postaci związków powierzchniowo czynnych do kąpieli i parametrów procesu na przebieg osadzania elektrochemicznego oraz na formującą się warstwę, jej strukturę i właściwości.

W przeglądzie stanu wiedzy związanej ze zrealizowaną pracą doktorską zbędne jest omawianie prac dotyczących powłok cynkowych wytwarzanych metodą zanurzeniową, które nie są związane z tematyką przedmiotowej rozprawy.

Po ogólnej części pracy Doktorantka sformułowała cel oraz tezę rozprawy. Celem pracy Doktorantki była analiza wpływu środków powierzchniowo czynnych na proces elektrochemicznego osadzania warstw Zn-Mo, określenie optymalnych parametrów procesu elektrochemicznego osadzania takich warstw z roztworów cytrynianowych zawierających środki powierzchniowo czynne oraz opracowanie mechanizmu opisującego działanie środków powierzchniowo czynnych w procesie elektrochemicznego osadzania warstwy Zn-Mo. Doktorantka w swojej pracy postawiła następujące tezy: zawarte w roztworze cytrynianowym środki powierzchniowo czynne mają istotny wpływ na mechanizm i kinetykę elektrochemicznego procesu osadzania stopu Zn-Mo oraz dobór środka powierzchniowo

czynnego o odpowiednim stężeniu pozwala wytworzyć warstwy o określonych właściwościach funkcjonalnych.

W następnej części rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszka Hara przedstawiła składy roztworów elektrolitów stosowanych do wytwarzania warstw Zn-Mo metodą elektrochemiczną oraz stosowane w pracy techniki badawcze.

Warstwy Zn-Mo Doktorantka wytwarzała metodą elektrochemiczną w kąpielach cytrynianowych z dodatkiem różnych środków powierzchniowo czynnych. Jako dodatki do kąpeli, w których osadzane były warstwy Zn-Mo Doktorantka stosowała siedem następujących środków powierzchniowo czynnych:

- cztery niejonowe środki powierzchniowo czynne a mianowicie: glikol polietylenowy (PEG), D-sorbitol, Triton X-100 i tiomocznik,
- dwa anionowe środki powierzchniowo czynne, którymi były: sól sodowa kwasu dodecylosiarkowego (SDS) i etylenodiaminotetraoctan sodu (EDTA),
- jeden kationowy środek powierzchniowo czynny – bromek heksadecylotrimetyloaminowy ((CTAB).

Warstwy Zn-Mo Doktorantka wytwarzała w 67 kąpielach cytrynianowych różniących się rodzajem dodatków w postaci środków powierzchniowo czynnych o różnej masie cząsteczkowej i różnym ich stężeniu. Po analizie przedstawionego w tabeli 2 (str.63-64) zestawu składów stosowanych przez Doktorantkę kąpeli do wytwarzania warstw Zn-Mo nasuwa się następujące pytanie, czym różni się kąpiel 04 od kąpeli 49?

Do charakterystyki budowy i właściwości wytworzonych warstw mgr inż. Agnieszka Hara stosowała wiele nowoczesnych metod i technik badawczych, takich jak:

- techniki elektrochemiczne – potencjometryczne,
- rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna,
- elektronowa mikroskopia skaningowa ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego,
- mikroskopia sił atomowych,
- pomiar mikrotwardości metodą Vickersa,
- test zarysowania – scratch test,
- dyfrakcja rentgenowska,
- spektroskopia Ramana,
- elektrochemiczne badania procesów korozji metodami potencjodynamicznymi i spektroskopii impedancyjnej,
- badania korozyjne w mgłę solnej oraz zanurzeniowe w roztworze NaCl.

Kolejna część pracy obejmuje wyniki badań zrealizowanych przez Doktorantkę i ich omówienie. Charakterystykę struktury i składu fazowego wytworzonych warstw Zn-Mo mgr inż. Agnieszka Hara realizowała metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Tą metodą Doktorantka określiła skład fazowy, strukturę krystaliczną, wielkość krystalitów oraz deformację sieci krystalicznej badanych warstw. Badania dyfrakcyjne obejmowały warstwy Zn-Mo wytworzone w 32 kąpielach o składach od 01 do 32 podanych w tabeli 2 na str.63-64. Wyniki tych badań zostały przedstawione w postaci odpowiednich wykresów. Zarówno wykresy, jak i ich opisy są nieczytelne, a zwłaszcza te przedstawione na rys 36.

W celu poszerzenia charakterystyki złożonej budowy wytwarzanych warstw Zn-Mo Doktorantka w swojej pracy dla pewnej grupy warstw zastosowała badania techniką spektroskopii Ramana. Przedstawione w pracy wyniki badań tą techniką obejmują warstwy Zn-Mo wytworzone w kąpielach o składach 06, 17, 21, 32 i 33 (tabela 2, str. 63-64).

Zrealizowane badania dyfrakcyjne i techniką spektroskopii Ramana wykazały, że zarówno rodzaj dodanego do kąpeli cytrynianowej środka powierzchniowo czynnego objętego

badaniami, jak i jego masa cząsteczkowa mają wpływ na skład fazowy i strukturę osadzanych elektrochemicznie warstw Zn-Mo.

Kolejne badania zrealizowane przez Doktorantkę dotyczyły wpływu środków powierzchniowo czynnych w postaci glikolu polietylenowego (PEG) i soli sodowej kwasu dodecylosiarkowego (SDS) oraz szybkości mieszania na proces elektroosadzania warstw Zn i Zn-Mo w kąpielach o składach 34 – 39 (tabela 2, str. 63-64). Wyniki tych badań wykazały, że zawarte w kąpeli cytrynianowej stosowane środki powierzchniowo czynne zmniejszają wydajność elektrochemicznego procesu osadzania Zn natomiast w zależności od potencjału elektrochemicznego oraz zawartości jonów molibdenu w kąpeli mogą zwiększać wydajność w przypadku osadzania warstw Zn-Mo.

Na podstawie przeprowadzonych badań mgr inż. Agnieszka Hara podjęła próbę opisanie mechanizmu elektrochemicznego współosadzania Zn i Mo z kąpeli cytrynianowej bez dodatków w postaci związków powierzchniowoczynnych i z ich dodatkiem.

Dla kąpeli 40 zawierającej jako dodatek glikol polietylenowy (PEG) o masie cząsteczkowej 3000 oraz sól sodową kwasu dodecylosiarkowego (SDS) Doktorantka przeprowadziła badania wpływu szybkości mieszania kąpeli oraz gęstości prądu na wydajność elektrochemicznego procesu osadzania warstwy Zn-Mo oraz zawartość Mo w warstwie.

Następna część pracy obejmuje charakterystykę wybranych właściwości warstw Zn-Mo wytwarzanych przy różnych gęstościach prądu w kąpielach cytrynianowych z dodatkiem różnych środków powierzchniowo czynnych oraz w celach porównawczych w kąpeli bez dodatków. W tej części pracy Doktorantka przedstawiła wynik badań, które obejmują:

- wpływ rodzaju i stężenia środków powierzchniowo czynnych dodanych do kąpeli, masy cząsteczkowej dodanego środka powierzchniowo czynnego i gęstości prądu, na morfologię powierzchni, stopień rozwinięcia powierzchni, zawartość Mo w warstwie oraz wydajność prądową procesu osadzania warstwy,
- wpływ rodzaju środka powierzchniowo czynnego na występowanie faz tlenkowych na powierzchni warstw Zn-Mo utworzonych w kąpielach 06, 21, 32, 33,
- wpływ rodzaju środka powierzchniowo czynnego oraz jego masy cząsteczkowej na teksturę warstw Zn-Mo utworzonych w kąpielach 01, 03, 05, 06, 20,
- wpływ masy cząsteczkowej glikolu polietylenowego (PEG) na wielkość ziarna oraz twardość i moduł sprężystości warstw Zn-Mo utworzonych w kąpielach 01, 05, 53,
- połączenie powłok Zn-Mo ze stalowym podłożem utworzonych w kąpielach 01-05,
- badania właściwości korozyjnych warstw Zn i Zn-Mo utworzonych w kąpielach z dodatkiem glikolu polietylenowego (PEG) o różnej masie cząsteczkowej w 5% roztworze NaCl o różnym pH metodą potencjodynamiczną oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej,
- badania korozyjne w komorze solnej obejmowały warstwy Zn oraz Zn-Mo utworzone w kąpielach z dodatkiem dwóch i więcej środków powierzchniowo czynnych,
- badania korozyjne warstw Zn-Mo utworzonych w kąpeli z dodatkiem glikol polietylenowy (PEG) 20 000 oraz Tritonu X-100 zanurzonych w 5% roztworze NaCl o różnym pH.

Na zakończenie pracy Doktorantka przedstawiła podsumowanie wyników zrealizowanych badań i wnioski końcowe.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Agnieszki Hary obejmuje badania bardzo dużej grupy (67) warstw Zn-Mo wytwarzanych w kąpeli cytrynianowej modyfikowanej jednym lub kilkoma związkami powierzchniowo czynnymi o różnej masie cząsteczkowej i różnym ich stężeniu oraz badania tych warstw wieloma metodami i technikami badawczymi.

Z dotychczasowych badań wynika, że każdy z zastosowanych środków powierzchniowo czynnych dodany do kąpeli zarówno pojedynczo, jak i w połączeniu z kilkoma innymi inaczej wpływa na przebieg procesu elektrochemicznego osadzania warstw oraz ich budowę i właściwości.

Zrealizowane w ramach pracy doktorskiej badania poszczególnymi metodami i zastosowanymi technikami badawczymi odnoszą się do innej grupy warstw wytworzonych w kąpielach cytrynianowych różniących się rodzajem dodanych środków powierzchniowo czynnych, różną ich masą cząsteczkową i różnym ich stężeniu. Tak ustawiony program badawczy powoduje brak możliwości porównania i oceny wpływu poszczególnych środków powierzchniowo czynnych i ich kombinacji na przebieg procesu osadzania warstw oraz ich strukturę i właściwości.

Duża liczba wariantów wytworzonych warstw Zn-Mo oraz zastosowanie różnych badań dla poszczególnych grup warstw uniemożliwiają sformułowanie wniosków o charakterze ogólnym a jedynie wnioski szczegółowe.

W ocenie zaprezentowanych w rozprawie doktorskiej mgr inż. Agnieszki Hary wyników badań i ich analizy nasuwają się następujące uwagi i wątpliwości:

- czym kierowała się Doktorantka przy wyborze do badań takich związków powierzchniowo czynnych ?
- w rozdziałach: 4. „Metodyka badań” i 5. „Wyniki badań i ich dyskusja” nie powinny występować takie same tytuły paragrafów,
- zwyczajowo cytowane pozycje literaturowe podawane są w nawiasach kwadratowych [] a nie w okrągłych (),
- dlaczego gęstość prądu jest podawana ze znakiem minus?
- obrazy powierzchni uzyskane za pomocą AFM nie dają podstaw do oceny porowatości materiału warstwy, a jedynie do oceny morfologii i stopnia rozwinięcia powierzchni,
- niepoprawna informacja w podpisie pod rys. 83-85, o powiększeniu obrazów powierzchni przedstawionych na tych rysunkach informują naniesione markery,
- nieczytelne są opisy wykresów przedstawionych na rys. 34-36, 45, 59, 83.

Przedstawione w recenzji uwagi nie podważają znaczenia merytorycznego zrealizowanych badań i pozytywnej oceny ich wyników. Tematyka podjęta przez mgr inż. Agnieszkę Harę w ramach rozprawy doktorskiej jest aktualna i ważna zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki badań poszerzają wiedzę w obszarze wpływu związków powierzchniowo czynnych na proces elektroosadzania warstw Zn-Mo oraz na ich budowę i właściwości. Mgr inż. Agnieszka Hara wykazała się dobrą znajomością przedmiotu i dużymi umiejętnościami posługiwania się nowoczesnymi technikami badawczymi oraz właściwą interpretacją uzyskanych wyników badań.

Stwierdzam niniejszym, że rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Hary pod tytułem „Rola surfaktantów w procesie indukowanego elektroosadzania warstw Zn-Mo z roztworów cytrynianowych” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim ustalone w obowiązujących przepisach. **Wnioskuje do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr inż. Agnieszki Hary do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

