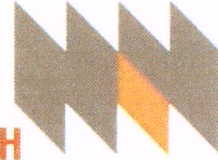




Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie



WYDZIAŁ METALI NIEŻELAZNYCH

dr hab. Piotr Żabiński

Wydział Metali Nieżelaznych

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 5-07-2019

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr inż. Agnieszki Hara na temat

**„Rola surfaktantów w procesie indukowanego elektroosadzania
warstw Zn-Mo z roztworów cytrynianowych”.**

Nowoczesna inżynieria materiałowa to dziedzina nauki, dzięki której potrafimy wytworzyć w sposób kontrolowany i powtarzalny struktury materiałów o rozmiarach od makro do nano. Pociąga to za sobą konieczność opanowania syntezy powłok ochronnych o parametrach pozwalających zachować własności materiału pierwotnego w nie pogorszonym stanie przez odpowiednio długi czas. Podstawowym problemem spotykanym w codziennym użyciu materiałów jest zjawisko korozji. Dla najpowszechniej stosowanych materiałów konstrukcyjnych czyli stopów żelaza proponuje się zastosowanie powłok cynkowych. Nowoczesna inżynieria materiałowa wskazuje na możliwość poprawy ochrony korozyjnej cynku poprzez naniesienie warstewek konwersyjnych na bazie chromu. Z uwagi na co raz silniejsze obostrzenia i pojawiające się regulacje prawne stosowanie chromu w takich powłokach zostanie wkrótce całkowicie zakazane. Stąd pojawiają się prace proponujące

alternatywne układy stopowe o podobnych własnościach a nie obarczone negatywnymi konsekwencjami ich użycia.

Przykładem nowych rozwiązań w zakresie powłok stopowych o podwyższonej zdolności do ochrony antykorozyjnej są powłoki oparte o stop Zn-Mo zsyntezowane, charakteryzowane i rozwijane w grupie kierowanej przez prof. Piotra Ozgę z Instytutu Metalurgii Polskiej Akademii Nauk. Opracowane warstwy stopowe Zn-Mo są przyjaznymi dla środowiska zamiennikami powłok cynkowych uszlachetnianych z nałożoną warstewką konwersyjną chromu. Ze względu na dodatek molibdenu powłoki Zn-Mo wykazują zdolności samonaprawcze podobne do warstw konwersyjnych Cr.

Jak wykazano w pracach naukowców członków grupy prof. Ozgi molibden może być osadzony elektrolitycznie z roztworu wodnego tylko i wyłącznie w obecności innego metalu, na przykład cynku. Zastosowanie powłok Zn-Mo wymaga dopracowania metodyki ich nakładania. Komercyjne powłoki charakteryzują się dobrym przyleganiem do podkładki, jasnością, gładkością, połyskiem i zwartością. Osiągnąć to można poprzez zastosowanie dodatków do kąpeli elektrolitycznej w postaci środków powierzchniowo czynnych. Właściwy dobór i odpowiednie stężenie środka powierzchniowo czynnego wpływa na proces elektroosadzania za pośrednictwem zmian w warstwie Helmholtza, zmian napięcia międzyfazowego, tworzenia kompleksów lub tworzenia związków pośrednich. Znaczenie środków powierzchniowo czynnych jest znane od dawna, aczkolwiek pełne zrozumienie ich roli w procesach elektroosadzania jest ciągle dalekie od pełni. Szczególnie jeśli weźmie się pod uwagę rolę tych dodatków do elektrolitu w modyfikacji morfologii powierzchni czy w intensyfikacji wzrostu warstw nakładanych prądowo.

Recenzowana praca dotyczy syntezy i charakterystyki stopów Zn-Mo osadzanych elektrolitycznie w obecności środków powierzchniowo czynnych o różnym stężeniu. Praca stanowi poszerzenie i rozwinięcie badań Autorki, opisanych dotychczas w publikacjach własnych. Tematyka pracy jest aktualna ze względów poznawczych i aplikacyjnych – jest to znaczne poszerzenie obecnego stanu wiedzy na temat syntezy materiałów stopowych w obecności organicznych dodatków do elektrolitu.

Do badań wykorzystano szerokie spektrum instrumentalnych metod pomiarowych mających na celu charakteryzację mikrostruktury, morfologii powierzchni składu chemicznego i fazowego oraz topografii i chropowatości powierzchni. Zastosowano fluorescencyjną spektroskopię rentgenowską, dyfrakcję rentgenowską czy mikroskopię skanningową lub mikroskopię siła atomowych. Zbadano także twardość oraz adhezję i moduł

Younga. Badania eksperymentalne były podstawą do wyznaczenia parametrów składu elektrolitu w których otrzymano powłoki stopowe Zn-Mo o dobrej jakości, czyli charakteryzujące się metalicznym połyskiem, jednorodnością, gładkością, zwartością i niską chropowatością oraz dobrze przylegające do podkładki. Dodatkowo w swojej pracy Doktorantka zamieściła wyniki pomiarów własności antykorozyjnych uzyskanych powłok stopowych.

Tematyka prezentowanej pracy jest przykładem badań nad aktualnymi problemami stawianymi przed badaczami w dziedzinie inżynierii materiałowej. Odpowiada także aktualnym trendom badań wyznaczanych przez zapotrzebowanie zgłaszane ze strony różnych gałęzi od farmakologii po przemysł spożywczy i producentów AGD.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani Agnieszki Hara jest sporządzona w postaci oprawionego maszynopisu o objętości 156 stron. Napisana jest w języku polskim.

Obszerny wykaz cytowanej literatury obejmujący dotyczącą przedmiotu pracy literaturę od końca XIX wieku aż po dzień dzisiejszy znajduje się na końcu pracy i zawiera 149 pozycji na 11 stronach ujętych w porządku cytowania w tekście. Przedstawiony w pracy wybór literatury gwarantuje rzetelne i wnikliwe spojrzenia na stan wiedzy w zakresie wpływu składu elektrolitu, a w szczególności dodatków powierzchniowo czynnych na jakość powłok osadzanych elektrolitycznie. Spis literatury sporządzony jest poprawnie i nie budzi zastrzeżeń co do aktualności cytowanych prac jak i zakresu tematycznego.

Układ treści rozprawy można uznać za typowy dla tego rodzaju opracowań. Rozprawę Pani Agnieszki Hara rozpoczyna szerokie streszczenie po polsku i po angielsku oraz spis stosowanych skrótów i oznaczeń. Właściwą część pracy rozpoczyna rozdział, w którym Autorka wprowadza czytelnika w tematykę prezentowanego maszynopisu. Następnie przedstawia bardzo obszerny – 47 stronicowy – przegląd zagadnień związanych z fizykochemicznymi właściwościami i budową granicy faz elektroda – elektrolit. Dodatkowo w rozdziale w sposób obszerny dyskutuje wpływ dodatków powierzchniowo czynnych na proces elektroosadzania i zmiany zachodzące na granicy międzyfazowej w układzie elektroda – elektrolit. Stanowi to kompetentny i szeroki przegląd literatury.

Część literaturowa zakończona jest krótkim podsumowaniem oraz omówieniem układu fazowego Zn-Mo. Ta część pracy kończy się postawieniem tezy i celu pracy.

W kolejnych rozdziałach zawartych w części drugiej rozprawy zatytułowanej „Metodyka badań” Autorka opisuje stosowane techniki badawcze i instrumentalne, które

służą do wykonania zaplanowanego programu badawczego. Rozdział ten jest również obszerny i zajmuje 10% objętości pracy.

Trzecia część pracy, zasadniczą, to rozdział pod tytułem "Wyniki badań i dyskusja". W niej Autorka zawarła opis uzyskanych wyników i ich interpretację.

Autorka przedstawia w pracy model opisujący tworzenie się warstewek stopowych w obecności różnego typu związków powierzchniowo czynnych i ich mieszanin. Bardzo wartościowa i interesująca jest dyskusja drogi redukcji kompleksów cynku i molibdenu umożliwiająca indukowane osadzanie stopu z roztworów cytrynianowych. Szczególnie ciekawie na tle pracy wygląda ocena siły wpływu poszczególnych dodatków powierzchniowo czynnych na mikrostrukturę i właściwości uzyskanych powłok stopowych. Autorka również dowiodła w swojej pracy, że dodatki organiczne w elektrolicie wpływają na własności antykorozyjne syntezowanych powłok.

Pracę zamykają zamieszczone na końcu w 18 punktach rozbudowane podsumowanie pokazujące całe spektrum stosowanych technik badawczych ich wyniki i drogę do uzyskania wniosków. Ich treść i liczba dowodzą, że założone w pracy cele badawcze zostały zrealizowane a tezy pracy potwierdzone zarówno ze strony praktycznej jak i teoretycznej. Same wnioski końcowe podane są w sposób syntetyczny na końcu pracy

Recenzowana praca została napisana bardzo ładnym językiem, mimo trudnego tematu. Autorka uniknęła naukowego żargonu, co pozwoliło na łatwe śledzenie toku myśli. Należy podkreślić bardzo wysoką jakość edytorską pracy, jej czytelność i przejrzystość. Z tej strony praca jest bez zarzutów.

Lektura przedstawionej do recenzji pracy nasuwa kilka wątpliwości i pytań.

W rozdziale 4.4 Autorka opisuje układ do osadzania próbek. Wspomina w tekście że próbki poddawała trawieniu i polerowaniu. *Jak długo polerowano próbki i czy oceniano ich stopień wypolerowania, czy mogło to mieć potem wpływ na szacowane rozwinięcie powierzchni podkładki katodowej pokrytej stopem?*

W rozdziale 4.5 Autorka opisuje układ do prowadzenia badań korozyjnych. Z opisu wynika że pH roztworu po stronie kwaśnej ustalano poprzez dodatek kwasu siarkowego. Natomiast same badania prowadzono w roztworach NaCl. *Czy właściwym było wprowadzanie jonu siarczanowego do roztworu? Czy nie lepiej było sporządzić roztwór o pH 2 stosując kwas solny? Jak zdaniem doktorantki wpłynęło to na odporność korozyjną próbki w*

roztworach kwaśnych? Czy można się spodziewać innego zachowania próbki gdy mamy w roztworze tylko jony Cl^- ?

Na końcu rozdziału 5.2 Doktorantka pisze: „Ponadto powłoki otrzymane przy gęstościach prądu -0,5 do -1,6 A/dm² są bardziej homogeniczne i błyszczące podczas gdy warstwy osadzone przy wyższych prądach katodowych są niejednorodne i matowoszare”. *Jak Autorka oceniała niejednorodność, homogeniczność i połysk? Wzrokowo czy instrumentalnie? Jaka jest przyczyna takiego zachowania się osadzanego stopu?*

Ostatnie pytanie pojawiające się po zapoznaniu się z rozprawą doktorską dotyczy analizy składu chemicznego powierzchni opisana w rozdziale 5.3.2. Na samym końcu rozdziału Autorka pisze, że „średnia zawartość molibdenu w tych warstwach to 0,6 % at z odchyleniem standardowym równym 0,5 % at”. *W jaki sposób można wierzyć analizie obciążonej prawie 90 % błędem? Czy to jest rzeczywisty błąd pomiarowy? Dodatkowo, jaka jest jednostka na osi x na rysunku 57?*

Wniosek końcowy

Na podstawie przedstawionych powyżej rozważań uważam, że rozprawa Pani mgr inż. Agnieszki Hara na temat „Rola surfaktantów w procesie indukowanego elektroosadzania warstw Zn-Mo z roztworów cytrynianowych” pod względem tematyki i poziomu naukowego w sposób wyczerpujący spełnia warunki stawiane pracom doktorskim przez Ustawę o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki. Tym samym wnoszę o dopuszczenie pracy do dalszych etapów postępowania i jej publicznej obrony.

Piotr Żabiński

dr hab. Piotr Żabiński, prof. AGH