

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**mgr inż. Moniki Słupskiej**  
**pod tytułem**  
**Elektrolityczne osadzanie warstw Sn-Zn-Cu z kąpeli cytrynianowych**

Jedną z efektywnych metod modyfikowania właściwości wyrobów i dostosowywania ich do wymagań eksploatacyjnych jest nakładanie na ich powierzchnię warstw z innych materiałów. W tym obszarze tematycznym mieści się rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Słupskiej. Przedmiotem badań przedstawionych w opiniowanej rozprawie doktorskiej mgr inż. Moniki Słupskiej jest proces elektrochemicznego osadzania trójskładnikowych warstw w skład których wchodzi metale Sn, Zn i Cu różniące się znacznie potencjałem standardowym. Warstwy powierzchniowe o takim składzie i różnej zawartości poszczególnych składników pełnią różnorodne funkcje w warunkach ich eksploatacji. Proces wytwarzania metodą redukcji elektrochemicznej wieloskładnikowych warstw zawierających cynę, cynk i miedź jest procesem złożonym. Na budowę i właściwości takich warstw ma wpływ zarówno skład wieloskładnikowej kąpeli, jak i parametry procesu osadzania.

Warstwy o składzie Sn, Zn i Cu do zastosowań technicznych wytwarzane są metodą elektrochemiczną z agresywnych i toksycznych wieloskładnikowych kąpeli cyjankowych, alkalicznych oraz chlorkowych, które są szkodliwe dla zdrowia i środowiska. Aktualnie prowadzone są badania nad wyeliminowaniem kąpeli toksycznych w procesie wytwarzania warstw zawierających Sn, Zn i Cu i zastąpienie ich kąpielami cytrynianowymi i cytrynianowo - winianowymi. Realizowane badania w tym zakresie przez różne ośrodki naukowe na świecie, jeszcze nie do końca doprowadziły do rozpoznania i wyjaśnienia wielu zjawisk w tak złożonym procesie. Praca mgr inż. Moniki Słupskiej dotyczy takich aktualnych zagadnień o istotnych wartościach zarówno poznawczych, jak i praktycznych.

Opiniowana praca rozpoczyna się wstępem wprowadzającym w problematykę stanowiącą przedmiot badań, po którym następuje opis aktualnego stanu wiedzy i współczesnych osiągnięć w obszarze obejmującym temat pracy na podstawie 166 pozycji literaturowych. W tej części rozprawy Doktorantka przedstawiła stan wiedzy oraz podstawy teoretyczne procesu elektrochemicznego osadzania warstw metalowych i stopowych z

roztworów wodnych. Opisała zjawiska występujące na granicy faz elektroda-elektrolit, modele elektrycznej warstwy podwójnej oraz zjawiska występujące w roztworze elektrolitu podczas procesu elektrochemicznego osadzania metali. W tej części rozprawy Doktorantka analizuje mechanizmy reakcji elektrochemicznych oraz omawia czynniki decydujące o kinetyce procesu. Przedstawia mechanizmy wzrostu kryształów oraz wpływ rodzaju i gęstości prądu na formującą się strukturę w procesie elektrokryształizacji. Następnie Doktorantka przechodzi do analizy doniesień literaturowych dotyczących procesów elektrochemicznego osadzania warstw dwuskładnikowych i trójskładnikowych zawierające metale Sn, Zn, Cu. Podaje krótki opis dotyczący warstw trójskładnikowych Sn-Zn-Cu wytwarzanych w kąpielach cytrynianowych oraz cytrynianowo-winianowych, który zawiera przykłady składu kąpiele oraz składy fazowe wytworzonych warstw.

Podsumowując przegląd literatury należy podkreślić, że Doktorantka dość szeroko omówiła zagadnienia dotyczące podstaw elektrochemicznego procesu osadzania warstw metalowych. Natomiast zbyt skromnie przedstawiła analizę literatury dotyczącą procesu osadzania elektrochemicznego trójskładnikowych warstw Sn-Zn-Cu w kąpielach cytrynianowych oraz cytrynianowo-winianowych, który stanowi przedmiot badań Doktorantki.

Analiza opublikowanych dotąd wyników badań stanowi merytoryczne wprowadzenie w problematykę badań własnych i wiąże się ściśle z głównymi wątkami podjętego tematu.

Na podstawie analizy stanu wiedzy oraz wyników wstępnych badań własnych Doktorantka sformułowała tezę rozprawy oraz określiła cel badań.

W rozprawie Doktorantka postawiła następującą tezę „istnieje możliwość otrzymania warstw Sn-Zn-Cu metodą elektrolityczną ze stabilnych i trwałych kąpiele cytrynianowych zawierających formy cyny, cynku i miedzi na drugim stopniu utlenienia oraz poprzez zmianę parametrów procesu elektroosadzania możliwe jest otrzymanie warstw o określonych własnościach funkcjonalnych”.

Cel podjętych badań przez Doktorantkę obejmuje następujące zagadnienia:

- analizę trwałości i stabilności kąpiele cytrynianowych do wytwarzania warstw Sn-Zn-Cu,
- określenie mechanizmu i kinetyki procesu elektroosadzania warstw Sn-Zn-Cu,
- otrzymywanie warstw Sn-Zn-Cu z kąpiele cytrynianowych o możliwie szerokim zakresie składów chemicznych,
- otrzymanie warstw o określonych własnościach funkcjonalnych poprzez zmianę parametrów procesu elektroosadzania.

Następna część pracy zatytułowana „Metodyka” obejmuje omówienie zastosowanych technik badawczych i aparatury do badań: składu chemicznego, składu fazowego, tekstury, morfologii i topografii powierzchni, właściwości mechanicznych, adhezji oraz procesów elektrochemicznych w zrealizowanych badaniach w ramach rozprawy doktorskiej.

Zastosowane metody umożliwiły Doktorantce realizację badań, które obejmują:

- analizę termodynamicznych opisów wieloskładnikowych kąpeli cytrynianowych,
- weryfikację technikami spektrofotometrycznymi stabilności kąpeli cytrynianowych,
- badanie kinetyki i mechanizmu elektrochemicznego procesu osadzania warstw Sn-Zn-Cu,
- badanie wpływu składu kąpeli, rodzaju prądu oraz parametrów proces na elektroosadzanie i budowę warstw Sn-Zn-Cu,
- charakterystykę struktury oraz morfologii i topografii powierzchni wytworzonych warstw,
- badania wybranych właściwości mechanicznych oraz połączenia wytworzonych warstwy Sn-Zn-Cu z materiałem podłoża,
- badania właściwości korozyjnych wytworzonych warstw o różnym składzie i w procesach o różnych parametrach.

Wyniki przeprowadzonych badań ilustrujące stabilność kąpeli, opisujące mechanizm i kinetykę elektrochemicznego osadzania warstw Sn-Zn-Cu, budowę i wybrane właściwości wytworzonych elektrochemicznie warstw Sn-Zn-Cu zostały opisane za pomocą odpowiednich zależności oraz przedstawione w postaci wykresów oraz obrazów dokumentujących strukturę wytworzonych warstw.

W oparciu o analizę termodynamicznych opisów wieloskładnikowych kąpeli cytrynianowych oraz weryfikację ich stabilności technikami spektrofotometrycznymi Doktorantka wyznaczyła optymalne składy kąpeli do wytwarzania warstw Sn-Zn-Cu.

Na podstawie badań voltamperometrycznych Doktorantka zaproponowała mechanizmy procesów współosadzania Sn, Zn i Cu z wieloskładnikowych kąpeli cytrynianowych. Przedstawiła charakterystykę kinetyki procesu elektroosadzania warstw Sn-Zn-Cu oraz wpływ składu kąpeli, rodzaju stosowanego prądu na przebieg procesu osadzania oraz skład chemiczny i strukturę wytwarzanych warstwy.

Dokonana przez Doktorantkę charakterystyka wytworzonych elektrochemicznie warstw w różnych kąpielach i przy różnych parametrach procesu osadzania obejmuje badania morfologii i topografii powierzchni, składu chemicznego, fazowego, stekstrowania materiału warstw, połączenia warstwy z podłożem oraz wybrane właściwości warstw, takie jak twardość identacyjna, moduł Younga i odporność korozyjna.

W trakcie lektury rozprawy nasuwają się następujące drobne uwagi:

- w rozprawie Doktorantka stosuje następujące określenia: kąpiel elektrolityczna, powłoka elektrolityczna, metoda elektrolityczna. Nasuwa się tu pytanie: co Doktorantka rozumie pod pojęciem elektrolityczny?
- tytuł „Metodyka” powinno być „Metodyka badań”, a „Wynik i dyskusja” to „Wyniki badań i dyskusja”
- tytuł tabeli powinien być umieszczony nad tabelą,
- zwyczajowo cytowane pozycje literaturowe podawane są w nawiasach kwadratowych [ ] a nie w okrągłych ( ),
- w pozycji literaturowej 151 podany jest niepełny tytuł.

W podsumowaniu należy podkreślić, że Doktorantka zrealizowała podjęte zadanie badawcze o dużej aktualności poznawczej i znaczeniu praktycznym oraz wykazała się umiejętnością rozwiązywania problemów naukowych. Wyniki badań zrealizowanych przez Doktorantkę zostały opublikowane w postaci 4 artykułów oraz były prezentowane na 7 konferencjach.

Stwierdzam niniejszym, że rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Słupskiej pod tytułem „Elektrolityczne osadzanie warstw Sn-Zn-Cu z kąpeli cytrynianowych” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim ustalone w obowiązujących przepisach i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

*Tuska*