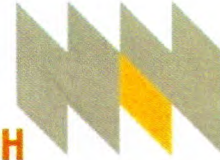




Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie

**WYDZIAŁ METALI NIEŻELAZNYCH**



dr hab. Piotr Żabiński, prof. AGH  
Wydział Metali Nieżelaznych  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 1-02-2017

**Recenzja pracy doktorskiej**  
**Pani mgr inż. Moniki Słupskiej na temat**  
**„Elektrolityczne otrzymywanie warstw Sn-Zn-Cu**  
**z kąpeli cytrynianowych”.**

Przedstawiona do recenzji praca jest uwieńczeniem kilkuletnich prac nad poszukiwaniem stabilnych elektrolitów z których w jednostadialnym procesie można byłoby otrzymywać warstwy z układu Cu-Sn-Zn o zróżnicowanym składzie. Jako elektrolit proponuje się przyjazne dla środowiska i dla człowieka kąpiele na bazie cytrynianów. Praca w podstawach dotyczy aktualnego ze względów aplikacyjnych zagadnienia zamiany dotychczas stosowanych powszechnie chromianowanych warstewek cynkowych nowym stopem.

Cynk jest obecnie najczęściej stosowaną powłoką ochronną mającą za zadanie zabezpieczać antykorozyjnie elementy stalowe. Nakłada się go zarówno metodą ogniową jak i elektrolitycznie. Dodatkowy wzrost własności antykorozyjnych powłok cynkowych nakładanych galwanicznie uzyskuje się poprzez zastosowanie warstewek konwersyjnych zawierających jony chromu (VI). Z uwagi na kancerogenne i toksyczne działanie chromu Unijne dyrektywy wymuszają odejście od stosowania tego typu powłok i eliminację procesów związanych z nakładaniem powłok konwersyjnych na bazie chromu (VI). Z drugiej strony atrakcyjne wizualnie i stosunkowo tanie powłoki niklowe wywołują alergię u coraz większej grupy ludzi. Stąd zaczyna się również odchodzić od tego typu powłok i poszukuje się ich

zamienników które wykazywałyby taki sam dekoracyjny srebrno-szary kolor i pełniły również rolę jako warstewki zapobiegające korozji.

Głównym problemem wskazanym przez Autorkę jest opracowanie odpowiednich kąpiele zawierających jony metali wchodzących w skład powłoki które umożliwiłyby uzyskanie w trakcie jednego procesu galwanicznego stop o zaprojektowanym wcześniej składzie a co za tym idzie i właściwościach. Przede wszystkim takie kąpiele elektrolityczne powinny charakteryzować się brakiem toksyczności, niską ceną oraz, co jest bardzo istotne trwałością i stabilnością składu.

Autorka w swojej rozprawie doktorskiej zaproponowała utworzenie nietoksycznych kąpiele na bazie kompleksów cytrynianowych cyny, cynku i miedzi na drugim stopniu utlenienia. Kąpiele te, o odpowiednim składzie, są niewrażliwe na niewielkie zmiany stężeń składników oraz nie obserwuje się strącania się osadów. Drugim istotnym czynnikiem tego typu roztworów jest to że mimo związania w kompleksy jony metali są elektroaktywne redukują się na powierzchni elektrody. Prowadzenie elektrolizy z takiej kąpiele umożliwiłoby otrzymanie stopu o dobrych własnościach antykorozyjnych, porównywalnych do warstewek chromianowych na cynku oraz uzyskany stop miałby walory dekoracyjne (biały brąz zbliżone do warstewek niklu lub srebra ale nie wykazujących własności alergizujących).

Tematyka związana z wytwarzaniem stopów zawierających w swoim składzie obok cynku również miedź i cynę jest interesująca z wielu względów. Potencjalne zastosowanie tego typu stopów począwszy od substytutów lutowi ołowiu aż po półprodukty w syntezie kesterytów jest dowodem, że tematyka prezentowanej pracy wpisuje się znakomicie w bieżącą problematykę badań nad stopami osadzonymi elektrolitycznie. Odpowiada również aktualnym kierunkom zainteresowań pochodzącym z przemysłu dotyczącym nowych powłok antykorozyjnych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani Moniki Słupskiej jest w układzie typowym dla tego typu prac. Sporządzona została w postaci oprawionego maszynopisu o objętości 137 stron. Zawiera 65 rysunków oraz 8 tabel. Wykaz cytowanej literatury znajduje się na końcu pracy i zawiera 166 pozycji. Obszerny wybór literatury gwarantuje rzetelne i wnikliwe spojrzenia na stan wiedzy w zakresie współosadzania stopów i badania ich właściwości. Zakres literatury pokrywa ostatnie 50 lat i wydaje się być wyczerpującym zestawieniem prac dotyczących temat rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Moniki Słupskiej.

Układ treści pracy, jak wspomniano wcześniej, jest typowy dla tego typu opracowań. Pracę rozpoczyna dwustronicowy wstęp. Następnie Autorka przedstawia przegląd literatury

który stanowi około połowę rozprawy. W kolejnym rozdziale Pani Monika Słupska formułuje tezy i cel pracy. Potem opisuje szczegółowo procedury badawcze oraz metodykę badań poczynając od stosowanych modeli termodynamicznych a skończywszy na metodycy wyznaczenia własności korozyjnych. Rozdział 5 zawiera wyniki badań i ich dyskusję. Stanowi on prawie 50 % tekstu pracy. Prace kończy podsumowanie oraz syntetyczne wnioski końcowe.

W przeglądzie literatury Autorka szeroko omawia zagadnienia związane z otrzymywaniem warstw metali i stopów z roztworów wodnych. W szczególności opisuje zjawiska na granicy elektroda elektrolit i omawia mechanizm i kinetykę reakcji elektrochemicznych. Następnie omawia klasyfikacje elektrochemicznego otrzymywania powłok według Brennera i z uwzględnieniem diagramu Winanda. Poświęca również jeden podrozdział metodzie osadzania stopów i metali prądami pulsacyjnymi.

W kolejnych podrozdziałach Pani Monika Słupska poświęca uwagę elektrolitycznemu osadzaniu stopów dwuskładnikowych cynku z miedzią, cyny z miedzią i stopu cyny z cynkiem. Przedstawione zostały zaczerpnięte z literatury warunki osadzania stopów z różnych elektrolitów i przy różnych warunkach prądowo – temperaturowych. Część literaturową pracy wieńczy rozdział omawiający poprzednie badania nad otrzymywaniem warstewek stopu Sn-Zn-Cu. Wydaje się jednak, że w podrozdziale poświęconym zależności nadpotencjał – prąd w części dotyczącej spadku omowego wskazane byłoby szersze omówienie metod kompensacji spadku omowego a nie tylko wspomnienie o takiej funkcji w potencjostacie. *Proszę Autorkę o szersze odniesienie się do tego tematu posilkując się funkcjami kompensacyjnymi w dostępnych jej potencjostatach.* Autorka powinna też być wierna przyjętemu sposobowi zapisu czasów  $T_{wł}$  i  $T_{wył}$  np. na stronie 39.

Przeгляд literatury i wstępne badania własne Autorki pozwoliły na sformułowanie jasno postawionych tezy pracy i celów, które są planowane do osiągnięcia w trakcie realizacji programu badań.

Rozdział 4 pracy zawiera opis procedur pomiarowych i metodyki badań. Proszę zwrócić uwagę, że do pomiarów spektrofotometrycznych nie użyto kuwet kwarcowych o grubości 10 mm. Tyle wynosiła grubość warstwy cieczy w kuwecie. Sama kuweta ma grubość 14 mm.

Rozdział 5 pracy zawiera wyniki badań i ich dyskusję. Lektura podrozdziału dotyczącego badań stabilności kąpeli metodą spektrofotometryczną prowadzi do powstania niedosytu informacji. *Czy elektrolit rozcieńczano przed pomiarem? Co stosowano jako*

*roztwór porównawczy/odniesienia? Czystą wodę czy roztwór cytrynianu? Szkoda że Autorka nie zdecydowała się na zamieszczenie fotografii roztworów tuż po ich sporządzeniu i po stwierdzeniu niestabilności elektrolitu. O ile odbarwienie i pojawienie się czerwonego zabarwienia jest widoczne na widmach o tyle z punktu widzenia spektrofotometrii roztwory od 4B do 7B nie wykazują zmian świadczących o ich degradacji. Rozstrzygnęło by tu zamieszczenie zdjęć na których uwidoczniono by biały powstający osad dla kąpielii 5B i 7B Czy za biały osad nie jest odpowiedzialna hydroliza soli cynowych?*

Kolejne rozdziały prowadzą czytelnika przez omówienie krzywych voltamperometrycznych oraz badania wpływu stężenia cytrynianu sodu i pH roztworu na uzyskane stopy trójskładnikowe. Kolejny rozdział opisuje charakterystykę wybranych własności stopów. Brakiem, który na pewno ubogaciłby treść pracy jest nie zamieszczenie zdjęć makroskopowych uzyskanych warstw stopowych. Na pewno jest czym się pochwalić. Byłby to też dowód na uzyskanie naprawdę interesujących z punktu widzenia aplikacyjnego powłok.

Spośród wyników eksperymentalnych pokazanych w rozdziale 5.3.1.1 najczęściej pytań pojawia się przy rysunku 39. *Brak jest składu chemicznego warstwy otrzymanej metodą stałoprądową – nie ma go na rysunku 39, jest na rysunku 40. Sumowanie zawartość składników stopu na rysunku 39 prowadzi do spostrzeżenia, że przy 1 Hz suma składników stopu wynosi 99,5%. Natomiast przy 50 Hz suma to 100,1%. Proszę o komentarz.*

Kolejny podrozdział opisuje topografię stopów i ich chropowatość przy różnym stopniu wypełnienia pulsu. Niestety, ale rysunek 43 nie podaje chropowatości powierzchni, a jedynie pokazuje topografię powierzchni. Chropowatość jest pochodną analizy obrazu topografii.

Znajdujący się w tym podrozdziale na końcu rysunek 44 jest bardzo interesujący pokazuje ogrom postępu w uzyskiwaniu stopów trójskładnikowych o projektowanym składzie. Szkoda, że Autorka nie zdecydowała się na szersze jego omówienie i większe wyeksponowanie.

Kolejne rozdziały opisują mikrostrukturę i topografię wybranych warstw Sn-Zn-Cu. Dlaczego w tabeli 5 skład stopu jest podawany „około”. Chyba metoda analizy składu pozwala analizować skład z większą dokładnością? Kolejne rozdziały pracy to analiza tekstury, adhezji i własności mechanicznych wybranych stopów trójskładnikowych cynowo-cynkowo-miedziowych.

Ostatnią część pracy poświęca Autorka badaniom korozyjnym. Badania zawarte w tej części są wyczerpujące i kompleksowe. Obejmują badania zanurzeniowe w 5% roztworze NaCl oraz badania impedancyjne. Bardzo ciekawa jest analiza obrazu zmiany potencjałów obwodu otwartego pokazana na rysunku 58 i szczegółowo potem omówiona. Jedyne pytanie które można zadać to czy próbki były jednorodne na całej powierzchni i czy były o tej samej grubości warstewki stopu.

Pracę kończy zawarte na kilku stronach podsumowanie. Stanowi ono jakby streszczenie pracy. Natomiast wnioski końcowe zawarte są w ostatnim, 7 rozdziale pracy jest to syntetyczne zakończenie rozprawy.

Wnioski przedstawione w rozdziale 7 wyczerpują interpretację wyników podjętych opisanych w pracy badań. Sformułowane tezy pracy zostały w pełni potwierdzone uzyskanymi danymi pomiarowymi wnikliwie zinterpretowanymi przez Doktorantkę. Postawione na początku cele pracy zostały w pełni osiągnięte.

Spośród zauważonych błędów w trakcie czytania pracy są:

- przyjmuje się że podpisy umieszcza się nad tabelami.
- Tabela 4 podpis kursywą

**Proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się w trakcie obrony jedynie do pytań zaznaczonych w tekście kursywą.**

### **Wniosek końcowy**

Na podstawie przedstawionych powyżej rozważań uważam, że rozprawa Pani mgr inż. Moniki Słupskiej pt.: „Elektrolityczne otrzymywanie warstw Sn-Zn-Cu z kąpiel cytrynianowych” zarówno pod względem tematyki jak 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.



dr hab. Piotr Żabiński, prof. AGH