

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Honoraty Kazimierczak
pod tytułem

Elektroosadzanie warstw Zn-Mo z wodnych roztworów cytrynianowych
„Electrodeposition of Zn-Mo layers from aqueous citrate solutions”

Trwałość i niezawodność działania konstrukcji oraz części maszyn i urządzeń podczas eksploatacji są w ścisłej korelacji z sukcesywnie postępującymi procesami ich zniszczeń korozyjnych oraz zużycia mechanicznego, które zachodzą w obszarach przypowierzchniowych materiału. Efektywnym sposobem ograniczania tego typu zniszczeń jest nakładanie na ich powierzchnię warstwy z innego odpowiedniego materiału. Poprzez właściwy dobór materiału takiej warstwy powierzchniowej można, oprócz korzystnych właściwości mechanicznych i tribologicznych, zapewniać wyrobom w warunkach ich eksploatacji dobre zabezpieczenie przed korozją. Nanoszenie warstw cynku na powierzchnię konstrukcji i wyrobów stalowych w celu ich zabezpieczenia przed korozją jest praktyką stosowaną aktualnie na dużą skalę. Warstwy cynkowe można wytwarzać różnymi metodami. Metoda elektrochemiczna, obok metod chemicznej, zanurzeniowej i natryskiwania cieplnego, stanowi jeden z głównych sposobów wytwarzania powierzchniowych warstw cynkowych przeznaczonych do eksploatacji w środowiskach naturalnych. Właściwości powierzchniowych warstw cynkowych, stosowanych w wielu specyficznych środowiskach o dużej agresywności korozyjnej oraz znacznych narażeniach mechanicznych, często nie są zadowalające. Wymusza to poszukiwanie możliwości modyfikowania takich warstw zmierzające do poprawy ich właściwości użytkowych.

W obszarze tej ważnej i aktualnej tematyki badawczej osadzona jest rozprawa doktorska mgr inż. Honoraty Kazimierczak.

Przedmiotem badań recenzowanej rozprawy doktorskiej są warstwy powierzchniowe ze stopu Zn–Mo wytwarzane metodą elektrochemiczną w wodnych roztworach cytrynianowych, jako alternatywa dla warstw cynkowych chromianowanych.

Recenzowana rozprawa składa się z dwóch zasadniczych części, a mianowicie: przeglądu literatury, po którym Doktorantka sformułowała tezę i cel pracy oraz części doświadczalnej, zakończonej podsumowaniem i wnioskami.

Pierwsza część rozprawy, oparta na 173 pozycjach literaturowych, zawiera analizę stanu przedmiotowego zagadnienia. W tej części rozprawy Doktorantka przedstawiła charakterystykę aktualnego stanu wiedzy i współczesnych osiągnięć w zakresie powierzchniowych warstw cynkowych i stopowych wytwarzanych elektrochemicznie. Na podstawie literatury Doktorantka omówiła ochronę stali przed korozją powłokami cynkowymi oraz cynkowymi z dodatkami stopowymi w postaci innych metali. Przedstawiła również podstawy procesu elektrochemicznego osadzania cynku, molibdenu oraz stopu Zn-Mo z wodnych roztworów.

Zakres zagadnień stanowiących przedmiot analizy literaturowej jest właściwie dostosowany do przyjętych celów badań własnych. Analiza literaturowa stanowi uzasadnienie wyboru przedmiotu podjętych badań. Przedstawiony stan wiedzy w części literaturowej stanowi dobrą podstawę teoretyczną do realizacji podjętego tematu.

Po części literaturowej Doktorantka sformułowała tezę i cel pracy. Na podstawie analizy doniesień literaturowych oraz badań własnych mgr inż. Honorata Kazimierczak sformułowała tezę, że z wodnych roztworów cytrynianowych możliwe jest osadzanie dwuskładnikowych powłok stopowych Zn-Mo charakteryzujących się dużą odpornością korozyjną. Potwierdzenie słuszności przyjętej tezy wymagało podjęcia przez Doktorantkę badań, których celem był opis mechanizmu elektrochemicznego osadzania molibdenu z cynkiem z wodnych roztworów elektrolitów cytrynianowych oraz określenie optymalnych parametrów tak osadzanego stopu Zn-Mo dla ochrony stali przed korozją. Postawione cele badawcze są ważne zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia.

Część doświadczalna pracy obejmuje omówienie technik badawczych stosowanych w realizacji pracy oraz wyniki zrealizowanych badań i ich analizę.

Zakres badań zrealizowanych przez Doktorantkę jest bardzo szeroki i obejmuje badania wpływu wielu czynników na budowę i wybrane właściwości osadzonych warstw powierzchniowych Zn-Mo, takich jak:

- analizę stabilności cytrynianowych roztworów elektrolitów do elektrochemicznego osadzania stopów Zn-Mo,
- badania kinetyki i mechanizmu elektrochemicznego procesu osadzania stopu Zn-Mo z roztworów cytrynianowych,

- wytworzenie metodą elektrochemiczną warstw Zn-Mo w roztworach elektrolitów o różnym składzie i różnych parametrach procesu osadzania,
- charakterystykę budowy wytworzonych warstw ze stopu Zn-Mo,
- badania mechaniczne wytworzonych warstw Zn-Mo,
- badania korozyjne warstw Zn-Mo.

Do realizacji swoich badań Doktorantka zastosowała zestaw nowoczesnych technik badawczych, takich jak: elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM), rentgenowska spektrometria (EDS), dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektrometria rentgenofluorescencyjna (XRF), mikroskopia sił atomowych (AFM), elektrochemiczne metody potencjodynamicznej polaryzacji.

Na podstawie termodynamicznej analizy kąpeli cytrynianowych Doktorantka wyznaczyła przedziały stabilności roztworów elektrolitów do osadzania warstw ze stopu Zn-Mo. W wyniku zrealizowanych badań ustaliła optymalne składy roztworów elektrolitów oraz parametry elektrochemicznego procesu osadzania warstw Zn-Mo. Określiła współzależność pomiędzy rodzajem materiału podłoża, składem roztworu elektrolitu i stężeniem poszczególnych składników oraz parametrami procesu elektrochemicznego osadzania a składem chemicznym i fazowym, morfologią powierzchni i strukturą oraz twardością i odpornością korozyjną wytworzonych warstw ze stopu Zn-Mo.

Wyniki przeprowadzonych badań odzwierciedlające przebieg procesów elektrochemicznego osadzania warstw Zn-Mo oraz różnice w ich budowie, składzie chemicznym i właściwościach zostały przedstawione w postaci charakterystyk napięciowo-prądowych, odpowiednich tablic oraz wykresów i dokumentacji obrazów struktury.

Obydwe części pracy stanowią spójne ujęcie zagadnienia kształtowania budowy i właściwości dwuskładnikowych warstw powierzchniowych ze stopu Zn-Mo wytworzonych metodą elektrochemiczną w wieloskładnikowych roztworach elektrolitów.

Uzyskane przez Doktorantkę wyniki badań poszerzają znacznie wiedzę na temat procesów wytwarzania warstw powierzchniowych ze stopu Zn-Mo metodą elektrochemiczną w roztworach cytrynianowych oraz ich zdolności do ochrony przed korozją stali. Zrealizowane badania pozwoliły Doktorantce osiągnąć zakładany cel i potwierdziły sformułowaną tezę. Wyniki badań zostały opublikowane w postaci artykułów w recenzowanych czasopismach naukowych oraz prezentowane na konferencjach zarówno krajowych, jak i międzynarodowych. Na podkreślenie zasługuje duży dorobek publikacyjny Doktorantki, na który składa się współautorstwo 9 artykułów opublikowanych w

recenzowanych czasopismach naukowych oraz 17 referatów zamieszczonych w materiałach konferencyjnych.

W ocenie prezentowanych w rozprawie wyników badań oraz ich analiz nasuwają się następujące wątpliwości i uwagi dyskusyjne:

1. Procesy były realizowane w stałej objętości roztworu elektrolitu. W takich warunkach, w funkcji czasu trwania procesu, następuje zmniejszanie się stężenia jonów cynku i molibdenu w roztworze elektrolitu. Stąd nasuwa się pytanie: jaki to ma wpływ na rozkład stężenia Zn i Mo na grubości warstwy?
2. Wielkość ładunku jaki przepływnie w czasie trwania procesu elektroosadzania decyduje o ilości osadzonego materiału. Natomiast czas, w jakim ten ładunek przepływnie, (wyrażony poprzez gęstość prądu) ma wpływ na strukturę osadzanego materiału. Rozważania w tym zakresie nie uwzględniają gęstości prądu.
3. W pracy nie przedstawiono budowy warstw w ich objętości. Przekrój jednej warstwy przedstawiony na rys.30 nie ukazuje budowy wewnętrznej materiału warstwy.
4. Na przebieg procesów korozyjnych, oprócz składu chemicznego i fazowego materiału oraz rodzaju środowiska korozyjnego, ma również wpływ stopień rozwinięcia powierzchni. Przy porównywaniu wyników nie analizowano wpływu takiego czynnika.
5. Zastrzeżenia budzi wniosek 9. Skoro w pracy nie przedstawiono wyników badań stanowiących podstawę do sformułowania takiego wniosku, to nie należało takiego wniosku umieszczać w pracy.
6. Na rys. 44 brak jest markera informującego o powiększeniu obrazu.

Przedstawione uwagi nie podważają znaczenia merytorycznego zrealizowanych badań i pozytywnej oceny ich realizacji. Podsumowując oceniam, że Doktorantka zrealizowała podjęte zadanie badawcze o dużej aktualności poznawczej i praktycznym znaczeniu oraz wykazała się umiejętnością rozwiązywania problemów naukowych.

Stwierdzam niniejszym, że rozprawa doktorska mgr inż. Honoraty Kazimierczak pod tytułem „Elektroosadzanie warstw Zn-Mo z wodnych roztworów cytrynianowych” (Electrodeposition of Zn-Mo layers from aqueous citrate solutions) 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. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

