

Gliwice, 10.04.2019 r.

**Recenzja**  
**pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Marka Nowaka**  
**pt.**

***Wpływ wybranych związków organicznych w kąpeli galwanicznej na strukturę i właściwości kompozytowych powłok niklowych umacnianych cząstkami węgla krzemu***

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Marka Nowaka pt. „*Wpływ wybranych związków organicznych w kąpeli na strukturę i właściwości kompozytowych powłok niklowych umacnianych cząstkami węgla krzemu*” została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod kierownictwem prof. dr. hab. inż. Jarosława Mizery. Praca ta łączy ze sobą zagadnienia elektrochemii stosowanej z inżynierią materiałową, co klasyfikuje ją jako interdyscyplinarną.

Przedmiotem badań Doktoranta są niklowe powłoki kompozytowe, w których fazę rozproszoną stanowi węgiel krzemu, zarówno w formie nano- jak i mikrometrycznej. Zmiana właściwości użytkowych wielu tworzyw poprzez modyfikację ich powierzchni jest znana od wielu lat. W przypadku metali, lecz nie tylko, standardowo na ich powierzchni wytwarza się elektrochemicznie powłoki z innego metalu/i, co prowadzi do prozaicznej zmiany ich wyglądu (np. powłoki dekoracyjne), lecz co ważniejsze do poprawy właściwości korozyjnych i mechanicznych. Pomimo tego, iż tematyka jest powszechnie znana, ciągle prowadzi się badania, których celem jest dalsza poprawa właściwości użytkowych powłok elektrochemicznych. Możliwe jest to poprzez zabudowanie, w trakcie elektroosadzania, w powłokę metalową cząstek stałych. Taka modyfikacja procesu prowadzi do uzyskania powłok kompozytowych, których właściwości zależą zarówno od osnowy jak i fazy rozproszonej. Bardzo często uzyskuje się materiał o właściwościach przekraczających oczekiwania, w szczególności, gdy faza rozproszona jest w rozmiarze nano. Jednakże wytworzenie powtarzalnych powłok o zadowalającej jakości nie jest w tym przypadku prostym zadaniem. Prowadząc proces w zawiesinach należy zadbać aby nie dochodziło do wielu niekorzystnych zjawisk, w tym aglomeracji, praktycznie uniemożliwiających osadzanie powłok. W tym celu konieczne jest

stosowanie dodatków do kąpeli galwanicznych pozwalających na stabilizację zawiesiny, np. w postaci związków organicznych.

Oceniana rozprawa doktorska ma klasyczny układ. Doktorant wprowadza czytelnika w pracę krótkim wstępem, następnie opisuje genezę pracy i dokonuje przeglądu literaturowego. W kolejnym kroku formułuje tezę oraz cel pracy. Następnie przedstawia część doświadczalną, w której opisuje metodykę badawczą, i w kolejnym kroku wyniki badań i ich dyskusję. Rozprawę kończy wnioskami.

Jako cel pracy postawił sobie określenie wpływu wybranych związków organicznych, zastosowanych w formie dodatków do kąpeli galwanicznej, na właściwości użytkowe wytwarzanych powłok kompozytowych, umacnianych cząstkami SiC. Doktorant postawił tezę, iż poprzez odpowiedni dobór związków organicznych do kąpeli galwanicznej możliwe jest sterowanie wartością potencjału elektrokinetycznego w taki sposób, aby uzyskać kompozytowe powłoki niklowe z cząstkami SiC o podwyższonych właściwościach użytkowych.

Część literaturowa pracy jest typowa. W pierwszej kolejności Doktorant zapoznaje czytelnika z rodzajami cząstek ceramicznych, a także związków organicznych stosowanych w procesie elektrochemicznego wytwarzania powłok metalowych. Następnie opisuje wpływ potencjału zeta na stabilność kąpeli galwanicznych. W kolejnym kroku dokonuje analizy wpływu różnych parametrów procesu (stężenie cząstek ceramicznych, skład elektrolitu, wielkość i rodzaj cząstek ceramicznych, gęstość prądu, etc.) na zawartość cząstek ceramicznych w stworzonym kompozycie. I w zasadzie na tym kończy się część literaturowa, która poprzedzona jest genezą pracy. Niestety z przedstawionych opisów trudno wnioskować o motywacji Doktoranta do przeprowadzenia badań. Brakuje też informacji o wpływie poszczególnych parametrów procesu na właściwości użytkowe powłok wzmacnianych cząstkami ceramicznymi (właściwości mechaniczne, korozyjne, etc.).

Część doświadczalna została opisana w czterech podrozdziałach: Materiały, Metodyka badań, Wstępna obróbka powierzchniowa, Elektrolit. Opis części eksperymentalnej jest jasny i przejrzysty. Opisany został zarówno sposób prowadzenia procesu elektrochemicznego, jak i metody analizy wytwarzanych warstw. Doktorant scharakteryzował stosowane cząstki ceramiczne – SiC, a także pozostałe materiały. Do charakterystyki użył mikroskopii świetlnej i elektronowej – SEM, TEM. Opisał badania służące określeniu podstawowych właściwości użytkowych powłok – chropowatości, grubości, przyczepności i odporności na zużycie, a także odporności na korozję. Następnie opisał sposób wstępnego przygotowania powierzchni i elektrolit służący do elektroosadzania kompozytów. W mojej ocenie zaproponowana charakterystyka materiału jest bardzo szeroka, a Doktorant wykazał umiejętność poruszania się pośród różnych metod badawczych.

Rozdział „Wyniki badań” rozpoczyna się od przedstawienia zależności potencjału elektrokinetycznego od pH i rodzaju roztworu modelowego, a także kąpeli Watts’a z dodatkami różnych związków organicznych. Następnie została scharakteryzowana podwarstwa cynkowa, i w kolejnym kroku przedstawione wyniki badań powłok kompozytowych. Doktorant wytworzył dwa zestawy powłok, w których fazą rozproszoną był SiC w rozmiarze nano- lub mikrometrycznym. W każdym zestawie stosował dodatek LSA lub LSA z czterema innymi związkami organicznymi. Zestawy te zostały poddane badaniom opisanym w części

metodycznej. Po przedstawieniu wyników badań następuje ich dyskusja, która w gruncie rzeczy jest podsumowaniem. Pracę kończą wnioski.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym. Doktorant opanował szereg technik badawczych i analitycznych, począwszy od wytwarzania warstw i ich charakterystyki, aż po wykonanie badań korozyjnych. Realizacja założonego programu badań z pewnością wymagała zaangażowania i wkładu pracy Doktoranta.

Rozprawa została napisana w logiczny sposób, a jej szata edytorska jest przejrzysta. Czytając pracę odnosi się jednak wrażenie, że nie przyświeca jej głębszy cel. Jako recenzent i potencjalny odbiorca wyników oczekiwałbym od tego opracowania naukowego jasnego sformułowania problemu, który Doktorant zamierzał rozwiązać, porównania wyników z innymi opublikowanymi pracami, a przede wszystkim wskazania na osiągnięcie zadowalających wyników. Większość wyników nie różni się statystycznie między sobą, co jest wytłumaczalne, natomiast właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów są dużo lepsze niż konwencjonalnych powłok Ni, co powinno być zdecydowanie podkreślone.

Jak w każdej rozprawie doktorskiej, i w tej znalazły się pewne niejasności i niedomówienia, które Doktorant powinien wyjaśnić:

1. kolejność cytowania literatury powinna być zgodna z kolejnością pojawiania się jej w tekście, chyba, że nazwiska w spisie literatury są ułożone alfabetycznie,
2. str. 12.: w jaki sposób kąpiele niklowe mogą być zamiennikiem powłok chromowych?
3. str. 12.: sposób otrzymywania powłok chromowych powinien być doprecyzowany, ponieważ obecnie na rynku i w przemyśle dostępne są kąpiele galwaniczne oparte o związki chromu(III),
4. str. 12. i dalej: stwierdzenie zawartość procentowa jest bardzo nieprecyzyjne jeśli nie podaje się czego tenże procent dotyczy (masowy, molowy, objętościowy),
5. str. 14 i dalej: cząstki ceramiczne nie ulegają elektroosadzaniu. Mogą one ulegać osadzaniu elektroforetycznemu, współosadzaniu w trakcie wytwarzania powłoki metalowej,
6. str. 15: nie jest prawdą, że krzemki nie reagują w roztworach kwasów i zasad,
7. str. 20: nie jest zrozumiały opis działania dodatków wyblyszczających do kąpeli galwanicznych. Czy one faktycznie wbudowują się w powłokę obniżając lokalnie potencjał? Czy też np. adsorbują się na powierzchni wierzchołków, tym samym blokując miejsca aktywne, co sprzyja elektrokryształizacji metalu we wgłębieniach? Swoją drogą jeśli na wzniesieniach potencjał byłby niższy od potencjału elektroosadzania metalu to właśnie te miejsca byłby preferowane i właśnie na nich szybciej dochodziłoby do elektrokryształizacji,
8. str. 20: czym jest zjawisko pittingu?
9. str. 27: stwierdzenie „liczba wbudowanego (...) nie wzrosła powyżej (...) stężenia środka powierzchniowo czynnego” jest nieprecyzyjne,
10. str. 32: powinno być  $Ni^{2+}$  zamiast  $Ni^+$ ,
11. str. 34: nie rozumiem jak na podstawie badań mikroskopowych stwierdzono, że proszki mają tendencję do aglomeracji. Czy faktycznie z użyciem dezintegratora ultradźwiękowego rozdrabniano proszki ceramiczne w kąpielach galwanicznych, czy może rozbijano aglomeraty?
12. str. 40: do badań nie użyto stałej liczby cząstek oraz substancji organicznych, lecz ich stałe stężenie w kąpeli,

13. str. 41: czy faktycznie można określić udział objętościowy cząstek stałych w powłokach kompozytowych na podstawie analizy obrazów wykonanej tylko z jednego zdjęcia dla danej próbki? Może lepiej byłoby roztworzyć powłokę niklową i wtedy określić udział cząstek?
  14. str. 44: czy badania korozyjne wykonywano w kilku różnych atmosferach, czy tylko w CASS?
  15. str. 45: na jakiej podstawie dobrano zakres potencjału od -0,5 do 0,5? Na podstawie ekstrapolacji krzywych Tafela można co najwyżej wyznaczyć potencjał korozyjny i gęstość prądu korozyjnego, a nie obliczyć. Opis badań korozyjnych jest bardzo skromny – jaką stosowano elektrodę odniesienia, przeciwelektrodę, czy elektrolit odtleniano?
  16. str. 47: proces niklowania prowadzono w zawiesinie cząstek o stężeniu 20 g/l, natomiast potencjał zeta określano dla stężenia 0,2 g/l. Czy stężenia nie powinny być takie same?
  17. str. 47: dlaczego czas osadzania powłok do badań odporności na ścieranie był o połowę krótszy niż w przypadku pozostałych próbek?
  18. str. 49: w tabeli 13 nie podano wartości potencjału zeta, choć jej tytuł na to wskazuje,
  19. str. 53: co oznacza stwierdzenie „umiarkowana dyspersja”?
  20. str. 54/55: czy Doktorant mógłby się pokusić o opis morfologii powierzchni podwarstwy cynku? Czym są wydzielenia na jej powierzchni?
  21. str. 58: czy „guzowate” narosty nie są aby kryształami niklu? Może dobrze byłoby porównać powierzchnie kompozytów do powierzchni niklu osadzonego elektrolitycznie?
  22. str. 61: która powłoka została poddana badaniu składu chemicznego metodą EDX i dlaczego tylko jedna, a nie wszystkie?
  23. str. 63: w mojej ocenie wyniki uzyskane z jednego zdjęcia nie są miarodajne. Po raz kolejny muszę zwrócić tu uwagę na brak precyzji: czym jest udział procentowy oraz co oznacza liczba węgla krzemu?
  24. str. 70: pomiary grubości powłok powinny być zaprezentowane przy obrazach z mikroskopu świetlnego, w szczególności, iż na zglądach także są pokazane pomiary grubości powłok,
  25. str. 81: czy Doktorant próbował badać w mgłę solnej zarysowane powłoki?
  26. str. 85: analizując zależność potencjału obwodu otwartego od czasu można stwierdzić, że w czasie 3600 sekund nie nastąpiło jego ustabilizowanie. Brakuje także informacji dotyczących powiązania uzyskanych wyników z odpornością na korozję badanych materiałów,
  27. str. 86-88: na wykresach przedstawiono krzywe polaryzacyjne, a nie wykresy. Moim zdaniem z zaprezentowanych wykresów do analizy może nadają się dwie krzywe. Reszta eksperymentów powinna zostać powtórzona. Przypominam, iż ekstrapolując krzywe Tafela można wyznaczyć gęstość prądu korozyjnego oraz potencjał korozyjny, a nie obliczyć. Zastanowiłbym się nad analizą plateau widocznego na anodowej części krzywych. Czy nie jest to może obszar pasywny lub pseudo-pasywny? Powierzchnia nie pochłania wodoru, lecz robi to materiał,
  28. str. 88-89: przedstawiając wyniki badań impedancyjnych Doktorant powinien pokazać z jakich obwodów zastępczych korzystał, a także jakie uzyskał dopasowania,
  29. str. 98 i dalej: literatura powinna być cytowana w tym samym formacie,
  30. w mojej ocenie brakuje analizy uzyskanych wyników badań pod kątem porównania ich z dostępną literaturą światową.
- Drobnych błędów nie wykazuję, gdyż nie mają one najmniejszego wpływu na jakość pracy.

### **Wnioski końcowe**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań stosowanych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej, a wytworzone powłoki kompozytowe cechują się lepszymi właściwościami mechanicznymi niż powłoki z czystego niklu.

Moja ocena pracy jest dobra, a przedstawione uwagi są dyskusyjne i edukacyjne. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Marka Nowaka spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wniosuję zatem do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Marka Nowaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Siml ✓