

Recenzja rozprawy doktorskiej

Mgr inż. Anny Gajewskiej-Midziałek

pod tytułem

„Wpływ struktury nanokrystalicznych elektrochemicznych powłok kompozytowych Ni-B na wybrane właściwości użytkowe”

Przedmiotem badań przedstawionych w opiniowanej rozprawie doktorskiej mgr inż. Anny Gajewskiej-Midziałek są osadzane elektrochemicznie powłoki kompozytowe z osnową niklową i dyspersyjną fazą w postaci cząstek boru. Modyfikowanie powłok niklowych dyspersyjnymi cząstkami boru ma na celu poprawienie właściwości mechanicznych oraz zwiększenie odporności na zużycie ściernie. Poprawnie zmodyfikowane powłoki, oprócz korzystnych właściwości mechanicznych i tribologicznych, powinny również zapewniać wyrobom dobre zabezpieczenie przed korozją w warunkach ich eksploatacji.

W pierwszej części rozprawy opartej na doniesieniach literaturowych Doktorantka przedstawiła charakterystykę aktualnego stanu wiedzy i współczesnych osiągnięć w zakresie powłok kompozytowych Ni-B osadzanych elektrochemicznie. Omówiła podstawy procesu niklowania i elektroosadzania powłok kompozytowych z osnową z różnych materiałów i z różnymi rodzajami fazy rozproszonej oraz ich właściwości. W tej części pracy Doktorantka przedstawiła również charakterystykę budowy i właściwości pierwiastka boru. Zaprezentowała też przedstawiane w literaturze modele mechanizmów współosadzania metodą elektrochemiczną cząstek fazy dyspersyjnej z metalem. Przedstawiła stosowane dodatki substancji organicznych do roztworów elektrolitów, w których osadzane są powłoki metalowe i kompozytowe oraz ich wpływ na uzyskanie odpowiedniej struktury a także właściwości wytwarzanych powłok.

Podsumowując tę część rozprawy należy podkreślić że, mgr inż. Anna Gajewska-Midziałek przeprowadziła dość szeroką i wnikliwą analizę doniesień literaturowych dotyczących zagadnień związanych z osadzaniem i charakterystyką powłok kompozytowych wytwarzanych metodą elektrochemiczną.

Po części literaturowej rozprawy Doktorantka sformułowała cel pracy i jej tezy. Celem podjętych badań przez mgr inż. Annę Gajewską-Midziałek było „zbadanie wpływu

niektórych związków organicznych i powierzchniowo-czynnych na strukturę i właściwości kompozytowych powłok Ni-B”.

W oparciu o analizę literaturową oraz wstępne badania własne mgr inż. Anna Gajewska – Midziałek postawiła następujące tezy:

1) „ Poprzez odpowiedni dobór zawartości cząstek boru w kąpeli, organicznych związków funkcjonalnych i substancji powierzchniowo- czynnych możliwe jest kształtowanie składu i struktury elektrochemicznych powłok kompozytowych Ni-B”,

2) „Istnieją związki korelacyjne pomiędzy zmianami składu i struktury nanokrystalicznych warstw Ni-B a ich właściwościami użytkowymi”.

Druga część pracy dotycząca zrealizowanych przez mgr inż. Annę Gajewską –Midziałek badań obejmuje charakterystykę materiałów stosowanych w badaniach, omówienie metod badawczych stosowanych w pracy oraz wyniki zrealizowanych badań. Ta część pracy kończy się podsumowaniem i końcowymi wnioskami.

Część doświadczalna pracy obejmuje wytwarzanie powłok oraz badania ich budowy i wybranych właściwości.

Do wytwarzania powłok niklowych i kompozytowych Doktorantka zastosowała niskostężeniową kąpiel o składzie: 0,45M siarczanu(VI) niklu(II) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3M chlorku niklu(II) $6\text{H}_2\text{O}$ i 0,84M kwasu borowego H_3BO_3 , która była modyfikowana dodatkami związków organicznych. Do modyfikowania kąpeli stosowane były trzy związki organiczne: sacharyna (SA), butynodiol (BD) i pirydino-1-propano-3-sulfonian (PPS) oraz pięć związków organicznych z grupy powierzchniowo-czynnych, w tym dwa kationowe, dwa anionowe i jeden związek amfoteryczny.

Jako fazę dyspersyjną do wytwarzania powłok kompozytowych Ni-B Doktorantka stosowała polidispersyjny proszek boru o wymiarach cząstek w granicach 100 – 500nm. Powłoki kompozytowe Ni-B wytwarzane były w kąpielach o różnej zawartości boru bez dodatków związków organicznych oraz z różnymi dodatkami związków organicznych i obejmowały następujące kąpiele:

- kąpiele z różną zawartością boru (2, 4, i 10 g/dm^3) bez dodatków związków organicznych,
- kąpiele z różną zawartością boru z dodatkiem związków organicznych po jednym w kąpeli (SA, BD, PPS), po dwa (SA+BD, SA+PPS) oraz trzy (PPS+SA+BD),
- kąpiele z różną zawartością boru z dodatkiem po jednym związku organicznym powierzchniowo-czynnym (WFK1, SK, WFA, ASB, AWF),

- kąpiele z różną zawartością boru z dodatkiem czterech związków organicznych w kąpeli, w tym trzy związki organiczne (SA+BD+PPS) oraz po jednym związku organicznym powierzchniowo-czynnym (WFK1, SK, WFA, ASB, AWF)

Powłoki kompozytowe Doktorantka wytwarzała w 52 kąpielach różniących się zawartością fazy dyspersyjnej oraz dodatkami substancji organicznych w procesach elektroosadzania o takich samych parametrach.

Badania budowy wytworzonych powłok obejmowały: analizę zawartości fazy dyspersyjnej w materiale powłoki, charakterystykę morfologii i chropowatości powierzchni, budowę powłoki w objętości oraz analizę struktury metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Jako kryterium oceny właściwości użytkowych wytworzonych powłok Doktorantka przyjęła naprężenia własne, mikrotwardość, właściwości tribologiczne oraz odporność korozyjną materiału powłok.

Do realizacji swoich badań Doktorantka zastosowała zestaw nowoczesnych technik badawczych, takich jak: laserowy system pomiarowy potencjału zeta, elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM), elektronowa mikroskopia transmisyjna (TEM), rentgenowska spektrometria (EDS), dyfrakcja rentgenowska (XRD), elektrochemiczna polaryzacja potencjodynamiczna, maszyna Amslera do badań zużycia tribologicznego.

Zrealizowane badania umożliwiły Doktorantce przeprowadzić analizę wpływu zawartości fazy dyspersyjnej w postaci proszku boru oraz różnych dodatków związków organicznych w kąpeli na strukturę i właściwości warstw kompozytowych Ni-B wytwarzanych metodą elektrochemiczną.

Wyniki przeprowadzonych badań, które ilustrują różnice w budowie oraz właściwościach nanokompozytowych powłok Ni-B wytworzonych metodą elektrochemiczną w kąpielach o różnych zawartościach fazy dyspersyjnej w postaci proszku boru oraz różnych dodatków związków organicznych, zostały przedstawione w postaci odpowiednich tablic, wykresów i obrazów struktury.

Oprócz realizacji tak szerokiego zakresu badań eksperymentalnych obejmujących wytworzenie powłok w tak licznych wariantach kąpeli oraz charakterystykę budowy i właściwości tych powłok Doktorantka podjęła próbę opisanie mechanizmu osadzania metoda elektrochemiczną powłok kompozytowych Ni-B. Do opisu mechanizmu osadzania powłok Ni-B Doktorantka zastosowała model Guglilmiego.

Obydwie części pracy, tzn. literaturowa i badawcza, stanowią spójne ujęcie zagadnienia kształtowania budowy i właściwości nanokrystalicznych powłok kompozytowych Ni-B

wytworzonych metodą elektrochemiczną w wieloskładnikowych roztworach elektrolitów modyfikowanych dodatkami związków organicznych.

W ocenie zaprezentowanych w rozprawie wyników badań i ich analizy nasuwają się następujące wątpliwości i uwagi dyskusyjne:

- w spisie treści rozprawy Doktorantka przyjęła niezręczne sformułowanie tytułów podrozdziałów rozpoczynające się we wszystkich przypadkach od „Badania ...” w rozdziale 5 i od „Wpływ związków organicznych i powierzchniowo-czynnych stosowanych w kąpielach...” w rozdziale 6,
- przyjęty w pracy rzadko stosowany sposób cytowania literatury nie ułatwia odnalezienia poszczególnych pozycji w spisie literatury,
- związki powierzchniowo-czynne są również związkami organicznymi,
- w kompleksowym ujęciu zrealizowanych badań powłok kompozytowych wytwarzanych w kąpielach modyfikowanych dodatkami związków organicznych o różnej zawartości fazy dyspersyjnej brakuje badań powłok wytworzonych w kąpeli zawierającej dwa związki organiczne (BD+PPS) z różną zawartością fazy dyspersyjnej lub wyjaśnienia dlaczego ta grupa powłok została pominięta,
- w pracy nie podano obrazów dyfrakcji rentgenowskiej, które charakteryzują strukturę krystaliczną materiału badanych powłok a stanowiły podstawę do wyznaczenia parametrów struktury wytworzonych powłok,
- przyjęty przez Doktorantkę model Guglielmiego do opisu wpływu dodatków związków organicznych na mechanizm osadzania powłok kompozytowych Ni-B jest sprawą dyskusyjną zarówno ze względu na zbyt duże uproszczenia w samym modelu, jak również w danych liczbowych stosowanych w obliczeniach,
- dobre odniesienie dla wytworzonych powłok kompozytowych Ni-B wytworzonych w kąpielach o różnej zawartości fazy dyspersyjnej i różnych kombinacjach dodatków związków organicznych mogłyby stanowić powłoki niklowe wytworzone w odpowiednich kąpielach o różnych kombinacjach dodatków związków organicznych bez fazy dyspersyjnej,
- Doktorantka w swoich badaniach przyjęła niepoprawne kryteria oceny odporności korozyjnej w elektrochemicznych badaniach polaryzacyjnych. W tego typu badaniach podstawowym kryterium oceny odporności korozyjnej materiału w danym środowisku korozyjnym stanowi potencjał korozyjny a następnie gęstość prądu korozyjnego. Natomiast Doktorantka w swoich badania jako kryterium oceny odporności korozyjnej

przyjmuje tylko gęstość prądu korozyjnego bez uwzględniania potencjału korozyjnego, co prowadzi do niepoprawnej oceny odporności korozyjnej badanych materiałów,

- przedstawiając wyniki pomiarowe jak np. zawartość boru w powłoce, naprężenia własne czy też mikrotwardość Doktorantka nie podaje ile pomiarów zostało wykonanych i jaki był rozrzut wyników,
- część wniosków jest bardzo ogólna i oczywista, jak na przykład, wniosek 6 „, Wykazano, że istnieją związki korelacyjne pomiędzy strukturą kompozytowych powłok Ni-B a ich właściwościami użytkowymi”.
- przedmiotem zrealizowanych badań była ocena wpływu struktury powłok kompozytowych Ni-B na ich właściwości użytkowe, a w pracy przedstawiono tylko pięć obrazów przekrojów poprzecznych ilustrujących budowę wewnętrzną powłok i rozkład cząstek fazy dyspersyjnej w objętości materiału powłok. Z przedstawionych obrazów wynika, że na zawartość i rozmieszczenie cząstek boru w objętości powłoki ma wpływ zarówno zawartość cząstek w kąpeli jak i dodatek związków organicznych. Jaki jest obraz zawartości i rozmieszczenia cząstek boru w powłokach wytworzonych w kąpielach o innych kombinacjach dodatków związków organicznych?

Przedstawione uwagi nie podważają znaczenia merytorycznego zrealizowanych badań i pozytywnej oceny ich wyników. Podsumowując stwierdzam, że mgr inż. Anna Gajewska-Midziałek wykazała się dobrą znajomością przedmiotu i dużymi umiejętnościami posługiwania się nowoczesnymi technikami badawczymi oraz właściwą interpretacją uzyskanych wyników badań. 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. Anny Gajewskiej-Midziałek pod tytułem „Wpływ struktury nanokrystalicznych elektrochemicznych powłok kompozytowych Ni-B na wybrane właściwości użytkowe” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim ustalone w obowiązujących przepisach i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

