



Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Gajewskiej-Midziałek
pt.: „Wpływ struktury nanokrystalicznych elektrochemicznych powłok kompozytowych
Ni-B na wybrane właściwości użytkowe”

wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Mechaniki Precyzyjnej

Przedstawioną do oceny pracę doktorską pt. „Wpływ struktury nanokrystalicznych elektrochemicznych powłok kompozytowych Ni-B na wybrane właściwości użytkowe” mgr inż. Anna Gajewska-Midziałek wykonała pod kierunkiem dr hab. inż. Benigny Szeptyckiej w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie.

Praca doktorska dotyczy roli substancji organicznych dodawanych do kąpieli zawieszinowej na strukturę i właściwości powłok kompozytowych Ni-B. Dodatki organiczne wprowadzane do standardowych kąpeli mają duży wpływ na właściwości otrzymywanych powłok metalowych. W wypadku powłok kompozytowych wpływ ten ulega zwiększeniu z uwagi na procesy adsorpcyjne zachodzące na cząstkach współosadzanych i ich oddziaływaniu z katodą. Zagadnieniem tym, szczególnie wpływem sacharyny, 2-butyn-1,4-diolu i soli sodowej siarczynu dodecyłu na osadzanie powłok Ni-SiC, zajmowałem się około 20 lat temu, a w swoich pracach zawsze powoływałem się na liczne artykuły dr hab. Benigny Szeptyckiej. Świadczy to o tym, że rola dodatków organicznych była zawsze wyjątkowo silnie dostrzegana przez promotora, panią dr hab. Benignę Szeptycką, a realizacja pracy doktorskiej w tym temacie w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej ma głębokie uzasadnienie. Jest to ważne także z tej przyczyny, że w wielu publikacjach dotyczących procesów elektroosadzania, w których kąpiele modyfikowano licznymi dodatkami organicznymi, ich rola w osadzaniu i właściwościach produktu była całkowicie pomijana.

W cytowanej w rozprawie doktorskiej literaturze znajduje się 11 prac Doktorantki opisujących wyniki badań powłok kompozytowych, w tym zdecydowana większość to pozycje dwuautorskie, co wyraźnie mówi o bardzo dużym udziale mgr inż. A. Gajewskiej-Midziałek w ich powstaniu. Drugim autorem jest promotor rozprawy doktorskiej – dr hab. Benigna Szeptycka. Pierwsze prace z obszaru powłok kompozytowych Doktorantka opublikowała w 2003 roku, a więc jej przygoda naukowa z tematyką realizowaną w pracy doktorskiej trwa już co najmniej 15 lat. To czas, w którym można bardzo głęboko rozpoznać zagadnienie i zostać ekspertem, zarówno z punktu widzenia naukowego jak i praktycznego. Mgr inż. A. Gajewska-Midziałek w swoich badaniach koncentrowała się na kompozytowych powłokach niklowych, w których substancją współosadzaną był SiC, PTFE, grafen oraz równocześnie karborund i polimer fluorowy. Aż 7 prac związanych jest z powłokami Ni-B, w

których między innymi analizowano rolę związków organicznych dodawanych do kąpeli zawieszinowej, a więc w pełni dotyczą zakresu rozprawy doktorskiej. Czasopisma, w których opublikowano prace znajdują się na liście ministerialnej, a Transaction of the Institute of Metal Finishing, Reviews on Advanced Materials Science i Ochrona przed Korozją są obecne na „liście filadelfijskiej”.

Zakres i cel pracy

Praca rozpoczyna się spisem treści. Sekwencja rozdziałów nie budzi zastrzeżeń. Tytuły kolejnych podrozdziałów w rozdziale 5 i 6 jednak nie urzekają. Spokojnie można było wybrnąć z dziesięciokrotnego powtarzania „Badania ...” oraz od rozpoczynania tytułu każdego podrozdziału w rozdziale 6 od: „Wpływ związków organicznych i powierzchniowo-czynnych stosowanych w kąpielach na ...”. Pewną wątpliwość budzi powtarzające się w całej pracy sformułowanie „związków organicznych i powierzchniowo-czynnych” sugerujące, że związki powierzchniowo-czynne to nie związki organiczne.

W *Przeglądzie stanu wiedzy* Doktorantka od razu przechodzi do sedna zagadnienia. Niewiele miejsca zajmują sprawy ogólne i odległe od tematu pracy. Takie podejście uważam za dojrzałe naukowo i oceniam bardzo pozytywnie. Jedynie krótkie wspomnienie o niklowaniu metodą elektrochemiczną i nanomateriałach. Potem już o niklowych powłokach kompozytowych i jednym z ważniejszych powodów ich badania, czyli poszukiwanie zamienników chromu technicznego. Dalej Doktorantka skupia się na omówieniu osiągnięć badawczych opisanych w literaturze dotyczących powłok stopowych NiB, powłok kompozytowych z osnową NiB i niklowych powłok kompozytowych z wbudowanymi cząstkami boru. Ważną częścią jest przedstawienie mechanizmów procesu współosadzania cząstek stałych z metalem w procesie elektrolizy. Z modelem Guglielmiego wiąże się jedna z części badawczych pracy doktorskiej. W kolejnych podrozdziałach Doktorantka omawia fazy dyspersyjne w powłokach kompozytowych, dodatki organiczne stosowane w kąpielach zawieszinowych i strukturę nanokrystalicznych niklowych powłok kompozytowych. „Przegląd stanu wiedzy” kończy się obszernym przedstawieniem właściwości kompozytowych powłok niklowych, z naciskiem na te właściwości, które były badane w pracy dla powłok Ni-B.

Przegląd stanu wiedzy w temacie związanym z realizowaną pracą dokorską został napisany dobrym, zwięzłym językiem i przedstawiony w sposób wyczerpujący. Do komplementów dołączam uwagę: w ogromie przedstawianych informacji zabrakło krytycznej oceny wyników przedstawionych przez innych badaczy. To zadanie trudne, wymagające wysiłku i czasu, ale biorąc pod uwagę doświadczenie badawcze Doktorantki i osiągnięcia naukowe zespołu, możliwe do wykonania. I nie miałoby tu większego znaczenia sytuacja, że w ramach dyskusji naukowej recenzent w pewnych miejscach przedstawiałby zdanie odmienne od Doktorantki.

W *Przeglądzie stanu wiedzy* zabrakło dyskusji na temat reakcji elektrodowych, w których biorą udział zastosowane dodatki organiczne. Przecież uczestniczą one w reakcjach katodowych, ulegają zużyciu, rozpadowi, a ich fragmenty wbudowują się w powstającą powłokę. Ich obecność w powłoce może w istotny sposób wpływać na zmianę właściwości powłok, także powłok kompozytowych.

Jako cel pracy Doktorantka podaje: „zbadanie wpływu niektórych związków organicznych i powierzchniowo-czynnych na strukturę i właściwości kompozytowych powłok Ni-B”. Powłoka Ni-B jest powłoką rzadko otrzymywaną i badaną, natomiast jak wynika z przeglądu literatury i prac prowadzonych między innymi w IMP, w tym wcześniejszych prac Doktorantki, właściwości powłoki są obiecujące i wskazują na potencjalne możliwości jej zastosowania. Rzadko w literaturze spotyka się prace dotyczące powłok kompozytowych, które koncentrowałyby się na wpływie dodatków organicznych do zawiesiny na proces elektroosadzania i na właściwości powłok. Tak poważne i szerokie skupienie się w badaniach właśnie na modyfikacji składu kąpeli zawiesinowej traktują jako niezwykle interesujące i pozwalające spodziewać się co najmniej częściowego pokazania wnętrza czarnej skrzynki procesu. Druga z przedstawionych przez Doktorantkę hipotez badawczych dotyczy klasycznej zależności inżynierii materiałowej: technologia otrzymywania – struktura – właściwości.

Ocena pracy

Doktorantka stosowała kąpiel o ponad dwukrotnie mniejszym stężeniu siarczanu(VI) nikielu w porównaniu do standardowej kąpeli Wattsa (stężenia $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i H_3BO_3 były około dwukrotnie większe niż w kąpeli Wattsa), którą modyfikowała jednym, dwoma lub trzema związkami organicznymi z grupy: sacharyna (SA), 2-butyn-1,4 –diol (BD) i pirydyno-1-propano-3-sulfonian (PPS). W drugiej serii wykorzystywała 5 związków organicznych z grupy powierzchniowo-czynnych, dodając je pojedynczo do kąpeli. W trzeciej serii osadzała powłoki z kąpeli ze wszystkimi trzema dodatkami z pierwszej wymienionej grupy plus jeden związek powierzchniowo-czynny. Zawartość cząstek boru w kąpeli wynosiła 2; 5 i 10 g/dm^3 . Sposób przygotowania zawiesiny, temperatura kąpeli, warunki mieszania, czas elektroosadzania i gęstość prądu zostały ustalone na jednym poziomie. Cząstki boru zostały szczegółowo zdefiniowane – określono ich rozmiar, powierzchnię właściwą, skład chemiczny i potencjał elektrokinetyczny. W tym celu zastosowano: metodę BET (termodesorpcja azotu na przyrządzie Gemini – pomiar w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN), spektroskopię korelacyjną fotonów, system pomiarowy Zetamaster do oznaczenia potencjału elektrokinetycznego (w Instytucie Chemii Przemysłowej), skaningowy mikroskop elektronowy (Instytut Zoologii PAN) i dyfrakcję rentgenowską (Instytut Technologii Elektronowych). Znaczną część oznaczeń wykonano poza jednostką macierzystą Doktorantki, co dobrze świadczy o jej zaradności i umiejętności współpracy. Doktorantka nie opisała geometrii reaktora do osadzania powłok, sposobu rozmieszczenia elektrod i ich wielkości.

Otrzymane powłoki zostały poddane badaniom: metalograficznym (zgłady poprzeczne i morfologia powierzchni); struktury powierzchni metodą rentgenowską (parametry tekstury, gęstości biegunowe (P_{hkl}), parametry budowy krystalitów Ni) i na transmisyjnym mikroskopie elektronowym; naprężeń własnych; mikrotwardości; chropowatości; odporności na korozję i odporności na zużycie w procesie tarcia. To program bardzo szeroki i ambitny. Wymagający ogromnego nakładu czasu.

Przy dużej liczbie stosowanych kąpeli zawiesinowych różniących się składem i wielu ocenianych właściwości powłok formułowanie wniosków o charakterze ogólnym dla określenia wpływu dodatków organicznych na te właściwości może okazać się zadaniem

bardzo trudnym. Tym bardziej że obserwowane zależności z całą pewnością mają charakter mocno złożony.

Doktorantka podjęła się próby wykorzystania modelu Guglielmiego do opisu mechanizmu tworzenia powłok Ni-B. Model Guglielmiego został przedstawiony w 1972 roku i stał się poważnym krokiem w rozumieniu mechanizmu współosadzania cząstek stałych z metalami. Model ten pomija jednak, o czym „*W przeglądzie stanu wiedzy*” szeroko pisze Doktorantka, bardzo istotne elementy, które w pracach później opublikowanych były przez wielu autorów wskazywane a obecnie są uwzględniane i powszechnie akceptowane. Wspomnę tylko o adsorpcji. Guglielmi zakładał adsorpcję luźną i silną na powierzchni elektrody, a obecnie jako jeden z decydujących etapów uważa się adsorpcję na powierzchni cząstek drugiej fazy w kąpeli zawiesinowej. Wyniki swoich badań przedstawiał Guglielmi w postaci krzywych współosadzania, a więc ilości współosadzanego proszku w zależności od jego zawartości w kąpeli i gęstości prądu. Doktorantka wpływu gęstości prądu nie ocenia. Odniesienie do modelu Guglielmiego to niewątpliwie ciekawa część pracy. Jednak dosyć dyskusyjna po 45 latach od jego sformułowania i wielu modyfikacjach wprowadzonych przez innych badaczy. To model niedoskonały i sprawdzający się tylko dla niektórych układów. Trudno mi ocenić w jakim stopniu można ufać prowadzonym obliczeniom, chociażby wyznaczonym wartościom parametru „k”, który jest wskaźnikiem oddziaływań między cząstką a katodą. Szkoda, że Doktorantka nie podała w sposób jednoznaczny sposobu określenia tego parametru. To kłopot dla tych, którzy model znają słabiej.

Określenie zawartości cząstek boru w powłoce w zależności od obecnych w kąpeli dodatków organicznych to jedna z najważniejszych części pracy (a prawdopodobnie najważniejsza). Opierając się na modelu Guglielmiego i po wprowadzeniu pewnych przybliżeń Doktorantka liczy stopień pokrycia powierzchni przez cząstki słabo zaadsorbowane (Θ) i stałą charakteryzującą oddziaływanie między cząstkami a katodą (k). Plusem jest fakt, że te parametry oraz wartości potencjału elektrokinetycznego wykorzystuje do próby wyjaśniania mechanizmów procesu i ilości wbudowujących się cząstek boru w powłokę dla kolejnych dodatków organicznych w zawiesinie. Podsumowaniem tego fragmentu badań jest stwierdzenie, że najkorzystniej na wzrost ilości cząstek boru w powłoce niklowej wpływa 2-butyn-1,4-diol (BD) oraz pirydino-1-propano-3-sulfonian (PPS). Najgorszy wynik osiągnięto przy równoczesnym wprowadzeniu do kąpeli: BD, PPS, SA i związku powierzchniowo-czynnego.

Dodatki organiczne obecne w kąpeli wpływają na morfologię powłok kompozytowych co obrazują wyniki obserwacji SEM. Zawartość boru (chyba badania EDS?) podawana jest z przesadną dokładnością. Inne pierwiastki (np.: C, S) mogące pochodzić od wbudowujących się fragmentów związków organicznych, jeśli są w powłokach to w ilości poniżej progu wykrywalności aparatu, co nie znaczy, że nie oddziałują na właściwości powłok. Przedstawiony w pracy wniosek, że poprzez dobór dodatków organicznych do kąpeli istnieje możliwość sterowania rozmiarami ziaren niklu w powłoce i ilością wbudowujących się cząstek boru a następnie właściwościami powłok jest bardzo optymistyczny. Oddziaływanie związków organicznych jest wielokierunkowe i niekoniecznie zwiększenie stopnia rozdrobnienia ziaren czy zwiększenie zawartości cząstek boru w powłoce będą powodować zmiany wszystkich właściwości w oczekiwanym kierunku.

Związki organiczne modyfikujące skład kąpeli bardzo mocno oddziałują na strukturę powłok metalowych. Doktorantka wpływ ten oznaczała w szeroko prowadzonych badaniach

rentgenowskich i przedstawiła cały szereg ważnych wniosków szczegółowych związanych z rolą kolejnych dodatków. Badania na transmisyjnym mikroskopie elektronowym pozwoliły stwierdzić, że najmniejszymi rozmiarami ziaren charakteryzowały się powłoki osadzone z kąpeli zawierającej równocześnie sacharynę i 2-butyn-1,4-diol.

Ważną właściwością powłok metalowych są naprężenia własne. Powłoki kompozytowe Ni-B osadzone z kąpeli z 2 g/dm^3 B i bez dodatków organicznych wykazywały naprężenia bliskie zeru a przy większej zawartości cząstek boru w kąpeli powstawały naprężenia rozciągające. Zadanie stawiane dodatkom organicznym, czyli doprowadzenie do powstania naprężeń ściskających jest zatem istotne. Najlepsza okazała się sacharyna. Jej użycie powodowało powstanie naprężeń ściskających w powłoce, ponadto stabilizowała ona naprężenia na poziomie naprężeń ściskających w sytuacji obecności kilku dodatków organicznych.

Powłoki kompozytowe Ni-B charakteryzują się większą twardością od powłok niklowych otrzymanych w tych samych warunkach. Powłoki Ni-B osadzone z kąpeli zawierającej dodatki organiczne wykazują zmienioną strukturę i inne wielkości krystalitów, co wpływa na ich mikrotwardość. Jak wspomniałem wcześniej Doktorantka nie badała możliwości wbudowywania się fragmentów związków organicznych w powłokę i wpływu tego procesu na mikrotwardość. Największy wzrost omawianego parametru powodował dodatek sacharyny, sacharyny z 2-butyn-1,4-diolem i sacharyny z 2-butyn-1,4-diolem oraz pirydyno-1-propano-3-sulfonianem. Wyniki mikrotwardości powłok kompozytowych przedstawiane przez różnych badaczy zazwyczaj charakteryzują się znacznym rozrzutem wyników. Tutaj tego rozrzutu niestety nie podano. Podobnie jak w przypadku mikrotwardości także przy ocenie chropowatości ten sam zestaw 3 dodatków organicznych okazał się najkorzystniejszy: SA, BD i PPS. Uzyskane wyniki, podobnie jak doniesienia literaturowe, wskazują na dominującą rolę butyndiolu w wygładzaniu powierzchni powłok niklowych.

Osadzone z roztworu bez dodatków organicznych powłoki kompozytowe Ni-B wykazały w 0,5 M roztworze NaCl około 2-4 razy lepszą odporność korozyjną w porównaniu do powłok niklowych osadzonych w tych samych warunkach. Praktycznie wszystkie substancje organiczne i ich kombinacje wprowadzone do kąpeli zawieszinowej tę odporność dodatkowo podwyższały. Dla pełniejszej oceny korozyjnego zachowania powłok korzystnie byłoby badania polaryzacyjne prowadzić po różnym czasie ekspozycji w środowisku agresywnym.

W sytuacji gdy niklowe powłoki kompozytowe traktuje się jako potencjalny zamiennik chromu twardego, ważnym parametrem wskazującym na ich użyteczność są właściwości tribologiczne. Doktorantka dla wybranych próbek w badaniach tribologicznych oznaczała: zużycie wagowe, chwilowy współczynnik tarcia, średni współczynnik tarcia, odporność na zużycie skojarzenia materiałowego i względną odporność na zużycie. Wykazała, że w porównaniu do powłok niklowych dla powłok kompozytowych Ni-B osadzonych z kąpeli zawierających sacharynę, 2-butyn-1,4-diol i pirydyno-1-propano-3-sulfonian, we wszystkich możliwych kombinacjach, następuje około trzykrotne zmniejszenie zużycia wagowego. Podobnie korzystny efekt dają związki powierzchniowo-czynne dodane do kąpeli. Nieoczekiwane wyniki przyniosło jednoczesne wprowadzenie do kąpeli związków z grupy SA, BD i PPS i związków powierzchniowo-czynnych. W tym wypadku dla części próbek zużycie wagowe było większe niż dla powłoki niklowej. Wartości średnich współczynników tarcia dla powłok Ni-B były niewielkie, jednak zawsze większe niż dla powłoki niklowej.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest kopalnią opisów wykonanych eksperymentów i uzyskanych wyników. Każdy z nich jest ważny i z pewnością okaże się przydatny dla badaczy, którzy spróbują swoich sił w tematyce elektroosadzania powłok kompozytowych, określania ich właściwości i szukania zależności między tymi obszarami, czyli technologią osadzania i inżynierią powierzchni. Doceniam, że Doktorantka oba zagadnienia potraktowała jednakowo poważnie. Rzadko spotkać można prace, które na tak dużą skalę skupiają się na ocenie wpływu związków organicznych dodawanych do kąpieli na właściwości powłok kompozytowych. Wiele wykonanych eksperymentów, wiele obserwacji i przedstawionych wniosków należy ocenić jako oryginalne, które wnoszą nowe wartości do wiedzy o elektroosadzaniu i właściwościach powłok kompozytowych niklu na przykładzie powłok Ni-B.

Badane układy są złożone i nie ma możliwości łatwego wyprowadzania dla nich zależności o charakterze ogólnym. A prawdopodobnie obecnie w ogóle nie jest to możliwe, o czym świadczą liczne doniesienia literaturowe przedstawiające odmienne wyniki dla takich samych powłok. Z tej przyczyny w pracy dominują wnioski szczegółowe. Jest ich dużo i czasami trudno nad nimi dobrze panować. Moim zdaniem, na pewno dyskusyjnym, na pewno wielu się z nim nie zgodzi, siła tej pracy tkwi jednak właśnie w poszczególnych eksperymentach i wnioskach szczegółowych. Mniejszą wagę przykładam próbom podsumowań kolejnych rozdziałów i prezentowanym równaniom regresji. Ze zgrozą zauważam, że słabo wzrusza mnie próba zastosowania modelu Guglielmiego. Wydaje mi się, że to element pracy bardziej potrzebny Guglielmiemu niż mgr inż. Annie Gajewskiej Midziałek.

Jeśli przyjdzie mi kiedyś jeszcze w swojej pracy zawodowej wrócić z eksperymentem do tematyki powłok kompozytowych to będę sięgał po egzemplarz pracy doktorskiej mgr. inż. Anny Gajewskiej-Midziałek i będę z tej pracy korzystał, choć z całą pewnością nie będzie to korzystanie bezkrytyczne i w niektórych miejscach pozostanę przy innym zdaniu niż Doktorantka - może lepszym, a może nie. Z samymi wynikami oczywiście nie będę dyskutował.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Reasumując, chcę podkreślić następujące pozytywne elementy pracy:

- Praca została napisana z właściwą sekwencją rozdziałów, dobrym, syntetycznym językiem, praktycznie bez błędów stylistycznych i literowych.
- Temat pracy jest aktualny i ważny z praktycznego i naukowego punktu widzenia.
- Przegląd literatury jest kompletny. Jedenaście cytowanych prac jest współautorstwa mgr. inż. Anny Gajewskiej-Midziałek.
- Tak kompleksowe opracowania dotyczące wpływu dodatków organicznych do kąpieli zawieszinowych w procesie osadzania powłok kompozytowych są niezwykle rzadkie.
- Duża liczba wytypowanych do badań dodatków substancji organicznych oraz zakres ocenianych właściwości powłok wymagały ogromnego nakładu pracy i czasu. Z drugiej strony spowodowało to problemy w formułowaniu wniosków o charakterze ogólnym. To wynik występujących złożonych zależności.

- Przy realizacji pracy Doktorantka wykorzystwała wiele nowoczesnych metod badawczych i zaawansowaną aparaturę pomiarową. Pokazała, że potrafi prawidłowo interpretować uzyskane wyniki.
- Znaczną część badań Doktorantka wykonała poza jednostką macierzystą co świadczy o umiejętności współpracy i determinacji w realizacji celu pracy.

Moje uwagi o charakterze krytycznym lub dyskusyjnym, które pojawiły się w recenzji nie wpływają na wysoce pozytywną ocenę pracy doktorskiej mgr inż. Anny Gajewskiej-Midziałek. Ocenianą pracę uważam za bardzo wartościową. Zawiera ona interesujące i oryginalne wyniki, które poszerzają wiedzę w obszarze elektroosadzania i badania powłok kompozytowych. Wyniki z pewnością okażą się przydatne i inspirujące w dalszych badaniach.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Gajewskiej-Midziałek do publicznej obrony pracy doktorskiej.

