



Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie

WYDZIAŁ METALI NIEŻELAZNYCH



dr hab. Piotr Żabiński

Wydział Metali Nieżelaznych

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 20-06-2014

Recenzja pracy doktorskiej

Pani mgr inż. Honoraty Kazimierczak na temat

„Electrodeposition of Zn-Mo layers from aqueous citrate solutions”.

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy aktualnego ze względów aplikacyjnych sposobu zamiany dotychczas stosowanego powszechnie chromianowanych warstwek cynkowych nowym stopem cynku z molibdenem.

Cynk jest obecnie najczęściej stosowaną powłoką ochronną mającą za zadanie zabezpieczać antykorozyjnie elementy stalowe. Dodatkowy wzrost własności antykorozyjnych powłok cynkowych uzyskuje się poprzez zastosowanie warstwek konwersyjnych zawierających jony chromu (VI). Z uwagi na kancerogenne i toksyczne działanie chromu Unijne dyrektywy wymuszają odejście od stosowania tego typu powłok w niektórych gałęziach przemysłu i eliminację procesów bazujących na nakładaniu powłok konwersyjnych na bazie chromu (VI). Stąd pojawia się potrzeba opracowania nowych powłok z nietoksycznych materiałów charakteryzujących się podwyższoną odpornością na korozję. Stanowi to obecnie jedno z wyzwań nowoczesnej inżynierii materiałowej.

Autorka w swojej rozprawie doktorskiej zaproponowała wprowadzenie do powłoki cynkowej molibdenu i utworzenie stopu Zn-Mo, który mógłby stanowić alternatywną powłokę antykorozyjną o własnościach porównywalnych lub przewyższających warstewki chromianowe na cynku. Dodatkowo nadmienić trzeba, że tematyka pracy wpisuje się w długoletnie zainteresowania naukowe Promotora, Pana dr hab. Piotra Ozgi, i jest rozwinięciem badań prowadzonych w ramach szeregu projektów kierowanych przez niego.

Tematyka związana z wytwarzaniem stopów cynk – molibden jest interesująca z wielu względów. Znaczne różnice temperatur topnienia składników stopu oraz ograniczona rozpuszczalność molibdenu w cynku nie pozwalają uzyskać w łatwy sposób tego typu materiałów konwencjonalną metodą pirometalurgiczną. Stąd droga syntezy na drodze współosadzania z roztworów wodnych wydaje się być jedyną dostępną metodą. Osadzanie z roztworów wodnych molibdenu jest tym bardziej interesujące, że osadza się on tylko w procesie współosadzania indukowanego. Stąd dodatkowo pojawiająca się składowa prądowa pochodząca z procesu wydzielania wodoru na katodzie. Mimo że proces indukowanego współosadzania jest znany od dawna to wciąż trwają dyskusje o możliwych mechanizmach otrzymywania stopów.

Wydaje się, zatem, że tematyka prezentowanej pracy wpisuje się znakomicie w bieżącą problematykę badań nad stopami osadzonymi elektrolitycznie i odpowiada aktualnym zapotrzebowaniom kierowanym z przemysłu a dotyczącym nowych powłok antykorozyjnych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani Honoraty Kazimierczak jest sporządzona w postaci oprawionego maszynopisu o objętości 142 stron. Zawiera 52 rysunki oraz 11 tabel. Wykaz cytowanej literatury znajduje się na końcu pracy i zawiera 222 pozycje. Obszerny wybór literatury gwarantuje rzetelne i wnikliwe spojrzenia na stan wiedzy w zakresie współosadzania stopów i badania ich właściwości. Jednakże spis powinien zawierać pełne dane biograficzne np. dla pozycji 11, 6, 7 lub 71. Cytowania powinny zostać ujednolicone. Czasami Autorka podaje tylko stronę początkową artykułu (poz. 23, 21 lub 25), w większości przypadków strony początkową i końcową, a czasem wcale (poz. 41). Zdziwienie budzi cytowanie prac z 1923 roku (poz. 36). Czy w dziedzinie wysokotemperaturowego utleniania metali nic się od 100 niemal lat nie zmieniło? Czy Autorka faktycznie czytała ten artykuł?

Układ treści rozprawy można uznać za typowy dla tego typu opracowań. Całość pracy napisana jest po angielsku. Pani Honorata Kazimierczak rozpoczyna pracę dwustronicowym

wstępem. Następnie przedstawia obszerny – 28 stronicowy – przegląd literatury. W kolejnym rozdziale formułuje tezy i cel pracy. Potem opisuje szczegółowo procedury badawcze oraz metodykę badań własności korozyjnych i mechanicznych. Rozdział 5 zawiera wyniki badań i ich dyskusję. Stanowi on ponad 50 % tekstu pracy (68 stron). Prace kończy rozdział zawierający na 3 stronach wnioski końcowe i podsumowanie.

W przeglądzie literatury Autorka koncentruje się na zadnieniach związanych z tematem rozprawy, a mianowicie na roli cynku, jako warstewki ochronnej na stali. Omawia samonaprawiające się powłoki z dodatkiem chromu, porównuje metodę zanurzeniową oraz elektrochemiczną uzyskiwania warstewek Zn na stalach. W tym miejscu brakuje krótkiego, chociaż porównania zalet i ograniczeń związanych z obiema metodami cynkowania. Można byłoby w skrócie przedyskutować problemy ze stalami z zakresu Sandelina w trakcie cynkowania na gorąco i metody ograniczenia tego efektu. Pominięta została również przez Autorkę kwestia jakości powłok nakładanych na gorąco i fakt że powłoki te nie są jednoskładnikowe, ale zawierają np. nikiel. Powoduje to ograniczenia stosowania tego typu materiałów ze względu na możliwość wywołania reakcji alergicznych. Są to jednak tylko zastrzeżenia o charakterze technicznym, których uwzględnienie podniosłoby i tak wysoki poziom pracy.

W kolejnych podrozdziałach Pani Honorata Kazimierczak omawia warunki osadzania stopów metodą elektrochemiczną, proces elektrokryształizacji z uwzględnieniem diagramu Winanda oraz klasyfikuje stopy pod względem sposobu osadzania. Dalsze podrozdziały przeglądu literatury poświęcone są elektrolitycznemu osadzaniu cynku, molibdenu i stopu Zn-Mo. Przedstawione zostały zaczerpnięte z literatury warunki osadzania metali i ich stopu z różnych elektrolitów i przy różnych warunkach prądowo – temperaturowych.

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

Rozdział 4 pracy zawiera opis procedur pomiarowych i metodyki badań. Dobór parametrów osadzania i warunków charakteryzowania próbek wydają się być właściwe, ale niektóre z nich wymagają doprecyzowania bądź korekty. Nasuwają się tutaj następujące pytania. Dlaczego Autorka stosowała jako przeciwelektrodę blaszkę platynową o małej w stosunku do elektrody pracującej powierzchni (2 cm^2 wobec $2,83 \text{ cm}^2$)? W pomiarach elektrochemicznych dba się, aby powierzchnia przeciwelektrody była co najmniej równa powierzchni elektrody pracującej. Czy zdaniem Autorki miało to wpływ na uzyskiwane

wyniki pomiarowe? Jakiego gatunku była stal używana na podkładki? Czy skład stali mógł wpłynąć na jakość uzyskiwanych stopów i ich morfologię (stale reaktywne i niereaktywne)? Jakie jest zadanie w tej kwestii Autorki? Do pomiarów korozyjnych używała Pani Honorata Kazimierzczak podkładek stalowych, na których osadzała warstewki ochronne o grubości 3,5 μm . *W jaki sposób kontrolowano grubość osadu katodowego? Czy wykonywano przekroje poprzeczne celem kontroli grubości osadu? Czy osad był równomierny na całej powierzchni i o tej samej grubości (rys 52 pokazuje że mógł być on o różnej grubości – ogniska korozyjne wyraźnie lokalizują się w jednej części podkładki)?*

Rozdział 5 pracy zawiera wyniki badań i ich dyskusję. Generalna uwaga dotyczy sposobu podawania zawartości metali stopujących. Dla jasności i przejrzystości w obliczeniach wydajności prądowych dobrze jest podawać zawartości składników stopu w % atomowych. Praca zawiera wyniki podawane w % masowych, może to być niekiedy mylne, tym bardziej, że Autorka nie podaje wprost, że celem obliczeń wydajności prądowych przeliczała stężenia masowe na atomowe. Uważna lektura tej części rozprawy prowadzi do postawienia kilku dalszych pytań. *Analiza rysunku 14 rodzi pytanie, z czym wiązany jest radykalny spadek wydajności prądowej przy $-1,3\text{ V}$ skoro obserwowany jest na krzywych cząstkowych stosunkowo wysoki prąd związany z wydzielaniem cynku i molibdenu. Z czym wiązany jest fakt uzyskania maksymalnej wydajności prądowej przy $-1,5\text{ V}$ skoro znowu cząstkowe krzywe polaryzacyjne metali wskazują na maksimum wartości prądu przy $-1,4\text{ V}$.*

Mechanizm współwydzielania cynku z molibdenem badano stosując wirującą elektrodę dyskową. Liniowa zależność natężenia prądu cząstkowego wydzielanego metalu od pierwiastka szybkości kątowej dysku jest dowodem na kontrolę dyfuzyjną wydzielania składnika stopu. *Czy zatem możemy mówić o kontroli dyfuzyjnej współwydzielania wodoru z elektrolitu A7 (Rys 17)? Czy jest tam liniowa zależność opisana równaniem Levicha?* Wydaje się, że tak poprowadzona prosta nie jest poprawną interpretacją danych pomiarowych.

Następne rozdziały poświęcone były analizie wpływu stężeń składników elektrolitu i rodzaju podkładki, na której prowadzono osadzanie a także ładunku przepuszczonego przez układ pomiarowy. Zebrane wyniki są interpretowane poprawnie. Brak jedynie informacji o gatunku stali użytego, jako podkładki i skonfrontowania wyników z uzyskanymi na innych gatunkach stali. Ale to zastrzeżenie poruszono już przy metodyce badań.

Dostrzeżonym brakiem jest jak się wydaje pominięcie analizy wpływu na proces osadzania stopu zmiany stężenia drugiego ze składników organicznych użytych w elektrolicie jako wyblyszczacz. Czy nie miał on żadnego wpływu na jakość uzyskiwanych osadów

katodowych? Nie badano wpływu zwiększania jego stężenia jak w przypadku PEG. Trudno jest interpretować wyniki, jeżeli możliwe jest nakładanie się efektów związanych z obecnością dwóch środków powierzchniowo czynnych w elektrolicie.

Kolejnym krokiem w analizie własności wydzielonego katodowo stopu była analiza morfologii próbek metodami mikroskopii skaningowej i AFM. Przeprowadzona analiza przez Doktorantkę jest poprawna aczkolwiek pozostawia pewne pole do dyskusji. *Czy można się spodziewać na poziomie mikroskopowym zmian składu osadu pokazanego na rysunku 37? Czy zaobserwowano zmiany składu osnowy i pojawiających się narośli w formie płatków (rys 37 d-f)? Czy ich skład może prowadzić do powstania mikroogniw i tym samym obniżenia własności antykorozyjnych próbek? Analiza topografii próbek pokazana na rys 40 też wymusza zadanie pytania jak interpretować nadspodziewanie wysoką szorstkość próbki Zn-Mo 3,1%. Czy da się czymś wytłumaczyć ponad trzykrotny wzrost rozwinięcia powierzchni? Przeprowadzone następnie testy twardości i modułu elastyczności pozwalają na dalsze scharakteryzowanie syntetyzowanego materiału. W tej części pracy brak jest jednak interpretacji spadku własności mechanicznych przy stopach o stosunkowo wysokiej zawartości molibdenu (6%). Jak interpretuje spadek tych własności Autorka?*

Ostatnią część pracy poświęca Autorka badaniom korozyjnym. Badania zawarte w tej części są wyczerpujące i kompleksowe. Jedyne zastrzeżenie budzi pytanie czy próbki były jednorodne na całej powierzchni i o tej samej grubości warstewki stopu tak jak było to podkreślone przy analizie metodyki prezentowanych badań.

Pracę kończą zawarte na kilku stronach wnioski szczegółowe oraz dwa podsumowujące wnioski ogólne. Wnioski wyczerpują interpretację wyników podjętych i 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.

Należy podkreślić wysoką jakość edytorską pracy, jej czytelność i przejrzystość. Drobne potknięcia w edycji pracy nie podważają w żaden sposób jakości przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Spośród zauważonych błędów w trakcie czytania pracy są:

- generalnie znaczne „odległości” w tekście pomiędzy omawianymi rysunkami a dotyczącymi ich akapitami (rys 33 – 36).
- podawanie w pracy najpierw rysunku a potem omawianie go (rys 37)

- str 61 trzecia linijka od góry – powinno być -1,3 V
- rys 14 – podpis pod rysunkiem kursywą
- rys 40 – zaskakujące podpisy pod osią Za (a) i Zn (b) – wyjaśnienie tych symboli chyba powinno być w podpisie pod rysunkiem
- omówione wcześniej sprawy związane z ujednoczeniem zapisu w bibliografii.

Podsumowując, Autorka potrafiła w sposób jasny i zrozumiały dla czytelnika przekazać ogrom wiedzy zdobyty wykonaniem wprost gigantycznej ilości pomiarów. Co jest tym trudniejsze, że potrafiła zawrzeć cały materiał badawczy w stosunkowo niewielkiej objętości tekstu, bez uszczerbku dla poziomu naukowego. Kolejnym walorem pracy jest możliwe potencjalne zastosowanie zdobytych informacji w praktyce. Nadaje to pracy walor aplikacyjny, mimo że główną zaletą ocenianej pracy jest jej wysoki poziom naukowy.

Na podkreślenie wypada nadmienić, że Pani mgr inż. Honorata Kazimierczak jest Autorką czterech publikacji (Źródło: baza Scopus) zawierających wyniki badań nad współosadzaniem cynku z roztworów cytrynianowych. Sama ranga czasopism, w których ukazały się wyniki badań (np. *Electrochimica Acta*) gwarantują ponadprzeciętny poziom prezentowanych wyników.

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. Honoraty Kazimierczak pt.: „Electrodeposition of Zn-Mo layers from aqueous citrate solutions” 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