Katowice, dnia 10.12.2017r.

dr hab. inż. Maria Sozańska, prof. nzw. Pol. Śl.
Instytut Nauki o Materiałach
Politechnika Śląska
ul. Krasińskiego 8
40 019 Katowice

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Beaty Kucharskiej

pt. **„Mikro- i nanokrystaliczne powłoki kompozytowe Ni/Al_2O_3 oraz Ni/Al_2O_3/PTFE"**

wykonanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem dr hab. inż. Roberta Sobieckiego, prof. PW

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Kształtowanie właściwości użytkowych materiałów jest wciąż wyzwaniem dla inżynierów w firmach w zakresie technologii, i jednocześnie może być interesującym zagadnieniem naukowym w zakresie inżynierii materiałowej, w szczególności jeśli przedmiot badań dotyczy także wytwarzania nowego materiału. Wytworzenie powłoki i określenie jej właściwości fizykochemicznych stanowi główny aspekt naukowy rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Beaty Kucharskiej. Przedmiotem badań i dociekań naukowych Autorki było najpierw opracowanie podstaw technologii otrzymywania powłok kompozytowych mikro- i nanokrystalicznych na osnowie niklu wzmacnianych cząstkami Al_2O_3 i modyfikowanych dodatkowo dyspersyjną fazą smarną PTFE (***Poli-Tetra-Fluoro-Etylen***), a następnie określenie ich struktury, składu chemicznego i fazowego, właściwości mechanicznych oraz odporności na korozję. Wybór metody elektrochemicznej wytworzenia materiału stanowił wyzwanie w zakresie doboru odpowiedniego zestawu parametrów, a zastosowanie szerokiej gamy metod badań strukturalnych (SEM, EDS, XRD), mechanicznych i korozyjnych, sprawiło że przedstawioną rozprawę doktorską cechuje walor aktualności i oryginalności.

Pani Beata Kucharska połączyła umiejętnie oba te zagadnienia w swojej rozprawie doktorskiej. Otrzymane w ten sposób wyniki badań wnoszą, w moim przekonaniu, istotny wkład w poznanie przebiegu procesów fizykochemicznych stanowiących podstawy technologii otrzymywania mikro- i nanokrystalicznych powłok kompozytowych na osnowie niklu wzmacnianych cząstkami Al_2O_3 metodą elektrochemiczną oraz oceny ich właściwości strukturalnych, mechanicznych i korozyjnych. Tematyka pracy świetnie wpisuje się nie tylko w krąg problematyki badawczej powłok o określonych właściwościach fizykochemicznych, rozwijanej od wielu lat z sukcesami na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, ale także w zakres tej problematyki na poziomie światowym.

2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska liczy 129 stron. Autorka powołuje się na 134 pozycje literaturowe. Dobór źródeł bibliograficznych wskazuje na dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu.

Rozprawę doktorską rozpoczyna „*Wstęp*" oraz „*Analiza stanu zagadnienia*", w których Doktorantka przedstawia w krótkim wprowadzeniu źródła swojego zainteresowania badaniami inżynierii powierzchni związanymi z wytwarzaniem powłok, badaniami ich właściwości fizykochemicznych oraz umiejscawia swoją tematykę badawczą na tle danych literaturowych, finalizując cały rozdział krótkim podsumowaniem.

Część literaturową rozprawy doktorskiej oceniam bardzo wysoko. Autorce udało się w bardzo krótkiej formie przedstawić nie tylko trafne, choć bardzo krótko, cele i metody modyfikacji powierzchni (rozdział 2.1), obejmujące również charakterystykę powszechnie stosowanych procesów galwanicznych w przemyśle oraz krótką charakterystykę niklowych powłok nanokrystalicznych. Następny rozdział (rozdział 2.2) poświęcono w całości powłokom niklowym wytwarzanych metodą redukcji elektrochemicznej, a w szczególności charakterystyce powłok niklowych (rozdział 2.2.1), podstawom fizykochemicznym procesu elektrokrystalizacji (rozdział 2.2.2) oraz wpływie parametrów wytwarzania na strukturę i właściwości powłok niklowych (rozdział 2.2.3). Zgodnie z tytułem rozprawy doktorskiej następny rozdział (rozdział 2.3) pracy poświęcony jest niklowym powłokom kompozytowym Ni/Al_2O_3 oraz Ni/Al_2O_3/PTFE ze szczegółowym zestawieniem danych literaturowych (tabela 3) oraz opisem mechanizmu wbudowywania cząstek (rozdział 2.3.1) i zastosowań niklowych powłok kompozytowych (rozdział 2.3.2) i charakterystyką parametrów wpływających na

proces elektroosadzania powłok kompozytowych (rozdział 2.3.3). Całość badań literaturowych Doktorantka podsumowuje w rozdziale 2.4 jednoznacznie umiejscawiając swoją tematykę i zakres badań na tle danych literaturowych. Na uwagę w części literaturowej rozprawy doktorskiej zasługuje umiejętne zaprezentowanie przez Panią mgr inż. Beatę Kucharską pogłębionej syntezy wyników badań realizowanych przez wielu autorów, w różnych warunkach i dla różnych materiałów oraz zaprezentowanie ich analizy w formie jednolitej graficznie. To duża umiejętność bo jest to zadanie trudne w praktyce.

Wynikiem krytycznej analizy literatury i jej podsumowania (rozdział 2) jest klarowne sformułowanie przez Panią mgr inż. Beatę Kucharską celu, tezy i zakresu pracy (rozdział 3). Jako tezę przyjęto:

„Rodzaj wprowadzonej ceramicznej fazy dyspersyjnej determinuje sposób mieszania elektrolitu, zapewniający największe i równomierne rozmieszczenie jej w osnowie niklowej. Z kolei tryb zastosowanego prądu ma wpływ na morfologię i topografię, wytworzonej warstwy kompozytowej"

Jako cel pracy przyjęto *opracowanie warunków wytwarzania elektrochemicznych powłok na osnowie mikro- i nanokrystalicznego niklu z wbudowanymi cząstkami Al_2O_3 oraz PTFE przy zastosowaniu prądu stałego i impulsowego skutkującego uzyskaniem równomiernej struktury i dobrych właściwości trybologicznych i korozyjnych.*

Tezę i cel pracy uważam za poprawne pod względem naukowym, jasno sformułowane i jednocześnie na tyle ogólne, że można oczekiwać kilku różnych dróg ich udowodnienia. Do realizacji celu pracy przyjęto odpowiedni program badań oraz metody badań. Program badan i zastosowane metody badań (rozdział 5) zostały dobrane właściwie, a przedstawione krótkie charakterystyki metod badań nie budzą wątpliwości.

Realizacja szerokiego zakresu badań wynikająca z postawionego celu naukowego rozprawy doktorskiej była możliwe przede wszystkim dzięki wytworzeniu odpowiednich powłok (rozdział 4, str. 55-62), a dopiero potem zastosowaniu zaawansowanych metod ich badań (rozdział 5): składu chemicznego (mikroanaliza rentgenowska – EDS) i fazowego (dyfrakcja rentgenowska- XRD), mikrostruktury (elektronowa mikroskopia skaningowa - SEM, metody analizy obrazu, profilometria optyczna), badań właściwości mechanicznych (mikrotwardość μHV, adhezja warstwy do podłoża – metoda zarysowania, odporność na zużycie przez tarcie – metoda „kula-tarcza") oraz badań odporności korozyjnej metodami elektrochemicznymi (pomiary metodą elektrochemicznej impedancji spektroskopowej – EIS,

pomiary potencjodynamiczne) uzupełnione oceną zniszczeń korozyjnych przy użyciu metod elektronowej mikroskopii skaningowej i mikroanalizy rentgenowskiej (SEM, EDS).

Na szczególną uwagę i docenienie w rozprawie doktorskiej zasługuje wytworzenie przez Panią mgr inż. Beatę Kucharską powłok kompozytowych, na osnowie niklu zbrojnych nanoczastkami Al_2O_3 oraz PTFE, o jednorodnej mikrostrukturze. Otrzymanie takich powłok jest zadaniem trudnym i pracochłonnym bowiem zazwyczaj jest finalnym ukoronowaniem wielu nieudanych prób i rozwiązania wielu problemów praktycznych po drodze do tego celu, np. dotyczących doboru odpowiednich parametrów procesu: temperatury, lejności stopu, sposobu mieszania, itp. Trzeba przyznać, że wybór warunków procesu trzymywania powłok był dobrze przemyślany przez Doktorantkę w zakresie wyboru metody, szczegółów mieszania, czasu poszczególnych etapów procesu, itd. w celu osiągnięcia powłoki charakteryzującej się dużą jednorodnością w zakresie struktury.

Wyniki badań własnych w prezentowanej rozprawie doktorskiej przedstawiono w rozdziale 6 (str.69 - 106). W podrozdziale 6.1 przedstawiono charakterystykę struktury warstw niklowych i kompozytowych Ni/Al_2O_3 oraz $Ni/Al_2O_3/PTFE$. Analiza struktury (SEM, TEM, EDS, XRD) umożliwiła ocenę jakościową i ilościową struktury badanych powłok, a w szczególności ich analizę pod względem morfologii, składu chemicznego i fazowego. Na uwagę w tej części pracy zasługują wyniki badań substruktury udokumentowane wysokiej jakości obrazami z elektronowego mikroskopu transmisyjnego – we wszystkich przypadkach stwierdzono obecność bliźniaków i subziaran. Wyniki te umożliwiają ocenę wpływu różnych czynników procesu wytwarzania powłok na ich strukturę, a uzupełnione wynikami badań topografii powierzchni (profilometria optyczna) (rozdział 6.1.4) i naprężeń własnych (rozdział 6.1.5) stanowią wartościową pod względem naukowym część rozprawy doktorskiej.

W dalszej części pracy Doktorantka dokonuje oceny właściwości mechanicznych otrzymanych powłok kompozytowych poprzez analizę badań przyczepności powłok do podłoża (rozdział 6.2), badań kątów zwilżania oraz określenia energii powierzchniowej (rozdział 6.3), mikrotwardości (rozdział 6.4) i odporności na zużycie przez tarcie (rozdział 6.5).

Szczególna uwaga Doktorantki została skierowana na charakterystykę odporności korozyjnej otrzymanych powłok kompozytowych. Interesująca jest analiza wyników badań potencjodynamicznych i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Doktorantce należą się słowa uznania za tę część badań, które oceniam wysoko.

Ponieważ Doktorantka podeszła kompleksowo do oceny odporności korozyjnej powłok, badaniom tym towarzyszyły analizy powierzchni powłok po procesach korozji (badania metodami elektronowej mikroskopii skaningowej - SEM).

Przedstawiając każdą grupę wyników badań w rozprawie doktorskiej Pani Beata Kucharska dokonywała jednocześnie ich zwięzłej charakterystyki, a całość swoich dociekań naukowych podsumowała syntetycznie w „Podsumowaniu" (rozdział 7) oraz w 6 wnioskach końcowych, dowodząc w całej pełni realizacji postawionej tezy rozprawy doktorskiej i wyznaczonego celu.

W podsumowaniu otrzymanych wyników badań w pracy Autorka w pełni wykazała umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Złożony wpływ parametrów procesu otrzymywania powłok kompozytowych mikro- i nanokrystalicznych na osnowie niklu Ni/Al_2O_3 oraz $Ni/Al_2O_3/PTFE$ na ich mikrostrukturę i właściwości, został tu ujęty przeglądowo. Widać tu wyraźne starania Autorki o uogólnienia i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników z procesu otrzymywania powłok na ich strukturę i właściwości mechaniczne oraz korozyjne. Jest to bardzo skrótowa ale komunikatywna forma analizy otrzymanych wyników.

Wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań są przedstawione w sposób jasny i wykazujący, że postawiona przez Panią mgr inż. Beatę Kucharską teza w rozprawie doktorskiej została osiągnięta.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

- Zaprojektowanie, opracowanie i wytworzenie powłok kompozytowych mikro- i nanokrystalicznych na osnowie niklu Ni/Al_2O_3 oraz $Ni/Al_2O_3/PTFE$.
- Zastosowanie różnorodnych metod oceny struktury powłok kompozytowych, w tym umiejętne wykorzystanie możliwości różnych metod badawczych (SEM, STEM, EDS, XRD, profilometria, metody analizy obrazu).
- Zastosowanie szerokiej gamy metod badawczych do oceny właściwości mechanicznych i korozyjnych powłok (potencjodynamiczne, spektroskopia impedancyjna).

Oceniając bardzo pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

- Proszę o wyjaśnienie, jakie były przesłanki wyboru podłoża do wytwarzanej powłoki. Czy są ograniczenia zastosowania wytworzonych powłok na innych podłożach?
- W pracy nie określono błędów zaprezentowanych wyników badań, np. naprężeń własnych, mikrotwardości czy badań korozyjnych. Proszę o ich charakterystykę.
- Proszę o odniesienie się do wyników składu chemicznego wyznaczonego metodą mikroanalizy rentgenowskiej, w szczególności stężenia tlenu i węgla, zaprezentowanych w tabeli na rys. 51.

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że pod względem edytorskim praca jest wykonana starannie, napisana prostym i jasnym językiem. Zauważone drobne nieścisłości stylistyczne nie są warte umieszczenia w recenzji.

Natomiast, w ogólnej ocenie stwierdzam, że Pani mgr inż. Beata Kucharska w pełni i w szerokim zakresie zrealizowała zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy. Zawarte w rozprawie wnioski są w pełni udokumentowane.

Biorąc pod uwagę aktualność tematyki pracy, klarowne sformułowanie celów pracy oraz ich osiągnięcie na drodze dobrze zaplanowanych i przeprowadzonych badań wraz z dyskusją otrzymanych wyników, oceniam przedstawioną rozprawę doktorską pozytywnie i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Beaty Kucharskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Na podstawie przedstawionej opinii stwierdzam, że praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, przewidziane odpowiednimi ustawami. Jednocześnie proponuję wyróżnienie pracy Pani mgr inż. Beaty Kucharskiej pt. „*Mikro- i nanokrystaliczne powłoki kompozytowe Ni/Al_2O_3 oraz $Ni/Al_2O_3/PTFE$*"

Maria Szaciska

Katowice, dnia 10.12.2017r.