Politechnika Wrocławska

Prof. dr hab. inż. Bogdan Szczygieł
Zakład Zaawansowanych Technologii Materiałowych
Wydział Chemiczny
e-mail: bogdan.szczygiel@pwr.edu.pl

Wrocław, 03.01.2018

**Recenzja**
**rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Kucharskiej**
**pt.: „Mikro- i nanokrystaliczne powłoki kompozytowe $Ni/Al_2O_3$ oraz $Ni/Al_2O_3/PTFE$"**

**wykonana na zlecenie Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej**
**Politechniki Warszawskiej**

Przedstawioną do oceny pracę doktorską pt. „Mikro- i nanokrystaliczne powłoki kompozytowe $Ni/Al_2O_3$ oraz $Ni/Al_2O_3/PTFE$" mgr inż. Beata Kucharska wykonała pod kierunkiem prof. Jerzego Roberta Sobieckiego na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Tematyka powłok kompozytowych (dyspersyjnych, MMCs) realizowana jest od ponad 50 lat i w dalszym ciągu zajmuje się nią wiele jednostek naukowych w kraju i zagranicą. Naukowe podejście do mechanizmów tworzenia powłok kompozytowych według wielu badaczy zaczyna się od pracy „Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths", którą w 1972 roku opublikował N. Guglielmi w *Journal of The Electrochemical Society*. Znane są poważne wdrożenia technologii osadzania tych powłok jednak ich liczba ciągle wydaje się znacznie mniejsza od oczekiwań. A oczekiwania łączą się z szeregiem zalet wykazywanych przez powłoki kompozytowe: wysoka odporność na ścieranie, duża twardość, duża odporność korozyjna, wysoka aktywność katalityczna, właściwości antyadhezyjne, dobra odporność na działanie wysokiej temperatury czy walory dekoracyjne. Z drugiej strony występują jednak problemy w procesie ich otrzymywania, jak np.: obniżona stabilność kąpieli, aglomeracja cząstek stałych i kłopoty ze współosadzaniem cząstek hydrofobowych. Poważnym wyzwaniem jest ponadto zapewnienie równomierności składu oraz stałej grubości powłok na pokrywanym elemencie. W Polsce w latach 70. ubiegłego wieku IMP wdrożył w FSO technologię KG-76MP, która służyła do osadzania powłok $Ni\text{-}SiO_2$ w wielowarstwowym pokryciu: Cu, Ni błyszczący, $Ni\text{-}SiO_2$, Cr.

Powłoki kompozytowe niklu były i są intensywnie badane, a jedną z sił napędowych jest chęć zastąpienia nimi twardych powłok chromowych, które osadza się z kąpieli opartych na Cr(VI). Trzeba jednak pamiętać, że w ostatnich latach w stosunku do niklu pojawia się coraz więcej zastrzeżeń związanych z jego oddziaływaniem na człowieka i środowisko.

**Zakres i cel pracy**

Mgr inż. Beata Kucharska w swojej pracy doktorskiej skupia się nad oceną wpływu warunków elektroosadzania na mikrostrukturę i właściwości powłok $Ni/Al_2O_3$ oraz

$Ni/Al_2O_3/PTFE$. To praca z pogranicza technologii chemicznej i inżynierii materiałowej. Powłoki kompozytowe zawierające w swojej objętości zarówno cząstki nieorganiczne jak i organiczne nie są nowością, co absolutnie nie znaczy, że w badaniach prowadzonych w innych ośrodkach temat został wyczerpany.

Na początku drogi Doktorantka podejmuje szereg bardzo istotnych decyzji dotyczących zakresu badań. W stosunku do niektórych pojawiają się pytania, inne są oczywiste, jeszcze inne choć niestandardowe zostały dobrze uzasadnione.

- Najbardziej znane odmiany polimorficzne $Al_2O_3$ to: $\alpha$ oraz $\gamma$. Zdecydowanie najczęściej otrzymuje się i stosuje w praktyce odmianę $\alpha$ czyli korund, który charakteryzuje się bardzo dużą twardością. Rzadziej wykorzystywana jest odmiana $\gamma$. Korund stosuje się także na największą skalę jako fazę zdyspergowaną w powłokach kompozytowych. Odmiana $\gamma$ wykorzystywana jest w tym celu rzadziej, gdyż z reguły przynosi słabsze efekty, chociaż według niektórych autorów współosadza się lepiej. Doktorantka decyduje się na odmianę polimorficzną $\delta$ oraz proszek polimorficzny składający się z odmian: $\alpha$, $\gamma$, $\delta$, o, (wiem, że $Al_2O_3$ występuje w licznych odmianach polimorficznych: $\alpha$, $\gamma$, $\delta$ także $\eta$, $\theta$, $\chi$, ale o odmianie omikron nie słyszałem wcześniej). Skąd taki wybór? Czy tylko dlatego, że wcześniej je nie badano?
- Kąpiel Wattsa do osadzania powłok kompozytowych została przez wielu badaczy zastosowana z dobrym skutkiem, chociaż są też inne kąpiele dające zadawalające wyniki. Doktorantka jako dodatek do kąpieli wybrała sacharynę w celu obniżenia naprężeń własnych w powłoce, poprawy adhezji powłok do podłoża i rozdrobnienia struktury niklu. Kąpiel była jeszcze modyfikowana kationowym surfaktantem *„bez nazwy"* dla likwidacji pittingu i przeciwdziałania aglomeracji cząstek fazy stałej w zawiesinie. Standardowym (dydaktycznym) zestawem do kąpieli Wattsa jest: sacharyna, 2-butyn-1,4-diol i sól sodowa siarczanu dodecylu (pisze o nim Doktorantka na str. 33). Zastosowanie tej trójki nie musi być oczywiście najkorzystniejsze dla powłok kompozytowych, pojawiają się bowiem nowe elementy związane z adsorpcją jonów na cząstkach fazy zdyspergowanej. Dlaczego zrezygnowano z dodatku blaskotwórczego II klasy (wygładzającego)?
- Doktorantka wybrała mechaniczne mieszanie kąpieli zawiesinowej. Dla porównania w paru przypadkach wykorzystała ultradźwięki i wirującą elektrodę.
- Obok prądu stałego zdecydowała się na wykorzystanie prądu impulsowego i rewersyjnego.
- Do badań korozyjnych zostały wybrane 2 roztwory – tradycyjnie roztwór NaCl i interesująco uzasadniony przez Doktorantkę roztwór octanu wapniowo-magnezowego.

Jako cel pracy mgr inż. B. Kucharska podaje: opracowanie warunków wytwarzania na drodze elektrochemicznej powłok $Ni/Al_2O_3$ i $Ni/Al_2O_3/PTFE$, które będą wykazywać równomierną strukturę oraz dobre właściwości tribologiczne i korozyjne.

Dla osiągnięcia celu zadecydowała prowadzić badania z użyciem kąpieli Wattsa (modyfikowanej sacharyną i związkiem powierzchniowo-czynnym), 2 rodzajów proszku $Al_2O_3$, różnych sposobów mieszania kąpieli zawiesinowej i różnych trybów prądu stałego.

**Ocena pracy**

Praca doktorska została napisana dobrym, zwięzłym językiem na 129 stronach. Strona tytułowa, podziękowania, Spis treści, Streszczenie w języku polskim i Abstract po angielsku oraz Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów, i na stronie 11 krótki Wstęp. Tutaj o powłokach kompozytowych, ich zaletach, przepisach prawnych i uzasadnienie wyboru roztworu octanu wapniowo-magnezowego jako środowiska w badaniach korozyjnych. W tym ostatnim wypadku podwójny plus bo uzasadnienie dobre, a środowisko mało znane pod kątem zagrożeń korozyjnych.

Analiza stanu zagadnienia zajmuje około 40 stron. To dużo, ale by badania prowadzić sensownie i przyniosły one dodatkowe wartości, trzeba dobrze wiedzieć co już w temacie zrobiono. Rozpoznanie literaturowe i cytowana literatura jest materiałem kompletnym: metody modyfikacji powierzchni, powłoki niklowe, elektrokrystalizacja, podwójna warstwa elektryczna, kąpiele do niklowania elektrochemicznego, rola dodatków do kąpieli, parametry elektroosadzania, niklowe powłoki kompozytowe – mechanizm osadzania i zastosowanie. Wydaje mi się, że można było pominąć pewne zupełnie podstawowe informacje. W sumie jednak wiele informacji bardzo ciekawych, a przegląd rzetelny.

Przedstawione uwagi do tej części pracy mają w większości charakter dyskusyjny:

- Nie zaliczyłbym powłok chromowych do powłok ochronnych (str. 14). To powłoki dekoracyjne bądź funkcjonalne o bardzo dużej twardości i odporności na ścieranie. Same, choć na korozję odporne, nie chronią najlepiej materiału podłoża.
- W stwierdzeniu, że w metodzie prądowej źródłem elektronów jest zewnętrzy zasilacz prądu znajduje się głęboki skrót myślowy (str. 16).
- „Elektrolity do wytwarzania niklowych powłok bezprądowych muszą zawierać utleniacze (zwykle siarczan lub chlorek niklu) ..." (str. 16) - według mnie muszą zawierać jony niklu.
- W 2 kolejnych zdaniach (w 2 sąsiadujących akapitach na str. 29) znajdują się stwierdzenia – w pierwszym: powłoki niklowe wytworzone z kąpieli amidosulfonianowej wykazują lepszą odporność korozyjną od powłok osadzonych z kąpieli Wattsa; a w drugim: powłoki z kąpieli Wattsa mają bardzo dobre właściwości korozyjne.
- Opisaną na str. 29 opracowaną w IMP kąpiel o niskiej zawartości soli niklowych charakteryzuje „mniejsze zużycie energii elektrycznej" – z czego to wynika?
- Zwraca uwagę zafascynowanie Doktorantki pracami chińskich naukowców, uczonych i badaczy. Żadna inna nacja nie jest tak wyróżniona: „chińscy naukowcy dowodzą ...„ – str. 35, „w pracach chińskich badaczy wykazano ..." – str. 36, „wyjątkiem w tej dziedzinie jest publikacja chińskich badaczy ..." - str. 40, „chińscy naukowcy badali również ..." – str. 42, „przeprowadzone przez zespół chińskich naukowców badania ..." – str. 44, „chińscy naukowcy zamiast tradycyjnego sposobu ..." – str. 49, „metoda ... zaadoptowana przez chińskich naukowców ..." – str. 51, „chińscy naukowcy jako pierwsi ..." – str. 52.
- Nie przekonuje mnie forma części przedstawionych rysunków: 1, 6-9, 18, 20.
- Przydałby się chociaż krótka uwaga o alergicznym działaniu niklu i jego szkodliwym działaniu na człowieka.

Część doświadczalna rozpoczyna się od wymienienia metod badawczych stosowanych przez Doktorantkę w celu scharakteryzowania otrzymanych powłok kompozytowych. Lista jest bogata i zawiera zaawansowane techniki z wykorzystaniem nowoczesnej aparatury

pomiarowej: XRD - analiza składu fazowego; STEM – analiza struktury proszku i warstw; EDS – analiza składu chemicznego i ocena ilości oraz jakości wbudowania cząstek $Al_2O_3$ i PTFE w powłokę (również komputerowa analiza obrazu); SEM i profilometr – analiza morfologii i topografii powierzchni; określenie właściwości mechanicznych – adhezja do podłoża, mikrotwardość (Vickersa), odporność na zużycie (kula-tarcza); określenie odporności korozyjnej – metody stało- i zmiennoprądowe; pomiar kąta zwilżalności (goniometr). Podczas lektury pracy pojawiają się też wyniki uzyskiwane innymi metodami, np.: pomiar powierzchni właściwej BET.

Plan eksperymentu elektroosadzania powłok kompozytowych jej długi i skomplikowany z uwagi na liczne parametry zmienne procesu. Szczęśliwie w pracy znajduje się tabela 6, która dobrze tłumaczy warunki osadzania kolejnych powłok. Wykonanie pełnego zakresu badań, który analizowałby wpływ wszystkich wybranych zmiennych przy stałości pozostałych byłoby oczywiście niemożliwe i niepotrzebne. Doktorantka ocenia zatem znaczenie określonych czynników w wytypowanych warunkach. Wnioski z pierwszej części badań wykorzystane zostały do zaplanowania części drugiej. Działanie jak najbardziej rozsądne.

Po osadzeniu powłok przychodzi czas na ich charakterystykę, a wcześniej na szczegółowe przedstawienie warunków stosowanych w kolejnych metodach pomiarowych.

Badania rentgenowskie pozwoliły na określenie stopnia steksturowania powłok, wielkości ziaren oraz uprzywilejowanych kierunków krystalograficznych. Wyniki potwierdzają znany z literatury wpływ sacharyny. Warstwy kompozytowe w stosunku do niklowych wykazują mniejszy rozmiar ziaren. W obecności $Al_2O_3$ pojawia się faza $Ni_3Al$. Jaki jest mechanizm jej powstawania? Transmisyjny mikroskop elektronowy wykazał, że dla powłok niklowych o dużych ziarnach dominuje orientacja krystalograficzna [001], a dla małych ziaren orientacja jest różna. Badane materiały wykazują liczne defekty struktury. Zastosowany rodzaj proszku $Al_2O_3$ zgodnie z obserwacjami SEM ma duży wpływ na morfologię powierzchni powłok.

Na każdym etapie badań Doktorantka formułuje bardzo dużo wniosków szczegółowych. Większość z nich związanych jest z dokładnie określonym składem kąpieli i warunkami osadzania. Spojrzenie na całość zagadnienia dla wyciągnięcia wniosków ogólnych jest w tych warunkach trudne. Czasami przy czytaniu pracy recenzent czuje się zagubiony. Przykładowo na str. 73 mamy: „Mikrostrukturę warstw niklowych i kompozytowych $Ni/Al_2O_3$ wytworzonych z kąpieli Wattsa bez dodatku sacharyny jako inhibitora wzrostu ziarna przedstawiono na rys. 38 a, b. Warstwy $Ni/Al_2O_3$ wytworzone w tej kąpieli charakteryzują się bardziej rozdrobnioną strukturą w porównaniu do mikrokrystalicznego niklu (rys. 44 a)". Mamy więc rys. 38 a,b z morfologią powierzchni powłok $Ni/Al_2O_3$ osadzonych z kąpieli Wattsa bez sacharyny (ale z surfaktantem, mieszaną mechanicznie i zawartością proszku 20 $g/dm^3$) i mamy ten rysunek zgodnie z sugestią Doktorantki porównać z obrazem na rys. 44 a. A na rys. 44 a znajduje się morfologia powłoki niklowej uzyskanej z kąpieli z sacharyną ale bez związku powierzchniowo-czynnego. Różnica zatem w obecnościach: $Al_2O_3$, sacharyny i surfaktantu. Oczywiście zgadzam się, że warstwy z obu rysunków różnią się stopniem rozdrobnienia struktury. Ale co o tym decyduje? Próba szukania zależności między morfologią powierzchni a warunkami osadzania na drodze porównywania próbek na różnych

rysunkach jest zadaniem karkołomnym. Dlatego cieszę się, że Doktorantka tylko raz kazała to robić recenzentowi.

Obserwacje SEM powierzchni i zgładów poprzecznych powłok na kilku fotografiach tego samego rysunku, gdy zmienia się jeden określony parametr procesu (składnik kąpieli, tryb prądu, rodzaj mieszania kąpieli) pozwalają stosunkowo łatwo przedstawić wnioski szczegółowe o jego wpływie na mikrostrukturę powłok oraz stopień wbudowania $Al_2O_3$ i PTFE w powłokę niklową. Przykłady takich wniosków przedstawionych w pracy:

- Zwiększenie szybkości mieszania z 400 do 600 obr./min powoduje zwiększenie ilości wbudowanych cząstek PTFE do powłoki. Przy mniejszych szybkościach mieszania uprzywilejowane jest wbudowywanie $Al_2O_3$.
- Obecność sacharyny w kąpieli powoduje uzyskanie powłok z większą zawartością faz dyspersyjnych.
- Stosując prąd impulsowy zawartość cząstek wbudowanych jest mniejsza niż przy prądzie stałym.

Badania chropowatości powierzchni wykazały korzystny wpływ sacharyny na zwiększenie gładkości powierzchni. Korzystnie działa zastosowanie prądu impulsowego, a prąd rewersyjny znacznie chropowatość zwiększa. Analizując wyniki chropowatości Doktorantka powinna podać rozrzut wyników. Interesujące byłoby pokazanie różnic chropowatości z obu stron katody, na różnych wysokościach i w odległości od krawędzi próbki. Takie różnie pojawiły się z całą pewnością.

Uzyskane wyniki pokazują, że w obecności sacharyny w kąpieli powstają w każdym przypadku powłoki z naprężeniami ściskającymi. Skrajnie zły wynik wiąże się ze powłokami $Ni/Al_2O_3/PTFE$ osadzonymi z kąpieli Wattsa bez sacharyny. Naprężenia własne rozciągające dochodzą w tym wypadku do wartości 350 MPa. Interesujący materiał doświadczalny dają pomiary przyczepności powłok do podłoża. Metoda rysy wskazuje, że we wszystkich przypadkach przyczepność powłok niklowych i kompozytowych powłok niklowych jest dobra. Przez pomiar kąta zwilżalności Doktoranta próbuje oprócz hydrofobowości oceniać zawartość PTFE w powłoce. Największy kąt zwilżania (103,5°) zmierzyła dla powłoki $Ni/Al_2O_3/PTFE$ osadzonej z kąpieli z sacharyną mieszaną przy szybkości 600 obr./min i zastosowaniu prądu stałego.

Sprawa mikrotwardości powłok kompozytowych to sprawa mocno dyskusyjna. Doktorantka doskonale zdaje sobie sprawę, że doniesienia literaturowe są w tym względzie bardzo rozbieżne, mimo różnych hipotez uzasadniających zwiększenie lub obniżenie tego parametru dla konkretnych powłok. Niektórzy z badaczy uważają, że w większym stopniu mikrotwardość zwiększają wbudowujące się w powłokę fragmenty zastosowanych dodatków organicznych (np. wybłyszczających), które powstają w wyniku ich rozkładu podczas reakcji elektrodowych. Szkoda, że w przeglądzie literaturowym dokonanym przez mgr inż. Beatę Kucharską zabrakło dyskusji o udziale sacharyny (ewentualnie również innych dodatków organicznych do kąpieli galwanicznych) w procesie katodowym zachodzącym podczas elektroosadzania metali. Podobnie jak dla pomiarów chropowatości, także tutaj nie ma podanego rozrzutu wyników. Zdumiewa natomiast skala zmian mikrotwardości powłok obserwowana w pracy dla poszczególnych warunków procesu.

Zwiększenie odporności na zużycie to jedno z najważniejszych oczekiwań w stosunku do powłok kompozytowych. Część otrzymanych przez Doktorantkę powłok została poddana

takim badaniom podczas testu kula-tarcza. Otrzymane wyniki wskazują, że najgorszą powłoką w tym względzie jest powłoka Ni/$Al_2O_3$/PTFE otrzymana z kąpieli Wattsa bez sacharyny, a najlepszą powłoka Ni/$Al_2O_3$/PTFE otrzymana z kąpieli Wattsa z sacharyną. Świadczy to o poważnej roli obecnej w kąpieli sacharyny. Podobnie jak przy innych badaniach Doktorantka nie ogranicza się do podania uzyskanych wyników, lecz próbuje te wyniki wyjaśniać i łączyć w logiczny sposób z innym właściwościami powłok.

Ważnym elementem pracy są badania korozyjne: stało- i zmiennoprądowe. Prowadzono je w 0,5 M roztworze NaCl i 25% roztworze octanu wapniowo-magnezowego. Wybór ciekawy i niestandardowy. Dyskusja wyników jest szeroka, pogłębiona i łączona z wynikami innych badań. Liczba wniosków w tej części pracy przypisywanych różnym warunkom osadzania jest niestety na tyle duża, że trudno zapanować nad całością. Niektóre z nich wydają się nieco na wyrost, jak chociażby próba tłumaczenia rozbieżności w wartościach $R_S$ przechodzeniem do roztworu słabo wbudowanych i słabo zaadsorbowanych na powierzchni cząstek fazy dyspersyjnej. Z drugiej strony ja takich wyraźnych rozbieżności nie widzę. Przykłady innych wniosków:

- „Odporność korozyjna warstw nanokrystalicznych jest wyższa niż mikrokrystalicznych".
- „Wszystkie powłoki kompozytowe wytworzone w kąpieli podstawowej Wattsa charakteryzują się lepszymi właściwościami korozyjnymi w porównaniu do odpowiadających im powłok kompozytowych wytworzonych w kąpieli modyfikowanej sacharyną". To oczywiście znowu uznanie ważnej roli sacharyny - ale roli negatywnej.

Nie do końca przekonuje mnie natomiast tłumaczenie, o barierowym działaniu nieprzewodzącego, dobrze rozproszonego tlenku glinu, który utrudnia atak środowiska korozyjnego.

Ważnym efektem badań korozyjnych jest stwierdzenie, że procesy korozyjne w środowisku NaCl i CMA zachodzą według różnych mechanizmów.

Praca kończy się podsumowaniem i wnioskami oraz spisem cytowanej literatury. Podsumowanie w znacznym stopniu porządkuje i definiuje główne efekty wynikające z prowadzonych badań. Wnioski mają charakter ogólny i szczegółowy.

Cytowana literatura zawiera 134 pozycje, w tym bardzo wiele najnowszych. W 9 pozycjach współautorką jest mgr inż. Beata Kucharska.

Praca także w części doświadczalnej została napisana bardzo starannie, więc uwag do tekstu prawie nie mam. Drobne pytania i uwagi są następujące:

- Monomorficzny proszek $Al_2O_3$ pochodził od Aldrich Chemicals, a jakie było źródło proszku polimorficznego? Czy istnieje możliwość jego pozyskania, np. w celu kontynuowania badań?
- Dlaczego dyfraktogram dla proszku polimorficznego (rys. 25) kończy się na $2\theta = 54°$, skoro główny pik dla odmiany $\delta$ $Al_2O_3$ występuje przy $2\theta = 66°$ (rys. 27)?
- Na podstawie rys. 30 nie odważyłbym się ocenić rozmiar proszku na 50-150 nm.
- Kolumna z gęstością prądu w tabeli 6 jest niepotrzebna.
- Stała Faradaya jest 10 razy mniejsza w stosunku do wartości podanej na str. 62.
- Metoda potencjostatyczna to nie metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) (str. 67).

- Między nazwą związku a wartościowością należy usunąć niepotrzebne spacje (np.: związki chromu (VI) oraz kadmu (VI) str. 11; związki chromu (VI) – str. 15; kwasu chromowego (VI) – str.16; siarczan (VI) niklu (II), chlorek niklu (II) – str. 29 i 30, kwasu siarkowego (VI) – str. 55.
- str. 56 (4d): powinno być „(rys. 26)" zamiast „(rys. 25)".

Praca doktorska mgr inż. Beaty Kucharskiej zawiera ogromną ilość wyników, w tym wiele cennych, oryginalnych i wnoszących nowe wartości do wiedzy o elektroosadzaniu i właściwościach powłok kompozytowych niklu, szczególnie powłok zawierających w swojej objętości równocześnie stałe cząstki nieorganiczne i organiczne. Duża liczba parametrów zmiennych procesu elektroosadzania wybranych przez Doktorantkę spowodowała mocne rozbudowanie planu doświadczeń. Jego zrealizowanie z całą pewnością wymagało bardzo dużego nakładu pracy i mnóstwa czasu, ale równocześnie trudno czasami zapanować nad setkami obserwacji i dziesiątkami szczegółowych wniosków. Doktorantka dobrze poradziła sobie z zastosowanymi metodami badawczymi – wykonaniem eksperymentu, dyskusją wyników i wyciagnięciem wniosków. Najważniejsze, że udało się połączyć wyniki różnych badań do przedstawienia wniosków ogólnych.

**Podsumowanie i wniosek końcowy**

Reasumując, chcę podkreślić następujące, zarówno dobre jak i słabsze, elementy pracy:

- Temat pracy jest aktualny i ważny z praktycznego i naukowego punktu widzenia.
- Cel pracy został osiągnięty.
- Przy realizacji pracy wykorzystano wiele nowoczesnych metod badawczych. Doktorantka pokazała, że potrafi dobrze wykorzystać aparaturę pomiarową oraz prawidłowo interpretować uzyskane wyniki.
- Bardzo duża ilość eksperymentów wynikająca z dużej liczby czynników zmiennych wymagała bardzo dużego nakładu pracy i czasu. Z drugiej strony formułowanie bardzo dużej liczby wniosków szczegółowych powoduje, że lektura pracy w pewnych fragmentach może być nużąca.
- Przegląd literatury jest kompletny. Dziewięć cytowanych prac jest współautorstwa mgr. inż. Beaty Kucharskiej.
- Doktorantka nie podaje informacji o jednorodności składu powłok z obu stron pokrywanego elementu, a także na wysokości i szerokości próbek, a tym samym i zmian właściwości w różnych jej miejscach. Uzyskanie dobrej jednorodności składu i właściwości to przecież jedno z największych wyzwań dla powłok kompozytowych. W części badań brakuje także danych na temat powtarzalności bądź rozrzutu wyników.
- Na różnych etapach pracy widoczna jest duża rola sacharyny – brakuje jednak dyskusji dotyczącej jej zachowania w procesie elektrodowym.
- Praca została napisana dobrym, syntetycznym językiem, a ilość uwag dotyczących stylu i błędów literaturowych jest minimalna.

Moje uwagi o charakterze krytycznym lub dyskusyjnym nie wpływają na wysoce pozytywną ocenę pracy doktorskiej mgr inż. Beaty Kucharskiej. Przedstawioną do recenzji pracę uważam za wartościową. Zawiera ona interesujące i oryginalne wyniki, które poszerzają

wiedzę w obszarze powłok kompozytowych, a szczególnie powłok zawierających równocześnie cząstki nieorganiczne i organiczne. Wyniki mogą być 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. Beaty Kucharskiej do publicznej obrony pracy doktorskiej.**