WPŁYNĘŁO
dnia 14.12.2022
PK/WM/BW/8/184/2022

dr hab. inż. Rafał Świercz, prof. PW
Politechnika Warszawska
Wydział Mechaniczny Technologiczny
ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

Warszawa, dn. 01.12.2022 r.

Opinia rozprawy doktorskiej
pt.:

„Badanie procesów przyrostowego wytworzenia powłok na podłożu niobowym o rozwiniętej strukturze stereometrycznej do zastosowań w budowie maszyn"

Autor: mgr inż. Agnieszka Włodarkiewicz

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Rokosz
Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Tandecka

1. Treść i zakres rozprawy

Recenzowana praca dotyczy badania procesów przyrostowego wytwarzania powłok na podłożu niobowym. Głównym przedmiotem zainteresowania doktorantki było określenie parametrów i warunków nakładania powłok na podłożu niobu z wykorzystaniem procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego oraz wyznaczenie wpływu, wartość napięcia, czasu obróbki oraz składu elektrolitu na cechy stereometryczne nakładanych powłok i zmiany charakterystyki przebiegu natężenia prądu podczas procesu PEO.

W rozdziale I Autorka opisała stan zagadnienia obejmujący zastosowanie niobu w różnych gałęziach przemysłu oraz metody otrzymywania powłok na niobie. Szczegółowo opisuje mechanizm plazmowego utleniania elektrolitycznego by następnie swoją uwagę skoncentrować na powłokach PEO wytwarzanych na niobie. Na podstawie obszernej i wnikliwej analizy stanu badań (146– pozycji literaturowych) Autorka zidentyfikowała luki w istniejącym stanie wiedzy i na tej podstawie sformułowała temat, pytania badawcze oraz cel i zakres rozprawy.

W rozdziale II Doktorantka formuje cel i zakres pracy. Jako cel podstawowy przyjmuje wytworzenie porowatych powłok otrzymanych w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego z zastosowaniem elektrolitów wodnych oraz na bazie kwasu ortofosforowego na podłożu niobowym, określenie wpływu warunków i parametrów badanego procesu na charakterystykę przebiegu natężenia prądu podczas procesu PEO oraz opisanie wpływu składu elektrolitu na sygnał prądowy rejestrowany podczas procesów PEO i skutki jakościowe obróbki.

Rozdział III zawiera opis warunków badań, metodyki badawczej oraz aparatury stosowanej w badaniach. W kolejnych podrozdziałach przedstawiona szczegółowo została koncepcja badań, stanowisko badawcze, metody pomiarowe, przyjętą metodologię opracowania modeli matematycznych procesu oraz weryfikację ich adekwatności. Warto podkreślić iż zaproponowana charakterystyka sygnału prądowego w trakcie procesu PEO jest oryginalnym osiągnieciem Doktorantki. Badania realizowano przy zastosowaniu nowoczesnej, specjalistycznej aparatury.

W rozdziale IV przedstawiono opisy i rezultaty badań doświadczalnych realizowanych w ramach dysertacji oraz ich analizę. Szeroki zakres prowadzonych badań obejmował:

1. Wyznaczenie rozkładów statystycznych do motywów występujących w sygnale prądowym w trakcie procesu PEO, dla przyjętego zakresu badanych zmiennych niezależnych tj. napięcia i czasu obróbki w elektrolicie:
   - zawierającym stężony kwas ortofosforowy(V) (85%),
   - zawierającym 45% kwas fosforowy(V),
   - zawierającym 5% kwas fosforowy(V),
   - zawierającym stężony kwasu ortofosforowy(V) (85%) przy zmiennej ilości dodatku soli azotanu(V) wapnia odpowiednio: 100 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3 , 300 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3 , 500 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3
   - wodnym (wody destylowanej) przy zmiennej ilości dodatku soli azotanu(V) wapnia odpowiednio: 100 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3 , 300 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3 , 500 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3
2. Wyznaczenie wpływu parametrów badanego procesu tj. napięcia i czasu obróbki na zmiany w charakterystyce przebiegu prądu po odcięciu składowej stałej w trakcie procesu PEO w elektrolicie:

- zawierającym stężony kwas ortofosforowy(V) (85%),
- zawierającym 45% kwas fosforowy(V),
- zawierającym 5% kwas fosforowy(V),
- zawierającym stężony kwasu ortofosforowy(V) (85%) przy zmiennej ilości dodatku soli azotanu(V) wapnia odpowiednio: 100 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3, 300 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3, 500 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3
- wodnym (wody destylowanej) przy zmiennej ilości dodatku soli azotanu(V) wapnia odpowiednio: 100 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3, 300 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3, 500 g $Ca(NO_3)_2 \times 4 \cdot H_2O$ na 1 dm^3

3. Analizę stereometrii powierzchni powłok otrzymanych w procesie PEO dla badanego zakresu zmiennych niezależnych tj. napięcia i czasu obróbki oraz wymiennego wyżej składu chemicznego elektrolitów.

Istotną częścią pracy jest opracowanie modeli matematycznych opisujących wpływ parametrów procesu takich jak napięcie i czasu obróbki dla różnego składu zastosowanego elektrolitu na składowe opisujące przebieg natężenia prądu w trakcie procesu PEO.

W rozdziale V przedstawiono podsumowanie uzyskanych wyników obejmujące ich pogłębioną dyskusję oraz wnioski o charakterze poznawczym. Zdefiniowano kierunki dalszych badań.

Bibliografia obejmuje 146 pozycji literaturowych. Cytowane źródła literaturowe są adekwatne do tematyki rozprawy i obejmują aktualne artykuły z czasopism naukowych, materiałów konferencyjnych i opracowań książkowych.

2. Ocena ważności podjętego problemu naukowego

Plazmowe utlenianie elektrolityczne należy do nowoczesnych metod wytwarzania powłok na różnych podłożach. Wytwarzania powłoki powstaje na skutek wyładowania w środowisku elektrolitu, któremu odpowiada szereg reakcji chemicznych i termicznych prowadzących do rozkładu, stopienia i zestalenia materiału z podłożem metalowym. W wyniku przemian fizycznych i reakcjami chemicznymi, stopione tlenki lub sole ulegają zestaleniu tworząc strukturę porowatą. Złożoność zjawisk fizycznych determinujących proces nakładania powłok w procesie POE powoduje trudności w identyfikacji wpływu parametrów i warunków procesu na jego skutki jakościowe.

W ostatnich latach obserwowane są istotne zmiany konstrukcyjno-technologiczne ukierunkowane na wykorzystanie niobu w różnych gałęziach przemysłu. Jednym z ważnych obszarów badawczych w tym zakresie jest opracowanie nowych technologii, które umożliwią nakładanie powłok na podłoże niobu, których własności kształtowane będą zgodnie z wymaganiami stawianymi przez różne gałęzie przemysłu. Dotychczasowe badania skoncentrowane są na modyfikacji powierzchni niobu i jego stopów z wykorzystaniem anodyzacji, natrysku chemicznego i plazmowego czy też metody zol-żel. Stosunkowo niewielka liczba prac badawczych dotyczy procesu wytwarzania powłok na niobie z wykorzystaniem plazmowego utleniania elektrolitycznego.

Ocena możliwości wytwarzania powłok na podłożu niobu z wykorzystaniem POE oraz wyznaczenie wpływu parametrów i warunków procesu na skutki jakościowe obróbki stanowi ważny i nowoczesny obszar badań, dotychczas nie wystarczająco scharakteryzowany w świetle dostępnej literatury. Zastosowanie różnego składu elektrolitów w połączeniu ze zmianą parametrów procesu PEO w istotny sposób wpływa na zmianę przebiegu procesu wytwarzania powłok w stosunku do dotychczas opisanych w literaturze. Trudności w identyfikacji wpływu parametrów procesu PEO na proces tworzenia powłoki wymaga dla nowych materiałów takich jak niob opracowania nowych podstaw technologicznych. Dlatego wybór tematyki rozprawy, uważam za słuszny zarówno ze względów poznawczych jak i utylitarnych.

3. Ocena merytoryczna

Po zapoznaniu się z treścią rozprawy doktorskiej Pani Agnieszki Włodarkiewicz stwierdzam, że analiza stanu zagadnienia, opracowanie oryginalnego stanowiska do badań doświadczalnych, dobór aparatury naukowo-badawczej, przedstawiony plan i metodyka badań doświadczalnych wskazuje, że praca została zrealizowana bardzo dobrze pod względem metodycznym. Przeprowadzone badania zgodne z teorią eksperymentu planowanego oraz opracowanie wyników badań, prezentują wysoki poziom merytoryczny.

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Włodarkiewicz charakteryzuje się wieloma aspektami nowości i oryginalności. Zagadnienie wytworzenia porowatych powłok na podłożu niobowym poprzez użycie plazmowego utleniania elektrolitycznego jest tematem aktualnym i trudnym do opisu ze względu na złożoność zjawisk fizycznych występujących w trakcie procesu. Należy wyrazić uznanie dla Doktorantki, za podjęcie tego trudnego

i bardzo ważnego tematu w świetle potencjalnego zastosowania nowych powłok na podłożu niobu w różnych gałęziach przemysłu.

Za największe, oryginalne osiągnięcia naukowe Doktorantki uważam, wyznaczenie i opisanie wpływu głównych technologicznych parametrów i warunków procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego na wytwarzanie powłok na podłożu niobowym. Wyznaczone modele matematyczne opisujące wpływ napięcia i czasu obróbki na charakter przebiegu natężenia prądu w procesie PEO stanowią podstawę projektowania procesów ukierunkowanych na osiągnięcie określonych cech topografii powierzchni nakładanych powłok.

Istotne z punktu widzenia rozszerzenia dotychczasowej wiedzy o wytwarzania powłok na podłożu niklu z wykorzystaniem plazmowego utleniania elektrolitycznego jest również wyznaczenie wpływu składu chemicznego zastosowanego elektrolitu na przebieg procesu i końcową jakość powłoki. Przedstawiona w rozprawie analiza wyników badań doświadczalnych wraz z omówieniem zjawisk fizycznych występujących w procesie PEO i ich implikacji na proces nakładanych powłok na podłożu niobu, stanowią innowację, która istotnie poszerza dotychczasowy stan wiedzy.

Na uwagę zasługuje szeroki zakres wykonanych badań doświadczalnych obejmujący:

- wyznaczenie rozkładów statystycznych do motywów występujących w sygnale prądowym w trakcie procesu PEO, dla przyjętego zakresu badanych zmiennych niezależnych tj. napięcia i czasu obróbki w elektrolicie i składu elektrolitu
- wyznaczenie wpływu parametrów badanego procesu tj. napięcia i czasu obróbki na zmiany w charakterystyce przebiegu prądu po odcięciu składowej stałej w trakcie procesu PEO dla różnych składów elektrolitów
- analizę stereometrii powierzchni powłok otrzymanych w procesie PEO dla badanego zakresu zmiennych niezależnych tj. napięcia i czasu obróbki oraz różnego składu chemicznego elektrolitów.
- opracowanie modeli matematycznych procesu dla przyjętych zmiennych niezależnych,
- wyznaczenie najkorzystniejszych parametrów statystycznych opisujących przebieg natężenia prądu w warunkach procesu PEO, które mogą być wykorzystane w procesie prognozowani skutków jakościowych procesu.

Opiniowana rozprawa realizowana była w oparciu o zróżnicowane nowoczesne techniki badawcze, aparaturę i urządzenia technologiczne oraz stanowi istotne osiągnięcie Doktorantki w obszarze badań nad procesem nakładania powłok na podłożu niobu z wykorzystaniem plazmowego utleniania elektrolitycznego.

Przeprowadzone oryginalne badania doświadczalne miały charakter interdyscyplinarny i dają naukowe podstawy do rozwoju technologii nakładania powłok na podłożu niobu z wykorzystaniem plazmowego utleniania elektrolitycznego.

4. Uwagi do pracy

Generalnie, praca napisana jest na bardzo dobrym poziomie z zastosowaniem właściwej terminologii. Niemniej jednak Autorka nie uniknęła błędów językowych, edytorskich i stylistycznych np.:

- str. 13, „ Dodatkowo jego duża odporność korozyjna *pozwala użycie* ....."– styl. pozwala na użycie.
- str. 25, „*Następnie następuje* przebicie.....", - styl,
- str. 40, „Powierzchnia próbki została poddana szlifowaniu *papierami typu SiC*...." – papierami ściernymi z ziarnami SiC ,
- str. 45, „Istotność współczynników występujących w równaniu regresji zbadano stosując z statystykę ...- składnia,
- str. 54, „... na przyjętym poziomie *istotnościa*" – edycja,
- str. 75, „...wyrażony w minutach, natomiastx ..- edycja,

Przyjęty w pracy podział na rozdziały i podrozdziały jest poprawny przy czym opis rozdziału 3.2.2 Badania CLSM – w którym przedstawiono działania mikroskopu konfokalnego nie wnosi istotnych informacji w pracy w związku z czym nie powinien być nadmiernie rozbudowany i mógłby stanowić część rozdziału 3.

Pewien niedosyt budzi fakt braku dokładnego przestawienia typu planu badań doświadczalnych oraz macierzy planowanego eksperymentu, który utrudnia analizę badań. W rozprawie nie przedstawiono metodyki wyznaczania funkcji Fishera oraz odczytywania wartości krytycznej F_{kr} dla przyjętego poziomu istotności α oraz liczby stopni swobody, co utrudnia ocenę poprawności wyznaczonych wartości funkcji F i F_{kr} .

Pomimo szerokiego zakresu przeprowadzonych badań w pracy nie przedstawiono pogłębionej analizy własności otrzymanych powłok.

Poniżej wymieniono uwagi o charakterze dyskusyjnym z prośbą do Autorki rozprawy o ustosunkowanie się:

1. W jaki sposób zostały przyjęte zakresy zmienności poszczególnych parametrów wejściowych w prowadzonych badaniach doświadczalnych?
2. Jaki typ eksperymentu trójpoziomowego został wykorzystany w prowadzonych badaniach doświadczalnych?
3. W pracy nie przedstawiono wyników analizy reszt dla wyznaczonych modeli matematycznych czy analiza reszt była przeprowadzona?
4. W pracy nie przedstawiono oprogramowania, które zostało wykorzystane do wyznaczenia modeli matematycznych i weryfikacji ich adekwatności. Czy korzystano z standardowego zestawu „toolboxowego" do planowania i analizy eksperymentów w programie np. Matlab?
5. W pracy nie przedstawiono bezpośredniego związku pomiędzy wyznaczonymi modelami matematycznymi a parametrami opisującymi stereometrię otrzymanej powłoki. Proszę o dyskusję tego zagadnienia.

Niezależnie od wymienionych uprzednio uwag krytycznych nie umniejszają one pozytywnej oceny merytorycznej opiniowanej rozprawy doktorskiej.

5. Podsumowanie i wnioski końcowe

Uważam, że recenzowana rozprawa prezentuje wysoki poziom merytoryczny i zawiera wiele elementów nowości i oryginalności. Przedstawione rezultaty mają zarówno istotne znaczenie naukowe jak i utylitarne i stanowią ważny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej procesu nakładania powłok na podłożu niobu z wykorzystaniem POE. Ponadto stwierdzam, że Autorka wykazała się szeroką interdyscyplinarną wiedzą, umiejętnością planowania i realizacji badań naukowych oraz umiejętnością oceny uzyskanych wyników.

Poziom naukowy analizy zjawisk fizycznych występujących podczas procesu oraz interpretacja wyników badań doświadczalnych jest bardzo wysoki. Złożoność problematyki badawczej wynika z trudności w opisie obiektu badań. Przeprowadzone badania obejmują zarówno analizę wpływu parametrów procesu takich jak napięcie i czas ale również

warunków obróbki w postaci różnego składu elektrolitu co w istotny sposób wpływa na zmianę przebieg procesu nakładania powłok w stosunku do dotychczas opisanych w literaturze. Przedstawiony w rozprawie szeroki zakres przeprowadzonych prac badawczych wraz z interpretacją stanowi istotny i oryginalny wkład w poznanie i rozwój technologii nakładania powłok na podłożu niobu z wykorzystaniem PEO i ma praktyczne zastosowanie. Dlatego uważam, że zasługuje ona na **wyróżnienie.**

Uwzględniając powyższe stwierdzam, że rozprawa doktorska opracowana przez Panią mgr. inż. Agnieszkę Włodarkiewicz pt. „Badanie procesów przyrostowego wytworzenia powłok, na podłożu niobowym, o rozwiniętej strukturze stereometrycznej do zastosowań w budowie maszyn" spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy prawa i może być dopuszczona do publicznej obrony w dyscyplinie Inżynieria Mechaniczna.