

WPŁYNĘŁO

dnia 16.01.2023r.  
PC/1071/PB10/8/209/2023

prof. dr hab. inż. Sebastian Skoczypiec  
Katedra Inżynierii i Automatykacji Produkcji  
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

9 stycznia 2023 r.

Recenzja pracy doktorskiej pt.

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

Autor pracy: mgr inż. Agnieszka Włodarkiewicz

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Rokosz

Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Taudecka

*Podstawą opracowania recenzji jest pismo Prorektora ds. Nauki Politechniki Koszalińskiej  
dra hab. inż. Błażeja Balasza, prof. PK z dnia 7 listopada 2022 roku.*

## 1 Charakterystyka pracy

Opiniowana praca jest poświęcona zagadnieniom elektrolitycznego utleniania plazmowego (ang. *plasma electrochemical oxidation*, PEO). Proces PEO wykorzystuje wysokie napięcie (stałe lub impulsowe) do generowania wyładowań plazmy, co pozwala wytworzyć na modyfikowanej powierzchni porowate powłoki. Plazmowe utlenianie elektrolityczne ma zastosowanie do wytwarzania na powierzchniach metali i ich stopów wielofunkcyjnych warstw ochronnych charakteryzujących się bardzo dużą twardością, odpornością na ścieranie, znakomitą przyczepnością do podłoża oraz wysoką odpornością na korozję. Własności fizyczne otrzymywanych powłok zależą głównie od warunków napięciowo-prądowych oraz składu i temperatury elektrolitu, więc szersze zastosowanie technologii PEO związane jest z poznaniem zależności pomiędzy warunkami realizacji procesu i właściwościami otrzymywanych warstw ochronnych.

W pracy Doktorantka skoncentrowała się na wytwarzaniu porowatych powłok na podłożu niobowym w elektrolitach na bazie stężonego kwasu ortofosforowego oraz wody z dodatkiem uwodnionego azotanu(V) wapnia. Przeprowadzone badania miały na celu powiązanie podstawowych parametrów procesu tj. wartość napięcia, czas trwania procesu oraz skład elektrolitu z wybranymi cechami statystycznymi sygnału natężenia prądu. Umożliwiło to uzyskanie in-



formacji, które mogą być w przyszłości podstawą systemu monitorowania i prognozowania przebiegu procesu elektrolitycznego utleniania plazmowego.

Dysertacja składa się z pięciu rozdziałów obejmujących :

- rozdział 1: syntetyczne omówienie literatury dotyczącej tematu pracy, w ramach którego omówiono występowanie i zastosowania niobiu w różnych obszarach przemysłu, scharakteryzowano metody otrzymywania porowatych powłok na niobie, omówiono mechanizm procesu elektrolitycznego utleniania plazmowego oraz jego zastosowania w odniesieniu do podłoża niobowego. Rozdział ten kończy się dość ogólnymi wnioskami budzącymi podstawą do podjęcia dalszych prac badawczych oraz sformułowania celu i zakresu pracy;
- rozdział 2: poprawne sformułowanie pytań badawczych oraz celów pracy, wskazanie weryfikowanych hipotez badawczych oraz przedstawienie zakresu pracy (w tym również charakterystykę obiektu badań);
- rozdział 3: szczegółowe omówienie zastosowanej przez Doktorantkę metodyki badawczej tj. scharakteryzowano materiał oraz sposób przygotowania próbek, omówiono budowę stanowiska badawczego oraz przedstawiono zastosowane narzędzia badawcze oraz metody pomiarowe i statystyczne;
- rozdział 4: bardzo szczegółową prezentację i omówienie wyników badań i analiz statystycznych;
- rozdział 5: dyskusję otrzymanych wyników, podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych prac badawczych oraz kierunki dalszych badań.

Dodatkowo praca zawiera wykaz ważniejszych skrótów i symboli wykorzystanych w rozprawie, zestawienie bibliograficzne oraz streszczenia w języku polskim i angielskim.

Doktorantka wskazała trzy główne cele realizacji pracy tj. (1) określenie dla jakich parametrów i w jakich warunkach możliwe jest wytworzenie metodą PEO powłok o rozwiniętej strukturze stereometrycznej na niobie w elektrolitach na bazie stężonego kwasu ortofosforowego oraz wody z dodatkiem uwodnionego azotanu(V) wapnia; (2) powiązanie cech statystycznych sygnału natężenia prądu z wybranymi parametrami procesu oraz (3) wskazanie jakie cechy zmienne sygnału natężenia prądu mogą być przydatne do monitorowania i prognozowania przebiegu procesu PEO.



## 2 Ocena pracy

### 2.1 Ocena wyboru tematyki

Plazmowe utlenianie elektrolityczne jest procesem umożliwiającym m.in. wytwarzanie porowatych powłok o odpowiednim składzie chemicznym i fazowym na podłożach metalowych tj. aluminium, magnez, niob, tantal i tytanu oraz ich stopy. Pomimo, że proces PEO jest technologią kształtowania właściwości warstwy wierzchniej znaną od wielu lat, jednak badania dotyczące powłok na niobie prowadzone są w ograniczonym zakresie (w ramach analizy literatury Autorka udokumentowała tylko 16 publikacji dotyczących tej tematyki). Z drugiej strony wykorzystanie niobu w przemyśle rośnie, co ma związek z jego właściwościami tj. ogniotrwałość, mały przekrój czynny na wychwytywanie neutronów, odporność na korozję czy zdolność do tworzenia stopów żaroodpornych, nadprzewodzących lub biogodnych.

Modyfikacja powierzchni niobu i jego stopów z wykorzystaniem procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego pozwala na uzyskanie warstwy wierzchniej o różnorodnej (zależnej do zastosowanych parametrów procesu) strukturze stereometrycznej i fizycznej. Pozwala to otrzymać nowe powierzchnie cechujące się zróżnicowanymi oraz sterowanymi właściwościami. Przykładem mogą być np. powłoki wzbogacone w bakteriobójcze pierwiastki czy powłoki porowate o cechach pożądanych dla prawidłowego procesu osteointegracji.

**Uwzględniając powyższe uzasadnienie uważam, że tematyka opiniowanej rozprawy jest aktualna oraz ma wysoki potencjał naukowy, badawczy i aplikacyjny.**

### 2.2 Ocena merytoryczna

Celem pracy było wytworzenie w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego porowatych powłok na podłożu niobowym z zastosowaniem dwóch typów elektrolitów (tj. na bazie kwasu ortofosforowego oraz elektrolitów wodnych). W trakcie badań czynnikami wyjściowymi były skład i stężenie elektrolitu, czas prowadzenia procesu oraz napięcie międzyelektrodowe. Jako czynniki wyjściowe przyjęto parametry uzyskanej struktury geometrycznej oraz cechy statystyczne opisujące składową losową sygnału natężenia prądu rejestrowanego w wybranych momentach realizacji procesu. W ten sposób zaplanowane badania pozwoliły Autorce na opracowanie dla badanych elektrolitów modeli statystycznych w postaci funkcji obiektu badań przedstawiających zależności pomiędzy napięciem i czasem prowadzenia procesu a parametrami opisującymi: (1) składową losową sygnału prądowego oraz (2) parametrami struktury geometrycznej powierzchni.



Badania doświadczalne przeprowadzono na stanowisku badawczym z wykorzystaniem zasilacza prądu stałego przyjmując napięcie międzyelektrodowe na trzech poziomach tj. 200 V, 400 V i 600 V. Czas prowadzenia procesu po którym rejestrowano, a następnie analizowano, 10 sekundowe przebiegi prądowe określono na 1, 3 oraz 5 min. Próby te przeprowadzono dla następujących elektrolitów: (1) kwas fosforowy(V) o stężeniach 85%, 45% i 5%; (2) stężony kwas fosforowy(V) oraz woda domieszkowane azotanem(V) wapnia w ilościach  $500 \frac{g}{dm^3}$ ,  $300 \frac{g}{dm^3}$  i  $100 \frac{g}{dm^3}$ .

Uzyskane powłoki oraz zarejestrowane sygnały prądowe były obiektem dalszych analiz, które objęły:

- analizę struktury geometrycznej: w tym celu wykorzystano konfokalną laserową mikroskopią skaningową, a powierzchnie scharakteryzowano w oparciu o parametry  $S_p$ ,  $S_v$ ,  $S_z$ ,  $S_a$ ,  $S_{dr}$  i  $S_p/S_v$ ,
- analizę statystyczną zarejestrowanych sygnałów prądowych bez składowej stałej: w tym celu wybrano szerokość dolin i wzniesień, wartość średnią, odchylenie standardowe, skośność oraz rozstęp jako parametry charakteryzujące widmo sygnału.

Analiza statystyczna uzyskanych wyników objęła dopasowanie danych do rozkładu Weibulla (w przypadku szerokości poszczególnych motywów sygnału prądowego), zbadanie normalności rozkładów zbiorów wyników, usunięcie błędów grubych, wykazanie statycznie istotnych różnic pomiędzy zbiorami danych oraz opracowanie modeli regresyjnych. Do opracowania wyników badań wykorzystano różnorodne metody i narzędzia statystyczne tj. test Kołmogorowa-Smirnowa, test Shapiro-Wilka, test Grubbsa, test t Studenta oraz test dopasowania  $\chi^2$

W ocenie merytorycznej pracy na szczególne podkreślenie zasługują:

- prawidłowo dobrana metodyka i narzędzia badawcze oraz bardzo obszerny i adekwatny do celów pracy zakres przeprowadzonych badań,
- rzetelność i staranności w opracowaniu i prezentacji otrzymanych wyników,
- wykorzystanie przez Doktorantkę rozbudowanego aparatu statystycznego do opracowania otrzymanych wyników,
- koncepcja wykorzystania składowej losowej/zmiennej sygnału prądowego do monitorowania i prognozowania procesu PEO,
- wykazanie i opisanie związków pomiędzy wybranymi parametrami składowej losowej sygnału natężenia prądu a wybranymi parametrami procesu PEO.



Zaproponowana przez Doktorantkę autorska metodyka analizy sygnałów prądowych charakteryzujących przebieg procesu elektrolitycznego utleniania plazmowego może być podstawą opracowania w przyszłości algorytmów i systemu monitorowania tego procesu w czasie rzeczywistym. W mojej ocenie jest to kluczowe osiągnięcie naukowe wynikające z realizacji ocenianej pracy.

Uwzględniając powyższe uzasadnienie pracę pod względem merytorycznym oceniam pozytywnie. Rozprawa stanowi zamkniętą całość, a postawione przez mgr inż. Agnieszkę Włodarkiewicz cele badawcze zostały w pełni zrealizowane.

### 2.3 Ocena strony formalnej rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa napisana została w języku polskim i wraz z wykazem ważniejszych skrótów, bibliografią oraz streszczeniami w języku polskim i angielskim obejmuje 211 stron. Autorka podczas przygotowania rozprawy skorzystała ze 146 pozycji bibliograficznych. Objętość rozdziałów pracy zmienia się w szerokim zakresie, od kilku stron (np. Rozdział 2) do ponad stu (Rozdział 4). Dyskusyjne jest przedstawienie i szczegółowe omówienie w Rozdziale 4 wyników badań w formie jednolitego ponad stu stronicowego tekstu. W mojej ocenie podział tego materiału na podrozdziały odnoszące się do poszczególnych etapów badań czy wpływu badanych parametrów procesy istotnie ułatwiłoby czytelnikowi przyswojenie tego obszernego materiału badawczego. Autorka nie ustrzegła się także literówek, błędów edytorskich i stylistycznych oraz skrótów myślowych, jednak w nie wpływa to na zawartość i pozytywną ocenę merytoryczną pracy.

## 3 Uwagi krytyczne

Poniżej wymienione zostały uwagi krytyczne odnoszące się do zawartości merytorycznej oraz wybranych aspektów redakcyjnych pracy:

- w pracy nie uzasadniono przyjętych założeń odnośnie sposobu rejestracji składowej zmiennej sygnału prądowego. Uwaga ta w szczególności dotyczy braku wyjaśnienia w oparciu o jakie przesłanki zdecydowano się na zapis sygnału przez okres 10 sekund w 1, 3 i 5 minucie trwania procesu. Nie przedstawiono także istotnych szczegółów dotyczących sposobu filtracji składowej stałej, częstotliwości próbkowania oraz rozdzielczości zapisu;
- rozdział 4, który liczy ponad sto stron, ma charakter bardzo szczegółowego raportu, w którym dla każdego etapu prowadzonych badań skoncentrowano się przede wszyst-



kim na omówieniu kolejnych kroków i wyników przeprowadzonej analizy statystycznej. W mojej ocenie część tych informacji z powodzeniem mogła być przedstawiona w formie załącznika, a analiza wyników powinna mieć bardziej syntetyczny charakter i w większym stopniu uwzględniać mechanizmy fizyczne procesu. Warto jednak zaznaczyć, że przedstawione w Rozdziale 5 obszerne podsumowanie zawiera analizę porównawczą i opartą na związkach przyczynowo-skutkowych dyskusję otrzymanych wyników. Dodatkowo, jak już wcześniej wspomniano, podział Rozdziału 4 na podrozdziały istotnie ułatwiłoby czytelnikowi przyswojenie tak obszernego materiału badawczego.

- w aspekcie sformułowanych przez Doktorantkę trzeciego pytania i hipotezy badawczej pewien niedosyt budzi pominięcie w pracy analizy korelacji pomiędzy cechami składowej losowej sygnali prądowego a parametrami struktury geometrycznej powierzchni. W mojej ocenie będzie to istotne przy opracowaniu metody i algorytmów prognozowania właściwości powierzchni wytwarzanych w procesie elektrolitycznego utleniania plazmowego. Niniejszą uwagę należy więc potraktować jako sugestię do wykorzystania w dalszych pracach badawczych Autorki.

Po wnikliwym przestudiowaniu pracy należy jednak stwierdzić, że praca jest poprawna pod względem merytorycznym i metodycznym, a powyższe uwagi krytyczne mają charakter dyskusyjny, nie dotyczą zasadniczych zagadnień metodycznych oraz merytorycznych i nie wpływają na moją pozytywną ocenę pracy.

## 4 Wniosek końcowy

Reasumując stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Włodarkiewicz pt.: *Badanie procesów przyrostowego wytworzenia powłok na podłożu niobowym o rozwiniętej strukturze stereometrycznej do zastosowań w budowie maszyn* stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego i może być dopuszczona do publicznej dyskusji przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna Politechniki Koszalińskiej.

**Praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy oraz może stanowić podstawę nadania stopnia doktora nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria mechaniczna.**

