

W P Ł Y N Ę Ł O

dnia 15.12.2020
PK/10710507/714/2020

Prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński
Politechnika Gdańska
Katedra Inżynierii Materiałów i Spajania

Recenzja rozprawy doktorskiej:

Mgr inż. Kornel Pietrzak „Wytwarzanie i badanie porowatych powłok zawierających wapń, magnez i cynk na podłożu tytanowym do zastosowań w budowie maszyn”

1. WSTĘP

Rozprawa powstała na Wydziale Mechanicznym Politechniki Koszalińskiej. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Krzysztof Rokosz. Rozprawa powstała jako jeden z efektów realizacji projektu NCN OPUS 11 pt. "Opracowanie modeli nowych porowatych powłok powstałych na tytanie z wykorzystaniem Plazmowego Utleniania Elektrochemicznego w elektrolitach zawierających kwas fosforowy oraz azotany wapnia, magnezu, miedzi i cynku".

2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY

Rozprawa liczy 245 stron, zawiera siedem numerowanych rozdziałów, ponadto nienumerowane części Wykaz skrótów i symboli oraz Literatura, jak też Streszczenia w języku polskim i angielskim, niewymienione jednak w spisie treści. Ponieważ rozdział 7 to Spis rysunków i tabel, nie powinien być numerowany, więc w mojej ocenie właściwa rozprawa to sześć rozdziałów podzielone na 33 podrozdziały, zawarte na stronach od 8 do 205.

Rozprawa zawiera 175 rysunków, 27 tabel i 218 przytoczonych pozycji literaturowych, w tym trzy z Jego udziałem.

Oceniając strukturę i kształt rozprawy mogę stwierdzić, iż swoją objętością odpowiada typowym innym pracom doktorskim realizowanym w dyscyplinie Inżynieria mechaniczna. Struktura jest niemal całkowicie poprawna; nie licząc wyżej wspomnianych drobnych uwag, mam jeszcze jeden komentarz: słowo „dyskusja” pojawia się w tytułach rozdziałów czwartego i piątego oraz podrozdziału 6.1; bardziej poprawnie i zrozumiały dla czytelnika byłby klasyczny układ, w którym najpierw przedstawia się wyłącznie wyniki badań, a następnie w osobnej części poddaje się je dyskusji.

Imponująca jest liczba rysunków, przy czym wszystkie one uznaję za potrzebne. Brak natomiast niektórych wyników w formie tabelarycznej, o czym jeszcze wspomnę.

3. OCENA MERYTORYCZNA ROZPRAWY

Rozprawę rozpoczyna rozdział Analiza literatury. Doktorant omawia w niej kolejno metody otrzymywania porowatych powłok na tytanie, mechanizm plazmowego utleniania elektrolitycznego (PEO), zastosowania powłok PEO, powłoki wzbogacone w wapń, dalej w magnez lub cynk. Całość kończą wnioski z analizy. Analiza liczy 45 stron i jest oparta na pokaźnej liczbie pozycji literaturowych. Doktorant po uzasadniającym podjęciu problemu wstępie, omawia wyczerpująco wiele metod wytwarzania warstw porowatych, jak katodowe plazmowe nasycanie i utlenianie **elektrolityczne (jaka jest różnica między nimi? brak wyjaśnienia)**, utlenianie anodowe, metodę elektroforetyczną, laserową modyfikację powierzchni, natrysk termiczny, napylenie magnetotronowe i metodę zol-żel. Włączając tak wiele metod do swojej analizy niezbędne jest jednak wyjaśnienie, **co doktorant rozumie przez pojęcie powłok porowatych, skoro kilka z tych technik prowadzi raczej do powłok o wysokiej chropowatości; innymi słowy, co należy rozumieć przez powłokę chropowatą, a co przez porowatą.** Nie mam uwag do wyczerpująco opracowanych analiz mechanizmu PEO i zastosowania powłok PEO, czy bardzo szczegółowego opisu stanu wiedzy odnośnie do powłok opartych na wapniu, magnezie i cynku. Wnioski z analizy uznaję za trafne i stanowiące wystarczające uzasadnienie podjętych badań.

Rozdział drugi to Cele i zakres pracy. Pierwszy podrozdział omawia cele pracy, następne zaś prezentują kolejno hipotezy badawcze, obiekt i zakres pracy. Autor stawia pięć pytań badawczych, zaś chcąc na nie odpowiedzieć formułuje dwa cele pracy: (i) Wytworzenie i zbadanie porowatych powłok zawierających wapń, magnez i cynk wytworzonych na podłożu tytanowym w procesach DC-PEO i AC-PEO w elektrolitach zawierających stężony kwas fosforowy(V) do przyszłych zastosowań w budowie maszyn oraz (ii) Wykazanie różnic w wybranych właściwościach powłok wytworzonych w procesach DC-PEO lub AC-PEO. Dalej, formułuje on trzy hipotezy badawcze: (i) Jeżeli do plazmowego utleniania tytanu zastosuje się elektrolit zawierający stężony kwas ortofosforowy oraz określone udziały azotanów wapnia, magnezu i cynku, to uzyska się warstwy zbudowane głównie z fosforanów wybranych jonów metali pochodzących z elektrolitu oraz tytanu stanowiącego podłoże i tlenków tytanu, a grubość porowatych struktur zależeć będzie od napięcia i czasu trwania procesu, (ii) Zwiększenie napięcia w procesie DC-PEO spowoduje wzrost rozwinięcia powierzchni powłok, obrazowany wzrostem wartości parametru S_{dr} wykorzystywanego do opisu właściwości geometrycznych powierzchni, natomiast zwiększenie ujemnego napięcia katodowego przy stałym napięciu anodowym w procesie AC-PEO spowoduje spadek wartości parametru S_{dr} , (iii) Powłoki o większej odporności korozyjnej można uzyskać stosując możliwe niskie napięcie DC lub niskie ujemne napięcie katodowe w procesie AC-PEO. Nie mam uwag co do obiektu pracy i jej zakresu, zresztą imponującego.

Rozdział trzeci to Metodyka. Doktorant przedstawia wytwarzanie powłok metodą PEO, a dalej metody pomiarowe i metody statystyczne. Nie mam żadnych uwag co do tego rozdziału; wytwarzanie zostało opisane wyczerpująco, metody charakterystyki mikrostruktury powłoki i jej właściwości także. Metody statystyczne zostały wybrane prawidłowo z jedną tylko wątpliwością: nie negując sposobu analizy statystycznej, **dlaczego doktorant badając trzy zmienne wejściowe (skład powłoki, parametry elektryczne i czas procesu) nie skorzystał z analizy wieloczynnikowej dla udowodnienia interakcji zmiennych wejściowych i wyjściowych?**

Rozdział czwarty to Analiza i dyskusja wyników badań procesu DC-PEO. Poszczególne podrozdziały pokazują kolejne obiekty badawcze: powłoki wzbogacone w wapń, następnie w magnez, w cynk, w wapń i magnez, w wapń i cynk, w magnez i cynk, wreszcie w wapń, magnez i cynk. Całość rozdziału kończą wnioski z wyników badań DC-PEO. Autor prezentuje w niej wyniki badań wykonanych dla każdego elektrolitu (w sumie siedem rodzajów) dla dwóch parametrów procesowych: napięcia 500, 575 i 650 V oraz czasu 1, 3 i 5 min. Przedstawiane są wyniki oceny topografii powierzchni powłoki przy użyciu mikroskopii elektronowej skaningowej SEM, chropowatości powierzchni z użyciem mikroskopii skaningowej konfokalnej DLCS, składu atomowego cienkiej warstwy z zastosowaniem spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS, składu chemicznego warstwy z użyciem spektroskopii fotoelektronów promieniowania rentgenowskiego XPS, grubości wielowarstwowych powłok na podstawie profili pierwiastków uzyskanych dzięki optycznej spektroskopii emisyjnej w wyładowaniu jarzeniowym GDOES, analizy fazowej z zastosowaniem dyfraktometrii rentgenowskiej XRD, parametrów korozyjnych na podstawie badań potencjodynamicznych. Nasuwa się jednak pytanie, **dlaczego nie zaplanowano (i) ilościowych badań porowatości powłok choćby na przekrojach poprzecznych oraz (ii) badań adhezji, np. metodą nanoindentacji lub *tape test*, czy może są one znane i były przedmiotem innych badań (jeżeli tak, dlaczego brak tych danych w analizie literatury?)**.

Co jest istotnym osiągnięciem, to równania regresji (zwane przez doktoranta modelami matematycznymi). Zaprezentowano je przedstawiając stosunek atomowy Ca/P w powłoce w funkcji dwóch zmiennych parametrów procesowych. **Celowe byłoby jednak podanie mian jednostek (stałych k) w równaniach regresji**.

Otrzymane wyniki były przedmiotem bardzo szczegółowych analiz statystycznych takich, jak test Shapiro-Wilka dla oceny normalności rozkładu, test Studenta dla oceny istotności współczynników korelacji, statystyka Snedecora dla oceny istotności współczynnika korelacji wielowymiarowej, test sumy rang dla określenia istotności obserwowanych różnic wyników. To wszystko pozwala uznać wyniki i obserwowane trendy za całkowicie rzetelne. **Dużym mankamentem jest brak tabel, które pokazywałyby dla każdego elektrolitu, napięcia i czasu procesu, wartości chropowatości (wskaźnika**

względny przyrost (rozwinęcia) powierzchni SDR); niektóre z tych wartości podane zostały w tekście, co zdaniem recenzenta jest niewystarczające.

Ważnym elementem są wnioski. Pokazują one istotne zależności między parametrami procesu i właściwościami powłok. Zgadzam się, że demonstrują one istotny wpływ wzrostu napięcia na stopień rozwinęcia powierzchni i wzrost prądu pasywacji; także wzrost udziału fazy krystalicznej i grubości powłoki wraz ze wzrostem napięcia i spadkiem czasu procesu. **Proszę jednak o wyjaśnienie, które wyniki pokazują, iż w tych warunkach tworzą się powłoki porowate (jak pisze doktorant), skoro akurat ta wielkość nie była przedmiotem badań; czy doktorantowi chodzi o powłoki o dużym stopniu rozwinęcia powierzchni, zaś określenie powłoki porowate przyjmuje jedynie w ślad za literaturą?**

Rozdział piąty to Analiza i dyskusja wyników badań procesu AC-PEO. Kolejne podrozdziały pokazują wyniki badań tych samych obiektów, jak w poprzednim rozdziale, zaś całość kończą także wnioski z wyników. W tym przypadku zmiennymi procesu były składy elektrolitów (analogicznych, jak w poprzedniej części badań) oraz wartości ujemnego napięcia katodowego. Wyniki przedstawiono w formie identycznej, jak w poprzednim rozdziale. Wnioski wskazują, że zwiększenie napięcia katodowego z -35 V do -135 V prowadzi do spadku stopnia rozwinęcia powierzchni, wzrostu grubości powłok, wzrostu udziału fazy krystalicznej i wzrostu gęstości prądu pasywacji.

Rozdział szósty i de facto ostatni, nazwany Podsumowanie, zawiera kolejno podsumowanie i dyskusję, dalej wnioski uylitarne, wreszcie wizję kierunków dalszych badań. Cennym elementem rozdziału jest pokazanie zmian stopnia rozwinęcia powierzchni powłok i gęstości prądu pasywacji i dla różnych elektrolitów i technik wytwarzania (stałe lub zmienne napięcie). Dyskusja obserwowanych zjawisk wydaje się trafna, acz krótka i nie przywołująca żadnych źródeł literaturowych choćby na uzasadnienie takich twierdzeń, jak: „dla każdego napięcia istnieje grubość powłoki, przy której nie ma już możliwości przebicia elektrycznego”; „Przebicie grubszych warstw skutkuje wyrzuceniem większej ilości stopionego materiału na powierzchnię i powstanie porów o bardziej rozbudowanej strukturze, co ma swoje odzwierciedlenie w rozwinęciu powierzchni”; „W przypadku analizy wpływu czasu obróbki należy wziąć pod uwagę fakt, że w wyniku jego zwiększenia najprawdopodobniej rośnie również temperatura w warstwie elektrolitu przylegającej do strefy obróbki, przez co istnieje także możliwość wzrostu ciśnienia panującego wewnątrz porów, co może powodować rozrywanie istniejących struktur.”; „zwiększenie gęstości prądów pasywacji przy zastosowaniu wyższych napięć DC-PEO jest spowodowane powstaniem lokalnych przerw w warstwie barierowej w wyniku większej intensywności wyładowań”; „różnice w zawartości wapnia, magnezu i cynku w wierzchnich warstwach powłok można prawdopodobnie wyjaśnić zdolnościami ich migracji w elektrolicie w polu elektrycznym, gdzie poza wielkością jonów, należy zwrócić uwagę głównie na ich zdolność do

tworzenia kompleksów.” **Czy są to spekulacje, czy rozumowanie oparte na istniejących już pracach badawczych?**

Ponadto doktorant pisze „Zmiana polaryzacji napięcia do wartości -135 V skutkuje migracją kationów (wapniowych, magnezowych, cynkowych, tytanowych i wodorowych) do strefy obróbki. Zatem obecność tytanu jak i wodoru obserwowana w powłokach otrzymanych z zastosowaniem napięcia AC ($+400$, -135) V może być wyjaśniona tym, że jony tytanowe i wodorowe ulegają redukcji w strefie obróbki podczas ujemnej polaryzacji (-135 V) obrabianego materiału oraz wbudowywane są podczas wyładowań w czasie impulsu dodatniego ($+400$ V), natomiast zmniejszenie napięcia katodowego (-35 V oraz -85 V) zmniejsza wpływ tego efektu.” **Czy oznacza to, że przy napięciach -35 V oraz -85 V migracja kationów nie występuje? Czy oznacza to, że w powłokach wytworzonych przy niższym ujemnym napięciu w warstwach nie ma tytanu i wodoru? Skąd wiadomo, że w powłokach jest wodór? Jak jony wodorowe ulegają wbudowaniu podczas wyładowań i gdzie oraz w jakiej formie?**

W wielu miejscach doktorant pisze: „Celem zbadania normalności rozkładu przeprowadzono test Shapiro-Wilka, którego wyniki przedstawiono w tabeli ...” (str. 69, 81 i dalsze). **Normalność rozkładu wyników jakiej próby była oceniana: dla wszystkich wartości napięcia i czasu, dla jednego z tych parametrów, dla trzech testów wykonanych dla każdej wartości napięcia i czasu procesu?**

Wreszcie, doktorant sformułował na początku swojej rozprawy cele naukowe i sformułował hipotezy badawcze, natomiast w tej ostatniej części nie pisze, czy te cele zostały osiągnięte i hipotezy zweryfikowane. **Wymaga to uzupełnienia tego braku w trakcie publicznej obrony.**

Wysoko oceniam merytoryczną zawartość rozprawy, wnioskując jedynie o wzięcie pod uwagę krytycznych zastrzeżeń podanych w recenzji wytłuszczonym drukiem w odpowiedzi recenzentowi lub na publicznej obronie, bądź w dalszej naukowej pracy.

4. OCENA EDYTORSKA ROZPRAWY

Edytorska ocena rozprawy jest pozytywna. Manuskrypt został napisany poprawnym polskim językiem technicznym. Jednak wyniki badań (rozdziały czwarty i piąty oraz wszystkie zawarte w nich podrozdziały) są niemal bliźniaczo podobne, zmieniają się jedynie składy roztworów i dane liczbowe otrzymanych wyników. Takie kopiowanie, aczkolwiek dozwolone i spotykane, wprowadza monotonię i znużenie u czytającego. Co więcej, każdy błąd (na szczęście to nieliczne przypadki) jest powielany we wszystkich podrozdziałach. Przykłady błędów powstałych właśnie w ten sposób to: statystyka Sendecora (poprawnie: Snedecora – siedmiokrotnie błędnie), GDEOS (poprawnie: GDOES – 38-krotnie

błędnie), statystki (poprawnie: statystyki – ośmiokrotnie błędnie), Resumując (poprawnie Reasumując: sześciokrotnie błędnie).

Niepoprawne jest tłumaczenie angielskiego zwrotu *femtosecond lasers* na *femtosekundowe impulsy lasera*. W tytule Analiza Literatury drugi wyraz niepotrzebnie zaczyna się od dużej litery. Wyrażenie procent wagowy nie jest poprawne, prawidłowo to *procent masowy* (np. str. 6).

Inne błędy literowe to: przestawiono zamiast przedstawiono (str. 14); kondesacje zamiast kondensację (str. 18); kwasem fitowym, który tworzy kompleks na z wapniem (poprawnie: ... tworzy kompleks z wapniem – str. 18); electrophoteric (poprawnie – electrophoretic – str. 19); Porowate powłoki ochronnych (poprawnie: ... ochronne – str. 38), imersja (poprawnie: immersja – str. 45); badania porowatymi powłokami (poprawnie: ... nad porowatymi... - str. 50); stosunkowy udział (poprawnie: względny udział – str. 52); napięcie (poprawnie: napięcie – str. 55); niesymetryczny (poprawnie: niesymetryczne – str. 56); prądzie 18,7 mA (poprawnie: przy natężeniu prądu – str. 62); statycznie (statystycznie – str. 63); stosunek metalu do fosforu (poprawnie: stosunek atomowy... – str. 69); przedstawiono (poprawnie: przedstawione – str. 82).

Nieliczne są niejasne frazy, np.: na której jest duży spadek napięcia (poprawnie – na której występuje duży spadek napięcia – str. 17); co obserwowane jest pojawieniem się (poprawnie – co obserwowane jest jako pojawienie się – str. 17); ograniczeniu napięcia 300 V (do 300 V? – str. 35).

Błędów interpunkcyjnych jest kilkanaście (brak przecinków).

Mimo tych krytycznych uwag oceniam stronę edytorską jako udaną, w dużej mierze dzięki łatwemu językowi, udanym ilustracjom wyników, adekwatnej do ładunku naukowego objętości rozprawy, zaś wytknięte błędy nie wymagają dyskusji.

5. WNIOSKI

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Kornela Pietrzaka całkowicie spełnia wymagania stawiane pracom kwalifikacyjnym tego typu. Jej bardzo poważnym atutem jest ogromna liczba starannie zaplanowanych zmiennych procesowych: siedem typów elektrolitów, napięcie (trzy wartości) w metodach stałonapięciowej i zmiennonapięciowej, czas (trzy wartości w metodzie stałonapięciowej). Wymagało to ogromnej liczby eksperymentów, przy czym każda powłoka poddana była imponującej liczbie testów: SLM, mikroskopia konfokalna, EDS, XRD, XPS, GDOES, krzywe polaryzacji. Cennym elementem pracy są otrzymane równania regresji. Na szczególne podkreślenie zasługuje dość rzadko spotykana rozbudowana analiza statystyczna istotności i korelacji zmiennych wejściowych i wyjściowych. Choć wymaga to od recenzenta pewnego wysiłku w odszukaniu

właściwych treści stwierdzić mogę, iż doktorant osiągnął postawione cele i zweryfikował pozytywnie postawione hipotezy. Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

Biorąc pod uwagę, iż przedmiotem prac naukowych były rozwój i optymalizacja technologii do modyfikacji powierzchniowej do zastosowań w budowie maszyn, postępowanie powinno rozważać nadanie kandydatowi stopnia doktora nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria mechaniczna.

Ponadto wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej za: (i) wykazanie po raz pierwszy w skali światowej możliwości wytwarzania metodami plazmowymi w wielu elektrolitach, technikami stałoprądową i zmiennoprądową, innowacyjnych powłok o zmiennym składzie, strukturze fazowej, stopniu krystaliczności, rozwinięciu powierzchni, odporności korozyjnej oraz (ii) wskazanie zależności między zmiennymi procesowymi i właściwościami powłok, w tym w formie równań regresji, pozwalających na optymalizację sposobu wytwarzania.



Gdańsk, 14 grudnia 2020 r.