

WPŁYNĘŁO

dnia 11.12.2020 r.  
PC/1207/B07/712/2020

prof. dr hab. inż. Sebastian Skoczypiec

7 grudnia 2020 r.

Instytut Technologii Maszyn

i Automatyzacji Produkcji

Politechnika Krakowska

Recenzja pracy doktorskiej pt.

**Wytwarzanie i badanie porowatych powłok  
zawierających wapń, magnez i cynk na podłożu tytanowym  
do zastosowań w budowie maszyn**

Autor pracy: mgr inż. Kornel Pietrzak

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Rokosz

*Podstawą opracowania recenzji jest pismo*

*Rektora Politechniki Koszalińskiej dr hab. inż. Danuty Zawadzkiej, prof. PK*

*z dnia 13 listopada 2020 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 w obszarze pomiędzy dwoma zanurzonymi w elektrolicie elektrodami, wyładowań plazmy, co pozwala uzyskać porowate powłoki na modyfikowanej powierzchni. Plazmowe utlenianie elektrolityczne pozwala m.in. wytwarzać na powierzchniach metali i ich stopów wielofunkcyjne warstwy ochronne charakteryzujące się bardzo dużą twardością, odpornością na ścieranie, znakomitą przyczepnością do podłoża oraz wysoką odpornością na korozję. Własności otrzymywanych powłok zależą głównie od warunków napięciowo-prądowych, czasu oraz składu i temperatury elektrolitu. Efektywne zastosowanie technologii PEO związane jest z poznaniem zależności pomiędzy warunkami realizacji tego procesu i właściwościami otrzymywanych warstw ochronnych.

W pracy Doktorant skoncentrował się na wytwarzaniu porowatych powłok ochronnych na podłożu tytanowym zawierających wapń, magnez i cynk. Proces realizowany był z wykorzystaniem elektrolitów na bazie stężonego kwasu fosforowego(V) z dodatkiem uwodnionych soli azotanowych(V) tj.: azotanu wapnia, azotanu magnezu oraz azotanu cynku. W szczególności



zbadano wpływ napięcia międzyelektrodowego (jego rodzaj i wartość) oraz czasu prowadzenia procesu na morfologię i właściwości elektrochemiczne otrzymanych powłok.

W Rozdziale 1 Doktorant przeprowadził obszerną analizę literatury dotyczącej tematu pracy. Przedstawiony i omówiony został aktualny stan badań dotyczący tematyki pracy, co pozwoliło na sformułowanie wniosków dotyczących zastosowania procesu PEO do wytwarzania powłok. Było to również podstawą do poprawnego sformułowania w Rozdziale 2 celu pracy oraz hipotez badawczych.

Doktorant wskazał następujące cele realizacji pracy tj. (1) wytworzenie metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego powłok zawierających wapń, magnez i cynk, (2) charakterystyka powłok w zależności od zastosowanych warunków procesu oraz (3) zbadanie wpływu rodzaju sygnału napięciowego na właściwości powłok. Czynniki badanymi były: skład chemiczny elektrolitu, napięcie międzyelektrodowe (jego rodzaj i wartość) oraz czas prowadzenia procesu. Jako czynniki wyjściowe wybrano: skład chemiczny, odporność korozyjną oraz chropowatość otrzymanych powłok. Zakres części doświadczalnej pracy objął wstępne badania rozpoznawcze oraz badania zasadnicze.

Rozdział 3 zawiera omówienie zastosowanej przez Doktoranta metodyki badawczej tj. opisano materiał oraz sposób przygotowania próbek, omówiono budowę stanowiska badawczego, uzasadniono wybór i wskazano zakresy zmienności czynników wejściowych oraz omówiono zastosowane metody pomiarowe i statystyczne. Rozdziały 4 i 5 to bardzo szczegółowa prezentacja, analiza i dyskusja wyników badań odpowiednio dla procesu z wymuszeniem stałoprądowym (DC-PEO) i wymuszeniem zmiennoprądowym (AC-PEO). Praca zakończona została Rozdziałem 5, w którym Doktorant dokonał podsumowania przeprowadzonych prac badawczych, sformułował wnioski oraz wskazał kierunki dalszych badań.

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

## **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. Prowadzenie procesu w celi elektrochemicznej wypełnionej elektrolitem na bazie kwasu fosforowego z dodatkami azotanów wybranych metali umożliwia otrzymanie powłok charakteryzujących się porowatą, rozwiniętą



powierzchnią, zwiększoną odpornością na korozję oraz lepszymi właściwościami mechanicznymi względem niemodyfikowanych materiałów.

Proces ten może być wykorzystany m.in. od modyfikacji powierzchni endoprotez wykonanych ze stopów tytanu. Wytworzenie na powierzchniach endoprotez porowatej powłoki o odpowiedniej strukturze i składzie pozwala na zwiększenie biokompatybilności zmniejszając tym samym prawdopodobieństwo realloplastyki. Warto zaznaczyć, że plazmowe utlenianie elektrolityczne jest procesem relatywnie tanim, co w aspekcie rosnącego zapotrzebowania na endoprotezy stawów kolanowych i biodrowych, znacznie zwiększa jego atrakcyjność. Innym obszarem zastosowania plazmowego utleniania elektrolitycznego może być wytwarzanie porowatych katalizatorów dla przemysłu samochodowego czy energetycznego. W tym aspekcie porowatość oraz skład chemiczny powierzchni mają wpływ na wydajność.

Badanie i wdrażanie innowacyjnych metod inżynierii powierzchni w obu wymienionych obszarach przekłada się na rozwój cywilizacyjny społeczeństwa, dlatego też uważam, że **tematyka opiniowanej rozprawy dotyczy bardzo aktualnych problemów cywilizacyjnych oraz ma wysoki potencjał naukowy, badawczy i aplikacyjny.**

## 2.2 Ocena merytoryczna

Celem pracy było wytworzenie i charakterystyka porowatych powłok wzbogaconych w wapń, magnez i cynk na podłożu tytanowym w procesie plazmowego utleniania elektrochemicznego w elektrolitach na bazie stężonego kwasu fosforowego(V) zawierających azotany(V) wapnia, magnezu i cynku. Badania zostały przeprowadzone w dwóch wariantach tj. z zastosowaniem zasilacza o napięciu stałym (DC-PEO, badane napięcia to 500, 575 oraz 650 V) oraz zasilacza o napięciu zmiennym (AC-PEO, przy czym założono stałe napięcie anodowe +400 V, a czynnikiem badanym było napięcie katodowe na trzech poziomach: -35, -85 i -135 V). Dla każdego z tych wariantów wytworzono trzy grupy powłok wzbogaconych odpowiednio: przez każdy z badanych pierwiastków z osobna, przez pary wapń-magnez, wapń-cynk i magnez-cynk oraz dla trójki wapń-cynk-magnez. Wszystkie eksperymenty były prowadzone w tej samej objętości elektrolitu wynoszącej 0,5 dm<sup>3</sup> przy czym sumaryczna zawartość soli wynosiła każdorazowo 500 g/dm<sup>3</sup> i w zależności od układu planu zmieniany był wzajemny stosunek azotanów.

Podstawą opracowania planu badań była poprawna definicja i charakterystyka obiektu badań. Dla każdego z zastosowanych elektrolitów czynnikami badanymi było napięcie międzyelektrodowe oraz czas prowadzenia procesu. Do scharakteryzowania otrzymanych powłok użyto zaawansowanych i komplementarnych technik badawczych które pozwoliły na ocenę



morfologii, udziału atomowego poszczególnych pierwiastków w powłoce, składu chemicznego i atomowego w warstwie wierzchniej o grubości około 10 nm oraz profili głębokościowych pierwiastków wytworzonych powłok. Zidentyfikowano również fazy krystaliczne oraz określono właściwości korozyjne powłok. Powyższe analizy ilościowe i jakościowe zostały przeprowadzone z wykorzystaniem takich technik badawczych jak: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), konfokalna laserowa mikroskopia skaningowa (CLSM), dyspersja energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), dyfrakcja rentgenowska (XRD), optyczna spektroskopia emisyjna w wyładowaniu jarzeniowym (GDO-ES) oraz polaryzacja potencjodynamiczna (PDP).

Do opracowania wyników badań wykorzystano różnorodne metody statystyczne tj. rozszerzony test Shapiro-Wilka, statystykę Grubbsa, test t Studenta, test sumy rang i test  $\chi^2$ , a dla wyznaczonych funkcji obiektu badań przeprowadzono analizę istotności współczynników regresji oraz analizę adekwatności.

Po wnikliwym przestudiowaniu należy stwierdzić, że praca jest poprawna pod względem merytorycznym i metodycznym. Przeprowadzone badania zostały zorientowane poznawczo a poziomo naukowy zaprezentowanego materiału oceniam bardzo wysoko. W ocenie merytorycznej na szczególne podkreślenie zasługują:

- odpowiednio dobrana metodyka oraz prawidłowo zaplanowany zakres badań,
- zastosowane siedmiu różnorodnych technik badawczych pozwalających na kompleksową charakterystykę właściwości uzyskanych powłok,
- koncepcja i opracowanie addytywnych zależności regresyjnych opisujących wpływ napięcia i czasu na wskaźnik względnego rozwinięcia powierzchni *S<sub>dr</sub>* dla powłok wytworzonych w wariancie AC-PEO,
- kompleksowe wyjaśnienie w jaki sposób czynniki wejściowe wpływają na analizowane właściwości warstwy wierzchniej,
- biegłość i swoboda Doktoranta w stosowaniu rozbudowanego aparatu statystycznego przy opracowaniu otrzymanych wyników.

Warto również podkreślić rzetelność, staranność i konsekwencję Doktoranta w opracowaniu wyników. Uwzględniając bardzo obszerny zakres prac badawczych oznaczało to prawdopodobnie wykonanie setek pracochłonnych prób i pomiarów.

Reasumując stwierdzam, że **rozprawa stanowi zamkniętą całość, a postawione przez mgra inż. Kornela Pietrzaka cele badawcze zostały w pełni zrealizowane.**



Pragnę również podkreślić, że w realizacji pracy Doktorant wykazał się interdyscyplinarną wiedzą oraz umiejętnością krytycznej oceny uzyskanych wyników. Uwzględniając powyższe uzasadnienie pracę pod względem merytorycznym oceniam bardzo wysoko.

### 2.3 Ocena strony formalnej rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa napisana została w języku polskim i wraz z wykazem ważniejszych skrótów, spisem tabel i rysunków, bibliografią oraz streszczeniami w języku polskim i angielskim obejmują 245 stron. Autor podczas przygotowania rozprawy skorzystał 218 pozycji bibliograficznych a swoje rozważania udokumentował wieloma zdjęciami, tabelami oraz zestawieniami otrzymanych wyników badań własnych. Warto podkreślić precyzyjne sformułowanie pytań i hipotez badawczych co niewątpliwie ułatwiło poprawne zdefiniowanie celów pracy. Rozprawa posiada poprawną strukturę i starannie opracowaną szatę graficzną a dobrany przez Autora materiał ilustracyjny jest bardzo obszerny i w odpowiedni sposób uzupełnia prowadzoną dyskusję wyników. Na podkreślenie zasługuje również dochowana przez Doktoranta staranność edytorska oraz poprawność językowa.

## 3 Uwagi krytyczne

Przedstawione w pracy rozważania koncentrują się na opisie zaobserwowanych zależności związanych ze zmianą warunków prowadzenia procesu PEO. Wyjaśnienie przyczynowo-skutkowe badanych zjawisk zostało ograniczone w pracy do minimum i syntetycznie przedstawione w Rozdziale 6 (Podsumowanie i wnioski). Natomiast przeprowadzona w Rozdziałach 4 i 5 dyskusja wyników koncentruje się na szczegółowym opisie zmian wynikających ze zmiany czynników wejściowych i warunków procesu. Cennym uzupełnieniem tej analizy byłaby próba wyjaśnienia mechanizmów fizycznych powodujących zaobserwowane tendencje, co równocześnie uzasadniłoby przyjęcie wykorzystanych w pracy modeli regresyjnych. Dotyczy to w szczególności interpretacji fizycznej wykładniczych modeli addytywnych wykorzystanych do opisu procesu AC-PEO.

Wątpliwości budzi uwzględnienie w modelach regresyjnych wyrazu wolnego funkcji  $k_i \neq 0$ . We wszystkich przypadkach jego wartość jest bliska zeru i wielokrotnie współczynnik ten jest istotny dopiero na poziomie ufności  $\alpha = 0,5$ . W mojej opinii, gdy napięcie międzyelektrodowe  $U = 0$  V i czas realizacji procesu  $t = 0$  min, na powierzchni nie zachodzą istotne zmiany. Czy nie należało więc przyjąć już na etapie budowy modelu wyrazu wolnego  $k_i = 0$ ?



Pozostałe uwagi krytyczne odnoszą się do:

- braku uzasadnienia wyboru współczynnika względnego rozwinięcia powierzchni *S<sub>dr</sub>* jako jedyne go wskaźnika opisującego chropowatość,
- pominięciu w pracy aspektów dotyczących stabilizacji właściwości elektrolitu, co w szczególności wydaje się istotne gdy próby były prowadzone w relatywnie niewielkiej objętości elektrolitu równej tylko 0,5 dm<sup>3</sup>,
- pominięcia w ramach analizy literatury aspektów środowiskowych wynikających z zastosowania PEO oraz braku odniesienia do problemów związanych z przeskalowaniem procesu do warunków przemysłowych.

Powyższe uwagi krytyczne nie dotyczą jednak zasadniczych zagadnień metodycznych oraz badawczych i nie wpływają na moją bardzo dobrą ocenę merytoryczną pracy.

#### 4 Wniosek końcowy

Reasumując stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Kornela Pietrzaka pt.: *Wytwarzanie i badanie porowatych powłok zawierających wapń, magnez i cynk na podłożu tytanowym do zastosowań w budowie maszyn* stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. **Praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy, jej tematyka mieści się w dyscyplinie inżynieria mechaniczna i może być dopuszczona do publicznej dyskusji przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna Politechniki Koszalińskiej.**

W mojej ocenie bardzo obszerny, dobrze zaplanowany i udokumentowany zakres badań oraz rzetelne, staranne i stojące na wysokim poziomie opracowanie otrzymanych wyników są podstawą do wyróżnienia pracy.

