Politechnika Wrocławska

dr hab. inż. Juliusz Winiarski
Zespół Technologii Powierzchni,
Katedra Zaawansowanych Technologii Materiałowych,
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

05.05.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Grzegorza Cieślaka

„Struktura i właściwości powłok kompozytowych Ni/grafen wytwarzanych metodą elektrokrystalizacji"

Rozprawa doktorska, którą otrzymałem do recenzji, została wykonana przez Pana mgr inż. Grzegorza Cieślaka i zgłoszona w dyscyplinie naukowej Inżynieria Materiałowa w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w Politechnice Warszawskiej. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Maria Trzaska.

Doktorant obrał za cel wytworzenie galwanicznych powłok kompozytowych na osnowie niklu z fazą dyspersyjną w postaci płatków grafenu lub tlenku grafenu i zbadanie podstawowych właściwości użytkowych otrzymanego materiału. Rozprawa mieści się w kategorii badań podstawowych, choć biorąc pod uwagę zastosowaną metodykę badawczą, Doktorant myśli o zastosowaniu praktycznym i zdaje sobie sprawę z właściwości które musi ten materiał spełniać. Rozprawa Pana mgr inż. Grzegorza Cieślaka ma charakter przede wszystkim eksperymentalny i łączy w sobie zagadnienia z obszaru inżynierii materiałowej oraz inżynierii powierzchni. Doktorant skupia się na wykazaniu pewnych zależności pomiędzy parametrami procesu galwanicznego a strukturą i, w przeważającej mierze, właściwościami mechanicznymi nowo wytworzonego materiału powłokowego. Doktorant nie wskazuje jednak konkretnych zastosowań materiałów, które wytworzył. Patrząc na rodzaj technik badawczych i zbadane właściwości można jedynie przypuszczać, że będą to powłoki funkcjonalne lub techniczne.

Rozprawa posiada typowy układ i poprawną strukturę logiczną tekstu. Krótki i zwięzły wstęp wprowadza czytelnika w tematykę badawczą oraz pozwala poczuć co motywowało Doktoranta do podjęcia problemu badawczego. W części

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Politechnika Wrocławska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl
REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

teoretycznej pracy, która zamyka się w 25 stronach, Doktorant przez pierwsze strony zaznajamia czytelnika z pojęciem osadzania metali metodą redukcji elektrochemicznej. Autor tłumaczy w sposób ogólny, ale za to przejrzysty, mechanizmy które rządzą elektroosadzaniem metali w roztworach wodnych, a następnie wymienia najważniejsze parametry procesu osadzania i wyjaśnia ich role. Nawiązuje również do wybranych właściwości kąpieli galwanicznych. Na stronie 17 Doktorant przechodzi do opisu powłok niklowych osadzanych elektrochemicznie, podstawowej kąpieli typu Watts'a, jej składników i ich roli oraz morfologii powłok niklowych. Autor wspomina również o powłokach stopowych na osnowie niklu. Następnie przechodzi do niklowych powłok kompozytowych i w Tabeli 2 dokonuje dość obszernego ich przeglądu. Wyszczególnia możliwe do uzyskania powłoki, nie tylko te w których nikiel jest pierwiastkiem dominującym, wraz ze wskazaniem efektu jaki daje użycie poszczególnych faz dyspersyjnych. Na kolejnych stronach Doktorant opisuje jakie efekty można osiągnąć wprowadzając fazę dyspersyjną oraz wymienia mechanizmy, według których dochodzi do poprawy niektórych właściwości – wspomina o zależności Hall'a-Petch'a, umocnieniu dyspersyjnym, umocnieniu roztworem stałym oraz o wpływie orientacji krystalitów na właściwości mechaniczne powłok. Doktorant dyskutuje również pozostałe czynniki, takie jak np. mieszanie kąpieli. Na stronie 29 i kolejnych pojawia się opis grafenu, metod jego wytwarzania, właściwości, metod charakterystyki i zastosowań. Bezpośrednio po części teoretycznej Doktorant przedstawia zwięźle efekty badań wstępnych. Podaje metodykę badawczą, charakteryzuje użytą fazę dyspersyjną (grafen) oraz opisuje właściwości wytworzonych powłok kompozytowych Ni/grafen. Część literaturową (jeśli badania wstępne również potraktować jako wkład własny Doktoranta w uzasadnienie wyboru warunków w jakich będą prowadzone kolejne badania w ramach rozprawy doktorskiej) Doktorant kończy podsumowaniem, w którym stwierdza wykonalność i celowość dalszych badań. Część literaturowa została napisana bez wątpienia przejrzyście i w sposób zwarty. Nie wyczerpuje jednak wszystkich dostępnych rodzajów powłok i metod ich modyfikacji, ale zawiera wszystkie najistotniejsze informacje, które są niezbędne do zrealizowania celu rozprawy doktorskiej.

Na stronie 44 dochodzi do sformułowania tezy, celu i zakresu badawczego pracy doktorskiej. W pierwszej kolejności Doktorant stawia tezę, zgodnie z którą wbudowanie grafenu w powłokę niklową wpłynie korzystnie na jej właściwości, a następnie określa cel pracy: wytworzenie nanokrystalicznych powłok niklowych

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Politechnika Wrocławska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl
REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

zawierających grafen oraz wskazanie jak parametry procesu osadzania wpływają na właściwości wytworzonego materiału kompozytowego.

Część doświadczalna nie odbiega od ogólnie przyjętego układu. Autor charakteryzuje materiały użyte w badaniach, opisuje kąpiel galwaniczną i użyte rozwiązania techniczne, a następnie definiuje zakresy parametrów procesu. Następnie Autor wymienia i opisuje szczegółowo techniki badawcze, za pomocą których będzie charakteryzował materiały.

Wyniki i ich analiza zostały podzielone na kilka podrozdziałów. W pierwszym z nich Doktorant charakteryzuje użyty grafen i tlenek grafenu. W kolejnym podrozdziale Doktorant charakteryzuje budowę powłok Ni oraz Ni/grafen i Ni/tlenek grafenu. Na uznanie zasługują badania metalograficzne, jakość przygotowanych przekrojów jak i jakość informacji z nich uzyskanych. Dużo uwagi poświęcone jest morfologii powierzchni powłok oraz ich strukturze. Autor wyznacza ponadto skład chemiczny powłok, ich grubość oraz identyfikuje wbudowaną fazę grafenową. Warto wspomnieć, że w rozdziale 7.5. Doktorant określa rodzaj naprężeń własnych występujących w otrzymanych powłokach. Ta właściwość nie jest zbyt często (w literaturze) badana, a ma bardzo duże znaczenie z punktu widzenia użytkowania powłok gdyż decyduje m.in. o trwałości powłoki. Idąc dalej, zbadana została przyczepność powłok do podłoża stalowego (metoda scratch-test), mikrotwardość powłok, odporność na zużycie w warunkach tarcia oraz ich właściwości cieplne. O ile badania strukturalne techniką XRD, analizy morfologii techniką SEM, czy badania właściwości mechanicznych są oczywiste i zrozumiałe, wręcz niezbędne, to zastanawiające może być badanie właściwości cieplnych powłok. Być może doktorant miał na myśli konkretne zastosowanie opracowanych powłok kompozytowych, a może upatrywał specyficznych cech które grafen nadałby materiałowi powłokowemu. Trudno jest jednoznacznie to rozstrzygnąć. Jako ostatnią, Doktorant zbadał odporność na korozję powłok kompozytowych. Wszystkie badane właściwości zostały porównane z właściwościami czystej powłoki niklowej (bez fazy dyspersyjnej), co zasługuje na uznanie. Doktorant kończy pracę trzystronicowym podsumowaniem i następującymi po nim krótkimi wnioskami.

Rozprawa podparta jest 129 pozycjami literaturowymi. Wśród nich zdecydowaną większość stanowią artykuły w renomowanych czasopismach naukowych o tematyce dotyczącej powłok galwanicznych, właściwości materiałowych oraz grafenu. Oprócz nich Doktorant powołuje się na 8 książek, 8 stron internetowych, 2 rozprawy doktorskie, 2 monografie habilitacyjne. Całości dopełniają 4 pozycje obejmujące materiały szkoleniowe, materiały

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Politechnika Wrocławska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl
REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

pokonferencyjne i in. Dobrze, że Doktorant cytuje własne wcześniejsze prace rozpoznawcze (5 pozycji z lat 2015-2019), które bez wątpienia są tematycznie związane z doktoratem.

Rozprawa, którą otrzymałem do recenzji jest dość szczegółowym i z całą pewnością wartościowym opracowaniem. Doktorant uniknął zbyt rozległego wstępu teoretycznego, być może celowo pomijając pewne rodzaje powłok. W sposób logiczny zmierzał do tych, które leżą w obszarze jego zainteresowań. Na uwagę zasługuje fakt, że Doktorant korzystał z technik badawczych, które są nie tyle znane w inżynierii materiałowej, co wręcz predysponowane do badań właściwości powłok galwanicznych. Z całą pewnością zrealizowanie planu badawczego wymagało od Doktoranta wiele wysiłku i zapewne zaangażowania specjalistów z obszaru badań strukturalnych, badań tribologicznych i mikroskopowych. Stanowi to zaletę, ponieważ Doktorant dzięki temu wypracowuje sobie własną metodykę badawczą i potwierdził przydatność technik badawczych do własnych zastosowań. Niezależnie od powyższych opinii, w przedłożonej do recenzji rozprawie, można jednak doszukać się pewnych błędów, nieścisłości i braków. Część z nich, ta bardziej istotna, powinna zostać przez Doktoranta wyjaśniona. Uwagi drobne, edycyjne lub stylistyczne, jedynie przytaczam i nie oczekuję wyjaśnień.

Uwagi natury ogólnej:

1. W trakcie czytania pracy można zauważyć, że część doświadczalna pracy miejscami sprawia wrażenie raportów z badań. Dominują tutaj analizy mikroskopowe, badania strukturalne, badania mikrotwardości i badania tribologiczne. Autor próbuje w całej rozprawie tłumaczyć dlaczego pojawiają się różnice w wynikach, zwłaszcza dlaczego dochodzi do spadku lub wzrostu mikrotwardości (str. 98), znajduje nawet pewną zależność od tekstury powłoki. W pozostałych przypadkach Autor ogranicza się jednak do stwierdzenia faktów.

2. Czy mamy tutaj do czynienia z powłoką kompozytową, w której faza dyspersyjna jest równomiernie rozmieszczona w objętości powłoki? A może mamy do czynienia jedynie z „obudowanymi" niklem aglomeratami grafenu lub tlenku grafenu na/w pobliżu jej (powłoki) powierzchni? Przekroje poprzeczne powłok analizowane przy pomocy mikroskopu SEM nie rozwiewają tych wątpliwości. Dobrze wykonane badania metodą scratch-test można byłoby rozwinąć o analizę mikroskopową SEM/EDS wewnętrznej

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Politechnika Wrocławska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl
REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

powierzchni rys. Być może udałoby się ujawnić aglomeraty grafenu i towarzyszące im (lub nie) charakterystyczne uszkodzenia powłoki.

3. Szkoda, że jedna z istotnych właściwości jaką jest odporność na korozję, została potraktowana w sposób tak bardzo skrótowy. Uważam, że wyciąganie wniosków n/t odporności na korozję materiałów po jednym i arbitralnie ustalonym przedziale czasu jest niepoprawne. Wyznaczona gęstość prądu korozji jest bowiem jedynie chwilowa. A co będzie np. po dobie ekspozycji? Zmierzam do tego, że warto byłoby się zastanowić nad śledzeniem pewnych parametrów w funkcji czasu ekspozycji materiału w roztworze. Pozwoliłoby to na obserwację pewnych trendów i, być może, wychwycenie ewentualnego załamania odporności na korozję. Co więcej, dobrze przemyślana analiza uszkodzeń korozyjnych mogłaby dać pewne wskazówki co do roli fazy dyspersyjnej w procesie korozji.

Uwagi szczegółowe:

1. Strona tytułowa. Tytuł pracy dotyczy powłok Ni/grafen. W pracy dużo uwagi poświęcono jednak (dodatkowo) zastosowaniu tlenku grafenu (GO) jako fazy dyspersyjnej. Czy zastosowanie tlenku grafenu było planowanym rozszerzeniem badań i dlaczego nie znalazło odzwierciedlenia w tytule rozprawy?

2. Str. 14. Określenie: *„...i wbudowanie w sieć krystaliczną katody..."* nie jest chyba do końca precyzyjne. Jon wbudowuje się w sieć krystaliczną metalu. Być może to był skrót myślowy.

3. Str. 14, rozdział 1.2. Określenie: *„...O strukturze metalu osadzanego elektrochemicznie decydują parametry procesu osadzania oraz skład roztworu elektrolitu..."*. Czy kąpiel galwaniczna jest elektrolitem, czy roztworem elektrolitu, a może roztworem elektrolitów? Takie samo określenie stosowane jest na stronach 15-17. Dopiero na str. 18 pojawia się określenie *„roztwór elektrolitów"*. Kąpiel galwaniczna jest roztworem soli metalu/-i, soli zwiększających przewodność, często kwasów nieorganicznych, organicznych i in. substancji.

4. Str. 20. Doktorant wspomina o powłokach stopowych. Wymienia powłoki Ni-Co, Ni-W, Ni-P, Ni-B i Ni-Fe, a nie wspomina o dużej grupie powłok Ni-Mo.

5. Str. 26, objaśnienie zależności Hall'a-Petch'a, fragment: *„d – średnica wielkości ziaren"*. Z opisu nie do końca czuję czego tak naprawdę dotyczy ten parametr.

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Politechnika Wrocławska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl
REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

6. Str. 37, Metodyka badawcza. Określenie: *„średnica 120-150 m2/g; powierzchnia właściwa: 120-150 m2/g"* zawiera błąd. Czy chodzi o średnicę płatków grafenu? Jeśli tak, to nie podano jej wartości.
7. Str. 41, Tabela 4, prawa kolumna: *„HV0.01"*. Kropka zamiast przecinka, a na rys. 16 pojawia się *„HV0,01"*. Drobna niekonsekwencja.
8. Str. 45. pierwszy akapit: *„...przykładową próbkę do badań o wymiarach 120x20x1 przedstawiono..."*. Nie podano jednostki długości.
9. Str. 45, Tabela 5. Skład chemiczny materiału podłoża – to jest skład nominalny czy określony w badaniach? Brakuje odniesienia do normy lub do wyników badań. Na rys. 19 brakuje znacznika/markera. Trudno przez to jest oszacować rozmiary próbki do badań.
10. Str. 45, drugi akapit. Określenie: *„osadzano z wieloskładnikowego roztworu elektrolitu typu Wattsa"*. Czy nie prościej jest użyć określenia np. *„z kąpieli typu Watts'a"*? Tak na marginesie, poprzez analogię, czy można mówić o jednoskładnikowym roztworze Watts'a?
11. Str. 46, rozdz. 5. Brakuje opisu geometrii układu, tzn. elektrolizera, konkretnie rozmiarów anod, ich powierzchni, oddalenia od katody, itp. szczegółów, które są przecież istotne w przypadku kąpieli zawiesinowych. Nie podano stosunku powierzchni katoda:anoda. Trudno byłoby odtworzyć eksperyment bazując jedynie na podanych w pracy informacjach.
12. Str. 49, Pierwszy akapit. Zdanie: *„Zawartość grafenu w kąpieli oraz prędkość mieszania zostały ustalone na podstawie wyników badań wstępnych."*. Brakuje odniesienia (pozycji literaturowej), ewentualnie czy to zdanie odnosi się do badań wstępnych opisanych na str. 37-43?
13. Sr. 50, objaśnienia do równania Scherrer'a. Jaką przyjęto wartość stałej K?
14. Str. 55, rozdz. 6.13. Nie podano po jakim czasie ekspozycji w roztworze NaCl mierzono chwilową szybkość korozji. Pojawiają się symbole „j_{corr}" i „E_{corr}". Czy nie powinno być „j_{kor}" i „E_{kor}"?
15. Str. 70. Mikrofotografie SEM przekrojów poprzecznych powłok z grafenem i tlenkiem grafenu. Udało się przypadkiem wykazać na przekrojach czy aglomeraty cząstek mają kontakt z podłożem stalowym, czy zostały obudowane tylko w objętości powłoki i na jej powierzchni zewnętrznej?

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Politechnika Wrocławska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl
REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

16. Str. 72, 73, 75. Na dyfraktogramach brakuje nawiasów okrągłych przy wskaźnikach Millera.
17. Str. 72 – rys. 36, str. 73 - drugi akapit, str. 74 – rys. 37, str. 75 – rys. 38: określenie: *„widma dyfrakcyjne"*. Czy nie byłoby poprawniej użyć określenia *„dyfraktogram"*?
18. Str. 78 i 79 – Tabele 13-15. Jednostka: „mass.%". Czy nie powinno być *„% mas."*?
19. Str. 84-92 – rys. 47-49. Brakuje informacji jak zmieniało się zagłębienie wgłębnika (*penetration depth* lub *residual depth*). Trudno oszacować czy wgłębnik osiągnął już poziom podłoża, a materiał powłoki był nadal „wciskany" w podłoże, itp.
20. Str. 87, pierwszy akapit. Autor wspomina o obciążeniach krytycznych LC1 i LC2. A gdzie są wyniki liczbowe? Brakuje tabeli, w której zebrano by wyniki i podano odchylenia standardowe z serii pomiarów. Nie zaobserwowano ponadto obciążenia LC2 przy którym dochodziłoby do delaminacji. Czy to oznacza, że pomiędzy LC1 i LC2 nie mogłyby wystąpić inne rodzaje uszkodzeń, a obciążeniu LC2 przypisywana jest delaminacja? Brakuje odniesienia się do normy lub atlasu uszkodzeń w teście zarysowania.
21. Str. 107 – Tabela 21. Czy dokładność podanych wartości (tysięczne części mm2/s) jest aż tak istotna?
22. Str. 109 – Tabela 22. W trzeciej kolumnie podane są wartości prądu korozji, tymczasem w tytule tabeli wspomniano o gęstości prądu. Na rys. 59 (powyżej tabeli) podano log z prądu. Brakuje konsekwencji w prezentowaniu wyników. Poza tym wartości Ikor podano z przesadną wręcz dokładnością. Wystarczy podać „0,6" lub „0,1" mikroampera tym bardziej, że subiektywność oceny nachyleń krzywych katodowych i anodowych oraz udział czynnika ludzkiego są zazwyczaj bardzo duże. W Tabeli 22 nie podano odniesienia względem którego wypisano wartości E_{kor}. To samo dotyczy osi potencjału na rys. 59. Nie podano w ogóle po jakim czasie rejestrowano krzywe polaryzacyjne...
23. Str. 110 – rys. 60. Można było pokusić się o analizę SEM/EDS (zapewne) wżerów po badaniach korozyjnych. Być może udałoby się rozwiać wątpliwość postawioną w ostatnim zdaniu poprzedzającym rysunek...
24. Str. 119, bibliografia, poz. [49] – niepełne dane – brakuje autorów.

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Politechnika Wrocławska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl
REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

25. Str. 123, bibliografia, poz. [101] – nie wiadomo co to za materiał źródłowy.

Pozostałych, drobnych błędów, nie przytaczam celowo w tej recenzji ponieważ ich wpływ na jakość i poziom naukowy pracy (jako całości) jest pomijalny.

Wnioski

Rozprawa doktorska przedłożona do recenzji mieści się w obszarze badań podstawowych, choć zdecydowana większość badań dotyczy szeroko pojętej charakterystyki materiału. Doktorant zrealizował założenia badawcze, które sobie początkowo postawił: zweryfikował postawioną tezę i bez wątpienia osiągnął cel pracy. Doktorant opanował różne techniki badawcze i stworzył metodykę, którą może dalej rozwijać na potrzeby rozwiązywania kolejnych problemów naukowych. Wyniki prac Doktoranta zostały opublikowane w czasopismach o zasięgu ogólnopolskim oraz międzynarodowym, z listy JCR. Pracę oceniam bardzo dobrze. Uwagi, które sformułowałem, nie są krytyczne. Mają na celu skłonić do dyskusji.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Grzegorza Cieślaka pt. *„Struktura i właściwości powłok kompozytowych Ni/grafen wytwarzanych metodą elektrokrystalizacji"* spełnia wymagania stawiane pracy doktorskiej, które są opisane w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.), a także przepisami oraz ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Tym samym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa w Politechnice Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Grzegorza Cieślaka do kolejnych etapów postępowania doktorskiego i do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Juliusz Winiarski

dr hab. inż. Juliusz Winiarski, prof. uczelni

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Politechnika Wrocławska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl
REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434