

Katowice, dnia 27.06.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Grzegorza Cieślaka

p.t.: „*Struktura i właściwości powłok kompozytowych Ni/grafen
wytwarzanych metodą elektrokryształizacji*”

wykonanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Marii Trzaski.

Podstawa prawna opracowania recenzji:

*Recenzja została wykonana na podstawie decyzji Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej z dnia 24 lutego 2023 roku, zgodnie z art. 179 ust. 1 i 3 pkt2 lit. b. z dnia 3 lipca 2018r, - Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2008 r. poz. 1669 i z 2009 r. poz. 39 i poz. 534) art. 20 ust. 5 ustawy z dnia 14 marca 2013 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz.U. z 2007 r. poz. 1789) na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej Pani prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 15 marca 2023 r. oraz rozprawy doktorskiej pt. „*Struktura i właściwości powłok kompozytowych Ni/grafen wytwarzanych metodą elektrokryształizacji*”.*

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Kształtowanie właściwości materiałów do wielu zastosowań w szczególnie trudnych warunkach, np. wysokiej temperaturze lub silnie agresywnym korozyjnie środowisku, jest możliwe poprzez odpowiedni dobór materiałów powłokowych. I mimo ogromnego rozwoju nowoczesnych technologii w XX i XXI wieku, stanowi wciąż wyzwanie badawcze dla współczesnej inżynierii materiałowej, w szczególności inżynierii powierzchni. Wynika to z faktu, że właściwości fizyczne i chemiczne charakteryzujące materiały eksploatowane w różnorodnych warunkach zależą od wielu czynników i umiejętnie ich wykorzystanie w praktyce stanowi ogromne wyzwanie. Wyzwanie to jest tym większe, jeśli dotyczy zastosowania na powłoki materiału będącego dopiero od niedawna przedmiotem intensywnych badań, a takim materiałem jest niewątpliwie wciąż jeszcze grafen.

Temat pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Grzegorza Cieślaka wpisuje się w główny nurt badań nad powłokami kompozytowymi, dotyczącymi ich otrzymywania oraz oceny struktury i właściwości fizykochemicznych. W szczególności uwaga Autora została skierowana na otrzymywanie powłok kompozytowych z osnową niklową oraz grafenu jako fazą dyspersyjną w postaci płatków grafenu lub tlenku grafenu. Badania te znakomicie wpisują się jednocześnie w krąg problematyki zaawansowanych badań struktury, składu chemicznego i fazowego nowych materiałów, rozwijanej od wielu lat z powodzeniem w Politechnice Warszawskiej. Rozprawę doktorską Pana Grzegorza Cieślaka charakteryzuje walor aktualności i oryginalności nie tylko w zakresie wybranej tematyki badań, zaprojektowania i otrzymanie kompozytowego materiału powłokowego o interesującym spektrum właściwości, ale także w aspekcie zastosowania szerokiej gamy metod badawczych na najwyższym poziomie - mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego oraz właściwości fizykochemicznych.

2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Praca napisana jest jasno i wyraźnie rozdzielona na dwie części: przegląd piśmiennictwa (*Część literaturowa*) (rozdział II, strony od 13 do 37) i badania własne: *Badania wstępne* (rozdział III z podrozdziałami od 1 do 3, strony od 37 do 43) zakończone podsumowaniem, następnie sformułowanie tezy, celu i zakresu badań (rozdział IV, strona 44) oraz części doświadczalnej (rozdział V z podrozdziałami od 4 do 9, strony od 45 do 108) zakończonych podsumowaniem (podrozdział 8, strony od 111 do 113) i wnioskami (podrozdział 9, strona 114). Całość pracy kończy się bibliografią (strony od 115 do 126) oraz przedstawieniem dorobku naukowego Autora. Autor powołuje się na 129 pozycji literaturowych, w tym 8 pozycji literaturowych (ściśle związanych z rozprawą doktorską), których jest współautorem. Wskazuje to na dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu, w tym co jest godne również uwagi, w pracach autorów polskich. Integralną część pracy stanowi także Wstęp (strony 11 i 12), streszczenia w języku polskim i angielskim (strony 5 i 6). Klasyczny układ pracy pozwala jednoznacznie wyodrębnić osiągnięcia własne Pana mgr. inż. Grzegorza Cieślaka.

W części pierwszej - przeglądzie piśmiennictwa, Autor charakteryzuje osadzanie metali metodą redukcji elektrochemicznej (podrozdział II.1), w tym opisuje mechanizmy elektroosadzania powłok metalowych (podrozdział 1.1), parametry procesu elektrochemicznego osadzania powłok metalowych (podrozdział 1.3) oraz charakteryzuje powłoki niklowe osadzone elektrochemicznie (podrozdział 1.3) i powłoki kompozytowe (podrozdział 1.4). W części dalszej przeglądu literaturowego Autor skupia się na charakterystyce grafenu (podrozdział II.2), w tym metod jego wytwarzania i właściwości (podrozdział 2.2), budowy i właściwości (podrozdział 2.3) oraz jego zastosowaniu (podrozdział 2.4).

Cześć studialna pracy jest integralnie związana z jej tematem i została oparta na szerokim przeglądzie najnowszych pozycji literaturowych i monograficznych, dotyczących we wprowadzeniu do tematyki badawczej charakterystyki metod elektroosadzania oraz grafenu. Szczególna uwaga Autora została zwrócona

na charakterystykę mechanizmów elektroosadzania powłok metalowych, w szczególności powłok kompozytowych. Uwagę skupiono także na problemach związanych z charakterystyką struktury oraz właściwościami fizykochemicznymi powłok, w szczególności ich właściwościami trybologicznymi i odpornością korozyjną. Część literaturowa pracy jest bardzo dobrym opisem w zakresie wskazania możliwości realizacji celu pracy oraz jego umiejscowienia na tle danych literaturowych.

W tej części pracy, na uwagę zasługuje też dobra charakterystyka grafenu, ze szczególnym zwróceniem uwagi na problemy jego zastosowania w powłokach kompozytowych oraz niszczenia w warunkach eksploatacji. Interesujące i wartościowe jest zestawienie danych na temat właściwości i technologii dla tej grupy materiałów, szczególnie ze względu na szeroki i właściwy dobór źródeł literaturowych.

Pan mgr inż. Grzegorz Cieślak słusznie stwierdza, że interesujące jest określenie zależności związanych z parametrami wytwarzania powłok kompozytowych na osnowie metalowej z fazą dyspersyjną w postaci grafenu lub tlenku grafenu oraz ich charakterystyką struktury, połączeniem z podłożem, właściwościami mechanicznymi i trybologicznymi oraz właściwościami korozyjnymi i cieplnymi, wskazując jednocześnie na możliwości rozwiązania tego problemu.

Analiza literatury wskazuje, że szereg wyników badań charakteryzujących właściwości powłok kompozytowych Ni/grafen o Ni/tlenek grafenu z monokrystalicznym podłożem, nie zawiera charakterystyki mikrostruktury i właściwości mechanicznych oraz wyników badań dotyczących procesów ich niszczenia w warunkach korozji i tarcia lub oddziaływań cieplnych.

Warto zwrócić uwagę na bardzo interesujące pierwsze podejście Pana mgr. inż. Grzegorza Cieślaka do praktycznego wykorzystania zdobytej wiedzy teoretycznej w badaniach wstępnych (rozdział III z podrozdziałami od 1 do 3, strony od 37 do 43). Można to w pełni potraktować jako praktyczne podsumowanie zdobytej wcześniej wiedzy teoretycznej dotyczącej powłok metalowych z grafenem. Niezwykle wysoko oceniam to podejście i otrzymane wstępne wyniki badań.

Wynikiem krytycznej analizy literatury oraz otrzymanych wyników w badaniach wstępnych było sformułowanie przez Pana mgr. inż. Grzegorza Cieślaka tezy pracy przedstawionej w rozdziale IV:

„Wbudowanie w niklową osnowę cząstek grafenu jako faza dyspersyjna modyfikuje korzystnie właściwości powłok niklowych wytwarzanych w procesie elektrokryształizacji”.

Tezę pracy uważam za... trochę dziwną! Ciężko ją zrozumieć bowiem „jest trudna językowo”, Autorowi podczas redakcji tej tezy „coś wyraźnie umknęło”! Na szczęście problem ten rozwiązuje się sam bowiem Pan mgr inż. Grzegorz Cieślak bardzo precyzyjnie i jasno przedstawia cel pracy:

„Celem realizowanych badań było wytworzenie nanokrystalicznych powłok niklowych oraz kompozytowych nikiel/grafen metodą elektrokryształizacji o różnej zawartości fazy dyspersyjnej w postaci

płatków grafenu lub tlenku grafenu oraz określenie współzależności pomiędzy parametrami procesu osadzania a strukturą i wybranymi właściwościami wytworzonych materiałów kompozytowych”.

W dalszej kolejności Autor przedstawia obszerny zakres badań dotyczących najpierw wytworzenia materiału do badań metodą elektroosadzania w postaci zróżnicowanych próbek powłok kompozytowych pod względem morfologii i udziału fazy dyspersyjnej a następnie oceny ich właściwości: morfologii, topografii powierzchni, struktury i wybranych właściwości fizykochemicznych (mechanicznych, korozyjnych i cieplnych).

Jednoznacznie należy stwierdzić, że cel i zakres badań są poprawne pod względem naukowym, jasno sformułowane i jednocześnie na tyle ogólne, że można oczekiwać różnych dróg jej realizacji. Zakres badań i zastosowane metody badań (podrozdział V.4) są całkowicie adekwatne do postawionych zadań.

Część drugą poświęconą badaniom własnym, Autor rozpoczyna przedstawieniem szczegółowej charakterystyki materiału do badań (podrozdział V.4) i metody wytwarzania powłok (podrozdział V.5), następnie przedstawia zastosowane metody badań (podrozdział V.6), a w dalszej kolejności prezentuje otrzymane wyniki badań własnych (podrozdział V.7), przedstawiając kolejno: charakterystykę grafenu oraz struktury powłok Ni i kompozytowych Ni/faza grafenowa (podrozdziały VII.1-4). Na szczególną uwagę zasługuje dobór parametrów procesu elektroosadzania oraz przygotowanie materiału do badań o zróżnicowanym składzie chemicznym i fazowym oraz mikrostrukturze. Jest to bardzo wartościowa część tej pracy i zasługuje na uznanie.

W dalszej części praktycznej rozprawy doktorskiej Pan mgr inż. Grzegorz Cieślak przedstawia wyniki badań właściwości fizykochemicznych otrzymanych powłok Ni oraz Ni/grafen: grubości (podrozdział V.7.3), naprężeń własnych (podrozdział V.7.5), wytrzymałości połączenia wytworzonych powłok z podłożem (podrozdział V.7.6), twardości (podrozdział V.7.7), pozostałych właściwości mechanicznych (podrozdział V.7.8), właściwości trybologicznych (podrozdział V.7.9), właściwości cieplnych (podrozdział V.7.10) oraz odporności korozyjnej (podrozdział V.7.11).

Część praktyczną rozprawy doktorskiej Autor kończy krótkim podsumowaniem (rozdział VIII) i wnioskami (rozdział IX).

Realizacja szerokiego zakresu badań wynikająca z postawionego celu badawczego pracy była możliwa dzięki odpowiedniemu zastosowaniu zaawansowanego spektrum metod badania struktury (mikroskopia świetlna - LM, elektronowa mikroskopia skaningowa i transmisyjna - SEM, TEM, spektroskopia Ramana - IR), składu chemicznego (mikroanaliza rentgenowska przy użyciu spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii – EDS, fluorescencja rentgenowska – XRF), składu fazowego (dyfrakcja rentgenowska – XRD), właściwości mechanicznych (naprężenia własne, twardość, wytrzymałość połączenia), właściwości trybologicznych (metoda para kulka-pierścień), badań cieplnych (dyfuzyjność – metoda Laser-Flesh) oraz badań korozyjnych (metoda potencjodynamiczna).

Trzeba przyznać, że analiza postawionych zadań, jak również dobór materiału i wybór metod badawczych, pozwala na stwierdzenie, że Pan mgr inż. Grzegorz Cieślak zdecydował się postawione zadania rozwiązać w sposób kompleksowy, od przygotowania materiału do badań o zróżnicowanych odpowiednio parametrach dotyczących struktury, składu chemicznego i fazowego, jak również wyboru szerokiej gamy metod badawczych do oceny właściwości fizykochemicznych wytworzonych próbek do badań. Tym samym Kandydat wykazał dobre przygotowanie do samodzielnego rozwiązywania zagadnień zarówno teoretycznych, jak też związanych z praktyczną realizacją eksperymentu. Bardzo wysoko oceniam samodzielne zaprojektowanie eksperymentu oraz samodzielne przygotowanie próbek do badań.

Z punktu widzenia realizacji celu i tezy pracy charakterystyka struktury i właściwości fizykochemicznych stanowią najważniejszą część rozprawy doktorskiej. Chcę tu podkreślić, że są to dobrze zrealizowane badania, ze znajomością możliwości stosowanych metod badawczych i specyfiki analizowanego materiału. Analiza tych wyników badań dokonana przez Autora jest dobrze zilustrowana doбором właściwych obrazów i sporządzonych wykresów zależności dotyczących charakteryzowanych właściwości materiału.

Podsumowanie otrzymanych wyników w przedstawionej rozprawie doktorskiej Pan mgr inż. Grzegorz Cieślak zawarł w postaci 7 wniosków, dowodząc w całej pełni realizacji postawionego celu badań i udowodnienia zaproponowanej tezy. Autor w pełni wykazał umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Należy docenić szczególnie starania Autora o uogólnienia i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników w procesie wytwarzania kompozytów o osnowie niklowej z fazą dyspersyjną: Ni/grafen i Ni/tlenek grafenu, ich wpływie na właściwości fizykochemiczne, w szczególności mechaniczne i korozyjne.

Podsumowanie oraz wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań są przedstawione w sposób jasny i wskazują jednoznacznie, że postawiona w rozprawie doktorskiej teza i cel badań zostały przez Pana mgr. inż. Grzegorza Cieślaka w pełni zrealizowane.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Zaprojektowanie i wytworzenie materiału kompozytowego Ni/grafen i Ni/tlenek grafenu o zróżnicowanej mikrostrukturze i właściwościach fizykochemicznych.
2. Opis mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego oraz całego spektrum parametrów charakteryzujących właściwości fizykochemiczne wytworzonych materiałów kompozytowych Ni/grafen i Ni/tlenek grafenu.

3. Dobrze wykorzystanie szerokiego spektrum metod badawczych w zakresie badań mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego oraz właściwości mechanicznych, cieplnych i korozyjnych.

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

1. Uważam za mało wyczerpujący opis wytworzenia materiału do badań w zakresie doboru i warunków procesów elektroosadzania. Proszę o wyjaśnienie, czym kierowano się w doborze zaproponowanych warunków procesów.
2. W pracy są używane 2 terminy, „budowa i struktura powłok” (np. tytuł podrozdziału V.7.2). Co Pan rozumie po tymi terminami?
3. W tytule i tezie pracy jest słowo „elektrokryształizacja”, a nie odnosi się Pan do tego słowa ani w podsumowaniu pracy ani też we wnioskach. Proszę o wyjaśnienie jak należy to rozumieć w kontekście Pana pracy.
4. Jak należy rozumieć analizy składu chemicznego powłok otrzymanych przy użyciu spektrometru z dyspersją energii (EDS – analiza w punkcie, np. tabele strona 78 i 79) dla pierwiastków tzw. lekkich (C i O) w zakresie błędów pomiarów? Jaki był błąd pomiaru dla tych pierwiastków?
5. Przedstawiony zestaw badań mikrostruktury został w pracy doktorskiej właściwie dobrany i dobrze wykorzystany do oceny właściwości. Czy można by go rozszerzyć o jeszcze inne badania - jakie i dlaczego?

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że praca pod względem edytorskim wykonana jest poprawnie, napisana jest jasno i wyraźnie. Widać staranność i dokładność w edycyjnej stronie rysunków i tabel. Zauważone nieścisłości (np. brak jednostek przy opisie niektórych wielkości fizykochemicznych, drobne błędy stylistyczne) nie są warte szczegółowego opisu w recenzji.

4. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pan mgr inż. Grzegorz Cieślak zrealizował zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy doktorskiej. Zawarte w rozprawie wnioski są udokumentowane. Postawiony na początku rozprawy doktorskiej we wstępie cel rozprawy i sformułowana teza zostały w pełni zrealizowane w oparciu o przeprowadzone studium literaturowe oraz wykonane i prawidłowo zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników badań wskazuje, że Autor rozprawy opanował w stopniu bardzo dobrym warsztat badawczy niezbędny do realizacji pracy i wykazał niezbędną wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej, planowania badań i metod opracowywania wyników. Sformułował wnioski o znaczeniu poznawczym i umiejętnie je uogólnił.



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA

Wartością dodaną do rozprawy doktorskiej zaprezentowanej przez Pana mgr. inż. Grzegorza Cieślaka jest opublikowanie części wyników swoich badań jako pierwszy autor w 8 czasopismach, z których 3 (*Composite, Theory and Practice* – IF=0.8; *Polish Journal of Chemical Technology* – IF=1.115; *Archives of Metallurgy and Materials* – IF=0.633) posiadają IF.

Biorąc pod uwagę poznawcze i aplikacyjne znaczenie pracy, sposób realizacji programu badawczego, formę opracowania i przedstawienia wyników wykonanych badań, jak również zaprezentowane wnioski, mogę z przekonaniem stwierdzić, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Grzegorza Cieślaka pt. „**Struktura i właściwości powłok kompozytowych Ni/grafen wytwarzanych metodą elektrokryształizacji**” spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane odpowiednimi ustawami i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. inż. Grzegorza Cieślaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katowice, 27 czerwca 2023 r.

prof. dr hab. inż.
Maria Sozańska