

dr hab. inż. Tadeusz Frączek, prof. PCz.
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów^{Pr} zał.
Politechnika Częstochowska,
42-201 Częstochowa, ul. Dąbrowskiego 69

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Skupińskiej

Tytuł rozprawy: „Podstawy technologii wytwarzania powłok Zn-Al-Mg o podwyższonej odporności korozyjnej metodą zanurzenia pojedynczych wsadów”

Recenzja niniejszej rozprawy została przygotowana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, dr hab. inż. Kingi Rodak prof. PS w oparciu o uchwałę nr 67/2020 Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa z dnia 27.10.2020 r.

1. Charakterystyka ogólna

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy problematyki o istotnej wartości zarówno poznawczej, jak i praktycznej związanej z nowymi możliwościami wytwarzania powłok ZnAlMg metodą jednostkową w celu poprawy ich właściwości użytkowych, głównie odporności na korozję.

Zmiany klimatyczne spowodowane antropogennym zanieczyszczeniem środowiska naturalnego - powodują nie tylko niszczenie szaty roślinnej naszej planety, powiększanie się dziury ozonowej, tworzenie się smogu, wypłukiwanie toksycznych metali z gruntu, wzrost zachorowań na choroby układu oddechowego i alergię, ale również zniszczenia korozyjne powodujące straty szacowane na kilka procent światowego PKB. W związku z powyższym wzrasta światowe zapotrzebowanie na metale będące składnikami powłok stosowanych w ochronie antykorozyjnej. Biorąc pod uwagę, że podstawowym pierwiastkiem powłok zabezpieczających przed korozją jest cynk, wobec zmniejszających się jego globalnych zasobów i systematycznego wzrostu jego ceny na giełdach światowych, istnieje konieczność poszukiwania - jak podkreśla Autorka niniejszej dysertacji - ograniczenia jego zużycia. Trudno byłoby polemizować się z powyższym stwierdzeniem.

Skutecznym kierunkiem ograniczania zużycia cynku wydaje się być wytwarzanie powłok o wyższej odporności korozyjnej od dotychczas powszechnie stosowanych powłok cynkowych, wytwarzanych metodą zanurzeniową. Najbardziej obiecującym kierunkiem rozwoju w tym zakresie jest modyfikacja składu chemicznego kąpielii głównie poprzez dodatki Al i Mg. Pierwiastki te są obecnie dodawane do stopów przeznaczonych do cynkowania metodą ciągłą. Powłoki ZnAlMg, jak wykazały ich badania eksploatacyjne, wykazują lepszą odporność korozyjną od tradycyjnych powłok Zn. Pozwala to na obniżenie grubości powłok lub wydłużenie czasu ich eksploatacji, co wpływa na zredukowanie kosztów zużycia cynku.

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Skupińskiej odnosi się do problematyki technologii wytwarzania innowacyjnych powłok w kąpielach stopów Zn-Al-Mg, metodą metalizacji zanurzeniowej, na pojedynczych wyrobach ze stopów żelaza. Przeprowadzone badania pozwalają na poznanie i wyjaśnienie zjawisk kształtowania struktury powłok Zn-Al-Mg o wysokiej odporności korozyjnej. Wytwarzanie powłok o wyższej odporności korozyjnej od dotychczas stosowanych powłok cynkowych są przedmiotem coraz większego zainteresowania przemysłu. Wynika to między innymi ze względów ekonomicznych i ekologicznych.

2. Charakterystyka szczegółowa

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Skupińskiej zredagowana jest w tradycyjny sposób z podziałem na część literaturową, część doświadczalną i wyniki badań własnych. Praca liczy ogółem 198 stron, z podziałem na 5 rozdziałów i aż 50 podrozdziałów: rozdział 1 - wstęp (2 strony), rozdział 2 - przegląd literatury (39 stron), na zakończenie którego zawarto podrozdział 2.4 - w którym przedstawiono założenia, tezę i cele badań (3 strony), rozdział 3 – metodyka i zakres badań (5 stron), rozdział 4 – wyniki badań (138 stron), rozdział 5 – wnioski (2 strony). Całość zakończona jest spisem literatury. Ponadto w pracy Autorka zamieściła 113 rysunków i 32 tabele. W rozprawie zacytowano 101 pozycji bibliograficzne, w większości jest to literatura źródłowa i pochodzi z ostatnich 15 lat (około 40%), nie wliczając w tą liczbę patentów (4) i pozycji internetowych (12) oraz pozycji literaturowych dla których Autorka nie podała daty ich publikacji. Autorka rozprawy jest autorką i współautorką 2 cytowanych publikacji. Około 20% objętości treści pracy poświęcone jest rozpoznaniu literaturowemu, reszta omówieniu metodyki badań, wynikom badań własnych oraz ich analizie. Zastosowana w pracy terminologia jest właściwa, symbolika również.

2.1. Tematyka pracy

Kształtowanie warstwy powierzchniowej materiałów inżynierskich metodami inżynierii powierzchni to aktualnie rozwijany kierunek na świecie. Modyfikacja składu chemicznego kąpeli cynkowej głównie przez dodatek maksymalnie 12 % mas. Al i 3% mas. Mg umożliwia uzyskanie powłok o lepszej odporności korozyjnej.

Problematykę recenzowanej rozprawy doktorskiej uznać należy jako trafną, tak z punktu widzenia poznawczego, jak również praktycznego, ze względu na możliwość wykorzystania w praktyce przemysłowej, przedstawionych w dysertacji podstaw technologii wytwarzania powłok ZnAlMg o podwyższonej odporności korozyjnej metodą jednostkową.

W świetle przedstawionych uwarunkowań za uzasadnione wydaje się podjęcie przez Autorkę recenzowanej rozprawy doktorskiej badań nad wytwarzaniem powłok ZnAlMg, metodą metalizacji zanurzeniowej na pojedynczych wyrobach ze stopów żelaza w celu poprawy ich odporności korozyjnej.

2.2. Stan zagadnienia

Analiza obecnego stanu wiedzy w obszarze konstrukcji, technologii i eksploatacji potwierdza w dużym stopniu pogląd, że postęp techniki w XXI wieku wciąż zależy od rozwoju materiałów i technologii materiałowych oraz metod modyfikacji powierzchni materiałów zapewniających ich odpowiednią trwałość eksploatacyjną. Aby nie pozostać tylko biernymi uczestnikami efektów rozwoju materiałów i zaawansowanych technologii oraz eksploatacji w warunkach ciągle zwiększających się wymagań przemysłu, ale chcąc aktywnie w nich uczestniczyć, należy dążyć zarówno do rozszerzenia wiedzy w obszarze charakterystyki materiałów i technologii, jak i do planowanego ich stosowania w określonych warunkach. Recenzowana rozprawa doktorska wystarczająco spełnia omówione założenia.

Część literaturowa rozprawy prezentuje przegląd stanu wiedzy obejmujący między innymi: ogólną charakterystykę powłok cynkowych, cynkowo-aluminiowych oraz cynkowo-aluminiowo-magnezowych; metod ich wytwarzania; charakterystykę wybranych dodatków stopowych do kąpielii cynkowej; charakterystykę struktur powłok w wybranych procesach wytwarzania oraz charakterystykę wybranych ich właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem ich odporności korozyjnej.

Zakończeniem przeglądu literaturowego jest podrozdział 2.4 „Założenia, teza i cel badań” w którym Autorka zamieściła pewnego rodzaju podsumowanie stanu wiedzy w przedmiocie badań oraz oczywiście w rozdziale tym są przedstawione założenia, teza i cele badań.

Wybór zagadnień, ujmujących współczesną problematykę dotyczącą wytwarzania powłok ZnAlMg metodą zanurzania pojedynczych wsadów w celu poprawy odporności korozyjnej powłok ochronnych, jest dobrze umotywowany literaturowo i bezpośrednio związany z założeniami badawczymi przyjętymi w pracy.

2.3. Założenia, tezy pracy i cel pracy

W oparciu o przedstawiony przegląd literatury oraz własne doświadczenia, Autorka sformułowała następującą tezę pracy:

W procesie nanoszenia powłok metodą dwustopniowego zanurzania przy zachowaniu standardowej temperatury cynkowania (445 – 455⁰C) możliwe jest

otrzymanie powłok na pojedynczych wsadach w kąpielach Zn-Al zawierających dodatek Mg i Si charakteryzujących się korzystną strukturą zapewniającą wysoką odporność korozyjną, wyższą od tradycyjnych powłok cynkowych, przy zachowaniu możliwości kontroli wzrostu powłoki i technologicznych właściwości procesu.

Autorka sformułowała również cel naukowy pracy, którym było określenie wpływu dodatku Mg i Si do kąpeli cynkowo-aluminiowej na kształtowanie struktury, kinetykę wzrostu oraz odporność korozyjną powłok otrzymywanych na pojedynczych wyrobach metodą jednostkową. Ponadto, określiła cel użytkowy, którym było opracowanie podstaw technologii wytwarzania powłok w kąpielach cynkowo-aluminiowych z dodatkiem Mg i Si o wysokiej odporności korozyjnej metodą jednostkowego zanurzenia pojedynczych wsadów przy zachowaniu racjonalnych parametrów procesu.

Dla realizacji celów pracy, Autorka sformułowała również 6 założeń badawczych, określających i systematyzujących zakres dysertacji.

2.4. Metody badawcze i zakres badań

Metodyka i zakres badań zostały opisane w rozdziale 3. W podrozdział 3.1 zatytułowanym dobór składów kąpeli do badań zawarto: analizę układu równowagi fazowej Zn-Al. (podrozdział 3.1.1), określenie temperatury krzepnięcia wybranych stopów ZnAlMg (podrozdział 3.1.2) oraz określenie wpływu dodatku Mg do stopów Zn-Al na odporność korozyjną (podrozdział 3.1.3). W podrozdziale tym nie ma żadnych informacji odnośnie wpływu Mg na odporność korozyjną stopów Zn-Al, zawarta jest natomiast informacja odsyłająca do nieistniejącego w opiniowanej dysertacji punktu 3.7. W podrozdziale 3.2 zatytułowanym proces cynkowania jest zamieszczona tylko tabela o przygotowaniu powierzchni przed procesem cynkowania i jak podaje Autorka pracy w „celu uproszczenia” parametry procesu cynkowania są umieszczone w rozdziałach z wynikami badań. Dlaczego więc tak został zatytułowany ten rozdział?. W następnym rozdziale oznaczonym jako 3.3 i zatytułowanym pomiar grubości, jako podrozdział 3.3.1 zamieszczono podrozdział 3.3.1 zatytułowanym badania mikrostruktury powłoki – mikroskopia świetlna. Co ma wspólnego pomiar grubości z wykorzystaniem miernika indukcyjno-magnetycznego z badaniem mikrostruktury powłoki za pomocą mikroskopii świetlnej. Proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się do powyższych uwag. W kolejnych podrozdziałach od 3.4 do 3,6 podano metodykę badania: składu chemicznego powłoki, składu fazowego oraz odporności korozyjnej powłok Zn-Al(MgSi) w obojętnej mgle solnej i w wilgotnej atmosferze zawierającej związku siarki.

2.5. Wartość merytoryczna pracy

Praca posiada niewątpliwie wartość merytoryczną. Treść rozprawy wskazuje, że jej realizacja przebiegała zgodnie z przyjętymi założeniami badawczymi. Dla potwierdzenia tezy i celów pracy Autorka rozprawy zrealizowała program badań obejmujący:

- dobór składu chemicznego stopów ZnAlMg, określenie ich struktury i wyznaczenie krzywych krystalizacji oraz określenie ich odporności korozyjnej,
- charakterystykę powłok otrzymanych w kąpielach ZnAl o maksymalnej zawartości Al nie przekraczającej 11 % mas. z dodatkiem Mg max. do 3 % mas., która obejmowała badania kinetyki wzrostu i ich struktury, badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego z zastosowaniem EDS i rentgenowskiej analizy fazowej XRD oraz badania odporności korozyjnej, zarówno w obojętnej mgie solnej, jak i w wilgotnej atmosferze zawierającej związek siarki,
- charakterystykę powłok otrzymanych w kąpielach ZnAl z dodatkiem Si w ilościach 0,3 i 0,6 % mas., która obejmowała podobnie jak w przypadku powłok ZnAlMg badania kinetyki wzrostu i ich struktury, badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego z zastosowaniem EDS i rentgenowskiej analizy fazowej XRD,
- charakterystykę powłok otrzymanych w finalnej kąpielu cynkowej z dodatkiem Al, Mg i Si (ZAMS) o maksymalnej zawartości: 11 % mas Al, 3 % mas. Mg i 0,3 % mas. Si, która obejmowała podobnie jak w przypadku poprzednich kąpiele badania kinetyki wzrostu i ich struktury, badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego z zastosowaniem EDS i rentgenowskiej analizy fazowej XRD oraz badania odporności korozyjnej tych powłok w obojętnej mgie solnej,
- opracowanie hipotetycznego mechanizmu wzrostu powłok ZnAlMg(Si),
- opracowanie hipotetycznego mechanizmu korozji powłok ZAMS.

Stwierdzić należy, że te zadania badawcze mają podstawowe znaczenie dla recenzowanej rozprawy doktorskiej, tak z punktu widzenia poznawczego jak i praktycznego. Uważam, że zakres opiniowanej pracy spełnia wymagania stawiane badaniom będącymi podstawą rozpraw doktorskich.

Wyniki badań oraz występująca po ich prezentacji analiza wpływu zastosowanych parametrów procesu na uzyskane powłoki ochronne o znacznie lepszej odporności korozyjnej w odniesieniu do powłok tradycyjnych, w powiązaniu z budową i właściwościami tych powłok, złożyły się na spójny obraz zjawisk determinujących ich jakość.

Teza pracy została potwierdzona, a jej cele osiągnięte. Zaproponowane przez Autorkę rozprawy wnioski, są zgodne z wynikami eksperymentów oraz ich wcześniejszą analizą.

2.6. Oryginalność naukowa rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Skupińskiej jest pracą oryginalną, mającą istotne znaczenie ze względów poznawczych i aplikacyjnych.

Oryginalnym elementem rozprawy jest ustalenie nowego składu chemicznego kąpielii ZnAlMg z dodatkiem Si, zapewniającym wysoką odporność korozyjną oraz optymalną technologiczność procesu metalizacji zanurzeniowej.

Podkreślić należy, że tak szczegółowa charakterystyka materiału badawczego zasługuje na uznanie. Uzyskane wyniki stanowią niewątpliwy dowód na przydatność zastosowanego rozwiązania do procesów modyfikacji powłok ochronnych, wytwarzanych w celu poprawy odporności korozyjnej elementów stalowych.

2.7. Stopień rozwiązania zagadnienia

Stopień rozwiązania zagadnienia oceniam, jako w pełni satysfakcjonujący. Dla udowodnienia tez przyjętych w pracy Autorka wykonała badania, stosując wiele różnych metod badawczych niezbędnych do oceny budowy i określenia wybranych właściwości.

2.8. Układ treści i opracowania edytorskiego

Układ treści rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Skupińskiej jest układem typowym dla rozpraw doktorskich w dziedzinie nauk inżynieryjno – technicznych. Mankamentem są występujące liczne błędy stylistyczne i interpunkcyjne. Należy podkreślić słabą czytelność wyników mikroanalizy EDS w wybranych mikroobszarach wytworzonych powłok.

2.9. Uwagi krytyczne

Recenzowana praca została zredagowana, niestety, niezbyt starannie. Rozprawa nie zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim, czego nie tylko należałoby oczekiwać w tego typu rozprawach naukowych, a wręcz jest to wymogiem prawnym. Zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.), art. 13 pkt. 6. stanowi: „Rozprawa doktorska powinna być opatrzona streszczeniem w języku angielskim, ..”.

Część rysunków wydaje się być zeskanowana co w tego typu pracach nie powinno mieć miejsca (np. rys.: 2.2-2.5, 2.9 z dziwnym znakiem po lewej stronie, 2.10-2.11, 2.15).

W pracy Doktorantka często, niepoprawnie stawia kropkę w niewłaściwym miejscu zdania (np. podpisy pod rys. 2.2-2.4, 2.10, 2.12, zdanie na str. 14, 22, 39. Błędny jest umieszczenie odnośników literaturowych po kropce, która według zasad pisowni polskiej jest zakończeniem zdania.

Autorka dysertacji lekceważy w wielu miejscach konieczne znaki interpunkcyjne, co zdecydowanie utrudnia czytanie pracy (tak jest np. w przypadku zamieszczonych na str. 8 metod wytwarzania powłok cynkowych, czy też na str. 44 i 45 założeń badawczych rozprawy).

Doktorantka wielokrotnie nie dba o poprawność gramatyczną i składnię budowanych zdań (np.: str. 8 „Zadaniem topnika poprawa zwilżalności powierzchni stalowej przez stopiony cynk” i również na tej stronie „Otrzymana powłoka składa się głównie z warstwy zewnętrznej...” str. 9 „Powłoka jest związana adhezyjnie. Stosowane na części zbyt małe do cynkowania zanurzeniowego”. str. 18 „Rozwój powłok cynkowych przebiega głównie w kierunku polepszenia ich odporności korozyjnej”, str. 26 „Magnelis może być stosowany rury spawane, dzięki dobrej odporności cienkich spawów nawet bez odtwarzania powłok. Kolejnym zastosowaniem polecanym przez producenta jest rolnictwo, ze względu na dobrą odporność korozyjną w środowisku zawierającym amoniak i zasadowym (pH 10-13)”, itd. Na str. 9 Autorka pracy raz używa określenie „właściwości” a po kilku zdaniach używa słowa „własności”.

Autorka wstawia w środku zdania kropkę po symbolu glinu Al (np. strony: 6, 19).

Bardzo niestarannie zostały zestawione cytowane pozycje literatury – raz na początku podaje całe imiona lub tylko inicjały imion, a później nazwiska autorów, by w kolejnych pozycjach najpierw podawać nazwiska a dopiero po nich inicjały imion autorów. W przypadku pozycji literaturowych: 12, 13, 18, 46, 57, 69 nie podano roku ich publikowania. W przypadku cytowania artykułów publikowanych w czasopismach podawanie numerów stron jest dowolnie stosowane przez Doktorantkę. Zastanawiającym jest takie niestaranne i chaotyczne zestawienie pozycji literaturowych.

Szkoda, że Doktorantka, pisząc tak ważną na tym etapie swojej aktywności naukowo-badawczej pracę, nie przyłożyła należytej uwagi do starannej jej edycji. Znaczna ilość błędów edytorskich, chociaż nie wpływa na wartość merytoryczną pracy, to obniża jej jakość. Platon definiował jakość jako „pewien stopień doskonałości”, natomiast Tadeusz Kotarbiński definiował jakość pracy jako działanie bądź zespół działań do których

wykonania ktoś jest zobowiązany. Z pewnością takim zespołem działań było pisanie oraz poprawne, zgodne z wymogami opracowanie edycyjne pracy doktorskiej.

3. Wniosek końcowy

Wymienione w recenzji uwagi nie obniżają pozytywnej oceny merytorycznej tej pracy. Podsumowując opinię rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Skupińskiej stwierdzam, że tematyka rozprawy została trafnie wybrana z uwagi na jej naukową aktualność, a badania wniosły nowe treści, zarówno poznawcze jak i aplikacyjne.

W dysertacji Doktorantka: przyjęła jako obiekt badań kąpiele ZnAlMg, sformułowała tezę, cele i założenia badawcze: określiła metodykę badawczą oraz odpowiednio dobrała składniki kąpieli ZnAlMg, umożliwiającą prowadzenie procesu metalizacji w zakresie temperatury 440-450⁰C odpowiedniej dla tradycyjnego procesu cynkowania. Ponadto ustaliła, że najkorzystniejszą – zapewniającą 3,5 % wzrost odporności korozyjnej - konfigurację dodatków stopowych posiada kąpiel o zawartości 11 % mas. Al i 3 % mas. Mg. Wykazała również, że dodatek 0,3 % mas. Si pozwala na lepszą kontrolę wzrostu powłoki i zapewnia poprawę właściwości technologicznych procesu metalizacji, poprzez zapobieganiu wydzielania cząstek fazy FeAl₃, niekorzystnie wpływającej na jakość wytwarzanych powłok ochronnych. Jako finalny skład kąpieli - zapewniający wysoką odporność korozyjną oraz optymalną technologiczność procesu - na podstawie uzyskanych wyników badań zaproponowała kąpiel ZnAl11Mg3Si0,3.

Przedstawiony w pracy materiał, świadczy o dojrzałości naukowej Autorki. Mgr inż. Anna Skupińska wykazała opanowanie wielu metod badawczych oraz umiejętności prowadzenia celowych i skutecznych badań. Zrealizowała założony cele pracy i udowodniła postawioną w pracy tezę w stopniu nie budzącym wątpliwości.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska pt. *„Podstawy technologii wytwarzania powłok Zn-Al-Mg o podwyższonej odporności korozyjnej metodą zanurzania pojedynczych wsadów”* spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Anny Skupińskiej do publicznej obrony tej rozprawy.

Tadeusz Szczęsny