

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Wrocław, 16.08.2023 r.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Jolanty Szczurek
pt. „Dobór parametrów syntezy i nanoszenia powłok zol-żelowych przeznaczonych do pracy
w warunkach złożonych”**

W ubiegłym roku, jak wynika z danych *World Steel Association*, na świecie wyprodukowano ok. 1,8 mln ton stali surowej, a popyt na nią utrzymuje się niezmiennie na wysokim poziomie od wielu lat. Biorąc pod uwagę degradację produktów ze stali, które wystawiane są na złożone warunki pracy, rośnie potrzeba ich ochrony. Korozja jest najczęstszym typem degradacji powierzchni metalicznych i według *National Association of Corrosion Engineers (NACE)* koszty związane z tym niepożądanym zjawiskiem wynoszą ok. 3,4% światowego produktu brutto, co w przeliczeniu daje ok. 2,5 miliardów dolarów. Powyższe fakty stanowią istotny bodziec do poszukiwania efektywnych warstw ochronnych. Poza korozją, ważkim czynnikiem obciążającym produkty ze stali jest również pole mechaniczne, tj. naprężenia, tarcie czy ścieranie. Współczesny postęp nauki dostarcza szeregu rozwiązań mających na celu zapobieganie tym zjawiskom. Badania przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej wpisują się w tę tematykę co uważam za trafny wybór.

Powierzona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Jolanty Szczurek została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Jerzego Kalety z Wydziału Mechanicznego, Katedry Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej Politechniki Wrocławskiej, prof. dr. hab. inż. Wojciecha Simka z Wydziału Chemicznego, Katedry Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Politechniki Śląskiej oraz promotorki pomocniczej dr inż. Justyny Krzak z Wydziału Mechanicznego, Katedry Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej Politechniki Wrocławskiej. Rozprawa doktorska jest interdyscyplinarnym dziełem zrealizowanym w ramach projektu „InterDok – Programy Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich na Politechnice Wrocławskiej” (POWR.03.02.00-00-I003/16), przy czym wiodącą dyscypliną jest inżynieria mechaniczna, a dyscypliną dodatkową – inżynieria materiałowa. **Publikacje, które zostały przygotowane w kontekście dysertacji i opublikowane w międzynarodowych czasopismach naukowych, dotyczą omawianych dziedzin i stanowią potwierdzenie interdyscyplinarnego charakteru tej rozprawy.** Są to artykuły opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach o międzynarodowej cyrkulacji, tj. *Surface and Coatings Technology* (1 publikacja; wydawnictwo Elsevier; IF₂₀₂₂ = 5,400), *Ceramics International* (1 publikacja;



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

wydawnictwo Elsevier; IF₂₀₂₂ = 5,200) oraz *Materials* (2 publikacje; wydawnictwo MDPI; IF₂₀₂₂ = 3,400).

Przygotowana dysertacja ma typowy układ dla tego typu opracowań i składa się z dwóch zasadniczych części: wstępu literaturowego oraz omówienia wyników badań własnych. W części literaturowej Doktorantka zapoznaje czytelnika z rodzajami i mechanizmami korozji z uwzględnieniem wpływu pola mechanicznego na to zjawisko. Następnie przechodzi do opisu rozwoju wiedzy o korozji. Podrozdziały te są ciekawym wprowadzeniem, choć w subiektywnym odczuciu recenzenta ich kolejność powinna być odwrócona. Następnie Kandydatka opisuje metody badania procesów korozji i techniki ochrony przed nią koncentrując uwagę czytelnika na wytwarzaniu powłok zol-żelowych, omawiając m.in. wpływ parametrów syntezy metodą zol-żel na właściwości powłok oraz, jak to sama Kandydatka określa – „efekt samozaleczenia”; do tego ostatniego efektu odniosę się w dalszej części niniejszej recenzji. Część literaturowa jest lapidarnym, choć bardzo dobrym wprowadzeniem do analizy wyników badań własnych Autorki dysertacji, pozostawiając recenzenta w przekonaniu, że sprawnie analizuje i interpretuje dane literaturowe. We wstępie literaturowym, Doktorantka odwołuje się do 110 aktualnych odnośników, z których niemal wszystkie są anglojęzyczne. Ta część doktoratu została przygotowana prawidłowo i nie wzbudza moich zastrzeżeń, poza pewnymi niedociągnięciami, które wymienię w uwagach.

Najciekawszą w opinii recenzenta częścią rozprawy doktorskiej jest ta omawiająca wyniki badań własnych Doktorantki. W rozprawie doktorskiej omówiono wpływ parametrów procesu zol-żel na właściwości ochronne powłok zol-żelowych osadzonych na stalowych elementach. Badano powłoki na bazie krzemionkowych matryc i tlenku cyrkonu, nakładane na stal węglową P265GH oraz stal kwasoodporną 316L. Zbadano różne zmienne procesu, takie jak dodatki aktywne, rodzaje medium reakcyjnego, katalizatory, prekursorzy z niehydrolizującymi grupami organicznymi oraz stosunki molowe i objętościowe składników reakcji. Analizowano także wpływ liczby warstw, obróbki wstępnej podłoża i parametrów stabilizacji powłok, w tym temperatury, na właściwości ochronne, adhezję i cechy strukturalne otrzymanych warstw. Doktorantka wykazała, że modyfikacja krzemionkowych matryc zol-żelowych poprzez niehydrolizujące grupy organiczne, takie jak epoksydowa i aminowa, pozwala na uzyskanie najlepszych właściwości ochronnych przed korozją wśród badanych materiałów. Właściwości powłok mogą być kontrolowane na poziomie molekularnym. Wykorzystanie metanolu jako medium reakcyjnego, katalizatorów opartych na mieszaninie kwasów azotowego(V) i octowego oraz odpowiednie stosunki molowe prekursorów krzemowych z grupami 3-aminopropylową (ApTEOS) i epoksydową (GPTMS) przyczyniło się do zwiększenia odporności na korozję, a otrzymane powłoki cechowała stabilizacja w temperaturze 180°C. Ponadto Kandydatka analizowała również wpływ temperatury na końcowe właściwości powłok. Aby wydłużyć efekt ochronny i jednocześnie zapewnić odporność na zarysowania, wprowadzono modyfikacje z wykorzystaniem nanocząstek tlenku ceru(IV) lub uwodnionego azotanu(V) ceru(III) oraz benzotriazolu. Powłoki zawierające nanocząstki ditlenku ceru wykazały lepsze właściwości ochronne, nawet po 48-godzinnej ekspozycji w wodnym roztworze chlorku sodu oraz zarysowaniu powierzchni. Nanocząstki CeO₂ odegrały również kluczową rolę w zjawisku samonaprawiania się otrzymanych powłok ochronnych.



dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
 Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
 Zakład Technologii Chemicznej
 ul. F. Joliot-Curie 14
 50-383 Wrocław
 e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani mgr inż. Jolanty Szczurek stwierdzam jednoznacznie, że udokumentowane publikacjami osiągnięcia Doktorantki zrealizowane w ramach zadań przewidzianych w doktorskim projekcie naukowym, są niezaprzeczalnie ciekawe, interdyscyplinarne i zawierają elementy nowości naukowej. Autorka jednak nie uniknęła pewnych błędów, przede wszystkim nomenklaturowych. Poniżej zamieszczam kilka uwag i pytań, które wymieniam z racji obowiązku wynikającego z roli recenzenta pracy, a nie wpływają na pozytywny odbiór całości opracowania. Proszę aby Doktorantka odniosła się do nich podczas publicznej obrony doktoratu.

1. Pierwsze zdanie zamieszczone w polskojęzycznym streszczeniu rozpoczynające się od: „Wykazany we wprowadzeniu kluczowy charakter procesu korozji...” jest niefortunne, gdyż czytelnik nie miał możliwości w tym miejscu zapoznać się ze wstępem dysertacji. Co dziwne – tego stylistycznego błędu nie ma w streszczeniu anglojęzycznym.
2. Doktorantka, stosuje nieprawidłowe rozwinięcie akronimu NACE w odniesieniu do *National Association of Corrosion Engineers*, pomijając na początku słowo „National”.
3. W języku polskim liczebniki główne stosuje się w tzw. skali długiej, stąd Kandydatka zamiast liczebnika „bilion”, powinna używać liczebnika „miliard”.
4. Uwaga do całej pracy: zgodnie z polskimi zwyczajami typograficznymi część dziesiątą oddziela się przecinkiem, a kropka służy do innych celów, takich jak na przykład oddzielanie tysięcy.
5. Doktorantka nieadekwatnie tłumaczy anglojęzyczne określenie „self-healing” jako „samozaleczenie”. O ile w języku angielskim określenie to ma szersze znaczenie i można je stosować zarówno do warstw chroniących m.in. przed korozją oraz do powłok biomateriałowych, co nie jest sztuczne, to w języku polskim w odniesieniu do antykorozyjnych warstw wydaje się nietrafione. Na miejscu Kandydatki stosowałbym określenie, np. powłoki „samonaprawiające się”.
6. W wykazie skrótów i dalej w całej pracy jest dużo błędów i nieprecyzyjnych nomenklaturowo nazw związanych ze związkami chemicznymi. Są to: (a) nazwy alkoholi takich jak propanol i butanol powinny być doprecyzowane; (b) większość nazw systematycznych jest kalką z języka angielskiego, np. „dimetyldimetoksysilan” zamiast „dimetylodimetoksysilan” lub „3-aminopropyltrietoksysilan” zamiast „3-aminopropylotrjetoksysilan”; (c) najwięcej „wariacji” nazw odnosi się do związku o wzorze „ZrOBu” (czy ten wzór jest prawidłowy?), takie jak „butanolan(IV) cyrkonu” (Wykaz skrótów, str. 12), czy „cyrkonian(IV) butanolu (Tabela 2, str. 34); (d) nazwa „sześciowodny azotan(V) ceru” jest niepełna; (e) czy stosowanie dla wodorotlenku amonu wzoru „NH₄·OH” jest prawidłowe? A może w tym wypadku powinno stosować się określenie „woda amoniakalna”? Jaka jest opinia Kandydatki na ten temat?
7. Na stronie 17 niepoprawnie zbilansowane jest równanie 3.
8. Szata graficzna w dysertacji, w subiektywnym odczuciu recenzenta, jest nieestetyczna, począwszy od wzorów strukturalnych związków chemicznych, po inne rysunki.



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

W artykułach oryginalnych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, szata graficzna jest znacznie lepszej jakości.

9. Jakie są wady i zalety prowadzenia reakcji hydrolytycznej kondensacji (zol-żel) w środowisku kwasu, a jakie zasady? Które środowisko i dlaczego jest lepsze przy opracowywaniu materiałów opisanych w rozprawie doktorskiej?
10. Czy niehydrolyzujące grupy funkcyjne (aminowa, epoksydowa) wprowadzane za pomocą zmodyfikowanych silanów mogą ulegać jakimś reakcjom w środowisku otrzymywania powłok ochronnych? Czy oszacowywano ich ilość przed i po stworzeniu mieszaniny ochronnej?

Powyższe uwagi i pytania wynikają z ciekawości recenzenta, który jest chemikiem i pewnych wątpliwości jakie pojawiają się po uważnej analizie całego opracowania, natomiast nie wpływają one na ogólny pozytywny odbiór rozprawy doktorskiej.

Przedostatnim rozdziałem dysertacji jest opis proponowanego obszaru dalszych badań, co o ile jest typowe dla autoreferatu habilitacyjnego, w tym przypadku jest ciekawym dodatkiem. Wskazuje on bowiem na fakt, że mimo wielu przeprowadzonych badań, nadal wiele aspektów pozostaje niewyjaśnionych, co stanowi zachętę do dalszych poszukiwań w tym obszarze.

Z przedstawionej do oceny dokumentacji wynika, że Pani mgr inż. Jolanta Szczurek jest bardzo pracowitą i dobrze przygotowaną Naukowniczą do prowadzenia badań interdyscyplinarnych. Doktorantka jest współautorką 10 publikacji z listy *Journal Citation Reports (JCR)*, 1 rozdziału w książce i 1 pracy w wydawnictwie krajowym. Wyniki swoich prac wygłosiła na 12 konferencjach zagranicznych i krajowych. Ponadto brała udział w 3 projektach badawczych (badania stosowane) i 2 projektach celowych/wdrożeniowych. Jest również współautorką jednego zgłoszenia patentowego, które w momencie złożenia rozprawy było procedowane. Jak na ten etap kariery wyniki te są ponadprzeciętne.

Reasumując, po uważnej analizie przesłanej dokumentacji jestem przekonany, że Pani mgr inż. Jolanta Szczurek jest już ukształtowaną młodą Naukowniczą, podejmującą ciekawe kierunki badań i posiadającą wszelkie predyspozycje pozwalające na analizę wyników i wyciąganie trafnych wniosków naukowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Jolanty Szczurek spełnia wymogi i warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz.U. z 2021 r. poz.478 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i **z przekonaniem wnioskuje do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Mechaniczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania.**