



dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej

11.09.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Jolanty Szczurek

pt. „Dobór parametrów syntezy i nanoszenia powłok zol-żelowych przeznaczonych do pracy w warunkach złożonych”

Podstawą do wykonania recenzji rozprawy doktorskiej jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna Politechniki Wrocławskiej, prof. dr hab. inż. Zbigniewa Gronostajskiego z dnia 25 lipca 2023 r. (RPW/293272023 N). Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej, w Katedrze Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej pod opieką prof. dr hab. inż. Jerzego Kaleta jako promotora oraz dr inż. Justyny Krzak jako promotora pomocniczego. Rozprawa ma charakter interdyscyplinarny, co uwzględniono powołując prof. dr hab. inż. Wojciecha Simkę z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej na drugiego promotora rozprawy doktorskiej.

Rozprawa doktorska liczy łącznie 134 strony i przygotowana została w postaci monografii naukowej, zbudowanej w sposób klasyczny. W pierwszym rozdziale Autorka zaznaja czytelnika z postawionymi przez siebie celami pracy i hipotezą badawczą, następnie przedstawia ważne z punktu widzenia problematyki tematu zagadnienia teoretyczne i metodologię badań, prezentuje i dyskutuje uzyskane przez siebie wyniki, które zbiorczo podsumowuje w ostatnim rozdziale. Autorka dokumentuje swoją pracę liczną bibliografią, na którą składa się łącznie 227 pozycji literaturowych. Rozprawę kończy rozdział podsumowujący dorobek mgr inż. Jolanty Szczurek i proponujący obszar dalszej działalności naukowej.

Celem naukowym przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej jest opracowanie technologii wytwarzania zol-żelowych powłok ochronnych do zastosowania na podłoża metaliczne i przeznaczone do pracy w warunkach złożonych tj. przy jednoczesnym obciążeniu czynnikami mechanicznymi i chemicznymi. Praca skupia się w szczególności na kluczowych z punktu widzenia zastosowania aspektach ww. powłok, tj. doborze parametrów wytwarzania i modyfikacji powłok zol-żel oraz ich wpływu na oferowane przez powłoki stopień zabezpieczenia podłoża przed korozją. Jednym z istotnych w mojej ocenie elementów rozprawy doktorskiej jest studium roli modyfikatorów jako czynnika samoregenerującego w przypadku degradacji powłoki, co ma zachować integralność powierzchni i wydłużyć trwałość eksploatowanych materiałów. Badania te są aktywnie wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu, m.in. motoryzacyjnym, morskim czy lotniczym. Autorka postuluje hipotezę możliwości zwiększenia odporności na korozję stali w wodnym roztworze chlorku sodu,

wraz z synergicznie oddziałującymi czynnikami ciernymi poprzez wytworzenie powłok tlenkowych przy kontrolowanych parametrach procesu zol-żel. Pomimo dekad prowadzenia badań nad synergizmem mechaniczno-chemicznych czynników prowadzących do degradacji materiałów konstrukcyjnych, i równie gorliwych studiów mnogich układów powłokowych, zagadnienie będące przedmiotem prac Autorki posiada istotne elementy nowości naukowej. Samoregenerujące się powłoki zol-żel są względnie nowym i wciąż rozwijanym obszarem badań. Zrozumienie indywidualnego wpływu parametrów wytwarzania powłok i ich unikalnego wpływu na mnogie, i często niejednoznaczne interakcje oraz finalny efekt w postaci degradacji materiału jest zadaniem niebanalnym. W celu ich realizacji Autorka sformułowała cele pomocnicze, zakładające (i) ustalenie wpływu wybranych parametrów wytwarzania powłok (środowisko reakcji, czas starzenia, rola grup funkcyjnych) na ich odporność, (ii) opracowanie parametrów zolu o właściwościach umożliwiających uzyskanie ciągłych powłok na wielkoformatowych powierzchniach oraz (iii) analizę korelacji pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi mechanicznym i elektrochemicznymi w warunkach złożonych.

Rozdział wstępu teoretycznego Autorka rozpoczyna od zwięzłego wyszczególnienia różnych mechanizmów degradacji materiałów konstrukcyjnych, w których dochodzi do współoddziaływania czynników mechanicznych oraz korozyjnych oraz metod zabezpieczeń przed korozją. Prezentuje ona m.in. tribokorozję, wynikającą ze współoddziaływań sił tarcia i procesów korozyjnych. Niestety, wśród zaprezentowanych mechanizmów brak odniesienia do zjawiska tzw. *fretting*, który od tribokorozji odróżnia lokalny i często zmęczeniowy charakter uszkodzeń warstw tlenkowych na skutek niewielkiego, cyklicznego tarcia. Z punktu widzenia dobrych własności ślizgowych powłok zol-żel zasadnym wydaje się być ich wykorzystanie do podniesienia odporności na ten typ degradacji. Dalszą część tego rozdziału Autorka poświęca opisowi stosowanych przez siebie powłok wytwarzanych w technologii zol-żel jako metody zabezpieczania przed korozją. Rozdział ten zawiera bardzo ciekawe kompendium wpływu różnych czynników na użytkowe właściwości powłok, a Autorka poprawnie prezentuje istniejący stan techniki i dominujące trendy rozwojowe w zakresie wykorzystania nanotechnologii do rozwoju powłok samoregenerujących się przez uwalnianie w momencie degradacji substancje aktywne. Efekt ten można uzyskać poprzez samoistne wypełnienie uszkodzonej matrycy, lub uwalnianie w momencie uszkodzenia związku (reaktywne monomery lub inhibitory korozji). Autorka przytacza stan wiedzy w zakresie modyfikacji powłok zol-żel przez związki ceru, zdolne m.in. do pasywacji obszarów katodowych uszkodzonych powierzchni.

W drugim, krótkim rozdziale, Autorka definiuje wykorzystane w pracy materiały. Definiuje w nim składy chemiczne stali, których odporność na korozję bada w wyniku działania powłok zol-żel oraz wybrane do syntezy powłok prekursorzy. Głównym przedmiotem badań jest więc stal P265GH, czyli stal niestopowa, kotłowa, o niskiej zawartości węgla dzięki czemu nadaje się m.in. do pracy w warunkach podwyższonego ciśnienia czy temperatur. Ze względu na niewielki udział dodatków stopowych stal ta cechuje się umiarkowaną odpornością na korozję. Jeden z eksperymentów prowadzony jest ponadto na stali AISI 316L, czyli wysokostopowej stali austenitycznej, również o niskiej zawartości węgla i wysokiej odporności na korozję, zapewnianej dzięki warstwie pasywnej zapewnianej przez dodatek stopowy chromu i molibdenu.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że rozprawa doktorska, mimo iż przygotowana w postaci monografii naukowej, nie jest napisana w sposób klasyczny. Powyższy wniosek poparty jest chociażby bardzo skrótowym charakterem części opisów, charakterystycznym bardziej dla przewodnika po zbiorze publikacji niż dla samodzielnej monografii. Większość, choć nie wszystkie, przytoczone w rozprawie badania zostały

opublikowane (pozycje 1-4 w bibliografii) i czytelnik może niezbędne informacje znaleźć. Autorka prawdopodobnie planowała ich umieszczenie jako część rozprawy, o czym świadczyć może zdanie „szczegółowy opis parametrów użytych w poszczególnych metodach badawczych został przedstawiony w załączonych do niniejszej pracy kopiach artykułów naukowych” (str. 36). Artykułów tych jednak nie zamieściła.

Powyższą obserwację odzworowuje m.in. rozdział 3, mający zaledwie 2.5 strony opis stanowiący raczej wyliczankę użytych przez Autorkę metod eksperymentalnych, niż właściwy opis metodyki pomiarowej, pozwalający na niezależne odtworzenie eksperymentu. Należy tu jednak oddać, że liczba wykorzystanych w badaniach niezależnych technik pomiarowych jest bardzo duża i podyktowana interdyscyplinarnym charakterem pracy badawczej. Rozdział ten zawiera również podstawowy opis przygotowania powierzchni stali i warunków nakładania powłok. Jak wcześniej wspomniano, nie wszystkie dane badawcze zostały przez Autorkę opublikowane (co samo w sobie oczywiście nie jest zarzutem). Przykładowo, opisy eksperymentów mających na celu ocenę stopnia samoregeneracji powłok na bazie żelu krzemionkowego w wyniku zarysowania i podczas pracy w środowisku korozyjnym, a także eksperymentów oceny wpływu parametrów syntezy na właściwości ww. powłok nie zostały wg wiedzy niżej podpisanego opublikowane. Pełne prześledzenie realizacji tych eksperymentów jest więc niemożliwe, a odgrywają one kluczową rolę z punktu widzenia postawionej przez Autorkę hipotezy badawczej. Niektóre z zamieszczonych opisów są również niepełne, np. czy Autorka każdorazowo fosforanowała powierzchnię stali przed jej pokryciem powłoką zol-żel? Nie znajduję tu odzwierciedlenia w części przedstawionych badań pomiarowych, dlatego zwracam się z prośbą o uzupełnienie brakujących danych eksperymentalnych, w szczególności dotyczących podrozdziałów 4.2, 4.3 i 4.5.

Wyniki prowadzonych przez Autorkę badań zostały przedstawione w rozdziale 4 monografii. W jego skład wchodzi siedem niezależnych, lecz połączonych tematycznie wątków badawczych. W pierwszym z nich Autorka prezentuje możliwe koncepcje wytwarzania powłok ochronnych z zastosowaniem warstw zol-żel. Jest to opis skrótowy (1.5 strony) i bazujący na pracy przeglądowej Autorki, umieszczonej w bibliografii pod pozycją [1]. Praca ta, podobnie jak rozdział, omawia strategie rozwojowe funkcjonalizacji powłok zol-żel, w celu podniesienia oferowanej odporności na korozję i w mojej ocenie bardziej pasowałaby jako element rozdziału teoretycznego. Stwierdzenia pokroju „w przeglądzie skupiono uwagę na dwóch obszarach (...)” (str. 41) oraz „(...) w artykule omówiono również ograniczenia, (...)” (str. 42) dalej utwierdzają mnie w przekonaniu, że monografia miała być w zamyśle Autorki przewodnikiem po publikacjach.

Rozdział 4.2 stara się odpowiedzieć na postawioną hipotezę badawczą, dotyczącą synergicznego oddziaływania czynników mechanicznych i korozyjnych na powłoki zol-żel. Autorka proponuje w nim modyfikację matrycy krzemionkowej nanocząstkami CeO_2 w celu wywołania efektu samoregeneracji powłoki. Rozdział ten zawiera informacje odnośnie struktury wytworzonych nanocząstek. W badaniach mechanicznych (test wielu zarysowań) oraz korozyjnych (elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, EIS) Autorka przedstawia efekt samoregeneracji powłoki po jej zarysowaniu. Badania te nie zostały jednak bezpośrednio odniesione do analogicznych powłok, nie zawierających dodatku CeO_2 , co każe czytelnikowi domniemywać efektu tych nanomateriałów na proces samoregeneracji. Badania nad wpływem związków ceru Autorka kontynuuje w rozdziale 4.3, stosując na etapie syntezy zolu $Ce(NO_3)_3$ lub benzotriazol jako inhibitor korozji. Proces syntezy powłok również w tym rozdziale potraktowany został po macoszemu. Autorka referuje, że preparatyka powłok była analogiczna do prezentowanej w publikacji [2], jednakże publikacja ta nie dotyczy badań nad dodatkiem modyfikatorów. W rozdziale tym przedstawiono badania morfologii wytworzonych

powłok, w których zaobserwowano m.in. wpływ dodatków na transparentność i homogeniczność warstwy, wynikający zdaniem Autorki z zmiany lepkości zoli. Następnie przedstawiono wyniki badań mechanicznych sił potrzebnych do zarysowania wytworzonych warstw oraz analiz podatności na medium korozyjne. Żaden z powyższych modyfikatorów nie przełożył się jednak na efekt samoregeneracji powłok, co Autorka wiąże z koniecznością optymalizacji ilości dodawanego modyfikatora, wpływającego na porowatość powłoki i jej własności ochronne.

Rozdziały 4.4 i 4.5 stanowią bardzo wartościowe studium oceny wpływu szeregu czynników podczas prowadzenia procesu hydrolizy i kondensacji powłok zol-żel na oferowane przez nie właściwości ochronne. Tę część pracy, jako osoba nie pracująca na co dzień z żelami krzemionkowymi, cenię najwyżej ze względu na wartość poznawczą. Rozdział 4.4, będący obszernym fragmentem badań opublikowanych przez Autorkę w pracy [2], skupia się na doborze medium reakcyjnego (różne alkohole alifatyczne i aceton) dla syntezy powłok z prekursorów organicznych: 3-glicydoksypropyltrimetoksyilanu (GPTMS) i 3-aminopropyltrietoksyilanu (ApTEOS). W swoich badaniach wykazała Ona, że grubość powłok zol-żel rośnie wraz ze wzrostem lepkości mediów reakcyjnych, w kolejności: aceton < metanol < etanol, jak również, że zależność ta jest zaburzona dla butanolu i propanolu, które wykazują ograniczone możliwości do mieszania z wodą, co wpływa na kinetykę kondensacji i w efekcie zaburza jednorodność formowanych powłok. Bardzo wartościowym byłoby tutaj podsumowanie w postaci tabelarycznej, zestawiające obok siebie lepkość rozpuszczalników, grubość powłok i wybrane parametry użytkowe. Odporność na korozję oferowaną przez wytworzone powłoki Autorka mierzy w oparciu o krzywe polaryzacyjne oraz spektroskopię impedancyjną. Również tutaj opisy eksperymentów, wykorzystanych modeli zastępczych znaleźć można wyłącznie w publikacji [2] i nie ma ich w manuskrypcie. Autorka stosuje w nim obwód złożony z dwóch stałych czasowych z elementem stałofazowym zamiast kondensatora. Zabieg ten jest poprawny z punktu widzenia jednorodności badanych powłok.

Z kolei rozdział 4.5 omawia rolę kwasu użytego do katalizowania procesów powłokotwórczych, dowodząc że kwas azotowy oraz mieszanina kwasów azotowego (V) i octowego w najwyższym stopniu poprawiają rezystancję polaryzacyjną, wybraną jako wskaźnik odporności korozyjnej powłok oraz, że najbardziej odporne powłoki wytwarzane są podczas stabilizacji w temperaturach przekraczających 150 °C. Niestety, podobnie jak rozdziały 4.2 i 4.3, cykl badań omawiany powyżej nie został opublikowany, a Autorka nie prezentuje wyników widm impedancyjnych, wybranych modeli zastępczych czy interpretacji pozostałych parametrów. Wydaje mi się, że te informacje powinny zostać uzupełnione w odpowiedzi na powyższą recenzję.

Dwa ostatnie podrozdziały omawiające uzyskane wyniki badań, tj. 4.6 oraz 4.7, stanowią niezależne studium. Autorka wciąż bazuje na zdobytym doświadczeniu i wykorzystuje powłoki na bazie żelu krzemionkowego, tym razem jednak budując układy wielowarstwowe z udziałem związków cyrkonu, tetraetoksyilanu (TEOS) i perfluorooctyltrietoksyilanu (pFtEOS). Wyniki prezentowanych tu skrótowo badań zostały opublikowane w artykułach [3] i [4]. Praca [3] stanowi interesujące studium wpływu długotrwałego starzenia w warunkach naturalnych na strukturę i właściwości ochronne powłok, gdzie na podstawie przeprowadzonych badań Autorka dowodzi znacznego pogorszenia odporności oferowanej przez powłokę „SiO₂+F” po okresie starzenia. Z drugiej jednak strony należy zauważyć, że powłoka ta zapewnia najwyższą odporność na korozję i nawet po 3 letniej eksploatacji charakteryzują ją wyższe wartości rezystancji polaryzacyjnej niż jakkolwiek inną w tym eksperymencie. Z drugiej strony wykorzystanie związków perfluorowanych wydaje się być niecelowym z punktu widzenia ich negatywnego wpływu na środowisko. W

ostatniej części rozprawy porównano zbliżone układy warstwowe, wytworzone na stali niestopowej P265GH oraz stali wysokostopowej 316L, podsumowując że każdorazowo modyfikacja nieorganicznej sieci tlenkowej przez ugrupowania organiczne zwiększyła adhezję powłoki do podłoża metalicznego, nie wpływając znacząco na siły kohezji materiału.

Bardzo pozytywnie odbieram również przedstawiony pod koniec rozprawy rozdział zawierający proponowany obszar dalszych badań. Autorka słusznie identyfikuje otrzymywane przez siebie powłoki jako materiał o wysokim potencjale użytkowym, które ze względu na mnogość modyfikacji cechuje duża atrakcyjność wdrożeniowo-aplikacyjna. W szczególności ciekawi mnie dalszy rozwój prac nad oceną właściwości ślizgowych, adhezyjnych i ciernych powłok oraz plany przeprowadzenia badań zmęczeniowych dla dużej liczby cykli obciążenia. Sugestie nt. dalszego rozwoju prac pozwalają dostrzec zrealizowane badania jako część większego planu, który konsekwentnie może być realizowany i wdrażany do przemysłu.

Wnikliwa analiza rozprawy doktorskiej zaindukowała szereg pytań, stąd prosiłbym o ustosunkowanie się do kilku zamieszczonych poniżej uwag krytycznych i dalsze wyjaśnienia omawianych procesów. Niektóre z poniższych uwag mają charakter dyskusyjny i wynikają w głównej mierze z przyjętej przez Autorkę skróconej formy prezentacji wyników.

1. W jaki sposób wytwarzano nanoproszki CeO_2 , użyte w rozdziale 4.2. Czy badano efekt ich rozmiaru lub morfologii na dyspersję w powłoce czy efekt samoregeneracji? Jak Autorka przeprowadziła pomiar parametru Ra i ile wynosi ten parametr dla powłoki niemodyfikowanej nanoproszkiem. W jaki sposób Autorka kontrolowała lepkość zoli w badaniach nad modyfikowanymi powłokami? Jakie ilości modyfikatorów Autorka wprowadziła do powłoki (badania w rozdziale 4.2 i 4.3). Biorąc pod uwagę komentarz Autorki (str. 5), że kluczowym czynnikiem w uzyskaniu efektu samoregeneracji powłoki jest użycie odpowiedniego stężenia $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, aby uniknąć wzrostu porowatości powłoki i występowania naprężeń, czy prowadzono badania nad optymalizacją tego czynnika?
2. W rozdziałach 4.2 i 4.3 Autorka poddaje powłoki na bazie żelu krzemionkowego z napełniaczem CeO_2 i innymi, testom mechanicznym (zarysowania), a następnie badaniom korozyjnym. Jaki wpływ na charakterystykę elektrochemiczną ma ilość cykli zarysowań? Czy wykonano testy zarówno po 10 jak i 21 cyklach obciążeń? Czy na Autorka może skomentować efekt synergiczny współoddziaływania czynników mechanicznych i korozyjnych, wpływających na uzyskane i przedstawione w obydwu rozdziałach wyniki impedancyjne? Dlaczego Autorka nie zdecydowała się na analizę widm impedancyjnych w oparciu o elektryczny obwód zastępczy oraz badania krzywych polaryzacyjnych, jak to miało miejsce w późniejszych badaniach?
3. Na str. 51 Autorka pisze, że dokonała pomiaru grubości powłok za pomocą spektrometru UV-VIS. Uprzejmie proszę o przedstawienie procedury tego pomiaru. Prosiłbym również o opis przeprowadzonego eksperymentu emisji akustycznej, do którego odniesiono się na str. 56 i później.
4. Autorka niewłaściwie wiąże wzrost potencjału obwodu otwartego dla próbek z powłoką zol-żel z wyższą odpornością na korozję (str. 60). Potencjał jest parametrem termodynamicznym, opisującym równowagę na granicy elektroda/elektrolit, podczas gdy odporność na korozję jest bezpośrednio związana z parametrem kinetycznym – gęstości prądu korozyjnego. Wyższa wartość potencjału wynika z obecności warstwy tlenkowej na powierzchni stali, ale sama w sobie nie dostarcza żadnych informacji nt. kinetyki procesu korozji.

5. Podobnie niezrozumiałym dla mnie jest stwierdzenie, że współczynniki Tafela dla niepokrytej powierzchni stali P265GH wskazują na roztwarzanie się Fe, co mogło ingerować w przebieg E_{OCP} . Współczynniki Tafela mierzone są w warunkach polaryzacji elektrody badanej, co w zakresie anodowym zawsze wiąże się z jej utlenianiem. Jeżeli aktywność jonów żelaza ma zdaniem Autorki wpływ na mierzoną wartość potencjału, to powinno się dobrać celę elektrochemiczną o większej objętości. Uprzejmie proszę również, o przedstawienie wybranych ekstrapolacji Tafela, np. dla danych na Rys. 18b.
6. Osobiście byłbym bardzo ostrożny z wyciąganiem zależności pomiędzy R_{SG} i R_{CT} , co robi Autorka w celu oceny stopnia adhezji powłok do powierzchni stali (str. 62). Poziom pewności tych danych pomiarowych, uzyskanych w wyniku modelowania, gdzie wykładnik elementu CPE jest na poziomie 0.6-0.7 jest bardzo niski, gdyż CPE w tych warunkach nie opisuje wyłącznie procesów pojemnościowych. Dużo pewniejszej informacji dostarcza analiza rezystancji polaryzacyjnej, będącą wypadkową wszystkich rezystancji w badanym układzie. Wartość tę można korelować z rezystancją polaryzacyjną wyznaczoną w pomiarze krzywych polaryzacyjnych i ekstrapolacji Tafela. Podobnie Autorka wiąże wyższą wartość CPE_{SG} z utratą właściwości ochronnych przez powłoki. Czy mogę prosić o przybliżenie tej obserwacji, korzystając z podstawowej zależności na pojemność kondensatora, wiążącej przenikalność elektryczną, powierzchnię okładek i odległość między okładkami (grubość warstwy).
7. Przedstawiony w wykazie skrótów oraz później w manuskrypcie element stałofazowy (CPE) posiada nieprawidłową jednostkę S/cm^2 . CPE bardzo często jest wykorzystywany do opisu charakterystyki pojemnościowej układów niejednorodnych. Impedancja elementu stałofazowego opisana jest wzorem $Z=1/[Q(j\omega)]^n$, gdzie parametr Q (charakteryzowany przez Autorkę jako CPE_{SG}) ma jednostkę Ss^n/cm^2 .
8. Dlaczego Autorka wytypowała do badań temperatury stabilizacji układ z mieszaniną kwasów HNO_3 i CH_3COOH , podczas gdy najwyższe rezystancje polaryzacyjne zaobserwowano dla samego HNO_3 , zarówno z wykorzystaniem metanolu jak i etanolu jako rozpuszczalników? Temperatura stabilizacji może prowadzić do rozkładu chemicznego. Czy Autorka może sprecyzować jakie inhibitory korozji rozkładają się w zakresie 180-210 °C, aby uargumentować arbitralny wybór temperatury stabilizacji 180 °C, pomimo dwukrotnie wyższej odporności oferowanej przez powłokę stabilizowaną w temperaturze 210 °C. Biorąc pod uwagę charakter zmian R_P w funkcji wzrostu temperatury stabilizacji czy stosunku molowego składowych medium reakcyjnego ciekawi mnie czy Autorka oczekuje wzrostu tego parametru np. przy temperaturze 240 C lub w układzie medium reakcyjne:(GPTMS:ApTEOS) równym 1:1.
9. Jaka była motywacja Autorki do wytwarzania układów powłokowych z udziałem związków cyrkonu, TEOS i pFtEOS, z punktu widzenia założonych w realizacji rozprawy doktorskiej celów badawczych. Czy próbki w trakcie 3 letniej ekspozycji były narażone na działanie promieniowania UV? Jak powyższe powłoki sprawują się z punktu widzenia synergicznego obciążenia czynnikami mechanicznymi i korozyjnymi. Związki perfluorowane używa się w produkcji m.in. fluoropolimerowców (np. Teflon), do impregnacji tkanin czy w piankach gaśniczych. Część z nich została uwzględniona przez Komisję Europejską jako tzw. *emerging contaminants* i jest wycofywana ze względu na potencjalnie negatywny wpływ na środowisko. Dlatego ciekawi mnie ich rola w

badaniach Autorki oraz możliwość substytucji innymi związkami. Czy Autorka potrafi przewidzieć stopień uwalniania się związków perfluorowanych z powłok zol-żel?

10. Mam ograniczone zaufanie do wyników korozyjnych przedstawionych w rozdziale 4.7, gdzie Autorka raportuje nienaturalnie wysokie wartości gęstości prądu korozyjnego stali 316L, na poziomie $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. W odniesieniu do dostępnej literatury wartość ta w roztworze NaCl powinna być przynajmniej dwa rzędy wielkości niższa. W powyższym badaniu zastanawia mnie również intensywność sygnału w spektroskopii Ramana dla próbek stalowych, bez powłok organicznych. Metale nie powinny stanowić dobrego przedmiotu badań ze względu na bardzo ograniczone rozpraszanie światła i brak drgań molekularnych, niezbędnych do uzyskania sygnału. Prosiłbym o komentarz.
11. Autorka w swojej pracy odnosi się do możliwości wytwarzania ciągłych powłok na wielkoformatowych powierzchniach. Jak duże powierzchni Autorka obecnie jest w stanie jednorodnie pokryć za pomocą opracowywanej przez siebie technologii?

Przedstawiona mi do recenzji praca, mimo iż obszerna w dane eksperymentalne i ciekawe wnioski, pisana jest miejscami z brakiem należytej dbałości o detale natury edytorskiej. Błędy te mogą przysporzyć czytelnikowi trudności w zrozumieniu uzyskanych wyników badań. Kilka z nich przedstawiam poniżej, nie prosząc jednak Autorki o ustosunkowywanie się do nich:

1. Zdefiniowanie inhibicja katodowa/anodowa (str. 18) do szerokiego obszaru technologii antykorozyjnych (mechanizmy barierowe, elektrochemiczne i adsorpcyjne) jest niepełne. Nie istnieje również termin pasywacji katodowej (str. 31). Pasywacja jest procesem utleniania, istnieją jednakże inhibitory katodowe, takie jak odtleniacze czy trucizny. Na str. 21 Autorka pisze o ekstrapolacji krzywych Tafela jako metodzie elektrochemicznej (stałoprądowej) co stanowi skrót myślowy. Metoda pomiarowa to woltamperometria (metoda krzywych polaryzacji), a ekstrapolacja Tafela stanowi narzędzie analityczne wykorzystywane do obróbki danych. W pracy znaleźć można więcej nieprecyzyjnych pojęć, np: barierowość (str. 30, 81), niejednorodności materiałowe (str. 43), zmiana zachowania pojemnościowego na rezystancyjne (str. 46, 50), przesunięcie potencjałów przejścia z części anodowej do katodowej (str. 62). Skrótem myślowym jest również stwierdzenie, że powłoka SiO_2+F wykazywała mechanizm inhibicji anodowej wyłącznie na podstawie obserwacji, że potencjał OCP jest wyższy niż dla próbki nie pokrytej powłoką. Analogiczna uwaga dotyczy powłoki ZrO_2 i inhibicji katodowej.
2. W odniesieniu do analiz spektroskopii Ramana unikałbym stosowania skrótów myślowych, np. „Analiza intensywności pasm przy 209, 475 i 581 cm^{-1} sugeruje, że etanol, jako medium reakcyjne, najskuteczniej sprzyja tworzeniu struktury pierścieniowej siloksanów (...)” na str. 53. Analiza widma tego nie dowodzi, dowodzić może natomiast formowania struktur pierścieniowych Si-O, przekładających się na dalsze obserwacje Autorki. Kolejny przykład (str. 54): „Natomiast brak obserwowanych pasm przy 613, 643 i 1256 cm^{-1} świadczą o przereagowaniu prekursora GPTMS.” W tym przypadku wspomnianych pasm nie można nawet znaleźć w pomocniczej tabeli 3.
3. Błędny jest stwierdzenie Autorki, że krzywe polaryzacyjne realizowane są wyłącznie w kierunku procesów (powinno być potencjałów) anodowych (str. 22). Bardzo popularnym jest np. wykorzystanie przeciwnego kierunku polaryzacji do oceny potencjału repasywacji i podatności na korozję wżerową stali. Podobnie niedomówieniem jest klasyfikowanie metod stałoprądowych jako niszczących, podczas

gdy metoda polaryzacji liniowej, bazująca na założeniu Stern-Geary (str. 22) realizowana jest w zakresie nadpotencjałów 10-20 mV, porównywalnych do elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, którą Autorka definiuje jako narzędzie nieniszczące.

4. Poczynając od Rys. 14 duża liczba ilustracji ma niewystarczającą rozdzielczość. Wynika to prawdopodobnie z tłumaczenia przez Autorkę elementów grafik na język polski. Czytelność niektórych kolorów bardzo cienkich linii (np. Rys. 14 B2, 25 A, 30 A) mimo jak najlepszej woli, jest wątpliwa.

Pomimo pewnych braków w prezentacji uzyskanych wyników badań, Autorka w pełni zrealizowała postawione sobie cele pracy. Otrzymała i obszernie scharakteryzowała pod kątem właściwości mechanicznych, fizykochemicznych i korozyjnych powłoki ochronne na bazie żelu krzemionkowego, w tym powłoki o właściwościach samoregenerujących się, uzyskanych dzięki wprowadzonym modyfikacjom. W mojej ocenie częściowo dowiodła również hipotezy badawczej dotyczącej zwiększenia odporności na korozję stali dzięki ww. powłokom. Autorka dowiodła niezależnie możliwości poprawy odporności na zarysowanie oraz odporności korozyjnej dzięki odpowiednio prowadzonemu procesowi wytwarzania powłoki. W pracy zabrakło jednak odniesienia dotyczącego synergizmu, łącznego współdziaływania obydwu czynników.

Za główne osiągnięcia naukowe mgr inż. Jolanty Szczurek uznaję m.in. dowiedzenie możliwości uzyskania efektu samoregeneracji uszkodzonej powłoki na bazie żelu krzemionkowego modyfikowanego nanocząstkami CeO₂ i pracującej w warunkach ekspozycji na czynniki korozyjne, dowiedzenie i opisanie w jaki sposób charakter medium reakcyjnego i dobór prekursorów determinują proces hydrolizy i kondensacji, warunkując końcowe właściwości powłok ochronnych oraz opracowanie optymalnych stosunków molowych prekursorów, jednoznacznie poprawiających zarówno adhezję badanych powłok jak również oferowaną odporność na czynniki korozyjne.

Ponadto na szczególne wyróżnienie zasługuje bardzo bogaty dorobek publikacyjny Autorki, w skład którego wchodzi łącznie 11 artykułów w czasopismach indeksowanych w JCR, z tego cztery będące fundamentem powyższej rozprawy i opublikowane m.in. w bardzo poczytnych *Ceramics International* czy *Surface and Coatings Technology*. Pozostałe publikacje dowodzą szerszych zainteresowań badawczych mgr inż. Jolanty Szczurek, związanych z problematyką korozyjną i wytrzymałością różnych materiałów konstrukcyjnych. Łączny indeks Hirscha Autorki wynosi 6, co stanowi bardzo dobry rezultat biorąc pod uwagę zaledwie 5 letni okres prowadzenia badań. Badania Autorka rozwijała również w trakcie pracy łącznie aż w pięciu różnych projektach naukowych, a wyniki wielokrotnie prezentowała na krajowych i zagranicznych konferencjach specjalistycznych.

Podsumowując stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska mgr inż. Jolanty Szczurek, pt.: „Dobór parametrów syntezy i nanoszenia powłok zol-żelowych przeznaczonych do pracy w warunkach złożonych” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn. zm.). Wobec powyższego, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Jolanty Szczurek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

