

Andrzej Sobkowiak
Wydział Chemiczny
Politechnika Rzeszowska

Rzeszów, dnia 28 grudnia 2016 r.

**Recenzja pracy doktorskiej zatytułowanej „Elektroosadzane stopy CuNiW i CuW.
Nowe przykłady indukowanego współosadzania wolframu”, przedstawionej
przez p. mgr. Pawła Bącala**

Przedstawiona mi do recenzji praca p. mgr. Pawła Bącala została wykonana w Pracowni Teorii i Zastosowań Elektrod na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem p. prof. dr. hab. Mikołaja Dontena. Celem pracy było zbadanie możliwości elektrochemicznego współosadzania wolframu, niklu i miedzi (W_{NiCu}) oraz wolframu i miedzi (W_{Cu}), a także przeprowadzenie badań składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych otrzymanych depozytów. Właściwości tego typu stopów nie są zbyt szeroko opisane w literaturze, a na temat ich elektrochemicznego otrzymywania istnieje zaledwie kilkanaście doniesień. Oczekuje się, co również zostało podkreślone w recenzowanej pracy, że tego typu materiały, mają potencjalne zastosowania jako powłoki ochronne zastępujące pokrycia tzw. twardym chromem, do których wytworzenia używane są kąpiele galwaniczne zawierające chrom(VI), więc zgodnie z dyrektywą REACH powinny być wycofane z procesów technologicznych. Biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że podjęty temat rozprawy doktorskiej jest atrakcyjny pod względem poznawczym i stwarza potencjalną możliwość wykorzystania uzyskanych wyników w technologiach galwanicznych.

Praca posiada układ typowy dla rozpraw doktorskich. W części literaturowej Doktorant omówił podstawy galwanotechniki oraz przedyskutował opisane

w literaturze mechanizmy elektroosadzania metali. W drugim fragmencie tej części pracy zostały omówione właściwości metali będących przedmiotem zainteresowania Doktoranta, jak również sposoby otrzymywania i właściwości stopów CuNi, NiW, WNiCu i CuW. Jest to dobry materiał referencyjny stanowiący wprowadzenie do przedstawionych w dalszej części pracy wyników badań i ich dyskusji.

W tym miejscu chciałbym przedstawić kilka drobnych uwag merytorycznych dotyczących tego rozdziału. Na str. 21 zawarte jest stwierdzenie, że galwanotechnika zajmuje się procesami ograniczonymi do roztworów wodnych, co nie jest do końca właściwe. W początkowym fragmencie podrozdziału 2.3 (str. 31) wśród zastosowań powłok galwanicznych należałoby wymienić ważny technologicznie proces osadzania powłok miedzianych, jako ochrona przed nawęglaniem fragmentów stalowych części maszyn. Nie rozumiem również zdania umieszczonego na str. 57 *„...pod nieobecność czynnika indukującego, jon wolframianowy jest tylko częściowo zredukowany, a jego nadpotencjał wydzielenia wodoru jest zbyt niski do zajścia jego całkowitej redukcji”*.

W drugiej części pracy zatytułowanej „Materiały i metody” Autor opisał konstrukcję elektrolizera oraz stosowane odczynniki i roztwory, a także materiały elektrodowe. W rozdziale tym pojawia się również bardzo elementarny opis stosowanych metod statystycznych planowania eksperymentów, a zamyka go krótkie przedstawienie technik wykorzystywanych do ustalania składu i struktury otrzymywanych stopów, a także do obrazowania ich powierzchni: mikroskopii świetlnej, skaningowej mikroskopii elektronowej wraz z spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM i EDS), transmisyjnej spektroskopii elektronowej (TEM), dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) i rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Informacje zawarte w tej części rozdziału stanowią dobre wprowadzenie pozwalające na zapoznanie się z elementarnymi podstawami teoretycznymi stosowanych metod pomiarowych i możliwości ich

wykorzystania w przeprowadzonych w pracy badaniach. Przy omawianiu metody TEM Autor nie wspomniał jednak o technikach SAED i STEM – HAADF, wykorzystanych w pomiarach prezentowanych na str. 166 – 169. Nie ma również informacji na temat metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), która została wykorzystana w badaniach korozyjnych opisanych na str. 132 – 133, brakuje informacji na temat aparatury pomiarowej oraz oprogramowania stosowanego do modelowania obwodów zastępczych. Nie zostały omówione również podstawy metody spektrometrii masowej sprzężonej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, wykorzystującą odparowanie laserowe (LA-IPC-MS). Wyniki badań przy użyciu tej metody przedstawiono na str. 115 – 117. Poza tym nie rozumiem stwierdzenia, uzasadniającego niemożliwość zastosowania w badaniach układu trójelektrodowego (przedostatnie zdanie na str. 75).

Kolejny rozdział zawiera wyniki badań nad wytwarzaniem powłok WNiCu i CuW oraz określeniem ich właściwości, które stanowią podstawę niniejszej rozprawy. Doktorant podjął próbę ustalenia wpływu parametrów procesu elektroosadzania stopów w warunkach galwanostatycznych, takich jak: skład kąpieli galwanicznej, gęstość prądu elektrolizy, czas prowadzenia procesu i rodzaj materiału podłoża na wydajność prądową procesu, a także na skład chemiczny otrzymanych powłok, ich strukturę wewnętrzną i morfologię powierzchni oraz twardość i odporność korozyjną. Autor wykazał, że decydujący wpływ na skład chemiczny i jakość otrzymywanych powłok stanowiących stop WNiCu, ma stężenie jonów miedzi(II) obecnych w kąpieli galwanicznej. I tak, wzrost stężenia tych jonów w elektrolicie powoduje, że zawartość wolframu w stopie maleje dla każdej stosowanej gęstości prądu (10 – 150 mA/cm²). Jest to interesująca obserwacja, gdyż jak wynika z tabeli 1 (str. 65), stężenie wolframianu sodu w kąpielach galwanicznych było we wszystkich eksperymentach stałe i wynosiło 261 mM, a dodanie do roztworu elektrolitu siarczanu miedzi tak, aby jego stężenie wynosiło 20 mM (czyli znacznie mniejsze) powoduje spadek zawartości wolframu w stopie z ok. 25% do

ok. 5%. Autor stwierdził również, że jeżeli stężenie jonów miedzi(II) nie przekracza 8 mM, możliwe jest osadzenie zwartych stopów o zawartości wolframu co najmniej 10 % at. Niestety brak jest informacji dotyczącej stosowanego stężenia jonów niklu(II), w przywołanej tabeli 1 zawarta jest jedynie informacja, że zmienia się ono w przedziale 0 – 80 mM. Znajomość stężenia jonów niklu(II) jest ważna, gdyż wzrost stężenia jonów miedzi(II) w elektrolicie wpływa również w dużym stopniu na obniżenie zawartości niklu w stopie, przy wzroście stężenia jonów miedzi(II) w elektrolicie od 0 do 20 mM, zawartość niklu w stopie maleje od ok. 75% do ok. 5% (rys. 1, str. 93).

Interesujące są wyniki badań nad zależnością struktury wewnętrznej stopów WNiCu w zależności od składu stopu, przedstawione w podrozdziale 7.3. Przykładowo Autor wykazał, że przy dużej zawartości Ni w stopie dominuje wyraźna kolumnowa struktura materiału powłoki, zorientowana w stronę jej wzrostu. W miarę zwiększania zawartości miedzi w powłoce, tego typu struktura stopniowo zanika i staje się niewidoczna, gdy zawartość miedzi zrówna się z zawartością niklu. Doktorant przedstawił również wyniki badań nad wpływem rodzaju materiału powierzchni, na której osadzono stop WNiCu na skład chemiczny depozytu. Zaobserwował, że dla powłok osadzonych na niklu i fosfobrazie rozrzut składu jest znacznie mniejszy niż na miedzi i stali ST-1. Z drugiej strony powłoki osadzone na stali charakteryzowały się największą gładkością i połyskiem oraz wykazywały dużą twardość i odporność na zarysowanie. Biorąc pod uwagę dobrą odporność korozyjną powłok WNiCu można je rozważać jako rozwiązanie alternatywne dla powłok z tzw. twardego chromu.

Kolejny fragment pracy przedstawia wyniki badań nad wydzielaniem stopów miedź – wolfram (CuW). Punktem wyjścia do podjęcia tych badań była obserwacja, że dla stosunkowo dużych gęstości prądu elektrolizy, wprowadzenie miedzi do elektrolitu zawierającego jony wolframianu i niklu(II) powoduje wzrost zawartości

wolframu w powłoce, co sugerowało uczestnictwo jonów miedzi(II) w indukowaniu osadzania wolframu. Bazując na danych literaturowych oraz wynikach własnych badań nad elektroosadzaniem stopów WNi i WNiCu, Doktorant przyjął trzy parametry określające warunki wytwarzania stopów CuW jako najważniejsze: pH, stężenie jonów miedzi(II) w kąpeli galwanicznej i gęstość prądu. Korzystając z oprogramowania do frakcyjnego planowania eksperymentów, wybrał 9 kombinacji wartości powyższych parametrów, dla których przeprowadził eksperymenty wydzielania stopu. Otrzymane powłoki charakteryzował poprzez porównanie ich składu chemicznego i wydajności prądowej, oceniał także morfologię powierzchni. Powłoki otrzymane przy zoptymalizowanych parametrach procesu elektrolizy zostały poddane szczegółowym badaniom morfologii powierzchni i struktury wewnętrznej, głównie za pomocą technik SEM i TEM. Są to oryginalne wyniki, przedstawiające strukturę stopów CuW. I tak, stopy te mają strukturę nanokrystaliczną o dużym rozdrobnieniu. Stopy o mniejszej zawartości wolframu, poniżej ok. 8%, wykazują strukturę gąbczastą, podczas gdy stopy o zawartości wolframu powyżej tej wartości wykazują strukturę bardziej zwartą. W budowie wewnętrznej struktury zwartej stopu CuW dominują nanostruktury włókniste o orientacji zgodnej z kierunkiem wzrostu warstwy, które różnią się od typowej dla galwanicznych stopów wolframu struktury kolumnowej.

Reasumując, chciałbym podkreślić, że tak systematyczne ujęcie problemu powłok wolframowych zawierających miedź nie było znane w literaturze. Autor zgromadził wiele wyników pozwalających na korelację parametrów procesu elektrochemicznego osadzania powłok z ich właściwościami fizykochemicznymi.

Doceniając ten wysiłek muszę z przykrością stwierdzić, że prezentacja wyników nie jest zbyt staranna. W większości przypadków podpisy pod rysunkami są bardzo lakoniczne i nie zawierają podstawowych informacji o warunkach prowadzenia eksperymentu. Przykładowo, nie jest dla mnie jasny cel przedstawiania

dwóch obrazów mikroskopowych na rys. 84 i 85 (str. 164 i 165). Czy na dwóch obrazach zamieszczonych na rys. 95 (str. 172) podano właściwą skalę powiększenia? Na wielu rysunkach, szczególnie przedstawiających obrazy mikroskopowe, oznaczenia są bardzo słabo czytelne lub wręcz nieczytelne. Poza tym, tekst rozprawy nie został poddany dokładnej korekcie. Jako przykład pozwolę sobie przytoczyć dwa zdania (pisownia oryginalna): str. 16 – „Struktura nanokrystaliczna jako przejściowa pomiędzy polikrystaliczną i nanokrystaliczną nie została wyróżniona”, str. 69 – „Wśród wielu czynników mających wpływ na właściwości osadzanych stopów istotna jest także elektrolizera”. Podobne błędy znajdują się również w zdaniach (w nawiasach podałem nr wiersza, w którym zaczyna się zdanie) na str. 82 (wiersz 6 od góry), 113 (wiersz 6 od góry), 136 (rys. 65, podpis), str. 139, (rys. 66, podpis), str. 140 (wiersz 9 od dołu), 142 (wiersz 3 od dołu) i 157 (wiersz 7 od dołu). Rozumiem, że w każdej pracy mogą zdarzać się błędy edytorskie, jednak w recenzowanej pracy jest ich bardzo dużo, co czasem utrudnia śledzenie tekstu. Poza tym powinniśmy używać określenia powierzchniowo czynny (pisane rozdzielnie, str. 27 i 37), a nie „powierzchniowo-aktywny”, równomolowy (pisane łącznie, str. 90), natomiast „niewymagający” (str. 11) i „niemieszalności” (str. 55) powinniśmy obecnie pisać łącznie. Uważam również, że podobnie jak w większości prac naukowych, tytuł tabeli powinien być umieszczony na górze. Mam również uwagi odnośnie sposobu cytowanej literatury. Powinna być ona prezentowana w kolejności pojawiania się w tekście, a nie w sposób zupełnie dowolny, odnośniki cytujące strony internetowe powinny zawierać również datę dostępu. Niestety, w większości cytowanych przez Autora artykułów naukowych nie ma podanych stron.

Mimo tych błędów edytorskich i formalnych doceniam dużą wartość eksperymentalną niniejszej rozprawy. Doktorant zgromadził obszerną liczbę oryginalnych wyników naukowych, w szczególności dotyczących określenia składu otrzymywanych depozytów WNiCu i CuW i charakterystyki ich struktury i morfologii powierzchni, przy wykorzystaniu nowoczesnych technik pomiarowych.

Krytycznie ocenił uzyskane rezultaty i podjął próbę ich interpretacji. Doceniam również aplikacyjny aspekt przeprowadzonych badań, mający na celu znalezienie alternatywnych pokryć do tzw. twardego chromu. Wyniki uzyskane w tej pracy zostały częściowo opublikowane w dwóch artykułach w czasopismach o zasięgu międzynarodowym o stosunkowo wysokich wartościach współczynnika Impact Factor (*Electrochem. Comm.* – 4.569 i *J. Solid State Electrochem.* – 2.327).

Biorąc powyższe pod uwagę mogę stwierdzić, że recenzowana praca doktorska spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania. Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie p. mgr. Pawła Bącała do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Andrzej Sobieski