



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Metali Nieżelaznych,

Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych;

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,

prof. dr hab. Piotr Żabiński

Wydział Metali Nieżelaznych

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 25-03-2026

Recenzja pracy doktorskiej

Pana Hafiza Muhammada Shoaiba

pt. „Electrodeposition of ternary zinc-iron-molybdenum and zinc-iron-tungsten alloy coatings designed for corrosion protection of steel”

Działając na podstawie powierzonej mi funkcji recenzenta, przedstawiam opinię dotyczącą rozprawy doktorskiej Pana Hafiza Muhammada Shoaiba pt. „Electrodeposition of ternary zinc-iron-molybdenum and zinc-iron-tungsten alloy coatings designed for corrosion protection of steel”, wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Juliusza Winiarskiego, prof. uczelni, oraz promotora pomocniczego dr inż. Anny Mazur-Nowackiej. Przedłożona rozprawa została przygotowana w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna, i stanowi opracowanie o charakterze eksperymentalno-analitycznym, osadzone w obszarze elektrochemii stosowanej oraz inżynierii powierzchni.

Podjęta przez Doktoranta problematyka wpisuje się w aktualne i istotne kierunki badań nad nowoczesnymi powłokami ochronnymi dla materiałów konstrukcyjnych. Zagadnienie ochrony stali przed korozją ma fundamentalne znaczenie gospodarcze, techniczne i środowiskowe, a rozwój nowych systemów powłokowych o zwiększonej trwałości, lepszych właściwościach użytkowych oraz ograniczonym oddziaływaniu na środowisko stanowi jeden z priorytetów współczesnej inżynierii materiałowej. W szczególności dążenie do opracowania alternatyw dla konwencjonalnych powłok cynkowych i cynkowo-niklowych, przy jednoczesnym wykorzystaniu mniej toksycznych składników stopowych, jest kierunkiem uzasadnionym zarówno naukowo, jak i aplikacyjnie. W tym kontekście zaproponowane przez Autora układy Zn–Fe–Mo oraz Zn–Fe–W należy uznać za interesujące i dobrze uzasadnione.

Rozprawa obejmuje kompleksowe badania nad procesem elektroosadzania trójskładnikowych powłok cynkowych z dodatkiem żelaza oraz pierwiastków trudno redukowalnych – molibdenu i wolframu. Głównym zamierzeniem badawczym było określenie wpływu parametrów procesu, w szczególności składu kąpieli elektrolitycznej oraz gęstości prądu, na przebieg elektroosadzania, mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy oraz właściwości korozyjne otrzymanych powłok. Autor postawił również sobie za cel wyjaśnienie mechanizmów współosadzania tych pierwiastków, ze szczególnym uwzględnieniem roli kompleksowania w obecności jonów cytrynianowych i amonowych. Cele pracy zostały sformułowane w sposób klarowny i znajdują odzwierciedlenie w strukturze rozprawy oraz w przeprowadzonych badaniach.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana Hafiza Muhammada Shoaiba jest sporządzona w postaci oprawionego maszynopisu o objętości 122 stron. Zawiera 30 rysunków oraz 11 tabel. Wykaz cytowanej literatury znajduje się na końcu pracy i zawiera 122 pozycje. Obszerny wybór literatury gwarantuje rzetelne i wnikliwe spojrzenia na stan wiedzy w zakresie współosadzania stopów i badania ich właściwości. Cytowane pozycje literaturowe to głównie najnowsze dzieła, aczkolwiek Autor nie pomija artykułów z lat 90 ubiegłego wieku, czy klasyczną pozycję książkową Brennera.

Układ treści rozprawy można uznać za typowy dla tego typu opracowań. Całość pracy napisana jest po angielsku. Pan Hafiz Muhammad Shoaib rozpoczyna pracę trzystronicowym wstępem, w którym formułuje tezy i cel pracy. Następnie przedstawia – 12 stronicowy – przegląd literatury.. Potem opisuje szczegółowo procedury badawcze oraz metodykę badań własności korozyjnych i morfologii. Rozdział 4 zawiera wyniki badań i ich dyskusję. Stanowi

on ponad 50 % tekstu pracy (76 stron). Prace kończy rozdział zawierający szczegółowe wnioski końcowe i podsumowanie.

Część teoretyczna pracy zawiera szeroki przegląd literatury dotyczący elektroosadzania cynku i jego stopów, mechanizmów korozji oraz metod jej ograniczania, a także zagadnień związanych z elektrochemicznym współosadzaniem metali z grupy żelaza i pierwiastków trudno redukowalnych. Autor wykazuje dobrą znajomość zarówno klasycznych, jak i współczesnych koncepcji opisujących zjawisko anomalii współosadzania oraz mechanizmy indukowanego współosadzania molibdenu i wolframu. W sposób poprawny przedstawiono rolę kompleksowania w roztworach elektrolitycznych oraz jego wpływ na stabilność jonów metali i przebieg reakcji elektrodowych. Miejscami Autor przywołując liczne doniesienia literaturowe, nie zawsze podejmuje próbę ich krytycznej analizy ani syntezy w kontekście własnych badań. W szczególności zauważalny jest niedostatek pogłębionego porównania badanych układów z innymi systemami powłokowymi stosowanymi w praktyce przemysłowej. Mimo tej krytycznej uwagi, przegląd literatury jest adekwatny do zakresu pracy i stanowi solidną podstawę do dalszych analiz.

Część eksperymentalna została opracowana starannie i świadczy o dobrym przygotowaniu warsztatowym Doktoranta. Zastosowany zestaw metod badawczych jest szeroki i dobrze dobrany do charakteru analizowanego problemu. Woltamperometria cykliczna została wykorzystana do określenia charakterystyki elektrochemicznej badanych układów i umożliwiła identyfikację potencjałów redukcji poszczególnych składników kąpieli. Analiza widm UV-Vis dostarczyła cennych informacji na temat zmian zachodzących w roztworze podczas procesu elektroosadzania oraz potwierdziła obecność kompleksów metali. W zakresie badań strukturalnych wykorzystano mikroskopię skaningową SEM z analizą EDX, badania przekrojów metodą FIB/SEM, a także analizę dyfrakcyjną XRD. Tak kompleksowe podejście pozwoliło na szczegółowe określenie morfologii, jednorodności oraz składu fazowego powłok. Autor mógł w tej części manuskryptu dokonać ilościowej analizy wielkości krystalitów oraz dokonać bardziej szczegółowego powiązania obserwowanych struktur z parametrami procesu elektroosadzania. W przypadku badań przekrojów powłok nie zawsze w pełni wykorzystano potencjał zastosowanych technik do analizy jednorodności i ciągłości warstw. Dodatkowo do pełnego zrozumienia zjawisk w procesach elektroosadzania powłok stopów cynku brakuje prób modelowania kinetyki procesów elektrodowych lub dokładniejszego określenia mechanizmów współosadzania molibdenu i wolframu. W efekcie przedstawione wyjaśnienia, choć zgodne z

literaturą, mają raczej charakter potwierdzający znane koncepcje niż próbujący budować wiedzę będącą podstawą nowego ujęcia problemu.

Szczególnie istotnym elementem pracy jest analiza właściwości korozyjnych uzyskanych powłok. Autor zastosował zarówno metody prądu stałego, jak i techniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, co umożliwiło wieloaspektową ocenę odporności korozyjnej. Interpretacja wyników została przeprowadzona poprawnie, a zastosowanie modeli obwodów zastępczych pozwoliło na ilościowe określenie parametrów opisujących procesy zachodzące na granicy faz. Analiza wyników EIS, choć poprawna, opiera się na dość uproszczonych modelach obwodów zastępczych, których dobór nie zawsze został dostatecznie uzasadniony. Brakuje również szerszego odniesienia uzyskanych parametrów do wartości raportowanych dla innych systemów powłokowych, co utrudnia jednoznaczną ocenę konkurencyjności badanych materiałów. Uzyskane wyniki wskazują na wyraźną zależność właściwości korozyjnych od mikrostruktury i składu powłok, co potwierdza trafność przyjętej koncepcji badawczej.

Wyniki badań przedstawione w rozprawie są interesujące i mają istotne znaczenie poznawcze. Wykazano między innymi, że obecność jonów amonowych w kąpeli elektrolitycznej wpływa na przesunięcie potencjałów redukcji cynku i żelaza oraz sprzyja współosadzaniu molibdenu i wolframu poprzez tworzenie kompleksów. Stwierdzono, że powłoki Zn-Fe-Mo charakteryzują się bardziej jednorodną i zwartą mikrostrukturą w porównaniu z układem Zn-Fe-W, w którym morfologia silniej zależy od gęstości prądu. Wykazano również, że optymalne właściwości korozyjne uzyskiwane są dla pośrednich wartości gęstości prądu, co związane jest z uzyskaniem najbardziej korzystnej kombinacji składu i struktury powłoki. Uzyskane wartości impedancji oraz gęstości prądu korozyjnego wskazują na wysoką efektywność ochronną badanych układów.

Na szczególne podkreślenie zasługuje umiejętność powiązania wyników uzyskanych różnymi metodami badawczymi oraz ich spójna interpretacja. Autor wykazał się zdolnością do analizy złożonych zależności między parametrami procesu a właściwościami materiału, co świadczy o dojrzałości naukowej i dobrym przygotowaniu do prowadzenia samodzielnych badań.

Rozprawa została przygotowana starannie pod względem edytorskim i językowym. Układ pracy jest logiczny, a poszczególne rozdziały tworzą spójną całość. Wnioski końcowe są jasno sformułowane i wynikają bezpośrednio z przeprowadzonych badań. Nieliczne uwagi,

jakie można zgłosić, mają charakter uzupełniający i dotyczą głównie możliwości rozszerzenia dyskusji o szersze porównania z innymi systemami powłokowymi stosowanymi w praktyce przemysłowej oraz bardziej szczegółowego omówienia niektórych aspektów modelowania impedancyjnego. Uwagi te nie wpływają jednak na ogólną, bardzo dobrą ocenę pracy.

Reasumując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana Hafiza Muhammada Shoaiba stanowi wartościowe i oryginalne opracowanie naukowe, wnoszące istotny wkład do rozwoju wiedzy w zakresie elektrochemicznego wytwarzania powłok ochronnych na bazie cynku. Autor wykazał się umiejętnością samodzielnego planowania i realizacji badań, właściwej analizy wyników oraz formułowania wniosków o znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym.

W mojej ocenie przedłożona rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w obowiązujących przepisach prawa. Wnoszę o dopuszczenie Pana Hafiza Muhammada Shoaiba do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Z poważaniem,

Piotr Zebiuski