



Prof. dr hab. Henryk Bala
Uniwersytet Jana Długosza
w Częstochowie,
Instytut Chemii
Al. Armii Krajowej 13/15,
42-200 Częstochowa
E-mail: h.bala@ujd.edu.pl

Częstochowa, 15.04.2026 r.

RECENZJA

Rozprawy Doktorskiej pana mgr inż. *Hafiz Muhammad Shoaib*

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

(Podstawa prawna: Uchwała 232/19/RDND05/2024-28 RDN Inż. Chemiczna z dn 18.02.2026 r. o wyznaczeniu na recenzenta i zawiadomienie Prorektorki ds. Badań i Innowacji Politechniki Wrocławskiej)

1. Informacje wstępne i formalne

Rozprawa Doktorska *mgra inż. Hafiz Muhammad Shoaib'a* z obszaru dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych, z dyscypliny naukowej *Inżynierii chemicznej* została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Dr hab. inż. Juliusza Winiarskiego, prof. uczelni (promotor) i Dr inż. Anny Mazur-Nowackiej (promotor pomocnicza). Praca napisana jest w jęz. angielskim, liczy 121 stron tekstu, zawiera streszczenia w jęz. polskim i angielskim, składa się z 5 rozdziałów, 30 rysunków i 11 tabel oraz zawiera spis cytowanej literatury (122 pozycje). Struktura tekstu rozprawy odbiega od krajowych standardów akademickich. Rozdział 1 formułuje „postawiony problem naukowy”, hipotezę badawczą i zakres badań. Hipoteza (p. 1.3) jest przedstawiona w sposób dość osobliwy, iż „przewiduje się” że powłoki typu Zn-Fe-Mo/W na podłożach stalowych będą znacznie efektywniejsze niż „regularne” powłoki cynkowe. Omówienie (dość powierzchowne) wspomnianego problemu badawczego wraz z przeglądem literaturowym stanowią Rozdział 2 (ok. 15% całości pracy), który pełni rolę „części teoretycznej”. Omówienie metodyki badań i charakterystyka badanych materiałów (Rozdział 3) zajmują podobną objętość – poziom szczegółowości tego omówienia trudno jest uznać za zadowalający. Największą część Rozprawy stanowi zestawienie wyników badań wraz z ich omówieniem (Rozdział 4). Również nietypowo obszerny jest rozdział poświęcony wnioskowi (wymieniane są one szczegółowo dla każdego rodzaju testów i badanych materiałów) – Rozdział 5. Ten ostatni rozdział kończy się dwoma krótkimi podrozdziałami podsumowującymi – dotyczą one „kluczowych odkryć dokonanych w Rozprawie” i planów Autora na przyszłe badania. O ile „kluczowe odkrycia” uważam za sformułowanie przesadne, o tyle wypunktowane „plany na przyszłość” brzmią rozsądnie – choć można by zadać pytanie, dlaczego część z nich nie została zrealizowana w ramach doktoratu.

Jak stwierdziłem na wstępie, tematyka podrozdziałów jest ułożona w sposób nietypowy w stosunku do krajowych rozpraw doktorskich, **brakuje jednoznacznego wskazania oryginalnego rozwiązania problemu naukowego**. Autor nie formułuje tez, które następnie miałby udowadniać. Nie widać też **wyraźnego rozgraniczenia** między tym, co zostało w danej problematyce dokonane przez Zespół, z którego wywodzi się Doktorant z tym, co stanowi wyodrębniony obszar jego doktoratu.

2. Konstrukcja podrozdziałów i narracja naukowa

Przegląd literaturowy został przeprowadzony w sposób niezwykle „oszczędny”: Autor nie wnika zbyt głęboko w treść cytowanych artykułów ani nie komentuje w sposób krytyczny wyników uzyskiwanych przez członków jego zespołu i przez innych badaczy. Opis uzyskiwanych wyników również cechuje się osobliwą, „mało naukową”, głównie opisową narracją, nie zawierając w całej rozprawie ani jednego równania matematycznego, ani choćby jednego równania reakcji chemicznej. Kandydat z niewiadomych powodów ewidentnie unika w tekście rozprawy zapisu ścisłego i wnikliwej narracji. Wiele jego uwag ma charakter gołosłowny, bez niezbędnych odniesień literaturowych. Ta nonszalancja opisu pozostawia nienajlepsze wrażenie, tym bardziej, że w wielu miejscach aż się prosi, by wspomagać się wyrażeniami matematycznymi

czy równaniami reakcji chemicznych (np. przydałyby się definicje podstawowych parametrów kinetycznych dotyczące charakterystyk polaryzacyjnych, czy impedancyjnych, propozycje zapisu reakcji kompleksowania, wyrażenia odpowiednich stałych trwałości K_s , charakterystyki równowag międzyjonowych w kąpielach galwanicznych, czy na granicy faz metal/roztwór itp.¹). Efekt jest taki, że w narracji kandydata dominują ogólniki, brakuje twórczej dyskusji, widoczna jest powierzchowność interpretacyjna, brak krytycznego zestawienia wyników własnych, z poprzednimi wynikami Zespołu a także innych autorów. Pisarstwo naukowe zdecydowanie nie jest mocną stroną Doktoranta. Z drugiej strony, w punkcie „Abbreviations” Autor podaje wyjaśnienia co oznaczają takie „skrót/symbole”, jak np. Zn, Fe, NaCl czy NH_4^+ . Na wydziale chemicznym wyższej uczelni, wręcz nie przystoi stosować tego typu komentarzy – brzmią one groteskowo.

Od autora rozprawy doktorskiej w naukach ścisłych lub technicznych zwyczajowo oczekuje się kilku kluczowych kwestii. Przede wszystkim, komentowanie i narracja naukowa powinny być wnikliwe i pogłębione, wskazywać na pełne rozumienie przez doktoranta badanych zjawisk fizykochemicznych, dowodzące jego dojrzałości badawczej i wniesienie oryginalnego wkładu do wiedzy w danej dziedzinie nauki. W Rozprawie brakuje jasno zdefiniowanego problemu naukowego (por. p. 1.2) a stawiane hipotezy brzmią gołosłownie i nie wiadomo, skąd się biorą (p.1.3). Stawiane przez Doktoranta „pytania badawcze” (p. 1.4) też nie pozwalają sobie wyobrazić, jakie cele stawia sobie Kandydat, ani na czym ma polegać jego „własna koncepcja elektroosadzania stopów wysokocynkowych” i czym się ona różni od koncepcji dotychczas stosowanych. Enigmatyczna jest wreszcie treść p. 1.5 („Scope of the study”).

Kandydat jest cudzoziemcem i, być może, nie do końca zapoznał się z obowiązującymi w Polsce aktami prawnymi i zwyczajami akademickimi dotyczącymi redagowania rozpraw naukowych. W takiej sytuacji jednak, w życzliwy sukurs powinny mu przyjść takie instytucje wewnętrzne jak Promotorzy (główny i pomocnicza), czy te działające w obrębie Szkoły Doktorskiej macierzystej uczelni. Kwestią umowną pozostaje zawsze, jakie są granice wsparcia, którego mógłby oczekiwać doktorant od swoich mentorów? Z formuły „acknowledgements” wynika, że wsparcie takie uzyskiwał, natomiast nie wiadomo, czy było ono wystarczające (i czy z niego korzystał).

3. Elektroosadzanie stopów wysokocynkowych – jako główny problem naukowy Rozprawy

Prace badawcze z zakresu elektroosadzania są prowadzone w Zespole, z którego wywodzi się Kandydat od ponad 20 lat, przy tym osadzanie na podłożach ze stali węglowych elektrolitycznych powłok wysokocynkowych (np. powłoki Zn-Fe-Mo) jest obiektem zainteresowania Zespołu od co najmniej kilkunastu lat. Kandydat podkreśla w swojej rozprawie, iż parametry elektroosadzania (np. stężenia kąpeli galwanicznej, jej pH, warunki mieszania konwekcyjnego, parametry prądowe, temperatura etc.) zostały przez Zespół już poznane i ustalone (poprzez żmudne eksperymentowanie) i uznane jako optymalne. Z tego powodu Kandydat nie próbuje sprawdzać, czy rzeczywiście są one „optymalne” i nie próbuje ich zmieniać. Można powtórzyć więc nieco zmodyfikowane pytanie: na ile elektroosadzanie stopów Zn-Fe-Mo/W jest nowością rozprawy? Czy zastosowanie wolframu w miejsce molibdenu ma być tą nowością? Testy mechaniczne, choć wykonane dość starannie, jedynie potwierdzają wcześniejsze ustalenia nt. poprawy właściwości wytrzymałościowych (w tym pochodzące również od Zespołu, z którego wywodzi się Kandydat) – nie stanowią więc nowości. Sposób wykonywania charakterystyk korozyjnych *zda się w całości* na oprogramowanie elektrochemicznej stacji pomiarowej, co w sposób istotny zawęży dociekania korozyjne. Obserwacje strukturalne są ciekawe, pozwalają wyrobić sobie pewne wyobrażenie na temat obecności faz międzymetalicznych Zn-Fe w obrębie powłok (niestety, nie udało się zidentyfikować faz zawierających Mo i W, mimo iż zawartości tych pierwiastków w powłokach były na poziomie kilku % mas.). Pamiętać należy, że reprezentatywność zdjęć struktur w dużym stopniu zależy od inwencji fotografującego, w tym od wnikliwości jego podejścia materiałoznawczego. W rozdz.1.2. Kandydat postuluje, iż (cytuję) „stopy Zn-Fe z dodatkami Mo i W poprawiają

¹ Brak należytego zdefiniowania pewnych wielkości fizycznych może prowadzić do nieporozumień lub wręcz – nadużyć pojęciowych. Przykładowo, w podpisie do rys.1 autor podaje informację: „ $\omega = 800 \text{ rpm}$ ” (ale w „Abbreviations” nie podaje wyjaśnienia co oznacza ω). Można by odnieść mylne wrażenie, że kandydat stosował zdefiniowane mieszanie (np. wirującą elektrodę dyskową, dla której transport reagentów definiujemy za pomocą prędkości kątowej dysku i powszechnie oznaczamy jako ω), jednak w Rozprawie stosował on mieszadło magnetyczne, dla którego strumień dyfuzyjny zależy od „geometrii” naczynia – stąd takie mieszanie nie jest zdefiniowane (i nie pozwala określić np. grubości warstwy dyfuzyjnej δ). Inną niezgodnością, często prowadzącą do nieporozumień w kinetyce elektrochemicznej jest stosowanie przez kandydata symboli β_a i β_c dla tzw. współczynników Tafela (Tafel slopes). Żeby uniknąć nieporozumień, korzystniej jest dla tych współczynników stosować symbole b_a i b_c , które są inaczej zdefiniowane (w konsekwencji, β_a jest odwrotnością b_a itd.)

odporność na korozję i odporność na zużycie mechaniczne, zatem niezbędne jest dalej badać proces elektroosadzania, by lepiej zrozumieć te zjawiska". Kandydat zauważa, iż współosadzanie Mo i W bywa komplikowane poprzez poboczne procesy galwaniczne (w tym wydzielanie H₂). Nie docenia jednak możliwości absorpcji wodoru przez stalowe podłoże, co przecież może powodować kruchość wodorową podłoża.

Pewne znaczenie merytoryczne mają badania opisane w podrozdziałach 4.4.1 i 4.4.2, choć tu też trudno dopatrzeć się oryginalności. Współwydzielanie katodowe Mo i W razem z Zn i Fe było postulowane już bowiem znacznie wcześniej przez innych autorów. Doktorant jednak zauważył, że wydzielanie Mo i W jest szczególnie „ułatwione” przy pewnych gęstościach prądu katodowego i efekt ten przypisuje działaniu jonów NH₄⁺ przy formowaniu kompleksów. Odnoszę wrażenie, że kwestię tę Autor uznaje jako swoje „nowe spojrzenie” na mechanizm elektroosadzania. Jego rozważania w tym zakresie są jednak jakościowe i niewystarczająco poparte dowodami. Należy bowiem pamiętać, że aminokompleksy są tworzone przez ligandy NH₃ (zawierające wolne pary elektronowe) a nie przez jony amonowe. W środowisku 0,2M siarczanu amonowego o pH = 5,7, jak łatwo obliczyć, stężenie ligandów NH₃ jest bardzo małe (ok. 10⁻⁴ mol/L), czyli o 3 rzędy wielkości mniejsze od stężeń wprowadzanych kationów. Wytworzenie kompleksów amoniakalnych Fe(II) czy Zn(II) wymagałoby więc znacznie wyższych wartości pH kąpeli galwanicznej. Mimo to, zdaniem recenzenta, nie należy odrzucać takiej możliwości – biorąc pod uwagę fakt, że w warstwie przyelektrodowej wydziela się wodór (Autor nie docenia roli tego procesu²), co musi prowadzić do lokalnych wzrostów pH przy powierzchni, jednak ilościowe potwierdzenie tej tezy wymagałoby zastosowania zdefiniowanego mieszania (np. RDE) i oddzielenia (np. spiekami szklanymi) przestrzeni katodowej od anodowej. Autor nie próbuje dociec, jaki jest molekularny mechanizm „współwydzielania” (normalnego i anomalnego) – tj. wbudowywania Mo i W w powłokę Zn-Fe i na czym może polegać stymulująca rola jonów amonowych w tym procesie. Czy jony MoO₄²⁻ najpierw się redukują do prostych kationów, po czym tworzą kationy amoniakalne i dopiero tego typu kompleksy rozładują się katodowo? Mimo, iż wolfram też należy do podgrupy chromowców, to jednak niewiele jest wzmianek literaturowych na temat trwałości prostych kationów wolframu w roztworach wodnych. A może wolfram tworzy trwałe kompleksy amoniakalne np. przy znacznie wyższych wartościach pH niż 5,7 (o czym do tej pory w literaturze nie było doniesień?) Tego rodzaju pytań Autor w ogóle sobie nie zadaje. W pracy doktorskiej z zakresu inżynierii chemicznej zaproponowanie prawdopodobnego mechanizmu redukcji katodowej dla przeprowadzenia elektroosadzania wydaje się wręcz obowiązkowe. W przeciwnym razie Autorowi pozostanie żmudne, czasochłonne eksperymentowanie i liczenie na przypadek. Osiągnięciem *na miarę dobrego doktoratu* byłoby np. opracowanie matematycznej zależności wskazującej, jakie parametry osadzania powinny być zastosowane (stężenia, warunki prądowe i konwekcyjne etc.), żeby na danym podłożu (stal węglowa, platyna, czysta miedź etc.) wytworzyć jednorodną, wysokocynkową warstwę metaliczną (zawierającą Mo/W), o zadanej grubości, twardości i składzie chemicznym. Owo opracowanie powinno przy tym bazować głównie na podejściu fizykochemicznym (termodynamika, kinetyka procesów elektrodowych, mechanochemia), zaś działanie empiryczne – sprowadzałoby się do weryfikacji modelu.

Badania polaryzacyjne

Lektura Rozprawy uwidacznia też szereg wątpliwości w zakresie wiarygodności potencjodynamicznych badań polaryzacyjnych, czyli kluczowych charakterystyk elektrochemicznych zarówno dla elektroosadzania jak i oceny kinetyki korozji powłok opracowywanych przez Kandydata. Odnieść można w niektórych miejscach wrażenie, że Kandydat utożsamia szybkość korozji powłoki z szybkością korozji chronionego podłoża stalowego. Jego podejście nie uwzględnia strony termodynamicznej oddziaływania wytwarzanych powłok z środowiskiem elektrolitu. Jego układ elektrochemiczny jest wielce skomplikowany, a złożoność składu i struktury powłoki (np. wysokocynkowej zawierającej Mo lub W³) w połączeniu z jej kontaktem z

³ Autor praktycznie nie wypowiada się na temat „szlachetności” termodynamicznej molibdenu i wolframu. Ile wynoszą potencjały standardowe tych metali i jakie jest ich miejsce w szeregu napięciowym? Z diagramów Pourbaix (Gauthier-Villars, 1963) wynika, że wolfram nie roztwarza się w kwasach mineralnych, nawet przy pH << 0, natomiast Mo w takich warunkach roztwarza się z wydzielaniem wodoru, przy czym potencjał standardowy układu Mo/Mo³⁺ jest równy -0,20V (vs SHE). Czy Kandydat dotarł do bardziej współczesnych ujęć termodynamicznych E – pH dla obu metali (w tym dla środowisk kompleksotwórczych?)

podłożem stalowym⁴ musi generować różnorodne zjawiska korozji lokalnej, które powinny być w rozprawie skrupulatnie rozpatrzone i usystematyzowane (ale, niestety, nie są!).

Autor rozpatruje proces elektroosadzania metali (Zn, Fe) i stopów (Zn-Fe-Mo/W) na platynie za pomocą woltamperometrii cyklicznej (rys.1 a – e), wg zmodyfikowanej przez siebie (dość arbitralnej) procedury (w p. 3.2.1 nie cytuje on żadnych odniesień, z czego należy wnioskować, że jest to w całości koncepcja własna Autora). Jest to szczególny przypadek zależności $i = f(E)$ dla układu quasi-odwracalnego dla pojedynczego cyklu, przeprowadzony wg. pewnej założonej procedury, bazującej na „wstępnych eksperymentach” i w warunkach intensywnego mieszania (OCP $\rightarrow -1,4V \rightarrow +0,1V \leftarrow$ powrót). Niestety, Autor pomija opis tych wstępnych ustaleń, przez co cała procedura zależności CV wygląda dość zagadkowo. Tego rodzaju zależności zwykle bywają mierzone przy ciągłym, liniowym skaningu potencjału (wygląda jednak na to, że Kandydat zadawał potencjał „schodkowo” – a jeśli nie – to co oznaczają znaki \blacktriangle \blacklozenge \blacksquare na krzywych CV?) i powinien być wyraźnie zaznaczony kierunek przesuwu potencjału (np. „ \rightarrow ” nad krzywą). Zależności $i = f(E)$ podające gęstości prądu w skali liniowej, nie pozwalają ocenić, jakie procesy zachodzą po przekroczeniu pików anodowych. Formalnie są to dwukierunkowe potencjodynamiczne krzywe polaryzacji przy przeciętnych szybkościach skaningu (5 mV/s) – czas zmierzenia pojedynczej krzywej polaryzacji wynosi 5 minut. Czy po przekroczeniu pików anodowych następuje tam pasywacja osadzonego stopu? A może pik anodowy obrazuje wyłącznie roztwarzanie osadzonego wcześniej stopu? Czy w zakresie katodowym Autor mierzy wyłącznie redukcję jonów metali, czy może też wydzielanie wodoru (a jeśli też – to w jakim procencie?). Jak wiadomo z kinetyki procesów elektrodowych, zależności prostoliniowe na krzywych polaryzacji są atrybutem „układu półlogarytmicznego”, tymczasem niemal wszystkie zależności związane z reakcją przejścia na rys. 1a – e wykazują prostoliniowość w układzie $E = f(i)$. Dlaczego na krzywych woltamperometrycznych nie obserwuje się prądów granicznych w zakresie katodowym? A może były by one widoczne, gdyby zastosować silniejszą polaryzację katodową w pierwszym etapie, np. przesunięcie OCP $\rightarrow -2,0 V$... itd. lub spowolnić mieszanie? Czy skład osadzanego na platynie stopu jest stały w czasie, czy zmienia się w miarę zadawania potencjału? Jakie byłyby nachylenia zależności katodowych, gdyby przedstawić je w „tafelowskim” układzie współrzędnych: $E = f(\log i)$? Ile wynoszą potencjały wydzielania poszczególnych metali na platynie? Czy autor próbował oceniać gęstości prądów wymiany układów M^{n+}/M na badanej elektrodzie „robotycznej”? Jak widać, pomiary CV wg własnego konceptu Kandydata wyzwalają lawinę dalszych pytań i trudno się zgodzić z jego poglądem, iż procedura ta „pozwoliła na uzyskanie istotnych informacji na temat zachowania oksydacyjno-redukcyjnego jonów metali obecnych w kąpielach galwanicznych”.

Na str. 20 (w środku) Autor pisze (trochę niezdarnie), że podczas elektroosadzania w sposób ciągły stosował mieszanie roztworu (800 rps, mieszadło magnetyczne), co /.../ redukowało akumulację warstwy dyfuzyjnej i by zapewnić warunki regulowanego przepływu masy. Proszę zatem Kandydata o jednoznaczna odpowiedź: czy katodowa redukcja jonów metali zachodziła podczas elektroosadzania w warunkach kontroli dyfuzyjnej czy aktywacyjnej? Wydaje się, że kontrola dyfuzyjna procesów katodowej redukcji jonów metali stwarza znacznie korzystniejsze warunki do uzyskiwania powtarzalnych, jednorodnych powłok wieloskładnikowych, aniżeli kontrola aktywacyjna.

Na podstawie przebiegów „woltamperometrycznych” przeprowadzonych przez Kandydata, bliższa analiza przebiegów jest mocno utrudniona również dlatego, że przebiegi na rysunkach 1a–e są nieczytelne (nakładają się na siebie). Kolorystyka linii (zwłaszcza czarnej i granatowej) znacząco zaciemnia obraz zjawisk. Dodatkowo, błędne przesunięcia *tic-markerów* na osiach, zarówno na osiach poziomych jak i pionowych uniemożliwiają jakąkolwiek dyskusję. Zdecydowanie oczekiwałbym od Kandydata, by na obronę przygotował Rys.1 w takiej rozdzielczości i kolorystyce, by umożliwić zainteresowanym dyskutantom porównywanie przebiegów.

Przechodząc do „korozyjnych” krzywych potencjodynamicznych wg opcji OCP ± 100 mV: Pierwszym, najważniejszym tu pytaniem jest dlaczego Kandydat nie wykonał pełnych krzywych polaryzacji (w szerokim zakresie potencjałów, np. $-1,5$ do $+1,0 V$ vs Ag/AgCl) a ograniczył swoje badania polaryzacyjne do mniej ambitnych testów w zakresie $E_{kor} \pm 100$ mV – patrz rys. 21 i 27)? Przejawienie większej pomysłowości w tym zakresie mogłoby dać odpowiedź na szereg wątpliwości co do kinetyki korozji ogólnej (czy zachodzi

⁴ Część elektroosadzeń Autor wykonywał prawdopodobnie na podłożu miedzianym (por. podpisy pod rys. 7 i 8). Jeśli tak w istocie było, to pojawia się kolejna ważna wątpliwość, gdyż nadpotencjały wydzielania Zn, Fe i Mo/W mogą w znaczącym stopniu zależeć (przynajmniej w początkowych fazach osadzania) od rodzaju podłoża.

pasywacja?), czy lokalnej (nukleacja wżerów / repasywacja) układu korozyjnego, w tym, być może, transpasywacji Mo / W.

Nie wiadomo, czy krzywe polaryzacji (Rys. 21 i 27) były powtarzane (i ilukrotnie?), w jaki sposób wybierano reprezentatywny przebieg danej krzywej polaryzacji, jakim błędem obarczone są wartości / parametry typu: E_{cor} , i_{cor} , R_p , b_a , b_c , etc. znajduwane z przebiegu tych krzywych. Brakuje elektrochemicznej „twórczej dyskusji” ze strony eksperymentatora, w tym pogłębionych stwierdzeń/rozważań interpretacyjnych, dotyczących charakterystyk polaryzacyjnych, które potwierdzałyby jego dojrzałość naukową w zakresie podstaw korozji elektrochemicznej. Nie wiadomo, jaką metodę stosował on przy ocenianiu wartości prądów korozyjnych (i_{cor}) z danych polaryzacyjnych (wg jakiej procedury określał nachylenia tafelowskie i które odcinki prostoliniowe na krzywych polaryzacji odpowiadają jakiemu procesowi elektrochemicznemu). Dlaczego jako medium korozyjne został wybrany nasycony argonem 0,5 M roztwór NaCl? Czy „metoda ekstrapolacji” narzucona przez *software* nie wypaczała wyników badań korozyjnych? W tym miejscu pojawia się ważne pytanie: czy rzeczywiście, stopy wysokocynkowe korodują w obojętnym roztworze NaCl w stanie aktywnym? (bo przecież tylko w takim przypadku usprawiedliwiona byłaby metoda ekstrapolacji tafelowskiej pokazana na rys. 21 i 27). Kandydat podczas obrony powinien spróbować odpowiedzieć na to pytanie (w oparciu o diagram Pourbaix dla czystego cynku przy pH = 7,0). Krzywe polaryzacji z rys. 21 i 27 wskazują na czysto aktywacyjną korozję Zn w wydzielaniem H_2 (ale czy istotnie w ten sposób zachowuje się warstwa cynkowa na stali w środowisku obojętnym?). Na „wycinkowych” krzywych polaryzacji (OCP \pm 100 mV) widoczne są też liczne wysokoprądowe odchylenia od prostoliniowości. Co jest ich przyczyną? Autor zdaje się ich nie zauważać, albo wręcz je ignoruje.

Autor praktycznie nie wnika w mechanizm zachodzących procesów elektrodowych a wartości istotnych parametrów elektrochemicznych „podaje mu” bezkrytycznie, „na gotowo” oprogramowanie stacji pomiarowej (co nie zachęca Autora do głębszych refleksji – zadowala go szybkość korozji, jednak mam wątpliwość, czy jest ona poprawnie określona). Zależności potencjału korozyjnego i oporu polaryzacji w czasie (Rys. 25 i 26, s. 89 - 92) wykazują duże rozrzuty, raz zmieniając się nieznacznie w czasie, innym razem skokowo malejąc od ok. 6,0 do 1,5 $k\Omega \cdot cm^2$ a innym razem wzrastając od 0,2 do 2,0 $k\Omega \cdot cm^2$ w ciągu 24 godzin, a autor nie komentuje dlaczego tak się dzieje, ani nie podaje przedziałów ufności dla poszczególnych punktów pomiarowych. Zaiste, trudno jest wyciągać wnioski, gdy wyniki są tak mało wiarygodne. Uważam, że zamieszczenie tego typu rysunków (np. s. 78!) w Rozprawie jest nieporozumieniem. Podobnie sprawa wygląda w zakresie części pomiarów impedancyjnych, choć tutaj Autor próbuje oceniać błędy względne (%-owe) a jego dyskusja jest bardziej twórcza. Parametry obliczane przez oprogramowanie stacji pomiarowej zależą w przypadku pomiarów impedancyjnych od wybranego obwodu zastępczego – Autor stosuje 2 lub 3 obwody zastępcze (Rys. 22 i 28). Swój wybór uzasadnia faktem powszechnego stosowania takiego typu obwodów do *modelowania elektrochemicznego zachowania powłok metalicznych*. Najważniejszym elementem obwodu zastępczego jest opór R_2 (opór przejścia), który Autor próbuje powiązać z gęstościami prądów elektroosadzania (np. stop Zn-Fe-W – Tab. 9), powiązanie to wskazuje na największe wartości R_2 dla dwu największych gęstości prądów elektroosadzania, co może wydawać się nieco zaskakujące. Skądinąd wiadomo, że odpowiednio rozbudowując obwód zastępczy poprawić można dopasowanie. Trywializując nieco, zaawansowane oprogramowanie dobrej elektrochemicznej stacji pomiarowej „samo wykonuje” obróbkę danych eksperymentalnych (wg. określonego algorytmu) i prezentuje wydruki parametrów kinetycznych / elementów wybranego obwodu zastępczego). Rola eksperymentatora powinna polegać na tym, by w sposób twórczy i krytyczny zinterpretować te wyniki. Dyskusja wyników impedancyjnych przedstawionych w tabelach 9–11 jest ze strony Autora w miarę staranna i pozwala skorelować w sposób jakościowy właściwości korozyjne powłok z parametrami ich wytwarzania.

4. Mocne strony Rozprawy

Bez wątpienia mocną stroną Rozprawy jest wszechstronne wykorzystywanie nowoczesnych metod badania powierzchni dla scharakteryzowania morfologii powierzchni zmodyfikowanych elektrod, ich własności wytrzymałościowych, topografii, składu fazowego (zastosowane metody XRD, EDS, SEM, STEM, FIB/SEM Cross sectioning, Stylus Profilometry, UV-vis (analiza elektrolitu) itp.). Kandydat z powodzeniem stosuje te

metody głównie dla scharakteryzowania elektroosadzanych warstw. Zwraca uwagę dobra estetyka mikroskopowych zdjęć morfologii powierzchni (stal/powłoka Zn-Fe-Mo/W). Ciekawe są badania EDXS elektroosadzania (udziału Fe i Mo/W w powłoce (Rys. 7 i 8), tyle że nie wiadomo za bardzo, dlaczego sekwencja udziału procentowego np. wolframu jest taka jak na wykresie 8b). Generalnie, Autor nie przedstawił wiarygodnych dowodów, iż uzyskiwane powłoki wykazują jednorodność składu chemicznego na przekrojach poprzecznych. Dlatego, mimo zastosowania przezeń całego wachlarza nowoczesnych metod analizy powierzchni, nie mam przekonania, czy na przekroju powłok nie zmieniał się ich skład, co w konsekwencji mogło prowadzić do obserwowanych rozrzutów mierzonych parametrów elektrochemicznych. Na Rys. 7 Autor zauważył ułatwione współosadzanie Mo (roztwory amonowe, 10-15 mA/cm²) i próbuje je tłumaczyć specyficznymi oddziaływaniami jonowymi (tłumaczenie zaczerpnięte z literatury). Zależności przedstawione na rys. 7 i 8 są ważnym plonem Rozprawy, niemniej, trzeba wiele odwagi, by na ich podstawie formułować jakieś ilościowe uogólnienia.

Ciekawym przykładem, jak przy użyciu nieskomplikowanej metody instrumentalnej (np. UV-vis), ale przy pogłębionej, twórczej analizie stosownych *krzywych absorpcji* można sformułować wiele cennych dla chemika wniosków co do ewolucji składu kąpeli elektrolitycznej podczas elektroosadzania (Spektra na str. 36 i 37 Rozprawy). Abstrahując od zastosowanego zakresu długości fali (420 – 1100 nm), który Autor nazywa zakresem UV-Vis (a chyba jest to zakres widzialny + IR?), widać, że absorpcja roztworu zwiększa się z czasem ekspozycji, co dla recenzenta jest nieoczekiwane, jako że w miarę elektroosadzania chyba ubywa jonów Mⁿ⁺ z roztworu? Na widmach z rys.2 widoczne jest jednak tylko jedno „rozmyte” maksimum (przy ok. 800 nm), którego obecność Autor zdaje się przypisywać jonom Mo i W, choć jego dyskusja na ten temat jest znowu jakościowa. Połączenie danych UV-vis ze składem chemicznym kąpeli i gęstością prądu osadzania i morfologią powłok prowadzi do dalszych ustaleń jakościowych, w tym co do składu uzyskiwanych powłok. Autor uzupełnia te informacje badaniami mikrotwardości, co czyni jego podejście w dużym stopniu komplementarnym i potwierdza, że współosadzanie wolframu z cynkiem i żelazem zapewnia powłoce korzystne właściwości mechaniczne. W kontekście analiz UV-vis, należy zauważyć, jak cennym przedsięwzięciem by była analiza zmian składu kąpeli galwanicznej w trakcie elektroosadzania (np. metodami AAS, ICP etc.). Niestety, tego typu analizy Autor planuje dopiero w „przyszłych badaniach”.

Interesujące są badania profilometryczne w funkcji gęstości prądu elektroosadzania a także zależności STEM, HAADF i SAED (Rys.11 – 14), choć opis tych wyników jest dość pobieżny. Tłumaczenia dotyczące współosadzania (Mo i W) są dla mnie niezbyt przekonujące, brakuje bowiem w tym przypadku rozważań ilościowych, uwzględniających powstawanie kompleksów, w tym równowag wynikających z trwałości kompleksów osadzanych metali przy danych wartościach pH. Autor w dyskusji używa sformułowań typu Fe-citrate, Mo-ammonia, etc, znowu bez równań reakcji chemicznych, pomijając możliwe struktury kompleksów, liczby koordynacyjne, czy wyrażen opisujących stany równowagi.

Osobnym pytaniem jest, czy Kandydat partycypował osobiście w przeprowadzanych analizach stanu powierzchni, tj. czy badania opisane w punktach 3.2.2 – 3.2.7. wykonywał własnym sumptem, czy ktoś mu w nich wydatnie pomagał? Pomoc specjalistów nie byłaby tu żadnym uchybieniem, jednak w takim przypadku należałoby oczekiwać od Kandydata stosownej wzmianki (np. imiennych podziękowań). Ich brak może sugerować, że Autor wszystkie analizy, oznaczenia i interpretacje strukturalne wykonywał osobiście (byłoby to bardzo chwalebne, choć nie wydaje mi się zbytnio prawdopodobne).

Metody elektrochemiczne – potencjodynamiczne przebiegi polaryzacyjne + zależności impedancyjne, wykorzystywane przez Kandydata do charakteryzowania przydatności elektroosadzanych powłok wysokocynkowych do **ochrony podłoża stalowego przed korozją** trudno mi jednak uznać za mocną stronę Rozprawy. Szczególnie dużo zastrzeżeń zgłosiłem w odniesieniu do samego procesu elektroosadzania jak i do oceny odporności korozyjnej powłok przy pomocy potencjodynamicznych krzywych polaryzacji. Ocena impedancyjna powłok robi dużo lepsze wrażenie, choć bazuje na modelowych obwodach zastępczych i wykorzystuje obliczone przez software parametry elektryczne tych obwodów. Dyskusję wyników impedancyjnych oceniam pozytywnie, choć w dużym stopniu ma ona charakter jakościowy.

6. Szczegółowe uwagi (o charakterze, być może, polemicznym):

Oprócz wymienionych wcześniej krytycznych uwag ogólnych, mam do Kandydata kilka pytań natury bardziej szczegółowej, przy tym większość z nich ma charakter polemiczny. Pytania te formułuję poniżej:

6a. Dlaczego do efektywnego wydzielania stopów typu Zn-Fe-Mo/W na podłożu stali węglowej niezbędne jest skrupulatne przestrzeganie dla kąpeli galwanicznej wartości $\text{pH} = 5,7$? Jakie jest fizykochemiczne wytłumaczenie akurat takiej wartości pH ? Czy pH kąpeli nie ulega zmianom w trakcie elektroosadzania?

6b. Krzywe polaryzacji stopów Zn-Fe-Mo/W w 0,5M NaCl, Ar (Rys. 21 i 27) dość znacząco różnią się od siebie, przy tym nie widać jednoznacznego wpływu gęstości prądów osadzania na ich przebieg. Prostoliniowe odcinki anodowe mają (wg mojego odczytu) nachylenia bliskie 0,06V/dek a katodowe – najczęściej ok. 0,12 V/dek. Jakie cząstkowe procesy elektrodowe odpowiadają tym nachyleniom?

6c. Czy stopy wysokocynkowe roztwarzają się aktywnie w wyniku korozji w 0,5M NaCl, Ar (co jest depolaryzátorem dla tego procesu korozyjnego?), czy może powłoki pasywiają się w tym środowisku? Czy poprawnym metodologicznie było nasycanie roztworu korozyjnego za pomocą Ar ?

6d. Przyjmując za Pourbaix, że metal M koroduje, jeżeli jony M^{2+} osiągną stężenia $\text{con. } 10^{-6}\text{M}$ można znaleźć, że potencjał równowagowy układu Zn^{2+}/Zn w warunkach korozji jest równy $[-0,76 + 0,059 \cdot (-6)] \text{ V} = -1,114 \text{ V} = -1,34 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). Oznacza to zarazem, że potencjały korozyjne (Zn w 0,5M NaCl, Ar) powinny leżeć dla cynku poniżej $-1,34 \text{ V}$. Dlaczego zatem na rys.21 i 27 potencjały korozyjne w środowisku NaCl są wyraźnie bardziej dodatnie ($-1,1$ do $-0,9 \text{ V}$)?

6e. Wg Autora, efektywność elektroosadzania wynosiła 25 – 40% (kąpiele amonowe) do 55 - 72% (kąpiel zawierająca siarczan sodu) – str.19. Autor nigdzie nie tłumaczy przyczyn tej ograniczonej efektywności elektrolizy. Czy ograniczona efektywność wynika z jednoczesnego katodowego wydzielania wodoru, czy może w rachubę wchodzi też inne czynniki?

Podsumowanie recenzji i ocena końcowa

W poszczególnych punktach swojej recenzji wskazałem zarówno słabe, jak i mocne strony Rozprawy pana mgra inż. Hafiz Muhammad Shoalb'a. Powtórzę, że zarówno struktura tekstu rozprawy jak i stosowana przez Autora narracja naukowa pozostawiają wiele do życzenia. Brakuje jednoznacznego wskazania oryginalności rozwiązania problemu naukowego. Nie wiadomo, co Autor uważa za swoje najważniejsze osiągnięcie. Spora część wykonanych testów ma charakter ekspertyz, a nie systematycznego studium naukowego. Wiele wskazuje, że obserwowane rozrzuty mierzonych parametrów powłok mogą wynikać z niejednorodności ich składu, wskutek błędów przy elektroosadzaniu. Jak podkreślałem wcześniej, pewnej liczby uchybień o charakterze niekoniecznie merytorycznym Kandydat mógłby uniknąć, jeśliby się bardziej zagłębił w krajowe zapisy ustawowe i być może, gdyby wnikliwiej przeanalizował wzorcowe rozprawy swoich starszych kolegów. Biorąc pod uwagę powyższe okoliczności, pozytywne rozprawy i zastrzeżenia wyrażone w poszczególnych częściach recenzji stwierdzam, że rozpatrywana rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawowe w stopniu dostatecznym. Część moich uwag krytycznych ma charakter fundamentalny, z tego powodu oczekuję od Kandydata skrupulatnego ustosunkowania się do tych zarzutów podczas obrony. Mój werdykt końcowy w dużej mierze uzależniam od rzeczowych wyjaśnień Kandydata na krytyczne uwagi zawarte w niniejszej recenzji. Tym samym, biorąc pod uwagę Art.190 ust.2 i art.183 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (DzU. z 2023 r. poz. 742) wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny „Inżynieria Chemiczna” Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie pana mgra Inż. Hafiza Muhammada Shoalb'a do publicznej obrony jego rozprawy.

Henryk Bala

