

dr hab. Ewa Rudnik, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Metali Nieżelaznych
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: erudnik@agh.edu.pl



Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Eryka Gralaka zatytułowanej
„Technologie chromianowania trójwartościowego stopów odlewniczych aluminium
z zastosowaniem związków fluorokompleksowych metali grup przejściowych”

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Eryka Gralaka zatytułowana „Technologie chromianowania trójwartościowego stopów odlewniczych aluminium z zastosowaniem związków fluorokompleksowych metali grup przejściowych” powstała pod kierunkiem dr hab. inż. Juliusza Lesława Winiarskiego, w Politechnice Wrocławskiej.

Zakres tematyczny pracy

Ograniczenia w stosowaniu rakotwórczych i mutagennych związków chromu(VI), jako skutek wprowadzenia dyrektyw Unii Europejskiej (regulacje: ELV, ROHS), spowodowały konieczność zastąpienia tradycyjnych technologii wytwarzania konwersyjnych powłok chromianowych zmodyfikowanymi lub alternatywnymi procesami. Praca doktorska Pana mgr inż. Eryka Gralaka wpisuje się w ten nurt tematyczny i dotyczy opracowania metody otrzymywania chromianowych powłok konwersyjnych o zmodyfikowanym składzie na elementach wykonanych z odlewniczych stopów aluminium EN AC47100 (Al231) i EN AC 46000 (Al226). Zaproponowany sposób eliminuje związki chromu(VI) z kąpeli do chromianowania, zastępując je roztworami na bazie siarczanu(VI) chromu(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ w obecności jonów metali grup przejściowych.

Prace realizowane w ramach doktoratu miały na celu otrzymanie warstw konwersyjnych o wysokich własnościach ochronnych, długotrwale zabezpieczających podłoże przed korozją. Oczekiwany efekt jest ściśle związany z uzyskaniem zwartych, równomiernych powłok na elementach o złożonym kształcie, z zachowaniem wysokiej przyczepności powłoki do podłoża. Aspekt ten jest niezwykle istotny biorąc pod uwagę niejednorodny skład materiału podłoża. Stopy odlewnicze aluminium zawierają domieszki, takie jak krzem, miedź, żelazo, magnez czy cynk, które mogą nie tylko reagować w różny sposób ze składnikami roztworu w trakcie wytwarzania powłoki konwersyjnej, ale także w odmienny sposób wpływać na przebieg reakcji prowadząc do lokalnych różnic w składzie wytworzonej warstwy. W czasie chemicznej obróbki powierzchni istotne jest zatem zminimalizowanie wpływu indywidualnych właściwości elektrochemicznych faz stopu (w tym oddziaływań w mikroogniwach wydzielenie-osnowa), a także zapewnienie jednakowego przebiegu reakcji na granicach ziaren i w miejscach wydzielen, co wymaga odpowiedniego doboru składu i pH elektrolitu, temperatury i czasu trwania procesu. Powstająca warstwa konwersyjna musi być chemicznie kompatybilna z

różnorodnymi składnikami metalurgicznymi obecnymi w mikrostrukturze stopów, skutecznie i równomiernie pokrywając powierzchnię materiału o różnym składzie chemicznym i topografii.

Recenzowana praca doktorska poświęcona jest zasadniczo określeniu optymalnych warunków otrzymywania powłok konwersyjnych metodą zanurzeniową z kąpeli na bazie soli chromu(III) i kwasu fluorowodorowego HF. Wybór optymalnego składu kąpeli został poprzedzony szeregiem testów z zastosowaniem substancji dodatkowych wprowadzonych do elektrolitu w postaci jonów kompleksowych cyrkonu ZrF_6^{2-} lub tytanu TiF_6^{2-} , oksoanionów wanadu $V_4O_{11}^{2-}$ czy jonów kobaltu Co^{2+} , w różnych stężeniach i kombinacjach. Doktorant wyznaczył sobie również cele pośrednie, wśród których należy wymienić określenie wpływu składu kąpeli chromianującej na wygląd, morfologię i skład powierzchni podłoża i powłok oraz porównanie odporności korozyjnej materiałów (w obojętnym roztworze chlorku sodu oraz w mgle solnej). Ważnym aspektem pracy było również przeprowadzenie pilotażowej próby technologicznej (wraz z etapami przygotowania podłoża, płukania międzyoperacyjnego i końcowego wraz z suszeniem) wytwarzania powłoki konwersyjnej na rzeczywistych elementach produkcyjnych (korpusy pomp odlanych ze stopu Al231) z zastosowaniem roztworu o zoptymalizowanym składzie i w warunkach pracy linii galwanicznej oraz analiza jakości powłoki i odporności korozyjnej elementów w niezależnych testach (w komorze solnej).

Biorąc pod uwagę obecne trendy w badaniach poświęconych otrzymywaniu powłok konwersyjnych eliminujących konieczność chromianowania w roztworach Cr(VI), jak też uwzględniając zapotrzebowanie na nowoczesne rozwiązania technologiczne, uważam że podjęcie tematyki rozprawy doktorskiej było jak najbardziej uzasadnione, a przygotowana przez Pana mgr inż. Eryka Gralaka praca jest istotną pozycją nie tylko z punktu widzenia inżynierii chemicznej powierzchni metali, ale także praktyki przemysłowej w zakresie galwanotechniki.

Analiza formalna i merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Eryka Gralaka ma układ klasyczny i składa się z kilku części. Praca zaczyna się od spisu treści, po którym podano wykaz stosowanych akronimów i oznaczeń oraz streszczenia pracy w języku polskim i angielskim wraz ze słowami kluczowymi. Treść merytoryczna pracy obejmuje: wstęp (Rozdz.1), hipotezę i cel pracy (Rozdz.2), opis metodyki i wyników badań wraz z dyskusją wyników (Rozdz.3), całość zakończono zestawieniem najważniejszych wniosków wynikających z pracy (Rozdz.4). Podano również wykaz literatury (Rozdz.5). Praca liczy łącznie 143 strony oraz 91 odnośników bibliograficznych.

W części pracy związanej z przeglądem literatury Doktorant przedstawia ogólne właściwości fizykochemiczne i mechaniczne glinu, analizuje teoretyczne aspekty odporności korozyjnej metalu oraz przedstawia ogólną charakterystykę i oznaczenia stopów odlewniczych i przeznaczanych do przeróbki plastycznej. Istotnym rozdziałem, z punktu widzenia tematyki pracy, jest szeroki opis metod obróbki powierzchni stopów aluminiowych, które stanowią etapy przygotowawcze przed nakładaniem warstw konwersyjnych (i innych). Autor omawia sposób realizacji i efekty polerowania, szlifowania, szczotkowania, obróbki strumieniowo-ściernej. W dalszej części przeglądu literatury, Autor przedstawił podstawowe chemiczne metody obróbki metali i stopów, ze szczególnym uwzględnieniem powierzchni aluminium. Przedstawił

przebieg procesów i ich sposób realizacji, wraz z opisem poszczególnych etapów technologicznych fosforanowania, chromianowania w roztworach zawierających związki chromu(VI) lub chromu(III), w tym preparatów rynkowych, oraz alternatywnych metod z wykorzystaniem roztworów bezchromowych opartych na związkach wanadu, cyrkonu, tytanu. Warto zaznaczyć, że treść przeglądu literatury dokonanego w oparciu o kilkadziesiąt publikacji naukowych wskazuje na dobrą znajomość zagadnienia przez Doktoranta, zwłaszcza z technicznego punktu widzenia i praktyki zawodowej. Pozwoliło to sprecyzować i postawić hipotezę badawczą oraz sformułować cele pracy doktorskiej, zarówno od strony naukowej, jak i wdrożeniowej.

W części pracy obejmującej opis metodyki doświadczalnej zostały sprecyzowane składy materiałów stanowiących podłoże do nakładania powłok konwersyjnych, opisano kolejne etapy przygotowania powierzchni oraz sprecyzowano skład testowanych elektrolitów (w sumie 17 kombinacji). Następny podrozdział poświęcono charakterystyce otrzymanych powłok, w tym metodom mikroskopowym, spektroskopowym, rentgenowskim oraz testom korozyjnym.

Cześć doświadczalna pracy poświęcona pomiarom laboratoryjnym i omówieniu wyników tych badań składa się z sześciu podrozdziałów, w których scharakteryzowano materiały podłoża (dwa stopy aluminium) pod względem ich składu elementarnego i fazowego, określono wpływ poszczególnych składów kąpeli na morfologię powierzchni stopów pokrytych powłokami, skład powłok, testy odporności korozyjnej oraz bardziej szczegółowe badania powłok wytworzonych na stopie Al231 w kąpielach o różnym stężeniu jonów cyrkonu (w postaci kompleksów fluorkowych). Ten ostatni z rozdziałów jest szczególnie interesujący, gdyż przedstawia dokładną charakterystykę powłok, wraz z analizą topografii i przekrojów poprzecznych. Na uwagę zasługuje zaobserwowanie interesującego zjawiska powstawania „pustych jam” w powłoce i zaproponowanie wyjaśnienia ich pochodzenia, jak też mechanizmu powstawania samej warstwy w oparciu o własne analizy XPS i doniesienia literaturowe. Ponadto, przeprowadzono badania korozyjne, prezentując zmiany rezystancji polaryzacji oraz potencjału korozyjnego w czasie. Ostatni rozdział związany z pracami eksperymentalnymi opisuje pilotażowe działania wdrożeniowe, czyli wytworzenie powłoki konwersyjnej na elementach ze stopu Al231 w kąpeli o wytypowanym, wg Autora optymalnym, składzie (tj. elektrolit zawierający jony chromu, cyrkonu, wanadu oraz kwas fluorowodorowy), z wykorzystaniem automatycznej linii technologicznej przemysłowej oraz z uwzględnieniem wszelkich operacji dodatkowych (przygotowanie powierzchni, płukanie międzyoperacyjne i końcowe, suszenie). Elementy z wytworzoną tak powłoką zostały poddane badaniom odporności korozyjnej w komorze solnej uzyskując pozytywny wynik.

Na koniec pracy, Doktorant sformułował szereg wniosków, podsumowując swoje osiągnięcia badawczo-wdrożeniowe.

Recenzowana praca doktorska, jak to zdarza się w obszernych opracowaniach pisemnych, nie jest pozbawiona pewnych usterek. Lektura pracy nasuwa szereg uwag, które zostały zamieszczone poniżej.

Uwagi dyskusyjne, istotne:

1. Str.1. – Tytuł pracy sugeruje „technologie” (liczba mnoga), tym czasem praca dotyczy optymalizacji jednej metody. Określenie „chromianowanie trójwartościowe” jest

zwrotem technicznym, żargonowym. W rozprawie doktorskiej należałoby stosować, w moim przekonaniu, nazewnictwo naukowe, nawet jeśli tytuł pracy byłby dłuższy.

2. Str.5 – Akronimy ELV i WEEE same w sobie nie oznaczają dyrektyw. Tłumaczenie VCC jako „wanadowa powłoka konwersyjna” nie wydaje się być poprawne (na co też wskazuje rozwinięcie akronimu w języku angielskim) – w założeniu powłoki konwersyjne nie zawierają metalu, ale jego związki nieorganiczne. Dosłowne tłumaczenie akronimu VZO jako „powłoka kompozytowa” nie wydaje się poprawna, ponieważ kompozyt z definicji jest materiałem, w którym wyraźnie widoczna jest granica fazowa między osnową a fazą umacniającą; w tym przypadku chodzi raczej o złożoną budowę warstwy konwersyjnej. Podobnie, bezpośrednie tłumaczenie oznaczeń TCCC i TCP na język polski „...na bazie Cr(III)” jest „drogą na skrót”, z naukowego i chemicznego punktu widzenia (należałoby użyć określenia, np. związków Cr(III), co zresztą Autor uczynił w dalszej części pracy)
3. Str. 8 i kolejne – Aluminium to ogólnie przyjęta nazwa techniczna glinu. Pisząc o właściwościach pierwiastka należy używać jego nazwy „glin”, gdyż pod taką figuruje w polskojęzycznej wersji układu okresowego pierwiastków i polskiej nomenklaturze chemicznej.
4. Tabele (np. str. 8, 11, 15 itd.) oraz rysunki i podpisy do rysunków (np. str. 47-49, 101, 104, 106, 119, 122 itp.) są często rozdzielone dwie strony, w czasie edycji tekstu należało zwrócić na to uwagę i odpowiednio rozmieścić tekst/zmniejszyć nieco wymiary rysunku, tak aby obraz i podpis były na tej samej stronie (stanowią całość).
5. Str.9. Nie istnieje „nasycona elektroda wodorowa”. Oznaczenie NEW – „normalna elektroda wodorowa” nie jest już obecnie stosowane i zostało zastąpione przez SEW, czyli „standardowa elektroda wodorowa”. „Rozpuszczanie” to proces fizyczny, w tym przypadku należy stosować określenie „roztwarzanie”. Równanie (1) nie jest poprawnie zbilansowane. Będąc zgodnie z obecnie obowiązującą wiedzą i nomenklaturą anion (nie kation – linia 3 od dołu) glinianowy AlO_2^- należałoby zastąpić formą kompleksową, np. $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ lub $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Podobnie, środowisko kwasowe, odczyn kwasowy, nie: „kwaśny”.
6. Str. 10, wers 7 od dołu – glin jest nieodporny na działanie kwasów nieutleniających, samo stwierdzenie „w środowiskach silnie kwasowych” nie jest ścisłe (patrz: działanie HNO_3 na Al). Wers 4 od dołu. Obszary stabilności wodorków metali w diagramach E-pH znajdują się poniżej obszarów termodynamicznej trwałości czystych metali. Wodorki metali, w tym glinu, nie stanowią warstw pasywnych.
7. Str.22 – W zapisie jonu H_2PO_4^- brakuje ładunku. Wers 6 od dołu – Autor stwierdza, że powłoka konwersyjna fosforanowa amorficzna zawiera „warstwę tlenkową żelaza” – z kontekstu nie wynika, co jest jej źródłem i czy tworzy się w każdym przypadku, niezależnie od metalu podłoża. W opisie fosforanowania zabrakło wyjaśnienia jakie jony kryją się pod oznaczeniem Me^{2+} oraz zaznaczenia, że proces fosforanowania może prowadzić do powstawania powłok konwersyjnych, jak i pseudokonwersyjnych - warto byłoby te informacje uzupełnić dla pełnego opisu, skoro ten temat został poruszony w pracy.
8. Str.25 – zgodnie z obowiązującą nomenklaturą chemiczną poprawna nazwa związku to dichromian(VI) (amonu, sodu, potasu...).

9. Str.26-27 – Dość zaskakujący wybór przykładu klasycznego chromianowania aluminium w odniesieniu do kolektora prądu w ogniwach Li-ion [42], zaś odporność korozyjną badano w organicznym roztworze niewodnym bis(trifluorometanosulfonylo)imidu litu, co nie ma w zasadzie związku z tematyką pracy. Z drugiej strony, w przytaczanym fragmencie odniesiono poprawę odporności korozyjnej materiału do pozycji [37], która nie ma żadnego powiązania z badaniami [42].
10. Str. 29 – Ponownie konieczność stosowania poprawne go nazewnictwa związków chemicznych: siarczan(VI) chromu(III), kwas siarkowy(VI), związki heksafluorocyrcjonu(IV) itd. Fluoroboran BF_4 – nie ma takiego związku chemicznego; są sole: fluoroborany (np. sodu, potasu, itd.), które zawierają aniony fluoroboranowe BF_4^- . Istnieje także związek fluorków boru BF_3 , ale nie o tę substancję tu chodzi.
11. Str.35 – Błędny zapis równania reakcji (14) i (15) – glin jest trójwartościowy, tworzy jony Al^{3+} i wodorotlenek $\text{Al}(\text{OH})_3$.
12. Str. 37 – Co oznacza symbol \pm w równaniu reakcji (20)? Nazwy tlenków tytanu i cyrcjonu należy uzupełnić o stopień utlenienia metalu, jeśli wiadomo o jaki chodzi.
13. Str. 44 i późn. – Czym kierował się Autor wybierając 0,05M NaCl (0,3% NaCl) jako środowisko korozyjne dla badań polaryzacyjnych. Jest to roztwór o dość nietypowym (niskim) stężeniu. Zwykle stosuje się roztwór 3,5%, tj. ok. 0,5M. Dla badań w komorze solnej wykorzystano natomiast roztwór 5%. Skąd taka różnica w doborze składów? W żadnym miejscu pracy nie jest sprecyzowany rodzaj korozji, którą badano.
14. Str.47-49 – Dyfraktogramy - brak jednostek przy osiach.
15. Str.45-52 – Autor dyskutuje skład pierwiastkowy i fazowy podłoża. Rentgenowska analiza fazowa nie pozwoliła na jednoznaczne określenie rodzajów występujących faz. Wyniki te uzupełniono o jakościowy *mapping* pierwiastków, który nadal nie jest rozstrzygający. Dlaczego nie zdecydowano się na analizy w mikroobszarach w celu sprecyzowania składu wydzieleni i różnych obszarów osnowy? Dlaczego nie wykonano *mappingu* dla ołowiu dla stopu Al231, skoro jego obecność została zidentyfikowana na dyfraktogramie? Czy analizy na „przekroju” (*mapping*) stopów są tożsame z analizą „powierzchni” (EDXS) – jeśli tak, podpisy rysunków 14-21 należałoby ujednoczyć.
16. Str. 53 – 3 wers od dołu – stężenie $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ w ilości 480 ppm nie jest tożsame ze stężeniem 480 ppm Cr(III), jak to podano w Tabeli 13.
17. Str. 56 – Czego dotyczą odwołania oznaczone gwiazdkami (pod Tabelą 14)?
18. Str.56-81 – Autor przedstawia mikrofotografie SEM powierzchni stopów bez i wytworzonymi powłokami konwersyjnymi, opisując je pod względem wizualnym, w sposób jakościowy. W dwóch przypadkach (Rys.26 i 31) Doktorant pokusił się o wykonanie analizy EDXS (stop Al226 z powłoką „Baza+400 ppm Zr” i „Baza + 400 ppm Ti”) – dlaczego akurat wytypowano tylko te dwie próbki? Nie określono z jakiego obszaru, czy z takiego samego, jak w przypadku samego stopu (Rys.15)? Może w obu przypadkach należało podać udziały ilościowe tego samego zestawu pierwiastków? Na ile skład pierwiastkowy powłoki odzwierciedla jej faktyczny skład, bez uwzględnienia sygnałów od podłoża? Autor dyskutuje dalej wyniki analizy ‘mappingowej’ podając wnioski, ale trudno cokolwiek zweryfikować ze względu na słabą jakość Rys.27 i 32.
19. Str.82-85 – Autor dyskutuje skład powłok oznaczonych metodą XPS (brak widm). Mimo obecności HF w każdej kąpiel, sygnał od fluoru zidentyfikowano tylko w jednej

- próbce w przypadku stopu Al226, ale już w trzech w przypadku stopu Al231. Czym wytłumaczyć brak/obecność fluoru w warstwach konwersyjnych? W dyskusji podnoszone są pewne przypuszczenia, zabrakło podania konkretów, propozycji mechanizmu powstawania powłok, aspektu czysto naukowego.
20. Str.85 – Polaryzacyjne badania korozyjne – w zasadzie wyników brak. Jeśli nie udało się wyznaczyć potencjału i gęstości prądu korozyjnego, może należało określić zakres pasywacji, potencjał korozji wżerowej lub transpasywacji. Można także było przeprowadzić test zanurzeniowy okresowo rejestrując potencjał korozyjny. Można sądzić, że w pracy doświadczalnej Doktorant dysponował więcej niż jedną próbką materiału, zatem co stało na przeszkodzie?
 21. Str.86-90 – Skoro „dążenie do jak najwyższej odporności na korozję nie było celem nadrzędnym” badań, to jaki był sens wytwarzania warstw konwersyjnych? Rys. 60 – jaka była odtwarzalność wyników w badaniach korozyjnych – polaryzacyjnych? W jaki sposób Autor wytłumaczy fakt, że próbka stopu wykazywała większą odporność korozyjną niż próbka z powłoką otrzymaną z kąpeli „Baza”? Przedstawione zostały krzywe polaryzacyjne z ogólnikową interpretacją. W celu łatwiejszego porównania wyników, na każdym zestawie krzywych (tj. dla danego typu dodatku) należałoby dołożyć krzywe zarejestrowane dla samego stopu.
 22. Str.90-98 – Przedstawiono fotografie próbek po teście korozyjnym w mgłę solnej, wyniki opisano jakościowo. W moim odczuciu, zabrakło elementów konkretnych, np. składu produktów korozji, jakie powstają w przypadku różnych powłok konwersyjnych.
 23. Str.105 – Autor stwierdza, że wzrost stężenia ZrF_6^{2-} w kąpeli nie przekłada się na grubość powłoki konwersyjnej, podając jako powód ograniczenia dyfuzyjne. Ale przecież szybkość dyfuzji jest wprost proporcjonalna do gradientu stężeń, czyli także proporcjonalna do stężenia jonów w roztworze. Czy Autor rozważał w tym punkcie ograniczenia związane z reaktywnością podłoża (stopu) (reakcja 19)?
 24. Str.106 – Autor proponuje wyjaśnienie mechanizmu powstawania zamkniętych porów w powłoce konwersyjnej twierdząc, że jest to spowodowane wydzielaniem się wodoru w obszarze katodowym podłoża. Oznacza to, że w innym obszarze (jakim) zachodzi proces anodowy. Jaki?
 25. Str.107 – Autor w sposób opisowy wyjaśnia mechanizm narastania warstwy konwersyjnej w kąpeli zawierającej jony Cr^{3+} , ZrF_6^{2-} w obecności HF. Postuluje w nim preferencyjne wytwarzanie się warstewki w obszarach katodowych podłoża, od których powłoka rozrasta się pokrywając kolejne obszary. Jak to się ma do zaobserwowanego preferencyjnego wydzielania wodoru w miejscach katodowych? Jest to przecież reakcja przeszkadzająca formowaniu się powłoki (zaobserwowano ‘jamki’).
 26. Str.120 – Moim zdaniem, warto byłoby poszerzyć dyskusję wyników polaryzacyjnych w roztworze korozyjnym o głębszy wgląd w zakres pasywacji (gałąź anodowa).
 27. Str.126 – Prace pilotażowe wdrożeniowe przeprowadzono w kąpeli o składzie „480 ppm Cr(III) + 600 ppm Zr + 100 ppm HF + 10 ppm V”. Dlaczego wybrano taki skład kąpeli, podczas gdy szczegółowo w badaniach laboratoryjnych zostały scharakteryzowane powłoki konwersyjne wytwarzane w kąpielach o składzie bez jonów wanadu? Proszę podać uzasadnienie tego wyboru.
 28. Str.132 – Co może być przyczyną mętnienia kąpeli?

29. Nie bez znaczenia jest również fakt, że opracowana technologia musi być bezpieczna i zgodna z regulacjami środowiskowymi. Jak ma się do tego stosowanie toksycznego kwasu fluorowodorowego i w związku z tym utylizacja/regeneracja elektrolitu?
30. W rozprawie naukowej napisanej w języku polskim rekomenduje się używanie poprawnych terminów i oznaczeń w języku polskim, angielskim (screening, contamination carbon, as-received, test NSST, mieszanie oznaczeń raz w j. polskim (np. E_{kor}) z j. angielskim (np. E_{oc}) itp.) i język żargonowy, techniczny (np. fosforanowanie żelazowe, pasywacja w odniesieniu do chromianowania, stężenie tytanu (w kąpeli), fluor dyfunduje, itp.) nie są wskazane.

Uwagi drobne:

1. Tekst – drobne błędy edytorskie, literówki. Wskazane jest zachowanie jednakowego stylu zapisu jednostek, np. mol·dm⁻³ lub M oraz stosowania tych samych jednostek, tj. ppm albo g·dm⁻³.
2. Str. 5 – Wywodzące się z języka angielskiego akronimy SEM, EDXS, czy ICP-OES, oprócz tłumaczenia w języku polskim, można było uzupełnić o rozwinięcie w języku angielskim (podobnie jak w pozostałych oznaczeniach) w celu zachowania jednolitego układu.
3. W spisie treści nie uwzględniono streszczeń pracy w języku polskim i angielskim, które zamieszczono na kolejnych stronach (6 i 7).
4. Str.9, 10 wers od dołu – HOH? H₂O? A może raczej chodziło o KOH?
5. Str.13 – Stowarzyszenie Aluminium – ang. *The Aluminum Association system*.
6. Str.16 – Zamiast „roztwór” polski, poprawniej „zawiesina” polska (w objętości roztworu rozmieszczone są cząstki stałe; układ heterogeniczny).
7. Str. 23, wers 5 od dołu – „fosforanowanie żelazowe i cynkowe” – zwrot techniczny. W procesie fosforanowania wykorzystuje nie tylko diwodorofosforany(V) żelaza i cynku, ale też manganu. Tu należałoby także podkreślić różnice między fosforanowaniem pseudokonwersyjnym a konwersyjnym (w którym stosuje się wodorofosforany(V) i pirofosforany sodu czy potasu).
8. Str.24 – wers 19 – niezbyt jasne: „... ale nie zawsze wytworzone powłoki charakteryzują się wyraźnym wzrostem potencjału tych metali” – o jakie metale tu chodzi?
9. Str.27 – dość niefortunne określenie: „pęknięcia” „pełnią funkcję transportu masy” (raczej: ułatwiają transport masy, gdyż funkcję transportu masy spełnia np. dyfuzja czy konwekcja).
10. Str.33 – Nietrafne sformułowanie: w wersji 7 od dołu: „spełniający wymagania ELV...” – powinno być wprowadzone słowo ‘dyrektyw’ ELV.... Odnośnik [73] w tytule Tabeli 10 wydaje się być błędny.
11. Str.35 – Podpis rys. 10 – „mechanizm” to chyba niezbyt trafione określenie, patrząc na schemat.
12. Str. 36, wers 7 – Skoro wszystkie składniki wymieniono zapisując ich wzory sumaryczne, można było ten sam styl zastosować do czteroboranu sodu NaBF₄.
13. Str.51, 53,61, 62, 66,67 – *Mapping* – rozkład pierwiastków jest słabo widoczny.
14. Str.48 i 49 – Trudno zorientować się w oznaczeniach wzorców u dołu dyfraktogramów. Może należało dodać odpowiednie oznaczenia faz na marginesie?

15. Str.56-81 – Co to są ‘sferoidalne nagromadzenia’? Co kryje się pod określeniem „powłoka wykazuje sferoidalną budowę”?
16. Str.83, 85 – Sformułowania „formy utlenione” i „utlenione związki” cyrkonu lub tytanu są niezbyt trafne; może lepiej: „formy tlenkowe” (?). W chemii termin „utlenianie” dotyczy nie tylko reakcji pierwiastka z tlenem, ale także związane jest z reakcją, w której zachodzi zmiana (wzrost) stopnia utlenienia pierwiastka.

Wnioski końcowe

Praca doktorska Pana mgr inż. Eryka Gralaka dotyczy ciekawych i istotnych zagadnień z pogranicza inżynierii materiałowej, inżynierii chemicznej i galwanotechniki, ukierunkowanej w szczególności na otrzymywanie zmodyfikowanych chromianowych warstw konwersyjnych dla celów ochrony antykorozyjnej stopów odlewniczych aluminium. W trakcie planowania badań do pracy doktorskiej i dalszego prowadzenia prac eksperymentalnych, Doktorant wykazał się znajomością doniesień literaturowych, jak też umiejętnościami praktycznego (technicznego) podejścia do realizowanego zagadnienia, przeprowadził odpowiednie badania naukowe z zastosowaniem specjalistycznej aparatury, zinterpretował i przedyskutował wyniki pomiarów oraz zaprezentował wyniki testów wytwarzania powłok z zastosowaniem linii technologicznej wraz z kontrolą jakości produktów końcowych. Część rezultatów zawartych w pracy doktorskiej została opublikowana w czasopiśmie naukowym (odnośnik [81]).

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) z uwzględnieniem, że postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego toczy się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Eryka Gralaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 9 grudnia 2024


.....