

**Recenzja**  
**pracy doktorskiej Pana mgra inż. Eryka Gralaka**  
**pt.**

***Technologie chromianowania trójwartościowego stopów odlewniczych aluminium z zastosowaniem związków fluorokompleksowych metali grup przejściowych***

**Podstawa prawna wykonania recenzji**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej prof. dr hab. inż. Izabeli Michalak z dnia 25.09.2024 (pismo nr RDND05/10/2024-2028).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Eryka Gralaka pt. „*Technologie chromianowania trójwartościowego stopów odlewniczych aluminium z zastosowaniem związków fluorokompleksowych metali grup przejściowych*” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej oraz w firmie Heiche Polska Sp. z o.o. w formule doktoratu wdrożeniowego. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Juliusz Winiarski, prof. PWR.

Oceniana praca została napisana w klasycznym układzie zawierającym wstęp, hipotezę i cel naukowy, część doświadczalną, wyniki badań i ich dyskusję oraz wnioski, a także informację o potencjale wdrożeniowym opracowywanej technologii. Doktorant skupił się na zagadnieniach związanych z obróbką chemiczną powierzchni odlewów aluminiowych, a konkretnie procesem pasywacji. Zaproponował On nowe rozwiązania mające poprawić pracę i eksploatację kąpielii do pasywacji opartych o związki chromu trójwartościowego. Pracę zdecydowanie można zaklasyfikować do interdyscyplinarnych, gdyż łączy ona w sobie inżynierię chemiczną (dobór warunków procesu pasywacji, próby na elementach rzeczywistych w zwiększonej skali) i inżynierię materiałową (zaawansowana charakterystyka powierzchni stali i badania korozyjne).

Przedmiotem badań Doktoranta jest proces pasywacji odlewów wykonanych ze stopów aluminium. Aluminium i jego stopy są obecnie jednymi z ważniejszych materiałów konstrukcyjnych, stosowanych praktycznie we wszystkich gałęziach gospodarki. Materiał ten, dzięki zdolności do samoistnego pokrywania się pasywną warstwą tlenkową, jest odporny na korozję. Jednak należy pamiętać, że glin jest metalem, którego potencjał standardowy wynosi  $-1,67$  V, co oznacza, że jest on bardzo aktywny. Ponadto wykazuje właściwości amfoteryczne, reagując zarówno z kwasami, jak i zasadami. Samoistnie wytworzona warstewka tlenkowa, pomimo poprawy właściwości antykorozyjnych aluminium nie gwarantuje ochrony

długoterminowej. Może ona łatwo ulegać uszkodzeniom mechanicznym, a także reagować ze składnikami otoczenia. Aby zwiększyć odporność aluminium na korozję konieczne jest zastosowanie odpowiedniego rodzaju obróbki powierzchni. Obecnie standardem jest wytwarzanie na nim warstw konwersyjnych na drodze utleniania elektrochemicznego (anodowanie) lub klasycznej reakcji chemicznej. W przypadku klasycznej reakcji chemicznej mówimy o kontrolowanym procesie korozji z wytworzeniem powłok fosforanowych lub chromianowych. Proces chromianowania tradycyjnie oparty był o związki chromu sześciowartościowego, jednakże ze względu na regulacje prawne i kancerogenność  $\text{Cr}^{6+}$  jest on eliminowany z większości zastosowań. Ponieważ warstwy chromianowe wykazywały najkorzystniejsze właściwości opracowano kąpiele do pasywacji na bazie  $\text{Cr}^{3+}$ . Jednakże ich przewodzenie, a także jakość uzyskiwanych powłok nie jest zadowalająca. W tym przypadku istnieje wiele możliwości poprawy parametrów procesowych, do których zalicza się zastosowanie różnego rodzaju dodatków, na czym skupił się Doktorant.

Jak wspominałem wcześniej praca została napisana w układzie klasycznym. Doktorant rozpoczyna ją od wstępu, w którym opisuje obiekt badań, a więc aluminium i jego stopy. Skupia się na właściwościach mechanicznych, a przede wszystkim odporności na korozję. Podaje klasyfikację stopów aluminium, a także ich zastosowanie. W kolejnym kroku opisuje metody obróbki powierzchni aluminium, dzieląc je na mechaniczne i chemiczne, gdzie wśród chemicznych poświęca uwagę fosforanowaniu, chromianowaniu i w końcu powłokach konwersyjnych na bazie  $\text{Cr}^{3+}$ . Sposób przygotowania wstępu wyraźnie wskazuje, że Doktorant ma doświadczenie technologiczne, a sama rozprawa nastawiona na praktykę. We wstępie pojawiają się konkretne rozwiązania praktyczne oraz opis poszczególnych etapów procesów. Najwięcej uwagi zostało poświęcone powłokom otrzymywanym z kąpeli na bazie  $\text{Cr}^{3+}$ . W tym przypadku Doktorant opisał dostępne w literaturze rozwiązania, a także ich ograniczenia. Skupił się także na mechanizmie wytwarzania w/w powłok konwersyjnych. Jedyną rzeczą, której zabrakło w tym miejscu to wskazania problemu, który powinien być rozwiązany w ramach realizacji rozprawy doktorskiej, a więc jednej lub dwóch sentencji podsumowujących wstęp. Następnie Doktorant stawia hipotezę badawczą mówiącą, że wprowadzenie do kąpeli związków fluorokompleksowych cyrkonu lub tytanu w odpowiednim stężeniu oraz innych składników dodatkowych spowoduje zwiększenie odporności na korozję odlewniczych stopów aluminium. Jednocześnie formułuje cel naukowy i wdrożeniowy doktoratu. Tutaj cele zostały trochę pomieszczone z zakresem doktoratu i działaniami badawczymi. Działania badawcze służą realizacji celu, jego osiągnięcia. W kolejnym kroku opisuje metodykę badawczą, gdzie po kolei opisuje sposób wytwarzania powłok konwersyjnych, a także ich charakterystykę. Proces otrzymywania powłok jest opisany w sposób „technologiczny”. Badania obejmowały określenie wpływu dodatków do kąpeli bazowej na morfologię, jakość, skład chemiczny, czy też odporność

na korozję modyfikowanego aluminium. Jako dodatki zastosowane zostały związki Zr, Ti, Co i V. Ponadto zmieniano stężenie kwasu fluorowodorowego. Co ważne powłoki wytwarzano na gotowych elementach, w skali technicznej, i takie poddawano badaniom odporności na korozję w komorze solnej. Następnie Doktorant przedstawia i dyskutuje uzyskane wyniki badań. W mojej ocenie wyniki są przedstawione w sposób uporządkowany i logiczny, a wyciągane wnioski prawidłowe. Przede wszystkim Doktorant nie unika przedstawiania wyników, które można uznać za mało satysfakcjonujące, lub też problematyczne. Udowadnia powodzenie prób technologicznych i uzyskanie zamierzonego efektu w postaci detali z powłokami o dobrej jakości, spełniających normy motoryzacyjne. Jednocześnie wskazuje na problemy technologiczne związane z pracą kąpielii, jak jej mętnienie.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest bardzo ciekawym opracowaniem naukowo-technicznym. Doktorant jest specjalistą w modyfikacji powierzchni stopów aluminium i w tym kierunku prowadził badania, nad optymalizacją procesu. Wyraźnie widać Jego doświadczenie technologiczne, co jest istotne dla doktoratów typu wdrożeniowego. Ponadto opanował szereg technik badawczych i analitycznych, począwszy od wytwarzania powłok konwersyjnych i ich charakterystyki fizykochemicznej, aż po korozyjne testy elektrochemiczne i w komorze solnej. Realizacja założonego i do tego obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktoranta. Rozprawa została napisana w przystępny sposób, a jej szata edytorska jest przejrzysta. Owszem, zdarzyło się kilka potknięć, ale to raczej wynika z faktu, iż Doktorant jest związany z pracą w przemyśle, a nie na uczelni.

Jak w każdej rozprawie doktorskiej i w tej znalazły się pewne niejasności i niedomówienia, które Doktorant powinien wyjaśnić. Nadmieniam, że recenzja powinna mieć też charakter dydaktyczny, więc pozwalam sobie w pewnych miejscach na szersze uwagi.

1. Str. 5 – w wykazie akronimów brakuje nazw angielskich (SEM, EDXS)
2. Str. 6 – czy pH jest parametrem fizycznym kąpielii?
3. Str. 7 – w mojej ocenie powinno się rozróżnić glin od aluminium. Zdaję sobie sprawę, że w środowisku akademickim trwa dyskusja, która nazwa jest bardziej prawidłowa, natomiast chemicy jednak preferują glin
4. Str. 7 – własności, czy właściwości? Czy Al ma gęstość  $2,7 \text{ kg/m}^3$ , czy raczej  $\text{g/cm}^3$ , jak podano w tabeli 1
5. Str. 9 – ta uwaga dotyczy w zasadzie całej pracy, ponieważ znajdują się w niej mało precyzyjne sformułowania, których należy unikać. Tutaj podaję przykład: „W środowisku zawierającym tlen zawarty w powietrzu...”, „Warstwa pasywna wytworzonego tlenku...”
6. Str. 9 – w zdaniu „Warstwa pasywana...” Doktorant pisze, że jest ona odporna na działanie wody, natomiast w kolejnym, że nie jest odporna na działanie HOH. Zdaję sobie sprawę, że jest to literówka, jednak ważna, zmieniająca postać rzeczy

7. Str. 9 – aluminium nie rozpuszcza się, lecz roztwarza. Czy reakcja 2 jest równowagową?
  8. Str. 9 – czy  $\text{AlO}_2^-$  jest faktycznie kationem?
  9. Str. 10 – czy „faza glinowa” jest prawidłową nazwą?
  10. Str. 22 – czy reakcja 5 jest faktycznie równowagową?
  11. Str. 24 – proszę uściślić zdanie „Proces chromianowania...”
  12. Str. 26 – Proces może być opisany w pracy, natomiast sama praca nie jest procesem
  13. Str. 26 – czy słowo smugi nie lepiej zastąpić słowem rowek, lub pozostałość po szlifowaniu?
  14. Str. 27 – proszę o rozwinięcie myśli ujętej w zdaniu „Ponadto, istniejące wcześniej...”
  15. Str. 29 –  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  nie jest tlenkiem
  16. Str. 33 – j.w.
  17. Str. 35 – rys 10 przedstawia raczej wizualizację, a nie mechanizm
  18. Str. 35 – reakcje 14 i 15 – glin jest zawsze trójwartościowy (w związkach)
  19. Str. 46 i kolejne – tutaj zwracam uwagę na prezentację wyników na rysunkach. Są one nie najlepszej jakości i graficznie można było nad nimi popracować, w szczególności dotyczy to widm XRD
  20. Str. 50 – mapping EDXS nie służy określaniu mikrostruktury
  21. Str. 60 – czy obszar ma objętość?
  22. Str. 61- może jest to kwestia jakości wydruku, lecz na niektórych mappingach niewiele widać
  23. Str. 86 – Krzywe polaryzacyjne są zrzutami z ekranu, lub wygenerowane w programie. Tutaj też można było popracować nad ich jakością
  24. Str. 101 – co oznacza ilościowa charakterystyka powierzchni?
- Drobnych błędów nie wykazuję, gdyż nie mają one najmniejszego wpływu na jakość pracy.

### Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań eksperymentalnych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu technicznego. Doktoranta wykazała się znajomością licznych technik badawczych, a co najważniejsze umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i wdrożeniowej, co jest często bardzo trudne. Moja ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna, a przedstawione uwagi są natury dyskusyjnej. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra inż. Eryka Gralaka spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w stosownej ustawie. Wniosuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o nadanie stopnia naukowego doktora Panu Erykowi Gralakowi.

Wojciech Simka