

Radom, dnia 12.09.2023 r.

Dr hab. inż. Remigiusz Michalczewski
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Technologii Eksploatacji
ul. K. Pułaskiego 6/10; 26-600 Radom

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Żabińskiej

Tytuł rozprawy:

**„Wpływ wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości eksploatacyjne
powłok epoksydowych”**

Recenzja rozprawy doktorskiej została przygotowana zgodnie z uchwałą Nr 000 8/2/2023 Senatu Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu z dnia 29 czerwca 2023 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Żabińskiej. Promotorem niniejszej rozprawy jest prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska.

1. Charakterystyka ogólna

Przedstawiona do oceny rozprawa liczy 148 stron i składa się z 11 rozdziałów, podzielonych na zwarte tematycznie podrozdziały. Zacytowano 141 pozycji bibliograficznych.

2. Ocena podjętego tematu

Tematyka pracy jest aktualna i naukowo uzasadniona. W pracy opisano aktualny problem badawczy, dotyczący wpływu wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości

eksploatacyjne polimerowych powłok lakierniczych, powszechnie stosowanych do ochrony powierzchni elementów przed negatywnym oddziaływaniem agresywnego środowiska, głównie w pojazdach samochodowych. Podjęty temat wpisuje się w obecne trendy badań w obszarze zapewnienia skutecznej ochrony przed korozją, a także dotyczące wpływu wodnych roztworów chlorku sodu na degradację właściwości powłok epoksydowych.

3. Tytuł pracy

Tytuł rozprawy: „Wpływ wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych” w pełni oddaje jej zawartość.

4. Cel i zakres pracy

Na podstawie przeglądu literatury oraz wyników prac wstępnych Autorka sformułowała cel główny pracy oraz cele cząstkowe.

Celem głównym pracy było wykonanie badań oraz ocena wpływu wodnego roztworu chlorku sodu (solanki) na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych. Cel pracy został sformułowany prawidłowo, zrozumiale i precyzyjnie. Ma on nie tylko walory poznawcza, ale także duże znaczenie praktyczne, gdyż jest ściśle związany z aktualnymi wyzwaniami w przemyśle motoryzacyjnym, do których należy m.in. zapewnienie ekonomicznej, a zarazem skutecznej ochrony przed korozją komponentów pojazdów.

Przedstawione cele cząstkowe dotyczą zakresu poszczególnych etapów prac. Są nimi: (1) „Opracowanie studium literaturowego na temat rodzajów destrukcji i degradacji powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych”, (2) „Wybór materiałów powłokowych i metody nanoszenia powłok epoksydowych, a także sposobu ich starzenia solanką”, (3) „Dobór metod normowych i niekonwencjonalnych badań powłok epoksydowych”, (4) „Wykonanie i ocena wyników normowych badań właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych starzonych solanką”, (5) „Wykonanie i ocena wyników niekonwencjonalnych badań powłok epoksydowych starzonych solanką”, (6) „Przeprowadzenie badań i ocena wpływu starzenia solanką na zwilżalność powierzchni oraz nasiąkliwość i masę powłok epoksydowych”, (7) „Przeprowadzenie badań adhezji do

stalowego podłoża powłok epoksydowych starzonych solanką i ocena ich wyników”, (8) „Przeprowadzenie badań odporności na zużycie mechaniczne powłok epoksydowych starzonych solanką i ocena ich wyników” i (9) „Ocena wpływu solanki na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych”.

Dla osiągnięcia celu pracy Autorka zaproponowała bogaty plan prac teoretycznych i badań eksperymentalnych. Studium literaturowe dotyczyło analizy rodzajów destrukcji i degradacji powłok epoksydowych pod wpływem czynników środowiskowych, wyboru materiałów powłokowych oraz metod badania ich właściwości. Zaplanowane badania eksperymentalne obejmowały wykonanie normowych i niekonwencjonalnych badań właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych starzonych solanką, w tym ocenę wpływu starzenia solanką na: zwilżalność powierzchni, nasiąkliwość, masę powłok epoksydowych, adhezję do podłoża stalowego i odporność na zużycie mechaniczne.

Zakres pracy został zaplanowany prawidłowo, gdyż jego pełna realizacja gwarantuje, że podjęty w rozprawie temat wpływu wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych zostanie rozwiązany kompleksowo.

5. Układ pracy, redakcja, interpretacja wyników

Praca ma przejrzysty, klasyczny układ. Składa się z wprowadzenia, jedenastu rozdziałów, streszczeń w języku polskim i angielskim, spisu tabel i rysunków, wykazu oznaczeń i załączników.

We wprowadzeniu Doktorantka przedstawia aktualny stan wiedzy na temat: strat ekonomicznych wywołanych korozją, stosowanych w technice metod przeciwdziałania korozji, środowiskowych i eksploatacyjnych czynników destrukcyjnych, korzyści ze stosowania powłok epoksydowych oraz podjętego w rozprawie problemu wpływu wodnego roztworu chlorku sodu (tzw. solanki) na destrukcję i degradację powłok epoksydowych.

W rozdziale pierwszym został przedstawiony cel główny oraz cele cząstkowe (szczegółowe), jak również zakres pracy.

W rozdziale drugim Doktorantka dokonała analizy doniesień literaturowych odnośnie rodzajów destrukcji i degradacji powłok polimerowych pod wpływem czynników

eksploatacyjnych. Słusznie zauważa, że o właściwościach barierowych powłok epoksydowych decyduje ich szczelność, związana z porowatością oraz z trwałością połączeń adhezyjnych powłoki z podłożem. Przyczyną utraty szczelności jest starzenie się powłoki pod wpływem czynników środowiskowych, w tym: promieniowania UV, obciążeń mechanicznych, mikroorganizmów oraz mediów agresywnych (roztworów kwasów i soli). By zmniejszyć podatność na starzenie się powłok producenci wprowadzają do receptur modyfikatory. Do najnowszych trendów należy stosowanie nanocząstek np. grafenu. Przebieg procesu destrukcji powłok zależy nie tylko od składu chemicznego i budowy powłoki, lecz także od środowiska eksploatacji i rodzaju podłoża. Dotychczas nie zostały opracowane metody prognozowania trwałości eksploatacyjnej powłok, co było bodźcem dla Doktorantki, by rozszerzyć program badawczy o metody wykraczające poza powszechnie stosowane metody normatywne.

W rozdziale trzecim Autorka przedstawiła zastosowane w pracy materiały i metody badań. Do wytworzenia powłok epoksydowych stosowano elektrostatyczne nanoszenie farby proszkowej, celem uzyskania warstwy podkładowej i nawierzchniowej. W warstwie podkładowej zastosowano mikronapełniacze w postaci pyłu cynkowego i tlenku cynku. W warstwie nawierzchniowej do modyfikacji wybrano ditlenek tytanu. Próbkę z naniesionymi powłokami poddano starzeniu w wodnym roztworze chlorku sodu o stężeniu 25%. Próbkę po różnym czasie starzenia poddano badaniom, stosując metody znormalizowane obejmujące: oznaczenie grubości powłoki, badanie struktury geometrycznej powierzchni powłok, badania połysku, oznaczenie twardości powłoki metodą ołówkową, badanie adhezji powłok metodą siatki nacięć oraz metodą odrywową, badanie odporności na zarysowanie i na uderzenie. Dodatkowo wykonano: badania morfologii powierzchni i składu pierwiastkowego metodą SEM/EDS, badania struktury geometrycznej powierzchni, pomiar widm FTIR, badania odporności cieplnej powłok epoksydowych skaningową kalorymetrią różnicową (DSC). Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością warsztatu badawczego. Ponadto, Doktorantka zastosowała metody pozwalające nie tylko na ocenę skutków starzenia powłok epoksydowych, lecz także na opisanie zmian w powłoce, prowadzących do utraty jej pierwotnych właściwości.

W rozdziale czwartym Doktorantka zawarła wyniki badań właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych starzonych solanką, uzyskanych metodami znormalizowanymi.

Stwierdziła, że starzenie solanką w okresie 1680 godzin powoduje: przyrost grubości powłok epoksydowych o prawie 5%, wzrost chropowatości (mierzonej parametrami: R_a o 73%, R_z o 45% oraz R_{max} o 30%), obniżenie połysku o 8%, spadek twardości o 30% oraz przyrost masy o ~8%. W trakcie badań nie nastąpiła całkowita destrukcja powłoki, ani stabilizacja zmian jej właściwości (tj.: grubości, chropowatości, połysku, twardości i masy). Należy zatem domniemać, że dłuższe starzenie w solance będzie prowadzić do kolejnych zmian, które w konsekwencji doprowadzą do destrukcji funkcji ochronnych powłoki.

W kolejnych rozdziałach (piątym, szóstym, siódmym i ósmym) Autorka przedstawiła wyniki badań, wykonanych metodami niekonwencjonalnymi (nieznormalizowanymi). Badania te pozwoliły na opisanie zmian w powłoce epoksydowej, zachodzących w wyniku starzenia w roztworze soli. Starzenie solanką skutkowało pojawieniem się na powłoce uszkodzeń w warstwie nawierzchniowej w postaci: ubytków fragmentów powłoki, rozrzedzonej struktury, pęknięć, pęcherzy, wykruszeń i kraterów. Zostały one udokumentowane na zdjęciach, uzyskanych za pomocą mikroskopu elektronowego oraz na profilach 3D, które otrzymano z zastosowaniem mikroskopu interferometrycznego. Wyniki badań FTIR i EDS dowiodły zachodzenie procesu utleniania powłoki. Stwierdzono bowiem ponad 3-krotne zwiększenie intensywności pasma grup karbonylowych C=O w widmie FTIR oraz zwiększoną wysokość piku pochodzącego od tlenu, obserwowanego w widmie EDS. Ponadto, w epoksydowym tworzywie powłokotwórczym stwierdzono pękanie wiązań chemicznych, udokumentowane zwiększeniem zawartości grup CH_3 (wynikającym z badań FTIR). Na podstawie przebiegu krzywych DSC stwierdzono, że starzenie solanką spowodowało obniżanie temperatury początku procesu utleniania o ~6%. Starzenie miało także wpływ na kąt zwilżania oraz na składową polarną i dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej. Otrzymane wyniki potwierdziły zwiększenie hydrofilowości powierzchni powłok, skutkujące wzrostem podatności powłok na nasiąkanie solanką.

Odnotowane zmiany na skutek starzenia solanką miały charakter powierzchniowy i nie powodowały uszkodzeń sięgających podłoża. Została zachowana dobra adhezja powłoki do stalowego podłoża. Natomiast pogorszeniu uległa jej odporność na zarysowanie (o ~10%) i odporność na uderzenie (o ~36%).

Pracę podsumowuje rozdział zatytułowany „Zakończenie”. Doktorantka przedstawiła w nim analizę wyników badań eksperymentalnych oraz dokonała podsumowania całej pracy.

Na uwagę zasługuje wnikliwość Autorki, która każde spostrzeżenie dokumentowała wynikami badań. Świadczy to o dojrzałości badacza, który nie tylko relacjonuje wyniki prac, lecz także poddaje je analizie i poszukuje zależności.

Na podstawie uzyskanych wyników prac badawczych Doktorantka sformułowała wnioski zaprezentowane w rozdziale dziesiątym. Przedstawione wnioski mają charakter bardzo szczegółowy. Stanowią podsumowanie najważniejszych wyników badań. Cel pracy, jakim było wykonanie badań oraz ocena wpływu wodnego roztworu chlorku (solanki) na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych, został osiągnięty.

Praca została napisana starannie, zrozumiale, poprawną polszczyzną i z użyciem właściwej terminologii technicznej.

6. Uwagi merytoryczne i pytania

Lektura rozprawy skłania do refleksji nad poniżej sformułowanymi kwestiami:

1. Doktorantka zastosowała epoksydowe farby proszkowe nanosząc je natryskiem elektrostatycznym. Proszę uzasadnić wybór materiałów i metody nanoszenia powłok epoksydowych.
2. Uzyskane wyniki badań wskazały, że została zachowana dobra adhezja powłoki do stalowego podłoża, natomiast pogorszeniu uległa jej odporność na zarysowanie i odporność na uderzenie. Czy po przeprowadzonym starzeniu powłoka wciąż stanowi skuteczną ochronę przed czynnikami eksploatacyjnymi?
3. Na podstawie jakich przesłanek Doktorantka uznała, że w wyniku starzenia nastąpił wzrost podatności powłoki epoksydowej na nasiąkanie solanką.
4. Jakimi wytycznymi należy się kierować przy doborze farb, stosowanych do wytworzenia powłok polimerowych, zabezpieczających powierzchnię elementów stalowych przed oddziaływaniem agresywnego środowiska, w którym jednocześnie występują solanka oraz obciążenia mechaniczne, powodujące uszkodzenia polimerowych powłok ochronnych?

5. Autorka pracy jest świadoma, że zaprezentowana praca stanowi ważny przyczynek do istniejącego stanu wiedzy i konieczne są dalsze prace badawcze. Proszę wskazać przykładowe kierunki dalszych prac.

Powyższe uwagi wyrażone w komentarzach i pytaniach, nie umniejszają merytorycznej wartości rozprawy. Proszę je potraktować jako zalecenie do uwzględnienia w przyszłych pracach i publikacjach.

7. Ocena dysertacji i wnioski końcowe

Stwierdzam, że rozprawa Pani mgr inż. Aleksandry Żabińskiej wpisuje się w dyscyplinę inżynieria mechaniczna.

W rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę źródeł literaturowych, świadcząca o dużej wiedzy Autorki. Prawidłowo sformułowano problem badawczy i określono jego cel naukowy. Zaplanowano i zrealizowano badania, stosując nowoczesne narzędzia naukowe, według przyjętej metodyki badań.

Na wyróżnienie zasługuje biegłość Doktorantki w prowadzeniu badań właściwości powłok lakierniczych. Autorka logicznie zinterpretowała uzyskane wyniki badań i na ich podstawie sformułowala trafne wnioski. Stopień rozwiązania zagadnienia oceniam jako bardzo dobry. Doktorantka osiągnęła postawiony w rozprawie cel pracy.

Reasumując uważam, że recenzowana rozprawa została bardzo dobrze skonstruowana pod względem merytorycznym i językowym. Rozprawa stanowi niewątpliwy wkład do istniejącego stanu wiedzy. Zawarty w niej materiał badawczy jest oryginalnym dorobkiem Doktorantki i ma on walory poznawcze i praktyczne. Treść rozprawy świadczy o dobrym przygotowaniu Doktorantki do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Uwzględniając wspomniane w recenzji uwagi i komentarze stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Żabińskiej pt.: „Wpływ wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych” spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 poz. 574

z późn. zm.) i tym samym, jako recenzent tej rozprawy, przedkładam wniosek do Senatu Uniwersytetu Technologicznego-Humanistycznego im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Żabińskiej do dalszego procedowania o nadanie stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk inżyneryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria mechaniczna.

Michał Leski