

Toruń, 21.08.2023 r.

Prof. dr hab. inż. Marian Żenkiewicz
Profesor emerytowany Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
E-mail: marzenk.45@wp.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Aleksandry Żabińskiej

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

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska

1. Podstawy formalne recenzji

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie Uchwały 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 oraz Umowy o Dzieło Nr-PK-042/28/40-2/dr-r/2023 z dnia 17 lipca 2023 roku.

Jako autor niniejszej recenzji oświadczam, że:

- posiadam odpowiednie kwalifikacje, wiedzę i doświadczenie do profesjonalnego wykonania tej recenzji;
- wykonanie przedmiotu Umowy Nr-PK-042/28/40-2/dr-r/2023 leży w granicach moich możliwości i nie istnieją żadne przeszkody natury technicznej oraz prawnej uniemożliwiającej w całości wykonanie przedmiotu tej umowy;
- nie jestem współautorem prac naukowych mgr inż. Aleksandry Żabińskiej, (zwanej dalej: *Doktorantką*);
- nie uczestniczyłem, ani nie uczestniczę wspólnie z Doktorantką w zespołach badawczych, realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych;
- nie prowadziłem wspólnie z Doktorantką żadnych prac naukowych;
- nie sporządzałem recenzji w innych postępowaniach o awans naukowy Doktorantki oraz nie pełniłem w nich funkcji promotora lub promotora pomocniczego.

Oświadczam również, że sporządzając niniejszą recenzję kierowałem się także postanowieniami ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.) oraz wytycznymi z poradnika *Recenzje w postępowaniach o awans naukowy*, opublikowanego przez Radę Doskonałości Naukowej w 2022 roku. Wykorzystałem również materiały dotyczące wykształcenia oraz sylwetki zawodowej i naukowej Doktorantki, przekazane mi przez panią prof. Danutę Kotnarowską.

2. Wykształcenie oraz sylwetka zawodowa i naukowa Doktorantki

W latach 2011÷2018 Doktorantka (rok urodzenia: 1991) studiowała na Uniwersytecie Technologiczno – Humanistycznym im. K. Pułaskiego w Radomiu, kończąc na Wydziale Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa studia magisterskie w specjalności Technologia chemiczna, chemia i technologia polimerów, uzyskując tytuł zawodowy *magister inżynier* (w dniu 26.04.2017 r.). W roku 2018 na Wydziale Materiałoznawstwa Technologii i Wzornictwa ukończyła również studia inżynierskie w specjalności Bezpieczeństwo i higiena pracy.

Ponadto ukończyła (w dniu 24.01.2016 r.) trysemestralne studia podyplomowe (specjalność: pedagogika ogólna) na Wydziale Humanistycznym Akademii Humanistyczno – Ekonomicznej w Łodzi.

W latach 2017÷2022 Doktorantka odbyła na Wydziale Mechanicznym Uniwersytetu Technologiczno – Humanistycznego im. K. Pułaskiego w Radomiu studia doktoranckie (kierunek: budowa i eksploatacja maszyn), które ukończyła w 2022 roku. W tym też okresie opracowała recenzowaną rozprawę. Doktorantka po raz pierwszy ubiega się o nadanie stopnia naukowego *doktor*.

Od stycznia 2019 roku jest zatrudniona w firmie WINDOOR sp. z o.o. na stanowisku: *dyrektor ds. BHP – główny specjalista ds. BHP*, a od stycznia 2022 roku jest zatrudniona także w firmie Woodplast Bartosz Redestowicz, również na stanowisku: *dyrektor ds. BHP – główny specjalista ds. BHP*. Firmy te mieszczą się na terenie Radomia, a zakres pełnionych w nich obowiązków skoncentrowany jest na szeroko pojętej ochronie bezpieczeństwa pracy. Zakres ten nie ma bezpośredniego związku z pracą naukową i tematem rozprawy. W ramach swojej pracy zawodowej Doktorantka uczestniczyła także w różnych kursach i szkoleniach specjalistycznych, doskonaląc swoje umiejętności zawodowe.

Praca naukowa Doktorantki związana jest głównie z realizacją zadań statutowych Uniwersytetu Technologiczno – Humanistycznego im. K. Pułaskiego w Radomiu, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Uczestniczyła Ona w pracach sześciu zespołów naukowych, prowadzących w latach 2015÷2022 badania, przede wszystkim, dotyczące oceny właściwości powłok polimerowych, poddanych oddziaływaniu różnego typu czynników środowiskowych. Praca w tych zespołach nie tylko umożliwiła zrealizowanie rozprawy, ale była także ważnym etapem w kształtowaniu wiedzy i umiejętności naukowych Doktorantki.

Osiągnięcia naukowe Doktorantki (oprócz realizacji zadań statutowych) obejmują: cztery publikacje (jako współautorka) w czasopismach naukowych znajdujących się na listach Ministra Edukacji i Nauki oraz udział w dwóch konferencjach (jednej międzynarodowej i jednej krajowej), jako autorki posterów. **Zatem osiągnięcia te spełniają wymagania artykułu 186, punkt 1, ustęp 3, ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.).**

3. Wybór i znaczenie tematu rozprawy

Temat recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Żabińskiej pt.: **„Wpływ wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych”** (zwanej dalej: *rozprawą*) ma istotne znaczenie pod względem naukowym i praktycznym. Wpisuje się doskonale w potrzeby i wyzwania stawiane obu tym obszarom przez lawinowy rozwój postępu technicznego i współczesnej cywilizacji.

Znaczenie naukowe tematu rozprawy wynika z ciągłej potrzeby opracowywania coraz to nowszych receptur i technologii wytwarzania powłok ochronnych metali, a także z konieczności dokładnego poznawania struktury fizykochemicznej, charakterystyk materiałowych i właściwości eksploatacyjnych tych powłok. Dynamiczny rozwój nowoczesnych metod i technik badawczych stwarza nowe możliwości badań także w zakresie tematyki dotyczącej rozprawy. Powłoki badane w ramach rozprawy spełniają bardzo ważną funkcję w budowie pojazdów samochodowych. Potwierdzeniem znaczenia naukowego tematu rozprawy są liczne publikacje, jakie wciąż ukazują się w renomowanych czasopismach o zasięgu ogólnosiwiatowym, w tym również omówione przez Doktorantkę w *Rozdziale 2.* recenzowanej rozprawy.

Znaczenie praktyczne tematu rozprawy wynika głównie z ogromnego zapotrzebowania na powłoki ochronne metali. Muszą być one szczelne, trwałe, tanie i odporne na oddziaływanie różnych czynników środowiskowych. Do najważniejszych zadań tych powłok należą: zabezpieczenie konstrukcji stalowych przed korozją, ochrona przed uderzeniami i rola dekoracyjna.

Zabezpieczenie konstrukcji stalowych przed korozją wymaga ogromnych nakładów finansowych, których ponoszenie uzasadnione jest faktem, że korozja generuje olbrzymie koszty związane z przedwczesnym niszczeniem maszyn, urządzeń i konstrukcji przemysłowych. Zjawisko to jest szczególnie szkodliwe w przemysłach: maszynowym (w tym: w samochodowym), naftowym, gazowym oraz górnictwym (głównie w rurociągach przesyłowych) i w przemyśle morskim. Awarie, zachodzące wskutek braku właściwej ochrony przed korozją, są źródłem dużych strat ponoszonych przez gospodarki większości państw świata. Stanowią także zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi. Jak trafnie opisała to Doktorantka w rozprawie, koszty korozji w skali całego świata, w 2013 roku, oszacowano na poziomie 2,5 biliona USD, co wynosiło wówczas około 3,4% światowego PKB. Należy podkreślić, że w 2020 roku udział powłok epoksydowych w Europie (najczęściej stosowanych w celu ochrony antykorozyjnej konstrukcji metalowych) stanowił około 42% wszystkich powłok ochronnych. Potwierdza to znaczenie tematu rozprawy, gdyż do tej grupy należą również powłoki badane w rozprawie.

Uwzględniając tak ogromne koszty związane z ochroną przed korozją i usuwaniem jej skutków, każdy najmniejszy nawet postęp w technologii wytwarzania powłok ochronnych jest bardzo korzystny. Postęp ten uwarunkowany jest rozwojem wiedzy naukowej uzyskiwanej w badaniach oraz wiedzy praktycznej uzyskiwanej podczas procesów wytwarzania i eksploatacji tych powłok.

Przedstawione wyżej konstatacje znajdują pełne uzasadnienie w literaturze specjalistycznej dotyczącej ochrony przed korozją, w tym także w literaturze cytowanej przez Doktorantkę w rozprawie. Są także podstawą mojej oceny, że:

- **wybór tematu rozprawy jest bardzo trafny i odpowiadający aktualnym potrzebom naukowym oraz gospodarczym;**
- **tytuł rozprawy jest właściwy i w pełni odpowiada treści w niej zawartej;**
- **znaczenie praktyczne tego tematu jest bardzo duże.**

4. Charakterystyka układu i przedmiotu rozprawy

Recenzowana rozprawa jest przedstawiona na 148 stronach. Składa się z: *Wprowadzenia*, jedenastu rozdziałów, streszczenia (w językach polskim i angielskim), spisu tabel (liczba tabel: 35), spisu rysunków (liczba rysunków: 115), wykazu ważniejszych oznaczeń i 6 załączników (są to karty charakterystyk epoksydowych powłok nawierzchniowej i podkładowej oraz dane techniczne niektórych przyrządów stosowanych podczas badań).

W kolejnych rozdziałach przedstawiono: cel i program rozprawy; analizę procesów destrukcji i degradacji powłok polimerowych wykonaną na podstawie literatury; materiały użyte w badaniach, metodykę badań i charakterystykę zastosowanej aparatury badawczej; omówienie wyników badań (rozdziały 4÷8.). W rozdziale 4. (w podrozdziale 4.5., str. 59) przedstawiona jest także „charakterystyka przyrostu masy powłok epoksydowych starzonych solanką”, przy czym w rozdziale 3. nie jest wymieniona i sklasyfikowana metoda tych badań. Trzy końcowe rozdziały to: *Zakończenie* (w którym dużą część zajmuje interpretacja wyników badań), *Wnioski* (poznawcze i utylitarne), oraz *Bibliografia* zawierająca 141 pozycji, w tym 12 norm.

Przedmiotem badań, zrealizowanych w ramach rozprawy, były dwuwarstwowe powłoki epoksydowe wytworzone z farb proszkowych (zwane dalej: *powłokami*), naniesione elektrostatycznie na płytki stalowe (zwane dalej: *podłożem*) i poddane przyspieszonemu starzeniu w 25% wodnym roztworze chlorku sodu (zwanym dalej: *starzeniem*). Badano wpływ okresu starzenia na zmiany zachodzące w powłokach. W szczególności określono zmiany wybranych właściwości powłok, takich jak: przyrost grubości, chropowatość powierzchni, połysk, twardość, przyrost masy, struktura geometryczna powierzchni, zmiany składu chemicznego (a w szczególności zmiany zawartości tlenu występującego w różnych grupach funkcyjnych), temperatura początku procesu utleniania,

zwilżalność, swobodna energia powierzchniowa, wytrzymałość adhezyjna powłok do podłoża, odporność na zarysowanie i odporność na uderzenie. Proces starzenia powłok był prowadzony w warunkach symulujących warunki eksploatacji epoksydowych powłok ochronnych podwozia samochodowego, występujące w okresie zimowym podczas stosowania solanki na drogach, jako środka zapobiegającego oblodzeniu.

Rozprawa napisana jest bardzo starannie, poprawnym językiem technicznym, adekwatnym w odniesieniu do nazewnictwa stosowanego w naukach związanych z jej tematem. Zawiera także czytelne zestawienia tabelaryczne oraz ilustracje graficzne, charakteryzujące się odpowiednią jakością.

Wyniki analizy przedstawionej w niniejszym punkcie recenzji są podstawą mojej oceny, że recenzowana rozprawa charakteryzuje się:

- **układem i objętością typowymi dla rozpraw z dziedziny nauk inżynierijno – technicznych;**
- **dużą liczbą różnych rodzajów badań eksperymentalnych;**
- **przedmiotem badań dotyczącym zmian różnych właściwości epoksydowych powłok ochronnych, zachodzących pod wpływem roztworu wodnego chlorku sodu.**

5. Ocena merytoryczna rozprawy

5.1. Cel i zakres rozprawy

Cel rozprawy został sformułowany na początku rozdziału 1. w następującej postaci: „*Głównym celem pracy było wykonanie badań oraz ocena wpływu wodnego roztworu chlorku sodu (solanki) na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych.*” Osiągnięciu celu głównego służyła realizacja dziewięciu celów cząstkowych, opisanych przez Doktorantkę bezpośrednio po celu głównym. Aczkolwiek brak jest bezpośredniego opisu uzasadnienia celu głównego rozprawy, to jednak w świetle treści *Wprowadzenia* uzasadnienie to jest oczywiste, gdyż *Wprowadzenie* ma charakter wstępnego studium literaturowego, skoncentrowanego głównie na problemach strat wynikających z korozji i roli powłok epoksydowych, jako materiału chroniącego konstrukcje stalowe przed korozją.

Zakres rozprawy wynika z jej planu (rys. 1.1), na którym zaprogramowano w sposób przejrzysty poszczególne etapy prac. Obejmowały one studium literaturowe i badania eksperymentalne próbek (tzn. powłok naniesionych na stalowe podłoża), zanurzonych w 25% roztworze wodnym chlorku sodu (zwanym dalej: *solanką*). Solanka ta odzwierciedlała wpływ środków chroniących przed oblodzeniem (używanych na drogach w okresie zimowym), na zmiany właściwości powłok ochronnych stosowanych w podwoziach samochodowych. W ramach badań eksperymentalnych określono wybrane właściwości (które są wymienione w punkcie 4. niniejszej recenzji) powłok niestarzonych oraz zmiany tych właściwości, odpowiednio po: 672, 1008, 1344 i 1680 godzinach starzenia. Związane z tym poprawne wykonanie przez Doktorantkę siedemnastu różnych rodzajów badań świadczy o jej rozległej wiedzy teoretycznej i praktycznej.

Starzenie powłok ochronnych podczas eksploatacji zachodzi pod wpływem wielu czynników środowiskowych, a jednocześnie istnieje bardzo duża liczba stosowanych w praktyce kompozycji materiałowych tworzących te powłoki. Zatem oczywistym jest, że w ramach pojedynczej rozprawy doktorskiej nie jest możliwe dogłębne zbadanie wpływu tych wszystkich najważniejszych czynników. Doktorantka słusznie wybrała do swych badań solankę, jako czynnik powodujący destrukcję powłok, zachodzącą w warunkach eksploatacji.

Uwzględniając przedstawione wyżej informacje oceniam, że:

- **cel rozprawy łączy w sposób zrównoważony aspekty naukowy i praktyczny;**
- **zakres rozprawy jest odpowiedni dla zrealizowania tego celu;**
- **cel i zakres wyznaczone zostały w sposób prawidłowy.**

5.2. Analiza literaturowa

Analiza literaturowa przedstawiona została częściowo we *Wprowadzeniu*, a w zasadniczej części w *Rozdziale 2*. Obejmuje ona łącznie 141 prac, w tym 12 norm polskich, z których 10 to równoważniki norm ISO. Zawiera 112 prac obcojęzycznych, co stanowi ponad 79% wszystkich pozycji cytowanych. Najnowsza literatura z pięcioletniego okresu poprzedzającego wydanie rozprawy (tzn. z lat 2018÷2022) obejmuje 42 prace, co stanowi prawie 30% pozycji cytowanych. W analizowanej literaturze znajduje się 14 prac Promotorki, które Doktorantka wielokrotnie cytuje.

W przedstawionej analizie literatury Doktorantka opisała wpływ różnych czynników eksploatacyjnych na zmiany właściwości powłok ochronnych. Przeanalizowała mechanizmy i skutki różnych rodzajów zmian struktury fizykochemicznej materiałów różnorodnych powłok, a w szczególności degradacji: oksydacyjnej (zachodzącej pod wpływem tlenu); fotodegradacji (zachodzącej pod wpływem promieniowania ultrafioletowego); cieplnej (zachodzącej pod wpływem promieniowania cieplnego); mechanicznej (spowodowanej przez różne obciążenia mechaniczne), hydrolitycznej (spowodowanej przez wodę oraz wodne roztwory zasad, kwasów i soli) oraz biologicznej (spowodowanej przez mikroorganizmy).

Doktorantka słusznie zauważyła, że różne mechanizmy destrukcyjne oraz degradacyjne powodują głównie pogorszenie właściwości mechanicznych i utratę szczelności powłok, wskutek powstawania: kraterów, wytrawień, pęknięć i kawern. Zjawiska te, w zaawansowanej postaci, są przyczynami utraty trwałości połączeń adhezyjnych powłok ochronnych z podłożem stalowym, co powoduje szybki rozwój korozji tego podłoża. Wskazała również na bardzo ważną rolę szczelności powłok ochronnych, a także na możliwości poprawy tej szczelności poprzez wprowadzanie do materiału powłok ochronnych różnych napełniaczy, z których szczególnie przydatne są nanonapełniacze. Nie pominęła też roli nanonapełniaczy stosowanych w procesach wytwarzania powłok samonaprawialnych. Przeanalizowała to na przykładzie powłoki zawierającej nanorurki haloizytowe i nanocząstki ditlenku krzemu.

Duże znaczenie w dalszych badaniach, prowadzonych w ramach rozprawy, mają uzyskane przez Doktorantkę informacje literaturowe, dotyczące wyników analizy zjawisk związanych ze zwilżalnością powierzchni powłok. Stanowią one podstawę doboru metody pomiarów kąta zwilżania powierzchni badanych próbek i obliczania swobodnej energii powierzchniowej, a także interpretacji wyników tych badań.

Cytowana literatura jest dobrana prawidłowo pod względem jakościowym, ponadto jest zróżnicowana i bogata. Liczne odwołania do najnowszych badań światowych i norm technicznych świadczą o umiejętności wykorzystania przez Doktorantkę bogatej literatury przedmiotu.

Rozważania przedstawione w niniejszym punkcie recenzji stanowią podstawę oceny, że przedstawiona analiza literaturowa jest:

- właściwa pod względem merytorycznym;
- wystarczająca dla zrealizowania celu rozprawy;
- wykonana z uwzględnieniem i wykorzystaniem najnowszych prac obcojęzycznych, opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych oraz prac tradycyjnych;
- cennym kompendium tradycyjnej i najnowszej wiedzy z zakresu tematu rozprawy;
- dowodem umiejętności prowadzenia analiz naukowych przez Doktorantkę.

5.3. Ocena doboru materiałów i przygotowania badanych próbek

Badane próbki były powłokami dwuwarstwowymi. Warstwę podkładową stanowiła proszkowa farba epoksydowa, modyfikowana mikronapełniaczami w postaci pyłu cynkowego i tlenku cynku. Warstwę nawierzchniową stanowiła proszkowa farba epoksydowa modyfikowana nanocząstkami ditlenku tytanu. Ogólne charakterystyki tych farb przedstawione zostały w tabelach 3.1. i 3.2.,

a szczegółowe dane zawierają załączniki 1. i 2. do recenzowanej rozprawy. Dobór farb i napelniaczy jest właściwy, gdyż mają one szerokie zastosowania, jako materiały chroniące konstrukcje stalowe przed korozją.

Oczyszczenie powierzchni podłoża, na które nanoszono farby, uzyskano za pomocą szlifierki i odpowiedniego papieru ściernego oraz rozpuszczalnika ekstrakcyjnego. Farby nanoszono elektrostatycznie używając w tym celu sprzętu specjalistycznego, opisanego w rozprawie. W tej części rozprawy powinna być umieszczona informacja o grubości tak nanoszonych powłok. Grubość nanoszonych powłok wynosiła $99 \pm 1 \mu\text{m}$, ale informacja o tym znajduje się dopiero w na str.105.

Starzenie próbek trwało odpowiednio: 672, 1008, 1344 lub 1680 godzin. Próbki te były zawieszane na poziomych prętach i zanurzone w zbiorniku napelnionym solanką. Umożliwiało to równomierny dostęp solanki do powierzchni próbek. W rozprawie nie podano temperatury, w jakiej zachodził ten proces.

Dobór materiałów i sposób przygotowania próbek, w tym warunki ich starzenia, oceniam pozytywnie.

5.4. Ocena metod badawczych, aparatury i zakresu badań eksperymentalnych

W rozdziale 3. rozprawy Doktorantka podzieliła metody badawcze na dwie grupy. Są one zróżnicowane pod względem zaawansowania technicznego, zastosowanej aparatury oraz sposobów interpretacji wyników badań.

Grupa pierwsza, zwana przez Doktorantkę „normowymi metodami badań powłok epoksydowych” składa się z dziewięciu metod określania właściwości powłok. Są to badania: (a) grubości powłoki, wykonane za pomocą miernika elektronicznego, z wykorzystaniem zjawiska indukcji elektromagnetycznej; (b) struktury geometrycznej powierzchni powłoki, wykonane za pomocą profilometru stykowego; (c) połysku powłoki, wykonane za pomocą połyskomierza; (d) twardości powłoki, oznaczanej przy zastosowaniu próby wciskania według Bucholtza; (e) twardości, oznaczanej metodą ołówkową; (f) adhezji powłoki do podłoża, oznaczanej metodami odrywową i siatki nacięć; (g) odporności na zarysowanie, badanej przy stałym obciążeniu; (h) odporności na uderzenie, badanej za pomocą spadającego ciężarka.

Badania te są pracochłonne, ale metodyka tych badań jest stosunkowo prosta i szczegółowo opisana w normach technicznych (PN i PN-EN ISO). Normy te są przedstawione w tab. 3.3, zawierającej również wykaz nazw aparatury badawczej. Metodyka badań oraz zastosowana aparatura zostały także opisane w rozprawie. Wykonanie badań i obsługa tej aparatury nie wymagały od Doktorantki wyrafinowanej wiedzy naukowej i technicznej, a interpretacja wyników badań nie stanowiła istotnych trudności.

Grupa druga (opisana w rozdziale 3. rozprawy), zwana przez Doktorantkę „niekonwencjonalnymi metodami badań powłok epoksydowych”, składa się z pięciu metod określania właściwości powłok. Są to badania: (a) morfologii powierzchni powłok, wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM); (b) struktury geometrycznej powierzchni powłok, wykonane przy użyciu mikroskopu interferometrycznego (MI), z zastosowaniem bezstykowego skanowania powierzchni, z wykorzystaniem interferencji światła białego; (c) spektrofotometryczne (są to badania charakterystycznych grup funkcyjnych materiału powłok), wykonane przy użyciu spektrofotometrii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR), w zakresie spektralnym od 4000 do 650 cm^{-1} , techniką odbiciową (ATR); (d) odporności cieplnej powłok, wykonane metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), przeprowadzone ze stałą szybkością wzrostu temperatury ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), w atmosferze tlenu; (e) badania rentgenograficzne składu pierwiastkowego powłok, wykonane przy użyciu SEM wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski (EDS), umożliwiający ustalenie składu pierwiastkowego powłok przy zastosowaniu analizy punktowej (oznaczanej w dalszej części recenzji także akronimem EDS).

Właściwe przeprowadzenie badań metodami zakwalifikowanymi do grupy drugiej wymagały od Doktorantki dużej wiedzy teoretycznej i dużych umiejętności praktycznych. Zastosowana aparatura to nowoczesne, drogie i skomplikowane urządzenia, których poznanie, właściwa obsługa oraz poprawne zaplanowanie i wykonanie badań, wymagało od Doktorantki dużego nakładu pracy. Metodyka badań i zastosowana aparatura zostały syntetycznie opisane w rozprawie. Interpretacja wyników tych badań wymaga dużych umiejętności i doświadczenia, a wyniki interpretacji nie zawsze mogą być w pełni jednoznaczne ze względu na obiektywne ograniczenia tych metod badawczych.

W rozprawie opisano także pomiary kąta zwilżania (wodą i diiodometanem) powierzchni powłok, wykonane metodą goniometryczną. Wyniki tych pomiarów wykorzystane zostały również do obliczenia swobodnej energii powierzchniowej powłok metodą Owens-Wendta. Dobór sprzętu, metodyka badań i obliczenia swobodnej energii powierzchniowej wykonane zostały prawidłowo.

Na podstawie przedstawionych wyżej wyników analizy treści zawartych w rozdziale 3. oraz w rozdziałach 6.÷8. (w zakresie dotyczącym zagadnień ocenianych w niniejszym podpunkcie recenzji) rozprawy stwierdzam, że:

- **metody badawcze i dobór aparatury badawczej są właściwe;**
- **konsekwentne stosowanie norm technicznych świadczy o pełnym zrozumieniu przez Doktorantkę znaczenia tych norm, zarówno w badaniach naukowych, jak też i w przemyśle oraz w technice;**
- **zakres wykonanych badań eksperymentalnych jest odpowiedni i rozległy pod względem liczby zastosowanych metod badawczych.**

5.5. Ocena wyników badań, ich interpretacji i sposobów zaprezentowania w rozprawie

Wyniki badań i ich interpretacje przedstawione zostały w rozdziałach 4.÷10. rozprawy, przy czym istotna część interpretacji znajduje się w rozdziale 9.

Rozdział 4. zawiera wyniki badań normowych, odzwierciedlających głównie zmiany ilościowe zachodzące w strukturze powłok podczas starzenia. W szczególności Doktorantka wykazała, że wraz z upływem czasu badań zachodzi:

1. W przybliżeniu liniowy (aczkolwiek przez Doktorantkę opisany równaniem trzeciego stopnia) przyrost grubości powłok.
2. Zwiększenie wartości parametrów R_a , R_z i R_{max} profilu chropowatości powierzchni powłok. Przebiegi zmian wartości R_a i R_z są podobne (opisane równaniami wykładniczymi) i różne od przebiegu zmian wartości R_{max} (opisanego równaniem trzeciego stopnia).
3. Zmniejszenie połysku powłok, przy czym w przypadku gdy kąt padania światła wynosi 85° , połysk po 672 godzinach nie zmieniał swojej wartości.
4. W przybliżeniu liniowy (aczkolwiek przez Doktorantkę opisany równaniem wykładniczym) przyrost twardości powłok, badany metodą wciskania według Buchholza.
5. Zmniejszenie twardości ołówkowej powłok tylko w pierwszym cyklu starzenia, tzn. w okresie 674 godzin.
6. Zwiększenie masy powłok opisane równaniem trzeciego stopnia.

Wyniki badań normowych, przedstawione wyżej w punktach 1.÷5., nie budzą zastrzeżeń, gdyż przeprowadzone zostały zgodnie z wymaganiami aktualnych norm technicznych. W rozprawie brak jest informacji o sposobie wyznaczania masy powłok.

Interpretacja wyników przedstawionych w rozdziale 4. jest zwięzła i uzupełniona w rozdziale 9. Pewien niedosyt budzi brak komentarzy dotyczących wyników analizy statystycznej rezultatów badań, co jest przedmiotem mojej uwagi w punkcie 6.1.

Sposób zaprezentowania wyników przedstawionych w rozdziale 4. jest bardzo dobry pod względem graficznym i skondensowany w swej treści merytorycznej.

Rozdział 5. zawiera wyniki badań niekonwencjonalnych, określających głównie zmiany jakościowe zachodzące w strukturze powłok podczas starzenia. W szczególności Doktorantka wykazała, że wraz z upływem czasu badań zachodzi:

1. Destrukcja materiału powłok, w wyniku której na powierzchni i w warstwie powierzchniowej powłok powstają pęknięcia i ubytki materiału, widoczne w postaci kraterów, rzadzisz oraz pęknięć.
2. Zmiany topografii powierzchni powłok.
3. Zmiany w strukturze chemicznej materiału powłok; w zmianach tych dominują procesy utleniania tego materiału.
4. Zmniejszanie się temperatury początku procesu utleniania materiału powłok wraz z upływem czasu starzenia.

Wyniki badań, przedstawione wyżej w punktach 1. i 2. (wykonane za pomocą SEM i MI), umożliwiają głównie ocenę jakościową zmian powierzchni powłok. Ocena ilościowa tych zmian ma mniejsze znaczenie. Przedstawione obrazy w tabelach 5.1 i 5.2 poprawnie charakteryzują badane zmiany na powierzchni powłok, zachodzące podczas starzenia.

Interpretacja obrazów przedstawiających tak małe pola powierzchni badanych (SEM: prostokątne obrazy o różnych długościach podstaw nieprzekraczających 250 μm ; MI: obrazy w postaci kwadratów o podstawach równych 1,6 mm) i próba uogólnienia tak uzyskanych obserwacji na całe pole powierzchni badanej wymaga wykonania dużej liczby takich obrazów. Doktorantka nie przedstawiła liczby wykonanych obrazów, będących każdorazowo przedmiotem analizy oraz kryteriów wyboru obrazów prezentowanych w rozprawie. Dodatkowe trudności w wizualnej analizie porównawczej obrazów z SEM wynikają z różnego powiększenia analizowanych powierzchni. Pomimo tych ograniczeń interpretacja przedstawionych obrazów wykonana została poprawnie. Obrazy te są wyraźne, czytelne i dobrze odzwierciedlają opisane zmiany topografii powierzchni powłok.

Wyniki pomiarów przedstawione w punktach 3. i 4. (wykonane metodami FTIR, DSC i EDS), poddane ocenie skwantyfikowanej, są poprawne i nie budzą kontrowersji. Są one bardzo przydatne dla zrozumienia przebiegu zmian starzeniowych w materiale powłok. Interpretacja tych wyników wykonana została zgodnie z zasadami przyjętymi w badaniach naukowych, prowadzonych metodami FTIR (ale interpretacja jest tu zbyt lakoniczna – uwaga w punkcie 6.1) i DSC. Natomiast interpretacja wyników badań EDS budzi pewne wątpliwości, wyrażone przeze mnie w punkcie 6.1 niniejszej recenzji.

Przedstawione wykresy (rys. 5.39÷5.50) i tabele (5.3÷5.7) są wykonane starannie. Zawierają one wystarczające informacje dla oceny badanych procesów.

Rozdział 6. zawiera także wyniki badań niekonwencjonalnych. Obejmują one pomiary kąta zwilżania powierzchni badanych powłok. Pomiary te są podstawą oceny zwilżalności powierzchni powłok, ich kwalifikacji (czy są hydrofilowe czy hydrofobowe) oraz stanowią dane niezbędne do obliczania swobodnej energii powierzchniowej powłok.

Wyniki badań są istotne i potrzebne dla zrozumienia zmian zwilżalności powierzchni powłok, zachodzących podczas starzenia. Opracowanie wyników tych badań, interpretacja i sposób ich przedstawienia są poprawne. Brak jest jednak analizy statystycznej wyników pomiarów kąta zwilżania. Uwagę dotyczącą tytułu tego rozdziału przedstawiłem w punkcie 6.1 niniejszej recenzji.

Rozdziały 7. i 8. zawierają wyniki pomiarów oraz ocenę adhezji powłok do podłoża (wykonane metodami: odrywową i siatki nacięć), a także odporności na zużycie mechaniczne (wykonane metodami: odporności na zarysowanie i odporności na uderzenie). Są to, podobnie jak w rozdziale 4., badania normowe.

Rezultaty tych badań są ważne dla oceny właściwości eksploatacyjnych powłok. Wyniki badania adhezji powłok i podłoża stanowią podstawę oceny szczelności powłok, będącej podstawowym warunkiem skutecznej ochrony podłoża przed korozją. Natomiast wyniki badań odporności na zarysowanie i uderzenie umożliwiają ocenę odporności powłok na zużycie mechaniczne. Wyniki tych badań przedstawione zostały poprawnie, aczkolwiek można byłoby ograniczyć liczbę rysunków przedstawionych w tab.7.2÷7.6, ze względu na ich podobieństwo.

Rozdział 9, zatytułowany *Zakończenie*, nie jest zakończeniem tradycyjnym, gdyż w dalszej kolejności rozprawy znajduje się jeszcze jeden rozdział 10. pt. „*Wnioski*”. Rozdział 9. jest stosunkowo obszerny, gdyż zawiera treści będące istotnym uzupełnieniem opisu i interpretacji wyników badań. Duża część tych treści powinna znajdować się odpowiednio w rozdziałach 4.÷8.

Rozdział 10, zawiera wnioski podzielone na wnioski poznawcze (9 wniosków - aczkolwiek mogłoby ich być mniej bez uszczerbku merytorycznego rozprawy) i użyteczne (3 wnioski). Wnioski te są poprawne i wynikają z oceny oraz z interpretacji rezultatów wykonanych badań. Pewną ostrożność, w przypadku wniosków merytorycznych sugeruję we wniosku 3. (w badaniach DSC stwierdzono jedynie zmiany temperatur T_p i T_b , które znajdują się znacznie powyżej zakresu temperatury eksploatacji podwozi samochodowych) oraz we wniosku 4. (produkty powstające w wyniku wykuszania powłok nie były przedmiotem badań).

Przedstawiona w niniejszym punkcie recenzji ocena wyników badań i ich interpretacji, oraz ocena sposobów zaprezentowania tych wyników w rozprawie, są podstawą stwierdzenia, że:

- **wyniki badań są oryginalne i wartościowe pod względami poznawczym i użytecznym;**
- **sposób interpretacji wyników badań i wnioski sformułowane na ich podstawie są poprawne (z uwzględnieniem uwag: 2, 4, 5 i 7, przedstawionych w punkcie 6.1 niniejszej recenzji);**
- **pod względem graficznym wyniki zostały przedstawione w sposób bardzo dobry, natomiast niektóre z rysunków nie są konieczne do pełnego zrozumienia treści rozprawy.**

6. Uwagi krytyczne

Przedstawione niżej uwagi krytyczne podzielone zostały na dwie grupy. Stanowią one także jeden z elementów oceny ogólnej rozprawy, sformułowanej w punkcie 7. niniejszej recenzji.

6.1 Uwagi merytoryczne

1. W rozprawie nie sformułowano zasadniczej tezy badawczej, chociaż jej brak nie utrudnia zrozumienia celu i treści rozprawy. Teza ta (lub tezy) jest dość oczywista w świetle treści celu głównego oraz celów częściowych. Aby uniknąć domysłów i zapewnić rozprawie jak największą przejrzystość, korzystnym byłoby jednoznaczne sformułowanie tej tezy.
2. Omawiając wyniki badań nie przedstawiono komentarzy z zakresu analizy statystycznej tych wyników. O wykorzystaniu statystyki matematycznej do opisu wyników badań świadczą wykresy z zaznaczonymi przedziałami ufności, równaniami linii trendu i współczynnikami determinacji (R^2). Te fragmenty analizy statystycznej uzyskano za pomocą odpowiedniego programu (np. programu Excel).
3. Brak wyjaśnienia celu zamieszczenia rysunków 4.3÷4.6., gdyż przedstawione na nich wyniki znajdują się na rys.4.2. Taka sama uwaga dotyczy grup rysunków: 4.7÷4.11., 4.12÷4.16., 4.17÷4.21, 4.22÷4.26., 4.27÷4.31., 4.32÷4.36.

4. W rozprawie brak jest informacji o sposobie badań i aparaturze badawczej zastosowanych do wyznaczania przyrostu masy powłok
5. Str.75: zbyt lakoniczny opis wyników badań FTIR, gdyż nie opisano w jakich próbkach zaobserwowano ponad 3-krotne zwiększenie intensywności pasm omawianych grup funkcyjnych i jak zmieniała się ta intensywność w zależności od okresu starzenia; a przecież niezbędne dane dla takiego opisu stanowią widma FTIR prezentowane w rozprawie.
6. Str. 82. i 107: interpretacja wyników badań EDS nie jest przekonująca, gdyż w rozprawie brak jest badań produktów wykruszania potwierdzających, że podczas starzenia w większym stopniu wykruszają się utlenione fragmenty powłok. Przybliżona ocena wizualna pików występujących na wykresach przedstawionych w tab. 5.7 pozwala stwierdzić jedynie, że wyraźnie wyższe są: pik C w próbce N18-S-672h-an2 (w stosunku do pików C w pozostałych próbkach) i pik O w próbce N27-S-1008h-an1 (w stosunku do pików O w pozostałych próbkach). Uwzględniając ograniczenia metody EDS, różnice w wysokościach pozostałych pików nie stanowią podstawy różnicowania ilościowego tak uzyskanych wyników badań. W swoich wywodach Doktorantka powinna uwzględnić to, że wyniki badań procesu utleniania powłok metodą FTIR (m.in. rys.5.41) wskazują na zwiększanie się stopnia utleniania warstwy wierzchniej powłok wraz z upływem czasu starzenia, czego wyniki badań EDS nie potwierdzają. Oceniam, że wyniki badań wykonanych metodą FTIR są wystarczające dla wyjaśnienia wpływu czasu starzenia powłok na zmiany ich utlenienia i dlatego badania EDS nie były konieczne.
7. Rozdział 6. zatytułowany jest: „*Wpływ starzenia solanką na zwilżalność powierzchni oraz nasiąkliwość powłok epoksydowych*”. W rozdziale tym brak jest wyników badania nasiąkliwości, a znajduje się jedynie stwierdzenie werbalne (którego nie kwestionuję), że: *tym samym zwiększyła się podatność powłok na nasiąkanie wodą* (str.88, wiersze: 1 i 2 od góry).
8. Konkluzja, że stwierdzono: *wystąpienie zrywania połączenia adhezyjnego między powierzchnią powłoki a powierzchnią warstwy kleju epoksydowego*, przedstawiona na str.90 (wiersze: 2 i 3 od góry) i rozszerzona na str.95 (wiersze: 5÷7 od dołu), że: *stwierdzono zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju epoksydowego, a powierzchnią powłoki epoksydowej na obszarze odpowiadającym 100% powierzchni stempla*, oraz powtórzona na str.107 (wiersze: 12÷14 od dołu) powinna być poparta opisem sposobu tej obserwacji.
9. Należy bardziej przekonująco wyjaśnić, w jaki sposób utlenienie powłok potwierdziły również badania DSC (str.110, wniosek 3.) i w jaki sposób *stwierdzono również wykruszanie pigmentów i napelnaczy* (str.110, wniosek 4.).

Przedstawione wyżej uwagi, mające w niektórych przypadkach charakter polemiczny, jedynie w niewielkim stopniu obniżają wartość merytoryczną rozprawy.

6.2. Uwagi formalne

Jak stwierdziłem już w punkcie 4. niniejszej recenzji, rozprawa napisana jest bardzo starannie. Z tego względu znaczenie uwag formalnych jest niewielkie, a większość z nich dotyczy błędów literowych lub nieściśłości językowych. Zauważone przeze mnie usterki formalne są następujące:

1. Str.7, wiersz 1. od góry, jest: *narażona*, powinno być: *narażone*.
2. Str.7, wiersz 9. od dołu: pozostawiono skreślony wyraz *ich*.
3. Str.7, wiersz 8. od dołu, jest: *plywa*, powinno być: *wplywa*.
4. Str.8, wiersze: 12. i 13. od góry, jest: *cząstek erozyjnych*, co może być zrozumiane, że są to cząstki powstałe w wyniku erozji (choć dalej na str.14 wiersz 4. od dołu i na str.15, wiersz 10. od góry, są odpowiednie wyjaśnienia); lepiej zatem stosować tu nazwę: *cząstek powodujących erozję*, (nazwa ta powinna być stosowana konsekwentnie także w dalszej części rozprawy).
5. Str.12, wiersze: 2. i 3. od góry, jest: *ocena wpływu wodnego roztworu chlorku (solanki) na właściwości eksploatacyjne*, powinno być: *ocena wpływu wodnego roztworu chlorku sodu (solanki) na właściwości eksploatacyjne*.
6. Str.13, CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA, punkt 4, jest: *badań normalnych*, powinno być: *badań normowych*.
7. Str.18, wiersz 6. od góry, jest: *zabezpieczające*, chyba powinno być: *zabezpieczających?*
8. Str.18, wiersze: 9.÷13. od góry: należy tu jeszcze wymienić co najmniej wpływy rodzaju cieczy zwilżającej i temperatury badanej powłoki.
10. Str.20, wiersz 3. od góry nie jest związany z treścią tego rozdziału.
11. Str.21, wiersze: 5.÷7: wykaz podrozdziałów 3.1., 3.2. i 3.3. (bezpośrednio pod tytułem rozdziału 3.) nie jest wymagany tym miejscu, gdyż wykaz ten występuje zarówno w spisie treści, jak i w dalszej części tekstu. Taka sama uwaga dotyczy rozdziałów: 4. (str. 36), 5. (str. 60), 7. (str. 89) i 8. (str. 100).
12. Str. 34, wiersz 3. od góry, jest: *ilość uśrednianych skanów 30*, powinno być: *liczba uśrednianych skanów 30*.
13. Str. 62: należy wyjaśnić jakie różnice występują między rysunkami 5.9 i 5.10 (według mojej oceny są to obrazy tego samego fragmentu powłoki).
14. Tab. 5.7, (str. 84): błędne oznaczenie widma próbki starzonej w okresie 1680 godz. (jest: *N45-S-168h-an1*, powinno być: *N45-S-1680h-an1*).
15. Tab. 6.1 (str. 87) – powinno być cytowane źródło informacji zawartych w tej tabeli.
16. Str. 88. wiersze: 14. i 15. od dołu (i dalej), jest: *Owens-Wendt*, powinno być: *Owensa – Wendta*, albo *Owens'a – Wendt'a*.
17. Str. 88, wiersz 7. od dołu, jest: *energii*, powinno być: *energia*.
18. Str. 88, wiersz 4. od dołu, jest: *nalży*, powinno być: *należy*.
19. Str. 90, wiersz 3. od góry, jest: *powierzchnia*, powinno być: *powierzchnią*.

20. Str. 102: rys. 8.2 jest identyczny z rys.3.14 (str.31).
21. Str. 106, wiersz 10. od góry, jest: *cieczą modelową (wodą lub diiodometanem)*, powinno być: *z zastosowaniem kolejno jednej z dwóch cieczy modelowych (tj. wody i diiodometanu)*, bo badania wykonano stosując te dwie ciecze. Podobna uwaga dotyczy tekstu na str.111, wiersz 4. od góry
22. Str. 121, pozycja [103], wiersz 2. jest: *1079*, powinno być: *1979*.

Przedstawione wyżej usterki formalne nie obniżają wartości merytorycznej rozprawy.

7. Podsumowanie i wnioski końcowy

Zaprezentowane wyżej rezultaty recenzji i szczegółowe wnioski cząstkowe (przedstawione w punktach 3.-5.) stanowią podstawę mojej oceny, że główny cel rozprawy mgr inż. Aleksandry Żabińskiej pt.: *„Wpływ wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych”*, jakim było: *„wykonanie badań oraz ocena wpływu wodnego roztworu chlorku sodu (solanki) na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych”*, **został osiągnięty w zakresie zgodnym z planem rozprawy przedstawionym na rys.1.1. i wyrażonym w dziewięciu celach cząstkowych.**

Wyniki badań, przedstawione w rozprawie, są **oryginalne i wartościowe pod względami poznawczym i utylitarnym.** Pogłębiają one wiedzę dotyczącą zjawisk zachodzących w epoksydowych powłokach ochronnych, poddanych oddziaływaniu wodnego roztworu chlorku sodu. Istotnym walorem naukowym rozprawy jest różnorodność zastosowanych metod badawczych, co w dużym stopniu nadało jej charakter interdyscyplinarny, a jednocześnie umożliwiło dogłębne poznanie przebiegu badanych procesów destrukcji starzonych powłok epoksydowych. Rozprawa kwalifikuje się do dyscypliny naukowej *Inżynieria Mechaniczna*, ale zawiera również treści z zakresu *Inżynierii Materiałowej* i z zakresu *Inżynierii Chemicznej*. **Wyniki badań przedstawione w rozprawie mogą być publikowane w czasopismach naukowych.**

Kolejną ważną cechą rozprawy jest jej utylitarność, polegająca na możliwości wykorzystania w praktyce opracowanego przez Doktorantkę sposobu wykonania powłok. W wyniku elektrostatycznego nanoszenia powłoki dwuwarstwowej na dokładnie oczyszczoną powierzchnię blachy stalowej, zawierającej w warstwie podkładowej mieszaninę żywic epoksydowych o średniej oraz małej masach cząsteczkowych, pył cynkowy i cząstki tlenku cynku, a w warstwie nawierzchniowej żywicę epoksydową o średniej masie cząsteczkowej, ditlenek tytanu i glinokrzemian sodu połączony z siarką, uzyskuje się bardzo korzystne efekty synergetyczne polepszające szczelność powłoki i ograniczenie powstawania w niej kawern powietrznych. **Osiągnięcie to może być wykorzystane w pracach nad doskonaleniem właściwości eksploatacyjnych powłok ochronnych podwozi samochodowych.**

Recenzowana rozprawa potwierdza w pełni, że **Doktorantka posiada wiedzę naukową oraz umiejętności planowania i samodzielnego wykonywania eksperymentów naukowych** w takim zakresie, jaki jest niezbędny dla uzyskania stopnia naukowego *doktor* w dyscyplinie *Inżynieria Mechaniczna*.

Uogólniając wszystkie przedstawione wyżej oceny cząstkowe stwierdzam, że **rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Żabińskiej pt.: „Wpływ wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych”** spełnia w pełnym zakresie wymagania 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.). Na tej podstawie, jako recenzent rozprawy, składam wnioski

do Senatu Uniwersytetu Technologicznego-Humanistycznego im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu
o przyjęcie tej rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Żabińskiej do dalszego
postępowania o nadanie stopnia naukowego *doktor* w dziedzinie *Nauki Inżynieryjno-Techniczne*,
w dyscyplinie *Inżynieria Mechaniczna*.



.....
/Prof. dr hab. inż. Marian Żenkiewicz/