

Dr hab. Krystyna Giza, prof. PCz
Katedra Inżynierii Materiałowej
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska
Al. Armii Krajowej 19
42-200 Częstochowa

Częstochowa, 16.12.2025 r.

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr inż. Mateusza Kołodzieja

pod tytułem

„Modyfikacja składników kąpeli do pasywacji na bazie chromu trójwartościowego powłok cynkowych i stopowych Zn-Ni w celu zminimalizowania negatywnego wpływu wzrostu zawartości cynku i żelaza na czas życia kąpeli oraz właściwości nakładanej powłoki ochronnej”,

przygotowanej pod opieką naukową

Pana dr hab. Juliusza Winiarskiego, prof. PWr

w ramach realizacji doktoratu wdrożeniowego

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana w oparciu o uchwałę Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej nr 168/14/RDND05/2024-2028 z dnia 15.10.2025r. oraz w zw. z art. 190 ust. 2 i art. 183 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.).

2. Wybór tematyki pracy

Tradycyjnie kąpiele pasywacyjne zawierające aniony chromianowe (VI) są obecnie zastępowane związkami chromu (III), ze względu na bardziej restrykcyjne dyrektywy Unii Europejskiej regulujące stosowanie substancji

niebezpiecznych (regulacje: REACH, RoHS, ELV). Powłoki konwersyjne oparte na związkach chromu (III) są alternatywą dla tradycyjnych powłok chromianowych i chociaż zmniejszają toksyczność surowców i wytwarzanych odpadów, mają one szereg negatywnych skutków środowiskowych i ekonomicznych. Receptury oparte na związkach Cr (III) wymagają wyższych stężeń chromu i obecności kobaltu, aby zapewnić właściwości równoważne powłokom pasywacyjnym na bazie chromianów. Fakt ten implikuje wyższe zużycie surowców do produkcji kąpiel. Ponadto kąpiele na bazie związków Cr(III) są wrażliwe na obecność zanieczyszczeń jonami cynku i żelaza, co przyczynia się do powstawania produktów niezgodnych ze specyfikacją. Zanieczyszczenia jonowe mające wpływ na jakość powłok są główną przyczyną wymiany kąpeli pasywacyjnych, co generuje znaczne ilości niebezpiecznych odpadów ciekłych i dodatkowe koszty związane z ich utylizacją.

Podjęta przez Doktoranta tematyka badawcza ma na celu rozwiązanie problemu technologicznego, związanego z tzw. efektem starzenia się kąpeli pasywacyjnych. Praca ma charakter wdrożeniowy, a jej celem jest wydłużenie czasu życia kąpeli bez znaczącego pogorszenia właściwości antykorozyjnych wytwarzanych powłok. Doktorant jako cel naukowy rozprawy wyznaczył sobie zbadanie wpływu zanieczyszczeń kąpeli pasywacyjnej jonami żelaza i cynku na strukturę i morfologię powłoki konwersyjnej oraz jej odporność korozyjną.

Wytypowanie potencjalnych związków umożliwiających selektywne wiązanie jonów cynku i żelaza zostało poprzedzone szeregiem wstępnych testów laboratoryjnych, które pozwoliły na znalezienie granicznych wartości zanieczyszczeń prowadzących do wyraźnego pogorszenia właściwości ochronnych powłok.

Ważnym aspektem pracy było przeniesienie badań laboratoryjnych na skalę pilotażową, a następnie przeprowadzenie próby technologicznej wytwarzania powłok konwersyjnych na rzeczywistych elementach produkcyjnych

w warunkach przemysłowych z zastosowaniem wytypowanego związku selektywnie usuwającego jony żelaza i cynku z kąpieli pasywacyjnej.

Uwzględniając zapotrzebowanie na nowe rozwiązania technologiczne uważam, że podjęcie tematyki rozprawy doktorskiej było jak najbardziej uzasadnione, a przygotowana przez Doktoranta praca jest istotną pozycją nie tylko z punktu widzenia inżynierii chemicznej, czy materiałowej, ale także działalności gospodarczej w dość trudnym obszarze jakim jest branża galwaniczna.

3. Charakterystyka szczegółowa pracy i ocena rozprawy doktorskiej

Dysertacja ma klasyczny układ, została podzielona na część literaturową, (stanowiącą około 25% tekstu), część eksperymentalną opisującą zastosowane materiały i techniki badawcze oraz część poświęconą wynikom badań i dyskusji. Rozprawę zamykają rozdział z wnioskami, wykaz literatury, spis tabel i rysunków oraz dorobek naukowy Doktoranta.

W części literaturowej Pan mgr inż. Mateusz Kołodziej w sposób syntetyczny opisuje problemy związane z korozją, przedstawia metody zabezpieczeń antykorozyjnych z uwzględnieniem powłok ochronnych. W kolejnych podrozdziałach części literaturowej Autor przedstawia główne metody cynkowania oraz charakterystykę powłok konwersyjnych na bazie związków Cr(VI) i Cr(III). Na podstawie doświadczenia wynikającego z długoletniej współpracy z przemysłem oraz przeglądu literaturowego Doktorant poprawnie zidentyfikował lukę badawczą i uzasadnił podjęcie badań własnych. Pozwoliło to na sprecyzowanie i postawienie Panu Mateuszowi Kołodziejowi tezy badawczej oraz określenie celów pracy.

Celem naukowym pracy było określenie negatywnego wpływu zanieczyszczeń jonami żelaza i cynku obecnymi w kąpieli do pasywacji powłok Zn i Zn-Ni na strukturę i morfologię powłoki konwersyjnej oraz jej wybrane właściwości użytkowe.

Zakres prac realizowanych w ramach tego celu obejmował przygotowanie próbek do badań na linii pilotażowej w firmie Galvano-Partners oraz przeprowadzenie kontrolowanego starzenia kąpeli pasywacyjnej opartej na związkach Cr(III) w skali laboratoryjnej. Do oceny morfologii powierzchni, składu chemicznego, struktury i składu fazowego otrzymanych powłok zastosowano zaawansowane metody badawcze: skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), mapowanie EDS oraz rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS). Analizę właściwości antykorozyjnych prowadzono z wykorzystaniem metod stałoprądowych (metoda liniowej polaryzacji, potencjokinetyczne krzywe polaryzacji) oraz testów w neutralnej mgie solnej zgodnie z normą PN-EN ISO 9227:2023-02.

Praktycznym celem pracy było opracowanie procedury, która wydłuży czas życia kąpeli pasywacyjnej oraz nie wpłynie negatywnie na jakość otrzymywanych powłok konwersyjnych. W ramach powyższego celu zostały wykonane w warunkach laboratoryjnych badania przesiewowe pozwalające na wybór najkorzystniejszego dodatku do kąpeli pasywacyjnej o możliwościach selektywnego usuwania jonów żelaza i cynku z roztworu na drodze kompleksowania bądź wytrącania. Najkorzystniejsze rozwiązanie ze skali laboratoryjnej oraz pilotażowej przeniesiono na linie produkcyjne. Wybór odpowiedniego związku wiążącego jony żelaza i cynku pozwolił na wydłużenie czasu życia kąpeli pasywacyjnej na bazie Cr(III) o 16% w stosunku do standardowego czasu jej użytkowania. Wytypowana kąpiel w warunkach technologicznych na linii produkcyjnej zapewniła wytworzenie warstw konwersyjnych o pożądanych własnościach użytkowych.

Dalsze prace prowadzone były w skali laboratoryjnej i pilotażowej pod kątem możliwości zastosowania zmodyfikowanej kąpeli pasywacyjnej do chromianowania powłoki stopowej Zn-Ni. Z technologicznego punktu widzenia niepokojąca jest informacja o problemach z brakiem możliwości odfiltrowania skompleksowanych jonów z roztworu kąpeli przy zastosowaniu wyższego

stężenia dodatku kompleksującego oraz napotkanych problemach wzrostu pH podczas jego dozowania.

Doktorant sformułował jasno problematykę i cele pracy oraz wyraźnie określił jej elementy nowości, wskazał na aspekty, które wymagają prowadzenia dalszych badań. Na podkreślenie zasługuje szeroki zakres prac badawczych wykonanych w warunkach laboratoryjnych, w skali pilotażowej i docelowym środowisku przemysłowym.

Podjęta przez Doktoranta tematyka badawcza jest niezwykle istotna zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia. Realizacja obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktoranta oraz opanowania szeregu technik badawczych i analitycznych.

Po szczegółowej analizie treści rozprawy nasunęło mi się kilka spostrzeżeń, uwag i pytań:

1. Czy na powierzchni warstwy konwersyjnej były widoczne jakieś uprzywilejowane miejsca inicjacji korozji?
2. Jaka jest przyczyna wysokiej wartości oporu polaryzacji dla próbki z powłoką osadzoną z kąpeli zanieczyszczonej jonami żelaza widoczna na rys. 30, po około 12h ekspozycji w roztworze korozyjnym? Czy może ona wynikać z repasywacji wżerów, czy też raczej związana jest z kształtem i wielkością wżerów, a może innymi procesami zachodzącymi na powierzchni?
3. W przypadku powłok metalicznych narażonych na korozję wżerową, potencjał korozji wykazuje przesunięcie w kierunku wartości bardziej ujemnych, gdy warstwa ochronna ulega zniszczeniu i rozpoczyna się korozja wżerowa.

Dlaczego dla powłoki osadzonej z kąpeli zanieczyszczonej jonami żelaza, po około 10 h ekspozycji w 0,5M roztworze NaCl obserwujemy lepszą stabilność i wyższe wartości potencjału korozyjnego w porównaniu do pozostałych analizowanych powłok (rys. 31)?

4. Czy metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) byłaby przydatna do wyznaczenia skuteczności ochronnej badanych przez Pana powłok?
 5. Uważam, że tytuł dysertacji jest zbyt długi i przez to mało czytelny. Temat pracy powinien być bardziej nakierowany na zakres i przedmiot badań. Np. „Modyfikacja składników kąpeli na bazie związków Cr(III) do pasywacji powłok Zn i Zn-Ni.”
 6. Korzystne byłoby zacytowanie literatury na podstawie której Autor wytypował 36 związków w celu selektywnego wiązania jonów cynku i żelaza z roztworów do pasywacji powłok Zn i Zn-Ni.
 7. Czy krzywe polaryzacji zostały wyznaczone po 120h ekspozycji próbek w roztworze (str. 65), czy po 24h (rys.32)
 8. W bibliografii występują różne style cytowania.
 9. Opisy na niektórych rysunkach są w języku angielskim (rys.2-4, rys.6- 9)
- Podczas czytania rozprawy odczuwalny jest pewien pośpiech w opracowywaniu jej treści, bowiem miejscami można znaleźć pewną liczbę niezręcznych sformułowań i błędów, na przykład:
- z tabeli 2 wynika, że cena sprzedaży srebra jest około 1700 razy niższa niż cynku;
 - str. 19, wers 4 od góry – „*Nikiel wykorzystywany jest najczęściej jako warstwa pośrednia pomiędzy podłożem a warstwą chromową. Jego celem jest być barierą antydyfuzyjną oraz antykorozyjną*” - nikiel jest materiałem i nie może wyznaczać sobie celów;
 - str. 24, wers 15 od dołu – zamiast „*Głównymi procesami zachodzącymi podczas elektroosadzania cynku są **redukcja cynku** i wydzielanie wodoru*”, powinno być „*Głównymi procesami zachodzącymi podczas elektroosadzania cynku są **redukcja jonów cynku** i wydzielanie wodoru*”;
 - opisy niektórych rysunków wymagają korekty (rys.30, rys.31);

- tabela 25 – zamiast „po za dozowaniu, przed za dozowaniem” powinno być po dozowaniu, przed dozowaniem;
- str.103, wers 3 od góry - „Badaniom poddano pasywacje istniejące w przemyśle oraz dostarczone przez firmę Galvano-Partners” - pasywacja to proces chemiczny lub elektrochemiczny w wyniku którego na powierzchni metalu czy stopu tworzy się cienka trwała warstwa ochronna;
- rys.36-41 makroskopowy/ mikroskopowy podgląd na powłokę - na rys. 36-41 widoczne są obrazy makroskopowe i mikroskopowe powierzchni.

Przedstawione w recenzji uwagi nie wpływają na moją pozytywną ocenę wartości i sposobu realizacji pracy.

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej stwierdzam, że rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu występującego w branży galwanicznej, którego realizacja wymagała dużej wiedzy teoretycznej i praktycznej z zakresu inżynierii chemicznej oraz galwanotechniki.

Autor rozwiązał szereg problemów badawczych wymagających zarówno umiejętności prowadzenia eksperymentów, jak i odpowiedniego zasobu wiedzy niezbędnej do prawidłowej interpretacji otrzymanych wyników.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pt. „Modyfikacja składników kąpieli do pasywacji na bazie chromu trójwartościowego powłok cynkowych i stopowych Zn-Ni w celu zminimalizowania negatywnego wpływu wzrostu zawartości cynku i żelaza na czas życia kąpieli oraz właściwości nakładanej powłoki ochronnej”, spełnia warunki ustawowe i wnioskuje o dopuszczenie Pana mgr inż. Mateusza Kołodzieja do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Krystyna Giza, prof. PCz