

Dr hab. inż. Przemysław Kwolek, prof. PRz  
Katedra Nauki o Materiałach  
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa  
Politechnika Rzeszowska  
ul. Żwirki i Wigury 4, 35-959 Rzeszów

Rzeszów, 23 grudnia 2025 r.

## **Recenzja rozprawy doktorskiej**

**mgr. inż. Mateusza Kołodzieja**

pod tytułem „**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**”,

przygotowanej pod kierunkiem **dr. hab. Juliusza Winiarskiego, prof. PWr**

### **1. Podstawa opracowania**

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej (pismo nr RDND05/115/2024-2028 z dnia 20 października 2025 r. Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna, Pani prof. dr hab. inż. Izabeli Michalak). Podstawę prawną sporządzonej recenzji stanowi art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”.

### **2. Charakterystyka i opis rozprawy**

#### **2.1. Uwagi ogólne i struktura pracy**

Opiniowana rozprawa doktorska stanowi zwarte opracowanie naukowe napisane w języku polskim. Jej tytuł odpowiada treści, choć moim zdaniem jest niezbyt fortunnie skonstruowany. Praca dotyczy przecież modyfikacji składu chemicznego kąpieli do pasywacji cynku a nie jej składników. Zasadniczą część rozprawy stanowią: przegląd literatury, określenie problemu badawczego, którego rozwiązania podjął się Doktorant, hipotezy i przyjętych celów badawczych, opis metodyki badań, uzyskanych wyników prowadzonych prac, wnioski oraz bibliografia. Obejmuje ona 191 pozycji, wśród nich prace opublikowane w czasopismach naukowych po 2010 roku stanowią ok. 36%, pomiędzy 2000 i 2010 rokiem – 12%, starsze – 13%. Pozostałe pozycje w spisie literatury to książki, materiały konferencyjne, patenty, normy i strony internetowe. Strukturę rozprawy doktorskiej oceniam pozytywnie, moje zastrzeżenia budzi natomiast jej treść.



Autor często wyraża się w sposób nieprecyzyjny, czasami posługuje się błędną terminologią. W pracy występują liczne błędy gramatyczne, m. in. nieprawidłowy szyk zdań utrudniający zrozumienie ich sensu, także błędy typograficzne i pojedyncze błędy ortograficzne. Wśród błędów terminologicznych można wskazać takie jak „morfologia powłoki konwersyjnej”, „właściwości materiałowe”, „waga materiału”, „rozładowane jony cynku” itp. W ocenie formalnej strony rozprawy należy wskazać liczne niedociągnięcia edycyjne, zwłaszcza dotyczące sposobu przywoływania pozycji ze spisu literatury. Odnośniki do cytowanych prac, w przypadku cytowania jednocześnie większej ich liczby, powinny znajdować się w jednym nawiasie. Jednocześnie uważam, że Doktorant nadużywa cytowania prac naukowych w sposób zbiorczy, unikając tym samym odnoszenia się do nich szczegółowo. Spis literatury również nie został właściwie przygotowany – w wielu przypadkach brakuje kompletnych danych bibliograficznych. Część z umieszczonych w pracy zdjęć jest niedostatecznej jakości, dotyczy to zwłaszcza przekrojów poprzecznych powłok (rys. 21-24). W przypadku zdjęć dokumentujących badania prowadzone w komorze solnej często trudno jest dostrzec obszary, w których wystąpił proces korozji cynku. Wskazane zastrzeżenia świadczą o niepełnym opanowaniu przez Doktoranta technik pisania pracy naukowej, nie umniejszają jednak jej aspektu merytorycznego.

## **2.2. Ocena ogólnej wiedzy teoretycznej przedstawionej w rozprawie doktorskiej**

Podstawę oceny ogólnej wiedzy teoretycznej Doktoranta z zakresu inżynierii chemicznej stanowi część literaturowa rozprawy doktorskiej, która koncentruje się na przedstawieniu procesów korozji metali i metod ich ochrony. Dobór opisywanych w niej zagadnień jest prawidłowy, analiza literatury przedstawia podstawy teoretyczne niezbędne dla zrozumienia uzyskanych przez Doktoranta wyników prac badawczych. Jednocześnie pewne wątpliwości budzi rozłożenie akcentów na analizowane zagadnienia, m. in. w rozdziale 1.2. Przedstawia on stosowane w technice metody ochrony przed korozją, ze szczególnym uwzględnieniem powłok. Wśród nich Autor wyróżnił powłoki kompozytowe, organiczne i metaliczne, pomijając bardzo ważną grupę powłok konwersyjnych, których przecież dotyczy oceniana rozprawa. Z niejasnych dla mnie przyczyn, omawiając powłoki metalowe, Doktorant najwięcej uwagi poświęcił powłokom z metali szlachetnych, których zastosowanie w technice jest mniejsze niż powłok niklowych, chromowych, czy miedzianych. Brakuje także opisu mechanizmu ochronnego działania powłok metalowych, Autor ograniczył się jedynie do zdawkowego stwierdzenia, że „działają na zasadzie anody lub też bariery”. Jednocześnie, w rozdziale dotyczącym powłok cynkowych błędnie zasugerował, że zapewniają one ochronę anodową podłoża.

Wśród mankamentów literaturowej części pracy należy także wskazać chaotyczny opis mechanizmu elektrochemicznego wytwarzania powłok cynkowych, zwłaszcza w zakresie równań reakcji chemicznych. Moim zdaniem więcej uwagi należało też poświęcić procesowi formowania powłok chromianowych z uwzględnieniem roli poszczególnych składników kąpieli. Poszerzona analiza tego zagadnienia ułatwiłaby interpretację uzyskanych wyników prac badawczych. Jednocześnie można było przedstawić pozostałe alternatywy dla procesu chromianowania cynku w roztworach zawierających Cr(VI).

Podsumowując tę część recenzji, stwierdzam, że pomimo wskazanych niedociągnięć, zakres i treść literaturowej części pracy świadczą o wystarczającej wiedzy teoretycznej mgr. inż. Mateusza Kołodzieja do ubiegania się o uzyskanie stopnia doktora w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

### **2.3. Ocena umiejętności samodzielnego prowadzenia przez Doktoranta pracy naukowej**

Podstawowym aspektem samodzielnej pracy naukowej jest umiejętność prawidłowego sformułowania jej problematyki badawczej. W ocenianej rozprawie dotyczy ona gromadzenia się jonów  $Zn^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  w kąpieli do chromianowania elementów ocynkowanych i ich negatywnego wpływu na wygląd i właściwości ochronne wytwarzanych powłok konwersyjnych. Problematyka badawcza została zdefiniowana na podstawie analizy procesu chromianowania prowadzonego w warunkach przemysłowych. Następnie Doktorant dokonał przeglądu dostępnych komercyjnie oraz opisanych w literaturze przedmiotu rozwiązań zidentyfikowanego problemu i zaproponował własne, uwzględniając specyficzne uwarunkowania procesu chromianowania występujące w przedsiębiorstwie, w którym realizowano prace badawcze. Jako cele prowadzonych badań uznał najpierw określenie wpływu zanieczyszczeń obecnych w kąpieli do chromianowania na mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy oraz właściwości wytwarzanych powłok konwersyjnych, następnie opracowanie metody jej oczyszczania. W przyjętej hipotezie badawczej Doktorant stwierdził, że wprowadzenie bezpośrednio do kąpieli odpowiednich substancji chemicznych pozwoli obniżyć w niej poziom zanieczyszczeń i tym samym wydłużyć jej czas użytkowania, bez pogorszenia właściwości ochronnych i wyglądu wytwarzanych powłok chromianowych. Określenie problematyki badawczej oraz zdefiniowanie celów i hipotezy badawczej można zasadniczo uznać za prawidłowe, mam jednak wrażenie, że Doktorant przedwcześnie skupił się na usuwaniu zanieczyszczeń z kąpieli ignorując możliwość ograniczenia ich szkodliwego wpływu na wytwarzane powłoki przez utworzenie trwałych związków kompleksowych.

W tej części rozprawy brakuje analizy literatury, która stanowiłaby podstawę wyboru związków chemicznych zastosowanych do ograniczenia niekorzystnego wpływu cynku i żelaza w kąpeli na właściwości powłoki. Należałoby także wskazać spodziewany mechanizm działania tych związków i przedyskutować ich wpływ na proces obróbki ścieków. Jednocześnie za całkowicie zbędny uważam podrozdział 1.5.1., który wbrew swojemu tytułowi nie uzasadnia podjęcia tematyki badawczej.

Osiągnięcie zakładanych celów badawczych wymaga doboru odpowiedniej metodyki badań. W ocenianej dysertacji jest ona w większości prawidłowa. Należy docenić zastosowanie różnorodnych metod badawczych, zwłaszcza w zakresie oceny składu chemicznego i fazowego powłok chromianowych, świadczące o rozległej wiedzy i dobrym zrozumieniu przez Doktoranta zależności pomiędzy składem chemicznym kąpeli, mikrostrukturą, składem chemicznym i fazowym wytwarzanej powłoki oraz jej właściwościami ochronnymi. Jedyne zastrzeżenie do przyjętej metodyki badań dotyczy zastosowania w badaniach elektrochemicznych odtlenionego roztworu NaCl jako elektrolitu, ponieważ usuwając tlen ze środowiska korozyjnego zahamowano proces korozji. Skutkiem był brak możliwości porównania wyników badań prowadzonych w komorze solnej i metodami elektrochemicznymi.

Wskaźnikiem zdolności Doktoranta do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej jest również umiejętność analizy uzyskanych wyników badań. Na podstawie przedstawionej do oceny rozprawy stwierdzam, że w większości została ona przeprowadzona prawidłowo, choć występują pewne błędy. Najpoważniejszy dotyczy przedwczesnego moim zdaniem wyeliminowania z badań 14 związków chemicznych dodawanych do kąpeli do chromianowania w celu zmniejszenia szkodliwego wpływu żelaza i cynku na wytwarzane powłoki. Podstawę tej decyzji stanowiły obserwacje wskazujące, że wprowadzenie do kąpeli wspomnianych związków chemicznych nie prowadzi do zmniejszenia w niej stężenia  $Fe^{3+}$  i  $Zn^{2+}$ . Zatem Doktorant ograniczył się jedynie do tych substancji, które spowodowały wytrącenie zanieczyszczeń z roztworu. Być może wystarczające dla zapewnienia prawidłowej pracy kąpeli byłoby ich skompleksowanie. Uważam, że Doktorant powinien sprawdzić taką możliwość tym bardziej, że filtrowanie kąpeli na linii technologicznej okazało się kłopotliwe. Stwierdzam także, że pewną trudność stanowiła dla Autora dysertacji analiza wyników dotyczących składu chemicznego powłok konwersyjnych. Świadczą o tym sprzeczne w zakresie obecności cynku w powłoce wyniki uzyskane metodą spektrometrii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDXS) (rys. 24) i spektroskopii fotoelektronów (XPS) (tabela 11). Brakuje także wyjaśnienia przyczyny obecności Fe w powłoce cynkowej, na co wskazują wyniki badań metodą EDXS (rys. 24). Przedstawiona na rys. 22 i 24 analiza składu chemicznego powłok konwersyjnych powinna zostać uzupełniona przez wskazanie miejsca jej przeprowadzenia.



Wśród mniej istotnych błędów można wymienić omyłkowe wskazanie fluoru zamiast żelaza jako składnika powłoki chromianowej (s. 59). Należy również zaznaczyć, że przedstawiona analiza widm XPS nie jest kompletna. Widma szczegółowe dotyczące węgla, chromu i żelaza (rys. 26-29) zostały przedstawione jako sumy pików pochodzących od poszczególnych związków chemicznych, jednak w większości nie zostały one opisane. Ponadto oznaczenia „CO<sub>3</sub>” i „HCO<sub>3</sub>” dotyczące węglanu i hydroksywęglanu cynku należy uznać za niefortunne. Widma dla węgla przedstawione na rys. 27 zmieniają się wraz z czasem trawienia jonami argonu co przeczy przedstawionej w tekście tezie o jednorodności składu chemicznego na przekroju poprzecznym powłoki.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań Doktorant zidentyfikował wpływ zanieczyszczeń w kąpeli do chromianowania na skład chemiczny i fazowy powłoki konwersyjnej, brakuje jednak próby powiązania stwierdzonych zależności z niekorzystnymi zmianami jej mikrostruktury tj. pojawieniem się pęknięć i utratą przyczepności do podłoża. Należy również zauważyć, że przemilczana została sprzeczność pomiędzy wynikami badań elektrochemicznych wskazującymi, że zanieczyszczenie kąpeli do chromianowania żelazem i cynkiem nie pogarsza właściwości ochronnych wytwarzanych powłok i wynikami badań w komorze solnej, które jednoznacznie dowodzą szkodliwego wpływu zanieczyszczeń.

Spośród mniej istotnych uwag dotyczących analizy uzyskanych wyników należy wskazać na brak jednoznacznie zdefiniowanego kryterium czasu potrzebnego do pojawienia się pierwszych oznak korozji cynku w komorze solnej, przyjętego do określenia granicznych stężeń Zn<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup> w kąpeli. Uważam również, że zależności oporu polaryzacji od czasu, przedstawione na rys. 30, należałoby uzupełnić przykładowymi krzywymi polaryzacji, na podstawie których wartości oporu polaryzacji zostały wyznaczone. Wydaje mi się także, że lepszym sposobem przedstawiania zmian stężenia zanieczyszczeń na linii produkcyjnej (tabele 19-21) byłoby odniesienie się do powierzchni obrobionych części zamiast czasu pracy kąpeli.

Podsumowując tą część mojej recenzji stwierdzam, że pomimo błędów popełnionych podczas realizacji badań i interpretacji uzyskanych wyników mgr inż. Mateusz Kołodziej wykazał, że posiada zdolność do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej na poziomie adekwatnym dla osoby ubiegającej się o uzyskanie stopnia doktora. Pozytywną ocenę tego aspektu działalności naukowej Doktoranta uzasadniają następujące fakty: cele pracy zostały zdefiniowane w sposób prawidłowy, przyjęta metodyka badawcza pozwoliła na ich realizację, większa część wyników przedstawionych w rozprawie nie budzi zastrzeżeń, należy także docenić różnorodność zastosowanych metod badawczych wymagających od Doktoranta wiedzy i umiejętności w interpretacji uzyskanych wyników.



#### **2.4. Ocena, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego**

Zdefiniowany przez Doktoranta problem badawczy ma istotne znaczenie praktyczne, związane m. in. z kosztami okresowej utylizacji zużytych kąpielii do chromianowania. Jednocześnie ma on charakter naukowy, ponieważ opracowanie dodatków ograniczających niekorzystny wpływ zanieczyszczeń kąpielii na właściwości wytwarzanych powłok najpierw wymaga zrozumienia procesów odpowiedzialnych za pogorszenie ich wyglądu i odporności korozyjnej, następnie zaś mechanizmów usuwania jonów cynku i żelaza. Naukowy charakter recenzowanej dysertacji odzwierciedla także przyjęta metodyka badawcza, w której dużą uwagę Doktorant poświęcił na analizę mikrostruktury i składu chemicznego powłok wytwarzanych w kąpielach zawierających zanieczyszczenia. Niestety naukowego podejścia do rozwiązywanego problemu badawczego zabrakło przy doborze związków chemicznych wprowadzanych do kąpielii celem ograniczenia szkodliwego wpływu zanieczyszczeń na wytwarzane powłoki. Brak uzasadnienia ich wyboru a także oceny, czy bardziej korzystne jest wytrącanie zanieczyszczeń w postaci trudno rozpuszczalnych związków, czy wiązanie ich w trwałe związki kompleksowe stanowią istotne wady recenzowanej rozprawy doktorskiej. Jednocześnie jednak należy uznać, że Doktorant w toku prowadzonych prac badawczych zrealizował postawione sobie cele i pozytywnie zweryfikował przyjętą tezę badawczą. Na tej podstawie stwierdzam więc że przyjęta do oceny rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.


#### **2.5. Uwagi do dyskusji podczas obrony rozprawy doktorskiej**

- 1) Proszę o wyjaśnienie niejednoznaczności dotyczących składu chemicznego powłok konwersyjnych wytwarzanych z kąpielii zanieczyszczonych żelazem i cynkiem: przyczyny obecności Fe w powłoce cynkowej, sprzeczność wyników, w zakresie obecności cynku w powłokach konwersyjnych, uzyskanych metodami EDXS i XPS, i jednorodności składu chemicznego powłok na ich przekrojach poprzecznych.
- 2) Proszę o uzasadnienie przyjętej koncepcji prowadzenia badań korozyjnych w odtlenionym roztworze NaCl.
- 3) Proszę o przedyskutowanie korelacji obserwowanych zmian składu chemicznego i fazowego powłok chromianowych, wywołanych obecnością zanieczyszczeń w kąpielii, z występowaniem w nich pęknięć i utratą przyczepności do podłoża.
- 4) Proszę o uzasadnienie doboru poszczególnych grup związków chemicznych wprowadzanych do kąpielii do chromianowania i przedyskutowanie, czy konieczne jest wytrącanie żelaza i cynku w postaci trudno rozpuszczalnych związków, czy wystarczające byłoby ich kompleksowanie.

### 3. Wniosek końcowy

Opiniowana 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”, przygotowana pod kierunkiem Pana dr. hab. Juliusza Winiarskiego, prof. PWr, stanowi w mojej ocenie oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Jednocześnie potwierdza, że jej Autor, Pan mgr inż. Mateusz Kołodziej posiada niezbędną wiedzę teoretyczną z zakresu dyscypliny inżynieria chemiczna i zdolność do samodzielnego prowadzenia badań naukowych na poziomie adekwatnym dla osoby ubiegającej się o uzyskanie stopnia doktora.

Stwierdzam zatem, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn. zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania mgr. inż. Mateuszowi Kołodziejowi stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.



(podpis recenzenta)

