

Prof. dr hab. inż. Jerzy Smolik  
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji  
26-600 Radom, Pułaskiego 6/10

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Kur  
pt. „Selektywne nanoszenie powłok metalicznych metodą galwaniczną na tworzywa  
sztuczne”**

Recenzja dotyczy rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Kur pt. „*Selektywne nanoszenie powłok metalicznych metodą galwaniczną na tworzywa sztuczne*”. Podstawą formalną wykonania recenzji było pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej, prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 06.12.2024 roku. Rozprawa dotyczy badań zrealizowanych w IV edycji programu „Doktorat wdrożeniowy” w ramach umowy z dnia 08.04.2021 roku i była realizowana we współpracy z PCO S.A. będącym największym polskim producentem wyrobów optoelektronicznych. Informacje zawarte w rozprawie stanowią tajemnicę przedsiębiorstwa PCO S.A.

**1. Ogólna charakterystyka rozprawy**

Recenzowana rozprawa doktorska w całości zagadnień koncentruje się na problematyce inżynierii materiałowej, w obszarze inżynierii powierzchni. Rozprawa dotyczy doboru oraz opracowania parametrów procesowych poszczególnych etapów technologicznych wytwarzania powłok galwanicznych Ni-P w sposób selektywny, na wybranych fragmentach powierzchni różnych tworzyw sztucznych.

Zagadnienia związane z wytwarzaniem powłok metalicznych na powierzchni tworzyw sztucznych są znane i podejmowane od ponad 30 lat. Jednak na przestrzeni lat obserwujemy dynamiczny rozwój przemysłu chemicznego i opracowywanie nowych materiałowo tworzyw sztucznych o nowych właściwościach funkcjonalnych, jak również rozwój nowych, często unikatowych konstrukcji mechanicznych i elektronicznych oraz zastępowanie występujących w nich metali tworzywami sztucznymi. Działania te powodują, że zaproponowaną tematykę rozprawy dotyczącą selektywnego powierzchniowo wytwarzania powłok metalicznych na powierzchni tworzyw sztucznych uznać należy nadal za aktualną i co bardzo istotne – ważną

aplikacyjnie. Świadczy o tym również formuła realizacji podjętej rozprawy doktorskiej, tj. formuła „doktoratu wdrożeniowego”.

Autorka rozprawy przeprowadziła bardzo szeroką analizę literaturową, w tym zarówno w obszarze dotyczącym aktualnej wiedzy nt. nowoczesnych tworzyw sztucznych o unikatowych właściwościach funkcjonalnych i zakresu ich praktycznego wykorzystania, a także w zakresie problematyki dotyczącej metalizacji tworzyw sztucznych, w tym m.in. zagadnień z obszar aktywacji powierzchni tworzyw sztucznych w celu zwiększenia adhezji nakładanych powłok.

Na podstawie dokonanego przeglądu wiedzy oraz własnych doświadczeń technologicznych, Autorka wskazała kluczowy problem w zakresie wytwarzania powłok metalicznych na powierzchni tworzyw sztucznych, tj. zapewnienie odpowiedniej adhezji powłoki do podłoża. Na tej podstawie sformułowała cel pracy, opracowała metodykę badań i zrealizowała cykl zaplanowanych prac badawczych.

Wykazała się przy tym znajomością nowoczesnych technik badawczych, w tym m.in.: elektronowej mikroskopii skaningowej, analizy składu chemicznego metodą EDS, badania adhezji metodą zarysowania – ScratchTest, a także potwierdziła swoje umiejętności praktycznego ich wykorzystania do charakteryzowania cienkich powłok.

## **2. Ocena metodyczna rozprawy**

### **Struktura rozprawy**

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera 134 strony, łącznie ze streszczeniem w języku polskim oraz języku angielskim, spisem treści i wykazem literatury – obejmującym 104 pozycje. Treść rozprawy została podzielona na 11 głównych rozdziałów z licznymi podrozdziałami, w następującym porządku:

1. Wstęp
2. Przykłady konstrukcyjnych tworzyw sztucznych
3. Metody metalizacji tworzyw sztucznych
4. Wytwarzanie powłok galwanicznych
5. Podsumowanie
6. Cel, teza i zakres pracy
7. Metodyka badań
8. Wyniki
9. Analiza wyników po modyfikacji technologii
10. Wdrożenie
11. Podsumowanie

Po zapoznaniu się z treścią poszczególnych rozdziałów należy uznać, że ich kolejność stanowi spójne opracowanie naukowe, począwszy od zidentyfikowania problemu naukowego w ściśle określonym obszarze badawczym, poprzez dobór metodyki badawczej i wykonanie zaplanowanych badań eksperymentalnych, aż po prezentację uzyskanych wyników, ich dyskusję i wnioskowanie.

Tym nie mniej za niewłaściwe należy znać opatrzenie takim samym tytułem „Podsumowanie” dwóch różnych rozdziałów monografii, tj. rozdział 5 oraz rozdział 11.

Zdaniem Recenzenta, bardziej właściwym tytułem rozdziału 5 byłby tytuł np. „Podsumowanie przeglądu wiedzy”.

#### **Styl i terminologia**

Rozprawa jest napisana poprawnym językiem z użyciem poprawnej terminologii i wydana została na dobrym poziomie edytorskim. Styl i ortografię recenzowanej rozprawy należy uznać za dobre. Nie stwierdziłem błędów edytorskich utrudniających czytanie tekstu rozprawy.

#### **Literatura**

Spis literatury przygotowany został poprawnie w układzie chronologicznym przywoływania poszczególnych pozycji w tekście. Obejmuje on 104 krajowe i międzynarodowe pozycje literaturowe, związane z poszczególnymi zagadnieniami omawianymi w rozprawie.

#### **Ilustracje i tablice**

Wszystkie ilustracje i tabele zamieszczone w rozprawie są niezbędne, a znacząca większość z nich została przygotowana starannie zapewniając dobrą czytelność. W każdym przypadku wykorzystywania informacji literaturowych, podpisy pod ilustracjami zawierają odnośnik wskazujący odpowiednią pozycję literaturową w spisie literatury, stanowiącą informację źródłową, co pozwala czytającemu rozszerzyć informacje, jak również wskazuje na dużą poprawność Autorki w korzystaniu z literatury.

Dyskomfort czytającego wzbudzają podpisy pod rysunkami wydrukowane kursywą i jednocześnie mniejszym rozmiarem czcionki co powoduje, że w porównaniu z tekstem akapitów podpisy są znacznie mniej czytelne.

Należy również stwierdzić, że wybór języka, w którym pisana jest rozprawa, (w przypadku ocenianej rozprawy jest to język polski), powinien dotyczyć wszystkich elementów rozprawy, w tym również rysunków. Zamieszczanie części rysunków z opisami w języku angielskim, a innych z opisami w języku polskim, nie jest formą stosowaną w opracowaniach monograficznych. Takie zróżnicowanie jest zazwyczaj stosowane jedynie w krótkich przeglądowych, niepublikowanych szerzej raportach, dotyczących analizy wybranych zagadnień, przygotowywanych na użytek wewnętrzny i opracowanych na podstawie dostępnych informacji literaturowych i medialnych.

W opinii Recenzenta w sposób mało czytelny i trudny do interpretacji przedstawiono wyniki badań adhezji. Zrozumiała jest trudność realizacji badań adhezji metodą zarysowania dla powłok metalicznych wytworzonych na powierzchni tworzyw sztucznych, tym nie mniej bardziej właściwe wydaje się zastosowanie większych powiększeń podczas analizy mikroskopowej, które umożliwiłyby bardziej czytelną obserwację fragmentów rysy i analizę formy zniszczenia powłoki oraz miejsca utraty adhezji. Zastosowane powiększenie ok. 15 - 20x (w druku marker ok 7mm=500µm) praktycznie uniemożliwia analizę zarysowania.

### **3. Ocena merytoryczna rozprawy**

Jak stwierdzono rozprawa stanowi spójne opracowanie naukowe, obejmujące wskazanie problemu naukowego (na podstawie analizy stanu wiedzy), dobór metodyki badawczej, wykonanie zaplanowanych badań eksperymentalnych oraz prezentację uzyskanych wyników, ich dyskusję i wnioskowanie. W pracy zawierającej 11 rozdziałów można wyróżnić 4 główne części.

Część 1, obejmująca rozdziały 1 – 5, stanowi przedstawienie aktualnego stanu wiedzy w obszarze zagadnień i problemów dotyczących wytwarzania powłok metalicznych na

powierzchni tworzyw sztucznych. W tej części pracy Doktorantka dokonała szerokiego opisu właściwości różnych tworzyw sztucznych wskazując ich przeznaczenie aplikacyjne. Przeprowadziła przegląd stosowanych metod metalizacji tworzyw sztucznych, ze szczególnym uwzględnieniem metod galwanicznych, a także opisała zagadnienia dotyczące metalizacji innych materiałów, w tym: ceramiki, szkła oraz włókien tekstylnych i materiałów węglowych (karbin). Tak skonstruowany opis stanu wiedzy oparty jest na bogatym przeglądzie literatury i stanowi bardzo dobre wprowadzenie w zagadnienia objęte rozprawą, wskazując jednocześnie bazę problemów umożliwiającą sformułowanie tezy i celu pracy.

Część 2 rozprawy doktorskiej obejmuje rozdziały 6–7, w których na podstawie dokonanego przeglądu wiedzy, Doktorantka sformułowała tezę i cele pracy oraz przedstawiła zaproponowaną przez siebie metodykę badawczą.

W sformułowanej tezie pracy; cytat, str.52: „*Rodzaj podłoża tworzywa sztucznego oraz sposób jego aktywacji determinuje jakość, trwałość i właściwości użytkowe wytworzonych na nim powłok metalicznych*” Autorka wskazuje **aktywację powierzchni**, jako istotne działanie procesowe, zapewniające wymagane właściwości powłok metalicznych osadzanych na powierzchni tworzyw sztucznych. Doktorantka wprowadziła nie definiuje, co należy rozumieć pod terminami „*jakość*”, „*trwałość*” i „*właściwości użytkowe*”, które mogą oznaczać zupełnie różne właściwości dla różnych aplikacji, tym nie mniej teza nawiązuje do kluczowego problemu w zakresie wytwarzania powłok metalicznych na powierzchni tworzyw sztucznych, tj. zapewnienia odpowiedniej adhezji powłoki do podłoża.

Formułując tezę i cele pracy doktorskiej Autorka zaproponowała szczegółowy zakres działań badawczych oraz określiła metodykę tych działań, która powinna zapewnić osiągnięcie wskazanych celów. Należy podkreślić, że w przyjętym zakresie prac badawczych (rysunek 16) Doktorantka zaplanowała możliwość weryfikacji parametrów procesowych ustalonych na wstępie badań, w celu poszukiwania jak najlepszych parametrów i uzyskania powłok o jak najlepszej adhezji i dobrej spójności wewnętrznej. Świadczy to o racjonalności podejmowanych działań badawczych i świadomości trudności możliwych do napotkania na drodze do osiągnięcia celu wdrożeniowego.

Doktorantka dokonała wyboru 7. różnych tworzyw sztucznych do badań w ramach pracy. Dokonała także wyboru 4. wariantów procesowych osadzania powłok metalicznych, które różniły się etapami aktywacji powierzchni tworzywa sztucznego, natomiast charakteryzowały się takim samym etapem końcowym dotyczącym osadzania powłoki metalicznej, którym był etap osadzania powłoki Ni-P metoda chemiczna:

W podrozdziale 7.3 *Badania powłok* Doktorantka dokonała wyboru i opisała metody badania wybranych właściwości materiałowych nakładanych powłok. Niestety w ocenie Recenzenta opis metodyki badań poszczególnych właściwości jest zbyt ogólny, do którego należy sformułować następujące uwagi i pytania:

1. W podrozdziale 7.3.1. Doktorantka stwierdza, że ramach pracy prowadzono badania mikrostruktury. Zdaniem Recenzenta badania mikrostruktury dotyczą badań wewnętrznej struktury na poziomie mikrometrycznym. Badania zrealizowane w ramach pracy dotyczyły morfologii powierzchni nakładanych powłok Ni-P.
2. Autorka nie sprecyzowała, czy badania składu chemicznego metodą EDS były realizowane w formie analizy punktowej, czy w formie analizy powierzchniowej.
3. Autorka nie sprecyzowała dlaczego w badaniach adhezji metodą ScratchTest testy prowadzono w pokrywających się zakresach obciążeń wgłębnika: 1-10 N, 1-20 N oraz 1-50 N, skoro we wszystkich badanych wariantach materiałowych wartość obciążenia krytycznego zidentyfikowana przez Doktorantkę jest mniejsza od 10 N.
4. Pomimo wskazania w celu głównym pracy, że nakładane powłoki powinny spełniać rolę „ekranu elektromagnetycznego”, w opisie metodyki badawczej nie sprecyzowano tego rodzaju pomiarów. Informacje dotyczące badań poziomu emisji promieniowania elektromagnetycznego Autorka przedstawiła w rozdziale 10, dotyczącym opisu prac wdrożeniowych.

Część 3 rozprawy stanowią rozdziały 8. *Wyniki* i 9. *Analiza wyników po modyfikacji technologii*. W rozdziale 8 Doktorantka kolejno przedstawiła wyniki badań właściwości materiałowych uzyskane dla wszystkich 28 wariantów procesowych, tj. podłoże (7) – technologia (4).

Jak wynika z przedstawionych w pracy wyników badań, żadne z zaproponowanych rozwiązań procesowych „podłoże – technologia” nie zakończyło się wytworzeniem powłoki Ni-P o wymaganych właściwościach. Dla trzech spośród badanych tworzyw sztucznych (Ertacetal, PEEK, Teflon) z wykorzystaniem rozwiązania procesowego – aktywacja chemiczna ( $\text{PdCl}_2$ ) + Ni-P (metoda chemiczna) – powłoka nie osadziła się. W 6. innych wariantach powłoka osadziła się jedynie lokalnie, a w wielu pozostałych przypadkach powłoki charakteryzowały się, cytując str.64: „poszarpaną, nieregularną i bardzo porowatą strukturą”. O nieciągłości wytworzonej powłoki Ni-P na powierzchni różnych rodzajów tworzyw sztucznych świadczą również wyniki wartości rezystancji (tabela 2), które dla takiego samego materiału powłoki są bardzo zróżnicowane. Należy również stwierdzić, że pomimo deklaracji w rozdziale 7.3 *Badania powłok*, iż dla powłok Ni-P wytworzonych w różnych wariantach procesowych będzie badana przewodność elektryczna, Doktorantka nie przedstawia w pracy wyników tych badań, a jedynie zmierzoną rezystancję.

Na podstawie uzyskanych wyników, w etapie weryfikacji opracowanych parametrów procesowych, Doktorantka ograniczyła ilość rodzajów tworzyw sztucznych i rozwiązań procesowych. Autorka wyeliminowała rozwiązania wykorzystujące klej przewodzący zawierający srebro, a także dokonała modyfikacji składu chemicznego kąpeli aktywującej  $\text{PdCl}_2$  (niestety w pracy brak jest informacji jakich zmian w składzie kąpeli dokonano). Wyeliminowano również etap płukania po aktywacji chemicznej w kąpeli  $\text{PdCl}_2$ . W efekcie do dalszych badań wybrano:

1. 4 rodzaje tworzyw sztucznych
2. 3 zmodyfikowane procesy osadzania powłok:

Dla powłok Ni-P otrzymanych w wybranych wariantach procesowych „podłoże – technologia” wykonano badania: adhezji, morfologii powierzchni, składu chemicznego, chropowatości powierzchni, a także badania wartości kąta zwilżania w kontakcie z wodą. Analiza wyników badań dla powłok Ni-P otrzymanych w zmodyfikowanych wariantach procesowych „podłoże – technologia” stanowi zawartość rozdziału 9. *Analiza wyników po modyfikacji technologii*. W przeprowadzonej analizie Doktorantka wykazała, że jedynym spośród wybranych wariantów procesowych „podłoże – technologia”, który zapewnił uzyskanie powłoki Ni-P o wymaganej spójności i adhezji do podłoża.

chropowatością  $R_a=0.666 \mu\text{m}$  oraz adhezją do podłoża mierzoną metodą zarysowania 7,35 N. Zgodnie z informacją podaną na str.94, badania kąta zwilżania wykonano dla 4 rodzajów tworzyw sztucznych: Ertalon, Lab920, PEEK, Tecatron przed i po procesie aktywacji. Jedyne wyniki badania kąta zwilżania zamieszczone w pracy znajdują się na rysunku 68. Przedstawione wyniki dotyczą wszystkich 7. rodzajów tworzyw sztucznych badanych w pierwszym etapie realizacji pracy i niestety zgodnie z podpisem; cytat: „*Kąty zwilżania (dla wody) dla różnych tworzyw*”, należy rozumieć, że dotyczą zwilżalności tworzyw przed aktywacją. W pracy przedstawionej do oceny brak jest wyników badania kąta zwilżania badanych tworzyw sztucznych po etapie chemicznej aktywacji powierzchni.

Na podstawie analizy przyjętej metodyki badań oraz wyników uzyskanych na etapie realizacji wdrożenia należy stwierdzić, że:

- Brak jest informacji dotyczących parametrów obróbki skrawaniem zastosowanej do testów weryfikacyjnych metalizowanych korpusów, jak również parametrów oceny, na podstawie których uznano poprawny przebieg takiej obróbki.
- Nie podano parametrów testu oceny metalizowanych korpusów na pęknięcie, w tym: sposobu mocowania, wartości działających obciążeń ściskających, metody oceny

stanu korpusu po teście (np. ocena wzrokowa bezpośrednia na stanowisku, ocena mikroskopowa – jakie powiększenie, ocena akustyczna).

- Wyniki badania rezystancji wytworzonych powłok Ni-P są wielokrotnie większe niż wartości pomiarów z etapu I prac pokazane w tabeli 2.

Praca została zakończona krótkim podsumowaniem (rozdział 11. *Podsumowanie*), w którym Doktorantka na podstawie wyników badań laboratoryjnych oraz na podstawie wyników uzyskanych w testach wdrożeniowych rekomenduje powłokę ↑

Analizując przedstawione wyniki badań oraz wyniki testów wdrożeniowych należy stwierdzić, że zarówno zakres zaplanowanych prac, jak również cele badawcze przyjęte w pracy doktorskiej, zostały zrealizowane.

Podczas czytania części badawczej rozprawy i analizy opisanych w niej wyników pojawiły się pytania szczegółowe, wymagające dyskusji i wyjaśnienia. Bardzo proszę Doktorantkę o odniesienie się do następujących kwestii.

- W tabeli 2; str.63 Doktorantka przedstawiła wyniki badania rezystancji powłok Ni-P wytworzonych w różnych wariantach procesowych. **Dlaczego wyniki badań rezystancji są różne pomimo, że w każdym z analizowanych przypadków mamy do czynienia z takim samym materiałem powłoki, tj. Ni-P? Dlaczego wartość rezystancji powłok Ni-P wytworzonych w II etapie prac i przeznaczonych do wdrożenia, są wielokrotnie większe niż wartości pomiarów z etapu I prac pokazane w tabeli 2? Powłoka wytworzona w II etapie prac (rysunek 63) posiada mniej uszkodzeń, jest bardziej spójna, pozbawiona pęknięć, lepiej pokryła całą powierzchnię próbki, niż powłoka wytworzona w I etapie prac (rysunek 44).**
- Celem zrealizowanej pracy doktorskiej było opracowanie parametrów procesu „selektywnej” metalizacji tworzyw sztucznych. Doktorantka w swojej rozprawie wielokrotnie podkreśla ten aspekt prowadzonych prac. Również na etapie wdrożenia

powłoka została wytworzona; cytata str.118 „na wybranych wewnętrznych powierzchniach”.

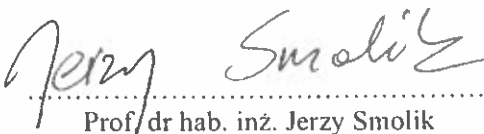
Zamieszczone w recenzji uwagi i pytania, są w dużej mierze wynikiem zakresu prac podjętych przez Doktorantkę oraz wymagań wdrożeniowych i nie zmieniają one w żaden sposób mojej pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej.

#### 4. Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Kur pt. „*Selektywne nanoszenie powłok metalicznych metodą galwaniczną na tworzywa sztuczne*”, przygotowanej pod opieką naukową promotora prof. dr hab. inż. Jerzego Roberta Sobieckiego oraz promotora pomocniczego dr inż. Beaty Kucharskiej stwierdzam, że rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, autorka wykazała się należyłą wiedzą w obszarze inżynierii materiałowej, w tym szczególnie inżynierii powierzchni. Potwierdziła swoje umiejętności w zakresie formułowania problemów badawczych, planowania badań i doboru metodyki badawczej, a także praktycznej realizacji badań materiałowych z wykorzystaniem różnych metod badawczych i analizowania uzyskanych wyników.

**W mojej opinii wymieniona rozprawa doktorska odpowiada warunkom stawianym w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce / Dz. U. z 2022 r. poz. 574, w zakresie nadawania stopni naukowych i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie Kandydatki do publicznej obrony.**

Radom, 10.01.2025

  
.....  
Prof. dr hab. inż. Jerzy Smolik