



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiodący

Dr hab. inż. Paweł Nowak

Kraków, 2015-08-17

Profesor IKiFP PAN

Recenzja

osiągnięcia naukowego dr Ewy Rudnik, adiunkta w Katedrze Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH w Krakowie, przedstawionego w postaci cyklu publikacji oraz jednego patentu pod wspólnym tytułem: „Kinetyka i mechanizm procesów elektrochemicznego osadzania powłok metalicznych i kompozytowych z roztworów wodnych”, sporządzona w związku z postępowaniem o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Do recenzji przedstawiona została kompletna dokumentacja, składająca się z: 1) kopi wniosku do Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego, 2) kopii pisma Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów w sprawie powołania komisji habilitacyjnej, 3) potwierdzonej kopii dyplomu doktora nauk technicznych, 4) autoreferatu zawierającego opis osiągnięć naukowych będących przedmiotem rozprawy habilitacyjnej w języku polskim, 5) tegoż dokumentu w tłumaczeniu na język angielski, 6) wykazu dorobku naukowego habilitantki, 7) kopii publikacji oraz dokumentacji potwierdzającej uzyskanie patentu, wchodzących w skład cyklu będącego podstawą rozprawy 8) kopii oświadczeń współautorów publikacji i patentu, 9) danych kontaktowych habilitantki. Dokumentacja jest kompletna i zgodna z wymogami ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) w zakresie dotyczącym postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Podstawą rozprawy habilitacyjnej jest ciąg dwunastu publikacji oraz jeden patent. Wszystkie publikacje powstały niedawno (pierwsza opublikowana została w roku 2007 roku), wszystkie opublikowane zostały w czasopiśmie z tak zwanej listy filadelfijskiej. Sumaryczny wskaźnik wpływu (impact factor - IF) z tych publikacji wynosi ponad 22. We wszystkich publikacjach oraz w patencie dr Ewa Rudnik jest pierwszym autorem, a w czterech publikacjach jedynym autorem. Oprócz dr Ewy Rudnik w publikacjach tych i w patencie występuje 8 autorów. Wszyscy współautorzy publikacji i patentu, wchodzących w skład rozprawy, złożyli odpowiedniej treści, podpisane własnoręcznie oświadczenia. We wszystkich publikacjach i w patencie, w których oprócz dr Ewy Rudnik występują inni autorzy, udział habilitantki wynosi co najmniej 60%. Zarówno z oświadczeń współautorów jak i z deklarowanego przez habilitantkę udziału w publikacjach wynika, iż pełniła ona w badaniach kluczową rolę, planując badania, nadzorując pracę innych uczestników badań, przygotowując manuskrypty i prowadząc dyskusję z

recenzentami publikacji. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż wśród współautorów publikacji i patentu będących podstawą habilitacji nie występują samodzielni pracownicy nauki, co świadczy o samodzielności naukowej habilitantki. Publikacje te oraz patent tworzą logiczny ciąg prac na wspólny temat i wskazują na znaczny wkład dr Ewy Rudnik w rozwój Nauk Technicznych w zakresie dyscypliny Metalurgia, spełniają więc warunki stawiane rozprawom habilitacyjnym.

Przedmiotem badań, których wyniki stały się podstawą postępowania habilitacyjnego dr Ewy Rudnik było otrzymywanie cienkich warstw metalicznych: niklu, manganu, cyny, stopu niklu z fosforem, stopu kobaltu z fosforem i stopu niklu z cyną i niklu z manganem a także cienkich warstw kompozytów zbudowanych ze stopu kobaltu z fosforem lub niklu z fosforem jako fazy ciągłej i wbudowanych cząstek stałych węgla krzem (w jednej z prac badano również wbudowywanie cząstek Al_2O_3 i SiO_2). Warstwy te nakładane były na miedź, mosiądz, węgiel szklisty i aluminium. Habilitantka badała zarówno proces nakładania bezprądowego jak i elektrolitycznego. Badania dotyczyły wpływu warunków prowadzenia procesu na właściwości warstw, w szczególności dodatku wybranych anionów nieorganicznych i niektórych kwasów organicznych (maleinowego i glukonowego). Habilitantka przeanalizowała w swoich pracach ogromny materiał doświadczalny stosując szeroki wachlarz rozmaitych technik eksperymentalnych i rozmaite podejścia interpretacyjne. Warte jest podkreślenia, iż czytając przedstawione prace w porządku chronologicznym widać, jak autorka z pracy na pracę doskonaliła swój warsztat badawczy.

Nakładanie cienkich warstw metali i kompozytów na osnowie metali to zagadnienie niezwykle ważne z praktycznego punktu widzenia. Warstwy takie są stosowane w charakterze zabezpieczeń antykorozyjnych, mogą polepszać powierzchniowe właściwości mechaniczne metali (twardość, odporność na ścieranie), nadają powierzchni doskonałe właściwości dekoracyjne. Jako ciekawostkę można podać tu fakt, iż nakładanie warstw złota na drodze elektrolizy do wyrobu przedmiotów jubilerskich stosowane było na bliskim wschodzie już w czasach antycznych. Zaletami metod hydrometalurgicznych nakładania warstw metali na podłoże stałe są: niski koszt, nieskomplikowane oprzyrządowanie, możliwość nakładania warstw metalu na powierzchnie o bardzo skomplikowanych kształtach, dobra wgłębność, niska temperatura prowadzenia procesu, możliwość precyzyjnej kontroli składu, grubości i mikrostruktury osadu poprzez dobór parametrów elektrolizy. Wydzielanie metali na drodze elektrolizy na skalę przemysłową praktykowane jest od ponad 150 lat. Przez bardzo długi czas galwanotechnika traktowana była jako technologia pozbawiona głębszych podstaw naukowych, a praktyczne procedury opracowywano zwykle na podstawie żmudnych badań laboratoryjnych, metodą prób i błędów. Sytuacja zmieniła się gwałtownie, gdy w 1997 roku firma IBM ogłosiła, iż w produkcji elementów krzemowych o bardzo wysokiej skali integracji zamierza zastosować połączenia z miedzi nakładanej elektrolitycznie, zamiast dotychczas stosowanych połączeń z aluminium nakładanego metodą naporowania. Obecnie obserwuje się burzliwy rozwój teorii procesów hydrometalurgicznych. Można więc powiedzieć, że habilitantka wybrała sobie na przedmiot swoich badań dziedzinę niezwykle ważną z punktu widzenia zastosowań przemysłowych, a równocześnie niezwykle aktualną.

Tematyka przedstawionych prac z grubsza koncentrowała się wokół dwóch zasadniczych zagadnień: nakładania cienkich warstw metali i kompozytów na osnowie metali na podłoże stałe metodą bezprądową oraz wpływu składu kąpeli elektrolitycznej na przebieg procesu otrzymywania i właściwości cienkich warstw metali i stopów metali.

Nakładanie cienkich warstw metali (przede wszystkim kobaltu) i kompozytów metali na podłoże stałe metodą bezprądową stało się przedmiotem publikacji A1 – A5. Bezprądowe nakładanie kobaltu jest bardzo skromnie opisane w literaturze, tymczasem obecnie kobalt bardzo zyskuje na znaczeniu, dzięki jego właściwościom magnetycznym i zastosowaniom w układach elektronicznych o wielkiej skali integracji. Badania przedstawione w tej serii prac są znacznie bardziej ukierunkowane na zastosowania praktyczne niż reszta prac, nic więc dziwnego, że zakończyły się patentem (A6). Zważywszy, że habilitantka pracuje na uczelni technicznej i stara się o stopień naukowy w zakresie nauk technicznych należy to uznać za bardzo pozytywny aspekt dysertacji. Przyznany patent dotyczy nakładania na powierzchnię aluminium cienkich warstw kobaltu, również kompozytu Co – SiC. Jest to bardzo ważne zagadnienie, ze względu na najlepsze właściwości mechaniczne aluminium oraz niezwykle istotną rolę, jaką stopy glinu pełnią w przemyśle. W tym cyklu publikacji chciałbym wyróżnić pracę A5, dotyczącą tego właśnie zagadnienia. Praca ma charakter pionierski, jest to pierwsza prezentacja metody nakładania kompozytowych pokryć na osnowie kobaltu na aluminium w literaturze. Przedstawiona w tej pracy metoda ocynkowania aluminium poprzez podwójne zanurzenie jest oryginalna i skuteczna. Pozwala ona na otrzymanie pokrycia pozbawionego, praktycznie rzecz biorąc, podwarstwy cynku, co powinno skutkować lepszym związaniem pokrycia z podłożem.

Za pionierskie uznać należy badania autorki poświęcone wpływowi właściwości powierzchniowych cząstek ceramicznych na proces ich wbudowania w otrzymywane metodą bezprądową warstwy kobaltu (publikacja A4). Badania tego typu były prowadzone przez innych autorów dla przypadku wbudowywania cząstek ceramicznych na drodze elektrolizy, brak jest natomiast doniesień literaturowych o takich badaniach dla przypadku otrzymywania pokryć metodą osadzania bezprądowego. Pewne zastrzeżenia budzą jednak, przedstawione w Tabeli 1, która znajduje się w omawianej publikacji, wyniki pomiarów ilości grup funkcyjnych (zasadowych i kwasowych) obecnych na powierzchni próbek materiałów ceramicznych stosowanych w badaniach (SiC, Al₂O₃, SiO₂). W przypadku SiC podane w tej tabeli wielkości są nierealistycznie wysokie (240 mequiv/g grup zasadowych i 140 mequiv/g grup kwasowych) i sprzeczne z danymi przedstawionymi na rysunku 3. Jest to zapewne wynikiem jakiejś pomyłki. Dla innych stosowanych materiałów autorka otrzymała wielkości zgodne z oczekiwaniami. Szkoda poza tym, że autorka nie wyznaczyła powierzchni właściwej używanych materiałów i odnosiła wielkości powierzchniowe (ilość grup powierzchniowych) do jednostki masy. Porównywanie w ten sposób różnych materiałów nie ma sensu gdyż obserwowane różnice mogą wynikać z różnic w wielkości powierzchni właściwej. W tym cyklu prac na podkreślenie zasługuje również wykazanie korzystnego wpływu dodatku kwasu maleinowego na stabilność kąpeli i wyniki nakładania.

Wpływu składu kąpeli elektrolitycznej na przebieg procesu otrzymywania i właściwości cienkich warstw metali stał się przedmiotem publikacji A7 – A13. Te publikacje dotyczą problemów bardziej podstawowych, co nie znaczy, że nieistotnych z praktycznego punktu widzenia. Autorka badała, stosując cały szereg technik elektrochemicznych, mechanizm procesu elektrokryształizacji wybranych metali (Ni, Sn, Mn) i ich stopów (Ni-Sn, Ni-Mn) z roztworów wodnych. Prace te w bardzo znacznym stopniu przyczyniły się do wyjaśnienia roli anionów chlorkowych, siarczanowych i glukonianowych w procesie redukcji kationów metali. Szczególnym nacisk położyła autorka na zastosowanie soli kwasu glukonowego, jako dodatku do kąpeli galwanicznej. Kwas glukonowy ma silne właściwości kompleksujące, adsorbuje się również silnie na powierzchni osadzanego przez elektrolizę metalu, może więc w istotny sposób wpływać na przebieg procesu i właściwości powstającego osadu metalu. Że tak się dzieje wykazała autorka w swoich badaniach. Kwas glukonowy jest substancją naturalną, przyjazną środowisku. W sytuacji, gdy wiele stosowanych w galwanotechnice substancji jest obecnie wycofywanych z użycia ze względów środowiskowych, badania nad nowymi dodatkami nabierają ogromnego znaczenia. W tym cyklu publikacji na wyróżnienie zasługuje praca A11 w której autorka przedstawiła wyniki nowego typu kąpeli do osadzania cyny i stopów cyny, mianowicie słabo kwaśne kąpiele chlorkowe i chlorkowo-siarczanowe z dodatkiem soli kwasu glukonowego. Dotychczas do osadzania cyny stosowano kwaśne kąpiele zawierające fluorki, szkodliwe dla środowiska. Za najciekawszą, z czysto poznawczego punktu widzenia, uważam ostatnią z cyklu pracę A13, w której autorka użyła w badaniach wirującej elektrody dyskowej, umożliwiającej prowadzenie pomiarów w ściśle zdefiniowanych warunkach hydrodynamicznych. Szkoda, że habilitantka dostrzegła tę możliwość tak późno. Na podkreślenie zasługuje również staranne potraktowanie problemu specjacji w roztworach.

Z punktu widzenia recenzenta najważniejszy z ocenianych dokumentów to, obok kopii publikacji, autoreferat rozprawy habilitacyjnej. Autoreferat napisany jest przejrzysto i poprawnie pod względem językowym, aczkolwiek autorce nie udało się uniknąć pewnej liczby potknięć (na szczęście nielicznych). Na przykład na stronie 4 autorka pisze o „zarodkach katalitycznych”. Należałoby raczej napisać o zarodkach krystalizacji, posiadających właściwości katalityczne. Na stronie 5 użyto słowa „eksponencjalny”, które w języku polskim nie występuje. Na stronie 9 autorka pisze, że „Odpowiedni dobór składu kąpeli oraz parametrów elektrolizy umożliwia otrzymanie materiałów o szerokim składzie...”. Chodzi chyba o zróżnicowany skład? W autoreferacie (str. 6 i dalsze) autorka rozwija wątek zależności podatności ziaren ceramicznych na wbudowanie w warstwę metalu od ładunku powierzchniowego, wynikającego z równowag adsorpcyjnych, przedstawiony wcześniej w publikacji A4. Zdaniem autorki podatność węgla krzemu na wbudowanie uwarunkowana jest dużym stężeniem zasadowych grup powierzchniowych. Niestety autorka nie precyzuje, jakie to grupy zasadowe mogłyby się tworzyć na powierzchni SiC. Musiałyby to być grupy o bardzo silnie zasadowym charakterze, gdyż według danych autorki (rysunek 7) powierzchnia SiC wykazuje ładunek dodatni aż do pH=10. Na stronie 10 autorka omawia krzywe polaryzacyjne wydzielania niklu z kąpeli o różnym składzie zaprezentowane w pracy A7. Zdaniem autorki „Wzrost wartości współczynnika symetrii bariery potencjałowej dla katodowej redukcji jonów Ni(II) w obecności jonów glukonianowych potwierdza hipotezę o adsorpcji dodatku...”. Adsorpcja powinna przede wszystkim

spowodować spadek wartości natężenia prądu, czego autorka nie zaobserwowała (patrz rysunek 7 w pracy A7). W przypadku wieloetapowej reakcji elektrochemicznej i elektrolitu o złożonym składzie, przy możliwości zachodzenia reakcji ubocznych (wydzielanie wodoru) niewielka w sumie zmiana współczynnika symetrii nie może być interpretowana jako dowód na zachodzenie adsorpcji. Nawiasem mówiąc termin „współczynnik symetrii” jest niepoprawny. Poprawna nazwa to współczynnik przeniesienia (transfer coefficient). W 2014 roku IUPAC zmienił definicję tej wielkości - rekomendacje dotyczące jej użycia można znaleźć w oficjalnym wydawnictwie IUPAC (Pure Appl. Chem. 2014; 86(2): 259 – 262).

Dorobek naukowy dr Ewy Rudnik nie ogranicza się oczywiście do materiału będącego podstawą rozprawy habilitacyjnej. Habilitantka jest autorką lub współautorką 42 publikacji naukowych, które ukazały się w czasopismach z listy JCR (w tym 5 samodzielnych), 23 publikacji w innych czasopismach, jednego rozdziału w monografii, współautorstwa jednego skryptu i jednej książki oraz 13 prezentacji konferencyjnych. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, iż prace dr Ewy Rudnik cieszą się popularnością w środowisku naukowym – doczekały się już ponad 230 cytowań obcych, co zapewniło jej wskaźnik Hirscha równy 9. Jak przystało nauczycielowi akademickiemu uczelni technicznej dr Ewa Rudnik brała udział w licznych pracach powstałych na zlecenie jednostek przemysłowych i przedsiębiorców, w licznych projektach badawczych, w tym w projektach KBN, ministerialnych i NCN, również w projektach zamawianych, w licznych projektach własnych AGH, jest współautorką jednego patentu i jednego zgłoszenia patentowego oraz jednej wdrożonej technologii. Jak na osobę, która ukończyła studia 20 lat temu a przez cały okres pracy była w bardzo znacznym stopniu obciążona obowiązkami dydaktycznymi i organizacyjnymi jest to dorobek bardzo dobry.

Za bardzo istotny element działalności naukowej dr Ewy Rudnik uważam recenzowanie manuskryptów publikacji. Habilitantka opracowała takich recenzji 108, w tym 103 dla 25 czasopism z listy JCR i 5 dla 4 czasopism spoza tej listy. Redakcje oceniają recenzentów i zwracają się wielokrotnie o recenzję do tego samego recenzenta, jeśli jego recenzje uzyskały wysoką ocenę. Opracowane przez habilitantkę recenzje musiały uzyskać bardzo dobrą ocenę, jeśli wysoko notowane czasopisma z listy JCR zwracały się do niej wielokrotnie: Surface and Coating Technology – 31 razy, Hydrometallurgy – 21 razy, a Applied Surface Science – 8 razy. Wysokie kompetencje habilitantki zauważono nawet w Chinach – czasopismo Transactions of Nonferrous Metals Society of China zwracało się do habilitantki o recenzję trzykrotnie. W czasach, gdy obserwuje się zalew byle jakich publikacji, tak aktywne zaangażowanie w proces oceny manuskryptów przesyłanych do redakcji czasopism zasługuje na podkreślenie i wyróżnienie. Jeśli dodać do tego członkostwo w komitetach redakcyjnych dwóch czasopism międzynarodowych: International Journal of Metals i Scientific World Journal (obydwa wydawnictwa Hindawi) to trzeba stwierdzić, że habilitantka jest naukowcem o ugruntowanej renomie w międzynarodowym środowisku naukowym.

Dr Ewa Rudnik ma bardzo duże doświadczenie dydaktyczne – prowadziła wykłady z 7 różnych przedmiotów oraz ćwiczenia i zajęcia laboratoryjne z kilkunastu przedmiotów. Opracowywała programy zajęć, nowe ćwiczenia laboratoryjne, była promotorką 32 prac magisterskich i 14 inżynierskich a także recenzentem 14 prac magisterskich i 5 inżynierskich. Opiekowała się również studentami pracującymi w kole naukowym.

Wymienione w mojej recenzji zastrzeżenia mają charakter drugorzędny i nie miały wpływu na moją wysoką ocenę zarówno osiągnięcia naukowego dr Ewy Rudnik zatytułowanego „Kinetyka i mechanizm procesów elektrochemicznego osadzania powłok metalicznych i kompozytowych z roztworów wodnych” jak i całości jej dorobku naukowego. W związku z czym stwierdzam, iż osiągnięcia naukowe dr Ewy Rudnik spełniają kryteria określone w art. 16 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) w zakresie dotyczącym postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego i wnioskuję do Rady Wydziału Metali Nieżelaznych AGH w Krakowie o nadanie dr Ewie Rudnik stopnia naukowego doktora habilitowanego.

