

Recenzja
pracy doktorskiej Pana mgr inż. Marka Marczewskiego
pt.
Morfologia powierzchni stali nierdzewnej 316L polerowanej
elektrochemicznie w cieczach DES jako zielonych rozpuszczalnikach

Podstawa prawna wykonania recenzji

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz z dnia 06.07.2023 (RDND05/38/2023).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Marka Marczewskiego pt. „*Morfologia powierzchni stali nierdzewnej 316L polerowanej elektrochemicznie w cieczach DES jako zielonych rozpuszczalnikach*” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierownictwem dra hab. inż. Włodzimierza Tylusa, prof. PWr i dra hab. inż. Juliusza Winiarskiego, prof. PWr (promotor pomocniczy).

Oceniana praca została napisana w klasycznym układzie zawierającym wprowadzenie, cel, metodykę badawczą oraz wyniki badań i ich omówienie. Doktorant skupił się na zagadnieniach związanych z elektrochemiczną obróbką powierzchni stali – polerowaniem elektrochemicznym. Zaproponował On zastosowanie rozpuszczalników eutektycznych zamiast tradycyjnych, szkodliwych elektrolitów w procesie elektropolerowania, co uważam za właściwą drogę, aczkolwiek trudną do eksploracji. Pracę zdecydowanie można zaklasyfikować do interdyscyplinarnych, gdyż łączy ona w sobie inżynierię chemiczną (dobór warunków procesu elektropolerowania) i inżynierię materiałową (zaawansowana charakterystyka powierzchni stali i badania korozyjne).

Przedmiotem badań Doktoranta jest proces polerowania elektrochemicznego stali nierdzewnej 316L. Elektropolerowanie stali jest stosowane standardowo w obróbce stali od dziesiątek lat. Poddaje się mu elementy stalowe, których jakość powierzchni odgrywa istotną rolę ze względu na swoje zastosowanie. Procesowi poddaje się implanty, a także np. zbiorniki przeznaczone do celów spożywczych. Dzięki elektropolerowaniu zwiększa się odporność na korozję obrabianych wyrobów, a także zmniejsza adhezję bakterii do nich. W procesie stosuje się głównie stężony kwas siarkowy(VI) i fosforowy(V) z dodatkami organicznymi (glikol etylenowy, gliceryna, dodatki wyblyszczające). Najlepsze efekty dawały kąpiele, których głównym składnikiem był CrO_3 . Ze względu na właściwości obecnie stosowanych kąpiele Doktorant

zapropował rozpuszczalniki eutektyczne, które traktowane są jako zielone i bardziej przyjazne środowisku. Postawił sobie ambitne zadanie, co wynika z faktu, że elektrochemia roztworów wodnych jest dobrze rozeznana, natomiast procesy elektrochemiczne zachodzące w roztworach organicznych są o wiele trudniejsze w prowadzeniu i przewidywaniu. W tym przypadku należy bardzo dokładnie przyjrzeć się procesowi, co zostało w niniejszej pracy zrobione.

Doktorant wprowadza czytelnika w pracę obszernym wprowadzeniem literaturowym, w którym przybliży wszystkie zagadnienia pojawiające się w dysertacji. Rozpoczyna od opisu stali jako materiału konstrukcyjnego, koncentrując się na roli dodatków stopowych, a także technikach pasywacji, co jest istotne z punktu widzenia wzrostu odporności na korozję obrabianych elementów. Następnie opisuje sposoby modyfikacji powierzchni stali, czyli nakładanie powłok ochronnych, polerowanie, elektropolowanie. W kolejnym kroku przybliży koncepcję „zielonej” chemii i zastosowanie DESów jako rozpuszczalników. Wprowadzenie literaturowe zostało przygotowane prawidłowo i logicznie prowadzi do wskazania problemu naukowego i technologicznego, a następnie do celu pracy (proponycji rozwiązania problemów). Doktorant formułuje dwa cele, jeden praktyczny, a drugi naukowy, choć w mojej ocenie cel naukowy jest uszczegółowieniem celu praktycznego i poniekąd zakresem pracy. Celem pracy jest zatem określenie możliwości przeprowadzenia procesu elektropolowania stali 316L w niewodnym rozpuszczalniku eutektycznym. W rozdziale „Metodyka badawcza” Doktorant szczegółowo opisał sposób przygotowania podłoża oraz kąpeli do elektropolowania, a także opisał metodologię wyznaczania poszczególnych parametrów tego procesu, poczynając od badań LSV, a kończąc na elektrolizach. W tym punkcie trochę zabrakło planu badań, co ułatwiłoby dalsze czytanie pracy. Następnie opisane są stosowane techniki badawcze służące analizie powierzchni, elektrolitu oraz określeniu odporności korozyjnej obrabianych próbek. Dobór metod badawczych uznaję za prawidłowy i nie budzący żadnych zastrzeżeń. Wyniki badań i ich omówienie zostały umieszczone w dwóch rozdziałach (5 i 6). W pierwszym rozdziale dotyczącym wyników badań znajduje się omówienie dotyczące wstępnego doboru parametrów procesu na podstawie badań voltamperometrycznych, które prowadzone były w szerokim zakresie temperatury. Na podstawie tych badań został dobrany zakres gęstości prądu (od 10 do 60 mA/cm²), przy którym Doktorant prowadził dalsze prace. Zakres przeprowadzonych badań był bardzo szeroki, podobnie jak analiza próbek po procesie elektropolowania. Na podstawie przeprowadzonych badań uznano, że optymalnymi warunkami procesu była gęstość prądu 40 mA/cm² i temperatura 65°C. Optymalizując dalej proces Doktorant postanowił określić wpływ czasu na jakość powierzchni stali (od 30 s do 20 min), co opisał w rozdziale 6. Zakres analiz powierzchni stali w tym przypadku był analogiczny do poprzednich badań. Dodatkowo zostały wykonane analizy składu chemicznego elektrolitu po procesie polerowania elektrochemicznego.

Badania te doprowadziły do określenia najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu - 40 mA/cm², temperatura 65°C, czas 10 minut. Uzyskane w trakcie realizacji pracy wyniki są bardzo wartościowe i przede wszystkim prawidłowo zanalizowane.

Pan M. Marczewski opanował szereg technik badawczych i analitycznych, począwszy od badań procesu elektropolerowania po analizy składu chemicznego stali oraz elektrolitu. Rozprawa została napisana w przystępny sposób, a jej szata edytorska jest przejrzysta. Na uznanie zasługuje fakt, iż Doktorant bardzo krytycznie podchodzi do uzyskiwanych wyników i stara się rozwiązać postawiony przed nim problem, co wskazuje, że jest on już doświadczonym naukowcem.

Jak w każdej rozprawie doktorskiej, i w tej znalazły się pewne niejasności i niedomówienia, które Doktorant powinien wyjaśnić.

1. str. 5 – rozwinięcia skrótów powinny być podane także w języku oryginalnym (najczęściej angielskim),
2. str. 6 – warto także zwrócić uwagę, że podczas obróbki warstwa wierzchnia ulega deformacji, co powoduje, że ma ona odmienne właściwości od rdzenia, co z kolei może prowadzić do obniżenia odporności korozyjnej materiału,
3. str. 7 – co wg Doktoranta oznacza wyższy potencjał?
4. str. 24 – dlaczego katodą powinien być metal szlachetniejszy niż obrabiany? Elektropolerowanie jest procesem wymuszonym, a polaryzacja elektrody nie ustala się samoistnie,
5. str. 26 – wanny do procesu elektropolerowania wytwarza się z tworzyw sztucznych. Konieczność stosowania ołowiu w wannach wynikała z jego odporności na działanie kwasu siarkowego i raczej nie wiązałam tego z pierwiastkami znajdującymi się w stali, ponieważ tworzywo wanny raczej nie styka się bezpośrednio z obrabianymi elementami,
6. str. 32 – wskazany cel naukowy jest raczej celem praktycznym. Od celu naukowego oczekiwałbym wyjaśnienia np. mechanizmu elektropolerowania w DESach,
7. str. 33 – zdaje się, że pojawił się błąd przy podawaniu średnicy krążków,
8. str. 34 – w jaki sposób próbki po procesie elektropolerowania były myte?
9. str. 38 – w pracy jako parametr zmienny została zastosowana gęstość prądu, natomiast czas przyjęto stały – 10 minut. Zastanawiam się, czy tak uzyskane wyniki można porównywać. W mojej ocenie wartością stałą powinien być ładunek elektryczny, tak aby w czasie procesu z próbek usuwać taką samą masę. W kolejnym kroku powinno optymalizować się ładunek przy stałej gęstości prądu (poprzez zmianę czasu procesu, co nastąpiło w dalszej części pracy). Czy próbki były ważone przed i po procesie?
10. Jaki był czas od wypolerowania próbek do przeprowadzenia badań korozyjnych, i czy był za każdym razem taki sam?

Drobnych błędów nie wykazuję, gdyż nie mają one najmniejszego wpływu na jakość pracy.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań stosowanych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej związane z zastosowaniem zielonych rozpuszczalników w procesie elektropolerowania stali 316L i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorant wykazał się znajomością licznych technik badawczych, a co najważniejsze umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i prawidłowej interpretacji wyników.

Moja ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna, a przedstawione uwagi są natury dyskusyjnej. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Marka Marczewskiego spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w stosownej ustawie. Wnioskuje zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o nadanie stopnia naukowego doktora Panu Markowi Marczewskiemu.

Wojciech Simka