

Kraków 25.08.2023

Recenzja pracy doktorskiej Marka Marczewskiego pt.: „*Morfologia powierzchni stali nierdzewnej 316L polerowanej elektrochemicznie w cieczach DES jako zielonych rozpuszczalnikach*”

wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej.

Pan mgr inż. Marek Marczewski pracę doktorską pt. „*Morfologia powierzchni stali nierdzewnej 316L polerowanej elektrochemicznie w cieczach DES jako zielonych rozpuszczalnikach*” wykonał pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Włodzimierza Tylusa, profesora Politechniki Wrocławskiej.

Stal stopowa 316L charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, wysoką odpornością na korozję, podatnością na obróbkę plastyczną, dzięki temu znajduje ona szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Stal ta jest powszechnie stosowana w przemyśle spożywczym, motoryzacyjnym, energetyce, a także w branży medycznej. W celu uzyskania lepszych właściwości użytkowych stale stopowe są poddawane obróbce powierzchniowej. Obróbka powierzchniowa umożliwiającą wygładzenie powierzchni stali może być prowadzona na drodze mechanicznej, chemicznej lub elektrochemicznej. W przypadku polerowania chemicznego, substancje będące w kontakcie w powierzchnią stali mogą ingerować w strukturę stali. Polerowanie mechaniczne zmniejsza chropowatość powierzchni materiału, ale wzrost temperatury podczas polerowania może doprowadzić do lokalnych zmian w mikrostrukturze stopu. Ponadto, przeprowadzenie polerowania mechanicznego nie jest możliwe na próbkach o skomplikowanych kształtach. Alternatywną metodą do polerowania mechanicznego, jest polerowanie elektrochemiczne przeprowadzane w roztworze elektrolitu, w którym umieszczone są dwie elektrody, anoda (polerowany materiał) i katoda. Podczas polaryzacji anodowej dochodzi do utleniania się powierzchni anody, wytworzenia warstwy tlenkowej i zwykle

zmniejszenia chropowatości powierzchni elektrody. Elektrochemiczne polerowanie stali jest wykonywane zwykle w stężonych, utleniających kwasach takich jak kwas siarkowy VI lub kwas fosforowy V. Zastosowanie stężonych kwasów jako elektrolitów jest problematyczne, ponieważ podczas polaryzacji wydzielają się szkodliwe opary, powodują one korozję aparatury, z którą mają kontakt, a zużyte elektrolity wymagają utylizacji. Biorąc uwagę te niedogodności, Pan mgr inż. Marek Marczewski postanowił ominąć je stosując niewodny elektrolit oparty na rozpuszczalniku eutektycznym. Praca doktorska Pana mgr inż. Marka Marczewskiego dotyczy zagadnienia bardzo ważnego, zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia, dobrze wpisującego się trendy badań naukowych koncentrujących się na poszukiwaniu nowych, przyjaznych środowisku metod obróbki powierzchni stali stopowych.

Zakres i cel pracy

Polerowanie elektrochemiczne austenitycznej stali 316L Doktorant wykonał w rozpuszczalniku eutektycznym, otrzymanym poprzez zmieszanie chlorku choliny i glikolu propylenowego w stosunku molowym 1:2. Modyfikację powierzchni wykonano w zakresie temperatur od 35 do 75°C, a gęstość prądu polaryzacji anodowej była w zakresie od 10 do 60 mAcm⁻², natomiast czas polaryzacji był w zakresie od 30 sekund do 20 minut. Powierzchnia zmodyfikowanych elektrochemicznie próbek stali 316L była analizowana makroskopowo za pomocą mikroskopu elektronicznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Zbadano również połysk wypolerowanych próbek i porównano wyniki w próbką wyjściową stali 316L. Dalsze prace obejmowały badania odporności korozyjnej i chropowatości wypolerowanych elektrochemicznie próbek stali 316L. W tym celu wykonano badania elektrochemiczne metodą liniowej rezystancji polaryzacyjnej oraz wykonano krzywe polaryzacyjne LSV (liniowa woltamprometria). Testy korozyjne były przeprowadzone w 0,5 M roztworze chlorku sodu. Skład chemiczny stali po polerowaniu elektrochemicznym był badany metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Analiza, ta pozwoliła na zbadanie struktury warstwy wierzchniej stali poddanej obróbce powierzchniowej. Właściwości powierzchni stali zależą od parametrów elektrochemicznego polerowania takich jak: prąd polaryzacji, czas polaryzacji oraz temperatura elektrolitu i jego skład chemiczny. Pan mgr inż. Marek Marczewski na podstawie danych literaturowych postawił sobie dwa cele: pracy praktyczny i naukowy. Cel praktyczny, obejmuje

stwierdzenie, że w niewodnych rozpuszczalnikach eutektycznych można wykonać elektrochemiczne polerowanie stali austenitycznej 316L. Jako cel naukowy, Autor postawił sobie wykazanie w jakim stopniu parametry elektrochemicznego polerowania stali wpływają na jej topografię powierzchni, morfologię, skład chemiczny i odporność na korozję. Zastosowanie różnych technik badawczych zwiększa możliwości oceny wpływu parametrów elektrochemicznego polerowania na właściwości użytkowe stali austenitycznej 316L. Polerowanie stali na drodze elektrochemicznej przeprowadzane jest zwykle w roztworach wodnych, ale w pracy Pan Marek Marczewski postanowił udowodnić, że jest możliwe przeprowadzenie elektrochemicznego polerowania stali 316L w niewodnych rozpuszczalnikach eutektycznych (teza pracy).

Ocena pracy

Praca doktorska przedstawiona na 144 stronach została napisana językiem zwięzłym, zrozumiałym. W pracy wykorzystano 152 pozycje literaturowe. Praca jest podzielona na dwie części literaturową i eksperymentalną. Część literaturowa liczy 31 stron. W pierwszy rozdział zawiera krótkie wprowadzenie do zagadnień związanych z obróbką powierzchniową stali stopowej. W drugim rozdziale Autor dokładnie opisuje właściwości stali stopowych stosowanych jako materiały konstrukcyjne. Omawia układ fazowy żelazo – cementsyt, podaje charakterystykę i właściwości składników fazowych takich jak ferryt, austenit, cementsyt, martenzyt, perlit, bainit. Wyjaśnia różnicę między stalą stopową i niestopową, podaje krótką charakterystykę właściwości stali austenitycznej, ferrytycznej, martenzytycznej. Właściwości i mikrostruktura stali zależy głównie, od składu chemicznego stali i sposobu jej wytwarzania. W rozdziale 2.1.2, Doktorant omawia wpływ podstawowych pierwiastków stopowych na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne oraz zdolność do pasywacji stali stopowej. Właściwości użytkowe stali stopowych mogą być znacznie ulepszone dzięki zastosowaniu odpowiedniej obróbki powierzchniowej. Obróbka powierzchniowa stali może być prowadzona poprzez nakładanie na jej powierzchnię powłok ochronnych mających na celu poprawę głównie odporności na korozję, zmniejszenie chropowatości powierzchni lub poprawę odporności na zużycie cieerne. Niektóre powłoki polimerowe osadzone na stalach stopowych mogą wykazywać silne właściwości bakterioobójcze i grzybobójcze dzięki temu, że powłoki te są modyfikowane poprzez dodatek nanocząstek srebra. Pan mgr inż. Marek Marczewski omawia w części literaturowej

metody redukcji chropowatości powierzchni stali stopowych. Przedstawia wady i zalety stosowania takich metod jak polerowanie mechaniczne, chemiczne i elektrochemiczne. W przypadku polerowania elektrochemicznego dużym problemem jest to, że po przekroczeniu stężenia 3% jonów metali w kąpeli użytej do polerowania, musi ona być zutylizowana, ponieważ nie nadaje się do ponownego użytku. Problem ten badacze starają się ominąć stosując niewodne kąpiele oparte na cieczach jonowych. W tym celu można do elektrochemicznego polerowania zastosować rozpuszczalniki eutektyczne, które są mieszaniną soli halogenkowych i związków organicznych będących donorami wiązania wodorowego. Rozpuszczalniki eutektyczne wykazują wysoką wydajność prądową, podatność na modyfikację składu chemicznego, małą agresywnością chemiczną w stosunku do metali w nich zanurzonych, dzięki temu są one często stosowane w galwanotechnice. W rozdziale 3 Doktorant podaje cele pracy i tezę. W rozdziale 4 została opisana metodyka badawcza, natomiast wyniki badań i ich analiza są przedstawione w rozdziałach 5 i 6.

W celu wyznaczenia wartości potencjału, przy którym następuje utlenianie stali 316L w mieszaninie chlorku choliny i glikolu propylenowego, Pan Mateusz Marczewski wykonał krzywe polaryzacyjne (LSV) w temperaturach od 35 do 75°C. *Dlaczego Autor wykonał krzywe polaryzacyjne z szybkością zmiany potencjału 20 mV/s? Czy obszar aktywnego roztwarzania stali zmieniał się w zależności od zastosowanej szybkości zmiany potencjału?* Na podstawie przeprowadzonych badań, Pan Marek Marczewski wybrał parametry elektrochemicznego polerowania. Polerowanie prowadzono przez 10 minut przy wartościach prądu od 10 mA/cm² do 60 mA/cm². Po polerowaniu zostały przeprowadzone obserwacje makroskopowe powierzchni próbek stali. Wykazano, obecność licznych wżerów o różnej wielkości. Ze wzrostem temperatury mieszaniny chlorku choliny i glikolu propylenowego, liczba wżerów maleje. Wykazano, że powierzchnia stali modyfikowana w temperaturze 65°C posiada najlepsze parametry wizualne. Nie tylko temperatura roztworu, ale również wartość prądu polaryzacji miała wpływ na stan powierzchni stali po polerowaniu. Zwiększenie gęstości prądu polerowania powodowało zmniejszenie udziału większych wżerów na powierzchni stali i równocześnie zwiększenie udziału mniejszych wżerów. *Tu brakuje komentarza dlaczego takie zjawisko ma miejsce?*

Analiza powierzchni próbek polerowanych elektrochemicznie pozwoliła na wyznaczenie zależności chropowatości powierzchni stali od zastosowanych

parametrów polerowania. Chropowatość próbek stali 316L była bardzo zróżnicowana i trudno było wykazać jednoznaczną korelację z wartościami prądu polaryzacji, szczególnie przy niższych temperaturach cieczy DES użytej do polerowania. Dla próbek polaryzowanych w zakresie temperatur od 55 do 75°C, chropowatość powierzchni stali wzrastała nawet sześciokrotnie w porównaniu do próbek odniesienia. Zaobserwowano również intensywne wytrawianie pierwiastków stopowych, powodujące powstanie tzw. „efektu skórki pomarańczy”. Efekt ten występuje w stopach i metalach o strukturze grubokrystalicznej. *W związku z tym nasuwa się pytanie, czy struktura drobnokrystaliczna stali, którą można osiągnąć poprzez przeprowadzenie odpowiedniej obróbki cieplnej, będzie miała wpływ na stan powierzchni uzyskany po polerowaniu elektrochemicznym?*

W rozdziale 5.3 Pan mgr inż. Marek Marczewski przedstawił wyniki badań odporności korozyjnej polerowanych elektrochemicznie próbek stali 316L. Testy korozyjne były prowadzone w 0,5 M roztworze chlorku sodu. Pokazał jak zmieniają się wartości prądu korozyjnego, potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacji w zależności od wartości gęstości prądu polaryzacji anodowej zastosowanego do polerowania próbek stali 316L. Wykonano również krzywe polaryzacyjne badanych próbek polerowanych uprzednio w mieszaninie chlorku choliny i glikolu propylenowego. Najlepszą odporność na korozję wykazywały próbki, które były polaryzowane przy gęstościach prądu 30 mA/cm² i 40 mA/cm² w temperaturze 35°C. Z kolei próbka polaryzowana przy gęstości prądu 20 mA/cm² wykazywała najniższą odporność na korozję. Wszystkie próbki stali, które były uprzednio polerowane przy temperaturach wyższych niż 45°C, wykazywały wyższą odporność na korozję w porównaniu do próbek referencyjnych. Doktorant wykonał również testy korozyjne dla wybranych próbek po 90 dniach ekspozycji w roztworze chlorku sodu. Próbki modyfikowane elektrochemicznie wykazywały znaczący wzrost odporności na korozję po 90 dniach ekspozycji w środowisku korozyjnym w porównaniu stali w stanie surowym. Natomiast, najlepszą odporność na korozję wykazała próbka polerowana elektrochemicznie w T=65°C przez 10 minut i gęstości prądu polaryzacji wynoszącym 40 mA/cm².

W celu wyjaśnienia dlaczego pewne próbki wykazują lepszą odporność na korozję, Doktorant wykonał analizę składu chemicznego powierzchni wybranych próbek za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Badania przeprowadzono na próbce wykazującej bardzo dobrą odporność na korozję, która była polerowana elektrochemicznie w T=65°C przez 10 minut i gęstości prądu

polaryzacji wynoszącym 40 mA/cm². Analiza składu chemicznego warstwy pasywnej, po procesie polaryzacji anodowej, wykazała obecność następujących pierwiastków występujących w postaci utlenionej: 43% Fe, 49% Cr, 2% Ni i 6% Mo. Zawartość tych pierwiastków jest znacznie większa w porównaniu do składu objętościowego tych pierwiastków w stali. Tlenki tych metali obecne w warstwie pasywnej gwarantują znacznie wyższą odporność na korozję stali polaryzowanej anodowo w porównaniu z próbką surową. Próbki charakteryzujące się wysoką odpornością na korozję i posiadające najlepsze walory wizualne, poddano pomiarom połysku. Badania te jednak wykazały niską wartość połysku, która nie jest zadowalająca zgodnie z normą ISO 2813.

Doktorant zbadał również wpływ czasu polaryzacji stali 316L w rozpuszczalniku DES na właściwości jej powierzchni. Wykazano, że czas polaryzacji stali ma wpływ na chropowatość powierzchni oraz gęstość wżerów. Ze wzrostem czasu polaryzacji wzrastała chropowatość powierzchni. Próbka polaryzowana anodowo w DES przez 10 minut wykazywała najlepszą odporność na korozję w roztworze chlorku sodu.

Badania przedstawione w pracy doktorskiej Pana Marka Marczewskiego wskazują na to, że na stali 316L polerowanej elektrochemicznie zachodzi korozja wżerowa. Podatność materiału na korozję wżerową jest związana z jego mikrostrukturą i zdolnością do pasywacji. Biorąc pod uwagę mikrostrukturę stali 316L nasuwają się jeszcze następujące pytania:

- 1) *Jaka jest rola poszczególnych pierwiastków stopowych w odporności na korozję wżerową stali 316L?*
- 2) *Jaki jest mechanizm powstawania wżerów na stali 316L w mieszaninie chlorku choliny i glikolu propylenowego?*
- 3) *Jakie miejsca są uprzywilejowane, w których następuje inicjacja wżerów?*
- 4) *Dlaczego przy krótkich czasach polaryzacji powstaje dużo wżerów, a przy dłuższych mniej?*

W rozdziale siódmym doktorant sformułował wnioski końcowe, które są poprawne i wynikają z przeprowadzonych badań.

W pracy autor nie ustrzegł się drobnych potknięć takich jak:

- 1) Opisy osi na widmach XPS są języku angielskim.

Te drobne uchybienia nie mają wpływu na wartość merytoryczną pracy doktorskiej Pana mgr inż. Marka Marczewskiego. Podjęcie przez Doktoranta niniejszego tematu badawczego uważam za uzasadnione i bardzo ważne z punktu widzenia

metodologicznego i aplikacyjnego. Wyniki osiągnięte w ramach tej pracy stanowią istotny wkład w rozwój dyscypliny inżynieria chemiczna.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską mgr inż. Marka Marczewskiego uważam za wartościową. Materiał eksperymentalny jest bardzo bogaty, a wyniki wartościowe i oryginalne. Doktorant wykazał, że jest dobrym, wytrwałym eksperymentatorem i potrafi posługiwać się licznymi technikami badawczymi. Przeprowadził wnikliwą analizę i dyskusję wszystkich wyników badań. Założone cele pracy zostały osiągnięte, a teza pracy została udowodniona.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska mgr inż. Marka Marczewskiego spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789), w związku z czym zwracam się do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej, z wnioskiem o nadanie mgr inż. Markowi Marczewskiemu stopnia doktora w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Prof. dr hab. Halina Krawiec

