



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

dr hab. Dariusz Chrobak, prof. UŚ
Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. 75 Pułku Piechoty 1A
41-500 Chorzów

Chorzów, 24.01.2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Arkadiusza Żydka**

pt. *„Structure and properties of organic layers deposited on aluminum surfaces”*

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w związku z uchwałą Rady Naukowej z dnia 17 października 2024 roku (pismo DP.520.6.2024 z dnia 18 listopada 2024 roku).

1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Znaczenie aluminium i jego stopów dla różnych gałęzi przemysłu jest trudne do przecenienia. O szerokim zastosowaniu aluminium i jego stopów decyduje, między innymi, ich wysoka odporność na korozję, spowodowana obecnością natywnej warstwy tlenkowej na powierzchni metalu. Wysoka odporność na korozję nie oznacza całkowitej odporności na korozję, której przebieg determinuje stan fizykochemiczny środowiska oddziałującego na powierzchnie metalu. To oczywiste stwierdzenie otwiera szerokie i ważne pole badań naukowych w dziedzinie inżynierii materiałowej, a dokładniej inżynierii powierzchni materiałów metalicznych. Poprawę własności antykorozyjnych aluminium można osiągnąć poprzez zastosowanie inhibitorów korozji, a także poprzez wytworzenie dodatkowej powłoki na warstwie tlenkowej aluminium. W drugim

przypadku, oprócz niskiego kosztu wytworzenia istotne jest to, aby nowa powłoka nie zawierała toksycznych składników np. atomów chromu czy kadmu. W odpowiedzi na te potrzeby, utlenioną powierzchnię aluminium można pokryć dodatkową warstwą substancji organicznej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Arkadiusza Żydko zatytułowana „*Structure and properties of organic layers deposited on aluminum surfaces*” dotyczy badań odporności korozyjnej powierzchni aluminium zmodyfikowanej osadzeniem warstwy benzotriazolu (BTAH, $C_6H_5N_3$) lub kwasu stearynowego (SA, $C_{17}H_{35}COOH$). Wyniki zamieszczone w recenzowanej pracy ujawniają – na poziomie atomowym – przebieg procesów odpowiedzialnych za korozję aluminium. Podjęcie przez Doktoranta tematyki ochrony antykorozyjnej aluminium, czyli tematyki mieszczącej się w zakresie dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa, uważam za zasadne tak z naukowego punktu widzenia, jak również praktycznego punktu widzenia, zogniskowanego na zastosowaniach benzotriazolu oraz kwasu stearynowego do wytwarzania powłok zwiększających odporność korozyjną aluminium.

Recenzowana praca doktorska, w warstwie wyników własnych, składa się z z dwóch zasadniczych części: teoretycznej i eksperymentalnej. Część teoretyczna zawiera wyniki symulacji komputerowych otrzymanych metodą klasycznej dynamiki molekularnej (MD). Modelowano w ten sposób proces utleniania warstwy powierzchniowej czystego Al, przebieg formowania warstw organicznych BTAH oraz SA na powierzchni czystego oraz utlenionego aluminium. Następnie wykonano symulacje MD wpływu środowiska 3.5 wt. % wodnego roztworu NaCl na strukturę i właściwości antykorozyjne badanych warstw organicznych. Bazując na kwantowej teorii funkcjonału gęstości, a także wykorzystując metodę ReaxFF-MD, wykonano obliczenia energii adsorpcji cząsteczek benzotriazolu i kwasu stearynowego na powierzchni utlenionego aluminium w środowisku wodnego roztworu soli, jak również bez jego udziału.

Do realizacji części eksperymentalnej użyto aluminium oraz substancji organicznych o wysokiej czystości. Utlenioną powierzchnię aluminium pokryto powłokami BTAH oraz SA, po czym zbadano i opisano morfologię otrzymanych warstw. Następnie próbki aluminium pokryte warstwami organicznymi poddano korozyjnemu działaniu środowiska wodnego roztworu soli i przeprowadzono szereg eksperymentów elektrochemicznych w celu określenia odporności korozyjnej powłok i porównania wyników z odpornością korozyjną utlenionego aluminium.

Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów, bibliografii, listy rysunków, listy tabel oraz streszczenia. W sumie 131 stron, 165 odnośników do literatury naukowej, 48 rysunków i 13 tabel.

Z tematem rozprawy doktorskiej związane są cztery publikacje [119-122], których współautorem jest mgr inż. Arkadiusz Żydek.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Arkadiusza Żydka pt. „*Structure and properties of organic layers deposited on aluminum surfaces*” dotyczy naukowej weryfikacji tezy „*The organic layer-metal surface interactions are crucial in obtaining strongly adherent, tightly covered organic layers and improving anti-corrosion properties of Al surfaces*”.

Teza pracy doktorskiej sprawia wrażenie zbyt ogólnej. Wydaje się, że „*organic layer-metal surface interactions*” są ważne, a może nawet kluczowe dla „*obtaining strongly adherent, tightly covered organic layers and improving anti-corrosion properties of Al surfaces*”? Koncepcja roli oddziaływań między częściami badanego układu jest niewątpliwie sprzyja zrozumienia jego właściwości, a w dalszej kolejności ukierunkowuje praktyczne zastosowanie. Ta uwaga nie zmienia mojego uznania dla wysiłku włożonego w powstanie recenzowanej pracy doktorskiej, tym bardziej, że intencje autora ostatecznie wyjaśniają precyzyjnie określone cele badawcze.

Pierwsze dwa rozdziały stanowią wprowadzenie do tematyki pracy. Omówiono najistotniejsze dla obrony tezy pracy własności fizykochemiczne aluminium oraz tlenku aluminium. Następnie zaprezentowano najnowszy stan wiedzy teoretycznej i eksperymentalnej dotyczący przebiegu procesów korozji aluminium. Wiele miejsca poświęcono analizie publikacji naukowych odnoszących się do metod modyfikacji powierzchni aluminium w celu poprawy własności antykorozyjnych. Uwzględniono przy tym znaczenie różnorodnych inhibitorów korozji, a także przedstawiono metody oraz efekty pokrycia aluminium warstwami ceramicznymi, metalicznymi i organicznymi.

W rozdziale 3 „*Thesis and Aims*” sformułowano tezę, że poznanie mechanizmów oddziaływania między atomami warstw organicznych, a atomami aluminium są kluczowe nie tylko dla zrozumienia procesu powstawania tych warstw, poznania ich właściwości fizykochemicznych, ale również dla określenia najlepszych sposobów poprawy ochrony antykorozyjnej powierzchni Al. Zasadniczą ideę pracy doktorskiej ujawniają przedstawione cele badawcze. Otóż zadanie jakie postawił sobie autor rozprawy dotyczyło nie tylko zbadania na poziomie atomowym procesów adsorpcji cząsteczek benzotriazolu i kwasu stearynowego na powierzchni aluminium (czystego oraz pokrytego natywnym tlenkiem). Niemniej ważnym celem było zbadanie procesów korozji warstw materiału organicznego zachodzących w kąpielach wodnego roztworu soli. To zadanie zostało zrealizowane metodami klasycznej dynamiki molekularnej oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych opartych na teorii funkcjonału gęstości, jak również zostało uzupełnione wynikami (lub uzupełniło wyniki) realnych eksperymentów spektroskopowych i elektrochemicznych.

Metodykę badań zastosowaną w rozprawie przedstawiono w rozdziale 4, którego pierwsza część poświęcono metodom symulacji komputerowych. W oczekiwaniu dla rozpraw doktorskich

zakresie opisano metodę klasycznej dynamiki molekularnej, uzasadniono wybór potencjałów oddziaływania między atomami badanego układu (EAM dla Al, ReaxFF dla atomów pozostałych pierwiastków). Omówiono teoretyczne podstawy obliczeń kwantowo-mechanicznych opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT). W dalszej części przedstawiono szczegóły procedur zastosowanych do symulacji komputerowych: termicznego utlenienia powierzchni aluminium, procesu osadzania benzotriazolu oraz kwasu stearynowego na powierzchni aluminium, procesu korozji czystego i utlenionego aluminium pokrytych warstwą benzotriazolu oraz kwasu stearynowego. Ostatnią część rozdziału 4 poświęcono metodom eksperymentalnym zastosowanym w pracy. Najpierw potwierdzono jakość chemiczną substancji wykorzystanych do wytworzenia próbek. Następnie przedstawiono najważniejsze cechy takich metod badawczych jak: mikroskopia optyczna, spektroskopia Ramana i podczerwieni. Wyczerpująco objaśniono wykorzystane w pracy elektrochemiczne metody badań warstw antykorozyjnych na powierzchni metali.

Wyniki przeprowadzonych badań i analiz przedstawiono w rozdziale 5. Podrozdział 5.1 został poświęcony symulacjom komputerowym procesu formowania warstwy organicznej na powierzchni aluminium. Najpierw aluminium poddano (w temperaturach 298 K oraz 673 K i w czasie 2 ns) oddziaływaniu z cząsteczkami tlenu. Otrzymane w tych warunkach niestechiometryczne warstwy utlenionego aluminium miały grubość, odpowiednio, 1.1 nm oraz 1.65 nm. Warstwa otrzymana w wyższej temperaturze charakteryzowała się nieznacznie większą zawartością tlenu. Następnie przystąpiono do osadzania (w temperaturze 298 K) cząsteczek benzotriazolu. Interesujące jest to, że po pokryciu powierzchni tlenku aluminium cienką warstewką, dalsze dodawanie cząsteczek BTAH nie spowodowało zwiększenia stopnia pokrycia powierzchni aluminium, ale jedynie doprowadziło do lokalnego zwiększenia grubości warstwy organicznej – w postaci charakterystycznych kopułek. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku symulacji procesu pokrywania powierzchni Al cząsteczkami kwasu stearynowego. Kolejny podrozdział poświęcono obliczeniom DFT oraz ReaxFF-MD energii adsorpcji cząsteczek BTAH oraz SA na powierzchni czystego oraz utlenionego Al. Zauważono efekt zmniejszenia energii adsorpcji w funkcji liczby cząsteczek BTAH lub SA zaadsorbowanych przez utlenioną powierzchnię Al. W pracy zamieszczono również rezultat analizy rozkładu ładunku elektrycznego i naprężeń w rozważanych układach atomów. W zaprezentowanych wynikach zwracają uwagę duże zmiany naprężeń wewnątrz warstwy tlenkowej Al.

W ostatnim podrozdziale, 5.1.6, zaprezentowano wyniki badań optycznych i spektroskopowych (IR, Raman) eksperymentalnie otrzymanych warstw organicznych na powierzchni Al. Obraz optyczny warstwy BTAH wskazuje na jej dendrytyczną strukturę. W przypadku warstwy SA można powiedzieć, że jest niejednorodna – powierzchnia Al jest jedynie

częściowo pokryta materiałem organicznym. Widma IR oraz Ramana zgodnie wykazują charakterystyczne dla cząsteczek BTAH i SA mody drgań.

W podrozdziale 5.2 zamieszczono wyniki symulacji komputerowych dotyczących procesów korozji czystej, utlenionej oraz zmodyfikowanych (BTAH, SA) powierzchni aluminium, zanurzonych w kąpeli wodnego roztworu NaCl. Symulacje przeprowadzone w temperaturze 298 K nie wykazały formowania wiązań Al-Cl dla aluminium pokrytego warstwą BTAH. W pozostałych przypadkach takie wiązania powstawały. Jednocześnie zaobserwowano, że warstwy BTAH i SA w środowisku wodnego roztworu NaCl ulegają powolnej destrukcji/rozpuszczaniu. W konsekwencji, wyniki symulacji komputerowych sugerują, iż warstwa cząsteczek BTAH stanowi lepszą barierę antykorozyjną niż warstwa cząsteczek SA. Ponadto autor zwrócił uwagę na fakt, że za tworzenie warstwy BTAH opowiada zjawisko chemisorpcji (dominują oddziaływania van der Waalsa), natomiast powstanie warstwy SA determinuje zjawisko chemisorpcja (wiązania kowalencyjne).

W tym samym podrozdziale autor przedstawił wyniki eksperymentów elektrochemicznych wykonanych na aluminium pokrytym warstwami benzotriazolu oraz kwasu stearynowego w kąpeli wodnego roztworu soli (3.5 wt. % NaCl). Badania metodą napięcia obwodu otwartego (*open circuit potential*) wykazały, że warstwa cząsteczek BTAH daje lepszą odporność na korozję niż warstwa tlenkowa czy warstwa cząsteczek SA. Badania elektrochemiczne przeprowadzono również metodami cyklicznej polaryzacji potencjodynamicznej (*cyclic potentiodynamic polarization*) elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (*electrochemical impedance spectroscopy*). Wyniki, same w sobie bardzo interesujące, wykazały, że współczynnik efektywności hamowania korozji $\eta_{j_{corr}}$ jest większy dla powłoki wykonanej z cząsteczek kwasu stearynowego.

W podrozdziale 5.3 zostały zebrane wyniki analizy topografii powierzchni modelowanych komputerowo i wytworzonych eksperymentalnie warstw BTAH i SA na powierzchni aluminium. Metodę diagramów Voronoja zastosowano do analizy struktury (rozmieszczenia atomów w przestrzeni) czystego i utlenionego aluminium oraz pokrytego warstwami rozważanych materiałów organicznych. Histogramy przedstawiające rozkłady indeksów Voronoja obliczone dla analizowanych układów nie wykazały istotnych różnic, poza obszarem kontaktu warstwy utlenionej Al z warstwą organiczną, w szczególności warstwą kwasu stearynowego.

Ostatni, 6 rozdział zawiera podsumowanie wykonanej pracy oraz wnioski. Za najważniejsze osiągnięcia naukowe doktoranta uważam: określenie źródła większej stabilności strukturalnej warstwy kwasu stearynowego w porównaniu z warstwą benzotriazolu, przeprowadzenie metodą dynamiki molekularnej analizy przebiegu początkowego etapu korozji wżerowej oraz mechanizmu rozpuszczania warstwy materiału organicznego w środowisku wodnego roztworu soli, a na koniec

wykazanie znacznej poprawy odporności na korozję utlenionego Al po pokryciu warstwami benzotriazolu i kwasu stearynowego.

Odnosząc się do strony edycyjnej rozprawy doktorskiej, muszę stwierdzić, że jej tekst został opracowany starannie, a odpowiednio wykonany podział wyników badań na poszczególne podrozdziały ułatwił zapoznanie się z nimi. Jak to często bywa, lektura rozprawy ujawniła kilka niedoskonałości:

1. Str. 66. Na rysunkach 43, 45, 47, na pasku wartości *Volumetric Strain* występuje jednostka ciśnienia GPa. Odształcenie względne to raczej wielkość fizyczna bezwymiarowa.
2. W podpisie do rysunku 15 (i innych) występuje sformułowanie „*Red color – tensile atomic stress (up to -100 GPa)*”. Czy nie powinno być +100 GPa?
3. Str. 97. W zdaniu „The presented in this thesis results would significant stability indicate stability of the BTAH layer formed on Al surface ” prawdopodobnie mamy do czynienia ze zbyt dużą ilością słów.

Ponadto, korzystając z okazji proszę o wyjaśnienie następujących kwestii:

1. Jak wytłumaczyć, zaobserwowane podczas symulacji komputerowych, tworzenie kopuł cząsteczek BTAH. Dlaczego uzupełnianie układu o kolejne cząsteczki BTAH nie prowadzi do kontynuacji ich równomiernego ułożenia na powierzchni Al?
2. Metodę DFT zastosowano do obliczenia energii adsorpcji cząsteczek BTAH oraz SA na powierzchni Al. Szkoda, że nie wykorzystano jej do analizy przestrzennego rozkładu ładunku elektrycznego w obszarze wiązania tych cząsteczek z powierzchnią Al lub tlenku Al. Wydaje się, że tego rodzaju wyniki dałyby pełniejszy obraz charakteru tych wiązań. Być może pojawiłyby się jakieś warte wspomnienia osobliwości. A może takie symulacje zostały przeprowadzone, ale nie włączono ich w tekst rozprawy?
3. Eksperymenty elektrochemiczne wykazały (Tabela 9) lepszą odporność korozyjną aluminium pokrytego warstwą kwasu stearynowego ($\eta_{J_{corr}} = 96.3 \%$) w porównaniu z warstwą benzotriazolu ($\eta_{J_{corr}} = 89.5 \%$). Tymczasem wyniki symulacji komputerowych wskazują na to, że to jednak warstwa benzotriazolu powinna dawać większą ochronę przed korozją w środowisku wodnego roztworu soli (brak wiązań Al-Cl). Proszę o komentarz w tej sprawie.

2. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że założone cele pracy doktorskiej mgr inż. Arkadiusz Żydka zostały zrealizowane. Zakres pracy dobrze wpisuje się w obecny stan wiedzy i prezentuje wysoki

poziom naukowy. Recenzowana praca wykazała zdolność Doktoranta do prowadzenia samodzielnej działalności naukowej i jako całość stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Autor wykazał się szeroką wiedzą z zakresu inżynierii materiałowej, a w szczególności inżynierii powierzchni. Zademonstrował znajomość skomplikowanych metod symulacji komputerowych, a także elektrochemicznych metod badania właściwości fizykochemicznych warstw antykorozyjnych. Otrzymane wyniki zostały poprawnie zinterpretowane i podsumowane, potwierdzając słuszność przyjętej tezy rozprawy.

Wobec powyższego, stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Arkadiusza Żydka pt. „*Structure and properties of organic layers deposited on aluminum surfaces*” spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (t.i. Dz. U. z 2020 roku poz. 742. z p.żn. zm.). W konsekwencji wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN w Krakowie o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.



dr hab. Dariusz Chrobak, prof. UŚ