

Prof. dr hab. inż. Robert Filipek  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**mgr. inż. Arkadiusza Żydka**  
**p.t. „Structure and properties of organic layers deposited on aluminum surfaces**

**Podstawa opracowania** Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Arkadiusza Żydka, pt. „Structure and properties of organic layers deposited on aluminum surfaces” wykonana została na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie, uchwała z dn. 17 października 2024 r. Podstawa prawna art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

**Charakterystyka i opis pracy** Praca mgr. inż. Arkadiusza Żydka została wykonana pod opieką Pani dr hab. Marceli Trybuły z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie oraz Prof. Pavel’a Korzhavyi z KTH Royal Institute of Technology w Sztokholmie. Praca podejmuje ważną i aktualną tematykę badawczą, jaką jest korozja glinu i stopów aluminium. Praca napisana jest w języku angielskim, co istotnie poszerza jej obszar oddziaływania oraz grono odbiorców. Przedstawiona rozprawa doktorska jest obszerna i liczy 131 stron. Zestawienie stosowanych w pracy oznaczeń ułatwia jej lekturę. W pracy Doktorant zawarł także spis rysunków, tabel oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Przegląd literaturowy (Rozdział 2) jest wyczerpujący i liczy 165 pozycji. W doktoracie znajdują się głównie odniesienia do najnowszych prac (co świadczy o aktualności problemu) oraz istotne cytowania pozycji starszych, ale stanowiących pierwotne i ugruntowane źródło informacji. Na podstawie przeglądu literatury, w rozdziale 3 Doktorant formułuje problem do rozwiązania oraz tezę rozprawy doktorskiej: „Oddziaływania warstwy organicznej z powierzchnią metalu są kluczowe dla uzyskania silnie przylegających, szczelnie pokrytych warstw organicznych i poprawy właściwości antykorozyjnych powierzchni Al.” Doktorant precyzuje także cele szczegółowe oraz deklaruje metody za pomocą których ma zamiar je zrealizować. Rozdział 4 zawiera opis zastosowanych metod teoretycznych (dynamiki molekularnej, teorii funkcjonatu gęstości i komputerowych metod analizy) oraz stosowanych metod eksperymentalnych, m.in. spektroskopie Ramanowską i w podczerwieni oraz metody badań korozji (potencjał obwodu otwartego, cykliczna polaryzacja potencjodynamiczna i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna). Kolejny rozdział zawiera wyniki badań własnych autora. W rozdziale 5.1 Doktorant przedstawił krok po kroku rezultaty osadzania warstw organicznych na podstawie symulacji metodą dynamiki molekularnej. Kolejno omówił tworzenie warstwy tlenku na powierzchni polikrystalicznego glinu, osadzenie warstw organicznych: benzotriazolu (BTAH) oraz kwasu stearynowego (SA). Dokonał analizy energii adsorpcji, rozkładu ładunku oraz naprężeń w skali atomowej. W tej części przedstawione zostały także wyniki analiz spektroskopii Ramanowskiej oraz w podczerwieni, które potwierdziły obecność warstw organicznych na powierzchni Al pokrytej tlenkiem. W rozdziale 5.2 Doktorant przedstawił wyniki modelowania oraz eksperymentalne dotyczące oddziaływania próbek Al pokrytego warstwą



tlenku oraz warstwami organicznymi BTAH i SA z wodnym 3.5 % roztworem NaCl. Zostały przedstawione wyniki teoretyczne symulacji metodą dynamiki molekularnej oraz wyniki badań eksperymentalnych: testów zanurzeniowych, potencjału obwodu otwartego, cyklicznej polaryzacji potencjodynamicznej oraz spektroskopii impedancyjnej. Rozdział 5.3 analizuje wpływ jonów chlorkowych na właściwości warstw oraz strukturę powierzchni warstw. Doktorant wykorzystuje w tym celu analizę topografii powierzchni, analizę Voronoi'a oraz naprężeń w oparciu o metodę dynamiki molekularnej. Badania eksperymentalne i symulacje komputerowe pokazały, że warstwy organiczne naniesione na powierzchnię poprawiły odporność na korozję w porównaniu do niezmodyfikowanych powierzchni Al pokrytego warstwą tlenku. Warstwa BTAH ogranicza dyfuzję jonów chlorkowych do podłoża Al w początkowym etapie korozji, jednak jest ona niestabilna przy dłuższym czasie ekspozycji. W przypadku warstwy SA, wiązania kowalencyjne pomiędzy warstwą SA a powierzchnią Al pokrytą tlenkiem powodują, że warstwa jest bardziej stabilna w czasie, jednak jest nierównomiernie rozłożona na powierzchni Al, co sprzyja korozji wżerowej. W rozdziale 6 Doktorant przeprowadził podsumowanie uzyskanych wyników oraz sformułował wnioski z przeprowadzonych badań i analiz.

Rozprawa doktorska napisana jest dobrym stylem oraz należyście sformatowana – czyta się ją z zainteresowaniem. Układ pracy jest logiczny i prowadzi czytelnika krok po kroku do realizacji postawionych przez autora celów. Postawiony przez Doktoranta cel główny oraz cele szczegółowe zostały moim zdaniem w pełni osiągnięte. Co więcej, zaproponowana metodyka badawcza stanowi ważne narzędzie, które może być w przyszłości stosowane do projektowania warstw o właściwościach antykorozyjnych na metalach i stopach.

Poniżej zawarłem wybrane uwagi oraz pytania do Doktoranta po lekturze Jego rozprawy doktorskiej:

1. „LIST OF SYMBOLS”, symbole nie występują w porządku alfabetycznym. Lista symboli kończy się w połowie strony, aby być kontynuowana na stronie następnej. Formatowanie bez zachowania wcięcia przy kontynuacji w następnej linii.
2. Figure 1 – czy został policzony przez doktoranta, czy jest cytowany?
3. Rozdział 2.4.1. Czy nie powinno być „Ceramic coatings”?
4. Rozdział 4.2:
  - a. Jakie były orientacyjne czasy obliczeń dla poszczególnych symulacji: osadzania tlenku, osadzania warstw BTAH i SA, korozji mokrej?
  - b. Symulacje warstwy tlenku na powierzchni Al. Objętość dla symulacji wynosił: 100 x 80 x 100 Å. Dlaczego symulacje nakładania warstwy BTAH przeprowadzono dla powierzchni 37 x 37 Å? Czy to oznacza, że wybrano tylko fragment próbki Al pokrytej tlenkiem, dlaczego fragment i jaki był algorytm wyboru właśnie tej części powierzchni?
  - c. Dlaczego w przypadku warstwy BTAH osadzono 270 molekuł?
  - d. Dlaczego w przypadku warstwy SA osadzono akurat 22 molekuł?
  - e. Badając korozję mokrą na próbkach Al pokrytych tlenkiem BTAH oraz SA i chcąc porównać elekt oddziaływania powyższych dwóch warstw z 3.5 % roztworem NaCl powinno się mieć zbliżony stan początkowy. Czy 270 molekuł w przypadku warstwy BTAH i 22 molekuł SA można przyjąć, że stan początkowy był podobny (np. podobna grubość warstw BTAH i SA, czy taki sam czas nakładania warstw, inne...?)
  - f. Dlaczego była inna powierzchnia próbki pokrytej tlenkiem Al, a inna dla próbek pokrytych tlenkiem Al oraz BTAH i SA?



- g. Czy w „objętości” symulacji znajdowało się 20 atomów czy jonów Na i Cl?
5. Rozdział 4.3.1:
- a. Jaki był skład zawiesiny Struersa użytej do polerowania, czy zawierał  $Al_2O_3$ ?
6. Rozdział 4.3.1.
- a. W opisie metod badawczych brak informacji, gdzie zostały wykonane niektóre analizy (spektroskopia Ramanowska, spektroskopia w podczerwieni i pomiary korozyjne), czy w macierzystej jednostce Doktoranta, czy zlecone na zewnątrz? Pośrednio można o tym wnioskować z podziękowań.
- b. W opisie urządzenia do pomiaru impedancji, doktorant wymienia jedynie potencjostat P6STAT302N, brak informacji o koniecznym module np. FRA32M?
- c. W tekście, brak cytowania do rysunku 9.
7. Rozdział 4.3.2:
- a. W opisie metod badań korozji brak odpowiednich, klasycznych odnośników literaturowych, np.: 1) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Henry S. White, Electrochemical methods: fundamentals and applications, Wiley 2022; 2) E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Wiley 2018; 3) R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, Inc. 2003; 4) N. Perez, Electrochemistry and Corrosion Science, Springer 2016; 5) J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry 2B: Electrochemical Engineering, Kluwer Academic/Plenum Publishers 2002.
8. Rozdział 5.1.1
- a. Rysunek 10 przedstawia wyniki symulacji MD utleniania Al dla różnych czasów w różnych temperaturach. Dla każdego czasu można oszacować średnią grubość warstwy tlenku i wykreślić w funkcji czasu. Doktorant dysponuje z pewnością wynikami dla czasów pośrednich, nie tylko tych pokazanych na rysunku 10. Na podstawie zależności grubość warstwy w funkcji czasu można dokonać analizy kinetycznej procesu osadzania i określić dominujący mechanizm w temperaturach 298 i 673 K? Czy taka analiza była wykonana. Proszę o komentarz.
9. Rozdział 5.1.6:
- a. Jaka była wielkość analizowanych próbek – Rys. 18 i 19. Zamieszczone zdjęcia nie pozwalają na odczytanie.
10. Rozdział 5.2.1:
- a. Pierwsze zdanie: „...to subject ... surfaces to corrosion...”. Raczej nie poddajemy korozji powierzchni, natomiast korozja może być wynikiem oddziaływania powierzchni z 3.5% wodnym roztworem NaCl.
- b. Drugie zdanie: „corrosion evolution” to znów skrót myślowy
- c. Strona 81: „Figure 24 shows the corrosion behaviour” znów skrót myślowy.
- d. Jak Doktorant rozumie w tych przypadkach korozję, jakie procesy korozyjne?
11. Rozdział 5.2.2:
- a. Rysunek 28. Próba zebrania (porównania) tak wielu próbek sprawiła, że zdjęcia są mało czytelne. Proszę o przestanie poszczególnych zdjęć w większym rozmiarze i rozdzielczości
12. Rozdział 5.2.3:
- a. Strona 89 „The shape of the  $V_{oc}$  curve indicates uneven dissolution of SA layer.” Proszę o wyjaśnienie.
- b. Dalej: „The more negative  $V_{oc}$  ...mean better protection against corrosion compared to bare Al”. Proszę o wyjaśnienie.

- c. Opis rysunku 29 podaje, że wykres jest po 1h w 3.5 % roztworze NaCl. Jest to niejasne, bowiem wykres przedstawia zależność od czasu od 0 do 1h. Czy jest to błąd w opisie, czy próbkę najpierw przechowywano przez godzinę, a po tej godzinie mierzono przez 1h  $V_{oc}$ ?
  - d. Na Rys.29 mamy „Average open circuit voltage”, podczas gdy na Rys. 30 „Open circuit voltage”. Jak jest zdefiniowany średni potencjał obwodu otwartego?
  - e. W opisie Rys. 30 podobnie jak w uwadze powyżej niezrozumiałe jest „after 24h”.
13. Rozdział 5.2.4:
- a. Rysunek 32: Jak wyglądały powierzchnie „Bare Al”, oraz zmodyfikowane BTAH i SA przed wykonaniem badań CPP?
  - b. Rysunek 32: Dlaczego wielkość wżerów na powierzchni pokrytej SA je większa niż na powierzchni „Bare Al”?
14. Rozdział 5.2.5:
- a. Czy zweryfikowano poprawność widm impedancyjnych wykonując analizę Kroniga-Kramersa?
  - b. Ile pomiarów EIS wykonano dla każdej z próbek Al, BTAH i SA? Dla ilu próbek zrobiono analizy EIS?
  - c. Czy badano jak zmienia się widmo EIS dla różnych czasów ekspozycji w roztworze NaCl?
15. Rozdział 5.3.1:
- a. Doktorant porównuje wyniki modelowe po czasie 3 ns z obserwacjami eksperymentalnymi dla czasów 7, 14 i 56 dni. Czy symulacje po 3 ns dobrze odzwierciedlają rzeczywiste czasy 7 – 56 dni? Proszę o komentarz.
  - b. Badana powierzchnia w symulacjach była  $\sim 35 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA}$  podczas gdy pomiary eksperymentalne obejmowały powierzchnię  $\sim 4000 \text{ nm} \times 5000 \text{ nm}$ . Na ilu próbkach wykonano pomiary topografii powierzchni? Jakim błędem obarczone są wyniki parametru  $S_A$ ?
16. Rozdział 5.3.2:
- a. Rysunek 39: Opis rysunku podaje temperatury 298K i 673K podczas gdy w jego treści są temperatury 300K i 673K. Podobnie, opis rysunku podaje gęstości 0.005 i 0.05 g/cm<sup>3</sup> podczas gdy w jego treści jest jedynie gęstość 0.05 g/cm<sup>3</sup>.
  - b. Strona 108: „Despite the diffusion of Cl<sup>-</sup> ions to the oxide surface in the case of bare Al and SA-modified Al, no significant changes in the oxide structure were observed compared to BTAH-modified Al, where no Al-Cl bonds were formed.” Niejasne!
  - c. A może czas 3ns nie jest wystarczający, aby zaobserwować znaczące zmiany w strukturze tlenku? Proszę o komentarz.
17. Rozdział 5.3.3:
- a. Jak należy rozumieć „strain and „stress” dla molekuł nie osadzonych w formie warstwy, jak na Rys. 47 i 48?
18. Rozdział 6:
- a. Pierwsze zdanie: „interaction between the organic layer and the metal surface” czy mając na myśli „metal Surface” Doktorantowi ma na myśli powierzchnię Al pokrytą tlenkiem Al - znów skrót myślowy, czy faktycznie powierzchnię metalicznego Al?
  - b. „Experimental methods include spectroscopic techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, open circuit voltage (VOC) measurements, and electrochemical methods including Cyclic



Potentiodynamic Polarization (CPP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS).” Czy pomiar potencjału obwodu otwartego nie jest metodą elektrochemiczną?

- c. „A combination of dedicated computational and experimental methods allowed us to obtain a complete picture of organic layer adsorption and its corrosion behavior.” Można dyskutować, czy jest to „pełny obraz”, wciąż jest jeszcze wiele pytań i wątpliwości.
- d. „The oxide film has a dual phase composed of amorphous and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystalline phases.” Na jakiej podstawie (jakich badań) wysnuto ten wniosek? Czy wykonano badania XRD próbek Al pokrytych warstwą tlenków?
- e. Strona 116 – dół strony: „The computed atomic stresses in the oxide layer showed significantly small changes in the atomic stress distribution.” Czy Doktorant miał na myśli pomijalnie małe zmiany?
- f. Strona 117 – dół strony: „Therefore, the best corrosion resistance to pit formation is obtained by BTAH layers.” Czy któraś z badanych warstw faktycznie zapewnia odporność korozyjną?
- g. Strona 118, wniosek 1: Czy przez „aluminum substrate” Doktorant ma na myśli warstwę tlenkową na powierzchni Al?
- h. Strona 118, wniosek 2: Czy przez „metal surface” i „Al surface” Doktorant ma na myśli warstwę tlenkową na powierzchni Al?
- i. Strona 118, wniosek 4: Czy przez „Al surface” Doktorant, tak jak poprzednio, ma na myśli warstwę tlenkową na powierzchni Al?
- j. Wniosek 4 jest bardzo lakoniczny. Jaki to ma wpływ na korozję?

#### 19. ABSTRACT:

- a. Skróty myślowe: „organic layers deposited on the Al surface” zamiast na powierzchni Al pokrytego tlenkiem.

#### 20. STRESZCZENIE:

- a. Kalki tłumaczenia „atomistic simulations” na język polski „symulacje atomistyczne”. W języku polskim raczej postępujemy się terminem „symulacje w skali atomowej”
- b. Skróty myślowe: „warstwy organiczne osadzone na powierzchni Al” zamiast „na powierzchni Al pokrytego tlenkiem”.

Przestawione przez Pana Arkadiusza Żydka przegląd literatury, opis metod badawczych oraz dyskusja wyników wskazują, że Doktorant posiada ogólną i dobrze ugruntowaną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wiedza ta dotyczy zarówno metod teoretycznych, takich jak dynamika molekularna oraz metoda funkcjonatu gęstości, jak również metod eksperymentalnych, w szczególności, analizy powierzchni oraz metod elektrochemicznych badań korozji. Należy też podkreślić, że poszerzył On swój warsztat badawczy, który opanował w swojej macierzystej jednostce, realizując staż w KTH Royal Institute of Technology w Sztokholmie.

Wykonane przez Pana Arkadiusza Żydka prace badawcze przedstawione przez Niego w rozprawie doktorskiej oraz współautorstwo w publikacjach naukowych, wyraźnie wskazują na umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Mogę to także stwierdzić na podstawie dyskusji jaką miałem przyjemność prowadzić z Doktorantem podczas seminarium – mówiąc kolokwialnie „wiedział o czym mówi”.

Przeprowadzone przez Pana Arkadiusza Żydka badania stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, w szczególności w zakresie ochrony przed korozją glinu i stopów aluminium. Należy podkreślić kompleksowe podejście Doktoranta, tj. komplementarne połączenie metod symulacji komputerowej (teorii) oraz badań eksperymentalnych. Zaobserwowane korelacje są interesujące i dają pełniejszy wgląd we właściwości osadzonych warstw organicznych oraz ich własności antykorozyjne. Należy także podkreślić, bardzo dobrą znajomość oraz biegłość w postugiwaniu się metodami teoretycznymi, a w szczególności metod dynamiki molekularnej oraz teorią funkcjonatu gęstości. Na podkreślenie zasługuje ponadto fakt, że Doktorant umiejętnie łączy wiedzę teoretyczną z wynikami badań eksperymentalnych.

Reasumując, uważam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Arkadiusza Żydka jest wartościową i aktualną tematycznie pracą naukową. Doktorant obronił postawioną przez siebie tezę pracy stosując nowoczesne i adekwatne do osiągnięcia założonych celów metody badawcze.

**Wniosek końcowy** Rozprawa doktorska mgr. inż. Arkadiusza Żydka wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny inżynieria materiałowa poprzez kompleksową analizę właściwości warstw organicznych na powierzchni polikrystalicznego glinu pokrytego warstwą tlenku oraz ich oddziaływania z wodnym roztworem NaCl. Poprzez połączenie metod teoretycznych, w szczególności dynamiki molekularnej oraz funkcjonatu gęstości z metodami eksperymentalnymi Doktorant zbadał oddziaływania między warstwami organicznymi benzotriazolu oraz kwasu stearynowego a podłożem oraz ich wpływ na otrzymanie silnie przylegających i szczelnie pokrywających warstw, co ma kluczowe znaczenie w poprawie właściwości antykorozyjnych. Doktorant wykorzystał bogaty warsztat metod teoretycznych i eksperymentalnych, pozwalających na modyfikacje i poprawę właściwości antykorozyjnych warstw.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny, istotność podjętej tematyki badawczej, osiągnięcie założonych celów pracy oraz fakt, że wyniki badań zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach naukowych, uważam rozprawę doktorską mgr. inż. Arkadiusza Żydka za wyróżniającą i wnioskuję o jej wyróżnienie.

