

Kraków 26.07.2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Staszewskiej - Samson pt.:**  
***„Wpływ środowiska i temperatury na właściwości antykorozyjne powłoki***  
***diamentopodobnej na stali S355”***

wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach.

Pani mgr Katarzyna Staszewska - Samson pracę doktorską pt. *„Wpływ środowiska i temperatury na właściwości antykorozyjne powłoki diamentopodobnej na stali S355”* wykonała w Instytucie Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Promotorem pracy doktorskiej jest dr hab. Mieczysław Scendo prof. UJK.

Praca doktorska Pani mgr Katarzyny Staszewskiej – Samson jest poświęcona badaniom właściwości antykorozyjnych powłoki diamentopodobnej (DLC diamond-like carbon) osadzonej na stali węglowej S355. Ze względu na bardzo dobrą trwałość i odporność na korozję, powłoki DLC są powszechnie używane do pokrywania różnych materiałów konstrukcyjnych. Powłoki diamentopodobne (DLC) charakteryzują się wysoką twardością, odpornością na kruche pękanie, obojętnością chemiczną, biotolerancją, małą gęstością. Powłoki DLC wykazują również odporność na promieniowanie elektromagnetyczne, dobre właściwości ślizgowe, niskie tarcie i zmniejszone zużycie adhezyjne. Szereg tych właściwości sprawia, że znajdują one zastosowanie do powlekania różnych materiałów, które pracują w układach tribologicznych na przykład w przemyśle samochodowym. Obojętność chemiczna powłok DLC sprawia, że nie wykazują one negatywnego wpływu na organizm człowieka. Udowodniono również, że powłoki te wykazują bardzo dobrą biogodność, na skutek tego są często wykorzystywane do pokrywania narzędzi chirurgicznych i implantów. Powłoki diamentopodobne (DLC) otrzymywane są różnymi metodami, zazwyczaj do nanoszenia powłok DLC stosuje się metodę chemicznego lub fizycznego osadzania z fazy gazowej. Ulepszenie powierzchni materiałów konstrukcyjnych pod



kątem właściwości korozyjnych oraz właściwości mechanicznych, ze szczególnym uwzględnieniem przylegania powłoki do podłoża jest ciągle bardzo dużym wyzwaniem. Praca doktorska Pani mgr Katarzyny Staszewskiej - Samson dotyczy zagadnienia aktualnego i bardzo ważnego zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia. Badania prowadzone przez doktorantkę bardzo dobrze wpisują się w najnowsze trendy badań naukowych ukierunkowanych na wytwarzanie wielofunkcyjnych powłok ochronnych, nanoszonych na powierzchnie materiałów konstrukcyjnych powszechnie stosowanych w różnych gałęziach przemysłu.

### **Zakres i cel pracy**

Spośród materiałów metalowych stosowanych jako materiały konstrukcyjne, doktorantka wybrała do badań stal niestopową (węglową) S355. Stal S355 jest materiałem konstrukcyjnym powszechnie stosowanym w różnych gałęziach przemysłu. Materiał ten, w porównaniu do stali stopowych, wykazuje stosunkowo dużą podatność na korozję. W związku z tym, doktorantka na powierzchni stali S355 osadziła powłokę diamentopodobną (DLC) w celu podniesienia jej odporności na korozję oraz poprawy właściwości mechanicznych powierzchni materiału. Powłoka DLC została naniesiona metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganej plazmą (PECVD).

Głównym celem pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Staszewskiej – Samson było określenie właściwości mechanicznych i korozyjnych powłoki diamentopodobnej osadzonej na stali węglowej S355. Badania korozyjne zostały przeprowadzone w mocnych elektrolitach kwaśnych i zasadowych. Ponadto, doktorantka zbadała również jak obróbka cieplna, a dokładnie wygrzewanie próbek w temperaturze 400°C i 800 °C wpływa na właściwości mechaniczne, trybologiczne i antykorozyjne powłoki diamentopodobnej (DLC).

Strukturę powłok diamentopodobnych (DLC), Pani mgr Katarzyna Staszewska – Samson zbadała za pomocą spektroskopii Ramana, dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Za pomocą tych technik wykazała jakie wiązania chemiczne występują w powłoce DLC oraz udowodniła, że powłoki DLC są amorficzne ( badania XRD). Kolejnym etapem badań było wyznaczenie twardości powłok DLC metodą Vickersa, przyczepności oraz odporności na zużycie cierne. Doktorantka wyznaczyła siłę przylegania powłok DLC



wykonując test zarysowania (scratch test), wyznaczyła również współczynnik tarcia oraz chropowatość powłok.

Badania odporności korozyjnej stali niestopowej S355 pokrytej powłokami DLC zostały wykonane w dwóch roztworach elektrolitów: w 1M NaCl z dodatkiem kwasu solnego HCl (0,2 M), pH roztworu wynosiło 1,5 oraz w roztworze 1,2 M NaCl + 0,2 M NaOH, a pH tego roztworu wynosiło 11,5. Badania elektrochemiczne zostały wykonane w klasycznym układzie trójelektrodowym, zarejestrowano potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne (LSV), krzywe chronoamperometryczne. Na podstawie badań elektrochemicznych Pani mgr Katarzyna Staszewska – Samson wyznaczyła podstawowe parametry charakteryzujące odporność materiału na korozję takie jak: prąd korozji, potencjał korozyjny, opór polaryzacji oraz obliczyła szybkość korozji badanych próbek w kwaśnym i alkalicznym roztworze chlorku sodu.

Ze względu na szerokie zastosowanie powłok diamentopodobnych (DLC) w różnych gałęziach przemysłu, doktorantka zbadała degradację powłok DLC spowodowaną korozją gazową. Degradacja powłok DLC została przeprowadzona w temperaturze 400°C i 800 °C przy swobodnym dostępie tlenu cząsteczkowego, który był w tym przypadku czynnikiem utleniającym. Doktorantka wyznaczyła równania kinetyczne utleniania stali S355 i stali pokrytej powłoką DLC. Zbadała również topografię powierzchni, twardość materiału po przeprowadzonej obróbce cieplnej. Kolejny etap badań prowadzonych przez Panią mgr Katarzynę Staszewską – Samson dotyczył badania odporności na ścieranie materiałów poddanych obróbce termicznej. Następnie doktorantka przeprowadziła testy korozyjne, w kwaśnych i zasadowych roztworach zawierających jony chlorkowe, na próbkach poddanych uprzednio obróbce termicznej.

Praca doktorska Pani mgr Katarzyny Staszewskiej – Samson jest interdyscyplinarna. Doktorantka przeprowadziła systematyczne badania elektrochemiczne, mechaniczne oraz strukturalne na stali niestopowej S355 pokrytej powłokami diamentopodobnymi (DLC). Zastosowanie różnych technik badawczych, pozwoliło na kompleksową ocenę właściwości mechanicznych i korozyjnych powłok DLC, oraz istotnie wpłynęło na wartość merytoryczną pracy doktorskiej.

### **Ocena pracy**

Praca przedstawiona na 163 stronach została napisana językiem zwięzłym, zrozumiałym. W pracy jest zamieszczonych 235 pozycji literaturowych. Strona

graficzna pracy jest bardzo dobra. Praca doktorska jest podzielona na dwie części literaturową i eksperymentalną. Na końcu pracy znajduje się streszczenie. Moim zdaniem powinno ono być umieszczone na początku pracy, aby zapoznać czytelnika z treścią i problemami omawianymi w pracy. Część literaturowa liczy 64 strony. Obejmuje ona ogólną charakterystykę zjawiska korozji elektrochemicznej i korozji gazowej (chemicznej). Autorka przedstawia mechanizm korozji elektrochemicznej zachodzącej na stopach żelaza, a także szczegółowo omawia mechanizm narastania warstwy tlenkowej na materiale poddanym korozji wysokotemperaturowej. Narastanie warstwy tlenkowej podczas utleniania materiału w wysokiej temperaturze może zachodzić zgodnie z prawem liniowym, parabolicznym lub logarytmicznym. W rozdziale trzecim doktorantka omawia wpływ anionów, kationów oraz pH elektrolitu na procesy korozji materiałów stalowych. Doktorantka przedstawiała również najnowsze badania pokazujące jak wpływa temperatura na przebieg korozji elektrochemicznej i korozji wysokotemperaturowej. W rozdziale czwartym części literaturowej Pani mgr Katarzyna Staszewska - Samson omawia strukturę, właściwości powłok diamentopodobnych (DLC) oraz przedstawia stosowane obecnie różne techniki nanoszenia na podłoże powłok DLC. Ostatni rozdział części literaturowej poświęcony jest charakterystyce właściwości warstw diamentopodobnych oraz ich zastosowaniu. Generalnie część literaturowa pracy jest dobrze napisana i bardzo dobrze wprowadza czytelnika w temat pracy doktorskiej.

W części doświadczalnej pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyna Staszewska - Samson przedstawia cele pracy. Na podstawie danych literaturowych doktorantka postanowiła nanieść warstwy diamentopodobne (DLC) na niestopową stal S355, a następnie zbadać właściwości mechaniczne, trybologiczne i odporność na korozję stali pokrytej powłoką DLC. W rozdziale siódmym doktorantka przedstawiła metodykę badawczą oraz podała krótką charakterystykę materiału i powłok diamentopodobnych (DLC). Powłoki DLC zostały naniesione na podłoże (stal S355) metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganą plazmą (PECVD). W rozdziale 8 Pani mgr Katarzyna Staszewska - Samson przedstawia wyniki badań struktury powłoki DLC naniesionej na stal niestopową S355. Na stronie 82 autorka stwierdza, że warstwa węglowa jest drobnokrystaliczna, co jest niezgodne z wynikami badań dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), które wykazały że powłoka DLC jest amorficzna (bezpostaciowa), czerwona krzywa na rys. 50. Stwierdzenie, że „ziarna DLC mają różną średnicę” jest bardzo ogólne, należało tu podać średnią wartość lub zakres



wielkości ziaren występujących w powłoce. Rodzaje wiązań chemicznych występujące w warstwie DLC zostały określone na podstawie badań przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Na podstawie analizy widm ramanowskich doktorantka wykazała, że powłoka DLC charakteryzuje się dużym udziałem struktury diamentowej. *Podczas opisu wyników badań spektroskopowych zostało użyte niefortunne stwierdzenie „piki” (str. 83, str. 84), w analizie widm Ramanowskich czy FTIR używamy pojęcia pasma.* Następnie doktorantka przeprowadziła badania twardości, przyczepności powłoki DLC, jej odporności na zarysowanie oraz odporności na ścieranie. Pani mgr Katarzyna Staszewska – Samson udowodniła, że powłoka DLC pokrywająca stal S355 poprawia twardość, odporność na zarysowanie oraz odporność na ścieranie powierzchni stali. W celu zbadania odporności na korozję, doktorantka wykonała potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne (LSV) w kwaśnych i zasadowych roztworach zawierających jony chlorkowe. Z krzywych Tafela zostały wyznaczone podstawowe parametry takie jak potencjał korozyjny, gęstość prądu korozji, współczynniki  $b_k$  i  $b_a$ . *Tu nasuwa się pytanie jakie warunki powinny być spełnione, aby można było stosować równanie Tafela do wyznaczenia gęstości prądu korozji?*

Na odcinku katodowym widocznym dla czerwonej krzywej, rys. 59, znajdują się dwa odcinki o różnym nachyleniu. *Proszę wyjaśnić taki przebieg krzywej potencjodynamicznej w obszarze katodowym.* Pani mgr Katarzyna Staszewska – Samson obliczyła opór polaryzacji i szybkość korozji dla stali bez i z powłoką diamentopodobną. Wartości te jednoznacznie potwierdzają korzystny wpływ powłoki DLC na odporność korozyjną stali S355 w kwaśnym roztworze jonów chlorkowych. Obserwacje topografii powierzchni badanych materiałów po 48 godzinnej ekspozycji w środowisku korozyjnym wykazały, że powłoka DLC skutecznie chroni powierzchnię stali przed korozją.

Doktorantka badała również korozyjne zachowanie się stali bez i z powłoką DLC w alkalicznym roztworze zawierającym jony chlorkowe. Na rys. 64 przedstawiona jest czerwona krzywa LSV zarejestrowana dla stali niestopowej S355 w roztworze alkalicznym. Przebieg anodowego roztwarzania substratu w tym środowisku jest kilku etapowy o czym świadczy obecność dwóch pików anodowego roztwarzania. Pani mgr Katarzyna Staszewska – Samson napisała, że przy potencjale około -200 mV powstaje warstwa pasywna, która po przekroczeniu potencjału -50 mV vs. SCE ulega rozpuszczaniu. Gęstość prądu anodowego przy potencjale około -200 mV wynosi 5 mA/cm<sup>2</sup>, rys. 64. Generalnie gęstości prądów w obszarze pasywnym są rzędu kilku

lub kilkudziesięci  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . *Dlaczego takie zachowanie nazwano pasywacją?* Wartości  $E_{\text{kor}}$ ,  $j_{\text{kor}}$ , oporu polaryzacji i szybkości korozji jednoznacznie potwierdzają bardzo dużą skuteczność powłoki DLC w blokowaniu korozji stali S355 w alkalicznym roztworze jonów chlorkowych. Na str. 108 doktorantka napisała, że po ekspozycji stali w roztworze alkalicznym przez 48 godzin, powierzchnia materiału pokryła się porowatą warstwą magnetytu. *Czy były robione badania składu chemicznego warstwy produktów korozji potwierdzające, że był to tlenek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ?*

W ostatnim etapie części eksperymentalnej Pani mgr Katarzyna Staszewska – Samson przedstawiła wyniki badań pokazujące wpływ wysokiej temperatury na degradację powłok DLC przy swobodnym dostępie tlenu. Badania termogravimetryczne zostały wykonane w dwóch temperaturach 400°C i 800°C. Doktorantka wyznaczyła równania kinetyczne utleniania stali i stali pokrytej powłoką DLC. Wykazała, że materiały te ulegają korozji chemicznej według prawa liniowego. Topografia powierzchni była badana po ekspozycji obu materiałów przez 24 godziny przy wybranych temperaturach 400°C i 800°C. Na str. 114 podano informację, że po ekspozycji stali w temperaturze 400°C, powierzchnia materiału pokrywa się warstwą tlenków żelaza (II) i żelaza (III). Stwierdzenie, że „widać wyraźnie, że powierzchnia pokryła się dobrze przylegającą warstwą tlenków żelaza (II) i żelaza (III)” jest bardzo ogólne. *Jaką technikę badawczą zastosowano do identyfikacji składu chemicznego utlenionej powierzchni stali?* Pani mgr Katarzyna Staszewska – Samson wykazała, że po obróbce cieplnej stali pokrytej powłoką DLC w temperaturze 800°C, powłoka diamentopodobna traci właściwości ochronne względem stali S355. Wynik ten jest bardzo ważny, ponieważ jednoznacznie wskazuje, że materiały stalowe pokryte powłoką DLC nie powinny pracować w wysokich temperaturach. Testy korozyjne wykonane na próbkach po obróbce cieplnej jednoznacznie wykazały większą podatność stali z powłoką na korozję w kwaśnym roztworze jonów chlorkowych. Szybkość korozji dla powierzchni S355/DLC, w porównaniu do materiału niewygrzewanego, była czterokrotnie większa na próbce po obróbce cieplnej w temperaturze 400°C i siedmiokrotnie wyższa dla próbki wygrzewanej w temperaturze 800°C. Przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały, że powłoka DLC traci swoje właściwości ochronne podczas wygrzewania w temperaturze 800°C.

Wyniki przedstawione w pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Staszewskiej – Samson są bardzo użyteczne i mogą przyczynić się do szerszego zastosowania niestopowej stali, która jest tańszym materiałem konstrukcyjnym w porównaniu do



stali stopowych. Naniesiona powłoka diamentopodobna (DLC) istotnie poprawia właściwości mechaniczne, trybologiczne i odporność na korozję stali niestopowej S355.

### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską mgr Katarzyny Staszewskiej – Samson uważam za bardzo wartościową. Materiał eksperymentalny jest bardzo bogaty, a wyniki wartościowe i oryginalne. Doktorantka wykazała, że jest dobrym, wytrwałym eksperymentatorem i potrafi posługiwać się licznymi technikami badawczymi. Dobrze uporała się z połączeniem wszystkich wyników w logiczną całość. Założone cele pracy zostały osiągnięte. Uwagi i pytania, które zamieściłam w recenzji mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Staszewskiej – Samson.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Staszewskiej - Samson do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Prof. dr hab. Halina Krawiec

