

Dr hab. Mikołaj Lewandowski, Prof. UAM

Centrum NanoBioMedyczne

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

ul. Wszechnicy Piastowskiej 3

61-614 Poznań

Tel.: +48737474700

E-mail: lewandowski@amu.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. „Wpływ indukowanej tlenem segregacji powierzchniowej atomów domieszek w stopach żelaza na ich właściwości antykorozyjne” autorstwa mgr Magdaleny Soboty

Rozprawa doktorska została przygotowana na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego pod opieką Dr. hab. Rafała Idczaka, Prof. UWr – pełniącego funkcję Promotora, a także Dr. inż. Roberta Koniecznego – pełniącego rolę Promotora pomocniczego. Zrealizowane przez Doktorantkę badania miały na celu określenie wpływu domieszkowania czystego żelaza chromem, krzemem, glinem, wanadem, tytanem oraz germanem – w formie stopów podwójnych i potrójnych – jak również wpływu indukowanej tlenem segregacji powierzchniowej atomów domieszek na odporność wytworzonych materiałów na korozję. Z uwagi na powszechne wykorzystanie żelaza i jego stopów w przemyśle, m.in. jako elementów konstrukcyjnych budowli, maszyn i pojazdów, które są często narażone na działanie warunków sprzyjających korozji, tematykę pracy można uznać za ważną i aktualną. Wszystkie badane stopy wytwarzano w postaci litych blaszek, a te domieszkowane chromem i krzemem dodatkowo w postaci proszków. Materiały analizowano pod kątem ich odporności na korozję wysokotemperaturową – poprzez utlenianie w wysokich temperaturach w warunkach normalnych – a jeden ze stopów żelazo–chrom–krzem także pod kątem odporności na korozję morską. Materiały badano niezwłocznie po ich wytworzeniu oraz po dodatkowym wygrzaniu w wysokiej temperaturze w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV). Wygrzewanie miało na celu promowanie segregacji atomów domieszek na powierzchnię stopu i – w konsekwencji – poprawienie odporności wytworzonych materiałów na korozję. Głównymi metodami badawczymi wykorzystanymi w pracy były rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) oraz spektroskopia Mössbauera (MS). Strukturę materiałów w formie proszków analizowano dodatkowo z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Na rozprawę składają się streszczenie (w języku polskim i angielskim), spis treści, 6 rozdziałów napisanych w języku polskim oraz zawierająca 80 pozycji bibliografia. Całość liczy 117 stron. Praca jest napisana klarownym językiem, z bardzo niewielką liczbą błędów

literowych. Oprawa graficzna rozprawy mogłaby być bardziej dopracowana, aczkolwiek trzeba podkreślić, że rysunki – mimo, iż surowe – zawierają wszystkie niezbędne informacje.

Streszczenie rozprawy ograniczono do 7 zdań o charakterze ogólnym, z których żadne nie przedstawia podjętego problemu badawczego i nie odnosi się w sposób szczegółowy do uzyskanych wyników. W mojej opinii należałoby tu choćby wymienić stop, który w toku badań okazał się najbardziej odporny na korozję.

Rozdział 1 „Wstęp” wprowadza czytelnika w tematykę stopów żelaza i zjawisk korozji. Jest on niestety bardzo krótki (2 strony, jeśli nie liczyć dość obszernego rysunku) i zawiera odnośniki literaturowe do jedynie 9 prac. W mojej ocenie zawartość tego rozdziału znacząco odbiega od standardów przyjętych dla rozpraw doktorskich w dyscyplinie nauk fizycznych, a Doktorantka nie wykorzystała szansy na przeprowadzenie dogłębnej analizy doniesień literaturowych dotyczących tego ważnego i interesującego tematu. Z przedstawionych informacji można się między innymi dowiedzieć, iż segregujące do powierzchni stopu atomy domieszek utleniają się tworząc warstwę ochronną, która zapobiega utlenianiu się atomów żelaza w objętości materiału. Koncepcja pracy, zakładająca przeprowadzenie badań z wykorzystaniem żelaza domieszkowanego atomami różnych pierwiastków, wydaje się więc trafna i interesująca.

W rozdziale zdefiniowano następujące szczegółowe cele badań:

- (1) Potwierdzenie hipotezy, iż segregacja atomów chromu oraz krzemu do powierzchni ich stopów z żelazem jest znacznie bardziej efektywna w sytuacji, gdy powierzchnia stopu jest pokryta zaadsorbowanym tlenem;
- (2) Znalezienie układu odpornego na korozję wysokotemperaturową, w którym ilość domieszek będzie możliwie jak najniższa;
- (3) Znalezienie nowych układów, które będą wykazywały podobną odporność na korozję jak podwójne oraz potrójne stopy żelaza z chromem i krzemem.

W Rozdziale 2 „Wykorzystane techniki pomiarowe” przedstawiono podstawy teoretyczne metod XPS, MS, XRD i SEM, a także schematycznie opisano budowę odpowiednich układów pomiarowych. Opis metody XPS jest w ogólności poprawny, ale znalazło się w nim kilka niepoprawnych sformułowań, np. „padające na metalową próbkę promieniowanie” (próbka musi być elektrycznie przewodząca, ale nie musi być to metal), „względem poziomu Fermiego pracy wyjścia analizatora” (praca wyjścia nie ma poziomu Fermiego), czy „energia wiązania pików fotoelektrycznych” (energiją wiązania elektronów – nie pików). Sporo uwagi Autorka poświęciła opisowi metody MS, który jest bardzo szczegółowy. Metody XRD i SEM zostały opisane w sposób czytelny, aczkolwiek w opisie metody XRD niefortunnie sformułowano zdanie opisujące termoemisję elektronów sugerując, iż za nagrzewanie się katody odpowiada wysokie napięcie („Do katody zostaje przyłożone wysokie napięcie, element nagrzewa się i dochodzi do termoemisji elektronów...”). Z przedstawionego opisu nie wynika też bezpośrednio jak dochodzi od powstania widma XRD.

Rozdział 3 „Wybrane właściwości badanych materiałów” jest niejako kontynuacją „Wstępu”. Zestawiono w nim informacje dotyczące różnych faz metalicznego żelaza oraz tlenków żelaza – przedstawiając przykładowe widma XPS i MS wspomnianych związków (wraz z odpowiednim opisem) – a także atomów domieszek i ich stopów z żelazem. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w rozdziale zawarto diagramy fazowe metalicznego żelaza, tlenków żelaza i omawianych stopów. Tę część rozprawy oceniam dość wysoko. Szkoda, że części informacji w nim zawartych – choćby tych dotyczących atomów domieszek i ich stopów z żelazem – nie uwzględniono w Rozdziale 1.

Szczegóły dotyczące przygotowania próbek do badań, parametrów technicznych urządzeń pomiarowych i samych pomiarów przedstawiono w Rozdziale 4 „Eksperyment”. Próbkę lite wytwarzano metodą wytapiania w piecu łukowym i walcowania do postaci blaszek, a próbki proszkowe przygotowywano w młynku planetarnym. W opisie nie podano niestety czystości materiałów użytych do wytwarzania stopów, jak również dostawców tych materiałów. Z opisu parametrów pomiarów XPS nie wynika natomiast jakiej anody użyto do rejestracji konkretnych widm, a także jaka była moc źródła promieniowania i zadana wartość energii przejścia (ang. pass energy).

Rozdział 5 „Analiza otrzymanych wyników” przedstawia wyniki badań uzyskane dla stopów litych $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}$, $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$, $\text{Fe}_{0,88}\text{Cr}_{0,10}\text{Si}_{0,02}$, $\text{Fe}_{0,95}\text{Al}_{0,05}$, $\text{Fe}_{0,95}\text{V}_{0,05}$, $\text{Fe}_{0,90}\text{Al}_{0,05}\text{V}_{0,05}$, $\text{Fe}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}$ i $\text{Fe}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$, a także proszkowych $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$ i $\text{Fe}_{0,85}\text{Cr}_{0,10}\text{Si}_{0,05}$. Schemat prowadzonych przez Doktorantkę eksperymentów był w przypadku większości próbek podobny: wykonywano pomiary XPS i MS niezwłocznie po przygotowaniu próbek, a także po ich dodatkowym wygrzaniu w warunkach UHV w temperaturze promującej segregację atomów domieszek do powierzchni stopu; następnie próbki utleniało w warunkach atmosferycznych w podwyższonej temperaturze i ponownie wykonywano wspomniane pomiary. Badania XPS dostarczały przede wszystkim informacji o stosunku ilościowym atomów domieszek do żelaza na powierzchni stopu, a pomiary MS pozwalały określić procentowy udział tlenków żelaza w stopie po kolejnych etapach utleniania. Poprzez porównanie wyników uzyskanych dla różnych materiałów stwierdzono, że najbardziej odporne na korozję są stopy $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$ i $\text{Fe}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}$. Dla próbek proszkowych wykonano również pomiary XRD i SEM mające na celu określenia wielkości i kształtu ziaren. Uzyskane informacje korelowano następnie z odpornością badanych próbek na utlenianie. Dla tego typu próbek wyciągnięto wniosek, iż im mniejszy średni rozmiar ziaren, tym niższa odporność na korozję. Autorka rozprawy przypisuje tę zależność większej powierzchni aktywnej w przypadku mniejszych ziaren, natomiast w opinii Recenzenta nie można także wykluczyć wpływu dyfuzji tlenu po granicach ziaren na procesy korozji. Jeśli chodzi o odporność na korozję morską, testom poddano stop $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$, który okazał się być bardziej odporny na utlenianie w roztworze NaCl niż czyste żelazo.

Wszystkie podrozdziały Rozdziału 5 posiadają niemalże identyczną „schematyczną” strukturę, prezentując analizę struktury powierzchni danego materiału przed i po wygrzaniu w warunkach UHV (wyniki XPS), a następnie analizę objętościową po utlenianiu w wysokiej temperaturze w warunkach normalnych (MS). Zawarte w podrozdziałach szczegółowe

informacje są jednak przedstawione w sposób nie do końca przejrzysty, gdzie pewien obraz całości wyłania się dopiero po przeczytaniu całej rozprawy. Dla przykładu: Doktorantka na str. 45 wspomina o „temperaturze optymalnej dla segregacji” atomów domieszki dla stopu $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}$, podczas gdy dopiero na str. 64 – przy okazji omawiania wyników uzyskanych dla stopu $\text{Fe}_{0,95}\text{Al}_{0,05}$ – można dowiedzieć się, iż owe „optymalne” temperatury zostały dla większości badanych stopów określone na podstawie doniesień literaturowych. Samych odniesień do opublikowanych przez innych Autorów danych (czy choćby informacji z Rozdziału 3, takich jak na przykład diagramów fazowych) w dyskusji zdecydowanie brakuje. Wykorzystanie metod XPS i MS – mimo przeprowadzenia procedur dopasowania widm i wyznaczenia odpowiednich parametrów – sprowadza się natomiast jedynie do wspomnianej analizy koncentracji atomów domieszek w warstwie przypowierzchniowej i ilościowego określenia zawartości tlenków żelaza w próbkach po procesach utleniania (pozycje komponentów dopasowanych widm XPS i parametry nadsubtelne wyznaczone z widm MS są w pracy podane, ale szerzej nie dyskutowane). Jest to o tyle istotne, iż dokładne przeanalizowanie – zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym – powstających w procesie utleniania tlenków domieszek mogłoby umożliwić skorelowanie właściwości fizykochemicznych warstwy pasywacyjnej z odpornością materiału na korozję.

Odnosząc się do przedstawionej w rozprawie analizy widm XPS, jest ona w mojej ocenie całkowicie błędna. Dotyczy to zarówno samego dopasowywania widm (szerokości połówkowe poszczególnych komponentów zdają się być niekiedy zbyt małe/duże; w innych miejscach używane są różne szerokości połówkowe do dopasowania tego samego typu widm przed i po wygrzaniu, np. widma O 1s na str. 69, czy widma Fe 2p_{3/2} na str. 74), przypisywania komponentów odpowiednim stanom chemicznym (komponent odpowiadający temu samemu stanowi przed i po wygrzaniu próbki potrafi zmienić pozycję o kilka elektronowoltów, a pozycja przyjmować niespotykane wartości – patrz widma V 2p na str. 69 i 74, a także przypisanie komponentu 708.6 eV metalicznemu żelazu na widmie Fe 2p_{3/2} na str. 83), zmiany ilości składowych przypisanych do tego samego stanu chemicznego pierwiastka przed i po wygrzaniu (Fe 2p_{3/2}, str. 97), etc.

Całość przedstawionych w pracy rozważań spina Rozdział 6 „Podsumowanie i wnioski”, który – podobnie jest Streszczenie i „Wstęp” – jest nieproporcjonalnie krótki (ok. 1,5 strony) w stosunku do objętości całej rozprawy. Ponadto, nie wszystkie wnioski zaprezentowane w tym rozdziale znajdują bezpośrednie odzwierciedlenie w przeprowadzonych analizach danych, np.: „...niska odporność wymienionych stopów nie jest związana z wartością potencjału standardowego. Prawdopodobnie wynika ona z faktu, że tlenki germanu i wanadu nie tworzą na powierzchni stopów warstwy pasywacyjnej.” (moim zdaniem tego typu wniosek dotyczący tlenków można by wyciągnąć jedynie na podstawie szczegółowej analizy widm XPS germanu i wanadu (po ich poprawnym dopasowaniu), a samo określenie roli potencjału standardowego wymagałoby przeprowadzenia większej ilości badań z użyciem innych domieszek o potencjale dodatnim).

Przeprowadzone przez Doktorantkę badania pozwoliły jej określić, które z wytworzonych stopów są najbardziej odporne na korozję wysokotemperaturową. Wysznu-

wnioski opierają się jednak głównie na obserwacjach, a nie dogłębnych analizach mechanizmów fizykochemicznych, przez co charakter rozprawy odpowiada bardziej inżynierii materiałowej niż naukom fizycznym (świadczy też o tym charakter czasopism, w których została opublikowana część zawartych w rozprawie wyników, tj. *Metallurgical and Materials Transactions A* i *Coatings*). Warto jednak podkreślić, że do badań wykorzystano metody fizyczne, tj. XPS i MS. Godny uznania jest również wkład pracy Doktorantki w wytworzenie i przebadanie sporej ilości różnych stopów. Wyniki potwierdziły także wpływ segregacji atomów domieszek do powierzchni stopu na jego odporność na korozję, aczkolwiek w moim odczuciu segregacja ta nie jest indukowana tlenem – jak sugeruje Autorka pracy – a wygrzewaniem w warunkach UHV. W tym kontekście nieadekwatny wydaje się więc tytuł rozprawy sugerujący segregację indukowaną tlenem.

Z przedstawionych informacji wynika, iż Doktorantka jest aktywna naukowo (współautorstwo 4 publikacji naukowych i 1 rozdziału w książce, wystąpienia ustne i plakatowe na konferencjach krajowych i zagranicznych, stypendia, aktywność okołonaukowa). Wymienione niedociągnięcia rozprawy mogą wynikać z przedwczesnego zatwierdzenia jej ostatecznej formy (możliwe, że pod presją czasu). Uważam, że właściwe przeanalizowanie dostępnych danych eksperymentalnych pozwoliłoby na uzyskanie większej ilości znaczących konkluzji i opublikowanie wyników w bardziej prestiżowych czasopismach.

W opinii Recenzenta, spośród trzech zdefiniowane w Rozdziale 1 celów rozprawy udało się zrealizować jeden, tj. znaleźć nowy układ, który będzie charakteryzował się podobną odpornością na korozję jak podwójne oraz potrójne stopy żelaza z chromem i krzemem (stop $\text{Fe}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}$). Zrealizowanie pozostałych celów – związanych z wykazaniem, iż zaadsorbowany tlen zwiększa efektywność segregacji atomów domieszek do powierzchni stopu, a także ze znalezieniem najmniejszej możliwej ilości procentowej domieszek, przy której stop zachowa odporność na korozję – wymagałyby przeprowadzenia większej ilości badań uwzględniających kontrolowaną adsorpcję tlenu na powierzchni stopów, a także pomiary dla stopów zawierających kilka różnych ilości domieszek.

Uwagi natury technicznej:

- w przypadku skrótów mających źródło anglojęzyczne, np. XPS czy UHV, warto byłoby poza polską nazwą podać także rozwinięcie skrótu po angielsku;
- Autorka wielokrotnie wprowadza te same skróty i oznaczenia (na przykład TMS dla transmisyjnej spektroskopii mössbauerowskiej na str. 15 i 32), niekiedy w ramach tego samego rozdziału, czy nawet tej samej strony (na przykład długość fali λ na str. 28);
- przy opisie metody i wyników XRD, Doktorantka wspomina o „metodzie Rietvela”, podczas gdy jest to metoda Rietvela;
- Doktorantka nie przeprowadziła procedury dopasowania widma XPS Cr 2p przedstawionego na Rysunku 5.1 tłumacząc to niskim stosunkiem sygnału do szumu, natomiast widmo to charakteryzuje się podobnym stosunkiem sygnału do szumu co dopasowane przez Autorkę rozprawy widmo przedstawione na Rysunku 5.2;

- zamiast wyrażenia „wytrzymałość na korozję” lepiej byłoby użyć sformułowania „odporność na korozję”;

- w spisie literatury odnośnik [1] zawiera niekompletny opis (brak daty publikacji/powstania utworu).

W czasie obrony rozprawy prosiłbym Doktorantkę o:

- (1) Wyjaśnienie procesów chemicznych opisanych równaniem 1.1 – skąd na powierzchni żelaza znajduje się pojedynczy atom tlenu i dwa atomy wodoru?
- (2) Omówienie warunków koniecznych do wystąpienia zjawiska termoemisji elektronów w układzie katoda–anoda;
- (3) Wyjaśnienie skokowej zmiany koncentracji germanu w przypowierzchniowej warstwie stopu $\text{Fe}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ po wygrzaniu w 1073 oraz 1173 K (str. 84);
- (4) Zaproponowanie wyjaśnienia odwrotnej zależności zmiany koncentracji krzemu w przypowierzchniowej warstwie litego i proszkowego stopu $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$ po wygrzaniu w 900 K w warunkach UHV (wzrost koncentracji dla próbki proszkowej i spadek dla próbki litej – str. 92);
- (5) Omówienie jak na podstawie uzyskanych obrazów SEM Autorka określiła kształt ziaren próbek proszkowych jako „sferyczny lub pół-sferyczny”;
- (6) Wyjaśnienie dlaczego średnia wielkość ziaren wyznaczona z obrazów SEM dla próbki $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$ 50h MA jest prawie 3 razy mniejsza niż średnia wielkość kryształitów wyznaczona dla tej samej próbki metodą XRD;
- (7) Omówienie możliwego wpływu powstającego na powierzchni próbek w trakcie wygrzewania w UHV grafenu (obserwowany sygnał XPS C 1s w okolicy 284,5 eV) na odporność badanych stopów na korozję.

Podsumowując, pomimo przedstawionych zastrzeżeń i uwag, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia minimalne wymagania stawiane przez art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1668), ponieważ:

- dokumentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie;
- potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia przez Kandydatkę pracy naukowej;
- przedmiotem rozprawy jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego;
- rozprawa ma postać pracy pisemnej i jest opatrzona streszczeniem w języku angielskim.

Wnoszę więc do Rady Dyscyplin Fizyka i Astronomia Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr Magdaleny Soboty do dalszych etapów postępowania doktorskiego w celu nadania jej stopnia naukowego doktora.

Poznań, 21.05.2024