

Dr hab. inż. Norbert Radek, prof. PŚk
Politechnika Świętokrzyska
Centrum Laserowych Technologii Metali
Katedra Inżynierii Eksploatacji i Przemysłowych
Systemów Laserowych
Al. 1000-lecia P. P. 7
25-314 Kielce

Kielce, 20.05.2022 r.

RECENZJA rozprawy doktorskiej

***mgr inż. Magdaleny Białomazur pt. „Ocena wpływu emisji substancji chemicznych
na przebieg procesów korozyjnych w otoczeniu zakładów chemicznych”***

Promotor pracy: **dr hab. inż. Rafał Wróbel**

Promotor pomocniczy pracy: **dr inż. Izabella Jasińska**

1. Podstawa formalna

Podstawą formalną wykonania recenzji było pismo Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie prof. dr hab. inż. Rafała Rakoczego, z dnia 26.04.2022 r. o sygnaturze WTiCh/A/54/2022.

2. Tematyka rozprawy

Ochrona antykorozyjna jest złożonym, wielopoziomowym procesem uzależnionym od wielu czynników. Czynnikiemami tymi są: materiały konstrukcyjne, sposób obróbki materiałów, geometria konstrukcji, powłoki lakiernicze, czynnik ludzki oraz warunki atmosferyczne. W celu zapewnienia wymaganej odporności korozyjnej należy zapewnić odpowiedni dobór materiałów konstrukcyjnych rozumiany jako użycie stali o podwyższonej odporności na korozję lub zastąpienie jej tworzywami sztucznymi.

Malarskie systemy powłokowe stanowią około 50 % wszystkich systemów powłokowych. Szacuje się, że ok. 95 % konstrukcji stalowych jest zabezpieczanych przed korozją za pomocą powłok ochronnych, w tym aż 90 % za pomocą powłok malarskich. Trwałość eksploatacyjna lakierniczych systemów powłokowych wynosi od kilku miesięcy do kilku lat.

Obecnie od powłok lakierniczych wymaga się, aby spełniały funkcje ochronne, dekoracyjne oraz techniczne. Spełnienie w/w cech powinno zapewnić wysoką trwałość eksploatacyjną obiektów technicznych pokrytych powłokami malarskimi.

W czasie eksploatacji powłoki lakiernicze wystawiane są na oddziaływanie różnego typu narażeń eksploatacyjnych. Przyczyniają się one do utraty właściwości ochronnych oraz dekoracyjnych powłok. Na powłoki oddziałują: czynniki klimatyczne, tj. promieniowanie ultrafioletowe, ciepło, wilgoć, a także media agresywne i cząstki erozyjne.

Szerokie zastosowanie powłok polimerowych jest związane z tym, że technika nanoszenia powłok nie jest zależna od kształtu podłoża, rozmiarów, materiału podłoża, a prace malarskie często prowadzone są w miejscu eksploatacji elementów pokrywanych.

Tematyka pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Białomazur dotyczy wpływu substancji chemicznych emitowanych do atmosfery przez instalacje produkcyjne Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. na przebieg procesów destrukcyjnych organicznych powłok ochronnych. Autorka zaproponowała wytwarzanie trzech podstawowych rodzajów lakierniczych systemów powłokowych tzw. powłok trzywarstwowych. Malarskie systemy powłokowe (akrylowy, epoksydowy oraz epoksydowo-poliuretanowy) zostały naniesione metodą natrysku pneumatycznego na próbki ze stali węglowej (ASTM A1008). (...).

Dodatkowo Doktorantka wytworzyła i zbadała w warunkach rzeczywistych systemy malarskie (...).

Dlatego też, wybór tematyki pracy uważam za celowy i szczególnie cenny zarówno w aspekcie naukowym, technologicznym, a przede wszystkim aplikacyjnym. Recenzowana praca doktorska wpisuje się w aktualne trendy badań eksploatacyjnych lakierniczych systemów powłokowych na stalach konstrukcyjnych i wnosi wymierne korzyści poznawcze i użytkowe.

Ponadto należy podkreślić, że badania prezentowane w niniejszej dysertacji doktorskiej zostały zrealizowane dzięki wsparciu Ministerstwa Edukacji i Nauki RP w ramach programu Doktorat Wdrożeniowy.

3. Charakterystyka i ocena rozprawy

Recenzowana rozprawa mgr inż. Magdaleny Białomazur zawiera 177 stron (łącznie ze streszczeniami w j. polskim i j. angielskim oraz załącznikiem), 78 rysunków oraz 36 tabel. Bibliografia zawiera 207 pozycji, w tym 2 publikacje z udziałem Autorki, które zostały poprawnie dobrane do proponowanej tematyki rozprawy. Około 52 % cytowanych pozycji

literaturowych jest opublikowane po 2010 roku, co stanowi bardzo dobry wskaźnik udziału publikacji „nowych” do ogólnej liczby pozycji przedstawionej w bibliografii. Znaczna część cytowanej literatury pochodzi z renomowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym np. *Progress in Organic Coatings*, *Corrosion Reviews*, *Journal of Coatings Technology and Research*, *Corrosion Science*, *Journal of Physical Chemistry*. Cytowana specjalistyczna literatura z zakresu inżynierii chemicznej, inżynierii powierzchni, inżynierii materiałowej, inżynierii mechanicznej gwarantuje, że w pracy opisano aktualny stan wiedzy z kraju i zagranicy.

Przedstawiona rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów zasadniczych (poprzedzonych wprowadzeniem), wykazu literatury, załącznika, spisu tabel, spisu rysunków, dorobku naukowego Autorki, następnie zestawienia ważniejszych oznaczeń i skrótów oraz zawartego na początku streszczenia w języku polskim i angielskim. Praca napisana jest w układzie klasycznym, z podziałem na część analizy literaturowej zagadnienia oraz część badań eksperymentalnych. Część związana z analizą literaturową stanowi około 15 % tekstu, pozostała część tekstu to przedstawione wyniki badań własnych Doktorantki.

Tytuł rozprawy „Ocena wpływu emisji substancji chemicznych na przebieg procesów korozyjnych w otoczeniu zakładów chemicznych” nie do końca odzwierciedla badania, które Doktorantka wykonała i zawarła w pracy. W mojej opinii tytuł rozprawy mógłby brzmieć następująco np. „Ocena wpływu emisji substancji chemicznych na wybrane właściwości eksploatacyjne powłok polimerowych w otoczeniu zakładów chemicznych”.

We *Wstępie* Autorka w sposób syntetyczny opisuje wpływ korozji na gospodarkę światową i jakie straty powodują zniszczenia korozyjne. Ponadto Doktorantka wskazuje, rolę powłok organicznych w ochronie antykorozyjnej metali.

W rozdziale 1 pt. *Przegląd literaturowy* mgr inż. Magdalena Białomazur dokonuje ogólnej charakterystyki korozji atmosferycznej oraz przedstawia klasyfikację środowisk korozyjnych, która stanowi podstawę wyboru systemu powłokowego do ochrony obiektów technicznych przed korozją, eksploatowanych w różnych atmosferach korozyjnych. Również w tym rozdziale Doktorantka przeprowadza charakterystykę malarskich systemów powłokowych (antykorozyjnych powłok organicznych oraz ochronno-dekoracyjnych powłok lakierniczych stosowanych w renowacyjnym malowaniu nadwozi samochodowych) z uwzględnieniem ich właściwości eksploatacyjnych. Ponadto Autorka bardzo szczegółowo opisuje procesy degradacji powłok polimerowych w różnych środowiskach atmosferycznych (...).

W rozdziale 2 pt. *Charakterystyka badanego zakładu* Doktorantka prezentuje Grupę Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. wraz z profilem produkcji. Autorka dokonuje charakterystyki substancji emitowanych do powietrza przez instalacje produkcyjne znajdujące się na terenie Zakładu. Według Doktorantki, aby określić procesy korozji występujące na terenie Zakładu tj. elementów konstrukcji stalowych, infrastruktury przemysłowej, ochronnych systemów malarskich należy wykonać badania w warunkach rzeczywistych. (...).

W rozdziale 3 pt. *Cel pracy doktorskiej* Doktorantka przedstawia cel pracy w brzmieniu: *Głównym celem* jest określenie wpływu zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery z instalacji produkcyjnych Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. na właściwości fizykochemiczne ochronno-dekoracyjnych powłok samochodowych oraz antykorozyjnych systemów powłokowych (...).

Dodatkowo z racji, że jest to Doktorat Wdrożeniowy Autorka uznała za istotne, że należy przedstawić rekomendacje, (...).

W pracy nie postawiono tezy, ale trzeba podkreślić wyraźnie, że teza pracy daje się ustalić na podstawie sformułowanych celów rozprawy.

Ponadto w Mojej ocenie, w tym rozdziale brakuje zaplanowanego planu badań, w postaci schematu blokowego programu dysertacji.

W rozdziale 4 pt. *Materiały i metodyka badań* Autorka prezentuje materiał wybrany do wykonania próbek, sposób przygotowania materiału podłoża, wybór materiałów powłokowych oraz metodę nanoszenia systemów malarskich. Ponadto podaje dane dotyczące realizacji testów korozyjnych powłok polimerowych na terenie produkcyjnym Zakładu (lokalizacje punktów ekspozycji powłok) oraz dokonuje charakterystyki warunków meteorologicznych podczas testów ekspozycji systemów powłokowych.

Doktorantka w tej części rozprawy doktorskiej podaje informacje na temat technik badawczych i metod zastosowanych do oceny struktury powierzchniowej i wybranych właściwości fizykochemicznych powłok polimerowych. Właściwości wytworzonych lakierniczych systemów powłokowych poddaje szczegółowej analizie, z użyciem: mikroskopii optycznej, skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDS), badaniom spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz pomiarom połysku zwierciadlanego, barwy, struktury geometrycznej powierzchni (SGP), grubości.

W rozdziale 5 pt. *Wyniki i dyskusja* mgr inż. Magdalena Białomazur prezentuje wyniki badań doświadczalnych wraz z analizą uzyskanych rezultatów. Rozdział ten jest obszerny

i stanowi ok. 54 % całości pracy. Wyniki badań eksperymentalnych Autorka przedstawia w trzech podrozdziałach. (...).

Do oceny właściwości eksploatacyjnych w/w systemów powłokowych wykonano zestaw badań składających się z obserwacji i analizy mikrostruktury (mikroskopia optyczna i skaningowa), pomiarów EDS, XPS, FTIR-ATR, EIS, struktury geometrycznej powierzchni, połysku, barwy oraz oceniano stopień zniszczenia powłok zgodnie z normą PN-ISO 4628.

Należy podkreślić, że Doktorantka właściwie wykorzystuje zastosowane w pracy techniki badawcze, które posłużyły do oceny starzonych lakierniczych systemów powłokowych.

Wyniki badań Autorka bardzo starannie analizuje i interpretuje, co świadczy o Jej dużej wiedzy teoretycznej i praktycznej z zakresu inżynierii chemicznej, inżynierii powierzchni oraz inżynierii materiałowej. Dodatkowo wyniki badań są dokumentowane w postaci bardzo dobrej jakości fotografii (np. obrazów SEM mikrostruktury), wykresów (np. zmian stężenia atomowego pierwiastków) oraz tabel (np. szacunkowy procentowy skład atomowy pierwiastków). Zrealizowane przez Doktorantkę badania stanowią cenne uzupełnienie aktualnego stanu wiedzy i są ważnym osiągnięciem naukowym zawartym w niniejszej rozprawie.

Mam pewną uwagę odnośnie pomiarów struktury geometrycznej powierzchni systemów malarskich. Doktorantka przedstawia w pracy obrazy izometryczne powierzchni S-L (3D) systemów powłokowych, podając przy tym parametry chropowatości Ra i Rq , które odnoszą się do profilu chropowatości (2D). W Mojej ocenie Autorka powinna podać parametry struktury geometrycznej powierzchni tj. parametry Sq (średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni) i Sa (średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości powierzchni od powierzchni średniej). Dodatkowo należało uwzględnić parametry amplitudowe: współczynnik skośności - asymetrii Sku oraz współczynnik skupienia - kurtoza Ssk , które dostarczają informacji na temat ukształtowania powierzchni badanych powłok. Parametry te są wrażliwe na występowanie na powierzchni miejscowych wzniesień czy wgłębień, również defektów (np. rys, rozwarstwień).

W rozdziale 6 pt. *Podsumowanie i wnioski końcowe* sformuowano 6 wniosków podsumowujących uzyskane wyniki badań. Natomiast Doktorantka nie zaproponowała kierunków dalszych badań.

W rozdziale 7 pt. *Część wdrożeniowa* Autorka przedstawia zalecenia o możliwościach wdrożenia do Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. sposobów przeciwdziałania

destrukcji polimerowych powłok ochronnych w rzeczywistej atmosferze przemysłowej Zakładu i wewnątrz budynków produkcyjnych.

Bibliografia została bardzo starannie dobrana na podstawie aktualnego stanu wiedzy publikacji krajowych oraz w głównej mierze zagranicznych i odpowiada zagadnieniom poruszonym w poszczególnych rozdziałach rozprawy doktorskiej.

Za oryginalny wkład Autorki w rozwój dyscypliny *inżynieria chemiczna* zaliczam:

- wybór materiałów powłokowych,
- szeroki zakres badań eksperymentalnych powłok polimerowych,
- wnikliwą analizę uzyskanych wyników badań,
- możliwość zastosowania wytworzonych powłok lakierniczych w przemyśle chemicznym.

Do pewnych mankamentów występujących w pracy zaliczam:

- brak wyeksponowania wniosków z analizy literatury,
- brak badań odporności korozyjnej naniesionych lakierniczych systemów powłokowych w komorach do badań w sztucznej atmosferze korozyjnej,
- brak badań właściwości adhezyjnych wytworzonych systemów malarskich.

Rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Białomazur ma charakter doświadczalno-aplikacyjny. Uzyskane wyniki badań mogą zostać wdrożone do przemysłu chemicznego. Opracowanie redakcyjne rozprawy jest na bardzo dobrym poziomie edycyjnym.

Rozprawę doktorską mgr inż. Magdaleny Białomazur oceniam bardzo wysoko i stwierdzam, że przedstawione wyniki badań poszerzają wiedzę w zakresie wytwarzania powłok lakierniczych w aspekcie zastosowania w renowacyjnym malowaniu nadwozi samochodowych oraz do zabezpieczeń antykorozyjnych przemysłowych konstrukcji stalowych. Ponadto chciałbym podkreślić, że niniejsza rozprawa doktorska stanowi oryginalny wkład w dyscyplinie *inżynieria chemiczna*, a szczególnie w rozwój wiedzy w zakresie inżynierii powierzchni, inżynierii materiałowej oraz inżynierii mechanicznej.

4. Uwagi krytyczne i błędy edytorskie

Rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Białomazur zawiera pewne nieścisłości oraz błędy redakcyjne. Poniżej szczegółowa lista uwag.

1. str. 28 - Autorka użyła sformułowania: ... wytrawień powierzchniowych ... Proszę wyjaśnić, co Doktorantka rozumie pod tym pojęciem.

2. str. 29 - Autorka użyła zwrotu: ... są fotoinocjowanie ... Powinno być: ... są fotoinicjowanie ...
3. str. 29 - Autorka użyła zwrotu: ... lub dysporporcjonowaniu ... Powinno być: ... lub dysproporcjonowaniu ...
4. str. 35 - Autorka użyła zwrotu: ... bieli tytanową ... Powinno być: ... biel tytanową ...
5. str. 39 - Pytanie: proszę podać kryterium wyboru materiału podłoża (stal węglowa ASTM A1008) na który nanoszono systemy powłokowe.
6. str. 39 - Pytanie: dlaczego Autorka nie podała parametrów procesu technologicznego nanoszenia lakierniczych systemów powłokowych i czy przeprowadzono optymalizację procesu.
7. str. 40 - Autorka użyła sformułowania: ... na oczyszczone strumieniowo ... Proszę wyjaśnić, co Doktorantka rozumie pod tym pojęciem.
8. str. 42 - Autorka użyła zwrotu: ... układów powłokowych ... Proponuję użyć zwrotu: ... systemów powłokowych ...
9. str. 46 - Autorka użyła zwrotu: ... mogą przyczynia się ... Powinno być: ... mogą przyczyniać się ...
10. str. 47 - Autorka zatytuowała podrozdział 4.4.1. Przygotowanie próbek powłok do badań. Sądzę, że lepiej brzmiałby tytuł podrozdziału 4.4.1. Przygotowanie próbek z systemami powłokowymi do badań.
11. str. 53 - Autorka użyła zwrotu: Badania struktury i składu pierwiastkowego ... Proponuję użyć zwrotu: Obserwacje struktury i analiza składu pierwiastkowego ...
12. str. 53 - rys. 16 oraz str. 122 - rys. 58 (obrazy SEM) są mało kontrastowe. Brak wyraźnych granic między poszczególnymi warstwami.
13. str. 72 - Autorka użyła zwrotu: ... wierzchniej warstwy ... Powinno być: ... warstwy wierzchniej ...
14. str. 75 - gęstość jest podana w jednostce $[g/cm^3]$, dlaczego Autorka stosuje jednostkę spoza układu SI ?
15. str. 93 - Autorka użyła zwrotu: (...)
16. str. 97 - Autorka użyła zwrotu: (...)
17. str. 104 - w tabeli 19 oraz str. 124 - w tabeli 27 połysk podany jest w jednostce [%], a powinien być w jednostce [GU] zgodnie z normą PN-EN ISO 2813:2014-11.
18. str. 133 - Autorka użyła zwrotu: ... dodatki potencjał ... Powinno być: ... dodatni potencjał ...

19. str. 136 - Autorka użyła zwrotu: (...)

20. str. 136 - Autorka użyła sformułowania: ... może prowadzić do rozwarstwienia adhezyjnego powłoki. Proszę wyjaśnić, co Doktorantka rozumie pod tym pojęciem.

21. Rysunki 14, 21, 22, 23, 42, 57 (fotografie cyfrowe), 45, 60, 61, 78 - brak markerów podziałki.

Uwagi krytyczne zawarte w tym punkcie recenzji nie obniżają wartości merytorycznej i ogólnej pozytywnej oceny rozprawy. Mają one charakter dyskusyjny i porządkowy, co powinno pomóc Autorce podczas przygotowywania artykułów do czasopism naukowych.

5. Wniosek końcowy

Reasumując można stwierdzić, że Doktorantka w pełni opanowała techniki pomiarowe, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała oryginalne wyniki zarówno o znaczeniu poznawczym, jak i przede wszystkim aplikacyjnym. Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Z lektury dysertacji wynika, że Autorka posiada szeroką wiedzę w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna oraz potwierdza nabycie umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zamieszczone w niniejszej recenzji uwagi krytyczne mają w większości charakter dyskusyjny oraz odnoszą się do uchybień natury wydawniczej. Należy podkreślić, że nie rzutują one jednak istotnie na wysoki poziom naukowy rozprawy.

Dlatego stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr inż. Magdaleny Białomazur pt. „Ocena wpływu emisji substancji chemicznych na przebieg procesów korozyjnych w otoczeniu zakładów chemicznych” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018, poz. 1668 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Ponadto dysertacja zasługuje na wyróżnienie, o co niniejszym wnioskuje. Za wyróżnieniem rozprawy przemawiają moim zdaniem bardzo dobrze przeprowadzone i udokumentowane badania eksperymentalne, uzyskane wartościowe wyniki i ich wnikliwe przeanalizowanie oraz duże znaczenie aplikacyjne uzyskanych rezultatów badań.

Dr hab. inż. Norbert Radek, prof. PŚk

Objaśnienie:

(...) fragmenty recenzji utajnione z uwagi na objęcie treści rozprawy doktorskiej tajemnicą prawnie chronioną.