

dr hab inż. Marek Lieder, prof. PG
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Duszczyka pt.
Technologia nakładania fosforanowych powłok manganowych: optymalizacja
procesu.

Żelazo lubi fosfor. O tym wiedzieli ludzie od zawsze, czyli od czasów, w których opano-
nowano technologię wytopu żelaza. Obecnie wiemy, że fosfor ułatwia samorzutne
utworzenie na powierzchni metalu warstwy chemicznej, której głównym składnikiem
jest fosforan żelaza. Warstwa ta, w odróżnieniu od (tlenkowej) rdzy jest bardzo
cienka, szczelna, twarda i odporna na długotrwałe działanie powietrza. Wszystkie
wymienione cechy warstw fosforanowych sprawiają, że do dziś ten sposób ochrony
żelaza przed korozją nie stracił na swej atrakcyjności i aktualności. Warto powtó-
rzyć, że powłoki fosforanowe wykazują wszystkie swoje zalety pomimo cienkości. Ma
to kolosalne znaczenie, gdyż powłoki nie powodują deformacji kształtu przedmiotu,
innymi słowy, fosforanowana śruba żelazna zachowuje swój rozmiar metryczny i
wielkość skoku gwintu, lub koła zębate w przekładniach wciąż będą świetnie do-
pasowane. Ponadto fosforanowana powierzchnia nabywa większą szorstkość. Autor
pisze o wykorzystaniu tej cechy w urządzeniach ciernych, np. hamulcach i sprzęgłach
(s.41). Ja dodam, że szorstka warstwa fosforanowa jest także świetnym podłożem pod
pokrycia malarskie. Pisałem na wstępie o samorzutnym powstawaniu warstw fos-
foranowych, nie dotyczy to oczywiście współczesności. Od ponad stu lat powłoki
fosforanowe na żelazie i niektórych metalach wytwarza się sposobem prostym jak
cep, czyli przez zanurzenie w roztworze kwasu ortofosforowego z dodatkami. Tych
ostatnich jest całkiem sporo i ich rola jest nie do przecenienia. Możemy się o tym
dowiedzieć czytając monografię Doktoranta, bowiem w gruncie rzeczy o dodatkach
i ich działaniu ona jest.

Zanim przejdę do oceny merytorycznej chciałbym przyjrzeć się celom oraz tezom
badawczym jakie Autor postawił przystępując do badań. Na s.52 czytamy, 'Celem
(...) było (...) stworzenie studium badawczego', które w przyszłości umożliwi ulep-
szenie technologii wytwarzania powłok fosforanowych. Nieco uprościłem oryginalny
zapis, ale wydaje się, że nie skrzywiłem jego sensu. Z dalszego opisu można wy-
wnioskować, że to ulepszenie technologii ma prowadzić do poprawy jakości powłok
oraz skuteczności oczyszczania ścieków procesowych. O tym jak to osiągnąć Autor

pisze w rozwinięciu, co można traktować jako tezy rozprawy. Zatem, lepsze powłoki fosforanowe umożliwi:

1. wprowadzenie do kąpeli fosforanowej soli/tlenków wybranych metali, oraz
2. zmiana niektórych parametrów technologii

Zaś poprawę skuteczności obróbki ścieków można osiągnąć poprzez zastosowanie metod chemicznych. Tej ostatniej tezy, nie da się chyba bezpieczniej zaprezentować.

Ocena merytoryczna

Przedmiotową część rozprawy Autor rozpoczyna od przedstawienia stanu wiedzy dotyczącej tematu rozprawy. Opis jest rzeczowy i wyczerpujący, zaś fakty wiarygodne, gdyż zaczerpnięte z kilkudziesięciu pozycji światowej literatury naukowej. Czytelnik dowiaduje się o przebiegu reakcji chemicznych, właściwościach powłok, procesach i operacjach jednostkowych, trudnościach technologicznych oraz zastosowaniach praktycznych. Opis wzbogacony jest o liczne zdjęcia wyrobów przemysłowych pokrytych manganowymi powłokami fosforanowymi, które zapewne pochodzą z macierzystej firmy Doktoranta.

Pochwaliłem, więc mogę teraz ze spokojnym sumieniem trochę ponarzekać. Na stronach egzemplarza, który otrzymałem naniosłem sporo podkreśleń, uwag, czy poprawek. Postanowiłem jednak o części z nich nie pisać z kilku powodów. Po pierwsze, Autor nie ma stałego kontaktu ze środowiskiem akademickim, stąd miejscami w rozprawie pojawia się pewna nieporadność, zwłaszcza w opisie i interpretacji złożonych wieloetapowych reakcji chemicznych. Pod drugie, rozprawa nie będzie poprawiana, więc te niedociągnięcia, których nie wytykam można wybaczyć. Po trzecie, to wybaczenie jest również tym uzasadnione, że pomimo niedociągnięć w większości przypadków przekaz jest zrozumiały dla czytelnika. I wreszcie po czwarte, nie chcę odbierać drugiemu recenzentowi satysfakcji, że przeczytał rozprawę uważniej niż ja. A teraz kilka wątków, o których trzeba powiedzieć i prosić Doktoranta o wyjaśnienie:

s.15, Rys.1

Samo stwierdzenie, że zawartość węgla w stali ma istotny wpływ na wielkość kryształitów tworzących powłokę nie ma żadnego ładunku naukowego. To co widzimy na zdjęciach nie wskazuje na jakąś istotną ilościową zależność pomiędzy wielkością kryształów i zawartością węgla w stali.

s.16

cyt. 'żelazo(II) ulega przy udziale tlenu pod wpływem jonów hydroniowych dalszemu utlenieniu'.

To jaka jest rola tlenu w tej reakcji?

s.18 cyt. 'na mikroanodach zachodzi reakcja redukcji jonów wodorowych'

s.20 cyt. 'Żelazo(II) w mikroanodach powoduje redukcję H^+ '

Dalszy ciąg domniemanej redukcji jonów hydroniowych przez jony $Fe(II)$. Ta sprawa wymaga wyjaśnienia.

s.23

cyt. 'Ilość powstającego wodoru jest uzależniona nie tylko od wielkości fosforowanego metalu, ale również od szybkości procesu fosforanowania.'

To zdanie wymaga wyjaśnienia.

s.32 Rys.17

Chyba błąd w podpisie, ponieważ obraz jest niespójny z tekstem (s.31) i sprzeczny z Rys.42

s.37

Z przytoczonych reakcji można wysunąć wniosek, że powstające gazy podczas fosforanowania powinny zawierać obok wodoru także azot lub tlenki azotu. Czy skład tych gazów był przedmiotem badań?

s.38

cyt. 'stała równowagi reakcji fosforanowania jest wprost proporcjonalna do temperatury procesu'

No nie wiem. To jest raczej rewolucyjne stwierdzenie.

Rozdział przedstawiający stan wiedzy kończy się opisem celu pracy, a po nim następuje szczegółowy opis metodologii badań, zastosowanych technik badawczych oraz użytych odczynników. Rozdział jest obszerny i dobrze przedstawia użyty warsztat badawczy wraz elementarnym opisem podstaw teoretycznych niektórych technik. Nie mam wielu uwag, większość z nich odnosi się do braku konsekwencji w nazewnictwie związków chemicznych oraz błędów edytorskich (Rys.59 zamiast Rys.17, węgiel kokosowy :)). Kilka niedociągnięć wymaga nazwania.

s.72

cyt. 'Nie jest on zaś co do zasady nieliniowo zależny od jej powierzchni. Inaczej mówiąc, wraz ze wzrostem fosforowanej powierzchni przeważnie nie zwiększa się grubość pokrywającej ją powłoki'

Zdanie zdecydowanie wymaga przełożenia na język polski.

s.77-78. Podrozdział pt. Ocena występowania powierzchniowych zanieczyszczeń technologicznych.

Nauka nie musi się posługiwać bełkotliwym językiem. Można w przystępny sposób napisać co to jest zwilżalność powierzchni, jak się ją mierzy, jak się zachowuje

kropla na powierzchni hydrofobowej (źle odtłuszczonej w tym przypadku), a jak na powierzchni hydrofilowej.

Na marginesie, nie znajduję w rozprawie wyników tych badań.

s.83-84. Podrozdział 4.1.4. Badanie efektywności oczyszczania w oparciu o reakcję Fentona.

Autor niepotrzebnie przytacza wątpliwą reakcję o rzekomej redukcji Fe(III) do Fe(II) przez rodnik nadtlenkowy. Zresztą sam nieświadomie podważa tę reakcję w dalszej części opisu, gdy mówi o zmętnieniu roztworu powodowanym przez hydrolizę jonów Fe(III).

Przy okazji, Autor w kilku miejscach zamienia rolami jony żelaza 2 i 3. To wygląda na kłopot z zapamiętaniem. Zalecam takie ćwiczenie: nadtlenek wodoru jest utleniaczem, czyli redukuje się w reakcjach redoksowych. A więc dawca elektronów musi się utleniać. To powinno pomóc w zapamiętaniu, który z jonów żelaza bierze udział w reakcji Fentona.

Kolejny rozdział poświęcony jest przedstawieniu wyników badań oraz ich omówieniu. Zgodnie z opisanymi celami Autor podzielił ten opis na trzy części: Pierwsza dotyczy wpływu parametrów osadzania na jakość powłok, przy czym parametry odnoszą się do wszystkich operacji i procesów jednostkowych wraz z wpływem zawartości soli niklu i manganu w kąpeli fosforanującej. Druga dotyczy wpływu obecności dodatków soli i tlenków różnych metali w kąpeli na jakość powłok. Trzecia odnosi się do oczyszczania ścieków powstających we wszystkich etapach wytwarzania fosforanowych powłok ochronnych.

Rozdział jest szeroko udokumentowany i dość dobrze zaprezentowany. Opisy wyników oraz wnioski są na ogół poprawne i świadczą o dobrej znajomości subtelności technologii procesu fosforanowania. W kilku miejscach pojawiają się niejasności, śmiało lub zbyt słabo umocowane w faktach konkluzje, jednakże stanowią one mniejszość. Tym nie mniej jestem zobowiązany do wskazania tych fragmentów tekstu, które wymagają uściślenia bądź wyjaśnienia w trakcie obrony. Oto najważniejsze z nich:

s.92 i dalsze. Wpływ czasu fosforanowania.

Interpretacja wyników badań korozyjnych jest pochopna. Falowania prądu korozyjnego, jak również jego skokowy spadek w przypadku powłoki najdłużej narastającej (900 sek), nie da się wyjaśnić bez wdepnięcia w grząski obszar spekulacji. Można natomiast podważyć wiarygodność wyników, czyli zapytać o ich powtarzalność. Z opisu na s.61 i 62 wynika, że badane były pojedyncze próbki dla każdego czasu fos-

foranowania. Czy się mylę?

Nie wolno pisać, że fosforan manganu katalizuje szybkość korozji. Warstwa pojęciowa jest błędna w dwóch płaszczyznach. Po pierwsze, nie istnieje kataliza szybkości, po drugie, korozja to skutek działania mikroogniw (plus reakcji wtórnych). Mamy więc na powierzchni metalu reakcje utleniania i redukcji, które łącznie prowadzą do zjawiska korozji. Wobec każdej z nich możemy sobie wyobrazić jakieś efekty katalityczne, mam na myśli zwłaszcza reakcję redukcji tlenu, ale jak wspomniałem na bazie zaprezentowanych danych to grząski obszar gdybań.

s.97 i dalsze. Wpływ zawartości niklu w kąpeli fosforanującej.

W tym paragrafie, ale także w kilku kolejnych, Autor używa pewnego skrótu pojęciowego, który wprowadza czytelnika w błąd. Pisze tak: 'powłoki modyfikowane dodatkiem niklu'. Wprawdzie w innych miejscach Autor pisze o niklu w kąpeli, to niesmak pozostaje, zwłaszcza gdy ponownie pojawia się (s.100) określenie 'zawartość niklu wpływa na liczbę mikrokatod'. Konkluzji wyrażonej na końcu podrozdziału odnoszącej się do wpływu jonów niklu na właściwości wytworzonej powłoki fosforanowej nie będę komentował.

s.100 i dalsze. Wpływ zawartości manganu na jakość uzyskanej powłoki fosforanowej.

Obiektywną miarą szybkości korozji jest prąd korozyjny lub zunifikowany ubytek masy metalu. Potencjał jest jedynie wskazówką, czasem pomocną. Warto o tym pamiętać, żeby nie popadać w sprzeczność, s.101 oraz s.103. Odsyłam do podręczników korozji.

s.110. cyt. 'próbki modyfikowane ZnO i CdO'.

Ponownie (i nie poraz ostatni) niefortunny skrót, o którym piszę powyżej w odniesieniu do niklu.

Końcowy fragment rozdziału przedstawiającego wyniki badań własnych Doktoranta dotyczy oczyszczania ścieków procesowych. Autor prezentuje skuteczność stosowania koagulacji (FeCl_3), ozonowania, odczynnika Fentona oraz sorpcji na stałym złożu. Badania prowadzono w linii technologicznej firmy Mayr. Ilość przeprowadzonych badań jest godna pochwały, a wyniki wiarygodne. Mam jedną wątpliwość w odniesieniu do deklarowanej na początku rozprawy woli szukania efektywnych (może i z korzyścią ekonomiczną) ulepszeń technologii nakładania powłok fosforanowych. Po co stosować gigantyczne działa (ozon, Fenton) do utlenienia Fe(II), skoro zwykłe powietrze jest w pełni skuteczne (proszę spytać firmy wodociągowe)?

Ocena zgodności wniosków końcowych z celem oraz tezami pracy

Wnioski sformułowane są poprawnie i mają umocowanie w przedstawionych wynikach badań. Mam jednak wrażenie, że są skrojone na miarę publikacji, nie zaś obszernej monografii, której celem było stworzenie solidnego naukowo fundamentu pod ewentualne doskonalenie technologii wytwarzania oraz jakości powłok fosforanowych. Teza o korzystnym wpływie dodatków soli i tlenków rozmaitych metali do kąpeli słabo się broni we wnioskach (z wyjątkiem cynku, ale to był od samego początku pewniak). Jak już wspomniałem nieużycie powietrza, nawet z niewielkim dodatkiem silniejszego utleniacza, do uruchomienia koagulacji zanieczyszczeń w ściekach procesowych jest chyba straconą okazją do przebadania możliwości obniżenia kosztów tego etapu procesu technologicznego.

Inne uwagi

Monografia została sporządzona starannie pod względem układu tematycznego, poziomu edycji tekstu, jakości wykresów oraz zdjęć. W tekście znajduje się sporo drobnych błędów, np. powtórzeń słów, czy stylistycznych niedociągnięć. Chcę tylko powiedzieć o dwóch. Nie przekonuje mnie określenie: fosforanowa powłoka manganowa. Autor też chyba nie ma do niego przekonania, gdyż w tekście czasem pojawia się manganowa powłoka fosforanowa. Na dodatek w niektórych miejscach Autor używa skrótu: powłoka manganowa. Tego pochwalić nie mogę.

Druga uwaga dotyczy prezentacji bibliografii. W rozprawach doktorskich podobnie jak w innym typach publikacji naukowych obowiązuje jednolitość formatu.

Ocena dorobku naukowego

Lista publikacji oraz innych osiągnięć zamieszczona na s.144-145 zasługuje na uznanie.

Opinia podsumowująca

Stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami, tekst jednolity z 2014 r., poz. 1852) i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o przyjęcie dysertacji oraz dopuszczenie mgr inż. Jakuba Duszczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Marek Lieder

