

dr inż. Joanna Michalska
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny

Załącznik numer 1
do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego

AUTOREFERAT
wersja polskojęzyczna

Gliwice 2019

Spis treści	1
I. Imię i nazwisko	2
II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	2
III. Informacje o dotychczasowych zatrudnieniu w jednostkach naukowych	2
IV. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)	3
A. Tytuł osiągnięcia naukowego	3
B. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	3
C. Omówienie celu naukowego oraz wyników opisanych w jednotematycznym cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	6
1. Tematyka osiągnięcia naukowego	6
2. Założenia i cel prac	7
3. Opis osiągnięcia naukowego	9
3.1. Niszczenie wodorowe wysokostopowych stali odpornych na korozję	9
3.2. Biofouling wysokostopowych stali odpornych na korozję w środowisku <i>D. desulfuricans</i>	11
3.3. Odporność korozyjna stali duplex 2205 w środowisku <i>D. desulfuricans</i>	14
3.4. Rola <i>D. desulfuricans</i> w pękaniu wywołanym wodorem w stali duplex 2205	15
3.5. Oddziaływanie <i>D. desulfuricans</i> z implantacyjnymi stopami tytanu	18
3.6. Podsumowanie	20
4. Bibliografia	21

I. Imię i nazwisko

Joanna Michalska

ORCID: 0000-0002-6681-6905

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

- 16.10.2007 Doktor nauk technicznych w zakresie inżynierii materiałowej (z wyróżnieniem)
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Katowice
Ocena odporności na zniszczenie wodorowe stali austenityczno-ferrytycznej
Promotor: prof. dr hab. inż. Marek Hetmańczyk
- 06.07.2002 Magister inż. (z wyróżnieniem)
Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Gliwice
Separacja jonów jedno- i wielowartościowych metodą elektrodializy
Promotor: dr inż. Marian Turek
- 06.2005 Studia podyplomowe "Zarządzanie organizacjami"
Politechnika Śląska, Wydział Organizacji i Zarządzania, Zabrze

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 09.2015 - obecnie Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Gliwice
Stanowisko: adiunkt
- 02.2008-08.2015 Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Katowice
Stanowisko: adiunkt
- 10.2007-01.2008 Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Katowice
Stanowisko: asystent

IV. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

A. Tytuł osiągnięcia naukowego

Niszczenie środowiskowe wysokostopowych stali i stopów w warunkach złożonych oddziaływań wodoru i mikroorganizmów

B. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

- H1. Michalska J. ✉, Sozańska M., Hetmańczyk M.**
2009
Application of quantitative fractography in the assessment of hydrogen damage of duplex stainless steel
Materials Characterization, **60**, 1100-1106; IF₂₀₀₉ = **1,416**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu tematu i zakresu badawczego artykułu oraz napisanie manuskryptu oraz wykonaniu badań nawodorowania stali, badań mikroskopowych oraz analiz fraktograficznych w ujęciu jakościowym i ilościowym przetłomów i ich profili. Uzyskane wyniki poddałam analizie i następnie samodzielnie przygotowałam manuskrypt do recenzji i druku.
Mój udział procentowy szacuję na 70%.
- H2. Michalska J. ✉, Chmiela B., Łabanowski J., Simka W.**
2011
Hydrogen damage in superaustenitic 904L stainless steels
Journal of Materials Engineering and Performance, **23**, 2760-2765; IF₂₀₁₁ = **0,915**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu koncepcji eksperymentów, koordynacji badań, zaproponowaniu metod badawczych. W ramach pracy wykonałam testy nawodorowania próbek do badań mechanicznych oraz dokonałam oceny wpływu warunków nawodorowania na odporność korozyjną stali w oparciu o badania potencjodynamiczne. Przeprowadziłam ponadto badania mikroskopowe (SEM) przetłomów próbek po badaniach SSRT i ocenę morfologii zniszczeń korozyjnych po nawodorowaniu i badaniach elektrochemicznych. Uzyskane wyniki poddałam analizie i następnie samodzielnie przygotowałam manuskrypt do recenzji i druku. Byłam kierownikiem pracy, która obejmuje badania opisane w powyższym artykule.
Mój udział procentowy szacuję na 75%.
- H3. Dec W., Mosiątek M., Socha R.P., Jaworska-Kik M., Simka W., Michalska J. ✉**
2016
The effect of sulphate-reducing bacteria biofilm on passivity and development of pitting on 2205 duplex stainless steel
Electrochimica Acta, **212**, 225–236; IF₂₀₁₆ = **4,798**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu problemu naukowego, przygotowaniu koncepcji eksperymentów, koordynacji badań oraz wykonaniu badań mikroskopowych i elektrochemicznych. Przeprowadziłam badania mikroskopowe (SEM) wzrostu biofilmów na badanej stali wraz z oceną składu chemicznego biofilmów (EDS). Wykonałam badania elektrochemiczne obejmujące kinetykę wzrostu biofilmów na stali (OCP) oraz ocenę odporności korozyjnej stali pokrytej biofilmami w oparciu o badania potencjodynamiczne. Dokonałam oceny morfologii zniszczeń korozyjnych na próbkach z biofilmem, po sonifikacji biofilmu oraz po przeprowadzeniu badań elektrochemicznych. Uzyskane wyniki poddałam analizie i następnie przygotowałam manuskrypt do recenzji i druku, w którym miałam ok. 85% udział. Byłam kierownikiem w projekcie naukowym, który obejmuje badania opisane w pracy.
Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- H4.** Dec W., Mosiątek M., Socha R.P., Jaworska-Kik M., Simka W., **Michalska J.** ✉
2017
Characterization of Desulfovibrio desulfuricans biofilm on high-alloyed stainless steel: XPS and electrochemical studies
Materials Chemistry and Physics, **195**, 28-39; IF₂₀₁₇= **2,084**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu koncepcji eksperymentów, koordynacji badań, zaproponowaniu metod badawczych oraz wykonaniu badań mikroskopowych i biochemicznych. Przeprowadziłam ocenę kinetyki wzrostu biofilmów na dwóch gatunkach stali w oparciu o analizy mikroskopowe (SEM) i ilościową analizę wagową biofilmów. Kierowałam interpretacją pozostałych badań biochemicznych, impedancyjnych i XPS. Uzyskane wyniki poddałam analizie i następnie samodzielnie przygotowałam manuskrypt do recenzji i druku. Byłam kierownikiem w projekcie naukowym, który obejmuje badania opisane w pracy.
Mój udział procentowy szacuję na **73%**.
- H5.** Świerczyńska A. ✉, Łabanowski J., **Michalska J.**, Fydrych D.
2017
Corrosion behavior of hydrogen charged super duplex stainless steel welded joints
Materials and Corrosion, **60**, 1037-1045; IF₂₀₁₇= **1,260**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu badań wpływu wodoru na odporność korozyjną stali i jej złączy spawanych w oparciu o pomiary potencjodynamiczne. Przeprowadziłam ponadto badania mikroskopowe (SEM) zniszczeń korozyjnych powstałych na próbkach w wyniku oddziaływania wodoru. Uzyskane wyniki poddałam analizie i przygotowałam odpowiednie rozdziały manuskryptu. Brałam udział w przygotowaniu odpowiedzi na recenzję i przygotowaniu manuskryptu do druku.
Mój udział procentowy szacuję na **30%**.
- H6.** Cwalina B. ✉, Dec W., **Michalska J.**, Jaworska-Kik M., Student S.
2017
Initial stage of the biofilm formation on the NiTi and Ti6Al4V surface by the sulphur-oxidizing bacteria and sulphate-reducing bacteria
Journal of Materials Science: Materials in Medicine, **28**, 173; IF₂₀₁₇= **2,325**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i koordynacji badań ekspozycyjnych (abiotycznych i biotycznych) stopów oraz na wykonaniu i analizie badań mikroskopowych (SEM) biofilmów bakterii *A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans* i *D. desulfuricans* na badanych stopach, obejmujących ocenę wpływu rodzaju obróbki powierzchniowej stopów na adhezję bakterii i kinetykę wzrostu biofilmów. Byłam wykonawcą w projekcie naukowym, który obejmuje badania opisane w pracy.
Mój udział procentowy szacuję na **20%**.
- H7.** **Michalska J.** ✉, Sowa M., Socha R.P., Simka W., Cwalina B.
2017
The influence of Desulfovibrio desulfuricans bacteria on a Ni-Ti alloy: electrochemical behavior and surface analysis
Electrochimica Acta, **249**, 135-144; IF₂₀₁₇= **5,116**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i koordynacji badań ekspozycyjnych (abiotycznych i biotycznych) stopów obejmujące hodowlę bakterii, wymianę pożywek oraz częściową lub całkowitą sonifikację biofilmów. Koordynowałam także przebiegiem badań impedancyjnych. Wykonałam ponadto badania mikroskopowe (SEM) kinetyki wzrostu biofilmów na badanych stopach. Uzyskane wyniki poddałam analizie i następnie przygotowałam manuskrypt do recenzji i druku. Byłam wykonawcą w projekcie naukowym, który obejmuje badania opisane w pracy.
Mój udział procentowy szacuję na **40%**.

- H8.** Dec W., Jaworska-Kik M., Simka W., **Michalska J.** ✉
2018
Corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel in pure cultures of sulphate reducing bacteria: SEM studies, electrochemical characterization and biochemical analyses
Materials and Corrosion **69**, 53-62; IF₂₀₁₇= **1,260**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu koncepcji eksperymentów, koordynacji badań, zaproponowaniu metod badawczych oraz wykonaniu badań mikroskopowych i elektrochemicznych. Koordynowałam testy bioekspozycyjne stali i hodowlę czystych szczepów *D. desulfuricans*. Przeprowadziłam ocenę kinetyki wzrostu biofilmów na stali w oparciu o analizy mikroskopowe (SEM) i ilościową analizę wagową biofilmów. Kierowałam interpretacją pozostałych badań biochemicznych. Wykonałam badania elektrochemiczne obejmujące kinetykę wzrostu biofilmów na stali (OCP) oraz ocenę odporności korozyjnej stali pokrytej biofilmami w oparciu o badania potencjodynamiczne. Dokonałam oceny morfologii zniszczeń korozyjnych na próbkach po przeprowadzeniu badań elektrochemicznych. Uzyskane wyniki poddałam analizie i następnie samodzielnie przygotowałam manuskrypt do recenzji i druku. Byłam kierownikiem w projekcie naukowym, który obejmuje badania opisane w pracy.
Mój udział procentowy szacuję na **83%**.
- H9.** **Michalska J.** ✉, Chmiela B., Simka W.
2018
Interactions of Desulfovibrio desulfuricans biofilm with 2205 duplex stainless steel - the role of microstructure
Materials and Corrosion, **69**, 1047-1063; IF₂₀₁₇= **1,260**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu koncepcji eksperymentów, koordynacji badań, zaproponowaniu metod badawczych oraz wykonaniu badań mikroskopowych i elektrochemicznych. Przygotowałam stal do badań poprzez zaplanowanie i koordynację zabiegów obróbki cieplnej i badania metalograficzne. Koordynowałam testy ekspozycyjne (abiotyczne i biotyczne) stali w środowisku *D. desulfuricans*. Przeprowadziłam ocenę kinetyki wzrostu biofilmów na stali w oparciu o analizy mikroskopowe (SEM) i dokonałam analizy wpływu mikrostruktury i składu chemicznego faz na stymulację/inhibicję wzrostu biofilmu. Wykonałam badania elektrochemiczne obejmujące kinetykę wzrostu biofilmów na stali (OCP) wraz z pomiarami krzywych polaryzacji w warunkach *in situ* oraz ocenę odporności korozyjnej stali pokrytej biofilmami uzyskanymi w długoterminowych testach ekspozycyjnych w oparciu o badania potencjodynamiczne. Dokonałam oceny morfologii zniszczeń korozyjnych na próbkach po przeprowadzeniu badań elektrochemicznych. Uzyskane wyniki poddałam analizie i następnie przygotowałam manuskrypt do recenzji i druku. Byłam kierownikiem w projekcie naukowym, który obejmuje badania opisane w pracy.
Mój udział procentowy szacuję na **80%**.
- H10.** Łabanowski J., Rzychoń T., Simka W., **Michalska J.** ✉
2019
SRB-assisted hydrogen induced stress cracking of 2205 duplex stainless steels
Materials and Corrosion, DOI: 10.1002/maco. 201910802; IF₂₀₁₇= **1,260**
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu koncepcji eksperymentów, koordynacji badań, zaproponowaniu metod badawczych oraz wykonaniu badań mikroskopowych i fraktograficznych. Koordynowałam testy ekspozycyjne próbek do badań mechanicznych (abiotyczne i biotyczne) stali w środowisku *D. desulfuricans* oraz hodowlę czystych szczepów *D. desulfuricans*. Przeprowadziłam ocenę morfologii przełomów uzyskanych w badaniach korozyjno-mechanicznych oraz przeprowadziłam ilościową ocenę mechanizmu pękania w oparciu o metody fraktografii ilościowej. Dokonałam oceny morfologii pękania na liniach profili uzyskanych przełomów. Uzyskane wyniki poddałam analizie i następnie przygotowałam manuskrypt do recenzji i druku. Byłam kierownikiem w projekcie naukowym, który obejmuje badania opisane w pracy.
Mój udział procentowy szacuję na **75%**.

Sumaryczny *impact factor* (IF) jednotematycznego cyklu publikacji: **21,694**.

Wskaźnik IF podano zgodnie z rokiem opublikowania. W przypadku prac wydanych w 2018 i 2019 roku przyjęto IF za rok 2017.

C. Omówienie celu naukowego oraz wyników opisanych w jednotematycznym cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

1. Tematyka osiągnięcia naukowego

Niszczenie materiałów pod wpływem mikroorganizmów (ang. *microbiologically induced corrosion*, MIC) uznawane jest za ważną kategorię korozji, prowadzącą do istotnych strat ekonomicznych w wielu branżach i usługach. Roczny, globalny koszt korozji wynosi ok. 2,5 biliona USD, co odpowiada 3,4% światowego PKB w krajach uprzemysłowionych [1]. Pomimo trudności ilościowego oszacowania skali tego zjawiska, niektórzy autorzy szacują, że biokorozja pochłania od 10-20% tego kosztu [2]. Zagrożenie korozją mikrobiologiczną jest ogromne, choć wysoce marginalizowane. W dodatku, znajomość tego typu degradacji i świadomość konsekwencji jest nadal minimalna. Na przekór swojej encyklopedycznej definicji, korozja mikrobiologiczna nie stanowi sama w sobie nowej formy korozji, ale raczej jest procesem, który przyspiesza lub inicjuje korozję [3]. Wykazano, że mikroorganizmy współuczestniczą w przebiegu większości mechanizmów niszczenia materiałów, od korozji ogólnej i galwanicznej [4,5] przez korozję wżerową i szczelinową [6,7] aż po naprężeniowe pękanie korozyjne [8] czy korozję zmęczeniową [9].

Wśród licznych szczepów bakterii wyizolowanych i oznaczonych w środowiskach przemysłowych jako najbardziej szkodliwe wskazuje się bakterie z gatunku *Desulfovibrio desulfuricans* – zaliczane do bakterii redukujących siarczany (BRS). Wagę tego problemu podkreśla fakt, że częściowej aktywności BRS przypisuje się obecnie blisko 75% awarii w szybach naftowych i ponad 50% wypadków podziemnych rurociągów i linii przesyłowych [10]. Mechanizm biokorozji stali węglowych, które wykazują dużą podatność na niszczenie wzbudzone przez mikroorganizmy był szeroko badany. W znacznie mniejszym stopniu zwracano uwagę na stale i inne stopy odporne na korozję. Przez długi czas istniał mylący pogląd w kręgach specjalistów z zakresu korozji, że zastąpienie stali węglowej bardziej „szlachetną” stalą odporną na korozję eliminuje zagrożenia związane z korozją mikrobiologiczną [11]. Mechanizmy MIC w przypadku stali węglowych i odpornych na korozję są odmienne, ale efekty działania drobnoustrojów obserwuje się w obydwu grupach. W dodatku pojawiają się nowe problemy, wynikające ze złożoności struktury stali i stopów odpornych na korozję oraz ich specyficznych właściwości. Korozja wzbudzana przez BRS nie omija m.in. stali wysokostopowych, w tym gatunków stali austenitycznych zawierających więcej niż 6% mas. molibdenu, co zauważono dopiero pod koniec XX wieku [12,13]. Wydarzenie to zintensyfikowało zainteresowanie problematyką MIC austenitycznych stali odpornych na korozję i spowodowało zwiększenie liczby prac badawczych; niewiele jest jednak doniesień na temat niszczenia korozyjnego wspomaganego obecnością BRS wysokostopowych gatunków stali i stopów odpornych na korozję, t.j. stali austenityczno-ferrytycznych i superaustenitycznych. Autorzy opublikowanych prac skupili się wyłącznie na ocenie odporności na korozję lokalną [14,15]. Istotne znaczenie ma również fakt, że w literaturze naukowej istnieją sprzeczne informacje wskazujące zarówno na możliwość zniszczeń korozyjnych, jak i inhibicji korozji w wyniku oddziaływania biofilmów BRS z powierzchnią stali [16,17].

Problem ten wydaje się jednak bardziej skomplikowany, ponieważ nie określono dotychczas dla tej grupy stali i stopów efektów związanych z możliwością wnikania wodoru czy korozją naprężeniową, a czynniki te mogą drastycznie zmieniać fizykochemię procesów powierzchniowych. Zgodnie z koncepcją "biologicznie aktywnego środowiska" (ang. *biologically active environment*, BAE) Bensona [18], aktywność metaboliczna bakterii oraz ich oddziaływanie z otaczającym je środowiskiem beztlenowym zapewniają wystarczające warunki sprzyjające nawodorowaniu oraz ułatwiające wnikanie wodoru do metalu. Nawodorowanie może wynikać nie tylko z obecności H₂S w biofilmie jako naturalnego produktu

metabolizmu bakterii, ale także z polaryzacji katodowej, wzmagającej zarówno ilość wydzielanego na powierzchni stali wodoru, jak i intensyfikacji metabolizmu drobnoustrojów. BRS mogą podwyższać stężenie H_2S do niebezpiecznego poziomu odporności stali i stopów odpornych na korozję na pękanie wodorowe, a efekt ten może się znacząco uwydatnić w warunkach naprężeń zewnętrznych. Istnieją przesłanki w literaturze [19,20] wskazujące, że degradacji wodorowej konstrukcji przemysłowych często towarzyszy niszczenie biologiczne wspomagane przez bakterie beztlenowe.

Pomimo dobrze zdefiniowanych krytycznych warunków obciążenia i poprawnego doboru potencjału ochrony, w dalszym ciągu odnotowuje się awarie podwodnych konstrukcji morskich wykonanych ze stali duplex i typu superduplex z powodu pękania naprężeniowego wywołanego wodorem (ang. hydrogen-induced stress cracking, HISC) [21-23]. Prawdopodobną przyczyną tego stanu jest nie uwzględnienie czynników biologicznych w prognozowaniu trwałości konstrukcji stalowych, zwłaszcza pod kątem oceny oddziaływania wodoru w skomplikowanych układach czynników środowiskowych: powierzchnia metalu - biofilm - produkty korozji. Niespójności w zakresie danych dotyczących warunków operacyjnych stali duplex w sektorze morskim zostały zidentyfikowane już w 2003 r. [24,25]. Raport brytyjskiego Health and Safety Laboratory z 2011 r. wykazał, że powyższe niespójności istnieją nadal i że dotyczą wszystkich gatunków wysokostopowych stali i stopów stosowanych w środowisku morskim [21]. W przypadku podwyższonego ryzyka stosowania stali duplex, norma NACE MR0175/ISO15156 [26] zaleca użycie alternatywnych wysokostopowych stali austenitycznych ze względu na ich wyższą odporność na siarczkowe pękanie naprężeniowe i pękanie wodorowe. Odnotowano jednak przypadki niespodziewanego niszczenia rurociągów morskich wykonanych z tych stali w ciągu kilku lat od ich instalacji, a jako główny powód awarii podano rozległy pitting wywołany obecnością BRS [27,28]. Nieliczne badania laboratoryjne wskazują ponadto, że gatunki superaustenityczne są podatne na niszczenie mikrobiologiczne wywołane obecnością bakterii [29,30]. Wzmianki dotyczące podwyższonej skłonności wysokoniklowych stali i stopów do korozji mikrobiologicznej obejmują także zastosowania biomedyczne. BRS są coraz częściej postrzegane jako ważny składnik mikroflory organizmu ludzkiego. Stwierdzono intensywniejsze uwalnianie jonów niklu ze stali 304 i stopu NiTi w aparatach ortodontycznych w obecności biofilmów tlenowych bakterii z rodzajów *Streptococcus*, *Pseudomonas* i *Desulfotomaculum* [31,32]. Środowisko jamy ustnej człowieka sprzyja rozwojowi BRS, zwłaszcza przy stanach zapalnych przyzębia [33]. Liczba publikacji dotycząca wpływu beztlenowych bakterii na korozję stopów dentystycznych jest jednak znikoma [34]. W pracach [35,36] wykazano, że stopy NiTi mogą być łatwo kolonizowane przez *D. desulfuricans*, tworząc stabilne i dojrzałe biofilmy. Niewyjaśniona dotąd rola BRS, a nawet brak świadomości ich występowania w organizmie człowieka powodują, że na ogół bakterie te nie są brane pod uwagę jako czynniki zagrożenia dla organizmu człowieka, jednak w świetle najnowszych badań wydaje się, że zmiana tego poglądu jest kwestią czasu.

2. Założenia i cel prac

Pomimo istniejącego zagrożenia, na razie brak jest uporządkowanych danych dotyczących wpływu złożonych oddziaływań wodoru i mikroorganizmów, a zwłaszcza ich synergistycznego oddziaływania na odporność korozyjną wysokostopowych stali i stopów odpornych na korozję. Korozja mikrobiologiczna stanowi bardzo skomplikowany proces i wymaga dalszych badań, głównie w odniesieniu do konstrukcji będących w kontakcie z wodą stojącą lub w środowiskach morskich. Podjęcie tego problemu wynika z rosnącego zainteresowania i skali zastosowania wysokostopowych stali i stopów odpornych na korozję w nowoczesnym przemyśle oraz zastosowaniach biomedycznych.

Złożoność zjawisk fizykochemicznych oraz silny synergizm pomiędzy efektami mikrobiologicznymi a reakcjami chemicznymi zachodzącymi na powierzchni metalu pokrytej biofilmem BRS wciąż budzą wiele wątpliwości i wymagają bardziej interdyscyplinarnych badań, aby właściwie wyjaśnić mechanizm korozji wywołany przez tę grupę bakterii. W większości prac nad korozyjnym oddziaływaniem BRS z metalami wykazano, że liczba BRS wykrytych w danym systemie nie koreluje z rozmiarem zniszczeń korozyjnych. W związku z tym w przedstawionych pracach zwrócono szczególną uwagę na aktywność metaboliczną BRS przy badaniu wpływu biofilmów na zjawiska biofoulingu i rozwoju korozji na wysokostopowych materiałach metalicznych. W testach badawczych stali odpornych na korozję uwzględniono ponadto wpływ potencjału polaryzacji katodowej i obecności obciążeń zewnętrznych na mechanizm degradacji ich właściwości wspomagany obecnością czynników mikrobiologicznych. Pozwoliło to na wskazanie czynników środowiskowych, mających największy wpływ na zmniejszenie odporności korozyjnej badanych stopów oraz na realne oszacowanie stopnia zagrożenia ze strony BRS, odpowiadając jednocześnie nowym wielokierunkowym standardom oceny MIC zalecanym przez H. Videlę [37] i zespół badawczy B. Little [38].

W większości przedstawionych prac wzięto pod uwagę najbardziej rozpowszechniony gatunek stali typu duplex - stal duplex 2205 (X2CrNiMoN 22.5.3), stosowaną w krajowym i zagranicznym przemyśle petrochemicznym, chemicznym i morskim, w których możliwy jest zarówno atak mikrobiologiczny (bakterii), jak i nawodorowanie stali. Jako zamiennik materiałowy zaproponowano stal superaustenityczną 904L powszechnie uznawaną za stal o podwyższonej odporności na niszczenie wodorowe. Zweryfikowanie dotychczasowego stanu wiedzy dotyczącej odporności tych stali w środowiskach zawierających bakterie *D. desulfuricans* pozwoli na realną ocenę zagrożenia biokorozyjnego w warunkach eksploatacyjnych. Zdobycie wiedzy na temat zjawisk i mechanizmów oddziaływania BRS na właściwości użytkowe wysokostopowych stali odpornych na korozję powinno przyczynić się do opracowania lepszych metod kontroli procesów ich korozji oraz szerszego zastosowania tej grupy stali w przemyśle. Istnieje zatem potencjalne zainteresowanie partnerów przemysłowych, a wyniki badań przedstawione w monotematycznym cyklu prac mogą być cenne dla instytucji zajmujących się projektowaniem konstrukcji z wysokostopowych stali odpornych na korozję oraz ich ochrony katodowej.

Na podstawie informacji literaturowych i własnych doświadczeń sformułowano ponadto tezę, że BRS, które mogą być obecne w organizmie pacjenta ze wszczepem metalowym, występując w zwiększonej koncentracji głównie w obszarach objętych stanami zapalnymi oraz we krwi, mogą tworzyć błonę biologiczną (biofilm) na powierzchni implantu i uczestniczyć w inicjacji i/lub intensyfikacji jego korozji, a przebieg tych procesów może wpływać na immunogenność płynów fizjologicznych. Nie wyjaśniona dotąd rola BRS, a nawet brak świadomości ich występowania w organizmie człowieka powodują, że na ogół bakterie te nie są brane pod uwagę jako czynniki jakiegokolwiek zagrożenia dla organizmu człowieka. Z tych względów, badania nad oddziaływaniem bakterii *D. desulfuricans* na implantacyjne stopy tytanu wniesie istotny wkład w rozszerzenie wiedzy na temat podatności na biokorozję stopów tytanu stosowanych w produkcji implantów medycznych oraz poznanie roli, jaką w tym procesie mogą odgrywać zewnątrzkomórkowe polimery bakteryjne. Wyniki badań mogą się przyczynić do uniknięcia w przyszłości wielu powikłań, a nawet zagrożenia życia pacjentów z wszczepami wykonanymi ze stopów tytanu.

3. Opis osiągnięcia naukowego

Celem moich badań naukowych, opisanych w pracach zgłoszonych do postępowania habilitacyjnego [H1–H10], była kompleksowa ocena odporności korozyjnej wysokostopowych stali i stopów odpornych na korozję w warunkach złożonych oddziaływań wodoru i/lub BRS. Wobec złożoności zjawisk występujących na powierzchni badanych materiałów wysokostopowych w obecności biofilmu BRS, w przedstawionych pracach przeprowadzono ocenę odporności korozyjnej stopów, wykraczającą poza klasyczne badania korozji wżerowej, obejmującą badania mikrobiologiczne, elektrochemiczne, strukturalne i mechaniczne. Przedstawione osiągnięcie naukowe ma zatem charakter interdyscyplinarny, a jego realizacja wymagała współpracy specjalistów z różnych dziedzin nauki: chemii, inżynierii materiałowej i mikrobiologii. We wszystkich przedstawionych działaniach pełniłam rolę koncepcyjną i merytoryczną oraz byłam kierownikiem odpowiednich projektów badawczych. Mając na uwadze zagadnienia przedstawione w punkcie 2, podjęłam badania naukowe obejmujące:

1. Badania kruchości wodorowej wysokostopowych gatunków stali odpornych na korozję w warunkach, w których zastosowano tylko polaryzację katodową, tylko działanie wybranych szczepów BRS, a także jednoczesnego oddziaływania polaryzacji katodowej i środowiska BRS [H1,H2,H5,H10].
2. Badania wpływu czynników wodorowych i/lub mikrobiologicznych na zjawiska pasywacyjne i odporność korozyjną wysokostopowych stali i stopów odpornych na korozję [H2-H4,H6,H8,H9].
3. Badania nad biofoulingiem i biokorozją implantacyjnych stopów tytanu [H6,H7].
4. Zastosowanie ilościowych metod opisu mikrostruktury stali (metalografii i fraktografii) w ocenie niszczenia wspomaganego obecnością wodoru i/lub BRS [H1,H9,H10].

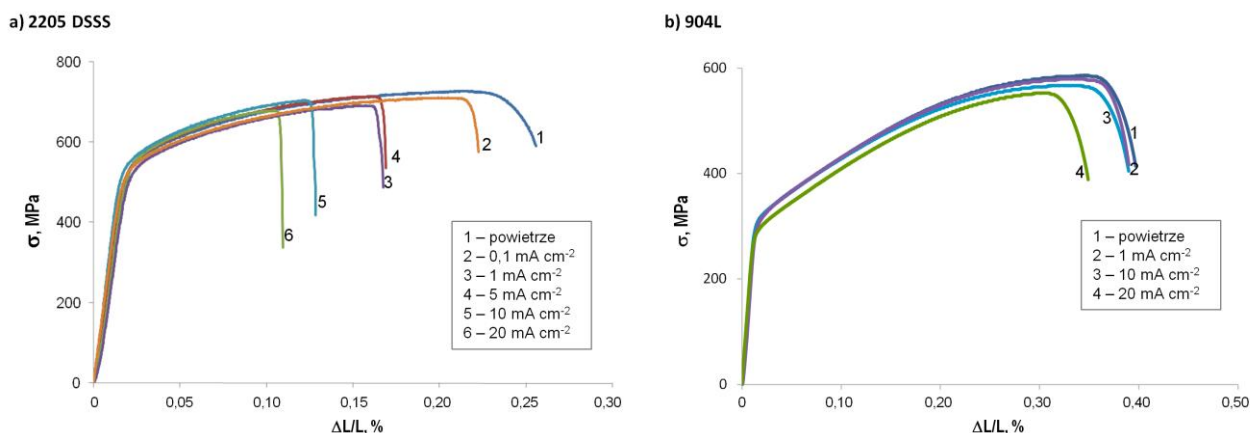
3.1. Niszczenie wodorowe wysokostopowych stali odpornych na korozję

Badania przedstawione w pracach [40(H1),41(H5)] wskazują, że podczas ochrony katodowej stali duplex może zachodzić niebezpieczeństwo niszczenia wodorowego wskutek wnikania wodoru prowadzące do kruchego pękania oraz znacznego pogorszenia właściwości ochronnych warstwy pasywnej na stali. Badania porównawcze właściwości mechanicznych stali po nawodorowaniu i bez wodoru wykazały, że **wodór znacząco obniża plastyczność stali duplex** [40(H1)]. Zaobserwowano spadek wartości wydłużenia względnego A i przewężenia Z , natomiast wytrzymałość na rozciąganie (R_m) i umowna granica plastyczności ($R_{p0,2}$) nie uległy większym zmianom wskutek nawodorowania. Wniknięciu wodoru do stali towarzyszyła zmiana charakteru przełomu. Ciągliwe przełomy stali wskutek nawodorowania zmieniły charakter na mieszany bądź kruchy. W fraktograficznej ocenie efektów oddziaływania wodoru w stali wykazano, że ułamek powierzchniowy przełomu ciągłego (A_D) jest parametrem wiarygodnym do ilościowego opisu stopnia kruchości wywołanej przez wodór. Wykazano wyraźną korelację między wynikami badań mechanicznych a wartościami A_D uzyskanymi metodą fraktografii ilościowej. Ułamek powierzchniowy przełomu ciągłego A_D zmniejszał się wraz z obniżeniem wydłużenia względnego stali i wzrostem stężenia wodoru w stali. Wygrzewanie stali duplex w temperaturze 475°C wpłynęło na wzrost współczynnika kruchości wodorowej. Wartości indeksu kruchości wodorowej HEI dla stali po wygrzewaniu w temperaturze 475°C były niemal dwukrotnie wyższe w stosunku do próbek stali w stanie dostawy. Ilościowa ocena profili przełomów stali duplex po nawodorowaniu pozwoliła na szczegółowy opis efektów wywołanych wodorem obserwowanych na powierzchniach przełomów [40(H1)]. Analiza udziału liniowego ferrytu na profilu L_L oraz współczynnika dominacji fazy na profilu ξ ujawniły, że **nawodorowanie katodowe stali znacznie uwrażliwiło ferryt na pękanie**. Wartości $L_{L(\alpha)}$ oraz $\xi_{(\alpha)}$ były wyższe niż dla próbek bez wodoru oraz

przewyższały wartości wyznaczone dla austenitu. Najwyraźniej te zmiany uwidoczniły się w przypadku stali w stanie dostawy. Średni udział liniowy ferrytu na profilu po nawodorowaniu $L_{L(\alpha)}$ wzrósł z 54,4% do wartości 62,1%. W przypadku próbek wygrzewanych w temperaturze 475°C, średni udział liniowy ferrytu na profilu $L_{L(\alpha)}$ wzrósł z 55,5% i 63,5% do wartości 64,4 i 64,6% odpowiednio dla 100h i 400h wygrzewania.

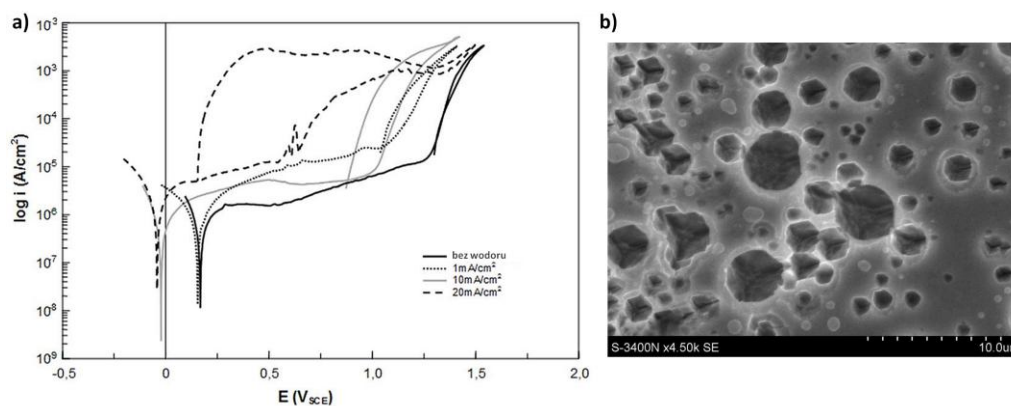
Wodór katodowy powoduje ponadto znaczną destabilizację warstwy pasywnej w stali austenityczno-ferrytycznej. Wyniki badań elektrochemicznych przedstawione w [41(H5)] wykazały, że nawodorowanie sprzyja rozwojowi korozji wżerowej w stali super duplex (2507). Wykazano ponadto, że stopień niszczenia wodorowego stali super duplex był wyższy niż dla stali serii 2205 [39,42,43]. Obecność wodoru w stali wpłynęła na kształt i przebieg krzywych polaryzacji. Stwierdzono wyższe wartości gęstości prądu korozji (j_{corr}) oraz wyraźne przesunięcie wartości potencjału korozji (E_{corr}) w kierunku bardziej aktywnym (katodowym) w porównaniu do wyników uzyskanych dla stali 2507 bez wodoru. W obszarze zjawisk związanych z pasywacją stali, obserwowano na krzywych polaryzacji piki aktywacyjne i stwierdzono wyraźne skrócenie zakresu pasywnego. Wodór znacząco obniżył także zdolność stali do repasywacji. Intensyfikację niszczenia wodorowego stwierdzono w obrębie złączy spawanych ze stali super duplex 2507 wykonanych metodą spawania łukowego drutem rdzeniowym (FCAW). Wartości j_{corr} próbek nawodorowanych były znacznie wyższe w porównaniu do j_{corr} próbek złącza spawanego bez wodoru. Im wyższą gęstość prądu nawodorowania katodowego zastosowano, tym wyższą wartość j_{corr} rejestrowano. Najsilniejszy wpływ wodoru katodowego stwierdzono jednak dla parametrów korozji wżerowej. Niezależnie od gęstości prądu nawodorowania, przebicie warstwy pasywnej na stali następowało przy ujemnych wartościach potencjału przebicia (E_b). Wykazano jednak, że zastosowanie spawania łukiem krytym (SAW) może zapobiec niszczeniu wodorowemu konstrukcji wykonanych ze stali super duplex. Pomimo podwyższenia gęstości prądu w zakresie przejścia katodowo-anodowego oraz w zakresie pasywnym wskutek nawodorowania stali, przebicie warstwy pasywnej wystąpiło przy wartościach zbliżonych do E_b dla próbki bez wodoru.

W pracy [44(H2)] po raz pierwszy opublikowano wyniki badań niszczenia wodorowego stali superaustenitycznej 904L. Badania nad kruchością wodorową (SSRT) wykazały, że **stal 904L charakteryzuje wysoka odporność na pękanie wodorowe** w środowisku syntetycznej wody morskiej i może ona być z powodzeniem stosowana jako materiał zastępczy dla gatunków stali duplex w warunkach jednoczesnego nawodorowania stali i dynamicznych naprężeń zewnętrznych. Nawodorowanie katodowe nie wywarło większego wpływu na przebieg krzywych naprężenie-wydłużenie w syntetycznej wodzie morskiej dla stali 904L (Rys. 1b), podczas gdy dla stali duplex 2205 obserwowano stopniowy spadek plastyczności stali wraz ze wzrostem gęstości prądu nawodorowania (Rys. 1a). Nawet nawodorowanie przy gęstości prądu 10 mA cm⁻², wytrzymałość na rozciąganie stali R_m wynosiła 567 MPa i była bardzo zbliżona do wartości zarejestrowanej dla próbki bez wodoru (580 MPa). Dopiero zwiększenie gęstości prądu do 20 mA cm⁻² spowodowało nieznaczny spadek plastyczności stali 904L. Wydłużenie względne próbki uległo zmniejszeniu z 41,2% (stal bez wodoru) do 35,9% (spadek wartości o 13%). W przypadku stali duplex 2205, w tych samych warunkach nawodorowania obserwowano gwałtowny spadek plastyczności stali - A_5 zmniejszyło się z wartości 26,3% do 16,9% (spadek wartości o 36%). Wykazano ponadto, że **przewężenie (Z) było najbardziej wrażliwą miarą kruchości wodorowej** badanej stali. W przypadku próbek nawodorowanych przy gęstości prądu 20 mA cm⁻², Z uległo zmniejszeniu z 82% (stal bez wodoru) do 67,2%, co odpowiadało indeksowi HEI równemu zaledwie 18%. Stal 904L posiadała nadal wysoką odporność na pękanie inicjowane wodorem w porównaniu do gatunku stali duplex, dla której wartość Z uległa zmniejszeniu z 51,4 do 13,5%, a indeks HEI osiągnął wartość 77%.



Rys. 1. Krzywe SSRT dla: (a) 2205 DSS [45], (b) 904L stali odpornych na korozję w syntetycznej wodzie morskiej przy zastosowaniu różnych gęstości prądu nawodorowania

Podobne zależności pomiędzy gęstością prądu nawodorowania a wrażliwością na wodór stali 904L wykazano w badaniach elektrochemicznych [44(H2)]. Podwyższoną gęstość prądu korozji obserwowano tylko dla próbki nawodorowanej przy gęstości prądu 20 mA cm^{-2} . Wartości i_{corr} próbek nawodorowanych przy niższym prądzie katodowym (1 i 10 mA cm^{-2}) pozostały na tym samym poziomie wartości co dla próbki stali bez wodoru. Obecność wodoru w warstwie pasywnej stali 904L wpłynęła na podwyższenie gęstości prądu w zakresie pasywnym oraz przesunięcie wartości E_{corr} w kierunku bardziej katodowym. Jednakże **rozwój korozji wżerowej na powierzchni stali 904L nastąpił tylko przy najwyższej zastosowanej gęstości prądu nawodorowania** (Rys. 2). W związku z tym, w warunkach praktycznie stosowanych norm ochrony katodowej dla konstrukcji stalowych stosowanych w środowisku wody morskiej, nie istnieje zagrożenie niszczenia wodorowego stali superaustenitycznej 904L.

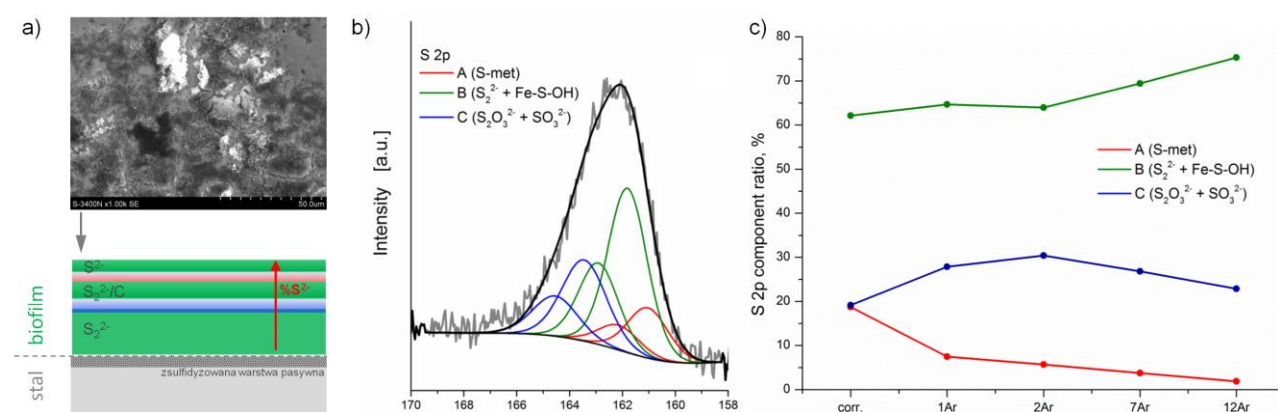


Rys. 2. Krzywe polaryzacji (a) dla stali 904L nawodorowanej w syntetycznej wodzie morskiej wraz z morfologią zniszczeń korozyjnych (b) obserwowanych po badaniach polaryzacyjnych na powierzchni próbki nawodorowanej przy gęstości prądu 20 mA cm^{-2}

3.2. Biofouling wysokostopowych stali odpornych na korozję w środowisku *D. desulfuricans*

W badaniach struktury biofilmów i analizie kinetyki ich wzrostu jednoznacznie wykazano, że badane **wysokostopowe gatunki stali (2205, 904L) charakteryzuje wysoka podatność do biofoulingu** w środowisku *D. desulfuricans*. Po raz pierwszy w literaturze przedstawiono wyniki badań nad oddziaływaniem biofilmu BRS na właściwości stali superaustenitycznej 904L [46(H4)]. Wyniki badań biochemicznych przedstawione w pracach [46(H4), 47(H3), 48(H8)] wskazują, że badane stale mogą wręcz stymulować wzrost bakterii i ich

metabolizm. BRS w kontakcie z powierzchnią badanych stopów nie obniżają swojej aktywności metabolicznej, utrzymując ją na podobnym poziomie jak dla czystych szczepów wzorcowych bądź nawet podwyższają swoją aktywność [46(H4),48(H8)], co stwierdzono w analizach biochemicznych wzrostu stężenia białka w pożywkach podczas testów bioekspozycyjnych. Badania elektrochemiczne potwierdzają wyniki analiz biochemicznych. Krzywe OCP charakteryzował gwałtowny przyrost potencjału w ciągu pierwszych 20 minut bioekspozycji w środowisku *D. desulfuricans* [47(H3),48(H8)], a pomiary impedancyjne wykazały systematyczny wzrost oporu opisującego impedancję narastającej warstwy biofilmu wraz z wydłużeniem czasu bioekspozycji [46(H4)]. Obecność zewnątrzkomórkowych polimerów bakteryjnych (ang. extracellular polymeric substances, EPS) na powierzchni stali stwierdzono już po 24 h bioekspozycji, a struktury dojrzałych biofilmów zawierających liczne kolonie bakterii, zewnątrzkomórkowe polimery i "uwięzione" jony nieorganiczne w matrycy organicznej obserwowano już po 7 dniach bioekspozycji [46(H4),47(H3)]. Dłuższe bioekspozycje stali prowadziły do wyraźnej wbudowania związków siarki w strukturę biofilmu - obserwowane biofilmy charakteryzowała struktura warstwowa obejmująca silnie spękaną i porowatą warstwę zewnętrzną (Rys. 3a) i zwartą warstwę wewnętrzną świadczącą o współistnieniu warstwy organicznej (żywe i martwe komórki bakterii, białka, polisacharydy itp.) i związków nieorganicznych (sole metali, produkty uboczne metabolizmu bakterii). Badania XPS potwierdziły, że głównym efektem aktywności BRS było wydzielenie różnych związków siarki w biofilmach [46(H4),47(H3)]. Analizy XPS na różnych głębokościach biofilmu ujawniły warstwową budowę biofilmów (Rys. 3c) wskazując ponadto na niejednorodność rozkładu związków siarki na różnych głębokościach biofilmu (Rys. 3b) [47(H3)]. Podwyższoną koncentrację S stwierdzono zarówno w najbardziej zewnętrznej warstwie biofilmu (corr.), jak i w jego warstwach wewnętrznych (1-7Ar). Na widmie wysokiej rozdzielczości S 2p zaobserwowano trzy dublety pików $2p_{3/2}$: BE ~ 161 , ~ 162 i ~ 164 eV (rys. 3b), które przypisano kolejno: siarczkom (S^{2-} , komponent A), disiarczkom (S_2^{2-} , komponent B) oraz komponentowi C (organiczne związki siarki, utlenione związki siarki: $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}). Dominującym związkiem siarki w strukturze dojrzałego biofilmu były disiarczki. Stwierdzono także, że **aktywność *D. desulfuricans* doprowadziła do nieodwracalnego wprowadzenia związków siarki w strukturę warstwy pasywnej** stali wysokostopowej - zarejestrowano intensywne sygnały pochodzące od siarki nawet po całkowitym usunięciu biofilmu (po 12 minutach bombardowania Ar^+ ; 12 Ar na Rys. 3c).



Rys. 3. Wzbogacanie biofilmu i warstwy pasywnej w związki siarki na stali wysokostopowej poddanej oddziaływaniu *D. desulfuricans*

Analiza widm wysokiej rozdzielczości dla składników metalicznych potwierdziła korozyjne oddziaływanie BRS prowadzące do przekształcenia tlenków z warstwy pasywnej w siarczki akumulujące się wewnątrz biofilmu [46(H4),47(H3)]. W przypadku stali duplex, stwierdzono obecność siarczku żelaza

i chromu, natomiast dla stali 904L korozyjne oddziaływanie bakterii było związane głównie z wydzielaniem siarczków żelaza. Wykazano ponadto znaczną akumulację jonów metalicznych w najbardziej zewnętrznej warstwie biofilmu (corr.). Sygnały pochodzące z tlenków/wodorotlenków żelaza(II,III), chromu(III) i niklu(II) w warstwie biofilmu uzyskanej bezpośrednio po bioekspozycji w środowisku *D. desulfuricans* posiadały wyższą intensywność sygnału niż dla stali w stanie wyjściowym (a.r.). Wyniki te wyraźnie pokazały, że tlenki/wodorotlenki metali akumulowały się w masie biofilmu, a wydzielone EPS mogą odgrywać znaczącą rolę w pułapkowaniu jonów metali. W takiej warstwowej strukturze biofilmu osady związków żelaza i chromu pobudzają dyfuzję jonów siarczkowych do powierzchni stali, jednocześnie uniemożliwiając dyfuzję jonów metali z powierzchni stali, tym samym prowadząc do lokalnej koncentracji stężeń wymaganej do rozwoju wżerów [49].

Analizy XPS składników metalicznych potwierdziły możliwość inicjacji korozji wżerowej na powierzchni badanych stali wskutek narastania biofilmu *D. desulfuricans*. Stwierdzono podwyższone stężenie jonów Cr^{3+} na powierzchni stali po bioekspozycji w pożywce inokulowanej szczepem DSM642. Trawienie jonami Ar^+ powodowało stopniowy spadek intensywności sygnałów utlenionych form metalicznych Cr 2p utlenionej postaci, chociaż ilość chromu była nadal znacząca nawet po 12 minutach bombardowania jonowego. To zachowanie może sugerować "dyspersję" utlenionego chromu w warstwie powierzchniowej, np. ze względu na proces anodowego roztrawiania w dnie wżerów. Podwyższone sygnały dla form metalicznych Cr i Ni po całkowitym usunięciu biofilmu z powierzchni stali wskazują na wyraźne ścinienie warstwy pasywnej (tlenków/wodorotlenków), co również może pośrednio świadczyć o rozwoju mikrowżerów pod warstwą heterogenicznego biofilmu [50].

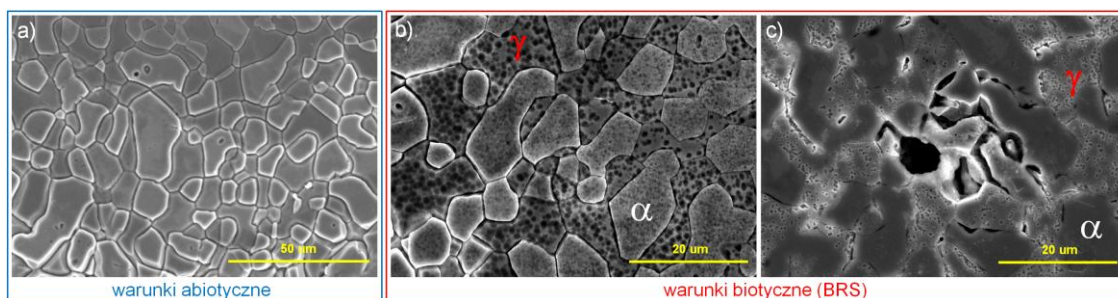
W publikacjach [46(H4),47(H3)] zostały przedstawione po raz pierwszy wyniki badań wskazujące na **trwałe związanie zewnqtrzkomórkowych polimerów (EPS) pochodzących z biofilmu z matrycą metaliczną** badanych stali. Na wysokorozdzielczym widmie C 1s stwierdzono obecność nowego sygnału (komponent X) odpowiadającego połączeniom metaloorganicznym, a intensywność sygnału komponentu X wzrastała wraz z wydłużeniem czasu bombardowania Ar^+ . Najwyższa intensywność sygnału komponentu X po całkowitym usunięciu biofilmu (12 Ar) przy jednoczesnym zaniku sygnałów pochodzących od białek (komponenty A i B) jednoznacznie wskazuje na istnienie wiązań Me-EPS w warstwie pasywnej stali wysokostopowych.

Stwierdzono **wyższą podatność stali superaustenitycznej (904L) do biofoulingu** w środowisku *D. desulfuricans* w porównaniu do stali austenityczno-ferrytycznej (duplex) [46(H4)]. Analizy biochemiczne stężenia białka w pożywkach podczas testów bioekspozycyjnych (> 6h) wskazują wyraźny wzrost aktywności metabolicznej BRS w kontakcie ze stalą superaustenityczną. Po dobie bioekspozycji, całkowite stężenie białka w inokulowanym medium osiągnęło wartość $94,31 \text{ mg ml}^{-1}$, podczas gdy dla stali austenityczno-ferrytycznej wynosiło $70,43 \text{ mg ml}^{-1}$ (przy poziomie stężenia białka dla czystego szczepu DSM642 $71,41 \text{ mg ml}^{-1}$). W przypadku bioekspozycji długoterminowych, sucha masa biofilmu (m_b) powstałego na stali superaustenitycznej była zawsze wyższa niż dla stali austenityczno-ferrytycznej, co jednoznacznie potwierdza, że proces tworzenia biofilmu był intensywniejszy na stali o wyższej zawartości niklu. Stwierdzono ponadto, że biofilmy powstałe na stali superaustenitycznej charakteryzował niższy stopień uwodnienia (HA), a efekt ten był szczególnie widoczny dla próbek z dojrzałym biofilmem. Wyraźny spadek stopnia uwodnienia biofilmu na stali 904L po 21 dniach bioekspozycji w środowisku *D. desulfuricans* świadczył o uformowaniu na powierzchni dojrzałego biofilmu, w skład którego wchodziły – oprócz organicznych produktów przemiany materii bakterii – także substancje nieorganiczne będące zmineralizowanymi produktami różnych reakcji wtórnych przebiegających w tym złożonym układzie. Wyniki analiz biochemicznych dobrze korelują z wynikami badań strukturalnych biofilmów powstałych na badanych stalach, które jednoznacznie wskazały na bardziej intensywne interakcje między BRS a powierzchnią stali

904L w porównaniu do stali duplex 2205. Obecność siarczków w strukturze biofilmu utworzonego na stali superaustenitycznej stwierdzono już po 7 dniach bioekspozycji w środowisku *D. desulfuricans*, a struktury warstwowe biofilmu z silnie spękaną i porowatą warstwą zewnętrzną, w przypadku stali superaustenitycznej obserwowano już po 21 dniach bioekspozycji, podczas gdy podobne struktury biofilmów na stali austenityczno-ferrytycznej stwierdzono dopiero po 60 dniach bioekspozycji [47(H3)]. Analizy XPS zewnętrznej warstwy biofilmu na stali superaustenitycznej potwierdziły intensywniejsze zjawisko biofoulingu. Główne składniki stopowe stali (Ni, Cr, Mo i Cu) były niewykrywalne lub prawie niewykrywalne nawet po bombardowaniu jonami Ar^+ , podczas gdy dla stali duplex 2205 po argonowaniu ujawniono wszystkie główne składniki stopowe stali.

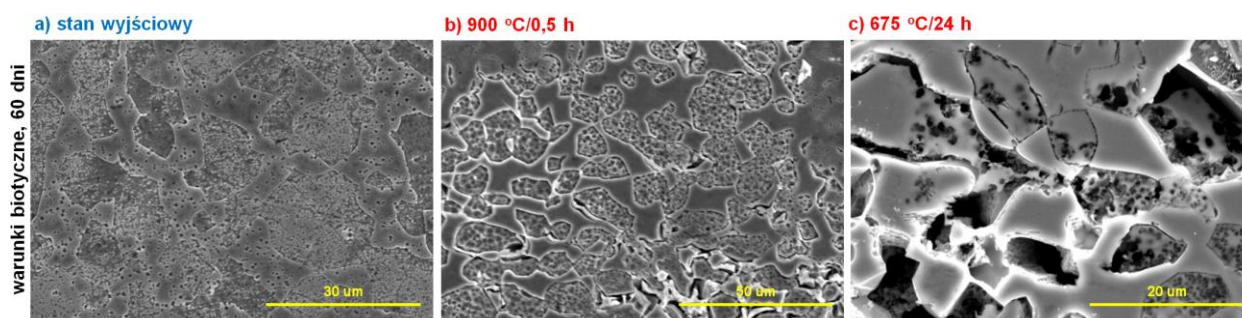
3.3. Odporność korozyjna stali duplex 2205 w środowisku *D. desulfuricans*

Wyniki badań opisane w punkcie 3.1 wskazują, że badane stale 2205 i 904L powszechnie uznawane za materiały wysoce odporne na korozję nie posiadają właściwości przeciwdrobnoustrojowych (antibiofouling) [51] i mogą być szybko kolonizowane przez bakterie. Adhezja bakterii, produkcja metabolitów oraz bioakumulacja biofilmu na powierzchni stali wyraźnie modyfikują warunki elektrochemiczne na granicy faz stal-bioaktywna zawiesina bakterii, co może indukować lub przyspieszać proces korozji [50]. W konsekwencji, aktywność bakterii może zmieniać strukturę i właściwości warstwy pasywnej [52], co z kolei wpływa na inicjację wżerów i ich dalszy wzrost na powierzchni stali odpornych na korozję [53]. Badania przedstawione w pracach [47(H3),48(H8),54(H9)] jednoznacznie wskazały, że **oddziaływanie BRS powodujące wbudowanie związków siarki do warstwy pasywnej oraz utworzenie nieodwracalnych wiązań Me-EPS sprzyjają anodowemu roztwarzaniu stali**, przyspieszając jej korozję. Krzywe potencjodynamiczne próbek pokrytych dojrzałymi biofilmami *D. desulfuricans* nie ujawniły podwyższonej skłonności do korozji wżerowej (wartości E_b i E_{rep} były zbliżone do wartości oznaczonych dla próbek abiotycznych) [47(H3),48(H8)], co świadczy o tym, że biofilm szczepu DSM642 szczelnie pokrywał powierzchnię stali duplex działając jako swego rodzaju bariera dyfuzyjna dla elektrolitu. Zaobserwowano jednak wyraźnie podwyższone gęstości prądu dla próbek biotycznych w zakresie pasywnym (j_p) wskazując na podwyższoną podatność stali do korozji wywołanej aktywnością BRS. W badaniach mikroskopowych próbek po testach polaryzacyjnych potwierdzono korozyjne oddziaływanie biofilmu *D. desulfuricans*, obserwując rozwój korozji wżerowej i szczelinowej. W warunkach abiotycznych, to zwykle ferryt jest fazą bardziej podatną na korozję wżerową, zwłaszcza w środowiskach zawierających chlorki [56], a morfologia zniszczeń dotyczy równomiernego roztwarzania granic ziaren (Rys. 4a). Obecność BRS wyraźnie zmieniła charakter zniszczeń korozyjnych (Rys. 4b,c), stymulując selektywny atak bakterii na fazę austenitu.



Rys. 4. Morfologia zniszczeń korozyjnych na stali duplex 2205 po badaniach polaryzacyjnych: (a) test abiotyczny (60 dni), (b) selektywne roztwarzanie faz i mikropitting w austenicie (test biotyczny, 14 dni), (c) korozja szczelinowa (test biotyczny, 30 dni); (α - ferryt, γ - austenit).

W pracach [47(H3),54(H9)] powiązano podwyższoną podatność austenitu na atak mikrobiologiczny z kinetyką wzrostu biofilmu we wczesnych stadiach bioekspozycji. Udowodniono, że **BRS wpierw kolonizują fazy/obszary charakteryzujące się wyższą koncentracją niklu** wskazując na istotną rolę mikrostruktury stali austenityczno-ferrytycznej w zjawisku niszczenia wspomaganego BRS. Kolonizacja bakterii i akumulacja ich metabolitów przyspiesza destabilizację warstwy pasywnej w obrębie austenitu, powodując selektywne roztwarzanie tej fazy [47(H3)]. W obserwacjach mikroskopowych próbek stali duplex po obróbce cieplnej stwierdzono najintensywniejszy wzrost biofilmu na próbkach z najwyższą zawartością austenitu [54(H9)]. Dla tej samej próbki stwierdzono ponadto, że we wczesnych stadiach wzrostu biofilmu, bakterie wręcz "omijały" wydzielenia fazy sigma σ charakteryzujące się niską koncentracją niklu, a wyraźnie podwyższonym stężeniem molibdenu i chromu. Jednocześnie, wokół wydzieleni faz międzymetalicznych obserwowano grube narosty biologiczne o strukturze i barwie wskazującej na znaczną zawartość związków siarki w biofilmie. Analizy biochemiczne potwierdziły wyniki badań mikrostrukturalnych wskazując, że aktywność metaboliczna bakterii była zależna od mikrostruktury stali. Stwierdzono ponadto, że **obecność biofilmu *D. desulfuricans* obniża odporność korozyjną stali obrobionej cieplnie**, zarówno w zakresie korozji ogólnej, jak i lokalnej [54(H9)]. Bioekspozycja stali w środowisku DSM642 doprowadziła do podwyższonych wartości gęstości prądu korozji (j_{cor}) na próbkach obrobionych cieplnie, a im dłuższy był czas bioekspozycji tym wyższe wartości j_{cor} rejestrowano. Przebicie warstwy pasywnej próbek biotycznych następowało przy niższych wartościach E_b niż dla próbek abiotycznych. Co więcej, dla próbek biotycznych, zaobserwowano wzrost maksymalnej gęstości prądu na skanie powrotnym wskazując na intensywny rozwój korozji wżerowej. Badania mikroskopowe powierzchni próbek po badaniach polaryzacyjnych wyjaśniły wzmocniony wpływ bakterii na zniszczenia korozyjne powstałe na obrobionej cieplnie stali duplex 2205 (Rys. 5). Obszary struktury o wyższej zawartości Cr i Mo (ferryt) pozostały "nietknięte" nawet po długim okresie ekspozycji w środowisku *D. desulfuricans* (Rys. 5b,c). Najbardziej intensywny atak bakterii zaobserwowano dla próbek wygrzewanych w 675 °C, w których zaskakująco stwierdzono najniższy udział objętościowy wydzieleni wtórnych w mikrostrukturze stali (niewykrywalne w analizie EBSD). Mniejszy rozmiar wydzielonych faz, ale ich równomierny rozkład wzdłuż niemal wszystkich granic fazowych i ziarnowych mógł przyczynić się do silniejszego efektu galwanicznego pomiędzy bogatymi w Cr wydzieleniami faz międzymetalicznych a otaczającymi je obszaramiubożnymi w Cr, powodując bardziej intensywne uszkodzenia korozyjne.



Rys. 5. Morfologia zniszczeń korozyjnych na stali duplex 2205 ekspozowanej 60 dni w środowisku szczepu DSM642 po badaniach polaryzacyjnych: (a) stal w stanie wyjściowym (b,c) stal po obróbce cieplnej

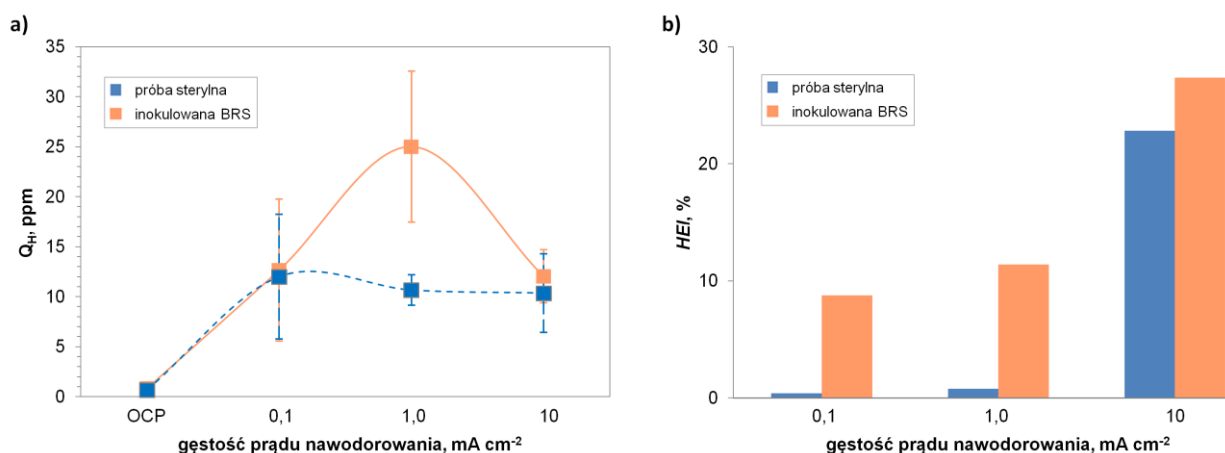
3.4. Rola *D. desulfuricans* w pękaniu wywołanym wodorem w stali duplex 2205

W pracy [55(H10)] po raz pierwszy w literaturze podjęto się kompleksowej oceny pękania wywołanego wodorem wspomaganego obecnością BRS w stali duplex 2205. Istotą problemu badawczego była ocena, czy

nawodorowanie stali duplex w obecności BRS może doprowadzić do kruchości wodorowej tej stali. Problem ten jest od dawna postrzegany jako niebezpieczny w przemyśle morskim, petrochemicznym i wydobywczym gazu ziemnego i ropy naftowej, w przypadku których obecność bakterii beztlenowych jest powszechna. Pomimo niewielkich ilości siarkowodoru wydzielanego wskutek aktywności metabolicznej BRS, znane są przypadki niespodziewanych uszkodzeń i awarii konstrukcji wykonanych ze stali o wysokiej wytrzymałości [56,57]. W literaturze światowej, brak jest jednak pełniejszych informacji dotyczących analizy tego zjawiska dla stali odpornych na korozję, a zwłaszcza gatunków wysokostopowych. W przypadku stali typu duplex, dokonano jedynie oceny wpływu BRS na odporność stali na korozję lokalną, nie uwzględniając środowisk bakterii beztlenowych jako potencjalnych źródeł wodoru. Istotne wydaje się zatem pogłębienie znajomości problematyki niszczenia wodorowego tej grupy stali o aspekty mikrobiologiczne. Głównym celem badań było zatem określenie podatności stali duplex na niszczenie wodorowe w środowisku tych mikroorganizmów, ocena stopnia pogorszenia jej właściwości mechanicznych oraz określenie roli mikrostruktury stali w mechanizmie niszczenia.

Wyniki testów mechaniczno-korozyjnych oraz badań fraktograficznych wskazały, że stal duplex 2205 może wykazywać podwyższoną podatność do pękania wywołanego wodorem w środowisku *D. desulfuricans*. Jednakże efekt ten był ściśle związany z warunkami nawodorowania stali. **Wykazano całkowitą odporność stali duplex 2205 na pękanie w warunkach potencjału obwodu otwartego (OCP)**. W badaniach statycznej próby powolnego rozciągania (SSRT), wartości wydłużenia względnego *UEL* dla próbek biotycznych były nawet wyższe w porównaniu do wyników uzyskanych dla próbek zerwanych na powietrzu (kontrolnych) wskazując jednoznacznie na brak podatności na kruchość wodorową badanej stali, nawet w obecności BRS. Wszystkie analizowane próbki, bez względu na rodzaj próby (sterylna czy inokulowana BRS) nie uległy zerwaniu w ciągu 200 godzin testu korozji naprężeniowej w warunkach odkształceń sprężystych (ang. constant load, CL), a wyniki statycznej próby rozciągania przeprowadzonych po teście CL nie wskazały na pogorszenie właściwości plastycznych badanej stali. Nie stwierdzono efektu nawodorowania stali w trakcie prób w obecności szczepu DSM642. Analizy zawartości wodoru w stali po długotrwałych ekspozycjach w środowisku *D. desulfuricans* (14-60 dni) wykazały stężenia wodoru w stali na poziomie $0,8 \pm 0,3$ ppm, co odpowiada normom stężeniu wodoru w stali duplex 2205 w stanie dostawy.

Stwierdzono jednak **wyraźny wpływ BRS na pękanie wodorowe stali duplex 2205 w warunkach polaryzacji katodowej**. Stwierdzono podwyższone stężenie wodoru w stali po nawodorowaniu w środowisku *D. desulfuricans* (Rys. 6a). Najwyraźniej ten efekt zaobserwowano dla próbek nawodorowanych przy gęstości prądu 1 mA cm^{-2} . W przypadku prób SSRT prowadzonych dla próbek wcześniej nawodorowanych w środowisku *D. desulfuricans*, spadek właściwości plastycznych był wyższy niż dla próbek sterylnych, a wartość indeksu *HEI* (wyznaczona na podstawie zmian przewężenia próbek) zwiększała się wraz ze wzrostem gęstości prądu nawodorowania (Rys. 6b). Pomimo iż wyniki ilościowej oceny powierzchni przełomów nie wykazały wyższego poziomu kruchości próbek nawodorowanych w środowisku *D. desulfuricans*, na powierzchni przełomów próbek biotycznych obserwowano większą liczbę zerw i pęknięć wtórnych oraz lokalne uszkodzenia korozyjne w obszarach brzegowych przełomów.

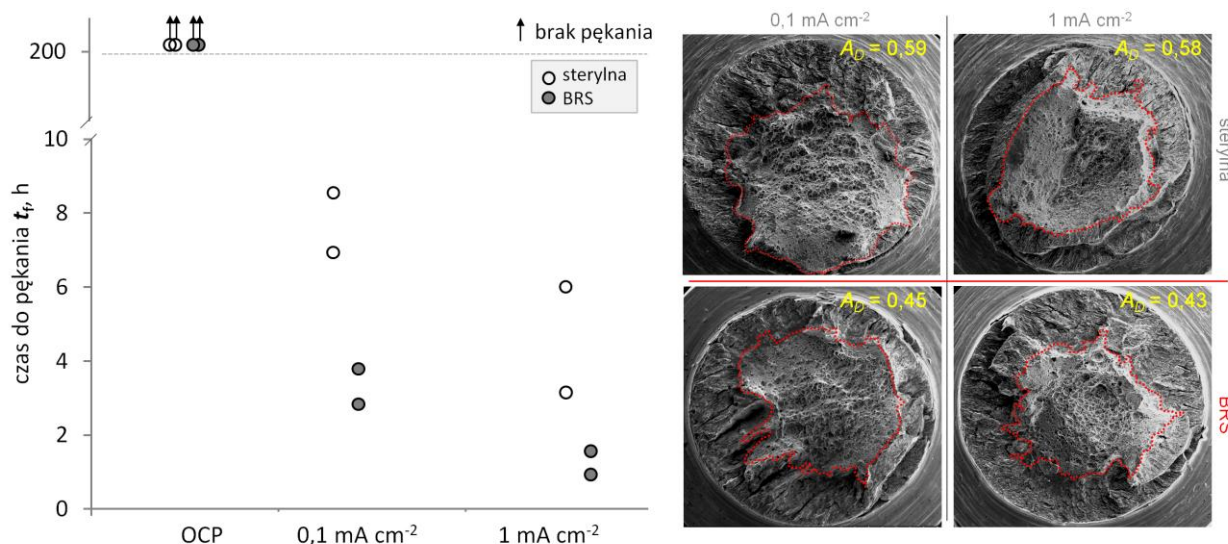


Rys. 6. Porównanie stężenia wodoru (a) w stali duplex 2205 oraz indeksu kruchości wodorowej (b) po nawodorowaniu w zależności od rodzaju próby

Długotrwałe cykle nawodorowania (przy gęstości prądu 1 mA cm^{-2}) w obecności BRS doprowadziły do poważnej degradacji właściwości plastycznych, wywołując znaczącą kruchość wodorową stali duplex 2205. Obserwowano stopniowy spadek wydłużenia (UEL) stali wraz z wydłużeniem czasu nawodorowania. Wartość UEL po 8 tygodniach nawodorowania w środowisku *D. desulfuricans* była niemal dwukrotnie niższa w porównaniu do wartości wydłużenia próbek poddanych nawodorowaniu przez okres 2 tygodnie. Analogicznie, dla tego samego wariantu czas do pęknięcia zmniejszył się o połowę. HEI ulegał stopniowemu zmniejszeniu wraz ze wzrostem czasu wstępnego nawodorowania w środowisku *D. desulfuricans*, osiągając wartość 59,2% po 8 tygodniach nawodorowania, co stanowi trzykrotnie wyższą wartość w porównaniu do HEI uzyskanego dla próbki nawodorowanej przez 2 tygodnie. Znaczną pogorszenie właściwości stali potwierdzono w badaniach powierzchni przełomów próbek. Analiza kruchych strefy pęknięcia występujących wokół krawędzi przełomów wykazała, że im dłuższy czas nawodorowania, tym większą głębokość strefy kruchości obserwowano na przełomach próbek. Ułamek powierzchniowy przełomu ciągłego osiągnął wartość 0,47 po 8 tygodniach nawodorowania i był o 18% niższy w porównaniu do próbki nawodorowanej przez 4 tygodnie. Lokalnie, w obszarach kruchych uzyskanych przełomów stwierdzono ponadto specyficzną strukturę tzw. "jodełki", której występowanie zawsze wskazuje na znaczny spadek plastyczności stali [60]. Stwierdzono również wyraźne zmiany w morfologii pęknięcia austenitu. W obszarach austenitu zaobserwowano szeregi pęknięć wtórnych. Pojawienie się kruchych obszarów w austenicie jest oczywistym dowodem na to, że wodór przedostał się drogą dyfuzji do tej fazy, obniżając zdolność stali do zatrzymywania pęknięć w fazie austenitu. Biorąc pod uwagę bardzo niski współczynnik dyfuzji wodoru w austenicie w stanie bez naprężeń, morfologia kruchego pęknięcia w austenicie wskazuje na silny wpływ warunków nawodorowania w obecności BRS na dyfuzję wodoru w strefie karbu pęknięcia.

W warunkach testu CL (Rys. 7), wszystkie polaryzowane katodowo próbki uległy zerwaniu przy krótkich czasach pęknięcia ($< 10 \text{ h}$), bez względu na rodzaj próby (sterylna czy inokulowana BRS). Zaobserwowano ponadto wyraźnie krótszy czas do pęknięcia dla próbek polaryzowanych w środowisku *D. desulfuricans* w porównaniu do analogicznie prowadzonych testów dla prób sterylnych. Im wyższa była gęstość prądu nawodorowania tym krótszy rejestrowano czas pęknięcia. Intensyfikację zjawiska kruchości wodorowej stali w obecności *D. desulfuricans* obserwowano także na przełomach próbek uzyskanych podczas testów CL. Przełomy próbek uzyskane w próbach inokulowanych BRS charakteryzował wyższy udział przełomu kruchego na powierzchniach zerwanych próbek oraz niższe wartości A_D w porównaniu do wyników przełomów dla próbek sterylnych. Przełomy próbek biotycznych posiadały ponadto większą liczbę pęknięć wtórnych w obszarach kruchego pęknięcia. Na liniach profili przełomów obserwowano ponadto schodkowe

pęknięcia rozwijające się wzdłuż granic międzyfazowych, typowe dla morfologii pęknięcia wodorowego [58,59]. Wyniki te jednoznacznie wskazały, że BRS przyspieszają proces pęknięcia naprężeniowego w warunkach stałego obciążenia. Wykazano ponadto **wyższy stopień degradacji wodorowej stali duplex 2205 w obecności obciążeń statycznych i jednoczesnej polaryzacji katodowej in situ**.



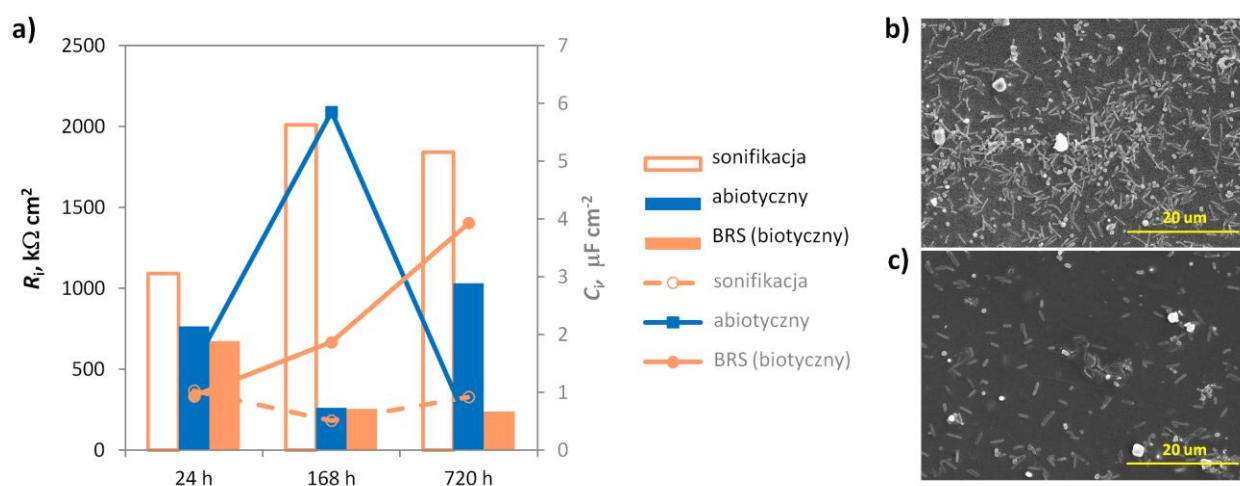
Rys. 7. Wyniki testu CL wraz z ilościową oceną ułamka powierzchniowego przetłumu ciągłego A_D

3.5. Oddziaływanie *D. desulfuricans* z implantacyjnymi stopami tytanu

W pracach [60(H6),61(H7)] po raz pierwszy zostały zaprezentowane wyniki badań nad oddziaływaniem *D. desulfuricans* i ich biofilmu na właściwości implantacyjnych stopów tytanu: NiTi oraz Ti6Al4V. Wyniki badań mikroskopowych (SEM, CLSM) oraz analizy biochemiczne wykazały, że badane stopy mogą być z łatwością kolonizowane przez BRS. W porównaniu do aerobowych szczepów bakterii utleniających siarkę (ang. sulphur-oxidizing bacteria, SOB) z gatunków *A. thiooxidans* i *A. ferrooxidans* – stwierdzono ponadto, że w początkowej fazie tworzenia biofilmu (<3h), szczep *D. desulfuricans* charakteryzowało wyższe powinowactwo i łatwość adhezji do powierzchni badanych stopów tytanu. Jednakże szczepy SOB posiadały wyższą zdolność adaptacji do zmian czynników środowiskowych w porównaniu z BRS [60(H6)]. Przy dłuższych czasach bioekspozycji (24 h), intensywniejszy wzrost biofilmu zaobserwowano dla szczepów *A. thiooxidans* i *A. ferrooxidans*. Stwierdzono **wyższą podatność stopu Ti6Al4V na biofouling** w środowisku *D. desulfuricans* w porównaniu do stopu NiTi [60(H6)]. Analogiczną zależność stwierdzono podczas testów z SOB – komórki bakterii były liczniejsze na powierzchni stopu Ti6Al4V. Przy dłuższych ekspozycjach stopu Ti6Al4V, zarówno w obecności BRS, jak i SOB, obserwowano istotne zmiany morfologii komórek bakterii, które z form krótkich pałeczek przekształciły się do postaci wręcz "gigantycznie" wydłużonych form. Wskazywało to na istotny wpływ warunków środowiskowych powstałych w obrębie struktury biofilmu wytworzonego na powierzchni stopu Ti6Al4V na aktywność metaboliczną bakterii i ich procesy adaptacyjne. Udowodniono ponadto, że **podatność do biofoulingu stopów tytanu wzrasta w warunkach środowiskowych imitujących stan zapalny** sztucznej śliny [60(H6)]. Wyraźną zdolność adaptacji do zmian pH wykazały wszystkie badane szczepy *D. desulfuricans*: szczep wzorcowy DSM642 oraz dzikie szczepy DV/A i DV/B (pobrane od pacjentów cierpiących na zaburzenia przewodu żołądkowo-jelitowego). Powierzchnie próbek eksponowane w warunkach sztucznej śliny imitującej stan zapalny charakteryzował wyższy stopień pokrycia komórkami *D. desulfuricans*. Podobnie, jak dla badań przeprowadzonych w obecności szczepu

DSM642, wykazano większość podatność do biofoulingu stopu Ti6Al4V w pożywkach ze sztuczną śliną. Obserwacje mikroskopowe znalazły odzwierciedlenie w analizach stężenia białka w pożywkach hodowlanych uzupełnianych sztuczną śliną typu I i II. Im większy był spadek stężenia białka w pożywce, tym wyższy obserwowano stopień adhezji bakterii do powierzchni stopu. Wyniki te jednoznacznie wskazują na potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego wynikające z zanieczyszczenia powierzchni implantacyjnych stopów tytanu przez BRS.

Wyniki badań przedstawione w pracy [61(H7)] wykazały, że długotrwałe ekspozycje w środowisku szczepu DV/B wpływają na właściwości elektrochemiczne stopu NiTi i że **korozja stopu NiTi może ulec przyspieszeniu w obecności BRS**. Wartości OCP dla biotycznych próbek NiTi dla wszystkich testowanych czasów bioekspozycji wykazywały bardziej ujemne wartości w porównaniu do próbek kontrolnych (abiotycznych) NiTi. Wyniki badań impedancyjnych (EIS) wykazały, że odporność korozyjna próbek NiTi pokrytych biofilmem DV/B była niższa w porównaniu do próbek abiotycznych (Rys. 8). Niższe wartości oporu warstwy zaporowej (R_p) przy jednoczesnym wzroście wartości pojemności elektrycznej warstwy zaporowej (C_p) świadczyły o pogorszeniu właściwości ochronnych warstwy pasywnej po ekspozycji w środowisku szczepu DV/B. Stwierdzono jednak, że **właściwości ochronne warstwy pasywnej na stopie NiTi mogą zostać przywrócone przez usunięcie biofilmu**. Próbki stopu poddane sonifikacji biofilmu DV/B charakteryzowały się wręcz wyższą odpornością korozyjną niż próbki abiotyczne. Dodatkowo efekt ten stał się bardziej wyraźny po dłuższych bioekspozycjach stopu w środowisku DV/B. Przywrócenie właściwości ochronnych warstwy pasywnej po procesie sonifikacji biofilmu zostało potwierdzone w badaniach XPS, które nie wykazały istotnych zmian w fizykochemii powierzchni stopu wskutek narastania biofilmu DV/B w porównaniu z abiotycznymi próbkami NiTi. Liczba sygnałów na widmie wysokiej rozdzielczości C 1s oraz ich intensywność była porównywalna dla próbek biotycznych i abiotycznych, wskazując, że nie doszło do utworzenia nieodwracalnych wiązań biofilmu DV/B ze stopem NiTi, a sam biofilm był luźno związany z jego powierzchnią. Długotrwałe ekspozycje NiTi, bez względu na rodzaj próby (abiotyczna czy biotyczna) doprowadziły do utworzenia wodorotlenków tytanu w warstwie pasywnej stopu. Zjawisko to stanowi jednak normalne konsekwencje długotrwałej ekspozycji stopów tytanu w środowiskach fizjologicznych [62], nie wpływając na obniżenie ich odporności korozyjnej.



Rys. 8. Zestawienie wyników pomiarów impedancyjnych (a) wraz z morfologią powierzchni NiTi pokrytą biofilmem powstałym po 720 h bioekspozycji w pożywce Postgate'a inokulowanej szczepem DV/B (b) oraz po sonifikacji biofilmu (c)

3.6. Podsumowanie

Przedstawiony cykl publikacji [H1–H10] stanowi kompleksową ocenę wpływu polaryzacji katodowej i/lub BRS na odporność korozyjną wysokostopowych stali i stopów, uwzględniającą zarówno aspekty niszczenia wodorowego, jak i czynniki wywołujące korozję wżerową i naprężeniową. Wyniki badań opisane w pracach tworzących jednotematyczny cykl publikacji pozwalają na następujące podsumowanie mojego osiągnięcia naukowego:

1. Wykazałam zwiększoną podatność stali duplex 2205 na kruchość wodorową w warunkach polaryzacji katodowej wskazując jednocześnie na możliwość jej zastąpienia przez stal superaustenityczną 904L, dla której udowodniłam wysoki stopień odporności na kruchość wodorową, a także dużą stabilność warstwy pasywnej i silną zdolność repasywacji w warunkach nawodorowujących.
2. Na podstawie analiz biochemicznych, pomiarów elektrochemicznych i badań strukturalnych badanych stali i stopów odpornych na korozję wskazałam na ich wysoką podatność do biofoulingu. Wykazałam ponadto, że badane materiały mogą stymulować wzrost bakterii i ich aktywność metaboliczną.
3. Udowodniłam, że wzrost biofilmu BRS prowadzi do nieodwracalnego wprowadzenia związków siarki do warstwy pasywnej oraz trwałego związania zewnątrzkomórkowych polimerów (EPS) z matrycą metaliczną wysokostopowych stali odpornych na korozję. Wskazano, że oba zjawiska sprzyjają rozwojowi korozji w badanych stalach. Wykazałam ponadto większe ryzyko degradacji mikrobiologicznej stali duplex 2205 niż stali 904L.
4. Wykazałam istotny wpływ BRS na mechanizm pękania stali duplex 2205. Wyniki badań mechaniczno-korozyjnych jednoznacznie potwierdziły podwyższone ryzyko pękania inicjowanego wodorem w środowisku BRS w warunkach polaryzacji katodowej.
5. Wykazałam, że zastosowanie metod ilościowej oceny powierzchni przełomów i ich profili pozwala na szczegółowy opis efektów pochodzenia wodorowego i mikrobiologicznego w ocenie mechanizmu pękania stali. Ocena efektów strukturalnych prowokowanych obecnością wodoru i powiązanie ich z wynikami badań elektrochemicznych i mechanicznych może dostarczyć nowych i cennych informacji, istotnych z punktu widzenia oceny mechanizmów i przyczyn degradacji wysokostopowych stali odpornych na korozję wskutek nawodorowania.
6. Stwierdziłam łatwość kolonizacji powierzchni stopów implantacyjnych przez BRS, zwłaszcza w środowiskach imitujących stan zapalny jamy ustnej. W porównaniu do badań przeprowadzonych dla stali wykazano jednak, że właściwości ochronne warstwy pasywnej na stopie NiTi mogą zostać przywrócone przez usunięcie biofilmu.

Realizacja powyższych badań była możliwa dzięki odpowiednim środkom finansowym. Zasadnicza część badań była finansowana z projektów poświęconych niszczeniu środowiskowemu stali duplex 2205: projekt Iuventus Plus nr IP2010 0258 70 w latach 2010–2011 oraz projekt Narodowego Centrum Nauki nr N N507 230040 w latach 2011–2013, w których pełniłam funkcję kierownika. Otrzymałam ponadto środki na badania w ramach funduszy badań statutowych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej. Kierowałam dwoma projektami dla "młodych naukowców" dotyczącymi oddziaływań wodorowych i mikrobiologicznych w stali 904L: nr BKM-326/RM3/2012 w latach 2012-2013 oraz nr BKM-526/RM3/2013 w latach 2013-2014 na łączną kwotę 75 930,00 PLN. Istotny wkład w dziedzinie niszczenia środowiskowego materiałów stanowi udział w licznych pracach realizowanych w okresie 12 lat mojej pracy w Katedrze Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej, dzięki którym stworzyłam solidne podstawy

w stosowaniu badań materiałowych w ocenie do oceny mechanizmów korozji różnorodnych materiałów inżynierskich, zwłaszcza w aspekcie niszczenia wodorowego i naprężeniowego pęknięcia korozyjnego. Pod opieką prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej, w latach 2002-2012 byłam wykonawcą w czterech projektach dotyczących oddziaływania wodoru w stali duplex oraz w dwufazowych stopach tytanu. Moja współpraca z zespołem prof. dr hab. inż. Beaty Cwaliny z Katedry Biotechnologii Środowiskowej Politechniki Śląskiej zaowocowała realizacją dwóch projektów Narodowego Centrum Nauki: Nr N N518 291940 w zakresie badań wpływu bakterii *D. desulfuricans* na implantacyjne stopy tytanu, w ramach którego opublikowano prace [35,60,61], a także projektu Nr N N523614839 dotyczącego mikrobiologicznej korozji betonu i kamionki, w ramach którego powstały publikacje [63-64]. Moje zainteresowania korozją mikrobiologiczną zostały wyróżnione w 2010 r. przez Europejską Federację Towarzystw Materiałoznawczych (FEMS) poprzez przyznanie nagrody **FEMS Lecturer Award for Excellence in Materials Science and Engineering** za wykład pt. "Microbial aspects in corrosion studies". W ramach tej nagrody uzyskałam możliwość rozpowszechnienia wiedzy o degradacji mikrobiologicznej w środowiskach inżynierów materiałowych poprzez wygłoszenia czterech wykładów plenarnych na konferencjach o zasięgu międzynarodowym, w tym na europejskim kongresie EUROMAT 2011 oraz w ramach międzynarodowej szkoły BIOCOR Summer School 2011 w Portsmouth (UK), organizowanej w ramach projektu "BIOCOR ITN Initial training network on biocorrosion" (7 program ramowy Wspólnoty Europejskiej w zakresie badań, rozwoju technologicznego i demonstracji; FP7-PEOPLE, 2007-2013). Badania nad zastosowaniem metalografii ilościowej w opisie mikrostruktury stali duplex zostały także docenione przez firmę Buehler, która w 2006 r. wraz z Międzynarodowym Towarzystwem Metalograficznym (International Metallographic Society) przyznała mi nagrodę 2006 Annual Buehler Technical Paper Merit Award for Excellence za najlepszą publikację roku 2006 w czasopiśmie Materials Characterization. Za pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze, w latach 2007-2018 zostałam czterokrotnie wyróżniona nagrodami zespołowymi III stopnia JM Rektora Politechniki Śląskiej.

4. Bibliografia

- [1] International measures of prevention, application and economics of corrosion technology (IMPACT), raport NACE International, 2016, Houston, Texas, USA.
- [2] T. Liengen, D. Féron, R. Basséguy, I. B. Beech, Understanding biocorrosion fundamentals and applications, European Federation of Corrosion Publications No. 66, Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [3] Microbiologically influenced corrosion of mooring systems for floating offshore installations, raport RR1094, HSE, Aberdeen, 2017
- [4] J. L. Crolet, Mechanisms of uniform corrosion under corrosion deposits, *J. Mater. Sci.* 1993, 28(10), 2589.
- [5] R. E. Tatnall, Fundamentals of bacteria induced corrosion, *Mater. Perform.* 1981, 20(9), 32.
- [6] A. F. Forte Giacobone, S. A. Rodriguez, A. L. Burkart, R. A. Pizarro, Microbiological induced corrosion of AA 6061 nuclear alloy in highly diluted media by *Bacillus cereus* RE 10, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2011, 65, 1161.
- [7] L. L. Machuca, S. I. Bailey, R. Gubner, E. L. J. Watkin, M. P. Ginige, A. H. Kaksonen, K. Heidersbach, Effect of oxygen and biofilms on crevice corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in natural seawater, *Corros. Sci.* 2013, 67, 242.
- [8] T. Wu, M. Yan, D. Zeng, J. Xu, C. Sun, C. Yu, W. Ke, Stress Corrosion Cracking of X80 steel in the presence of sulfate-reducing bacteria, *J. Mater. Sci. Technol.* 2015, 31, 413.
- [9] J. W. Sowards, C. H. D. Williamson, T. S. Weeks, J. D. McColskey, J. R. Spear, The effect of *Acetobacter sp.* and a sulfate-reducing bacterial consortium from ethanol fuel environments on fatigue crack propagation in pipeline and storage tank steels, *Corros. Sci.* 2014, 79, 128.
- [10] M. Walch M., Microbial corrosion, w: J. Lederberg (Ed.), *Encyclopaedia of Microbiology*, vol. 1, Academic Press, New York, 1992, 585.
- [11] B. Cwalina, Metale i stopy, w: praca zbiorowa pod redakcją B. Zyski i Z. Żakowskiej: *Mikrobiologia materiałów*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2005.

- [12] H. A. Videla, Microbially induced corrosion: an updated overview, *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2001, 48, 176.
- [13] B. J. Little, P. Wagner, F. Mansfeld, Microbiologically influenced corrosion. Corrosion testing made easy. Vol. 5. NACE International, Houston, Texas, 1997.
- [14] P. J. Antony, S. Chongdar, P. Kumar, R. Raman, Corrosion of 2205 duplex stainless steel in chloride medium containing sulfate-reducing bacteria, *Electrochim. Acta* 2007, 52, 3985.
- [15] P. J. Antony, K. R. Singh Raman, R. Mohanram, P. Kumar, R. Raman, Influence of thermal aging on sulphate-reducing bacteria (SRB)-influenced corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel, *Corros. Sci.* v. 50, 2008, 1858.
- [16] R. Stadler, L. Wei, W. Furbeth, M. Grooters, A. Kuklinski, Influence of bacterial exopolymers on cell adhesion of *Desulfovibrio vulgaris* on high alloyed steel: Corrosion inhibition by extracellular polymeric substances (EPS), *Mater. Corros.* 2010, 61, 12.
- [17] B. Little, R. Ray, A perspective on corrosion inhibition by biofilms, *Corrosion* 2002, 58(5), 424.
- [18] J. Benson, R. Edyvean, I. B. Beech, H. Videla, Biological influences on hydrogen effects in steel in seawater, Proceedings of Corrosion and the Environment Conference. Bath, UK, 1998, 155.
- [19] M. Biezma, The role of hydrogen in microbiologically influenced corrosion and stress corrosion cracking, *Int. J. Hydrogen Energy* 2001, 26, 515.
- [20] P. Domżalicki, E. Łunarska, J. Birn, Effect of cathodic polarization and sulphate reducing bacteria on mechanical properties of different steels in syntetic seawater, *Materials and Corrosion* v. 58, No. 6, 2007, 413-42.
- [21] A review of performance limits of stainless steels for the offshore industry, raport ES/MM/10/11, Harpur Hill, Buxton, UK, 2011.
- [22] M. Aursand, L. A. Marken, I. M. Kulbotten, NACE CORROSION'13 Florida, Orlando, 17-21 March, 2013.
- [23] Duplex Stainless Steels – Field failures and acceptance criteria data, raport DNV 2004-3471, 2005.
- [24] A. Leonard, Review of external stress corrosion cracking of 22%Cr duplex stainless steel. Phase 1 - operational data acquisition - RR 129. 2003, HSE by TWI.
- [25] BS EN ISO 15156 - 3:2003 Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials for use in H₂S containing environments in oil and gas production - Part 3: Cracking resistant CRAs (corrosion resistant alloys) and other alloys, 2003.
- [26] MR0175/ISO15156 "Petroleum and natural gas industries— Materials for use in H₂S-containing Environments in oil and gas production" NACE International/ISO 2015.
- [27] G. J. Abraham, V. Kain, G. K. Dey, MIC failure of type 316L seawater pipeline, *Mater. Perform.* 2009, 48, 64.
- [28] L. L. Machuca, Microbiologically influenced corrosion: a review focused on hydrotest fluids in subsea pipelines, Annual Conference of the Australasian Corrosion Association 2014, Sep 21 2014, Darwin, Australia.
- [29] Y. Dong, B. Jiang, D. Xu, C. Jiang C, Q. Li Q, T. Gu, Severe microbiologically influenced corrosion of S32654 super austenitic stainless steel by acid producing bacterium *Acidithiobacillus caldus* SM-1, *Bioelectrochem.* 2018, 123, 34.
- [30] H. Li, C. Yanga, E. Zhoua, C. Yang, H. Fenga, Z. Jiang, D. Xu, T. Gu, K. Yang, Microbiologically influenced corrosion behavior of S32654 super austenitic stainless steel in the presence of marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm, *J. Mater. Sci. Technol.* 2017, 33, 1596.
- [31] T. Kameda, H. Oda, K. Ohkuma, N. Sano, N. Batbayar, Y. Terashima, S. Sato, K. Terada, Microbiologically influenced corrosion of orthodontic metallic appliances, *Dental Mater. J.* 2014, 33(2), 187.
- [32] J. Mystkowska, J. A. Ferreira, K. Leszczyńska, S. Chmielewska, J. R. Dąbrowski, P. Wieciński, K. J. Kurzydłowski, Biocorrosion of 316LV steel used in oral cavity due to *Desulfotomaculum nigrificans* bacteria. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 2017, 105, 222.
- [33] P. Langendijk, J. Hagemann, J.S. van der Hoeven, Sulfate-reducing bacteria in periodontal pockets and in healthy oral sites, *J. Clin. Periodontol.* 1999, 26(9), 596.
- [34] J. Mystkowska, Biocorrosion of dental alloys due to *Desulfotomaculum nigrificans* bacteria, *Acta Bioeng. Biomech.* 2016, 18, 87.
- [35] B. Cwalina, W. Dec, W. Simka, J. Michalska, M. Jaworska-Kik, Biofilm formation on NiTi surface by different strains of sulphate reducing bacteria (*Desulfovibrio desulfuricans*), *Solid State Phenom.* 2015, 227, 302.
- [36] B. Cwalina, W. Dec, W. Simka, A. Mościcki, M. Jaworska-Kik, E. Kaczmarek, Effect of artificial and inflammatory saliva on *Desulfovibrio desulfuricans* growth and biofilm formation on NiTi alloy, *Solid State Phenom.* 2015, 227, 527.
- [37] H. A. Videla, Microbially induced corrosion: an updated overview, w: Biodeterioration and Biodegradation 8. Ed. Rossmoore H.W. Elsevier Applied Science, London, 1991, 63-88.
- [38] B. J. Little, P. Wagner, Myths related to microbially influenced corrosion, *Mater. Protect.* 1997, 6, 40.
- [39] J. Michalska, J. Łabanowski, J. Ćwiek, Hydrogen effects in duplex stainless steel welded joints – electrochemical studies, *Mater. Sci. Eng. IOP Conf. Series* 2012, 35, 012012.
- [40(H1)] J. Michalska, M. Sozańska, M. Hetmańczyk M., Application of quantitative fractography in the assessment of hydrogen damage of duplex stainless steel, *Mater. Charact.* 2009, 60, 1100.

- [41(H5)] A. Świerczyńska, J. Łabanowski, J. Michalska, D. Fydrych D., Corrosion behavior of hydrogen charged super duplex stainless steel welded joints, *Mater. Corros.* 2017, 60, 1037.
- [42] J. Michalska, The effect of hydrogen on pitting corrosion of superaustenitic and austenitic-ferritic stainless steels, *Defect Diffusion Forum* 2012, 326-328, 620.
- [43] J. Michalska, Corrosion induced by cathodic hydrogen in 2205 duplex stainless steels, *Mater. Sci. Eng. IOP Conf. Series* 2011, 22, 012006.
- [44(H2)] J. Michalska, B. Chmiela, J. Łabanowski, W. Simka, Hydrogen damage in superaustenitic 904L stainless steels, *J. Mater. Eng. Perform.* 2011, 23, 2760.
- [45] J. Michalska, J. Łabanowski, Ćwiek, Hydrogen assisted cracking of 2205 duplex stainless steel in synthetic seawater, *Mater. Sci. Eng. IOP Conf. Series* 2012, 35, 012013.
- [46(H4)] W. Dec, M. Mosiałek, R.P. Socha, M. Jaworska-Kik, W. Simka, J. Michalska, Characterization of *Desulfovibrio desulfuricans* biofilm on high-alloyed stainless steel: XPS and electrochemical studies, *Mater. Chem. Phys.* 2017, 195, 28.
- [47(H3)] W. Dec, M. Mosiałek, R.P. Socha, M. Jaworska-Kik, W. Simka, J. Michalska, The effect of sulphate-reducing bacteria biofilm on passivity and development of pitting on 2205 duplex stainless steel, *Electrochim. Acta* 2016, 212, 225.
- [48(H8)] W. Dec, M. Jaworska-Kik, W. Simka, J. Michalska, Corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel in pure cultures of sulphate reducing bacteria: SEM studies, electrochemical characterization and biochemical analyses, *Mater. Corros.* 2018, 69, 53.
- [49] L. Nan, D. Xua, T. Gub, X. Song, K. Yanga, Microbiological influenced corrosion resistance characteristics of a 304L-Cu stainless steel against *Escherichia coli*, *Mat. Sci. Eng. C* 2015, 48, 228.
- [50] L. L. Machuca, S. I. Bailey, R. Gubner, E. L. J. Watkin, M. P. Ginige, A. H. Kaksonen, K. Heidersbach, Effect of oxygen and biofilms on crevice corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in natural seawater, *Corros. Sci.* 2013, 67, 242.
- [51] L. V. R. de Messano, L. Sathler, L. Y. Reznik, R. Coutinho, The effect of biofouling on localized corrosion of the stainless steels N08904 and UNS S32760, *Int. Biodeter. Biodegr.* 2009, 63, 607.
- [52] S. J. Yuan, S. O. Pehkonen, AFM study of microbial colonization of and its deleterious effect on 304 stainless steel by *Pseudomonas NCIMB 2021* and *Desulfovibrio desulfuricans* in simulated seawater, *Corros. Sci.* 2009, 51, 1372.
- [53] Y. Yin, S. Cheng, S. Chen, J. Tian, T. Liu, X. Chang, Microbially influenced corrosion of 303 stainless steel by marine bacterium *Vibrio natriegens*: (II) Corrosion mechanism, *Mat. Sci. Eng. C* 2009, 29, 756.
- [54(H9)] J. Michalska, B. Chmiela, W. Simka, Interactions of *Desulfovibrio desulfuricans* biofilm with 2205 duplex stainless steel - the role of microstructure, *Mater. Corros.* 2018, 69, 1047.
- [55(H10)] J. Łabanowski, T. Rzychoń, W. Simka, J. Michalska, SRB-assisted hydrogen induced stress cracking of 2205 duplex stainless steels, *Mater. Corros.* 2019, DOI: 10.1002/maco. 201910802.
- [56] T. Wu, J. Xu, C. Sun, M. Yan, C. Yu, W. Ke, Microbiological corrosion of pipeline steel under yield stress in soil environment, *Corros. Sci.* 2014, 88, 291.
- [57] R. Javaherdashti, R.K. Singh Raman, C. Panter, E.V. Pereloma, Microbiologically assisted stress corrosion cracking of carbon steel in mixed and pure cultures of sulfate reducing bacteria, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2006, 58 27.
- [58] N. Michihiko, Characteristic Features of Deformation and Fracture in Hydrogen Embrittlement, w: N. Michihiko, Fundamentals of Hydrogen Embrittlement, Springer Science + Business Media, Singapore, 2016.
- [59] M. Koyama, E. Akiyama, K. Tsuzaki, D. Raabe, Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging, *Acta Mater.* 2013, 61, 4607.
- [60(H6)] B. Cwalina, W. Dec, J. Michalska, M. Jaworska-Kik, S. Student, Initial stage of the biofilm formation on the NiTi and Ti6Al4V surface by the sulphur-oxidizing bacteria and sulphate-reducing bacteria, *J. Mater. Sci.: Mater. Medic.* 2017, 28, 173.
- [61(H7)] J. Michalska, M. Sowa, R.P. Socha, W. Simka, B. Cwalina, The influence of *Desulfovibrio desulfuricans* bacteria on a Ni-Ti alloy: electrochemical behavior and surface analysis, *Electrochim. Acta* 2017, 249, 135.
- [62] R. Hang, S. Ma, V. Ji, P.K. Chu, Corrosion behavior of NiTi alloy in fetal bovine serum, *Electrochim. Acta* 2010, 55, 5551.
- [63] W. Dec, B. Cwalina, J. Michalska, A. Parzentna, Differences between *A. thiooxidans* and *A. ferrooxidans* biofilms formed on concrete and stoneware, *Solid State Phenom.* 2015, 227, 290.
- [64] W. Dec, B. Cwalina, J. Michalska, D. Merkuda, Growth of *Acidithiobacillus thiooxidans* biofilm on glass, concrete and stoneware, *Solid State Phenom.* 2015, 227, 286.