

WPŁYNEŁO

dnia 31.12.2018
PK/WST/132/17/507/2018

Prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński
Politechnika Gdańska
Katedra Inżynierii Materiałowej I Spajania

06.12.2018 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Dudka
pt. Wytwarzanie i charakterystyka porowatych powłok zawierających miedź na podłożu
tytanowym, z wykorzystaniem plazmowego utleniania elektrolitycznego**

Wstęp

Recenzja została przygotowana w związku z pismem dr hab. inż. Błażeja Pałasza, prof. PK, Dziekana Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej, z dn. 15 listopada 2018 r., powołującym mnie na recenzenta ww. rozprawy doktorskiej z upoważnienia Rady Wydziału.

Opis rozprawy

Rozprawa doktorska liczy 177 stron (bez strony tytułowej), powołuje się na ponad 200 cytowanych publikacji, ma 92 rysunki, w tym wiele zbiorczych, 46 tabel, a także skrót symboli i streszczenia w językach polskim i angielskim. Rozprawa objętością jest zbliżona do zwykle przedkładanych przez doktorantów, natomiast liczba materiałów ilustracyjnych jest ogromna, podobnie liczba publikacji w zasadzie na jeden dość specjalistyczny nurt nauki świadczy o bardzo sumiennej eksploracji obszaru badań w literaturze światowej. Układ rozprawy jest klasyczny.

Ocena merytoryczna rozprawy

Rozdział pierwszy to analiza literatury, która liczy 19 stron, nie jest jednak strukturyzowana (podzielona na podrozdziały), co nieco utrudnia zrozumienie celu analizy, problemów naukowych, badanych procesów i determinant. Analiza oparta jest na bardzo obszernym przeglądzie literatury światowej, rozdział zawiera 190 cytowań artykułów naukowych. Rozpoczyna go rys historyczny, następnie autor w dwóch akapitach omawia metody inne niż PEO stosowane do funkcjonalizacji powierzchni, choć jest to zestawienie dość krótkie i selektywne, brak choćby powłok hydroksyapatytowych. Kolejna część rozdziału to omówienie wyników badań procesu PEO prowadzonych na tytanie i jego stopach w różnych elektrolitach, przy różnych czasie, częstotliwości i napięciu jarzenia, zmierzających w szczególności do uzyskania powłok o różnej porowatości, wysokiej wytrzymałości mechanicznej, właściwej grubości, bioaktywności określanej przez zdolność wytwarzania powłok apatytowych i kompozytowych, właściwościach biologicznych. W końcowej części autor dokonał, co bardzo istotne, wnioskowania dotyczącego stanu wiedzy, wykazując, że PEO pozwala na wytworzenie powłok zawierających amorficzne tlenki tytanu cechujące się właściwościami smarnymi; domieszkowanie amorficznych tlenków tytanu związkami molibdenu, glinu lub fosforu może polepszyć właściwości smarne; wzbogacenie elektrolitu w gliniany powoduje uzyskanie powłok o wysokiej wytrzymałości mechanicznej; modyfikacja powierzchni po procesie PEO poprzez trawienie zasadowe oraz wyżarzanie pozwala na uzyskanie struktur zawierających perowskity tytanowe; odpowiedni dobór parametrów procesu PEO

pozwala na otrzymanie planowanych twardości, topografii powierzchni i składu chemicznego; powłoki uzyskiwane metodą PEO polepszają odporność korozyjną tytanu i jego stopów; powłoki wytwarzane metodą PEO cechuje budowa warstwowa; wzrost powłoki w procesie PEO jest związany z lokalnym niszczeniem już istniejących warstw, które mają w sobie zarówno fazy amorficzne, jak i krystaliczne; zmiana pH elektrolitu na zasadowy zmniejsza rozwinięcie powierzchni. Autor także stwierdza, że poza pracami Hryniewicza i Rokosza nie ma innych badań otrzymywania porowatych powłok zawierających związki miedzi, wytworzonych na podłożu tytanowym z zastosowaniem jednoetapowego procesu PEO w elektrolitach na bazie stężonego kwasu ortofosforowego, co ukazuje nowość podjętej tematyki. Przegląd jest staranny i wyczerpujący, analiza poprawna, wnioski prawidłowe i pomocne w planowaniu badań.

W **rozdziale drugim** sformułowano pytania badawcze, cele naukowe, hipotezy badawcze, scharakteryzowano obiekt badań, opisano zakres pracy. Uważam jedynie, że zakończenie dwóch ostatnich hipotez „*zwiększy się wartość stosunku atomowego Cu/P*” powinno zostać uzupełnione o wyrazy „w powłoce”. Poza tą drobną uwagą uznaję cały rozdział za stworzony zgodnie z najlepszymi wzorcami metodologii badań naukowych, czytelny i dobrze przemyślany w każdym aspekcie.

Rozdział trzeci omawia metodykę badań. Kolejno prezentowane są materiał (blacha tytanowa), stanowisko do PEO zmodernizowane w trakcie badań, składy 12 stosowanych elektrolitów, trzy wartości napięcia stałego. Scharakteryzowano stosowane metody pomiarowe takie, jak: konfokalna laserowa mikroskopia skaningowa, skaningowa mikroskopia elektronowa, dyspersja energii promieniowania rentgenowskiego, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, dyfraktometria rentgenowska, optyczna spektroskopia emisyjna w wyładowaniu jarzeniowym oraz polaryzacja potencjodynamiczna. Przedstawiono także testy statystyczne stosowane do oceny jednorodności próby, istotności wyników, interakcji między determinantami takie, jak test Shapiro-Wilka, statystyka Grubbsa, test Snedecora, test mocy, testy t Studenta i Welcha, równania regresji, test sumy rang. Także ten rozdział rozprawy zasługuje na duże uznanie ze względu na profesjonalny opis, a szczególnie za rzadko spotykany przykład zastosowań wielu metod statystycznych do analizy wyników. Zastanawiam się jedynie, co absolutnie nie jest zarzutem, dlaczego nie zastosowano badań profilograficznych oraz/lub badań mikroskopem sił atomowych do oceny chropowatości, czy mikroskopia konfokalna daje te same lub lepsze efekty?

Rozdział czwarty obejmuje analizę i dyskusję wyników, stanowiąc zarazem najważniejszy element rozprawy doktorskiej. Badania wstępne to w istocie badania przy zmiennym stężeniu soli, badania zasadnicze zaś – przy zmiennym napięciu, ale i stężeniu soli, w części różnym od tego użytego w badaniach wstępnych. Pierwszy podrozdział 4.1. pokazuje wyniki badań wstępnych, drugi 4.2. zaś – analizę wyników i ich dyskusję, co omawiam łącznie. Plan badań objął wytworzenie powłok w roztworach kwasu ortofosforowego czystego i z dodatkiem 10, 50, 150, 300, 450, 600 i 750 g/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Wykonano badania morfologii metodą SEM, badania topografii z zastosowaniem mikroskopii laserowej konfokalnej, badania EDS, badania XPS, badania XRD, badania potencjodynamiczne, badania GDOES. Najważniejsze obserwacje to stwierdzenie, że powłoka ma charakter trójwarstwowy, gdzie można wyróżnić warstwę porowatą, warstwę półporowatą oraz warstwę przejściową (łączącą powłokę z podłożem). Zwiększenie zawartości soli miedzi spowodowało szereg zmian, w tym wzrost grubości warstwy, wzrost chropowatości, zmiany rozkładu pierwiastków, zwłaszcza miedzi w powłoce. Stworzono model matematyczny wiążący chropowatość ze stężeniem soli miedzi, jak też model matematyczny wiążący zawartość soli ze

stosunkiem Ca/P. Bardzo wysoko oceniam samo opracowanie równań niezwykle ważnych dla praktyki, ale brak mi fizycznej interpretacji, jakie procesy fizykochemiczne powodują istotny wpływ zawartości soli na zmiany porowatości, zmiany stereometrii porów, pojawienie się porowatości wtórnej, czy zmiany rozkładu Ca i P w powłoce, ściśle w jej warstwie zewnętrznej.

Podrozdział 4.3. zestawia wyniki badań wykonanych metodami takimi, jak omówione uprzednio, ale dla stężeń 10, 50, 200, 350, 500, 650 g/dm³ soli miedzi oraz dla trzech wartości napięcia 450, 550 i 650 V (w badaniach wstępnych tylko dla 450 V). Wyniki zostały uzyskane metodami, jak poprzednio, a ich obróbka statystyczna pozwoliła na określenie istotności obserwowanych wpływów napięcia. Na podstawie wyników analizy stwierdzono, że wzrost napięcia procesu PEO powoduje wzrost wartości parametru Sz, opisując tę zależność równaniami wiążącymi badaną wielkość z napięciem i stężeniem soli. Następny model matematyczny posłużył opisowi wzajemnych zależności między dwiema zmiennymi procesowymi, a stosunkiem Ca/P w cienkiej warstwie zewnętrznej powłoki. Ważne jest stwierdzenie, że pierwsze z zaproponowanych równań uzyskanych dzięki metodzie XRD opisuje formowanie się fazy amorficznej i/lub fazy nanokrystalicznej zawierających związki miedzi, natomiast drugie - definiuje formowanie się fazy krystalicznej, w której znajdują się związki miedzi. Podobne zestawy równań uzyskano wykorzystując wyniki badań technikami XPS i EDS. Z kolei wyniki badań metodą GDOES okazały się przydatne w szacowaniu grubości trzech poszczególnych warstw w zależności od stężenia soli miedzi i napięcia PEO. Analizie poddano także wyniki badań potencjodynamicznych wskazując na ujemny wpływ napięcia na tworzenie warstwy pasywnej. Tu jednak, podobnie jak poprzednio, niewiele miejsca poświęcono fizykochemii procesów, których wynikiem są otrzymane równania modelowe.

Ostatni rozdział 5 to podsumowanie i wnioski. Podsumowanie trafnie i syntetycznie ukazuje otrzymane wyniki. Pierwsze trzy wnioski wskazują na pozytywną weryfikację postawionych hipotez, wnioski 4 i 5 wyrażają dwa z wielu istotnych spostrzeżeń z badań, wnioski 6-8 odnoszą się do obserwowanych korelacji.

Mam następujące uwagi merytoryczne:

A. Uwagi ogólne:

1. Proszę o wyjaśnienie sprzeczności: w części omawiającej badania wstępne autor pisze „do wytworzenia porowatej powłoki maksymalna ilość $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w 1 dm³ H_3PO_4 wynosi 750 g”, natomiast w badaniach zasadniczych „w wyniku przeprowadzonych badań SEM na wytworzonych powłokach PEO stwierdzono, że maksymalna zawartość $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w 1 dm³ H_3PO_4 wynosi 650 g”.
2. Wniosek nr 7 brzmi „Zwiększenie napięcia PEO oraz zawartości soli w elektrolicie powoduje wzrost maksymalnej wysokości chropowatości powierzchni”. Jakże może być naukowe wyjaśnienie tego faktu?
3. Wniosek nr 8 brzmi „Im niższe jest napięcie procesu PEO, tym większa jest powtarzalność elektrochemiczna wytwarzanych porowatych powłok.”. Jakże może być naukowe wyjaśnienie tego faktu?

B. Uwagi szczegółowe:

Str. 12 - jest „w wyniku którego uzyskano porowatą strukturę z nano-płatkami na powierzchni o wymiarach w zakresie od 100 do 200 nm, które po procesie wyżarzania w temperaturze 400 °C przechodziły z fazy amorficznej do krystalicznej”. Czy nanopłatki ulegały przemianie fazowej uzyskując krystaliczność? Proszę o wyjaśnienie.

Str. 13 – jest „porowato-kulistych strukturach tytanowych” oraz „titanowych struktur kulistych”; proszę o wyjaśnienie, co to jest „porowato-kulisty” oraz „struktura tytanowa” i jej kulistość, czy chodzi o próbkę?

Str. 49 i 65 – jest „powłokę, której warstwa wierzchnia składa się z tlenu, fosforu, tytanu i miedzi”; co autor ma na myśli przez warstwę wierzchnią, a co ma stanowić pozostała część powłoki? Czy chodzi o cienką warstwę zewnętrzną powłoki?

Str. 145 – jest „zachowania elektrochemicznego (powtarzalności elektrochemicznej)”; proszę o wyjaśnienie, co oznaczają oba terminy i będące synonimami, jakie jest ich pochodzenie.

Ocena formalna

Rozprawa jest skomponowana poprawnie, przejrzyste, napisana językiem naukowym. Jest bogato ilustrowana. Autor nie ustrzegł się błędów formalnych, w tym błędów literowych, interpunkcyjnych, gramatycznych czy znaczeniowych, np.:

- Str. 4, 5, 6, 31, 113: pojawia się określenie procent wagowy; poprawniej – procent masowy
- Str. 5 – jest (*Simulated Body Fluid*) - roztwór symulujący właściwości osocza krwi, tłumaczenie powinno brzmieć „symulowany płyn fizjologiczny”.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr inż. Łukasza Dudka spełnia niezbędne wymaganie stawiane rozprawie doktorskiej, gdyż opisuje samodzielne rozwiązanie problemu naukowego, jakim jest wytwarzanie powłok tlenkowych na tytanie metodą PEO z zastosowaniem elektrolitu zawierającego zmienne stężenia soli miedzi oraz dla trzech różnych wartości napięcia. Doktorant udowadnia prawdziwość trzech postawionych hipotez używając zarówno wielu metod badawczych, w tym wykonując badania w różnych ośrodkach zagranicznych, jak i stosując do oceny rzetelności wyników, ich istotności i wzajemnych korelacji szereg narzędzi statystycznych. Liczba wyników i wykonanych prób jest imponująca. Pozytywnie oceniam więc przedstawioną do recenzji rozprawę i uważam, że może ona być przedmiotem publicznej obrony.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę innowację naukową w skali światowej, jaką jest wytwarzanie powłok tlenkowych metodą PEO zawierających w swoim składzie także Cu i P oraz zaproponowanie trafnych modeli matematycznych wiążących niektóre zmienne wyjściowe i determinanty procesu, wnioskuję o wyróżnienie przedłożonej rozprawy doktorskiej.

