

WPŁYNĘŁO

dnia 12.12.2018

PL/1071/Dz/7/299/2018

dr hab. inż. Sebastian Skoczypiec, prof. PK

7 grudnia 2018 r.

Instytut Technologii Maszyn

i Automatykacji Produkcji

Politechnika Krakowska

Recenzja pracy doktorskiej pt.

**Wytwarzanie i charakterystyka porowatych powłok  
zawierających miedź na podłożu tytanowym, z wykorzystaniem  
plazmowego utleniania elektrolitycznego**

Autor pracy: mgr inż. Łukasz Dudek

Promotor: dr hab. inż. Krzysztof Rokosz, prof. PK

Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Tandecka

*Podstawą opracowania recenzji jest pismo Dziekana Wydziału Mechanicznego Politechniki  
Koszalińskiej dra hab. inż. Błażeja Bałazsa, prof. PK z dnia 15 listopada 2018 roku.*

## 1 Charakterystyka pracy

Opiniowana praca jest poświęcona zagadnieniom elektrolitycznego utleniania plazmowego (ang. *plasma electrochemical oxidaiton*, PEO). Proces PEO wykorzystuje wysokie napięcie (stałe lub impulsowe) do generowania wyładowań plazmy, co pozwala uzyskać porowate powłoki na modyfikowanej powierzchni. Plazmowe utlenianie elektrolityczne pozwala m.in. otrzymywać na powierzchniach metali i ich stopów wielofunkcyjne warstwy ochronne charakteryzujące się bardzo dużą twardością, odpornością na ścieranie, znakomitą przyczepnością do podłoża oraz wysoką odpornością na korozję. Własności otrzymywanych powłok zależą głównie od warunków napięciowo-prądowych oraz składu i temperatury elektrolitu. Efektywne zastosowanie technologii PEO związane jest z poznaniem zależności pomiędzy warunkami realizacji procesu i właściwościami otrzymywanych warstw ochronnych.

W pracy Doktorant skoncentrował się na wytwarzaniu porowatych powłok ochronnych wzbogaconych w miedź na podłożu tytanowym. Proces realizowany był z wykorzystaniem elektrolitów na bazie stężonego kwasu ortofosforowego z trójwodnym azotanem(V) miedzi(II). W szczególności zbadano wpływ napięcia międzyelektrodowego oraz stężenia trójwodnego azotanu(V) miedzi(II) na wybrane właściwości warstwy wierzchniej.

W Rozdziale 1 Doktorant przedstawił w sposób skondensowany analizę literatury dotyczącej tematu pracy, w szczególności koncentrując się na zastosowaniu procesu PEO do wytwarzania powłok na podłożach tytanowych. Zebrane i przedstawione w sposób syntetyczny informacje literaturowe doprowadziły od sformułowania wniosków dotyczących zastosowania procesu do wytwarzania powłok wzbogaconych w miedź oraz wskazały obszar dalszych prac badawczych. Była to również podstawa do poprawnego sformułowania w Rozdziale 2 pytań badawczych, celów pracy oraz weryfikowanych hipotez.

Doktorant wskazał dwa główne cele realizacji pracy, tj. **wytworzenie metodą PEO i charakterystyka porowatych powłok zawierających miedź oraz opis za pomocą funkcji regresji zależności pomiędzy czynnikami wejściowymi i wyjściowymi badanego procesu**. Jako obiekt badań obrano proces plazmowego utleniania elektrolitycznego pozwalający na otrzymywanie porowatych powłok zawierających miedź. Czynniki badane były: skład chemiczny elektrolitu oraz napięcie międzyelektrodowe a czynnikami wyjściowymi struktura geometryczna, skład chemiczny oraz odporność korozyjna powierzchni. Zakres części doświadczalnej pracy objął: budowę stanowiska badawczego, badania rozpoznawcze oraz badania zasadnicze.

Rozdział 3 poświęcony został szczegółowemu omówieniu zastosowanej przez Doktoranta metodyki badawczej tj. opisano materiał oraz sposób przygotowania próbek, omówiono budowę stanowiska badawczego, uzasadniono wybór i wskazano zakresy zmienności czynników wejściowych oraz szczegółowo omówiono zastosowane metody pomiarowe i statystyczne. Rozdział 4 to bardzo szczegółowa prezentacja, analiza i dyskusja wyników badań. Została ona podzielona na dwie części tzn. analizę i dyskusje wyników badań wstępnych oraz badań zasadniczych. Praca zakończona jest Rozdziałem 5, w którym Doktorant dokonał podsumowania przeprowadzonych prac badawczych, sformułował wnioski oraz wskazał kierunki dalszych prac.

Dodatkowo praca zawiera wykaz ważniejszych skrótów wykorzystanych w rozprawie, jednostronicowe streszczenia w języku polskim i angielskim oraz zestawienie bibliograficzne.

## 2 Ocena pracy

### 2.1 Ocena wyboru tematyki

Plazmowe utlenianie elektrolityczne jest procesem umożliwiającym m.in. wytwarzanie porowatych powłok o odpowiednim składzie chemicznym i fazowym na podłożach metalowych tj. aluminium, magnez, niob, tantal i tytanu oraz ich stopy. Prowadzenie procesu w celi elektrochemicznej wypełnionej elektrolitem na bazie kwasu fosforowego z dodatkami azotanów wybranych metali umożliwia otrzymanie powłok wzbogaconych w bakteriobójcze pierwiastki tj. miedź, cynk. Proces ten może być wykorzystany m.in. do modyfikacji powierzchni endoprotez wykonanych ze stopów tytanu. Wytworzenie na powierzchniach endoprotez porowatej powłoki o odpowiedniej strukturze i składzie pozwala na zwiększenie biokompatybilności zmniejszając tym samym prawdopodobieństwo realloplastyki. Warto zaznaczyć, że plazmowe utlenianie elektrolityczne jest procesem relatywnie tanim, co w aspekcie rosnącego zapotrzebowania na endoprotezy stawów kolanowych i biodrowych, znacznie zwiększa jego atrakcyjność. Innym obszarem zastosowania plazmowego utleniania elektrolitycznego może być wytwarzanie porowatych katalizatorów dla przemysłu samochodowego czy energetycznego. W tym aspekcie porowatość oraz skład chemiczny powierzchni mają wpływ na wydajność.

Badanie i wdrażanie innowacyjnych metod inżynierii powierzchni w obu wymienionych obszarach przekłada się na rozwój cywilizacyjny społeczeństwa, dlatego też uważam, że tematyka opiniowanej rozprawy dotyczy bardzo aktualnych problemów cywilizacyjnych oraz ma wysoki potencjał naukowy, badawczy i wdrożeniowy. Dlatego też jej wybór uważam za słuszny.

### 2.2 Ocena merytoryczna

Celem pracy było wytworzenie i charakterystyka porowatych powłok zawierających miedź, otrzymanych metodą PEO w roztworach na bazie stężonego kwasu ortofosforowego oraz azotanu miedzi oraz opracowanie zależności funkcyjnych opisujących wpływ składu elektrolitu i napięcia międzyelektrodowego na chropowatość powierzchni oraz stosunek atomowy  $Cu/P$  w uzyskanej powłoce. Badania doświadczalne przeprowadzono na stanowisku badawczym z wykorzystaniem dwóch rodzajów zasilaczy tj.: w badaniach wstępnych wykorzystano analogowy zasilacz trójfazowy z mostkiem Graetza pozwalający na przeprowadzenie prób tylko dla jednej wartości amplitudy napięcia międzyelektrodowego ( $450\text{ V}$  z tętnieniami o częstotliwości  $300\text{ Hz}$  i amplitudzie  $92\text{ V}_{p-p}$ ) natomiast w badaniach zasadniczych wykorzystano cyfrowy zasilacz prądu stałego o zakresie napięciowym od  $0$  do  $650\text{ V}$ .

Do scharakteryzowania otrzymanych powłok użyto siedmiu różnorodnych technik pozwalających na analizę jakościową i ilościową:

- właściwości geometrycznych (skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz konfokalna laserowa mikroskopia skaningowa (CLSM)),
- składu chemicznego (dyspersja energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), dyfraktometria rentgenowska (XRD), optyczna spektroskopia emisyjna w wyładowaniu jarzeniowym (GDOES)),
- właściwości elektrochemicznych (polaryzacja potencjodynamiczna (PDP)).

Badania rozpoznawcze przeprowadzono przy jednym napięciu międzyelektrodowym równym 450 V, jednakże w siedmiu elektrolitach zawierających różną ilość trójwodnego azotanu miedzi. Dodatkowo przeprowadzono próbę odniesienia w czystym kwasie ortofosforowym. Natomiast w drugim etapie badań zbadano wpływ napięcia międzyelektrodowego na właściwości otrzymanych powłok. Wszystkie próby eksperymentalne były prowadzone w tej samej objętości elektrolitu (500 mL) w czasie 3 minut, przy całkowitym zanurzeniu obrabianej próbki.

Do opracowania wyników badań wykorzystano różnorodne metody statystyczne tj. rozszerzony test Shapiro-Wilka, statystykę Grubbsa, test F Sendecora, test mocy, testy t Studenta i t Welcha oraz test sumy rang. Do wyznaczenia modeli matematycznych (funkcji obiektu badań) zastosowano analizę kowariancji, natomiast w celu wyznaczenia wymaganej liczby pomiarów posłużono się testem mocy. Poprawność wyprowadzonego modelu oraz jego istotność statystyczną wykazano za pomocą testu dopasowania.

W ocenie merytorycznej pracy na szczególne podkreślenie zasługują:

- odpowiednio dobrana metodyka oraz prawidłowo zaplanowany zakres przeprowadzonych badań,
- zastosowane siedmiu różnorodnych metod badawczych pozwalających na kompleksową charakterystykę właściwości uzyskanych powłok,
- rzetelność i staranności w opracowaniu otrzymanych wyników (uwzględniając wykorzystanie siedmiu technik badawczych przedstawiona charakterystyka powierzchni wymagała wykonania setek pomiarów przez Doktoranta),
- szczegółowe wyjaśnienie w jaki sposób czynniki wejściowe wpływają na analizowane właściwości warstwy wierzchniej,

- biegłość i swoboda Doktoranta w stosowaniu rozbudowanego aparatu statystycznego przy opracowaniu otrzymanych wyników,
- koncepcja i opracowanie addytywnych zależności regresyjnych opisujących wpływ czynników badanych (tj. napięcia międzyelektrodowego i ilości soli) na wybrane parametry chropowatości powierzchni oraz stosunek atomowy  $Cu/P$ .

W mojej ocenie do istotnych osiągnięć Doktoranta należy przede wszystkim koncepcja i wyznaczenie funkcji obiektu badań w oparciu o addytywne modele regresji. Uwzględniają one zjawiska związane z tworzeniem się porowatości pierwotnej i wtórnej oraz formowaniem się fazy amorficznej/nanokrystalicznej oraz krystalicznej na modyfikowanej powierzchni. Opracowane modele zostały zweryfikowane statystycznie, co umożliwia ich zastosowanie przy doborze parametrów procesu dla zadanej struktury i składu chemicznego powłoki.

**Uwzględniając powyższe uzasadnienie pracę pod względem merytorycznym oceniam bardzo wysoko. Rozprawa stanowi zamkniętą całość, a postawione przez Doktoranta cele badawcze zostały w pełni zrealizowane. Pragnę również podkreślić, że w realizacji pracy Autor wykazał się interdyscyplinarną wiedzą oraz umiejętnością krytycznej oceny uzyskanych wyników.**

### 2.3 Ocena strony formalnej rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa napisana została w języku polskim i wraz z wykazem ważniejszych skrótów, bibliografią oraz streszczeniami w języku polskim i angielskim obejmuje 177 stron. Autor podczas przygotowania rozprawy skorzystał ze 192 pozycji bibliograficznych a swoje rozważania udokumentował wieloma zdjęciami, tabelami oraz zależnościami. Objętość rozdziałów pracy zmienia się w szerokim zakresie, od kilku stron (np. Rozdział 2) do ponad stu (Rozdział 4). Warto podkreślić precyzyjne zdefiniowanie przez Doktoranta celów pracy (w czym niewątpliwie pomogły sformułowane pytania i hipotezy badawcze). Dobrany przez Autora materiał ilustracyjny jest bardzo obszerny i w odpowiedni sposób uzupełnia prowadzoną dyskusję wyników. Na podkreślenie zasługuje również dochowana przez Doktoranta edytorska staranność oraz poprawność językowa.

Dyskusyjne jest przedstawienie w Rozdziale 1 analizy stanu badań w formie jednolitego 20 stronicowego tekstu. Zawartość tego rozdziału jest bardzo skondensowana, merytorycznie poprawna i kończy się wnioskami uzasadniającymi podjęcie dalszych badań. W mojej ocenie podział tej treści na podrozdziały ułatwiłoby czytelnikowi podążanie za przyjętym przez Doktoranta tokiem rozumowania. Niepotrzebne jest również powiązanie numeracji rysunków,

tabel oraz wzorów z poziomem zagnieżdżenia podrozdziałów, co w niektórych przypadkach prowadzi nawet do numeracji czterocłonowej. Autor nie ustrzegł się również drobnych błędów edytorskich tj. literówki. Wskazane uchybienia w niewielkim stopniu utrudniają dokładną analizę przedstawionego materiału i nie wpływają na wartość i ocenę merytoryczną pracy.

### 3 Uwagi krytyczne

Po wnikliwym przestudiowaniu pracy należy stwierdzić, że praca jest poprawna pod względem merytorycznym i metodycznym. Praca została zorientowana poznawczo a poziomo naukowy zaprezentowanego materiału oceniam bardzo wysoko. Warto jednak podkreślić, że przedstawione przez Doktoranta rozważania koncentrują się wokół odpowiedzi na pytanie *jak?* natomiast nie podejmuje on próby udzielenia odpowiedzi na pytanie *dłaczego?*. Przeprowadzona analiza i dyskusja wyników badań wstępnych i zasadniczych obejmują przede wszystkim szczegółowy opis zmian warstwy wierzchniej wynikający ze zmiany czynników wejściowych. Cennym uzupełnieniem tej dyskusji byłaby próba wyjaśnienia mechanizmów fizycznych powodujących zaobserwowane tendencje (np. dotyczące powstawania porowatości pierwotnej i wtórnej). Chce jednak wyraźnie podkreślić, że nie było to deklarowanym celem realizowanej pracy, dlatego też uwaga powinna być traktowana jako sugestia do wykorzystania w dalszych pracach badawczych Doktoranta. Dodatkowo, niedosyt budzi:

- pominięcie w pracy opisu mechanizmów fizycznych związanych z badanym procesem (analiza literatury została ograniczona jedynie do syntetycznego omówienia publikacji związanych z tematyką pracy),
- brak wniosków utylitarnych wynikających z uzyskanych przez Doktoranta wyników,
- pominięcie aspektów związanych z przeskalowaniem procesu PEO do warunków przemysłowych (m.in. dotyczących stabilizacji właściwości elektrolitu, zastosowania do modyfikacji powierzchni krzywoliniowych, monitorowania i kontroli obróbki),
- brak informacji o aspektach środowiskowych wynikających z zastosowania procesu PEO.

## 4 Wniosek końcowy

Uwzględniając powyższe uwagi stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Łukasza Dudka pt.: *Wytwarzanie i charakterystyka porowatych powłok zawierających miedź na podłożu tytanium, z wykorzystaniem plazmowego utleniania elektrolitycznego* stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. **Praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy, jej tematyka mieści się w dyscyplinie budowa i eksploatacja maszyn i może być dopuszczona do publicznej dyskusji przed Radą Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej.**

W mojej ocenie bardzo szeroki i dobrze zaplanowany zakres badań, rzetelność i staranności w opracowaniu otrzymanych wyników oraz biegłość i swoboda w stosowaniu przez Doktoranta narzędzi statystycznych są podstawą do wyróżnienia pracy.

