

dr hab. inż. Lidia Gałda, prof. uczelni
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza
ul. Powstańców Warszawy 8
35-959 Rzeszów
tel. +48 17 8561904
e-mail: lgktmiop@prz.edu.pl

Rzeszów, 21.06.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej

pt. Wpływ wybranych warstw powierzchniowych na właściwości użytkowe stopu tytanu Ti13Nb13Zr w systemach biotribologicznych

Promotor pracy: dr hab. inż. Monika Madej, prof. uczelni

Podstawą recenzji jest pismo o numerze MAA-510/47/2023 Dyrektora Naukowego Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna Politechniki Świętokrzyskiej dr. hab. inż. Sławomira Błasiaka, prof. PŚk z dnia 16 maja 2023 roku.

1. Uzasadnienie podjętego problemu

Materiały stosowane w medycynie muszą spełniać wyjątkowo surowe wymagania i wykazywać się odpowiednimi właściwościami, biorąc pod uwagę szereg różnych kryteriów. Wśród oczekiwanych, odpowiednio wysokich parametrów jakości mieszczą się również właściwości mechaniczne i tribologiczne. Dodatkowo w przypadku implantów rygorystyczny warunek zastosowania stanowi biogodność oraz odporność bakteryjna. Spełnienie wysokich standardów stawianych biomateriałom powoduje znaczne ograniczenie typów materiałów, które potencjalnie mogłyby być stosowane w medycynie przy zapewnieniu odpowiedniego bezpieczeństwa pacjentom. Wśród obecnie wykorzystywanych biomateriałów są materiały metalowe, polimerowe, ceramiczne czy kompozytowe, ale wciąż jakość tych materiałów jest pewnego rodzaju kompromisem między tym, co jest oczekiwane a możliwe. Wśród cech, które należy doskonalić jest na pewno trwałość implantów. Szczególnie dlatego, że koniecznej implantacji poddaje się coraz więcej pacjentów i problem ten dotyczy coraz młodszych osób. Autorka pracy wyraźnie akcentuje potrzebę poprawy trwałości i niezawodności materiałów biomedycznych, argumentując szeroko i zasadnie skąd wynikają przyczyny niezadowolającego stanu rzeczy. W wyniku wnikliwej analizy literatury Autorka pracy proponuje zastosowanie wybranych technik inżynierii powierzchni w celu modyfikacji właściwości mechanicznych wybranego stopu tytanu Ti13Nb13Zr. W systemach tribologicznych istotny wpływ na trwałość układu ma warstwa wierzchnia elementów pozostających w kontakcie, więc wybór takiego kierunku działań przez mgr inż. Katarzynę Piotrowską wydaje się w pełni uzasadniony. Autorka rozprawy zdecydowała się modyfikować warstwę wierzchnią stopu tytanu metodami

próżniowymi tj. chemicznym osadzaniem z fazy gazowej wspomaganego plazmą (CVD) oraz fizycznym osadzaniem z fazy gazowej (PVD). Biorąc pod uwagę możliwość uzyskania warstwy wierzchniej, charakteryzującej się znacząco większą twardością w porównaniu do materiału podłoża (stopu tytanu), słusznie należy oczekiwać zwiększenia odporności na zużycie elementów systemu tribologicznego. Oczekiwanie zwiększenia trwałości i niezawodności węzłów ciernych modyfikowanych poprzez nanoszenie powłok jest słuszne, ale nie oczywiste. Po pierwsze, powłoki powinny odpowiednio przylegać do podłoża, aby podczas pracy systemu tribologicznego nie uległy delaminacji. Kolejnym zagrożeniem w przypadku stosowania wyjątkowo twardych materiałów czy powłok w węzłach ciernych jest fakt, że nawet przy niewielkim zużyciu takiej warstwy wierzchniej do systemu dostają się cząstki o znacznej twardości i należy ocenić czy nie wpłynie to na zwiększenie intensywności zużycia w późniejszej fazie eksploatacji.

Biorąc pod uwagę wymienione powyżej argumenty i brak kompleksowego opracowania dotyczącego opisu zjawisk zachodzących podczas pracy węzłów ciernych modyfikowanych powłokami CVD i PVD, jednocześnie ciągłe poszukiwanie biomateriałów umożliwiających większą trwałość węzłów ciernych, należy uznać, że podjęcie przez Autorkę tematu rozprawy doktorskiej jest w pełni uzasadnione. Temat jest trafny pod względem naukowym, ponieważ wciąż nie wyjaśniono w pełni oddziaływania technologicznej warstwy wierzchniej – wybranych powłok na stan i określone właściwości warstwy eksploatacyjnej. Biorąc pod uwagę utylitarny charakter badań, należy zauważyć, że uzyskane rezultaty mogą być wykorzystane w celu doskonalenia właściwości użytkowych obecnie znanych biomateriałów i zwiększyć ich trwałość i niezawodność.

2. Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji praca obejmuje 151 stron, w tym stronę tytułową, 2 strony spisu treści, 1 stronę z wykazem skrótów i oznaczeń, 130 stron zajmujących zasadniczą część pracy, 11 stron spisu literatury (164 pozycje – artykuły naukowe i monografie, 8 pozycji – normy i patenty, 6 pozycji – strony internetowe), a na końcu streszczenie w języku polskim i angielskim. Rozprawa doktorska składa się z 9 głównych rozdziałów pogrupowanych w czterech wyodrębnionych częściach pracy. Kolejność części, rozdziałów i podrozdziałów oraz podział treści tworzą spójny i logiczny układ pracy. Praca napisana jest w klasycznym układzie, gdzie można wyróżnić część teoretyczną dotyczącą przeglądu literatury i część doświadczalną.

We **Wstępie** Autorka argumentuje zasadność podjęcia tematyki pracy i przedstawia w sposób syntetyczny zagadnienia omawiane następnie w rozprawie doktorskiej. W tej części jasno przedstawiono problem związany z trwałością biomateriałów stosowanych obecnie w implantologii i nakreślono założenia dotyczące rozwiązania problemu z niezawodnością systemów biotribologicznych poprzez nanoszenie powłok osadzanych technikami próżniowymi na powierzchni stopu tytanu Ti13Nb13Zr.

W części dotyczącej **Przeglądu literatury** Autorka wyodrębniła pięć rozdziałów, w których dokonała szczegółowej analizy literatury. Wśród omówionych tematów znajdują się m.in. charakterystyka i zastosowanie biomateriałów, systemy tribologiczne występujące w medycynie i stomatologii, rola warstwy wierzchniej w biotribologii i charakterystyka powłok przeciwzużyciowych. Autorka powołuje się na szereg publikacji, w tym wiele anglojęzycznych, ale również przepisów i aktualnych statystyk. Na uwagę zasługuje fakt, że

dokonany przegląd literatury to w istocie krytyczna analiza obecnego stanu rzeczy, który Autorka prowadzi skrupulatnie, wykazując się bardzo szeroką wiedzą z zakresu tematyki pracy. Przegląd literatury kończy się Podsumowaniem, w którym Autorka przedstawiła logiczne wnioski i wytypowała luki badawcze w analizowanym obszarze, co stanowiło podstawę do sformułowania tezy, celu i zakresu badań własnych.

Na początku wyodrębnionej **części doświadczalnej** pracy mgr inż. Katarzyna Piotrowska sformułowała następującą **tezę** pracy: „*Modyfikacja warstwy wierzchniej stopów tytanu metodami próżniowymi – chemicznym osadzaniem fazy gazowej wspomaganego plazmą (CVD) oraz fizycznym osadzaniem fazy gazowej (PVD) wpłynie na poprawę wybranych właściwości użytkowych m.in.: odporności na zużycie przez tarcie, twardości, chropowatości powierzchni, a w efekcie na zmniejszenie intensywności zużywania w badanych układach biotribologicznych*”. Zdefiniowano **cel naukowy** dotyczący określenia wpływu zastosowanych powłok na bazie węgla i tytanu na wybrane właściwości mechaniczne i użytkowe. Przedstawiono również **cel użytkowy** pracy, związany przede wszystkim z możliwością zastosowania proponowanej modyfikacji warstwy wierzchniej na elementy w systemach biotribologicznych. Wyodrębniono i zaprezentowano schematycznie zadania do wykonania w ramach realizowanej pracy.

W następnym rozdziale pt. **Materiały** Autorka przedstawiła wybrane charakterystyki materiałów stosowanych w badaniach, tj. stopu tytanu Ti13Nb13Zr oraz powłok nanoszonych na stop tytanu. Badaniom poddano warstwę wierzchnią po modyfikacji poprzez naniesienie powłoki diamentopodobnej (DLC) typu a-C:H techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmą PACVD oraz powłok z węgloazotku tytanu TiCN i azotku tytanu modyfikowanej srebrem TiN:Ag, uzyskanych metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD przy wykorzystaniu technologii parowania łukowego. Nie podano informacji, gdzie zrealizowano procesy nanoszenia powłok na stop tytanu.

Następnie Autorka przedstawia **Aparaturę i metodykę badań**. Z zaprezentowanego opisu wydaje się, że mgr inż. Katarzyna Piotrowska bardzo dobrze orientuje się w zróżnicowanych metodach badań i z łatwością, jasno i czytelnie przedstawia najważniejsze informacje dotyczące procedur badawczych. Mgr inż. Katarzyna Piotrowska stosuje szeroką gamę badań i są to:

- badania morfologii powierzchni i analiza składu chemicznego z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom XL ze spektrometrem energodispersyjnym EDS oraz elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL 7100F z emisją polową,
- badania grubości powłok z wykorzystaniem stanowiska Kulotester CAT³ i mikroskopu optycznego,
- badania struktury geometrycznej powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu Leica DCM8, pracującego w trybach konfokalnym i interferometrycznym, a do analizy wyników zastosowano oprogramowanie komputerowe LeicaMap,
- badania zwilżalności i napięcia powierzchniowego z wykorzystaniem tensjometru Attension Theta,
- badania właściwości mechanicznych jak m.in. nanotwardość i przyczepność powłok z wykorzystaniem platformy badawczej Step 6,

- badania tribologiczne z wykorzystaniem tribometru TRB³ z węzłem tarcia kula-tarcza w warunkach tarcia suchego oraz ze smarowaniem roztworami symulującymi płyny ustrojowe i przy zróżnicowanej temperaturze stosowanego płynu,
- obserwacje mikroskopowe śladów tarcia po testach tribologicznych z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej i skaningowej.

Opanowanie wielu metod badań z wykorzystaniem zróżnicowanych urządzeń pomiarowych o skomplikowanej i złożonej budowie oraz biegłe poruszanie się w technikach pomiarowych, badawczych i analizie mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej jest wyróżniające.

Kolejny rozdział pracy zawiera **Wyniki badań i dyskusję** i stanowi najważniejszą część badań własnych mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej. Autorka dokonała oceny morfologii powierzchni i analizy składu chemicznego stopu tytanu Ti13Nb13Zr oraz powłok nanoszonych na stop tytanu, wykorzystując technikę mikroskopii elektronowej. W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono znaczące różnice w budowie badanych materiałów, tj. stop tytanu charakteryzował się strukturą z iglastymi wydzieleniami, powłoka diamentopodobna posiadała dosyć jednorodną strukturę, natomiast obrazy mikrostruktury powłok węglazotku tytanu i azotku tytanu z domieszką srebra były jakościowo podobne, charakteryzujące się losowo rozmieszczonymi kragłymi wgłębieniami o zróżnicowanych wymiarach. W wybranych punktach powierzchni przeprowadzono ocenę składu chemicznego, potwierdzając zasadnicze różnice w składzie pierwiastkowym oraz zawartości pierwiastków w porównywanych biomateriałach. Autorka słusznie konkluduje analizę wyników badań morfologii powierzchni, zwracając uwagę na konieczność uzupełnienia badań mikrostruktury o strukturę geometryczną powierzchni, którą prezentuje w kolejnych podrozdziałach. Z punktu widzenia zastosowań tribologicznych wytypowanych materiałów konieczna jest kompleksowa analiza i ocena powierzchni, więc ograniczanie się do wybranych badań powierzchni byłoby niewystarczające.

Do oceny grubości powłok Autorka zastosowała dwie metody badań, tj. metodę szlifowania sferycznego i obserwacje mikroskopowe przekrojów poprzecznych. Zastosowanie kulotestera pozwala na stosunkowo szybkie oszacowanie grubości powłok bez konieczności przygotowywania zglądów, natomiast określenie grubości powłok z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej umożliwiło uzyskanie dokładniejszych wyników. W obu przypadkach Autorka zastosowała analizę statystyczną wyników badań oraz porównała średnie wartości i wykazała znaczącą różnicę w przypadku powłoki azotku tytanu domieszkowanej srebrem, wyjaśniając przyczyny niedoskonałości metody szlifowania sferycznego w przypadku tej powłoki. Swego rodzaju potwierdzeniem przewagi metody określania grubości powłoki za pomocą obserwacji mikroskopowej zglądu jest wykonana analiza liniowa składu chemicznego powłoki.

Autorka sporo uwagi poświęciła analizie struktury geometrycznej powierzchni, porównując parametry amplitudowe, ale również parametry otrzymane w oparciu o krzywą udziału materiałowego, co pozwoliło wstępnie prognozować właściwości tribologiczne badanej powierzchni, ale także wyjaśnić przyczyny określonego zużycia danej powierzchni. Wnioski z analizy struktury geometrycznej powierzchni pozostają w zgodzie i są spójne z obserwacjami mikroskopowymi morfologii powierzchni. Badania struktury geometrycznej powierzchni stanowią istotne uzupełnienie analizy powierzchni technologicznej warstwy wierzchniej.

Ponieważ materiały stosowane w systemach biotribologicznych pracują w środowisku płynów ustrojowych, istotnym czynnikiem jest zwilżalność i napięcie powierzchniowe. Mgr inż. Katarzyna Piotrowska zrealizowała badania z wykorzystaniem standardowo stosowanych płynów (woda destylowana i diiodometan) oraz płynów symulujących płyny ustrojowe (roztwór Ringera, roztwory sztucznej śliny o różnych pH), wskazując powłokę o właściwościach hydrofobowych – TiN:Ag, hydrofilowych – a-C:H oraz identyfikując te właściwości z chropowatością powierzchni.

W kontekście zużycia systemów biotribologicznych ogromne znaczenie ma twardość materiałów stosowanych na elementy par ciernych. W związku z nanoszeniem powłok o grubości kilku mikrometrów Autorka pracy zaplanowała i zrealizowała badania nanotwardości czterech analizowanych materiałów z wykorzystaniem wielofunkcyjnego urządzenia Step 6, pozwalającego na określenie dodatkowych parametrów charakteryzujących materiał, tj. moduł Younga czy wartość pracy w zakresie odkształceń plastycznych i sprężystych, które determinują określone właściwości użytkowe w układach tribologicznych.

Naniesione powłoki charakteryzowały się wielokrotnie większą twardością w porównaniu do materiału podłoża, co daje szansę na znaczące zmniejszenie zużycia powierzchni podczas tarcia, natomiast warunkiem koniecznym jest odpowiednia przyczepność powłoki do podłoża, na którym została osadzona. Mgr inż. Katarzyna Piotrowska zrealizowała badania przyczepności powłok z wykorzystaniem metody tzw. *scratch test* w odniesieniu do badanych powłok i dodatkowo zarysowanie wykonano na stopie tytanu Ti13Nb13Zr. Badanie umożliwiło określenie zmian współczynnika tarcia i sygnału emisji akustycznej. W oparciu o zarejestrowane parametry i obserwacje mikroskopowe Autorka określiła wartości sił krytycznych, kiedy dochodzi do pęknięcia warstwy (powłoki) pod naciskiem wgłębnika. Powłoka diamentopodobna uległa pękaniu, ale podczas testu warstwa nie uległa zerwaniu, powłoka z węgloazotku tytanu przy obciążeniu wgłębnika siłą około 15 N uległa delaminacji, natomiast powłoka z azotku tytanu domieszkowana srebrem uległa pewnym odkształceniom, ale nie zaobserwowano wyraźnej delaminacji. Jako badania uzupełniające Autorka zastosowała badania struktury geometrycznej powierzchni rys i w wyniku porównania powierzchni przekroju wzdłużnego rysy i jej objętości w odniesieniu do poszczególnych powierzchni otrzymano najmniejsze wartości badanych parametrów dla powłoki na bazie tytanu z domieszką srebra, co w pewnym stopniu koreluje z wynikami badań metodą zarysowania.

Najistotniejsze z punktu widzenia odgraniczenia zużycia i zwiększenia niezawodności węzłów ciernych z analizowanymi powłokami są badania tribologiczne. Autorka pracy przeprowadziła testy tribologiczne węzłów ślizgowych typu kula-tarcza w styku skoncentrowanym w warunkach tarcia technicznie suchego oraz ze smarowaniem roztworów symulujących płyny ustrojowe. Jako przeciwpróbkę zastosowano kulkę z Al_2O_3 obciążoną stosunkowo niedużą siłą równą 1 N. Dobór takiego materiału (Al_2O_3) na materiał przeciwpróbki w efekcie zmienia układ systemu tribologicznego z tzw. miękki-twardy w przypadku węzła z tarczą niemodyfikowaną (Ti13Nb13Zr) na twardy-twardy dla tarcz modyfikowanych i jednocześnie w niektórych zastosowaniach odzwierciedla stan rzeczywisty. Tu mam pytanie czym Autorka kierowała się dobierając materiał Al_2O_3 na przeciwpróbkę i obciążenie siłą 1 N. W wyniku przeprowadzonych badań określono opory ruchu i zużycie liniowe w zróżnicowanych warunkach pracy. Analizując wyniki badań, gdzie najmniejszy współczynnik tarcia otrzymano przy zastosowaniu powłoki diamentopodobnej a największy przy stopie tytanu lub przy zastosowaniu powłoki azotku tytanu modyfikowanego srebrem,

można wywnioskować, że największe znaczenie w ograniczaniu oporów ruchu ma skład materiałowy warstwy wierzchniej, natomiast widać mniejsze znaczenie struktury geometrycznej i morfologii powierzchni. W przypadku zużycia liniowego dodatkowo istotne znaczenie miała również twardość materiałów. Wnioski te potwierdzają przedstawione wyniki badań śladów zużycia z wykorzystaniem elektronowej mikroskopii skaningowej i konfokalnej.

W kolejnej części pracy **Podsumowanie i wnioski** Autorka syntetycznie podsumowała wyniki badań i przedstawiła wnioski końcowe.

Ostania część pracy mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej zawiera **Kierunki dalszych badań**, będących naturalną konsekwencją zrealizowanych zadań i wykonanych analiz w prezentowanej rozprawie doktorskiej.

W dalszej części pracy zawarto spis **Literatury**, gdzie Autorka przedstawiła 164 źródła literatury, 8 norm i patentów oraz 6 stron internetowych w kolejności pojawiania się w treści rozprawy doktorskiej. Wśród wymienionych pozycji znajdują się przede wszystkim książki renomowanych wydawnictw oraz recenzowane artykuły, a spora część artykułów jest w języku angielskim. Wymienione publikacje są aktualne oraz związane z tematyką pracy. Wśród publikacji jest również 6 artykułów, których współautorem jest Autorka ocenianej rozprawy doktorskiej.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Przestawiona do oceny praca doktorska stanowi bardzo interesujące opracowanie dotyczące doskonalenia właściwości użytkowych biomateriałów poprzez nanoszenie odpowiednich powłok. Tematyka pracy jest ważna i aktualna, biorąc pod uwagę dynamiczny wzrost zapotrzebowania na nowe biomateriały i oczekiwanie społeczne na znacząco wyższą jakość materiałów stosowanych w implantologii. Praca mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej wychodzi naprzeciw tym oczekiwaniom, bowiem wyniki uzyskane i zaprezentowane w pracy poszerzają zakres wiedzy z obszaru analizy zjawisk występujących podczas tarcia stopu tytanu Ti13Nb13Zr modyfikowanego poprzez nanoszenie powłok.

Treść rozprawy jest zgodna z tematem pracy. Autorka wykazała się szeroką wiedzą teoretyczną z zakresu tematyki pracy z umiejętnością wieloaspektowego analizowania treści zawartych w źródłach literaturowych i krytycznego podejścia do przedstawianych treści, co świadczy o osiągnięciu pewnej dojrzałości w rozwoju naukowym mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej.

Zarówno cel naukowy, jak i użyteczny zostały osiągnięte. Sformułowana przez Autorkę wstępna teza pracy została udowodniona. Wszystkie wyznaczone zadania zostały zrealizowane.

Mocną stroną pracy jest zastosowanie wielu technik pomiarowych; część badań to badania komplementarne i wiele wnoszące do prawidłowej oceny i wnioskowania. Szeroka wiedza Autorki pracy w zakresie wielu różnych metod i technik pomiarowych, przy tym wysoka świadomość szczegółów różniących owe metody, plus umiejętność opracowania trafnej metodyki badań i sprawna analiza oraz interpretacja wyników sprawia, że rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej stanowi nie tylko zbiór nowych informacji nt. przedmiotu pracy, ale wyróżnia się pod względem metodologii stosowanych badań.

Praca mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej napisana jest bardzo starannie i poprawnym językiem. Występują jedynie drobne usterki edytorskie tzw. literówki, np. pitting (zamiast *i* jest

e), $S_a = 0,08 \mu\text{m}$ (w jednym miejscu pracy jest 800 nm), ale nie mają one wpływu na wartość merytoryczną pracy.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej stwierdzam, że praca spełnia wymóg oryginalnego rozwiązania zagadnienia naukowego, a Autorka pracy wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną z zakresu dyscypliny naukowej inżynieria mechaniczna oraz umiejętnościami samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Przedstawiony w rozprawie doktorskiej materiał badawczy, stanowiący oryginalny dorobek mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej, ma walory poznawcze, metodologiczne i użytkowe.

4. Wniosek końcowy

W oparciu o przeprowadzoną ocenę stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej pt. **Wpływ wybranych warstw powierzchniowych na właściwości użytkowe stopu tytanu Ti13Nb13Zr w systemach biotribologicznych** spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym i może być dopuszczona do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Naukowej Inżynieria Mechaniczna Politechniki Świętokrzyskiej. Równocześnie, biorąc pod uwagę walory naukowe, metodologiczne i użytkowe a także wkład pracy wnioskuję do Komisji Doktorskiej o wyróżnienie pracy Pani mgr inż. Katarzyny Piotrowskiej.

Ludwik Gajdo

