

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Katarzyny Piotrowskiej  
pt. *Wpływ wybranych warstw powierzchniowych na właściwości użytkowe stopu tytanu  
Ti13Nb13Zr w systemach biotribologicznych.*

Promotor: dr hab. inż. Monika Madej, prof. PŚk

Recenzja została opracowana na prośbę dr hab. inż. Sławomira Błasiaka, prof. PŚk, Dyrektora Naukowego Rady Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna Politechniki Świętokrzyskiej (nr pisma MAA-510/46/2023 z dnia 16.05.2023)

### 1. TYTUŁ PRACY

Tytuł rozprawy „*Wpływ wybranych warstw powierzchniowych na właściwości użytkowe stopu tytanu Ti13Nb13Zr w systemach biotribologicznych*” wg recenzenta poprawnie określa zagadnienia opisane w pracy. Przedstawione w pracy badania, wyniki jak i przegląd literatury odnoszą się bezpośrednio do tematu pracy, chociaż część badań nie dotyczy bezpośrednio systemów biotribologicznych.

### 2. OCENA PODJĘTEGO TEMATU

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pt. „*Wpływ wybranych warstw powierzchniowych na właściwości użytkowe stopu tytanu Ti13Nb13Zr w systemach biotribologicznych*” podejmuje ważne zagadnienia związane z zapotrzebowaniem na nowe biomateriały stosowane w implantologii. Materiały wprowadzane do organizmu muszą spełniać szereg wymagań, takich jak odpowiednie właściwości mechaniczne, tribologiczne, wysoka biogodność oraz odporność na bakterie i grzyby. Wśród różnych rodzajów biomateriałów, stopy tytanu są jednymi z najczęściej stosowanych, a badanie ich właściwości tribologicznych stanowi wyzwanie. Przedstawione w recenzowanej rozprawie badania nad własnościami wybranych warstw powierzchniowych tych materiałów bezpośrednio wpisują się w te wyzwania. Rozprawa mgr. inż. jest związana bezpośrednio z tą tematyką i wnosi wkład w zakresie badań eksploatacyjnych stopu Ti13Nb13Zr.

### 3. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA PRACY

Praca przedstawiona do recenzji została wydana w formie książkowej. Praca liczy łącznie 151 stron i obejmuje: stronę tytułową, dwie puste strony, dedykację (1 strona), spis treści (2 strony), wykaz skrótów i oznaczeń (1 strona), wstęp (2 strony), cztery części podzielone na dziewięć rozdziałów i podrozdziałów (129 stron) oraz bibliografię (11 stron). Na końcu pracy znajdują się jednostronicowe streszczenia po polsku i angielsku.

#### 4. CEL I TEZA PRACY

Głównym celem pracy doktorskiej pt. „*Wpływ wybranych warstw powierzchniowych na właściwości użytkowe stopu tytanu Ti13Nb13Zr w systemach biotribologicznych*”, przedłożonej do recenzji, było zbadanie jak modyfikacja powierzchni trącej poprzez nanoszenie na nią różnego rodzaju powłok wpływa na cechy mające wpływ na szeroko pojęte właściwości tribologiczne. Celem naukowym pracy było określenie wpływu zastosowanych powłok na bazie węgla i tytanu na mikrostrukturę, strukturę geometryczną powierzchni, zwilżalność oraz właściwości mechaniczne i tribologiczne stopu Ti13Nb13Zr. Celu użytkowy został rozszerzony o określenie wpływu modyfikacji na trwałość eksploatacyjną oraz możliwości jego zastosowania na pary trące w systemach biotribologicznych.

Teza zdefiniowana przez Autorkę została sformułowana następująco: „*Modyfikacja warstwy wierzchniej stopów tytanu metodami próżniowymi – chemicznym osadzaniem z fazy gazowej wspomaganego plazmą (CVD) oraz fizycznym osadzaniem z 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. Oczekiwany efekt będzie wzrost niezawodności materiałów stosowanych na implanty i wyroby medyczne oraz wydłużenie czasu ich trwałości eksploatacyjnej.*”

#### 5. ZAKRES PRACY

Praca podzielona jest na cztery zasadnicze części zawierające: *Przegląd literatury, Część doświadczalną, Podsumowanie i wnioski oraz Kierunki dalszych badań*. Wspomniane części pracy poprzedzone są *Wstępem*, który zawiera najważniejsze informacje dotyczące tematyki dysertacji, przyjętego podejścia do zdefiniowania oraz rozwiązania problemu naukowego. *Wstęp* zawiera również zwięzłą charakterystykę poszczególnych rozdziałów.

Trzon pracy stanowią części zatytułowane: *Przegląd literatury* oraz *Część doświadczalna*. Część opisująca przegląd literatury została podzielona na 5 rozdziałów.

Rozdział pierwszy *Biomateriały* opisuje rozwój biomateriałów oraz przedstawia ich kluczowe właściwości oraz zastosowania w różnych obszarach. Autorka opisuje najważniejsze charakterystyki biomateriałów metalicznych, ale w szczególności skupia się na stopach tytanu, które znajdują zastosowanie w medycynie i stomatologii.

Przegląd literatury związany z *Biotribologią w medycynie i stomatologii* został zawarty w rozdziale drugim. Zawiera on podstawowe informacje o układzie ruchu, węzłach biotribologicznych. Podobnie jak w poprzednim rozdziale opisywane zagadnienie podzielne są na obszary ortopedii i stomatologii. Autorka rozszerzyła również opisywane zagadnienia o dostępne w literaturze wyniki badań zużywania narzędzi chirurgicznych oraz stosowanych na nie stopów biomateriałów.

Rozdział trzeci skupia się na przedstawieniu dostępnych wyników badań dotyczących *Roli warstwy wierzchniej w biotribologii*. Rozdział ten jest bardzo istotny z punktu widzenia tematyki recenzowanej rozprawy. Zawiera najważniejsze informacje na temat funkcji oraz zmian w czasie eksploatacji tribologicznych warstw wierzchnich. Niemniej jednak zawiera informacje podstawowe, jest dosyć krótki i pozostawia niedosyt.

Pewnym uzupełnieniem rozdziału trzeciego jest rozdział czwarty charakteryzujący *Systemy biotribologiczne z przeciwzuzyciowymi powłokami*. Zawiera on opis technologii wytwarzania powłok PVD i CVD ora powłok nakładanych na stopy tytanu.

Rozdział piąty zawiera podsumowanie przeglądu literatury, które zawiera najważniejsze wnioskami wynikające z analizy zebranych informacji.

Kolejne 4 rozdziały zawarto w części *doświadczalnej*. Część ta zawiera dwa krótkie rozdziały opisujące *Tezę, cel i zakres badań własnych* i *Materiały oraz dwa najważniejsze, „symetryczne” rozdziały* zawierające opis metodyki badań oraz wyniki wraz z dyskusją.

Teza, cele naukowy i użytkowy oraz zadania badawcze opisane w rozdziale szóstym są przedstawione w sposób czytelny i zwięzły. W mojej opinii zawarty w tym rozdziale plan badań przedstawiony w postaci schematu (rys. 6.1) jest bardzo przydatny i ułatwia szybkie zrozumienie zamysłu doktorantki w zakresie osiągnięcia postawionych celów.

Rozdział siódmy zawiera podstawowe informacje na temat badanego stopu Ti13Nb13Zr oraz zastosowanych powłok, które były przedmiotem badań. W rozdziale tym jednak, nie można odnaleźć wszystkich informacji opisujących przedmiot badań.

Jak już wspomniano rozdziały ósmy – *Aparatura i metodyka badań* oraz dziewiąty – *Wyniki badań i dyskusja* stanowią duet, w którym najpierw opisywane są metody szczegóły danej techniki badawczej, a później przedstawiane są wyniki wraz z dyskusją. Rozdziały te stanowią trzon badań przeprowadzonych przez doktorantkę. Zawierają wszystkie niezbędne elementy do prawidłowego, zgodnego z warsztatem naukowca opisu przeprowadzonych badań. Skonstruowany w ten sposób podział części doświadczalnej ułatwia poruszanie się po pracy i znalezienie niezbędnych informacji.

Trzecią częścią pracy są *Podsumowanie i wnioski*. W tej części pracy można znaleźć esencję przeprowadzonych wyników oraz ich znaczenie dla udowodnienia postawionej tezy. Przedstawione wnioski końcowe są prawidłowe i odnoszą się do poszczególnych testów lub powłok. Różnorodność przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników utrudnia jednak wygenerowanie prostego przekazu co do wpływu warstw powierzchniowych na własności użytkowe stopu tytanu Ti13Nb13Zr w systemach biotribologicznych.

Merytoryczną część pracy kończy miniaturowa część nazwana *Kierunki dalszych badań*. Opisane w niej zamierzenia Autorki w zakresie dalszych badań wydają się sensowne i dobrze przemyślane.

Spis *literatury* zawarty w rozdziale dwunastym obejmuje łącznie 247 pozycji, zarówno książek i artykułów naukowych, jak i źródeł internetowych, na które Doktorantka powołuje się w treści rozprawy doktorskiej, przeprowadzając przegląd literatury oraz dyskusję wyników badań własnych.

Poza opisanymi częściami i rozdziałami praca zawiera jeszcze obszerny spis *Literatury* z podziałem na źródła tradycyjne, internetowe, normy i patenty. Dołączone do pracy jest również streszczenie w języku polskim i angielskim oraz spis skrótów i oznaczeń.

## 6. UKŁAD I REDAKCJA PRACY

Treść rozprawy doktorskiej została przygotowana w sposób charakterystyczny dla tego typu pracy kwalifikowanej, obejmując: wstęp wraz z określeniem celu i zakresu badań, przegląd literatury w zakresie podjętej tematyki, metodologię badawczą, wyniki badań wraz z dyskusją oraz wnioski.

Pewnym mankamentem w mojej opinii jest umiejscowienie postawionej tezy i najważniejszych celów naukowych pracy w części *doświadczalnej* (II). Autorka zdecydowała się dla utrzymania czytelności pracy na utworzenie części zawierającej podsumowanie i wnioski (III) oraz części IV dotyczącej kierunków dalszych badań (całość tej części to 1/3 strony), natomiast bardzo istotną część pracy (teza, cele i zakres) nie zostały należycie wyeksponowane.

Na pozytywną ocenę zasługuje natomiast rozdział podsumowujący przeprowadzone studia literaturowe. Podsumowanie takie stanowi jednocześnie wytyczne do zdefiniowania tezy, celów oraz określenia programu i metodyki badań, zaprezentowane w kolejnych rozdziałach rozprawy doktorskiej.

Mimo tego opracowanie redakcyjne rozprawy doktorskiej oceniam pozytywnie. Trudno doszukać się błędów edytorskich, jednak zobowiązany jestem do wskazania pewnych zauważonych mankamentów, na które należy zwrócić większą uwagę w przyszłych opracowaniach Autorki. Zostały one zebrane w *Uwagach szczegółowych* (rozdział ósmy) niniejszej recenzji.

## 7. OCENA I UWAGI MERYTORYCZNE

Po przeczytaniu recenzowanej rozprawy doktorskiej sformułowane zostały najważniejsze kwestie dotyczące zagadnień merytorycznych. Mają one charakter uwag ogólnych jak również zapytań wymagających odpowiedzi. Zostały one przedstawione poniżej.

Zawarty w pracy przegląd literatury jest swoistego rodzaju zbiorem podstawowej wiedzy z zakresu biomateriałów, biotribologii i powłok przeciwzużyciowych. Jego charakter ma raczej formę podręcznika niż analizy aktualnego stanu wiedzy dotyczącego modyfikacji stopu Ti13Nb13Zr poprzez nanoszenie powłok. W mojej opinii w przeglądzie literatury poza podstawowymi danymi dotyczącymi zagadnień związanych z tematyką pracy powinna znaleźć się również analiza najnowszych badań w tematyce podjętego tematu. Odniesienie się do wyników opisanych w najnowszych publikacjach i związanych z zakresem pracy, jeżeli nie w przeglądzie literatury powinny znaleźć się w dyskusji nad uzyskanymi wynikami.

W pracy znajduje się bardzo duża ilość zdjęć aparatury badawczej, które nie wnoszą niczego do wartości naukowej pracy. Np. rys. 8.1, rys. 8.2, rys. 8.4, rys. 8.5, rys.8.8, rys. 8.12. Fotografie te nie ukazują istotnych, z punktu widzenia przeprowadzonych badań, informacji.

Zamieszczanie najważniejszych dla pracy informacji tj. tezy i celu naukowego zostało umieszczone jako rozdział w części II – badania własne. W mojej opinii bardziej czytelne byłoby umiejscowienie tak istotnych danych w osobnej części jak zrobiono to z wnioskami i jednoakapitowym (1/3 strony) opisem dalszych badań.

Przedstawiana teza brzmiąca: „Modyfikacja warstwy wierzchniej stopów tytanu metodami próżniowymi – chemicznym osadzaniem z fazy gazowej wspomaganego plazmą (CVD) oraz fizycznym osadzaniem z 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. Oczekiwanym efektem będzie wzrost niezawodności materiałów stosowanych na implanty i wyroby medyczne oraz wydłużenie czasu ich trwałości eksploatacyjnej.”, jest w mojej opinii skonstruowana bardzo rozlegle i dotyczy funkcjonalności badanych modyfikacji a mniej naukowej analizy. W pracy poddano ośmiu różnym badaniom trzy bardzo różne powłoki – DLC, TiCN i TiN:Ag. Konsolidacja uzyskanych wyników i ich spójna interpretacja jest zadaniem bardzo trudnym i w zamyśle ma udowodnić jedną tezę. Tak sformułowana teza w mojej opinii miała za zadanie zamknąć w jednym stwierdzeniu ogrom uzyskanych danych. Bardziej szczegółowa teza i skupienie się np. na jednym typie powłoki byłoby wystraszające i bardziej wyraziste dla rozprawy doktorskiej.

W pracy występuje niedosyt w opisie parametrów technologicznych wytwarzanych powłok. Krótką część opisu technologii rekompensuje za to rozbudowana część dotycząca badań. Jeżeli są znane, to proszę o podanie w odpowiedzi na niniejszą recenzję informacji dotyczącej każdej z powłok, tj. temperatury osadzania, ciśnienia w komorze, czasu osadzania i mocy źródła plazmy, odległości między materiałem źródłowym a powierzchnią podłoża itp.

Na jakiej podstawie zostały dobrane parametry podczas: badań zwilżalności oraz napięcia powierzchniowego, badań grubości powłok metodą szlifu sferycznego, adhezji oraz badań tribologicznych? Jak wiadomo parametry badań mają wpływ na uzyskane wyniki. Czy parametry te miały odpowiadać jakimś parametrom występującym w węzłach biotribologicznych czy zostały wyznaczone zgodnie z jakąś konkretną normą.

Badania tribologiczne wykonano na testerze typu ball-on-disc podczas współpracy badanych powłok z kulką ceramiczną. Dlaczego przyjęto taki rodzaj testu do badań tribologicznych? Jaki system biotribologiczny odzwierciedla ten test? Chodzi o kształt stykających się powierzchni, materiał kuli i charakter ruchu.

Przedstawione wyniki grubości powłok, badane dwoma różnymi metodami, są dosyć rozbieżne. Największe różnice wystąpiły dla powłoki TiN:Ag, gdzie różnica wyniosła aż 1,36  $\mu\text{m}$ . Autorka stwierdza: „*Pomiary grubości powłok wykonane na zglądach z przekrojów poprzecznych należy uznać za bardziej dokładne. Metoda określania grubości metodą szlifu sferycznego jest obciążona dużym błędem wynikającym z rozdzielczości mikroskopu oraz techniki wykonania szlifu prostopadłego*”. Jaki był zatem cel przyjęcia do planu badań metody szlifu sferycznego do oceny grubości powłoki?

W pracy znajduje się zbiór obrazów przedstawiających rozkład pierwiastków na badanych powierzchniach (s.77-79). Jakiego jest naukowego wniosku z uzyskanych obrazów w kontekście postawionej tezy i celu badań? Szczególnie w przypadku czystego stopu Ti13Nb13Zr, bez naniesionej powłoki. Ze względu na duże powinowactwo tytanu i jego stopów do tlenu na rys. 9.1b powinien być uwzględniony tlen.

Dlaczego w badaniach symulujących stan zapalny zastosowano podwyższoną do 40 °C temperaturę i sztuczną ślinę o obniżonym pH 4,9 (s.72)? Jaki system biotribologiczny symuluje takie zestawienie? Dużo lepszym medium symulującym stan zapalny tkanek jest kwaśny mleczan sodu<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Brończyk, A., Kowalewski, P., & Samoraj, M. (2019). Tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V and AISI 316L in simulated normal and inflammatory conditions. *Wear*, 434, 202966.

## 8. UWAGI SZCZEGÓŁOWE

Należy stwierdzić, że strona edytorska pracy jest na wysokim poziomie. Poniżej zebrano nieliczne przykładowe mankamenty odnalezione w treści recenzowanej rozprawy doktorskiej.

- W języku polskim poprawnym terminem opisującym interakcję fizyczną między ciałami jest słowo „styk”. W pracy nadmiernie wykorzystane jest zapożyczone słowo „kontakt”.
- Symbole wielkości fizycznych powinny być pisane kursywą.
- Tytuł rozdziału czwartego brzmi – „Systemy biotribologiczne z przeciwzuzyciowymi powłokami” powinno raczej być „Systemy biotribologiczne z powłokami przeciwzuzyciowymi”.
- Na rys. 1.9 i 1.10 podano źródło danych w opisie pod rysunkiem. Konsekwentniej byłoby umieszczać źródła w jednolity sposób.
- Rys. 8.13 jest niezgodny z opisem. Nie ma styku między próbką a przeciwpróbką, a tym bardziej tarcia.

## 9. WNIOSEK KOŃCOWY

Recenzowana **rozprawa doktorska pt. *Wpływ wybranych warstw powierzchniowych na właściwości użytkowe stopu tytanu Ti13Nb13Zr w systemach biotribologicznych, jest aktualnym i interesującym opracowaniem Doktorantki*** dotyczącym oceny własności tribologicznych nowoczesnego biomateriału, poddanego modyfikacji poprzez naniesienie różnego rodzaju powłok na jego powierzchni użytkowej. Materiał badawczy zawarty w pracy jest oryginalnym dorobkiem Doktorantki, zarówno poznawczym jak i użytkowym, **który wpisuje się w zakres dyscypliny inżynieria mechaniczna.**

Przedstawione w pracy informacje, badania i analizy w zakresie podejmowanej tematyki wskazują, że **mgr inż. Katarzyna Piotrowska orientuje się w literaturze przedmiotu oraz posiada wiedzę w tym obszarze.** Zakres badań jest uzasadniony z naukowego punktu widzenia, jednak jego zróżnicowanie utrudnia wyrazistą interpretację i odniesienie się do postawionej tezy. Niemniej jednak uzyskane wyniki stanowią wartość dodaną szczególnie dla rozwijającej się dynamicznie implantologii, a z nią biotribologii. Stanowią również przyczynek do ich kontynuowania i rozszerzania w przyszłości.

Wiele z przedstawionych w niniejszej recenzji uwag merytorycznych ma charakter dyskusyjny i nie wpływają na ocenę merytorycznego poziomu rozprawy doktorskiej. Należy je traktować jako zalecenia przy opracowywaniu przyszłych prac naukowych.

Na podstawie przedstawionej recenzji **stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Katarzyny Piotrowskiej pt. *Wpływ wybranych warstw powierzchniowych na właściwości użytkowe stopu tytanu Ti13Nb13Zr w systemach biotribologicznych* spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i proponuję Radzie Dyscypliny Naukowej Inżynieria Mechaniczna Politechniki Świętokrzyskiej dopuszczenie mgr. inż. Katarzyny Piotrowskiej do publicznej obrony, a po jej pozytywnym przebiegu o nadanie stopnia doktora nauk technicznych w dyscyplinie Inżynieria Mechaniczna.**