

dr hab. Małgorzata Karolus, prof. UŚ

Chorzów, 4.04.2023

Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów
tel.: (+48) 32 3497 530
e-mail: malgorzata.karolus@us.edu.pl

Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Oktawiana Bialasa, pt.

“The influence of hybrid processes of surface microalloying on the structure and properties of surface layers of Ti and Ti alloy-based biomedical materials”

przygotowanej pod kierunkiem naukowym

Pana dr. hab. inż. Marcina Adamiaka, prof. Politechniki Śląskiej

Podstawą formalną wykonania recenzji było pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej, Pani prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej z dnia 24.01.2023 r. Przewód doktorski Pana mgr. inż. Oktawiana Bialasa jest realizowany w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa, w trybie tzw. “nowej” ustawy z dnia 20.07.2018 r.

Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach

Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Oktawiana Bialasa, pt.

“The influence of hybrid processes of surface microalloying on the structure and properties of surface layers of Ti and Ti alloy-based biomedical materials”

Charakterystyka ogólna pracy

Praca doktorska Pana mgr. inż. Oktawiana Bialasa, pt. *“The influence of hybrid processes of surface microalloying on the structure and properties of surface layers of Ti and Ti alloy-based biomedical materials”* została przygotowana pod kierunkiem naukowym Pana dr. hab. inż. Marcina Adamiaka, prof. Politechniki Śląskiej.

Tematyka związana z poszukiwaniem nowych materiałów mogących znaleźć zastosowanie w nowoczesnej implantologii od lat leży w kręgu zainteresowań naukowców i lekarzy. Jednym z popularniejszych materiałów wykorzystywanych w tym zakresie jest tytan i jego stopy. Oprócz niewątpliwych zalet takich materiałów, jakimi są wysoka biogodność, zdolność do samopasywacji znacznie podnosząca ich odporność korozyjną, wysoka wytrzymałość i stosunkowo niski moduł Younga, są również ich wady czyli m.in. różnice własności mechanicznych potencjalnego implantu w porównaniu do własności kości ludzkiej. Taka niezgodność może w konsekwencji prowadzić do osteolizy, uszkodzenia tkanek żywych, złamań i pęknięć kości, czy też uszkodzenia samego implantu. W tym kontekście problematyka poszukiwania nowych stopów czy też modyfikacji powierzchni znanych stopów jest zdecydowanie porządana i wpisuje się w najnowsze trendy inżynierii materiałowej.

Tematyka pracy, najogólniej rzecz biorąc, dotyczy analizy wpływu stopowania laserowego powierzchni tytanu i jego stopów, pokrytych mikrometryczną warstwą złota, na ich strukturę i właściwości oraz możliwości wytworzenia wieloskładnikowych warstw wierzchnich zawierających fazę Ti_3Au , co potencjalnie powinno poprawić ich właściwości użytkowe. Materiałem badań był tytan (Ti) i jego stop $Ti_{13}Zr_{13}Nb$, na których osadzano elektrochemicznie warstwę złota (Au), która została

następnie poddana mikrostopowaniu laserowym, tak by ostatecznie uzyskać oczekiwaną wielowarstwową powierzchnię wzbogaconą złotem. Na rys. 1 (*Diagram uzasadnienia celów oraz możliwości uzasadniających podjęcie badań w ramach realizowanej pracy*, str. 8) i rys. 11 (*Justification of reaserch diagram*, str. 43) Autor zaprezentował najważniejsze wady, zalety stosowania złota, tytanu i jego stopów oraz potencjalne poszerzenie możliwości użytkowych stopów wynikające z modyfikacji powierzchni za pomocą stopowania laserowego. Szczegółowy plan badań Doktorant przedstawił na klarownym i przejrzystym schemacie na rys. 2 (*Schemat prowadzenia eksperymentu*, str. 9) i na rys. 12 (*Reaserch plan*, str. 46).

W celu realizacji założeń pracy, po pierwsze zoptymalizowano warunki elektrochemicznego osadzania złota na tytanie i jego stopach oraz określono wpływ mikrostopowania laserowego na procesy zachodzące w obrębie warstwy wierzchniej, co pozwoliło na określenie warunków stopowania koniecznych do wytworzenia warstwy o oczekiwanym składzie fazowym. Należy tutaj zwrócić uwagę, że procesy optymalizacji warunków osadzania i modyfikowania warstw zawsze są procesami bardzo żmudnymi i czasochłonnymi. W recenzowanej pracy widać, że Doktorant rzetelnie potraktował tą część badań, szczegółowo dokumentując wyniki optymalizacji prowadzące do otrzymania jednolitej i przylegającej powłoki wzbogaconej w złoto, jednorodnej pod względem składu chemicznego i fazowego.

Kolejnym etapem prac była analiza otrzymanych stopów pod względem składu chemicznego, mikrostruktury i wybranych właściwości użytkowych. W dalszej części pracy Doktorant przeprowadził pełną charakterystykę otrzymanych materiałów wykorzystując takie techniki pomiarowe jak: mikroskopia świetlna, mikroskopia sił atomowych, skaningowa mikroskopia elektronowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa, dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych, dyfrakcja rentgenowska, kontaktowe metody pomiaru chropowatości, pomiar zwilżalności, badania korozyjne, w tym spektroskopia elektroimpedancyjna, a także badania tribologiczne, badania nanotwardości oraz badania cytotoxyczności. W celu określenia modelu oddziaływania wiązki lasera z wytworzoną warstwą wierzchnią, badania eksperymentalne dodatkowo były uzupełnione symulacją numeryczną.

Finalnie w pracy wykazano, że zaproponowana technologia otrzymywania wielowarstwowych układów, w istocie pozwoliła na otrzymanie materiału o wysokiej biokompatybilności, odporności na korozję i o lepszych właściwościach tribologicznych, tj. wykazano iż obecność fazy Ti_3Au na powierzchni analizowanych stopów poprawiła ich właściwości użytkowe. Co za tym idzie, można oczekiwać, iż wyniki pracy potencjalnie przyczynią się do opracowania nowych materiałów do zastosowań biomedycznych. Biorąc to pod uwagę, należy stwierdzić, że praca wpisuje się w aktualne trendy inżynierii materiałowej i wychodzi naprzeciw zapotrzebowaniu na nowe materiały.

Charakterystyka formalna pracy

Recenzowana praca napisana jest w języku angielskim i liczy 141 stron. Układ pracy jest typowy dla tego typu opracowań, tj. składa się z części literaturowej (rozdziały 1 i 2, str. 18 – 41) prowadzącej do określenia celu pracy (rozdział 3, str. 42) oraz części badawczej podzielonej na część opisującą zastosowane metody pomiarowe i badawcze (rozdział 4, str. 45 – 65) i część, w której zaprezentowano wyniki badań wraz z ich dyskusją (rozdział 5, str. 66 -126). Pracę kończy rozdział z wnioskami (rozdział 6, str. 127 – 128) oraz zestawienie wykorzystanej literatury (rozdział 8, str. 129 – 141) obejmującej 127 pozycje, na które składają się głównie artykuły naukowe z wiodących czasopism o zasięgu międzynarodowych (112) oraz książki i podręczniki (8), normy (1) i adresy stron internetowych (6). Autor powołuje się m. in. na 7 prac, w których jest współautorem. Integralną częścią pracy są streszczenie napisane w języku angielskim (str. 5) i polskim (str. 6) oraz Streszczenie poszerzone (str. 7 - 17) napisane w języku polskim, obejmujące krótkie wprowadzenie do tematu pracy, wybrane wyniki badań oraz najważniejsze wnioski wynikające z pracy. Autor zamieścił również w swojej dysertacji zestawienie stosowanych skrótów (str. 2). W pracy zamieszczono 82 rysunki, 19 tabel i odwołano się do 8 wzorów. Praca napisana jest pod względem edytorskim starannie i przejrzysto.

Uwagi ogólne

W pracy doktorskiej przedstawiono bardzo bogatą dokumentację wykonanych pomiarów i obliczeń. Autor dysertacji zaplanował szeroki zakres badań i analiz, co zaprezentował w kolejnych rozdziałach. I tak, w rozdziale 4.2 zaprezentowano wszystkie techniki badawcze i analityczne wykorzystane w pracy (wskazano aż 14 metod pomiarowych i numerycznych) oraz przedstawiono pełną charakterystykę podłoży i wytworzonych powłok (rozdział 5) obejmującą analizę fazową, strukturalną, wyniki badań korozyjnych i tribologicznych, etc. Przedstawiono również aspekt dotyczący biokompatybilności badanych stopów i osadzonych warstw oraz ich cytotoksyczność.

W pracy natomiast generalnie nie ma konsekwentnie prowadzonej analizy niepewności pomiarowych i związanego z tym odpowiedniego zapisu wartości liczbowych wyznaczanych parametrów (zarówno w tabelach, jak i na wykresach).

Dobrym uzupełnieniem dysertacji mogłyby też być zestawienia: *Spis ilustracji* oraz *Spis tabel*, które zwykle są pomocne przy analizowaniu wyników prezentowanych w tego typu opracowaniach. W szczególności w recenzowanej pracy, ze względu na mnogość stosowanych metod pomiarowych, dodanie takich zestawień byłoby uzasadnione.

Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań, przedstawione na stronach 127 i 128 w postaci 10 punktów, przypominają raczej krótkie podsumowanie wyników poszczególnych etapów

analiz. Brakuje tutaj konstruktywnej syntezy otrzymanych wyników prowadzącej do określenia kilku najważniejszych wniosków wynikających z pracy.

Uwagi szczegółowe

Poza komentarzami o charakterze ogólnym, można wskazać w pracy bardziej szczegółowe uwagi, z których poniżej podaję kilka przykładowych:

- Str. 55, rys. 17 - W podpisie pod rysunkiem przedstawiającym symulację ilustrującą obliczoną numerycznie wielkość średniej prędkości w domenie obliczeniowej potraktowanej laserem o parametrach: $P = 100 \text{ W}$ i $V_s = 1,0 \text{ mm/s}$, jest umieszczony komentarz a nie tytuł rysunku. Dodatkowo sam rysunek jest mało czytelny,
- Str. 84/85, rys. 37 – podpis pod rysunkiem “przeszedł” na następną stronę,
- Str. 99, tabela 9 – brakuje jednostek w jakich wyrażono parametry komórek elementarnych zidentyfikowanych faz,
- Str. 100, rys. 58 i 59 – niewidoczne są skale i jednostki na wykresach z AFM,
- Str. 121, odesłanie do błędnego numeru rysunku (*The loss of adhesion between the layer and the substrate can be seen and surviving coating remnants in the wear groove are also visible, which is consistent with the coefficient of friction (COF) results shown in Figure 69*),
- Str. 125, rys. 81 przedstawiający sygnał fluorescencji jąder komórkowych, znakowanych barwnikiem DAPI otrzymany za pomocą mikroskopu konfokalnego jest kompletnie nieczytelny.

Powyższe uwagi szczegółowe mają charakter formalny i zasadniczo nie wymagają odpowiedzi. Natomiast po lekturze dysertacji nasuwają się pytania, zagadnienia do szerszej dyskusji.

1. W rozdziale 5.5 pt. “Skaningowa mikroskopia elektronowa na przekrojach poprzecznych” dyskutowany jest wpływ parametrów obróbki laserowej na jakość otrzymanych warstw i zarazem analizowana jest mikrostruktura tychże warstw. Jednak na rysunkach przedstawiających obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego przekroju poprzecznego próbek po elektrochemicznym osadzeniu złota (rys. 26) oraz po obróbce laserowej na powierzchni Ti (rys. 27) i $\text{Ti}_{13}\text{Zr}_{13}\text{Nb}$ (rys. 28) brakuje opisów skorelowanych z przedstawionym w tekście komentarzem. Przykładowo, na stronie 77, w odniesieniu do rys. 27, Autor pisze, że dla określonych warunków: $P = 100 \text{ W}$ i prędkości skanowania $V = 1 \text{ mm/s}$ oraz 1.5 mm/s uzyskano najbardziej jednorodne powłoki oraz, że na przekroju poprzecznym można wyróżnić kilka wyraźnych stref, wskazujących na powstanie określonych faz (*In the case of variants with a power of $P = 100 \text{ W}$ and a scan speed of $V = 1 \text{ mm/s}$ and $V = 1.5 \text{ mm/s}$, the*

most uniform coatings were obtained. In addition, several distinct zones can be distinguished on the cross-section, indicating the formation of specific phases.) Uzasadnionym więc było by zastosowanie opisów i komentarzy bezpośrednio na wspomnianych rysunkach (jaka warstwa, jaka grubość, etc.). Nie tylko znacznie ułatwiłoby to czytelnikowi lekturę pracy, ale również dałoby kompletny obraz wyników przeprowadzonej analizy. Dalsza charakterystyka otrzymanych warstw (skład chemiczny) jest przeprowadzona w kolejnym rozdziale 5.6, gdzie przy wykorzystaniu techniki EDS analizowane są poszczególne obszary na przekrojach poprzecznych badanych stopów. Jednakże jest to tylko częściowe uzupełnienie charakterystyki warstw. **Jak zatem można graficznie przedstawić charakterystykę mikrostrukturalną badanych stopów z osadzonymi powłokami (grubość i skład powłok) ?**

2. W rozdziale 5.7 przedstawiona została rentgenowska analiza fazowa badanych stopów, zarówno w geometrii Bragga-Brentano w celu charakterystyki podłoża, jak i w geometrii stałego kąta padania wiązki rentgenowskiej (Grazing Incident X-ray Diffraction, GIXD; na marginesie: w pracy Autor używa niekompletnej nazwy techniki pomiarowej: Grazing Incident Diffraction, GID) w celu charakterystyki osadzonych powłok. Jednakże ani w rozdziale 4.2.6 (str. 60), gdzie scharakteryzowano rentgenowską technikę pomiarową (*X-Ray Diffraction Analysis*), ani w rozdziale 5.7 (str. 83) gdzie zamieszczono wyniki pomiarów i ich analizę, nie podano zastosowanego kąta padania promieniowania rentgenowskiego. Od parametrów pomiarowych, tj. od kąta padania promieniowania rentgenowskiego, długości fali stosowanego promieniowania, współczynników absorpcji składników badanych materiałów zależy głębokość wnikania promieniowania. Tak więc dobierając odpowiedni kąt padania promieniowania można tak zaplanować eksperyment, by badać ściśle określone obszary i warstwy materiału, co w kontekście niniejszej pracy wydaje się być istotnym elementem. **Proszę więc o komentarz do tej części badań i odpowiedź jakie kąty padania dla poszczególnych stopów były stosowane w technice GIXD i jakie w związku z tym głębokości materiału były eksplorowane?**

3. Dodatkowo, obrazy dyfrakcyjne badanych stopów przedstawione na rysunkach 37 – 40 (str. 84 – 87) są słabej jakości. Przykładowo, w geometrii Bragga-Brentano, ilość zliczeń dla najsilniejszych linii dyfrakcyjnych na dyfraktogramach otrzymanych dla próbek TiAu: 1 mm/s i 1.5 mm/s kształtuje się na poziomie 1.5 tysiąca impulsów. Przy planowaniu eksperymentu, zwykle tak dobiera się parametry pomiarowe by ilość impulsów osiągała co najmniej 10 tys zliczeń. Zwiększenie statystyki pomiarowej pozwala na bardziej jednoznaczną analizę obrazów dyfrakcyjnych. W przypadku geometrii SKP, ze względu na niewielką objętość badanej warstwy czy powłoki, ten reżim pomiarowy już nie zawsze jest spełniany. Ponadto, graficzne przedstawienie wyników analizy fazowej jest mało czytelne, a w przypadku stopów Ti₁₃Zr₁₃NbAu: 2 mm/s i 3 mm/s – budzi wątpliwości. **Czy istotnie faza ZrAu (Zirconium Gold) jest obecna w badanym materiale?**

Pragnę zauważyć, że poddając pod dyskusję pewne elementy recenzowanej pracy nie jest moją intencją negowanie prezentowanych w niej wyników i wniosków, tylko zwrócenie uwagi na wciąż nam towarzyszącą potrzebę poszukiwania odpowiedzi na nurtujące nas pytania, poszukiwanie nowych rozwiązań i interpretacji, bądź konieczność stosowania alternatywnych metod badawczych.

Przedstawione uwagi krytyczne mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na ogólną pozytywną ocenę merytoryczną pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Oktawiana Bialasa. Ilość cennych informacji i rzetelnie opisanych wyników własnych potwierdzają, że Autor dogłębnie przestudiował literaturę, wykazał się umiejętnością prawidłowego zaprojektowania i wykonania eksperymentów badawczych oraz interpretacji uzyskanych wyników i wyciągnięcia właściwych wniosków.

Wniosek końcowy

Po wnikliwej lekturze pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Oktawiana Bialasa, powołując się na stosowne zapisy w Ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (z dnia 20 lipca 2018 r.) należy stwierdzić, że:

- recenzowana rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa;
- rozprawa doktorska, jej układ i zawartość merytoryczna wskazują na to, iż Doktorant posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej;
- wyniki prezentowane w recenzowanej rozprawie doktorskiej stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim było postawione w tezie pracy zagadnienie dotyczące możliwości wytworzenia wieloskładnikowej warstwy wierzchniej na tytanie i jego stopach wzbogaconej złotem, poprzez zastosowanie hybrydowych procesów osadzania elektrochemicznego i mikrostopowania laserowego.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana praca doktorska, zatytułowana *"The influence of hybrid processes of surface microalloying on the structure and properties of surface layers of Ti and Ti alloy-based biomedical materials"*, spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. z 2020 roku poz. 85, z późn. zm.) i wnioskuję o jej przyjęcie oraz o dopuszczenie Pana mgr. inż. Oktawiana Bialasa do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej.



Małgorzata Karolus