

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jagody Barczyk
pt.: „Multifunkcjonalne powłoki ceramiczne wytworzone na β -stopie tytanu do
zastosowań medycznych otrzymywane metodą PS-PVD ”**

Podstawą formalną niniejszej recenzji jest uchwała Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego z dnia 07.06.2022.

Charakterystyka rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska, pod wyżej wymienionym tytułem, ma charakter merytorycznie lokujący ją w zakresie zagadnień typowych dla obszaru naukowego inżynierii materiałowej. Promotorem rozprawy jest dr hab. Grzegorz Dercz prof. UŚ, a promotorem pomocniczym dr hab. inż. Alicja Kazek-Kęsik. Rozprawa została sporządzona w języku polskim i ma charakter monografii.

Z merytorycznego punktu widzenia oceniana dysertacja dotyczy wymienionych zagadnień:

- badań strukturalnych powłok na bazie tlenku cyrkonu modyfikowanego tlenkiem itru wytworzonych metodą PS-PVD na stopie Ti-15Mo,
- charakterystyki wybranych właściwości mechanicznych tych powłok;
- oceny ich odporności korozyjnej;
- badań związanych z oceną biogodności powłok;
- charakterystyki biopolimerowej warstwy funkcjonalnej.

W części dysertacji obejmującej tzw. przegląd literaturowy Doktorantka dokonała krótkiej charakterystyki biomateriałów jako takich, wymieniając podstawowe właściwości istotne z punktu widzenia aplikacji jako implanty, poświęcając również nieco miejsca opisowi osteointegracji. W kolejnych podrozdziałach przedstawiony został opis stopów tytanu obejmujący zagadnienia związane z kwestią biomateriałów, ze szczególnym uwzględnieniem stopów z grupy tytan-molibden. Kolejny podrozdział dotyczy przeglądu różnych technologii modyfikacji powierzchni biomateriałów pozwalających na wytwarzanie warstw na bazie tlenku cyrkonu modyfikowanego tlenkiem itru. Doktorantka omówiła technologie EB-PVD, APS oraz metody zol-żel i MAO. Zapomniała jedna, że dwie pierwsze z nich są wybitnie dedykowane powłokom stosowanym w turbinach gazowych. Ostatnim elementem omawianym w tej części rozdziału są powłoki otrzymywane względnie nową technologią PS-PVD, będącą połączeniem klasycznego natrysku plazmowego oraz osadzania z fazy gazowej. Przedostatnim elementem omawianym w tej części dysertacji jest charakterystyka różnego rodzaju wariantów materiałowych i technologicznych stosowanych w celu praktycznego nadania powierzchni obrabianych metali odpowiedniego poziomu bioaktywności. Przegląd literaturowy zamknięty został opisem zagadnienia funkcjonalnych powłok polimerowych i ich potencjału aplikacyjnego w zastosowaniach jako biomateriały.

Podsumowanie części literaturowej wyjaśnia przyczyny doboru stopu tytanu Ti-15Mo jako materiału podłoża, użytego do dalszych procesów uszlachetniania powierzchni.

Wyjaśnienia te są kompletne i prawidłowe, a dobór materiału w pełni uzasadniony. Mniej precyzyjnie i jednoznacznie wyjaśniono przyczyny doboru technologii PS-PVD jak metody stosowanej do wytworzenia powłok na bazie tlenku cyrkonu. Jest to metoda tańsza od EB-PVD, nawet zdecydowanie tańsza, jednakże nadal jest droga i mało wydajna. Możliwą przyczyną tego wyboru były, zdaniem Recenzenta, niedoskonałości tego procesu, czyli m.in. mała efektywność osadzania. Pozwala to mimochodem na sterowanie grubością warstwy na poziomie do kilku mikrometrów. Metoda ta pozwala ponadto na sterowaniem morfologią osadzanych powłok, w tym na uzyskanie struktur zbliżonych do kolumnowych, typowych dla procesów EB-PVD (co było przyczyną rozwoju tego typu metod alternatywnych do EB-PVD). **Brak jest jednak informacji wskazujących jakiego typu topografii powierzchni oczekiwała Doktorantka stosując tą metodę do wytworzenia powłok. Innymi słowy, jaki typ topografii powierzchni jest najbardziej korzystny z punktu widzenia przewidywanych zastosowań dla tych powłok (pytanie nr 1). Drugie pytanie rodzące się po analizie części literaturowej to wyjaśnienie w jaki sposób dodatek itru wpływa na stabilizację struktury tetragonalnej bądź kubicznej tlenku cyrkonu (pytanie nr 2).**

Cześć eksperymentalna pracy to kolejny z rozdziałów ocenianej dysertacji. Podstawową uwagą Recenzenta w tym obszarze jest pewnego rodzaju trywialność tezy dysertacji. **Ponadto konieczne jest wyjaśnienie pojęcia powłok hybrydowych i multifunkcyjnych w kontekście przedstawionych badań (pytanie 3).**

W rozdziale dotyczącym materiału do badań wątpliwości budzą analizy składu chemicznego, a w zasadzie fazowego proszku Metco 6700. Dane w Tabeli 5 sugerują, że zawartość fazy jednoskośnej w proszku o zawartości ok. 7.5 % mas. Y_2O_3 to ponad 80 % - jest to ewidentna pomyłka. Dotyczy to fazy tetragonalnej i procenty masowego nie objętościowego.

W opisie eksperymentu Doktorantka używa również często pojęcia powłoki cyrkonowe – proszę to wyjaśnić (pytanie nr 4).

Pierwszym elementem badawczym dotyczącym powłok PS-PVD YSZ są wyniki badań składu fazowego. Wydają się one być oczywiste i prawidłowe, nie mniej wyjaśnienia wymaga obecność i forma tlenków tytany. **Czy ich obecność wynika z procesu utleniania powierzchni podłoża w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury, czy też jest to zanieczyszczenie proszku (notabene typowe) (pytanie nr 5) ?** Problemem jest bowiem brak składu fazowego proszku w stanie wyjściowym. Interesującym jest również zjawisko zachodzące w powłokach typu TiMo_48 i TiMo_95, zwłaszcza w korelacji ze spadkiem grubości powłoki w tych wariantach. **Dlaczego wyniki badań składu fazowego wskazują w tych przypadkach na mniejszą ilość fazy jednoskośnej (pytanie 6) ?**

Omawianie topografii powierzchni powłok w kontekście możliwych do uzyskania morfologii lamelarnych czy też kolumnowych, bez wcześniejszej analizy mikrostruktury na zgrzędach poprzecznych jest mocno nieuzasadnione. Zwłaszcza w kontekście późniejszych badań charakteryzujących budowę wewnętrzną powłok PS-PVD. Przedstawione opisy nie korelują ze sobą. To samo dotyczy pomiarów twardości i stwierdzenia, że twardość maleje wraz ze wzrostem grubości powłok. Tym czasem w rzeczywistości grubość powłok malała. Badania mikrostrukturalne powłok przedstawiono w kolejnym podrozdziale. Ich ilość i zakres są zbyt obszerny w stosunku do zawartych w nim treści. **Z badań tych wynika pytanie związane z brakiem struktury kolumnowej, czego oczekiwała sama Doktorantka. Proszę o próbę wyjaśnienia tego zjawiska (pytanie nr 7).**

Badania tribologiczne stanowią objętościowo znaczną część prowadzonych badań, niemniej jednak ilość przedstawionych wyników nie jest adekwatna do treści merytorycznej. Stwierdzenie, że jedna z powłok jest lepsza od pozostałych nie wystarczy. Konieczne jest

przedstawienie korelacji pomiędzy uzyskanymi wynikami a aspektami strukturalnymi powłoki. **Obserwowane różnica zachowania w testach tribologicznych musi bowiem z czegoś wynikać (pytanie nr 8)**. Analogiczne uwagi dotyczą testu na zarysowanie, pomiarów modułu Young'a i testów mikrotwardości i badań korozyjnych oraz cytozgodności. Analizy takie przedstawiono zaś w przypadku oceny konta zwilżania.

Wyniki badań powłok biopolimerowych stanowią cenny element pracy i wskazują na duży potencjał aplikacyjny opracowanych rozwiązań.

Ostatnim elementem pracy jest rozdział podsumowujący. W dużej części jest to powtórzenie wyników z części badawczej, nie mniej można w nim znaleźć uzasadnienie prowadzenia poszczególnych badań oraz odniesienie do wyników przedstawionych w literaturze światowej. Można też znaleźć błędy w postaci powłok CeSZ, czyli powłok cyrkonowych stabilizowanych cezem !

Podsumowanie kończy się niezwykle pożądana tabelą 12. W zasadzie należało cały ten rozdział skomasować do maksymalnie 5 stron i tej tabeli. Pozostałe informacje to raczej przegląd literatury i powinny znaleźć się na początku ocenianej dysertacji.

Zwieńczeniem pracy są wnioski, do których Recenzent ma następujące uwagi:

- opracowano jeden typ powłok o różnej grubości i właściwościach;
- struktura powłok nie ma charakteru laminarnego, a raczej lamelarny i to nie w tych przypadkach.
- brak jest wniosków łączących parametry wytwarzania (czas) z mikrostrukturą powłok oraz ich właściwościami.

Ocena formalna rozprawy

Recenzowana rozprawa zawiera 146 strony maszynopisu, w tym wykaz pozycji literaturowych obejmujących 293 pozycje, co jest ilością imponującą. W jej skład wchodzi część literaturowa oraz podrozdziały zawierające metodykę badań, cele badań oraz hipotezę badawczą. Pozostałą część stanowią wyniki badań o mocno rozbudowanym charakterze.

Z punktu widzenia merytorycznego układ rozdziałów literaturowych jest zwarty, logiczny i zamknięty. Treści przedstawione są w sposób przemyślany, aczkolwiek momentami mocno rozwlekły. Jasno przedstawiają opisywane zagadnienie. Z punktu widzenia poprawności językowej i użytej terminologii, recenzowana praca jest napisana poprawnie, nie mniej widać niechęć Doktorantki do stosowania przecinków. Stwierdzono pojedyncze błędy interpunkcyjne i tzw. „literówki”.

Zdjęcia, rysunki, schematy oraz tabele przedstawione w omawianej pracy wykonane są starannie, a ich przedstawienie jest uzasadnione ich zawartością merytoryczną.

Sposób wykorzystania źródeł literaturowych jest poprawny. Nie stwierdzono w pracy treści, których przywołanie budziłoby wątpliwości, co do ich źródła literaturowego.

Opinia końcowa

Na podstawie dokonanej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. **Jagody Barczyk pt.: „Multifunkcjonalne powłoki ceramiczne wytworzone na β -stopie tytanu do zastosowań medycznych otrzymywane metodą PS-PVD ”**, przygotowanej pod opieką naukową dr hab. Grzegorza Dercza i dr hab. inż. Alicji Kazek-Kęsik, stwierdzam, że rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i w pewnym stopniu technologicznego. Autorka wykazała się szeroką wiedzą w zakresie inżynierii materiałowej. Wyniki przedstawione w rozprawie

stanowią jego oryginalny wkład naukowy w zagadnienie powłok bioaktywnych na bazie tlenku cyrkonu.

Przedstawione uwagi krytyczne stanowią jedynie wskazówki do dyskusji pozwalające w przyszłości uniknąć pewnych nieścisłości i niedomówień, czy też drobnych błędów technicznych, a przez to ciągłe doskonalenie swego warsztatu badawczego przez Doktorantkę i w żaden sposób nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę recenzowanej pracy.

W mojej opinii wymieniona rozprawa doktorska w pełni odpowiada warunkom stawianym w ustawie o stopniach i tytule naukowym i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie Kandydatki do publicznej obrony.

Ponadto poziom przedstawionych badań, jak również dorobek naukowy Doktorantki czyni zasadnym mój wniosek dotyczący wyróżnienia omawianej dysertacji. Nowatorski charakter analizowanych zagadnień oraz sposób rozwiązania przedstawionych problemów badawczych świadczy jednoznacznie o niezwykle wysokim poziomie naukowym reprezentowanym przez mgr inż. Jagodę Barczyk.

Dr hab. inż. Grzegorz Moskal, Prof. PŚ.