

dr hab. inż. Marcin Kaczmarek, prof. nzw. w Pol. Śl.
Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych
Wydział Inżynierii Biomedycznej
Politechnika Śląska
ul. Roosevelta 40
41-800 Zabrze

Zabrze, 30.08.2017 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Janusz

pt.: „Wpływ mikrostruktury nanokompozytowych powłok wielowarstwowych typu Cr/CrN+a:C-H na podłożu kompozytu wzmacnianego włóknami węglowymi na ich właściwości fizykochemiczne”

zrealizowanej pod kierunkiem promotora dr. hab. inż. Łukasz Majora, prof. PAN

oraz promotora pomocniczego dr. inż. Zbigniewa Starowicza

Recenzja rozprawy doktorskiej została opracowana na podstawie uchwały Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie z dnia 29.06.2017 roku oraz zlecenia Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN prof. dr. hab. inż. Pawła Zięby (pismo IMIM/DP/1478/2017 z dnia 03.07.2017 r.).

1. Ocena części literaturowej rozprawy

Nowoczesne rozwiązania w obszarze inżynierii materiałowej skupione są na poszukiwaniu nowych materiałów zapewniających odpowiednie własności funkcjonalne, dostosowane do zmieniających się, coraz to bardziej wymagających warunków pracy elementów konstrukcji. Obok „klasycznych” materiałów inżynierskich, jakimi są metale i ich stopy, ceramika oraz polimery, uwaga badaczy skupiona jest na materiałach kompozytowych, charakteryzujących się małą gęstością, dużym modułem sprężystości, wysokimi własnościami wytrzymałościowymi oraz relatywnie niskimi kosztami produkcji. Jednym z takich materiałów są kompozyty zbrojone włóknami węglowymi w osnowie polimerowej, tzw. CFC – ang. Carbon Fiber Composite. Niestety, pomimo szeregu zalet wynikających ze szczególnych własności tych materiałów kompozytowych, istotnym ograniczeniem ich stosowania jest degradacja włókien węglowych realizowana na drodze utleniania (zwłaszcza w podwyższonych temperaturach). Jednym ze sposobów ochrony CFC przed degradacją termiczną jest wytwarzanie powłok ochronnych. Jednym z obszarów, który jest bardzo intensywnie rozwijany w ramach współczesnej inżynierii materiałowej jest inżynieria powierzchni skoncentrowana na opracowaniu i wytwarzaniu

nanostrukturalnych, funkcjonalnych powłok wielowarstwowych. Powłoki takie mogą być wytwarzane technikami fizycznego lub chemicznego osadzania z fazy gazowej (PVD i CVD) oraz z wykorzystaniem lasera impulsowego (PLD), a także hybrydowej metody PLD, polegającej na równoczesnym lub naprzemiennym zastosowaniu osadzania laserowego z rozpylaniem magnetronowym. Zaletą wykorzystania tych technik jest możliwość kontrolowanego sterowania strukturą, pozwalając na jej optymalizację, a w konsekwencji uzyskanie pożądanego zespołu własności. Wspomniane powłoki charakteryzują się dobrymi własnościami fizyko-chemicznymi oraz mechanicznymi.

Obok zagadnień związanych z technikami wytwarzania wspomnianych warstw Doktorantka w części literaturowej opisała dodatkowo modele wzrostu cienkich warstw, ich strukturę i zdefektowanie oraz wpływ zdefektowania na uzyskiwane własności. Ponadto opisała strukturalny model granicy ciało stałe / ciało stałe.

Ostatnim rozdziałem w części literaturowej jest rozdział poświęcony biomimetycznemu projektowaniu powłok. Zagadnienia wytwarzania materiałów inspirowanych naturą są bardzo istotne we współczesnej inżynierii materiałowej. Jednakże, w moim odczuciu, Doktorantce nie w pełni udało się przedstawić, że wytworzone w części badawczej powłoki opracowane zostały właśnie na bazie biomimetyki – przedstawiony rozdział nie koresponduje z badaniami własnymi.

Podsumowując, problematykę recenzowanej pracy doktorskiej uważam za aktualną i uzasadnioną oraz dobrze ukierunkowaną, zarówno w aspekcie poznawczym, jak i aplikacyjnym.

Rozprawa doktorska ma tradycyjny układ i składa się z części literaturowej (str. 9-39) oraz części doświadczalnej (str. 40-135). Spis literatury obejmuje 85 pozycji. Zaprezentowany przegląd piśmiennictwa został opracowany na podstawie pozycji literaturowych w większości obejmujących ostatnie dwie dekady. Prawidłowy dobór literatury świadczy o dobrym rozeznaniu Doktorantki w problematyce badawczej realizowanej w różnych ośrodkach inżynierii materiałowej i biomedycznej. Pracę uzupełnia suplement zawierający 7 artykułów współautorstwa Doktorantki opublikowanych w znaczących periodykach naukowych.

Część literaturową rozprawy oceniam pozytywnie. Stanowi ona wystarczającą podstawę teoretyczną do opracowania podjętego tematu rozprawy.

2. Ocena części merytorycznej rozprawy

Recenzowana praca doktorska dotyczy uszlachetniania powierzchni kompozytów węglowo-węglowych (CFC) z wykorzystaniem nanokompozytowych powłok wielowarstwowych.

W pierwszym rozdziale dotyczącym badań własnych Doktorantka przedstawiła tezę pracy, która brzmi – „Multidyscyplinarna charakterystyka wielowarstwowo-nanokompozytowych powłok ochronnych pozwala na dobór optymalnych parametrów wytwarzania powłok na podłożu kompozytu wzmocnianego włóknami węglowymi”. Aby udowodnić postawioną tezę Doktorantka przedstawiła również cel pracy – „Optymalne parametry nakładania wielowarstwowo-nanokompozytowych powłok ochronnych wytworzonych na podłożu kompozytu wzmocnianego włóknami węglowymi, opracowane na drodze wieloskalowej charakterystyki”. Nie wiem czy intencją Doktorantki było aby zaproponowany cel pozostał w tym brzmieniu, czy też w zdanie wkraść się drobny błąd edycyjny, ale w moim mniemaniu przedstawiony cel pracy powinien brzmieć „Optymalizacja parametrów nakładania wielowarstwowo-nanokompozytowych powłok ochronnych wytworzonych na podłożu kompozytu wzmocnianego włóknami węglowymi, opracowanego na drodze wieloskalowej charakterystyki”.

Zarówno teza pracy, jak również jej cel zostały przedstawione prawidłowo. Są one merytorycznie i logicznie spójne, odpowiadają zakresowi i tematyce rozprawy oraz właściwie determinują zakres przeprowadzonych badań

W rozdziale 3 (Metodyka badań) Doktorantka zdeterminowała materiał badawczy, który stanowiły wielowarstwowe, nanokompozytowe, biotribologiczne powłoki typu Cr/CrN + a-C:H implantowany nanocząstkami Cr nałożone na powierzchnie kompozytów CFC. Doktorantka dość pobieżnie, acz wystarczająco, opisała poszczególne materiały.

W rozdziale 3.2 (Wielowarstwowe struktury materiałów naturalnych) Autorka wspomina, że inspiracją dla zaproponowanego w pracy materiału były systemy biologiczne, takie jak np. muszle okrzemek. Jednakże późniejsze analizy badanego materiału nie wskazują jednoznacznie na potencjałe podobieństwo. Jedynie na rys. 37 przedstawiono drobne pęknięcia, które Doktorantka stara się porównać z kanałami wymiany gazowej okrzemek. Na marginesie, należałoby się zastanowić czy takie porównanie jest uzasadnione. W systemach biologicznych kanały wymiany gazowej są naturalne i pożądane, natomiast w analizowanych powłokach zidentyfikowane „kanały” stanowią defekty strukturalne. Przedstawione dane oraz wyniki badań nie pozwalają na jednoznaczne zaklasyfikowanie badanego materiału jako materiału biomimetycznego.

W kolejnym rozdziale (3.3) opisana została technika nanoszenia biotribologicznych powłok hybrydową metodą PLD. W ramach pracy zaproponowano 4 warianty modyfikacji powierzchni kompozytu CFC. Powłoki wytworzono w austriackim ośrodku Joanneum Research Materials - Institut für Oberflächentechnologien und Photonik.

W dalszych rozdziałach (3.3 ÷ 3.9) Doktorantka opisała przyjętą metodykę badań. W rozdziale 3.9 zaproponowane zostało modelowanie własności mechanicznych oraz przepływu ciepła przez powłokę

z wykorzystaniem metody elementów skończonych. Jednakże w części badawczej nie podano wyników założonego modelowania.

W kolejnym rozdziale – 4 przedstawiono wyniki przeprowadzonych eksperymentów wraz z ich dyskusją. W tym rozdziale, po raz pierwszy w pracy, określono przeznaczenie funkcjonalne zastosowanego materiału (CFC) wraz z zaproponowaną modyfikacją powierzchni (wielowarstwowe, nanokompozytowe powłoki). Wspomniano, że potencjalnym zastosowaniem tego typu powłok są elementy narzędzi chirurgicznych. Dzięki określeniu przeznaczenia funkcjonalnego analizowanego materiału Doktorantka była w stanie właściwie zidentyfikować czynniki bezpośrednio wpływające na funkcjonalność wyrobu docelowego, takie jak: zużycie mechaniczne, oddziaływanie czynników chemicznych i biologicznych oraz podwyższona temperatura wynikająca z zaproponowanej metody sterylizacji.

W następnych podrozdziałach Doktorantka przedstawiła wyniki zrealizowanych badań. Dzięki wykorzystaniu nowoczesnych technik badawczych oraz umiejętności przedstawienia kluczowych zagadnień w poszczególnych obszarach materiału, uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w sposób pozwalający na ich kompleksową ocenę. Na uznanie zasługuje fakt, iż wyniki zostały zaprezentowane w sposób merytorycznie spójny, logiczny oraz bardzo przejrzysty. Generalnie, opis uzyskanych wyników oraz ich dyskusję oceniam pozytywnie.

Jednakże poniżej pozwolę sobie przedstawić drobne uwagi merytoryczne oraz kwestie, które w mojej ocenie wymagałyby nieco szerszego wyjaśnienia.

- 1) W podrozdziale 4.1 Doktorantka scharakteryzowała mikrostrukturę wytworzonych wielowarstwowych, nanokompozytowych powłok, wykorzystując w tym celu technikę dyfrakcji rentgenowskiej, jak również skaningową oraz transmisyjną mikroskopię elektronową. Charakterystyka mikrostruktury zewnętrznej części powłoki a-C:H wykazała, że struktura powłoki zawiera gradientowo implantowane nanocząstki węgla chromu (Cr_{23}C_6). Natomiast wcześniejsze opisy materiału powłoki determinowane były jako amorficzny węgiel implantowany gradientowo nanocząstkami Cr. Oczywiście Doktorantka podaje mechanizm tworzenia nanocząstek węgla chromu (w plazmie – na etapie tworzenia powłoki), jednakże podanie tej informacji na początku opisu materiału pozwoliłoby na uniknięcie niejednoznaczności.
- 2) W podrozdziale 4.1.2.1. Doktorantka zidentyfikowała defekt mikrostrukturalny, prowadzący w konsekwencji do tworzenia lokalnego wzrostu powłoki typu stożkowego, wpływający na obniżenie odporności korozyjnej. Z uwagi na wymiary próbek oraz zastosowaną metodę określenia odporności korozyjnej (woltamperometria z liniowym wzrostem napięcia polaryzującego) kwestią, która wymagałaby przybliżenia jest, sposób w jaki udało się wyodrębnić jedynie obszary

zawierające powłokę typu stożkowego (obszar analizy w badaniach korozyjnych jest większy niż obszar występowania zdefektowanej struktury).

- 3) Opisując wpływ defektu wzrostu powłoki typu stożkowego na jej własności mechaniczne Doktorantka zastosowała podłoże ze stali 316L. Jaki był cel zastosowania innego podłoża? (pozostałe badania przeprowadzone zostały na podłożu CFC). Przedstawione wyniki statycznej próby rozciągania (rys. 44) nie pozwalają na jednoznaczne określenie wpływu warunków nanoszenia (a nawet obecność lub brak powłoki) na własności mechaniczne. Należałoby również zwrócić uwagę czy zaproponowana metoda badania (statyczna próba rozciągania) pozwala na analizę obszaru zawierającego jedynie defekt wzrostu powłoki oraz czy odkształcalność powłoki pozwala na analizowanie jej w tak dużym zakresie przemieszczeń?

Drugim scharakteryzowanym typem defektu był defekt związany z odwzorowaniem podłoża. Na powierzchni wstępnej grupy materiałów znajdowały się włókna węglowe niedostatecznie głęboko zatopione w żywicy epoksydowej (rys. 49), wpływające na zmianę kierunku wzrostu kryształitów. Innego rodzaju defektem opisanym przez Doktorantkę były pustki w osnowie żywicy epoksydowej, wpływające na lokalne zakłócenie wzrostu powłoki oraz pojawienie się wyraźnych pęknięć (rys. 53). Z naukowego punktu widzenia przedstawione informacje są cenne. Jednakże mając na uwadze ewentualny aspekt aplikacyjny należałoby skoncentrować uwagę na technologii zapewniającej odpowiednią jakość materiału podłoża (CFC).

- 4) W rozdziale 4.8 Doktorantka skoncentrowała się na ochronnej roli zaproponowanej powłoki przed wysoką temperaturą (440°C) na materiał podłoża (CFC). Jednakże nie uzasadniła jednoznacznie dlaczego zdecydowała się przeprowadzić badania wysokotemperaturowe, zwłaszcza że proponowanym obszarem zastosowania opracowanych materiałów były elementy narzędzi chirurgicznych, dla których maksymalna temperatura sterylizacji wynosi 140°C.

Pracę kończy rozdział 5 obejmujący podsumowanie wyników badań oraz wnioski wynikające z ich analiz. Co prawda zakres przeprowadzonych badań był bardzo obszerny, co w pewnym sensie uzasadniałoby wyciągnięcie większej liczby wniosków, jednakże ilość przedstawionych przez Doktorantkę wniosków (15), nie w pełni pozwala na zorientowanie się odnośnie ostatecznych konkluzji merytorycznych.

3. Ocena końcowa

Opiniowana rozprawa doktorska, jak również dorobek naukowy, świadczą o przygotowaniu merytorycznym i biegłości warsztatowej Doktorantki, która wykazała się umiejętnością planowania

badan, doboru i stosowania nowoczesnych metod badawczych oraz analizy wynikow badan. Calosc rozprawy napisana jest poprawnym jezykiem, usytuowanym na poziomie dyskursu naukowego.

Uwagi, posiadajace w wiekszosci charakter dyskusji naukowej, przedstawione zostaly w czesciach poswieconych ocenie czesci literaturowej i badawczej rozprawy. Uwagi edycyjne oraz drobne niecislosci merytoryczne zostaly przekazane Doktorantce podczas osobistej dyskusji. Uwagi dyskusyjne zawarte w recenzji zostaly sformulowane jedynie z mysla o rozwoju i doskonaleniu warsztatu badawczego Doktorantki.

Uzyskane w ramach pracy wyniki badan stanowiły podstawe do zgloszenia projektu badawczego (NCN) pt. „Opracowanie oraz wieloskalowa charakterystyka nanokompozytowych powlok biologiczno-tribologicznych o osnowie amorficznego węgla, wzmacnianych metalicznymi nanocząstkami”.

Podsumowujac, recenzowaną rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. Na podstawie analizy uzyskanych przez Doktorantkę wynikow badan oraz wnioskow z niej wyplywajacych uwazam, ze cel pracy zostal osiagnięty, a teza wystarczajaco udowodniona.

Wniosek koncowy

Na podstawie analizy rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Janusz pt. „Wplyw mikrostruktury nanokompozytowych powlok wielowarstwowych typu Cr/CrN+a:C-H na podlozu kompozytu wzmacnianego włóknami węglowymi na ich wlasciwosci fizykochemiczne” stwierdzam, ze zawiera ona wartosciowe wyniki poznawcze i stanowi oryginalny i tworczy wklad w dyscypline inzynieria materialowa.

W mojej opinii rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Janusz stanowi oryginalne rozwiazanie problemu naukowego, dlatego tez, w swietle wyzej przedstawionej, pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej stwierdzam, ze recenzowana rozprawa speinia wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. poz. 595 z pozn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inzynierii Materialowej PAN o dopuszczenie mgr inż. Marty Janusz do dalszych etapow przewodu doktorskiego oraz do publicznej dyskusji nad rozprawą.

