

Kraków, 2017-08-28

Dr hab. inż. Tomasz Moskalewicz

RECENZJA

**pracy doktorskiej Pani 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”**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Łukasza Majora, prof. PAN

Recenzję wykonałem na zlecenie Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN w Krakowie z dnia 3.07.2017.

1. Charakterystyka pracy

Praca doktorska Pani mgr inż. Marty Janusz dotyczy kompleksowej charakterystyki wielowarstwowych, nanokompozytowych powłok wytwarzanych metodą ablacji laserowej wspomaganą metodą rozpylania magnetronowego na podłożu kompozytu wzmacnianego włóknami węglowymi (CFC). W pracy przedstawiono wyniki badań mikrostruktury, właściwości tribologicznych, odporności na korozję oraz właściwości biologicznych opracowanych materiałów oraz ich dyskusję. Opracowane powłoki mają perspektywiczne zastosowanie dla poprawy odporności na zużycie elementów narzędzi chirurgicznych oraz urządzeń medycznych, np. robota kardiochirurgicznego. Temat pracy jest więc istotny nie tylko z poznawczego punktu widzenia, ale ma także duże znaczenie technologiczne. Tematyka pracy doktorskiej jest aktualna i wpisuje się w ogólnoświatowy nurt poszukiwania powłok poprawiających właściwości materiałów do zastosowań w medycynie, które powinny charakteryzować się nie tylko dużą odpornością na zużycie mechaniczne, ale także dobrymi właściwościami biologicznymi oraz odpornością na agresywne środowisko korozyjne.

Głównym celem badań przedstawionych w pracy doktorskiej było opracowanie optymalnych parametrów wytwarzania wielowarstwowych, nanokompozytowych powłok ochronnych na podłożu kompozytu wzmacnianego włóknami węglowymi. W celu ustalenia optymalnych parametrów wytwarzania powłok wykonano szerokie badania mikrostrukturalne

powłok bezpośrednio po ich wytworzeniu, jak również po próbach tribologicznych, zbadano przyczepność powłok do podłoża, wykonano badania mikro-mechaniczne i próby tribologiczne w styku kula-tarcza, zbadano odporność na korozję elektrochemiczną w płynie Ringera oraz biogodność powłok. Szczegółowa charakterystyka mikrostruktury i wybranych właściwości powłok na podłożu CFC oraz CFC/żywica epoksydowa umożliwiła Doktorantce opracowanie powłok wielowarstwowych Cr/CrN+a:C-H. Wyniki zrealizowanych badań doświadczalnych pozwoliły na przeanalizowanie występowania możliwych defektów strukturalnych w powłokach, wyeliminowanie defektów podłoża kompozytu wzmacnianego włóknami węglowymi, analizę mikrostrukturalną powłok przed i po próbach zużycia mechanicznego, analizę mechanizmów zużycia i opracowanie optymalnych parametrów wytwarzania powłok.

Rozprawa doktorska jest obszerna i liczy 142 strony. Podzielona jest na kilka głównych rozdziałów uwzględniających wstęp teoretyczny, tezę i cel pracy, metodykę badań, wyniki badań i dyskusję, wnioski i podsumowanie oraz bibliografię (85 pozycji, w tym 7 pozycji ze współautorstwem Doktorantki). Autorka zamieściła także wykaz skrótów i oznaczeń. Dodatkowo Doktorantka zamieściła listę załączników w postaci zbioru 7 współautorskich publikacji, z których 5 opublikowano w czasopismach z listy JCR.

W części pracy wstęp teoretyczny Doktorantka przedstawiła wprowadzenie oraz aktualny stan wiedzy dotyczący metod wytwarzania cienkich warstw, modelu wzrostu, struktury i zdefektowania cienkich warstw, strukturalnego modelu granicy ciało stałe/ciało stałe oraz biomimetycznego projektowania powłok. W rozdziale „Metody wytwarzania cienkich powłok” opisała chemiczne osadzanie z fazy gazowej, fizyczne osadzanie z fazy gazowej, osadzanie laserem impulsowym oraz hybrydową metodę PLD. W rozważaniach tych istotne miejsce poświęciła zwłaszcza metodzie PLD i hybrydowej metodzie PLD, która była stosowana do wytwarzania powłok będących przedmiotem badań w opiniowanej pracy doktorskiej. Autorka dużą uwagę zwróciła także na szczegółowe opisanie modelu cienkich warstw. Interesująco opisała zwłaszcza biomimetyczne projektowanie powłok. W rozdziale tym na przykładzie budowy struktur inspirowanych naturą, np. skóry, czy też muszli mięczaków, przedstawiła podobieństwa do powłok wielowarstwowych. Takie nowatorskie podejście do przeglądu literatury wpłynęło bardzo korzystnie na jakość rozprawy doktorskiej ponieważ ułatwiło zrozumienie projektowania powłok wielowarstwowych stosowanych do poprawy właściwości materiałów inżynierskich. Wstęp literaturowy przedstawiony w pracy stanowił więc bardzo dobrą podstawę do optymalizacji parametrów osadzania powłok wielowarstwowych. Podsumowując przedstawiony w rozprawie doktorskiej wstęp literaturowy wskazuje na rozległą wiedzę teoretyczną Doktorantki z zakresu inżynierii materiałowej.

W części eksperymentalnej pracy Autorka przedstawiła tezę i cel pracy, metodykę badań, wyniki badań i ich dyskusję oraz wnioski i podsumowanie. Doktorantka postuluje, że multidyscyplinarna charakterystyka wielowarstwowych, nanokompozytowych powłok ochronnych, pozwoli na dobór optymalnych parametrów wytwarzania powłok na podłożu kompozytu wzmacnianego włóknami węglowymi.

Aby zweryfikować postawioną tezę założono cel główny rozprawy doktorskiej: *Optymalne parametry nakładania wielowarstwowo- nano- kompozytowych powłok ochronnych wytworzonych na podłożu kompozytu wzmacnianego włóknami węglowymi, opracowane na drodze wielo- skalowej charakterystyki.*

W celu osiągnięcia celu głównego pracy Autorka zrealizowała następujący szczegółowy program badawczy:

- charakterystykę mikrostruktury powłok za pomocą SEM, TEM, XRD,
- badania naprężeń własnych w powłokach metodą $\sin^2\Psi$,
- analizę mikro-mechaniczną opracowanych materiałów obejmującą próby tribologiczne kul-tarcza, próby zarysowania w temperaturze pokojowej i podwyższonej oraz próby wytrzymałościowe,
- analizę mikrostrukturalną powłok po próbach mikro-mechanicznych za pomocą SEM i TEM,
- analizę odporności powłok na agresywne środowisko korozyjne w płynie Ringera wraz z analizą zmian mikrostruktury powłok pod wpływem działania tego środowiska,
- charakterystykę biogodności powłok- adhezja komórek eukariotycznych, proliferacja, cytotoksyczność, oddziaływanie krew- materiał- aktywacja układu krzepnięcia i odpowiedź immunologiczna,
- charakterystykę mikrostruktury próbek po badaniach biogodności za pomocą mikroskopii konfokalnej.

Materiałem badanym były wielowarstwowe, nanokompozytowe powłoki typu chrom/azotek chromu (Cr/CrN) + amorficzny, uwodorniony węgiel implantowany nanocząstkami Cr (a-C:H/Cr), osadzone na podłożach kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi. Powłoki wytworzone zostały w ramach współpracy IMIM PAN z JOANNEUM RESEARCH- Materials w Leoben w Austrii. Badania mikrostrukturalne, pomiar naprężeń własnych, badania odporności korozyjnej zrealizowano w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Badania tribologiczne i mikro-mechaniczne oraz badania przyczepności powłok do podłoża zrealizowano we współpracy IMIM PAN z Akademią Górniczo-Hutniczą w Krakowie.

Charakterystyka mikrostruktury powłok została przeprowadzona systematycznie i bardzo starannie. Doktorantka przeprowadziła badania mikrostruktury wielowarstwowych powłok bezpośrednio po ich wytworzeniu, jak również po badaniach mechanicznych, tribologicznych i odporności na korozję w płynie Ringera oraz po badaniach biogodności. Zamieściła także szczegółową interpretację i dyskusję wyników badań.

Rozprawa doktorska kończy się 3 stronicowym podsumowaniem wraz z wnioskami (15 wniosków). W rozdziale tym Autorka potwierdziła tezę pracy. Przeprowadzona interdyscyplinarna kompleksowa charakterystyka wielowarstwowych powłok umożliwiła opracowanie optymalnych parametrów osadzania powłok i w konsekwencji wytworzenie materiałów o optymalnych właściwościach bio-tribologicznych.

2. Ocena pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Janusz zawiera oryginalne i wartościowe wyniki badań, zwłaszcza dotyczące charakterystyki mikrostruktury nanokompozytowych

powłok wielowarstwowych, zarówno bezpośrednio po osadzeniu, jak również po badaniach mikro-mechanicznych, tribologicznych, korozyjnych, czy też po badaniach biogodności. Dobór i przegląd literatury jest przedstawiony właściwie. Autorka we wstępie literaturowym przedstawiła aktualny przegląd literatury dotyczący takich zagadnień, które są niezbędne do właściwego zrozumienia wyników badań i które później umiejętnie wykorzystywała w części eksperymentalnej. Dużą zaletą pracy są systematyczne badania mikrostruktury i wybranych właściwości oraz wykorzystanie wyników tych badań do doboru optymalnych parametrów osadzania powłok.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej zaliczam:

- systematyczną analizę mikrostrukturalną wielowarstwowych powłok na podłożach kompozytu wzmacnianego włóknami węglowymi, przed i po procesie zużycia mechanicznego,
- analizę mechanizmów zużycia,
- opracowanie parametrów wytwarzania powłok oraz ich architektury na podstawie wyników badań mikrostruktury i właściwości w celu uzyskania materiałów o optymalnych właściwościach biologicznych i tribologicznych.

Jednakże pomimo bardzo dobrze opracowanego merytorycznie przeglądu literatury i wyników badań doświadczalnych Autorka nie ustrzegła się błędów edytorskich i językowych. Wszystkie uwagi zostały przekazane bezpośrednio Doktorantce, a niektóre z nich przytaczam poniżej.

1. Nieumiejętne stosowanie skrótów w całej pracy, np. skrót skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa wyjaśniany jest w pracy 7 razy oraz dodatkowo w wykazie skrótów i oznaczeń.
2. W całej pracy przy podawaniu jednostek długości i innych oraz składów chemicznych stosowane są bardzo często kropki zamiast przecinków. Taki separator stosuje się w krajach anglosaskich. W Polsce separatorem dziesiętnym jest przecinek.
3. Str. 4. Spis treści. Podrozdział „3.6.1.1. Mikrotwardość oraz moduł sprężystości”. Brak określenia, czy chodzi o moduł sprężystości wzdłużnej, czy też poprzecznej. Ponadto podrozdział ten umieszczono w rozdziale „3.6.1. Badania tribologiczne”. Raczej Mikrotwardość oraz moduł sprężystości wzdłużnej oraz Badania tribologiczne powinny stanowić osobne równoważne podrozdziały w rozdziale Badania mikro-mechaniczne.
4. Str. 6. Wykaz skrótów i oznaczeń. Doktorantka stosuje nieprecyzyjną terminologię: Lc1 – pęknięcie kohezyjne; Lc2 – pęknięcia adhezyjne.
Bardziej poprawnie: Lc1 – obciążenie, przy którym powstają pierwsze pęknięcia kohezyjne; Lc2 – obciążenie, przy którym powstają pierwsze pęknięcia adhezyjne.
5. Str. 7. Wykaz skrótów i oznaczeń. Doktorantka stosuje nieprecyzyjną terminologię: „SAEDP – mikro dyfrakcja elektronowa”. Dyfrakcja jest zjawiskiem fizycznym.
Bardziej poprawnie: dyfraktogram elektronowy
6. Str. 9, str. 43: Autorka stosuje sformułowanie „węgiel amorficzny a-C:H”. Raczej powinno być węgiel amorficzny uwodorniony a-C:H.

7. Wyjaśnienie skrótu dotyczącego hybrydowej metody PLD w j. angielskim jest stosowane w dwóch formach: „hybrid pulsed laser deposition” (np. str. 19) i „hybrid pulsed laser deposition” (np. str. 48, str. 60).
8. Autorka stosuje określenia: „temperatura otoczenia” (np. str. 31, str. 57, str. 122, str. 135). Powinno być „temperatura pokojowa”.
9. Str. 37, linia 31: Brak podania wartości twardości skóry.
10. Str. 38: Autorka stosuje pojęcie „warunki ceramiczne”.
11. Str. 41: Doktorantka stosuje potoczne sformułowanie „czysty chrom”. Raczej powinno być: chrom techniczny lub chrom o czystości technicznej.
12. W tekście pracy doktorskiej Autorka stosuje często termin „kompozyty węglowo-węglowe (CFC)”. Jest to uproszczenie. Bardziej prawidłowo: kompozyty węglowe wzmacniane włóknami węglowymi (CFC; ang. *Carbon Fiber Composite*), tak jak to zostało użyte w tytule rozprawy doktorskiej.
13. Str. 59, linia 9. Autorka pisze: „...w roztworze Ringera (zawierającego chlorek sodu, chlorek potasu, chlorek wapnia) o pH=7,00-7,20.” Brak podania dokładnego składu chemicznego stosowanego płynu Ringera.
14. Str. 60, linia 25. Autorka stosuje sformułowanie: „Najwyższy stan naprężeń zaobserwowano”. Bardziej prawidłowo: Najwyższy stan naprężeń zmierzono lub wyznaczono.
15. Str. 68: Doktorantka stosuje potoczne sformułowanie „czysty a-C:H”.
16. Str. 69, rys. 39. Brak zaznaczenia na rys. b i d obszarów, z których pochodzą dyfraktogramy elektronowe przedstawione na rys. a i c. Ponadto brak kolejności alfabetycznej zachowania rysunków. Autorka stosuje sekwencję a, b, d, c.
17. Str. 103, rys. 79. Autorka podaje, że odległość włókien węglowych od granicy powłoka/podłoże wynosiła ok. 3 μm (rys. 79). Podczas, gdy na rys. 79 widoczne jest włókno węglowe, które bezpośrednio styka się z powłoką. Dodatkowo, obraz mikrostruktury przedstawiony na rys. 79 jest wykonany przy stosunkowo dużym powiększeniu i uwidacznia zaledwie kilka włókien węglowych. Aby wnioskować, jak są rozmieszczone włókna w kompozycie obserwacje mikrostruktury należałoby wykonać przy bardzo małym powiększeniu, tak aby można było rzeczywiście obserwować dużą ich ilość.
18. Str. 131, rys. 109. Brak zaznaczenia obszaru, z którego wykonano dyfrakcję elektronów. Brak kolejności alfabetycznej zachowania rysunków. Autorka stosuje sekwencję a, b, c, e, d.
19. Literatura: pozycja nr [19] i [65] to ta sama publikacja naukowa.

Uwagi o charakterze dyskusyjnym:

1. W pracy doktorskiej zamieszczono badania utleniania kompozytu CFC, bez- i z powłoką ochronną osadzoną z jednej strony próbki, w temperaturze 440°C w bardzo krótkim czasie 5 minut. Dlaczego powłokę osadzono tylko z jednej strony podłoża, skoro wiadomo, że osnowa epoksydowa, w której zatopiono włókna ulega degradacji w temperaturze 177°C? Dlaczego do badań wybrano tak wysoką temperaturę skoro powłoki mają być perspektywicznie stosowane na elementy narzędzi chirurgicznych, a

do sterylizacji termicznej narzędzi stosuje się zwykle temperaturę nie przekraczającą 200°C? Czy nie bardziej obiektywne byłyby badania polegające na cyklicznym utlenianiu próbki z powłoką z każdej strony, przeprowadzone w temperaturze o ok. 50-100°C wyższej od temperatury perspektywicznego stosowania kompozytu CFC z powłoką?

2. Z wyników badań naprężeń własnych zamieszczonych przez Doktorantkę w rozprawie doktorskiej na str. 61 wynika, że niezależnie od zastosowanych parametrów osadzania powłok występowały w nich naprężenia rozciągające. Wiadomo, z literatury, że zwykle taki stan naprężeń w powłokach jest niekorzystny, a znacznie korzystniej jest gdy w powłokach występują naprężenia ściskające. Czy Doktorantka próbowała zmienić stan naprężeń w powłokach, np. przez wytwarzanie dodatkowej warstwy przejściowej?
3. Autorka porównuje w pracy mikrotwardość, moduł Younga, przyczepność powłok do podłoża i właściwości tribologiczne próbek z powłokami wytworzonymi wg parametrów zgodnych z wariantem A, B, C i D, nie podając przy tym grubości tych powłok. Jedynie grubość powłoki wytworzonej wg wariantu A można zmierzyć, np. z rys. 32 wynika, że wynosi ona ok. 4 μm . Skoro parametry osadzania były różne należy spodziewać się także, że oprócz mikrostruktury powłoki różniły się także grubością, która zwłaszcza w przypadku stosunkowo cienkich powłok ma wpływ na ww właściwości. Jaka była grubość powłok wytworzonych wg parametrów zgodnych z wariantem B, C, D? Jaka powinna być maksymalna głębokość zagłębienia wgłębnika podczas pomiaru mikrotwardości przy stosowanych w pracy obciążeniach wynoszących 2 mN i 5 mN, aby uniknąć wpływu podłoża na wyniki badań?
4. Wyniki badań właściwości tribologicznych w styku kula-tarcza odnoszone są w pracy tylko do samej powłoki wytworzonej wg wariantu A, B i C. Natomiast istotne znaczenie dla takich właściwości ma także podłoże i jego właściwości. W rozprawie doktorskiej brak jest informacji o właściwościach podłoża. Czy podczas badań tribologicznych nie powinno być zatem uwzględniane także podłoże? Czy mikrostruktura i właściwości podłoża były jednorodne? Jakie są właściwości mikro-mechaniczne i tribologiczne samego podłoża?

Uwagi redakcyjne i uwagi o charakterze dyskusyjnym przedstawione powyżej nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny pracy doktorskiej. Uwagi te należy rozpatrywać raczej jako wskazówki dla Doktorantki do dalszej pracy naukowo-badawczej.

3. Ocena końcowa

Podsumowując, na podstawie szczegółowej analizy rozprawy doktorskiej stwierdzam, że zawiera ona szereg oryginalnych, nowatorskich i ważnych wyników badań, a wnioski w niej przedstawione potwierdzają postawioną tezę badawczą. W mojej opinii praca doktorska Pani 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” spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą o

stopniach i tytułach naukowych. Na tej podstawie wnoszę do Rady Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk o przyjęcie rozprawy doktorskiej i o dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Janusz do publicznej obrony.

Tomasz

Moskalewicz