

Dr hab. inż. Jerzy Robert Sobiecki

Warszawa 2012-09-20

Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

02-507 Warszawa Wołoska 141

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Marleny Freitag

pt. „Struktura i właściwości modyfikowanych powierzchni stopów NiTi”

Uwagi ogólne

Tematyka badawcza recenzowanej rozprawy doktorskiej jest związana z aktualnym kierunkiem rozwoju inżynierii materiałowej w zakresie wytwarzania biomateriałów metalicznych nowej generacji. Dotychczasowe badania wykazują, że został już osiągnięty pułap optymalizacji właściwości biomechanicznych i biogodności biomateriałów metalicznych poprzez dobór ich składu chemicznego i fazowego, obróbkę plastyczną czy też cieplną. Takie możliwości poprawy biogodności i biokompatybilności stwarzają jedynie metody nowoczesnej inżynierii powierzchni, dzięki którym można kształtować – w sposób w pełni kontrolowany- mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy, topografię powierzchni i stan naprężeń własnych w warstwie powierzchniowej, a więc wpływać na ich właściwości biologiczne.

Rozprawa doktorska dotyczy modyfikacji powierzchni stopu NiTi szeroko używanego w medycynie poprzez zastosowanie niskotemperaturowych procesów azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego w wyniku, których zostały wytworzone warstwy powierzchniowe będące przedmiotem badań struktury i właściwości szczególnie ich odporności korozyjnej oraz właściwości sprężystych. Autorka wytworzyła także warstwy tlenkowe w autoklawie metodą dotychczas stosowaną dla tych stopów w celu porównania ich z warstwami azotowanymi i tlenoazotowanymi w warunkach wyładowania jarzeniowego.

Praca jest kompletna i napisana w sposób komunikatywny. Ma ona klasyczny układ. Autorka po krótkim wstępie dokonała przeglądu literaturowego omawiając stopy NiTi oraz scharakteryzowała bardzo obszernie, co należy podkreślić, modyfikację powierzchni stopu NiTi różnymi technikami inżynierii powierzchni. W tej części pracy zasługują na uwagę trafnie dobrane i aktualne powołania literaturowe. W dalszej kolejności Doktorantka

sformułowała tezę i nakreśliła cel pracy. Został on zrealizowany poprzez bogaty program eksperymentalny. Po podsumowaniu Autorka rozprawy przedstawiła wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

Zakres i teza pracy.

Analiza literaturowa i badania wstępne pozwoliły Autorce sformułować następującą tezę pracy „Istnieje możliwość modyfikacji powierzchni stopów NiTi techniką niskotemperaturowego azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego w celu poprawy ich biokompatybilności poprzez wytworzenie warstw o podwyższonej biokompatybilności oraz odpornych na odkształcenia związane z indukowaniem efektu pamięci kształtu i efektu nadspężystości”.

W celu uzasadnienia tezy Doktorantka zrealizowała kompleksowy program badań obejmujący następujące zadania:

- ♦ otrzymanie warstw azotowanych i tlenoazotowanych w warunkach wyładowania jarzeniowego
- ♦ wytworzenie w autoklawie warstw tlenkowych
- ♦ zbadanie struktury wytworzonych warstw metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej, wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej, skaningowej kalorymetrii różnicowej
- ♦ zbadanie właściwości wytworzonych warstw takich jak twardość, odporność korozyjna, odzysk pamięci kształtu, efekt nadspężystości.

Zakres i teza opiniowanej pracy spełniają wymagania stawiane badaniom będącymi podstawą rozpraw doktorskich.

Metodyka badań nie budzi zastrzeżeń, wszystkie techniki badawcze zastosowano celowo a uzyskane wyniki badań i przedstawione wnioski uzasadniają postawioną tezę badawczą.

Uwagi

Jak każda praca badawcza wnosząca nowe wartości poznawcze tak i recenzowana rozprawa doktorska nie jest wolna od nieścisłości a niektóre ze stwierdzeń wymagają uściśleń czy wyjaśnień.

- str. 16 - wykonując jedynie badanie EDS nie można stwierdzić, że na warstwach tworzył się apatyt

- str. 24 - co za wysoce reaktywny gaz występuje w metodzie PIRAC? Czy jest to azot i czy jest on wysoce reaktywnym gazem?
- str. 24 – do jakiej wartości potencjału polaryzowano próbkę, że nie udało się zmierzyć potencjału przebicia (stwierdzenie Autorki „nie udało się przebić”)
- str. 27 – czy metodą reflektometrii rentgenowskiej można zmierzyć grubość warstwy 0,26nm?
- str. 30 – atmosfera azotu nie argonu
- str. 30 – co oznacza stwierdzenie główne komponenty

Powyższe uwagi dotyczą przeglądu literaturowego a nie badań własnych Autorki, jednakże przytaczając literaturowe wyniki można skomentować je w sposób krytyczny, jeżeli nasuwa się taka opinia. W przeglądzie literaturowym moim zdaniem zabrakło omówienia procesu wytwarzania warstw w warunkach wyładowania jarzeniowego. Taki podrozdział ułatwiłby czytelnikowi lekturę dalszej części pracy. Recenzent ma na co dzień do czynienia z obróbką jarzeniową ale inny czytelnik rozprawy niekoniecznie. Dalsze uwagi dotyczą badań własnych Autorki

- str 64- czym należy tłumaczyć tak dużą różnicę w stabilizacji potencjału obwodu otwartego dla warstwy tlenkowej wytworzonej w autoklawie parowym w czasie 120 min. Szkoda, że nie zamieszczono zdjęcia z wysokorozdzielczego mikroskopu skaningowego dla tej warstwy tym bardziej, że wyniki badania potencjodynamicznego wykazały istnienie najszerszej pętli histerezy i największego prądu przebicia, a wyniki badań impedancyjnych potwierdziły, że warstwa ta posiada najgorszą odporność korozyjną. W podsumowaniu Autorka stwierdziła, że powłoka ta ma największą chropowatość, lecz tej wartości nie podano.
- str. 77 – brak jest wyjaśnienia braku stabilności potencjału obwodu otwartego dla warstwy azotowanej i tlenoazotowanej po 100 min testu.
- str. 78 – pokazanie na jednym rysunku krzywych polaryzacji anodowej dla warstwy azotowanej i tlenoazotowanej byłoby bardziej czytelne
- str. 81 – dlaczego nie zbadano warstwy azotowanej i tlenoazotowanej podczas długotrwałej ekspozycji w roztworze Tyroda, tak jak uczyniono to dla warstw tlenkowych.
- str. 82 – na rys. 64 i 65 66 67 powinny być zamieszczone krzywe dla warstwy azotowanej i tlenoazotowanej bez obciążenia. Rysunki te byłyby bardziej czytelne.

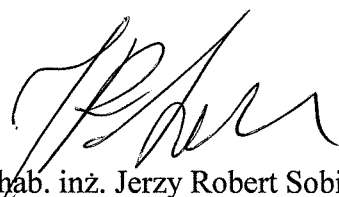
- str 88 – szkoda, że w rozdziale 6.2.4 nie przedstawiono krzywych uzyskanych bezpośrednio z nanotwardościomierza głębokość wnikania w funkcji obciążenia. Badanie twardości warstw o grubości 20nm jest oczywiście bardzo trudne. Rys 71 jest oczywisty; w miarę wzrostu głębokości wnikania maleje twardość i moduł Younga. Wartości twardości i modułu Younga dla głębokości wnikania od 50 do 200 nm odpowiadają twardości podłoża.
- str. 90 – czemu nie przeprowadzono badań kalorymetrycznych dla próbek azotowanych jarzeniowo a tylko dla tlenoazotowanych. Autorka w całej pracy charakteryzuje warstwy wytworzone w temperaturze 300°C w czasie 30 min zaś krzywe DSC są dla warstw wytworzonych w temperaturze 200°C w czasie 10 min., 250°C czasie 10 min. i w temperaturze 300°C w czasie 1 godziny.
- str. 92 rys 73, 74,75 siła jest mierzona w Newtonach
- str 94 – czym autorka tłumaczy, że cytuję „ specjalnie przeprowadzona obróbka cieplna w celu otrzymania odpowiedniego wyniki nadsprężystości nie dała już tak dobrego efektu” skoro twierdzi na str 96, że starzenie w temperaturze 500°C wywołuje efekt nadsprężystości. Dlaczego zastosowanie obróbki starzenia w temperaturze 500°C, która poprawia właściwości nadsprężyste i następnie tlenoazotowania jarzeniowego, które także poprawia właściwości nadsprężyste w rezultacie prowadzi do pogorszenia właściwości nadsprężystych.
- str. 103 - skąd wynik twardości 12 GPa dla warstwy azotowanej i tlenoazotowanej
- str. 106 – czemu w rozprawie nie zamieszczono pozycji literaturowych współautorstwa Doktorantki. Czyżby te oryginalne wyniki nie były nigdzie opublikowane?

W rozprawie niestety występuje szereg nieścisłości terminologicznych typu: wytworzona jonowo warstwa, pasywacja jonowa str. 18, najlepsze wartości str. 33, parametry ulegają poprawie, najbardziej anodowa wartość str. 35, surowa próbka str. 41, anodyzacja str. 47, najkorzystniejszy potencjał str. 50, warstw azotkowych i tlenoazotkowych str. 51. Zaobserwowałem także błąd w pozycji literaturowej [86] na str. 73 oraz zniknięcie pozycji [101] występującej na stronie 116 ze spisu literatury.

Opinia końcowa

Chcę zaznaczyć jednak, że powyższe uwagi mają w dużej mierze charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę wartości merytorycznej pracy, ogólnej prawidłowości badań i zastosowanych technik badawczych. Należy je traktować, jako sugestie, których uwzględnienie może być pomocne Doktorantce w dalszej pracy naukowej. W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że mgr Marlena Freitag otrzymała w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiodła umiejętności przeprowadzenia i stosowania różnych technik badawczych, wykazała się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizą uzyskanych wyników. Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera szereg wartościowych i oryginalnych rezultatów, które stanowią podstawę publikacji w dobrych czasopismach naukowych.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Wnioskuje, zatem o dopuszczenie mgr Marleny Freitag do publicznej obrony przed Radą Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego.



Dr hab. inż. Jerzy Robert Sobiecki