



Rzeszów, 12 listopada 2024 r.

Dr hab. inż. Maciej Motyka, prof. ucz.
Katedra Przeróbki Plastycznej
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 8
35-959 Rzeszów

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty ZWOLIŃSKIEJ

**pt.: *Odporność na korozję i modyfikacja powierzchni tytanu Grade2 kształtowanego
metodą wyciskania hydrostatycznego***

przygotowanej pod kierunkiem **prof. dr hab. inż. Haliny Garbacz**

Podstawa opracowania

Recenzję wykonano na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej – pismo z dnia 30.10.2024 r.

Podstawa prawna – art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (z późn. zm.).

Problematyka i cele pracy

Tytan i jego stopy, dzięki dużej biogodności i wytrzymałości względnej oraz małej wartości modułu Younga, zalicza się do kluczowych biomateriałów, szczególnie stosowanych na implanty kostne. Niezawodność i trwałość eksploatacyjna tego typu wyrobów w dużym stopniu determinują właściwości warstwy wierzchniej. Rygorystyczne wymagania w tym zakresie wynikają z interakcji z tkanką ożywioną, zarówno na etapie wszczepiania implantu, jak i po określonym czasie jego użytkowania. Zagadnienia te stanowią istotę inżynierii biomateriałów, która w sposób modelowy łączy osiągnięcia inżynierii materiałowej w zakresie kształtowania objętościowego oraz inżynierii powierzchni. Ich złożoność potęguje fakt, że ocena zjawisk zachodzących na powierzchni implantów wymaga szerokiej i interdyscyplinarnej wiedzy – obejmującej m.in. elektrochemię i medycynę. Problematyka dysertacji dobrze wpisuje się w ten nurt badań, który ze względu na dużą wartość społeczną nigdy nie traci na aktualności i bez wątpienia warta jest rozwijania.





Rozprawa doktorska mgr inż. Marty Zwolińskiej dotyczy zagadnień kształtowania ultradrobnoziarnistej mikrostruktury tytanu technicznego Grade 2 oraz badania jego odporności na korozję i podatności na modyfikację warstwy wierzchniej, technikami stosowanymi w aplikacjach biomedycznych. Tytan nanokrystaliczny wytworzono metodą dużego odkształcenia plastycznego (SPD) – w procesie wyciskania hydrostatycznego, od wielu lat rozwijanym przez naukowców Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej i Instytutu Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Autorka zdefiniowała w pracy dwa główne cele badawcze, dotyczące określenia wpływu mikrostruktury nanokrystalicznej tytanu na odporność na korozję oraz efekty modyfikacji powierzchni półwyrobów wyciskanych hydrostatycznie. Przyjęty w pracy plan badań i dobór metod instrumentalnych uznają za adekwatny do podjętej problematyki badawczej. Tematyka badań zawiera się w obszarze inżynierii materiałowej a ich wyniki rozszerzają wiedzę z zakresu wytwarzania implantów z tytanu nanokrystalicznego.

Charakterystyka i ocena rozprawy

Opiniowana rozprawa doktorska mgr inż. Marty Zwolińskiej stanowi zwarte opracowanie naukowe. Jej tytuł: *Odporność na korozję i modyfikacja powierzchni tytanu Grade2 kształtowanego metodą wyciskania hydrostatycznego* dobrze koreluje z zawartością, choć można polemizować czy tytan (lub jakkolwiek materiał) ma powierzchnię? Treść pracy podzielono na 8 rozdziałów, nie licząc streszczeń w języku polskim i angielskim, podziękowań, słownika skrótów i spisu treści. Opracowanie liczy 104 stron – zawiera 56 rysunków i 19 tablic, a także wykaz materiałów źródłowych (*Bibliografia*) liczący 108 pozycji.

W rozdziale 2. *Przegląd literaturowy*, poprzedzonym *Wprowadzeniem*, zawarto informacje na temat tytanu – jego struktury i podstawowych właściwości fizycznych, a także odporności na korozję, szczególnie istotnej dla podjętej tematyki pracy. Przedstawiono również zagadnienie rozdrobnienia ziarn w tytanie, używając dość trywialnego stwierdzenia, że „Tytan jest materiałem podatnym na obróbkę plastyczną, dzięki której zmianie ulegają kształt i wymiary, ale co najistotniejsze, również właściwości mechaniczne tego materiału [21]” (str. 16). Niemniej jednak, ta część pracy wprowadza czytelnika w problematykę metod dużego odkształcenia plastycznego, w tym zastosowanego w badaniach własnych wyciskania hydrostatycznego. Dalsza część rozdziału dotyczy właściwości metali ultradrobnoziarnistych, ze szczególnym uwzględnieniem tytanu nanokrystalicznego. Autorka dokonuje analizy stanu zagadnienia w obszarze odporności na korozję metali i stopów nanokrystalicznych – według mnie kluczowej dla sprecyzowania hipotez badawczych w przyjętym planie badań. Ustala, między innymi, że rozdrobnienie mikrostruktury metali może skutkować



zarówno pogorszeniem (w wyniku segregacji zanieczyszczeń na większej powierzchni granic ziarn), jak i poprawą ich odporności na korozję (sprzyja tworzeniu warstw pasywnych). Zauważa ponadto, że charakter tego oddziaływania jest różny w stanie aktywnym i pasywnym. Przeprowadzone studium literatury kończy podrozdział 2.4 – *Obróbka powierzchniowa* – sygnalizujący możliwość technologicznej poprawy odporności na korozję wyrobów z metali nanokrystalicznych. Obejmuje problematykę kształtowania struktury geometrycznej ich powierzchni metodami mechanicznymi, a także konstituowania powłok ochronnych metodami chemicznymi.

W moim odczuciu, rozdział *Przegląd literaturowy* uwzględnia zagadnienia najistotniejsze dla podjętej tematyki badawczej i stanowi tło dla przeprowadzonych badań. Ich dwa główne cele, sformułowane w rozdziale 3 dysertacji, ściśle wiążą się z jej tytułem – dotyczą oceny wpływu nanostruktury tytanu na odporność na korozję prętów wyciskanych hydrostatycznie, a także możliwość modyfikacji ich powierzchni. Przyporządkowane im hipotezy badawcze zakładają, że w obu przypadkach oddziaływanie to jest pozytywne.

Przedstawienie wyników badań własnych Autorka dysertacji poprzedza *Metodykę badawczą* (rozdz. 4) – jej zakres, jak i opis stosowanych metod badawczych oraz operacji obróbki cieplnej czy chemicznej w zasadzie można uznać za pełny, choć pewne wątpliwości nasuwają się dokonując oceny uzyskanych rezultatów (w rozdziale kolejnym). Zastrzeżenia budzi również nazwa podrozdziału 2.4.3. *Polaryzacja anodowa – wytwarzanie nanorurek TiO_2* . Pod pojęciem polaryzacji rozumie się zjawisko zmiany potencjału elektrody względem jej potencjału równowagowego, ewentualnie stacjonarnego, wywołane na przykład przepływem prądu elektrycznego z zewnętrznego źródła – nie prościej byłoby nazwać przeprowadzony proces anodowaniem? Chciałbym również zapytać Autorki o stężenie jonów fluorkowych w roztworze z solą fizjologiczną dla „... odzwierciedlenia różnych, klinicznie uzasadnionych warunków ...” eksploatacji implantów zębowych. Według obliczeń szacunkowych osiągnięcie przyjętego stężenia w jamie ustnej wymagałoby użycia ok. 17 g pasty do zębów zawierającej 1450 ppm F^- – zakładając, że jedna porcja (o rozmiarze ziarenka grochu) ma masę ok. 0.5 g, daje to jej 34-krotność (masa tubki pasty o pojemności 100 ml wynosi ok 200 g) – dlatego ciekawi mnie czy było to zamierzone?

Rozdział 5 – *Wyniki badań* – rozpoczyna charakterystyka mikrostruktury prętów z tytanu technicznego Grade 2 opatrzona odwrotnymi figurami biegunowymi, przedstawiającymi ich teksturę krystaliczną na poszczególnych etapach wyciskania hydrostatycznego. Autorka, na podstawie analizy obrazów mikrostruktury prętów tytanowych (rys. 14) stwierdza, że „W przypadku przekroju poprzecznego mikrostruktura tytanu ($\varnothing 7$) po 10 etapach wyciskania składała się z równoosiowych ziaren o średniej wielkości 60 ± 24 nm.” (str. 48). W *Metodyce badawczej* zamieszczono wprowadzić informacje na temat badań metodami transmisyjnej mikroskopii



elektronowej (TEM), jednak nie doszukałem się metodologii określania rozmiaru ziarn (z imponującą dokładnością) – proszę o komentarz w tej kwestii. Odniesienie się w tej części pracy do tekstury krystalicznej kształtującej się w procesie wieloetapowego odkształcania plastycznego uważam za jak najbardziej zasadne – ciekawy jestem zdania Autorki na temat wyraźnego odmiennego charakteru tekstury po przepuszczeniu (φ12 – rys. 15d oraz rys. 17). Tak przy okazji badań metodą dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD) – czy poza odwrotnymi figurami biegunowymi nie było rozważane wygenerowanie i analiza map rozkładu orientacji ziarn?

W rozdziale 5.2 przedstawiono wyniki badań odporności na korozję w soli fizjologicznej. Przedstawiono wykresy Bodego oraz schematy zastosowanych obwodów zastępczych – zastawia mnie brak wykresów pokazujących zmianę potencjału w czasie przed badaniami spektroskopowymi. Ponadto wykresy Bodego, oprócz danych uzyskanych podczas pomiaru, powinny przedstawiać również impedancję zaproponowanych obwodów zastępczych dla parametrów przedstawionych w tabelach (np. tab. 7). Pozwoliłoby to ocenić prawidłowość zaproponowanych obwodów zastępczych. Należałoby również podać wartości niepewności dla wielkości przedstawionych w tabelach. Dlatego prosiłbym o komentarz w tej kwestii. Sposób prezentacji wyników w tej części pracy jest trochę chaotyczny i enigmatyczny – nie wiem co Autorka rozumie pod pojęciem „rezystancja polaryzacyjna” i jak się mają oznaczenia z tabeli 7 do obwodów zastępczych na rys. 19. W tabeli 8 podano „parametry polaryzacji potencjodynamiczne” – jak określono wartości gęstości prądu korozji? Jeżeli np. metodą ekstrapolacji Tafela to należałoby pokazać krzywe polaryzacji i jak z nich wyznaczono gęstość prądu korozji. Na rys. 21 oraz 30 zestawiono wyniki pomiarów warstw pasywnych metodą elektrochemicznej impedancji spektroskopowej (EIS) i potencjodynamiczną (PD) na powierzchni prętów tytanowych – jak wytłumaczyć tak duże różnice wartości tej samej wielkości fizycznej dla danej średnicy pręta? Badania impedancyjne pozwalają oszacować grubość warstwy tlenkowej – czy taka próba została podjęta w pracy badawczej?

W podsumowaniu wyników badań korozyjnych (rozdz. 5.2.5) również dostrzegłem pewne nieścisłości – nie wiadomo którą z przyjętych metod badawczych określono wartości rezystancji polaryzacyjnej R_p zestawione na rys. 31. Pomimo zauważonych niedociągnięć, w tej części pracy Autorce udało się ustalić, że nanostruktura wpływa korzystnie na odporność korozyjną tytanu w standardowych roztworach symulujących działanie płynów ustrojowych takich jak sól fizjologiczna (zarówno po krótkim, jaki i wielogodzinnym czasie ekspozycji), natomiast może ją zmniejszać w środowisku zawierającym bardziej agresywne związki, jak m.in. fluorki. Wykazano także wpływ stopnia odkształcenia plastycznego na odporność korozyjną badanego materiału. Najlepszą odporność w roztworze 0,9% NaCl wykazano dla tytanu odkształconego gniotem mniejszym od zapewniającego uzyskanie nanostruktury. Potwierdza to,



w mojej ocenie, złożoność zagadnienia, którego nie można sprowadzić do oddziaływania jedynie rozmiaru ziarn, ale i stopnia zdefektowania struktury krystalicznej oraz tekstury odkształcenia. Nasuwa się tylko pytanie – czy rozdrabnianie ziarn w tytanie aż do zakresu nanometrycznego, w aspekcie jego odporności na korozję, jest zasadne?

Analiza wpływu mikrostruktury wyrobów tytanowych na możliwość modyfikacji ich powierzchni nie wykazała negatywnego oddziaływania nanostruktury. Stwierdzono nieznaczne zwiększenie chropowatości nanokrystalicznego podłoża, w porównaniu z mikrokryształicznym, w zakresie temperatury 20-400°C. Na tej podstawie przyjęto założenie, że powstający na nanokrystalicznym tytanie tlenek ma bardziej rozwiniętą powierzchnię. Aspekt struktury geometrycznej powierzchni uzupełniono analizą metodą spektroskopii elektronów Augera (AES), która pozwoliła scharakteryzować rozmiar i mikrostrukturę powłoki tlenkowej. Analizę składu chemicznego warstwy wierzchniej utlenionych próbek nano- i mikrokryształicznego tytanu rozszerzono o pomiary metodą rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS) – określono rodzaj i zawartość tlenków tytanu.

Poza oceną powierzchni próbek nano- i mikrokryształicznych, Autorka dysertacji podjęła próbę jej modyfikacji. W procesie anodowania wytworzono nanorurki dwutlenku tytanu, celem znacznego rozwinięcia powierzchni względem powłoki powstałej samoistnie. Nie stwierdzono wpływu rozmiaru ziarn podłoża na średnicę wytworzonych nanorurek. Analiza AES składu chemicznego nanorurek wykazała obecność węgla (str. 78), którą wytłumaczono zanieczyszczeniem powierzchni próbek – czy Autorka badań brała pod uwagę inne czynniki, jak np. obecność gliceryny w elektrolicie? Zastanawia też „... wbudowywanie się jonów Ca i P do wnętrza nanorurek ...” – skąd te jony? Proszę o wyjaśnienie.

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań anodowanego tytanu stwierdzono, że wytworzone nanorurki zapewniają dobrą odporność korozyjną – lepszą na podłożu nanokrystalicznym (grubsza powłoka nanorurek o większej jednorodności rozmiarów).

Nano- i mikrokryształiczny tytan poddano również działaniu 3 odczynników trawiących: NaOH, mieszaniny $H_3PO_4 + H_2O_2$ oraz HF. Uzyskane wyniki nie są na tyle jednoznaczne, by mogłyby określić wpływ mikrostruktury podłoża na efekt trawienia. Stanowią jednak ważny zasób wiedzy w zakresie modyfikacji powierzchni metodą chemiczną wyrobów tytanowych, w tym nanokrystalicznych.

Dyskusja wyników (rozdz. 6), ze względu na małą objętość – proporcjonalnie do zakresu przeprowadzonych badań – w moim odczuciu pełni raczej rolę podsumowania. Stanowi punkt wyjścia do sformułowania wniosków końcowych, przedstawionych w rozdziale kolejnym.

Rozdział 7 *Wnioski* opracowano w formie weryfikacji przyjętych hipotez badawczych. Dowiedziono, na podstawie analizy wyników badań korozyjnych, że



rozdrobienie ziarn tytanu do zakresu nanometrycznego nieznacznie zwiększa jego odporność na korozję w standardowych roztworach stosowanych w przypadku materiałów biomedycznych (soli fizjologicznej oraz roztworze Hanka). Wykazano przy tym ograniczoną słuszność przyjętej hipotezy do określonego środowiska – założenie to okazało się nieprawdziwe dla roztworu zawierającego fluorki, symulującego działanie środków stosowanych do higieny jamy ustnej. Drugiej hipotezy badawczej, według której nanokrystaliczne podłoże tytanu sprzyja kształtowaniu powłok tlenkowym metodami inżynierii powierzchni, nie udało się jednoznacznie potwierdzić – w moim odczuciu. Nie uważam jej jednak za błędną tylko zbyt ogólną dla tak wielu czynników wynikających z różnej specyfiki przyjętych w pracy metod modyfikacji powierzchni. Tak sformułowane wnioski korelują z zakresem zrealizowanych badań eksponując najważniejsze ich wyniki, które uznaję za osiągnięcia Autorki dysertacji.

Opiniowaną rozprawę doktorską sformatowano zgodnie z obowiązującymi kanonami edytorskimi – tekst zawiera nieliczne usterki pisarskie, natomiast szacie graficznej – szczególnie w warstwie ilustrowania wyników badań – brakuje ujednolicenia, chociażby w zakresie stosowanego języka opisu wykresów. Autorka nie ustrzegła się błędów stylistycznych oraz terminologicznych, ale nie na tyle istotnych by mogły obniżyć wartość merytoryczną rozprawy. Najważniejsze z nich pozwalam sobie przytoczyć, dla doskonalenia warsztatu pisarskiego przy opracowywaniu kolejnych tekstów naukowych. W szczególności sugeruję:

- nie stosować niefrasobliwych pojęć jak „nanomateriały objętościowe” – (str. 11),
- dla struktury regularnej ściennie centrowanej stosować skrót „RSC” – nie „RS” (lub oznaczenia A1 czy cF4) – str. 13,
- stosować ogólnie przyjęty zapis zawartości pierwiastków „% mas.” – str. 16, tabela 1, str. 34, tabela 4,
- lepiej przemyśleć formułowanie zwrotów typu „W minionym okresie” – str. 17,
- dokładnie przytaczać równania, jak przedstawiona błędnie zależność Halla-Petcha – str. 19,
- dobierać ilustracje odpowiednie dla danego poziomu opracowania naukowego – rys. 3 wydaje się tego warunku nie spełniać – str. 22,
- nie podawać składu chemicznego roztworów bez informacji na temat stężenia jego składników – jak HNO_3 i HF – str. 28 czy NH_4F – str. 43,
- stosować odpowiedni zapis jonów – str. 31,
- dbać o poprawność powołań w tekście – „Sól fizjologiczna jest jednym z częściej wykorzystywanych roztworów w celu symulacji warunków panujących w ludzkim organizmie (powołania)” – str. 37,
- uważniej prowadzić numerację rysunków i tabel - Rys. 5.1 powinien być opatrzony numerem 14 – str. 48,



- system poślizgu oznaczać najpierw wskaźnikami rodziny płaszczyzn krystalicznych, a potem kierunków, gdyż definiowany jest zwykle jako zbiór symetrycznie identycznych płaszczyzn poślizgu i skojarzonej rodziny kierunków poślizgu – interpretacji omawianych w pracy systemów poślizgu nie pomaga rys. 16, którego opis jest niejasny – str. 51,
- zapamiętać, że „Udział procentowy poszczególnych kierunków ... „ (podpis tabeli 6, str. 52) określa się metodą EBSD, a nie otrzymuje,
- nie intrygować czytelnika pojęciami typu „dwutlenek tlenu” – str. 91.

Prosiłbym również o komentarz w kwestiach:

- wartości odkształcenia rzeczywistego przedstawionych w tabeli 5 (str. 36) – czy wsad o średnicy 50 mm można uznać za nieodkształcony (przyjęto wartość „0”)?
- stosownego terminu „napiecie polaryzacji”(str. 43) – co właściwie oznacza?,
- nazwy rozdziału 5.3.2 *Anodowanie elektrolityczne* (str. 75) – czy może być inne niż elektrolityczne?
- użytych jednostek na osiach wykresu przedstawionego na rys. 45 (str. 82) – czy na pewno są poprawne?

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Zwolińskiej, zatytułowana *Odporność na korozję i modyfikacja powierzchni tytanu Grade2 kształtowanego metodą wyciskania hydrostatycznego*, według mojej wiedzy jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowo-badawczego. Zawiera wyniki badań, zarówno o charakterze poznawczym, jak i aplikacyjnym, rozszerzające zakres wiedzy w obszarze kształtowania mikrostruktury i właściwości funkcjonalnych biomateriałów. Prace badawcze zostały dobrze zaplanowane – Autorka zdefiniowała ich cele, które w mojej ocenie zostały osiągnięte. Sposób realizacji badań potwierdza Jej dobry warsztat badawczy, a także umiejętność poprawnej interpretacji uzyskanych wyników badań.

Uważam, że powierzona mi do recenzji dysertacja ma charakter opracowania naukowego oraz spełnia wymagania art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (z późn. zm.). Wnioskuje zatem o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dyscyplinie *inżynieria materiałowa*.