



Politechnika Koszalińska

WYDZIAŁ MECHANICZNY

Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. (+48) 94 342-78-81, (+48) 94 347-83-99, fax. (+48) 94 342-67-53, (+48) 94 347-83-92

Dr hab. inż. Krzysztof Rokosz, Prof. nzw. PK

Zespół Badawczo-Dydaktyczny Bioinżynierii i Elektrochemii Powierzchni
Katedra Inżynierii Systemów Technicznych i Informatycznych
Wydział Mechaniczny, Politechnika Koszalińska
ul. Raławicka 15-17, PL 75-620 Koszalin
tel. 94 3478 354, e-mail: rokosz@tu.koszalin.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Macieja Sowy

**pt. "BADANIA NAD PROCESEM MODYFIKACJI POWIERZCHNI CYRKONU,
NIOBU I TANTALU METODĄ WYSOKONAPIĘCIOWEGO UTLENIANIA
ELEKTROCHEMICZNEGO"**

Podstawę opracowania recenzji stanowi pismo Prodziekana ds. Organizacji i Rozwoju Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej prof. nzw. dr hab. inż. Wojciecha Simki z dnia 10 maja 2018. Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pod tytułem "Badania nad procesem modyfikacji powierzchni cyrkonu, niobu i tantalu metodą wysokonapięciowego utleniania elektrochemicznego" przygotowana przez mgr inż. Macieja Sowę. Promotorem rozprawy doktorskiej jest profesor nadzwyczajny Politechniki Śląskiej dr hab. inż. Wojciech Simka.

Zastosowanie biomateriałów w rekonstrukcji kości oraz stomatologii w obecnym czasie jest coraz bardziej powszechne. Zastosowanie nowych biomateriałów, lub obróbka elektrochemiczna tych istniejących ma na celu przede wszystkim zwiększenia ich biokompatybilności i zmniejszenie ryzyka reoperacji, a co za tym idzie zwiększenie komfortu życia potencjalnego pacjenta. W ocenianej rozprawie doktorskiej podjęto się zadania modyfikacji powierzchni biokompatybilnych pierwiastków jakimi są cyrkon, niob i tantal,

poprzez plazmowe utlenianie elektrochemiczne z zastosowaniem prądu stałego (DC), w elektrolitach wodnych z dodatkiem fosfinianu wapnia, mrówczanu wapnia oraz octanu magnezu przy napięciach ograniczających elektrolizę wynoszących 200 V, 300 V, 400 V oraz 500 V. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że proces PEO w założonych warunkach zachodzi w 5-6 etapach, przy czym właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych powłok są silnie zależne od rodzaju mikrowyładowań, które uzyskiwano w końcowym etapie obróbki. Wytworzone porowate, ceramiczne powłoki tlenkowe, których zarówno skład chemiczny, jak i kształt porów zależał od ograniczającego napięcia zaciskowego oraz składu chemicznego elektrolitu zostały scharakteryzowane przez uzupełniające się techniki pomiarowe. Należy zaznaczyć, że użycie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), oprócz pomiarów polaryzacyjnych, pozwoliło Doktorantowi zaproponowanie obwodów zastępczych opisujących uzyskane porowate i wielowarstwowe powłoki na cyrkonie, niobie i tantalumie.

Przygotowana rozprawa doktorska o objętości 62 stron, zawierająca 22 rysunki, 5 tabel oraz 138 pozycje literaturowe, została podzielona na sześć rozdziałów poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz 3 załączniki z publikacjami (*M. Sowa, W. Simka, Effect of DC plasma electrolytic oxidation on surface characteristics and corrosion resistance of zirconium, Materials 11(5) (2018) 723; M. Sowa, W. Simka, Electrochemical behavior of plasma electrolytically oxidized niobium in simulated physiological environment, Surface and Coatings Technology 344 (2018) 121–131; M. Sowa, W. Simka, Electrochemical impedance and polarization corrosion studies of tantalum surface modified by DC plasma electrolytic oxidation, Materials 11(4) (2018) 545*) i oświadczenie promotora o procentowym wkładzie w przedstawione publikacje naukowe. W rozdziale pierwszym opisano zarówno biomateriały metalowe używane do rekonstrukcji kości oraz w stomatologii, jak i znaczenie cyrkonu, niobu i tantalu jako biomateriałów oraz przedstawiono wyczerpujący opis procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego. W rozdziałach drugim i trzecim zaprezentowano cel i zakres pracy oraz szczegółowo opisaną metodykę badawczą. W kolejnym (czwartym) rozdziale przedstawiono wyniki badań, które odnoszą się do wyników opublikowanych w czasopiśmie *Materials* oraz *Surface and Coatings Technology*. Natomiast w rozdziałach piątym i szóstym przedstawiono dyskusję wyników oraz wnioski.

Moim zdaniem treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, a postawione cele zostały w pełni zrealizowane. Rozprawa jest napisana poprawnym technicznie językiem i posiada starannie opracowaną szatę graficzną oraz stojącą na bardzo wysokim poziomie dokumentację z badań własnych. Czasopisma naukowe, w których zostały opublikowane poszczególne części pracy są tematycznie zgodne z zagadnieniami prezentowanymi w doktoracie, a ich *impact factor* jest większy od 2,5. Należy zaznaczyć, że prace opublikowane w w/w czasopismach zostały już zrecenzowane i ocenione pozytywnie. Po zapoznaniu się z tym pracami również oceniam je jako bardzo dobre. Według mnie przedstawiona rozprawa doktorska jest bardzo wartościowa i na pewno stanowi podstawę do dalszych badań naukowych zarówno dla Doktoranta jak i innych badaczy.

Reasumując należy zaznaczyć, że do istotnych osiągnięć Doktoranta należą:

- Wykazanie, że plazmowe utlenianie elektrolityczne niobu, cyrkonu i tantalu, w roztworach wodnych zawierających fosfinian wapnia, zachodziło w pięciu lub sześciu etapach, przy czym właściwości uzyskanych warstw tlenkowych były silnie uwarunkowane tym, w którym z etapów PEO zahamowany został dalszy wzrost napięcia.
- Wykazanie, że dodatek mrówczanu wapnia wydłużył czas trwania etapu związanego z anodowaniem konwencjonalnym z powodu konkurencyjnej reakcji elektrodowej, w której jony HCOO^- mogą ulegać utlenieniu anodowemu.
- Wykazano, że wprowadzając do roztworu zarówno mrówczan wapnia jak i octan magnezu etapy PEO od drugiego do piątego ulegały skróceniu, na skutek dodatkowego efektu uszczelniania powierzchni metali związanego z reakcjami termicznymi, którym mogą ulegać wspomniane sole.
- Wykazano, że powierzchnie warstw tlenkowych po rozpoczęciu trzeciego etapu PEO były w dużym stopniu wzbogacone o pierwiastki z kąpeli elektrolitycznej, a ich skład zależał od przyłożonego napięcia i stężenia odpowiednich składników kąpeli.
- Wykazano, że jony dodatnie były wbudowywane w strukturę powłok preferencyjnie przy wyższym napięciu zaciskowym i były skoncentrowane blisko granicy faz tlenek-elektrolit.

- Wykazano, że warstwy tlenkowe wytworzone w procesie PEO składały się z co najmniej dwóch podwarstw, gdzie zewnętrzną część powłoki stanowiła struktura porowata o względnie dużej grubości; w bezpośrednim kontakcie z metalem podłoża była cienka warstewka zaporowa, a w niektórych (szczególnie dla niobu) przypadkach odnotowano również zwartą część przypowierzchniową.
- Wykazano, że parametrami elektrycznego obwodu zastępczego wskazującymi na zwiększoną odporność korozyjną badanych próbek metali były opór warstewki zaporowej oraz opór dyfuzyjny wyrażony elementem Warburga, przy czym ten ostatni miał zwykle decydujące znaczenie przy wyższym napięciu obróbki, kiedy warstwa miała znaczną grubość.
- Wykazano, że zastosowanie obróbki PEO zwiększyło odporność korozyjną cyrkonu, niobu i tantalu, niezależnie od zastosowanych warunków procesowych, a najlepsze właściwości ochronne wykazywały warstwy wytworzone na cyrkonie.
- Wykazano, że najkorzystniej było prowadzić proces PEO przy napięciu 300 V lub 400 V w zależności od materiału podłoża i zastosowanego elektrolitu, z uwagi na znaczne wzbogacenie powierzchni w składniki kąpieli.
- Wykazano, że warstwy ceramiczne utworzone podczas PEO w roztworze zawierającym octan magnezu z reguły miały największe wartości pojemności elektrycznej, co wskazywało na łatwość penetrowania roztworu Ringera w głąb ich porów w warunkach pomiarów elektrochemicznych.

Należy zaznaczyć, że Doktorant uczestniczył w **5** projektach naukowych, przy czym w **2** był kierownikiem, występował na **14** konferencjach naukowych oraz jest współautorem **2** patentów. Jego dane bibliograficzne (indeks Hirscha: **7**, sumaryczny IF: 66,81, liczba publikacji w JCR: 20, całkowita liczba cytowani: 128) są na bardzo wysokim poziomie, co należy uznać za ponadprzeciętne na wiek Doktoranta. Na wyróżnienie zasługuje również osiągnięcie, którym jest współautorstwo **20** publikacji naukowych, zaprezentowanych poniżej, które są odnotowane na Web of Science, co jest wynikiem wyróżniającym i ponadprzeciętnym.

1. M. Sowa, W. Simka, Effect of DC plasma electrolytic oxidation on surface characteristics and corrosion resistance of zirconium, Materials (Basel) 11(5) (2018) 723 (IF₂₀₁₆ = 2,654)

2. M. Sowa, W. Simka, Electrochemical behavior of plasma electrolytically oxidized niobium in simulated physiological environment, *Surf. Coat. Tech.* 344 (2018) 121–131 (IF₂₀₁₆ = 2,589)
3. M. Sowa, W. Simka, Electrochemical impedance and polarization corrosion studies of tantalum surface modified by DC plasma electrolytic oxidation, *Materials (Basel)* 11(4) (2018) 545 (IF₂₀₁₆ = 2,654)
4. M. Gawęda, P. Jeleń, E. Długoń, A. Wajda, M. Leśniak, W. Simka, M. Sowa, R. Detsch, A.R. Boccaccini, M. Sitarz, Bioactive layers based on black glasses on titanium substrates, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 590–601 (IF₂₀₁₆ = 2,841)
5. E. Długoń, K. Pach, M. Gawęda, R. Jadach, A. Wajda, M. Leśniak, A. Benko, M. Dziadek, M. Sowa, W. Simka, M. Sitarz, Anticorrosive ZrO₂ and ZrO₂-SiO₂ layers on titanium substrates for biomedical applications, *Surf. Coat. Tech.* 331 (2017) 221–229 (IF₂₀₁₆ = 2,589)
6. J. Michalska, M. Sowa, R.P. Socha, W. Simka, B. Cwalina, The influence of *Desulfovibrio desulfuricans* bacteria on a Ni-Ti alloy: electrochemical behavior and surface analysis, *Electrochim. Acta* 249 (2017) 135–144 (IF₂₀₁₆ = 4,798)
7. M. Gawęda, E. Długoń, M. Leśniak, Ł. Kurpaska, W. Simka, M. Sowa, M. Sitarz, The influence of the pyrolysis process on mechanical parameters and tightness of the black glasses layers on titanium substrates, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11345–11353 (IF₂₀₁₆ = 2,986)
8. M. Sowa, M. Woszczak, A. Kazek-Kęsik, G. Dercz, D.M. Korotin, I.S. Zhidkov, E.Z. Kurmaev, S.O. Cholakh, M. Basiaga, W. Simka, Influence of process parameters on plasma electrolytic surface treatment of tantalum for biomedical applications, *Appl. Surf. Sci.* 407 (2017) 52–63 (IF₂₀₁₆ = 3,387)
9. M. Sowa, D. Łastówka, A.I. Kukharenko, D.M. Korotin, E.Z. Kurmaev, S.O. Cholakh, W. Simka, Characterisation of anodic oxide films on zirconium formed in sulphuric acid: XPS and corrosion resistance investigations, *J. Solid State Electr.* 21 (2017) 203–210 (IF₂₀₁₆ = 2,316)
10. M. Szymonowicz, A. Kazek-Kęsik, M. Sowa, B. Żywicka, Z. Rybak, W. Simka, On influence of anodic oxidation on thrombogenicity and bioactivity of the Ti-13Nb-13Zr alloy, *Acta Bioeng. Biomech.* 19(2) (2017) 41–50 (IF₂₀₁₆ = 0,914)
11. E. Urbańczyk, M. Sowa, W. Simka, Urea removal from aqueous solutions — a review, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 1011–1029 (IF₂₀₁₆ = 2,235)
12. D. Babilas, E. Urbańczyk, M. Sowa, A. Maciej, D.M. Korotin, I.S. Zhidkov, M. Basiaga, M. Krok-Borkowicz, L. Szyk-Warszyńska, E. Pamuła, E.Z. Kurmaev, S.O. Cholakh, W. Simka, On the electropolishing and anodic oxidation of Ti-15Mo alloy, *Electrochim. Acta* 205 (2016) 256–265 (IF₂₀₁₆ = 4,798)
13. M. Sowa, J. Worek, G. Dercz, A.I. Kukharenko, D.M. Korotin, E.Z. Kurmaev, S.O. Cholakh, M. Basiaga, W. Simka, Surface characterisation and corrosion behaviour of niobium treated in a Ca- and P-containing solution under sparking conditions, *Electrochim. Acta* 198 (2016) 91–103 (IF₂₀₁₆ = 4,798)
14. M. Sowa, G. Dercz, K. Suchanek, W. Simka, Investigation of anodic oxide coatings on zirconium after heat treatment, *Appl. Surf. Sci.* 346 (2015) 534–542 (IF₂₀₁₆ = 3,387)

15. M. Sowa, M. Piotrowska, M. Widziołek, G. Dercz, G. Tylko, T. Gorewoda, A.M. Osyczka, W. Simka, Bioactivity of coatings formed on Ti-13Nb-13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation, Mater. Sci. Eng. C 49 (2015) 159–173 (IF₂₀₁₆ = 4,164)
16. R. Zagalak, K. Gren, B. Uryc, M. Sowa, A. Moscicki, G. Tylko, A. Osyczka, W. Simka, Plasma electrolytic oxidation of osteoplant dental implants, Clin. Oral Implan. Res. 25(10) (2014) 296 (IF₂₀₁₆ = 3,624)
17. M. Sowa, K. Greń, A.I. Kukharenko, D.M. Korotin, J. Michalska, L. Szyk-Warszyńska, M. Mosiałek, J. Żak, E. Pamuła, E.Z. Kurmaev, S.O. Cholakh, W. Simka, Influence of electropolishing and anodic oxidation on morphology, chemical composition and corrosion resistance of niobium, Mater. Sci. Eng. C 42 (2014) 529–537 (IF₂₀₁₆ = 4,164)
18. M. Sowa, A. Kazek-Kęsik, A. Krzakała, R.P. Socha, G. Dercz, J. Michalska, W. Simka, Modification of niobium surfaces using plasma electrolytic oxidation in silicate solutions, J. Solid State Electr. 18 (2014) 3129–3142 (IF₂₀₁₆ = 2,316)
19. M. Sowa, A. Kazek-Kęsik, R.P. Socha, G. Dercz, J. Michalska, W. Simka, Modification of tantalum surface via plasma electrolytic oxidation in silicate solutions, Electrochim. Acta 114 (2013) 627–636 (IF₂₀₁₆ = 4,798)
20. W. Simka, M. Sowa, R.P. Socha, A. Maciej, J. Michalska, Anodic oxidation of zirconium in silicate solutions, Electrochim. Acta 104 (2013) 518–525 (IF₂₀₁₆ = 4,798)

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca doktorska "Badania nad procesem modyfikacji powierzchni cyrkonu, niobu i tantalu metodą wysokonapięciowego utleniania elektrochemicznego" przygotowana przez mgr inż. Macieja Sowę spełnia w mojej opinii wymogi ustawy "O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki", w związku z czym wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Chciałbym jednocześnie zaznaczyć, że złożoność rozwiązanego problemu naukowego, szeroki, dobrze zaplanowany zakres badań, rzetelność w jego realizacji oraz liczący się dorobek naukowy (20 publikacji z listy czasopism JCR, kierowanie 2 projektami naukowymi, współautorstwo 2 patentów) są podstawą do wyróżnienia tej pracy.

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY
75-620 Koszalin, ul. Raclawicka 15-17
tel. 94 347 84 38, fax 94 342 67 53



Koszalin, 12.06.2018

Dr hab. inż. Krzysztof Rokosz, Prof. nzw. PK