



Prof. dr hab. inż. Łukasz Kaczmarek  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wydział Mechaniczny  
Politechnika Łódzka

Łódź, 17.04.2024 r.

## **RECENZJA**

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Alicji Słowik**  
**pt. „Wysokowytrzymałe powłoki antybakteryjne na bazie fazy S otrzymywane**  
**metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego”**  
**Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Jolanta Baranowska**  
**Promotor pomocniczy: dr inż. Sebastian Fryska**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie uchwały z dnia 26 marca 2024 r. Rady Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, pismo nr L dz. WIMiM/06/2024.

### **1. Przedmiot recenzji, informacje ogólne**

Przedmiotem niniejszej recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Justyny Alicji Słowik dotycząca powłok antybakteryjnych na bazie fazy S wytwarzanych w procesie reaktywnego osadzania metodą magnetronową.

Podejmowana tematyka pracy badawczej jest aktualnym zagadnieniem, które stanowi wyzwanie dla wielu ośrodków naukowych na całym świecie oraz firm działających w branży medycznej. Problematyka ograniczenia lub całkowitego wyeliminowania rozwoju bakterii na elementach funkcjonujących w przestrzeni publicznej szczególnie w miejscach takich jak szpitale (klamki, uchwyty, poręcze,



## Politechnika Łódzka

Instytut Inżynierii Materiałowej



wózki, przyciski, koszyki itd.) stanowi nie lada wyzwanie. Wynika to z konieczności pogodzenia wielu aspektów: począwszy od zapewnienia zadanych wymagań właściwości mechanicznych, bakteriobójczych, aż po użytkowe, w tym nadania odpowiedniego, finalnego koloru i nierzadko miękkiego chwytu. Cały wachlarz wymagań wymusił poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych umożliwiających tworzenie materiałów hybrydowych na drodze wiązania różnych metod i technik ich opracowywania. Z tego względu recenzowana praca wychodzi temu naprzeciw, co znajduje potwierdzenie w prowadzonych badaniach przez czołowe ośrodki na świecie, w tym:

- Zespół prof. Dennis Formosa z School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK. Przykładem są badania opublikowane na łamach Thin Solid Films, Volume 644, 31 December 2017, Pages 71-81.
- Zespół Stefania Bobaru z BSH Electrodomésticos España, S.A. (CIV-TME), Zaragoza, Spain. Przykładem są badania opublikowane na łamach Materials Today Communications, Volume 31, June 2022.
- Zespół Prof. Dr.-Ing. Alfred Ludwig z Ruhr-Universität Bochum, Institut für Werkstoffe, Materials Discovery and Interfaces. Przykładem są badania opublikowane na łamach ACS Combi Sci. 20, 137-150, DOI: 10.1021/acscmbsci.7b00135.

Zaproponowana przez doktorantkę metoda rozpylania magnetronowego wykorzystywana jest od wielu lat w różnych obszarach inżynierii, w tym m.in. do wytwarzania powłok o niskim współczynniku tarcia, antyadhezyjnych, odpornych na korozję wysokotemperaturową, powłok dekoracyjnych czy bakteriobójczych, w tym także nakładanych na materiały polimerowe (w konstrukcjach urządzeń z wysokowydajnym systemem chłodzenia podłoża). Tak szeroką gamę powłok uzyskuje się dzięki możliwości stosowania nawet sześciu magnetronów w jednej komorze z możliwością wykorzystania katod praktycznie o dowolnym składzie chemicznym, a także z wykorzystaniem gazów reaktywnych.

Technologia magnetronowa z dużym powodzeniem stosowana jest od wielu lat w przemyśle. Nakładanie powłok o szerokim spektrum funkcjonalności, w swojej ofercie posiadają m.in. takie międzynarodowe firmy jak: AJA International, Inc.



Politechnika Łódzka

Instytut Inżynierii Materiałowej



USA, I HAUZER TECHNO COATING B.V. Holandia czy VON ARDENNE GmbH Niemcy.

Zgodnie z raportem Bio-based Coatings Market Size & Share Forecast 2032 wartość rynku związanego z powłokami wynosił 11,5 biliona dolarów. Przewiduje się, że jego wartość wzrośnie do ponad 28 bilionów dolarów do roku 2032. Analizy te wyraźnie wskazują na potencjał i potrzebę opracowywania układów powłokotwórczych o szerokim zróżnicowaniu właściwości fizykochemicznych. Z tego względu recenzowana praca doktorska w sposób wyraźny wpisuje się w światowe trendy w obszarze wytwarzania powłok funkcjonalnych o zadanych parametrach mechanicznych.

Doktorat napisany został w układzie klasycznym. Wyróżnić można: wstęp, przeglądu aktualnego stanu wiedzy uwzględniający: zagrożenia mikroorganizmami na powierzchniach dotykowych, modyfikację powierzchniową stali austenitycznej pod względem poprawy jej właściwości fizykochemicznych i bakterioobójczych wraz z analizą mechanizmów za to odpowiadających.

Dla tak skonstruowanego przeglądu literatury (34 strony) sformułowano cel oraz tezę pracy pt. *„Na drodze reaktywnego rozpylania magnetronowego tarcz ze stali austenitycznej i miedzi możliwe jest otrzymanie na chromowo-niklowej stali austenitycznej powłok antybakteryjnych o wysokiej twardości i ciągliwości umożliwiającej odkształcenie plastyczne bez pęknięć w warunkach naprężeń ściskających”*.

Wyniki badań i ich dyskusję przedstawiono w tradycyjnym układzie opisując w pierwszej kolejności zastosowane materiały i ich przygotowanie, techniki badawcze, w ramach których wykorzystano szerokie ich spektrum w tym m.in. metody rentgenowskie do oceny budowy fazowej wytworzonych powłok, Mikroskopię SEM, TEM, a także badania nanoindentacji oraz trójpunktowe zginanie.

Praca liczy 144 strony, przytoczono 149 pozycji literaturowych, w ujęciu całościowym opisujących stan wiedzy z uwzględnieniem trendów i właściwości przedmiotowych technik osadzania i modyfikacji powłok o właściwościach antybakteryjnych oraz ich właściwościach mechanicznych.



### **Uwagi i komentarze:**

1. Uważam, że w przypadku przyjęcia głównej osi badawczej skupionej wokół wytworzenia powłok o zadanych parametrach mechanicznych należałoby zmienić kolejność opisywanych wyników badań. Wynikowe właściwości mechaniczne powinny być wytłumaczone strukturalnymi analizami powłok a nie odwrotnie. Fakt ten natomiast został dobrze zobrazowany na rys. 4.1 str. 37.
2. Zabrakło wyraźnego, krytycznego podsumowania literatury z uwypukleniem obecnego stanu wiedzy wraz z konkretnym wskazaniem problemów technologicznych czy interpretacyjnych występujących zjawisk itd., na bazie których określono cel i tezę pracy – str. 34.
3. Zabrakło wskazania danego elementu, co do którego stawiane są konkretne wymagania właściwości mechanicznych (z podaniem nawet szacowanych wartości, które musi spełnić) i na podstawie tego wytypować daną powłokę oraz przeprowadzić stosowne (niezbędne) badania, szczególnie mechaniczne weryfikujące jego zastosowanie.
4. Praca przygotowana jest starannie pod względem merytorycznym i edycyjnym. Natomiast Doktorantka nie ustrzegła się literówek, czy wstawiania wykresów uzyskanych bezpośrednio z danej aparatury badawczej z opisem w j. angielskim.

### **2. Ocena merytoryczna oraz uwagi szczegółowe**

Przedłożona do oceny praca charakteryzuje się zwartą i logiczną strukturą. Przeprowadzona przez Doktorantkę część badawcza została zobrazowana schematem zamieszczonym na str. 37. Fakt ten wyraźnie ułatwia analizę prowadzonych prac technologicznych i ich weryfikacji.

Poniżej wyłuszczyłem przykładowe zagadnienia, co do których proszę o ustosunkowanie się Doktorantki.

1. Czy i jak skład osadzonych powłok odpowiada składowi katod zastosowanych w procesie rozpylania magnetronowego (oczywiście z pominięciem wbudowania atomów zastosowanych gazów reaktywnych i



- miedzi). Proszę krótko omówić bez przeprowadzania dodatkowych obliczeń udziałów %.
2. Czy były przeprowadzone badania naprężeń w wytworzonych powłokach i czy ta wartość ulegała zmianie w zależności od jej grubości, warunków osadzania itd.?
  3. W oparciu o zamieszczone na Rys. 6.1 morfologie wytworzonych powłok Doktorantka opisuje porowatość czy definiuje cyt.: „zwartość powłoki”. Czy zostały zastosowane narzędzia dotyczące obróbki obrazu, które mogłyby ilościowo określić analizowane zjawiska i potwierdzić wnioski?
  4. Na stronie 29 Doktorantka pisze cyt.: *„Pękanie odbywa się najczęściej po granicach ziaren... W przypadku rozdrobnienia ziarna do rozmiarów nanometrycznych sieć granic jest na tyle rozwinięta, że pęknięcie odbywa się po złożonym torze, a więc jego propagacja jest spowolniona. Ponadto rozmiar pęknięcia jest proporcjonalnie powiązany z rozmiarem ziaren, współczynnik koncentracji naprężeń można zatem znacząco zmniejszyć poprzez zmniejszenie rozmiaru ziaren.”*
    - a) Czy rozdrobnienie ziaren jest jedynym mechanizmem hamowania propagacji pęknięć?
    - b) Z czego wynika, że cyt.: „rozmiar pęknięcia jest proporcjonalnie powiązany z rozmiarem ziaren”?
    - c) Czy rzeczywiście naprężenia zależne są od wielkości ziaren? Jeśli tak to w jaki sposób?
  5. Doktorantka w części przeglądu literatury opisuje potencjalne mechanizmy obumierania bakterii – rys. 1.1., str. 16. Czy schemat wyczerpuje temat jeśli nie proszę o podanie innych potencjalnych mechanizmów i ich ewentualnego współistnienia.
  6. Tabela 6.1 str. 51. Z czego wynika podwyższona zawartość Al w powłoce oznaczonej SCu60?
  7. Interesującym zjawiskiem było zidentyfikowanie braku powiązania epitaksjalnego wzrostu warstw z fazy SCu i Cu<sub>3</sub>N natomiast zauważenie ograniczonej wzajemnej dyfuzji pierwiastków, pomimo relatywnie wysokiej



temperatury osadzania powłok stanowi ciekawy wniosek poznawczy. Fakt ten może stanowić nowy obszar badawczy Doktorantki.

**Powyższe uwagi nie umniejszają użyteczności uzyskanych wyników badań. Stanowią uszczegółowienie przeprowadzonych analiz, a także ich rozwinięcie. Praca jest niezwykle ciekawa zarówno od strony poznawczej jak i aplikacyjnej wyraźnie porządkując interpretację mechanizmów tworzenia się powłok o określonych właściwościach mechanicznych w procesie reaktywnego rozpylania magnetronego.**

**W pracy doktorskiej wyróżnić należy osiągnięcia naukowe dotyczące:**

1. Powiązania mechanizmów odkształcenia wytworzonych powłok w zależności od charakteru naprężeń oraz obecności pasmowych wydzieleni miedzi w odniesieniu do analizy parametrów determinujących występowanie fazy wysokoentropowej.
2. Wytworzenia nowych powłok na bazie fazy S, wielowarstwowych i gradientowych wraz z powiązaniem ich morfologii z blokowaniem dyfuzji składników powłoki, pomimo zastosowania relatywnie wysokiej temperatury i środowiska aktywującego w postaci plazmy. Fakt ten znacząco poprawia wiązkość powłoki zarówno w warunkach ściskania jak i jej rozciągania. Dodatkowo przyczynia się to do uzyskania powłok o drobnoziarnistej strukturze dzięki czemu jej twardość jest wyższa niż stali austenitycznej stanowiącej podłoże.



### 3. Wnioski końcowe

W recenzowanej pracy doktorskiej, w celu udowodnienia postawionej tezy wykorzystano szeroki wachlarz nowoczesnych metod i technik badawczych. Na uwagę zasługują badania z wykorzystaniem Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej oraz szczegółowa interpretacja uzyskanych wyników, a także analiza występujących faz wysokoentropowych.

Doktorantka wykazała się odpowiednią znajomością metod badawczych i analizą uzyskanych wyników badań. Udowodniła, że potrafi odpowiednio zaplanować i zrealizować eksperyment badawczy. Uzyskane wyniki stanowią zadowalający wkład w rozwój inżynierii mechanicznej szczególnie w zakresie powiązania składu chemicznego, struktury i parametrów wytwarzania powłok funkcjonalnych z wynikowymi właściwościami mechanicznymi. W tym miejscu należy podkreślić interdyscyplinarność pracy w powiązaniu z inżynierią materiałową.

Rozwinięcie mechanizmów wzrostu powłok, ich subsegregacji, a w konsekwencji tworzenia wielowarstw stanowić może silny punkt do opracowania habilitacji szczególnie pod kątem wytwarzania materiałów o podwyższonej odporności na pękanie.

**Na podstawie powyższego stwierdzam, że mgr inż. Justyna Alicja Słowik spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ust. 1 *Ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882), co uzasadnia dopuszczenie Pani magister inżynier Justyny Alicji Słowik do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.**

Z poważaniem,  
Prof. dr hab. inż. Łukasz Kaczmarek