



### Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Joanny Barbary Loch pt.:

**„Korozyjne zachowanie się biomedycznych stopów tytanu w symulowanych roztworach fizjologicznych”**

wykonana na zlecenie Rady Wydziału Odlewnictwa  
Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

Mgr inż. Joanna Loch pracę doktorską pt. „**Korozyjne zachowanie się biomedycznych stopów tytanu w symulowanych roztworach fizjologicznych**” zrealizowała w *Katedrze Chemii i Korozji Metali na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica* w Krakowie. Promotorem pracy jest dr hab. Halina Krawiec – prof. AGH, a promotorem pomocniczym dr inż. Alicja Łukaszczyk.

Rozwój medycyny, szczególnie chirurgii, powoduje ogromny wzrost zapotrzebowania na implanty. Zaprojektowanie, otrzymanie i określenie zachowania się materiałów konstrukcyjnych w żywych organizmach to rola inżynierii materiałowej. Temat ten podejmowany jest w wielu ośrodkach naukowych, także w Polsce. W zależności od roli jaką mają pełnić implanty i w związku z tym narażenia na działanie różnych środowisk agresywnych i oddziaływań mechanicznych oraz od przewidywanego czasu eksploatacji wymagania stawiane materiałom są różne. Zawsze jednak materiał z którego wykonany jest implant musi odznaczać się bardzo dobrą odpornością korozyjną. Wymóg ten wynika z potrzeby zachowania odpowiednio wysokich parametrów wytrzymałościowych w czasie użytkowania oraz, a często przede wszystkim, z uniemożliwienia przedostawania się metali do organizmu, które akumulując się w różnych organach prowadziłyby do stanów chorobowych. Zrealizowana praca doktorska dotyczy zagadnienia aktualnego i bardzo ważnego z teoretycznego i praktycznego punktu widzenia.

### Zakres i cel pracy

Spośród materiałów stosowanych na implanty: metalowych, ceramicznych, polimerowych i kompozytowych Doktorantka wybrała do badań jedne z najpopularniejszych czyli stopy tytanu. Handlowym stopem tytanu jest Ti-6Al-4V – materiał o bardzo dobrych parametrach wytrzymałościowych. Kontakt glinu i wanadu z żywym organizmem budzi jednak znaczny niepokój. I tu rodzi się cel pracy – opierając się na dobrze tolerowanym przez organizm człowieka tytanie postanowiła otrzymać stop, w którym aluminium i wanad zostaną zastąpione przez metale mniej toksyczne dla organizmu, a jednocześnie - jak założyła - mogące zapewnić nie gorsze od Ti-6Al-4V właściwości korozyjne i wytrzymałościowe.

Zadanie rozsądne i ważne, a dodatkowo jeśli do jego realizacji wykorzystano się współczesne metody badawcze, w tym unikatowe, trudniejsze w realizacji i wymagające niestandardowej aparatury oraz jej modyfikacji, należy oczekiwać interesujących wyników.

Doktorantka otrzymała i zbadała zachowanie się stopu Ti-10Mo-4Zr w płynach fizjologicznych. W sposób szczególny, zgodnie z tytułem rozprawy, skupiła się na odporności korozyjnej. Punktem odniesienia był standardowo używany stop Ti-6Al-4V. Korzyści dla organizmu człowieka wynikające z zastąpienia toksycznych dodatków stopowych: Al i V, prawie obojętnymi Mo i Zr zostały w pracy jednoznacznie przedstawione. Jako poważny plus pracy uważam wybór aż 3 znacznie różniących się składem środowisk-symulowanych roztworów fizjologicznych: roztworu Ringera, roztworu sztucznej śliny i PBS (Phosphate Buffered Saline). Dodatkowo Doktorantka badała wpływ pH roztworów na korozyjne zachowanie stopu. Roztwory odtleniała lub powietrze miało do nich swobodny dostęp. Sztuczna ślina była modyfikowana składnikami mogącymi pojawić się w jamie ustnej:  $C_2H_4OHCOOH$ , NaF i  $H_2O_2$ , a PBS osoczem ludzkiej krwi. Próbkę odkształcała plastycznie i prowadziła badania tribologiczne dla symulacji warunków oddziaływania na implanty umieszczone w ciele człowieka różnych czynników w czasie ruchu i pracy.

Na szczególne podkreślenie zasługuje wykonanie badań elektrochemicznych techniką lokalnego mikroogniwa. Pozwoliły one oddzielnie oceniać zachowanie obu faz stopu Ti-10Mo-4Zr w roztworze fizjologicznym. Z uwagi na możliwość precyzyjnego wskazania niewielkich powierzchni próbki do badań możliwa jest również analiza granicy ziaren czy obecnych wtrąceń. Równie cenne są obserwacje powierzchni próbki stopu i prowadzenie badań elektrochemicznych w warunkach tarcia, a więc przy usuwaniu warstwy pasywnej. Kolejnym ważnym i niestandardowym elementem pracy doktorskiej mgr inż. Joanny Loch jest wykonanie mikroelektrod do lokalnych pomiarów pH i ich wykorzystanie w prowadzonych eksperymentach. Wymienione techniki badawcze i modyfikacje układów pomiarowych są rzadko stosowane w innych laboratoriach, a w sposób zdecydowany zwiększają możliwości oceny spodziewanego zachowania materiału w warunkach rzeczywistej eksploatacji, a tym samym wyraźnie podnoszą wartość pracy.

## **Ocena pracy**

Praca przedstawiona na 154 stronach została napisana językiem zwięzłym i zrozumiałym. Błędy stylistyczne pojawiają się jednak stosunkowo często. Strona graficzna bardzo dobra.

Obszerna część literaturowa liczy 49 stron. Zawiera charakterystykę tytanu i jego stopów, opisuje technologie ich odlewania oraz obróbkę cieplną. Podaje przykłady zastosowania stopów tytanu w praktyce. Doktorantka definiuje pojęcie biomateriału. Skupia się nad wpływem dodatków stopowych do tytanu na jego strukturę oraz nad ich oddziaływaniem na organizm człowieka. Omawia pasywację tytanu oraz charakteryzuje najczęściej spotykane mechanizmy niszczenia warstwy pasywnej. Podaje charakterystykę roztworów fizjologicznych. Opis stosowanych metod badawczych ogranicza do technik mikroelektrochemicznych. Uważam, że część literaturowa jest kompletna - omawia wszystkie istotne w pracy zagadnienia. Proporcje poszczególnych części to oczywiście sprawa indywidualna. Być może nieco zbyt obszerny jest opis technologii odlewania i obróbkę cieplnej – ale uwaga ta może wynikać z faktu, że to elementy bliskie Doktorantce (Wydział Odlewnictwa) i bardziej odległe recenzentowi.

Druga część pracy - część eksperymentalna - rozpoczyna się od opisu stosowanych metod badawczych. Lista metod jest bogata. Po pierwsze badania elektrochemiczne do oceny właściwości korozyjnych, a tu: pomiar OCP, badania chronoamperometryczne,

potencjodynamiczne i impedancyjne, pomiary dla całej próbki, pomiary lokalne i pomiary w warunkach ścierania warstwy pasywnej. Po drugie badania mikroskopowe dla scharakteryzowania morfologii powierzchni, jej struktury i składu warstwy zewnętrznej: mikroskop metalograficzny, skaningowy mikroskop elektronowy sprzężony z EDS i EBSD. Po trzecie analiza składu powierzchni i wyznaczenie profili głębokościowych: XPS (Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronowa) i AES (Spektroskopia Elektronów Augera). Po czwarte analiza składu roztworów fizjologicznych po ekspozycji próbek: ICP-MS (Spektroskopia Mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie) oraz AAS (Spektrometria Absorpcji Atomowej). Po piąte charakterystyka właściwości mechanicznych materiału: wyznaczenie modułu sprężystości i mikrotwardości. Wymienione metody w większości wykorzystują zaawansowany sprzęt pomiarowy. Część badań wykonano poza jednostką macierzystą: w innych jednostkach AGH, w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie, a nawet na Uniwersytecie w Dijon. Dobrze świadczy to o mobilności Doktorantki i jej determinacji w realizację postawionego celu. Doktorantka przechodząc drogę od postawienia celu poprzez przygotowanie planu badań, wykonania eksperymentów (lub zlecenia ich wykonania), interpretacji wyników (lub współuczestnictwa w ich interpretacji) i na koniec już samodzielnego złożenia ich w logiczną całość wykazała się dobrą znajomością wspomnianych technik badawczych i ich możliwości pomiarowych, a także dużą samodzielnością. Pewne uchybienia zostały przedstawione w dalszej części recenzji. Z drugiej strony wyniki uzyskane poszczególnymi metodami wykazują różną przydatność, a niektóre do pracy wnoszą niewiele. Przykładem takich badań są, w mojej opinii, pomiary elektrochemiczne wykonane dla metali – dodatków stopowych tytanu. Ale zdaję sobie sprawę, że Doktorantka ma w tym względzie odmienne zdanie.

Badania w roztworze Ringera są bardzo rozbudowane i tym samym wymagały dużego nakładu pracy i czasu. Szczególne ważne dla rozwoju wiedzy w zakresie zachowania implantów tytanowych są eksperymenty wychodzące poza standardy obecne w pracach innych badaczy. Należy do nich między innymi określenie wpływu odkształcenia plastycznego oraz ścierania na skład warstwy wierzchniej i jej właściwości korozyjne. Wyniki te są bardzo istotne z praktycznego punktu widzenia. Duże wrażenie budzi ekspozycja próbek aż przez 1006 dni w roztworze Ringera. W tym czasie roztwór nie był odświeżany, uzupełniany ani mieszany. Oprócz niewątpliwych plusów ma to swoje ujemne strony. Dla obserwacji powierzchni stopu wydaje się, że korzystna byłaby jego okresowa wymiana. Bo tak jest w warunkach rzeczywistych. Na powierzchni stopów tytanu w roztworze Ringera powinien powstawać hydroksyapatyt. Tutaj Doktorantka pisze, że po bardzo długiej ekspozycji wapnia jest w warstwie pasywnej mało i podaje wartości od 4% do 5%, czyli dużo. Skąd te wartości? No i oczywiście wapń jest nie w warstwie pasywnej tylko na niej. I skąd aż tyle skoro roztworu nie wymieniało? Pamiętamy, że hydroksyapatyt wywiera znaczną rolę na zachowanie implantu, również pod względem korozyjnym. Analiza składu roztworu po ekspozycji prawdopodobnie zbliża się do granicy błędu, ale przy częstej jego wymianie takie badanie byłoby zupełnie bezprzedmiotowe. Dlaczego nie ma jednak składu roztworu przed ekspozycją?

Cenne są wyniki badań z zastosowaniem techniki lokalnego mikroogniwa. Szczególnie istotne w przypadku dwufazowego stopu Ti-10Mo-4Zr, gdyż pozwoliły oddzielnie oceniać zmiany zachodzące w ziarnach obu faz. W tym także w warunkach ścierania i odkształcenia plastycznego.

Analiza wszystkich wyników wskazuje, że obydwa stopy, opracowany i handlowy, wykazują w roztworze Ringera dobrą i zbliżoną odporność na korozję. To wynik zadawalający. Doktorantka wykazała, że zastąpienie toksycznych pierwiastków innymi, zdecydowanie bardziej przyjaznymi dla organizmu człowieka, nie musi powodować

pogorszenia właściwości eksploatacyjnych. Wśród 13 wniosków przedstawionych na str. 119 i 120 niektóre są zbyt odważne. Z jednym stwierdzeniem natomiast się nie zgadzam. Mianowicie, że (część wniosku a): „... posiadają bardzo wysoką odporność korozyjną w roztworze Ringera, co potwierdzają uzyskane wysokie wartości potencjałów stacjonarnych ...”. Otóż wysoka wartość potencjału stacjonarnego nie świadczy o dobrej odporności korozyjnej.

Badania dotyczące zachowania stopów tytanu w roztworze sztucznej śliny i w roztworze PBS zostały wykonane w mniejszym zakresie. Najważniejsze są tutaj wyniki uzyskane za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, które dają najwięcej informacji o zachowaniu się obu stopów w tych środowiskach, także dodatkowo modyfikowanych NaF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i osoczem ludzkiej krwi. To ważna część pracy, gdyż powoduje powstanie pełnego obrazu: implant ze stopu tytanu w ludzkim organizmie. Z drugiej strony uważam, że przedstawione badania zachowania stopu Ti-10Mo-4Zr (i Ti-6Al-4V) w roztworze Ringera, uwzględniając zakres prac i uzyskane efekty to materiał, który z powodzeniem starcza na rozprawę doktorską.

W swojej pracy doktorskiej mgr inż. Joanna Loch wykazała, że zastępując w stopie tytanu glin i wanad pierwiastkami o zdecydowanie mniejszym oddziaływaniu na organizm człowieka, czyli molibdenem i cyrkonem, uzyskuje się materiał różniący się strukturą, lecz o podobnej odporności korozyjnej w roztworze Ringera, sztucznej ślinie i roztworze PBS. Dużo uwagi poświęciła budowie warstwy pasywnej i zmianom w tej warstwie wynikającym z zastosowanych dodatków do roztworów, ścierania, odkształcenia plastycznego oraz zachodzących podczas długotrwałej ekspozycji.

Spis cytowanej literatury liczy 180 pozycji, z tego 140 opublikowanych po roku 2000, w tym 77 od roku 2011. To przegląd bardzo aktualny. 25 pozycji to źródła internetowe.

Oprócz wielu przedstawionych pochwał mam w stosunku do pracy nieco uwag krytycznych, różnej wagi, często dyskusyjnych. Część ma charakter merytoryczny, inne dotyczą braku precyzji w pewnych sformułowaniach, nieuprawnionych skrótów myślowych czy błędów stylistycznych.

✓ Uwagi dotyczące badań XPS i AES:

- W opisie badań na str. 62 Doktorantka napisała: „Głębokość profili uzyskiwano przy użyciu jonów argonu o energii 500 eV z szybkością rozpylania 1,7 nm/min”.
  - Nie ma informacji skąd wzięła się wartość 1,7 nm/min. Jeśli wyznaczono tę wartość z zastosowaniem wzorca (kalibracji) to należało o tym napisać. Jeśli oparto się na jakiś danych literaturowych to również ta informacja powinna się pojawić.
  - Określanie profilu głębokościowego dla warstw pasywnych o grubości znacznie poniżej 10 nm w mojej opinii jest mocno wątpliwe biorąc pod uwagę chociażby nierówności powierzchni.
  - Raczej „trawienia” a nie „rozpylania”. „Rozpylanie” wzięło się zapewne od „scattering” lecz w języku polskim do omawianego procesu używa się najczęściej „trawienie”.
- Analiza XPS warstw pasywnych wykazuje istotną zawartość metalicznego Mo (i innych metali, np. Ti w postaci nieutlenionej) – powstaje więc pytanie czy analizuje się rzeczywiście tylko warstwę pasywną. Z dużym prawdopodobieństwem warstwa pasywna jest na tyle cienka, że wynik dotyczy także podłoża. Tym bardziej uzyskany profil głębokościowy będzie obciążony bardzo dużym błędem. Podobnie z określeniem grubości warstwy pasywnej. Doktorantka mogła próbować szacować jej

- grubość z lepszym skutkiem metodą AR XPS (Angle Resolved XPS) – tę metodę obliczeń stosowano w cytowanej publikacji [144].
- Na rys. 6.1.2 i 6.1.4 pominięto w wynikach węgiel, a powinno go być minimum 20%. Węgiel związany jest z tlenem (C-O, C=O, COO) – tak jest zawsze. Ten węgiel wiąże znaczne ilości tlenu, które w pracy zostały podane na około 70%. To z czym związane jest te 70% tlenu? Metali do tego jest za mało. Sprawa byłaby o wiele jaśniejsza po przedstawieniu widma XPS dla tlenu.
  - Widma na str. 107 i 108 zawierają istotne błędy. Po dekonwolucji ilość pików powinna być parzysta – każdy związek powinien dawać 2 piki (ewentualnie dodatkowo piki satelickie). Dodatkowo proporcje powierzchni pod pikami powinny wynosić 3:2 lub 2:1 (odpowiednio dla „d” i „p”). Tutaj te warunki nie są spełnione.
  - Wyniki w tabeli 6.3.7. podane są ze zbyt dużą dokładnością.
  - Na rys. 6.3.33. (a1, b1, c1) widma zajmują bardzo małą część. Należy je rozciągnąć. Nie ma potrzeby zachowania jednakowej skali CPS. Można z tej skali całkiem zrezygnować. Pomoże to w analizie przedstawionych widm. W przedstawionej postaci to wyjątkowo trudne.
  - Grubość warstwy pasywnej na obu stopach tytanu rośnie ze wzrostem czasu ekspozycji w płynie Ringera uzyskując odpowiednio 4 nm i 6 nm (str. 115). A przecież na początku było nawet 9 nm.
  - ✓ Omawiając krzywe polaryzacyjne na rys. 6.3.1. (także do rys. 6.3.10b, rys. 6.3.12., rys. 6.4.1., rys. 6.4.4., rys. 6.4.8.) Doktorantka napisała, że potencjał równowagowy osiągnął przy wartości -0,29 V względem elektrody chlorosrebrowej. Otóż nie jest to potencjał równowagowy. Można tutaj mówić o potencjale przejścia katodowo-anodowego czy potencjale korozyjnym.
  - ✓ Wątpliwości budzi akapit na str. 40 zaczynający się od: „Jak podają badania literaturowe ...”. „Warstwa podwójna” zarezerwowana jest dla „podwójnej warstwy elektrycznej”, która rozciąga się od powierzchni elektrody w głąb roztworu. I ta warstwa składa z części sztywnej i rozmytej. W sztywnej mamy tak jak napisała Doktorantka: „inner layer” i „outer layer”, ale to jest w roztworze a nie w metalu. Natomiast schemat warstwy pasywnej oczywiście można malować tak jak na rys. 2.2.2. Na rys. 6.4.3 zapewne przez nieuwagę nieco uciekła jedna ze strzałek i powstaje wrażenie, że zewnętrzna część warstwy pasywnej zbudowana jest z porów i roztworu. Oczywiście jest metal i pory w nim, które wypełnia roztwór, a następnie powstające osady.
  - ✓ Zdanie (str. 39): „ Na podstawie wykresu można stwierdzić, że czysty tytan posiada dużą skłonność do reagowania w środowisku wodnym, o czym świadczy nisko ułożona linia ograniczająca czysty tytan (od obszaru  $Ti^{2+}$  i TiO) od żółtej linii {a}” – nie przystoi rozprawie naukowej. W: „nisko ułożona linia ograniczająca czysty tytan (od obszaru  $Ti^{2+}$  i TiO) od żółtej linii {a}” tkwi ostry skrót myślowy i zbyt poważne uproszczenie.
  - ✓ Omawiając krzywe polaryzacyjne dla tytanu (str. 41) jest: „Przy wyższych wartościach potencjału następuje wzrost gęstości prądu, co świadczy o zmianie wartościowości tytanu i modyfikacji powierzchni w inne, mniej stabilne tlenki tytanu”. Otóż zdecydowanie najczęściej nie świadczy to o zmianie wartościowości tytanu, lecz o przebiciu warstwy pasywnej. I przecież pisze o tym Doktorantka w kolejnym zdaniu.
  - ✓ Spękania występujące przy odciskach po wgłębniowaniu przy pomiarach mikrotwardości stopu Ti-10Mo-4Zr są tłumaczone większą jego twardością. Takie tłumaczenie w mojej opinii jest nie do przyjęcia. Nie ma takiej zależności, która łączyłaby  $\mu HV$  ze stopniem spękania wokół odcisku po wgłębniku. Odciski z

pęknięciami powinny natomiast zostać potraktowane jako nienadające się do wyznaczania mikrotwardości.

- ✓ Zupełnie niezrozumiałe jest stwierdzenie pojawiające się w 1. akapicie na str.125: „... obserwuje się najwyższe gęstości prądów katodowych, co jest równoznaczne z przewagą reakcji katodowych nad anodowymi ...” – to prawdopodobnie jakiś mocny skrót myślowy.

Uwagi wynikające z nieuwagi i z braku precyzji:

- ✓ W tabeli 5.2.1 podane są zawartości poszczególnych soli w 1 litrze roztworu, a nie w przeliczeniu na 1 litr wody.
- ✓ Tytan się „roztwarza”, a nie „rozpuszcza” (str. 10).
- ✓ Moduł Younga dla ludzkich kości wynosi około 20 GPa, a nie 20 MPa (str. 11).
- ✓ Same układy fazowe nie pozwalają określić właściwości stopów (str. 27, 39).
- ✓ W zdaniu (str. 41): „W środowisku kwasowym jony wodorowe są zredukowane w taki sposób, że wydziela się wodór, zwłaszcza w obecności kwasu ...” pojawia się kilka niezręczności. Po pierwsze redukcja jonów wodoru zawsze wiąże się z wydzieleniem wodoru. Po drugie nie musi być środowisko kwaśne oraz nie jest wymagana obecność kwasu. Natomiast musi być woda. (podobnie na str. 121, 4 d).
- ✓ Gęstość prądu wyraża się w jednostkach natężenia na powierzchnię. Na str. 41 (1 d) ta powierzchnia gdzieś umknęła.
- ✓ Dyplomantka uważa (str. 42), że: „najbardziej znaną, dotyczącą również stopów tytanu, jest korozja równomierna, obejmująca całość powierzchni materiału metalowego ...”. Nie zgadzam się z tą opinią, podobnie jak i chyba nie zgadza się ... Dyplomantka. Dwa akapity dalej pisze bowiem: „... korozja równomierna najczęściej nie dotyczy stopów tytanu ...”. Czyli korozja metali i stopów ulegających pasywacji ma z reguły charakter lokalny.
- ✓ Przy omawianiu korozji międzykrystalicznej (str. 44) pojawia się stwierdzenie, że przebiega ona bez powstawania produktów korozji. Jednak skoro zachodzi korozja elektrochemiczna to muszą przebiegać reakcje zarówno katodowe i anodowe dając odpowiednie produkty. Być może pod pojęciem „produktów korozji” Autorka miała na myśli np. wytrącające się osady.
- ✓ Nieprecyzyjny jest opis mechanizmu korozji szczelinowej (str. 45). Szczególnie niejednoznaczne jest zdanie: „Reakcje anodowe wewnątrz powodują powstawanie produktów korozji (przechodzenie do roztworu jonów metali), a ich kumulacja wywołuje usunięcie jonów OH<sup>-</sup> i jednoczesny wzrost stężenia jonów Cl<sup>-</sup> oraz H<sup>+</sup> (co obniża poziom pH)”. Jak te jony OH<sup>-</sup> są usuwane? Dlaczego wzrasta stężenie jonów Cl<sup>-</sup> i jonów H<sup>+</sup>?
- ✓ Sformułowanie (str. 74): „... pokazano jaki wpływ na zachowanie elektrochemiczne ma ilość tlenu rozpuszczonego w roztworze ...” – sugeruje, że stosowano roztwory z różną ilością rozpuszczonego tlenu; tymczasem przedmiotem badań był tylko roztwór do którego powietrze miało swobodny dostęp i roztwór przedmuchiwany argonem (roztwór bez tlenu).
- ✓ Dopasowanie wyników eksperymentalnych EIS do wszystkich zaproponowanych elektrycznych obwodów zastępczych jest bardzo dobre. Aż szkoda, że to dopasowanie nie potwierdzono podaniem wartości chi kwadrat.
- ✓ Zgodnie z 1. akapitem na str. 111, który opisuje wyniki analizy ICP-MS roztworu Ringera po badaniach tribologicznych, wynika, że duża ilość Al w roztworze świadczy o dużej zawartości tego pierwiastka w warstwie wierzchniej stopu Ti-6Al-4V po próbie tarcia, natomiast duża zawartość Mo w roztworze wskazuje na jego obniżoną zawartość w warstwie wierzchniej stopu Ti-10Mo-4Zr. Trochę przewrotne (ale w podsumowaniu już wszystko się zgadza). Brakuje ponadto analizy składu roztworu przez ścieraniem.
- ✓ Czasami między nazwą związku a wartościowością znajduje się spacja, której być nie powinno (np.: azotowego (V) – str. 10; tlenek tytanu (IV) – str. 12, 29, 85 i 124; tlenek niobu (V) – str. 29; fosforan (V) – str. 31; kwasu chlorowego (I) – str. 123)
- ✓ We wzorze (7) na str. 76 wykładnik potęgowy to „p” a nie „T”.
- ✓ 1 ml i 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nie pozwalają określić jego stężenia skoro nie znamy objętości roztworu (str. 122, rys. 6.4.2., tabela 6.4.1.).
- ✓ „Aby potwierdzić odporność stopów tytanu po stronie katodowej i anodowej ...” (str.137, 1 g) – co to znaczy?

Niezręczności językowe, przykłady:

- str. 6, 3 g: „Wśród ogromu tworzyw ..., szczególną rolę odgrywają materiały metalowe o wyjątkowych właściwościach, które nie są w stanie zastąpić innych materiałów”.
- Str. 6, 15 g: „... warstwa pasywna związków tlenków tytanu ...”.
- Str. 22, 5 g: „Istnieje szereg wyróżniających się firm, które są liderami w produkcji i sprzedaży elementów tytanowych na każdym kontynencie. Wyróżniającym się przykładem firmy ...”.
- Str. 22, 7 d: „Wynika to z wielu właściwości, które połączone tworzą pożądany materiał poprzez ...”.
- Str. 24, 10 d: „Utrudnione jest już porównywanie materiałów pod względem różnych właściwości. Niestety z takimi naukowcy mają najczęściej problem”.
- Str. 29, 9 g: „ W wodnych roztworach płynów fizjologicznych, na powierzchni warstwy pasywnej tworzą się co najmniej tlenki na dwóch stopniach utlenienia: NbO i/lub NbO<sub>2</sub> i Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, z przewagą drugiego”.
- Str. 31, 7 d: : Dodatek molibdenu bardziej niż niob i tantal stabilizuje fazę β w porównaniu do niobu i tantalu”.
- Str. 32, 3 d: „trendy dotyczące samych obszarów badań są zawężone do kilku najbardziej istotnych i najciekawszych, dążących do lepszego ich poznania”.
- Str. 41, 3 d: Co to jest: „potencjał prądowy”? Całe zdanie z tym zwrotem jest niejasne.
- Str. 48, 13 g: „Procedurom badawczym poddawane są przede wszystkim materiały metalowe, polimerowe, ceramiczne, kompozyty i materiały naturalne [71]”. To jakie nie są?
- Str. 48, 14 d: „ ... temperatura głęboka ...” – co to jest?
- Str. 49, 5 g: „Płyny ustrojowe z chemicznego punktu widzenia są elektrolitami, których głównym składnikiem jest woda”. Aby było w zgodzie z chemią to może być krótko: „Płyny ustrojowe to wodne roztwory elektrolitów”. Elektrolitami są sole rozpuszczone w rozpuszczalniku, którym jest woda.
- Str. 50, 12 g: „ ... których skład w 100% przypomina wcześniej opisane roztwory”. ?
- Str. 83, 14 d: „ ... badania wpływu zmiany fizjologicznego pH (7,4) roztworu Ringera ...”.
- Wielokrotnie: „globalne potencjału” – trudno mi to zaakceptować. Podobnie: „lokalne krzywe polaryzacyjne”.
- Str. 85, 10 d: „ ... są kontrolowane również w głównej mierze przez ...”.
- Str. 91, 11 d: „ ... większa twardość zwiększa poziom występujących dyslokacji ...”. Raczej występujące dyslokacje zwiększają twardość.
- Str. 121, 4 d: „ ... wynikają ze wzmocnienia reakcji katodowych”.

## Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską mgr inż. Jolanty Barbary Loch uważam za wartościową. Materiał eksperymentalny jest bardzo bogaty a wyniki wartościowe i oryginalne. Doktorantka wykazała, że jest dobrym, wytrwałym, samodzielnym eksperymentatorem i potrafi posługiwać się licznymi technikami badawczymi, w tym zaawansowanymi i niestandardowymi. Dobrze uporała się z połączeniem wszystkich wyników w logiczną całość. Jako poważną zaletę traktuję Jej mobilność i umiejętność współpracy z badaczami w innych jednostkach. Wyrażam nadzieję, że przedstawione uwagi krytyczne i dyskusyjne przyczynią się do dalszego rozwoju naukowego Doktorantki.

**Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny Barbary Loch do publicznej obrony pracy doktorskiej.**