

Dr hab. Zbigniew Walenta
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Marcina Jedyńskiego „Wpływ gazu otaczającego na osadzanie impulsem laserowym hydroksyapatytu na podkładach ze stopu tytanu”.

Praca doktorska mgr. Marcina Jedyńskiego, o objętości 77 stron, składająca się z 6 rozdziałów, poświęcona jest bardzo obecnie aktualnemu zagadnieniu ablacji materiału w wyniku oddziaływania wiązki promieniowania laserowego z powierzchnią tarczy, a następnie jego osadzaniu na znajdującym się w pobliżu podkładzie (substracie). Osadzonym materiałem jest hydroksyapatyt (hydroksyfosforan wapnia, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), używany w medycynie jako pokrycie metalowych implantów. Umożliwia to zrastanie się kości z implantami, co dla współczesnej medycyny ma ogromne znaczenie.

Podstawowa trudność laserowego osadzania hydroksyapatytu polega na tym, że w procesie ablacji, przy nagrzaniu do wysokiej temperatury, jego cząsteczki rozpadają się na jony o różnych masach, poruszające się z różnymi prędkościami, a więc docierające do podkładu w różnych chwilach, w wyniku czego powstająca warstwa może nie mieć pożądanego składu i struktury. Dla poprawienia sytuacji stosuje się zazwyczaj osadzanie w atmosferze gazu o stosunkowo wysokim ciśnieniu; gaz ten obniża prędkość rozlatujących się obłoków, tym silniej im niższa jest masa osadzanych cząstek, a zatem im wyższa jest ich prędkość rozlatywania się. Dodatkowo, gaz ten może dostarczać składników, których ilość jest lokalnie zbyt mała.

Autor recenzowanej pracy przeprowadził dobór optymalnych warunków osadzania hydroksyapatytu: rodzaju gazu otaczającego, jego ciśnienia, oraz temperatury podkładu w czasie napyłania. Fluencja lasera, równa ok. 7 J/cm^2 , miała stałą wartość we wszystkich przeprowadzonych eksperymentach. Kryterium doboru stanowiła uzyskana jakość napyłonej warstwy: topografia jej powierzchni, skład fazowy i stopień krystaliczności.

Rozdział pierwszy recenzowanej pracy zawiera, podane w wielkim skrócie, podstawowe informacje dotyczące zastosowań hydroksyapatytu we współczesnej medycynie. Skrótowno omówiono proces laserowego napyłania materiałów, zwracając jednak uwagę na jego podstawowe zalety i wady, a następnie podano informacje dotyczące w szczególności osadzania hydroksyapatytu. W ostatnim paragrafie określone zostało zadanie, jakie Autor przed sobą postawił.

Omawiany rozdział napisany jest dość jasno i zrozumiale. Mój sprzeciw budzi jedynie zdanie (str. 7): „Lekkie pierwiastki na skutek obecności gradientu ciśnienia w obłoku przemieszczane są w kierunku brzegu obłoku, przez co zmniejsza się ich udział w składzie osadzonej warstwy”. Prawdą jest, że udział lekkich pierwiastków w osadzonej warstwie może być zbyt mały, ale mechanizm odpowiedzialny za to jest znacznie bardziej złożony.

Rozdział drugi pracy poświęcony jest opisowi wykonanego eksperymentu. Autor wykazał się niewątpliwą biegłością w stosowaniu nowoczesnych technik pomiarowych. Niedostatki opisu wynikają prawdopodobnie z tego, że niektóre rzeczy wydawały mu się oczywiste, podczas gdy dla czytelnika takimi być nie musiały. Dla przykładu – na stronie 13 zdanie: „Układ ten umożliwia obracanie (tarczy) o zadany kąt względem kierunku

padania wiązki laserowej umożliwiając w ten sposób wyznaczenie kierunku rozlotu obłoku plazmy” jest dla mnie niezrozumiałe.

Na str. 15 napisano: „kamerę ICCD ustawiono równoległe do kierunku rozlotu obłoku plazmy” – co było równoległe, oś czy płaszczyzna ogniskowa?

Fourierowską spektrometrię w podczerwieni należałoby może omówić nieco szerzej, lub przynajmniej podać odpowiedni odnośnik do literatury. Zamieszczony opis jest, moim zdaniem, zbyt skrótowy.

Rozdział trzeci pracy „Ekspansja obłoku plazmy” składa się z dwóch części: „Model teoretyczny” i „Wyniki eksperymentu”.

Opis teoretyczny ekspansji obłoku Autor zaczyna od stwierdzenia, że cząstki materiału tarczy, uwolnione na skutek oddziaływania z impulsem laserowym, po kilku zderzeniach osiągają „przesunięty rozkład maxwellovski” – rozkład maxwellovski z nałożoną prędkością średnią v_0 prostopadłą do powierzchni tarczy i skierowaną od niej.

Wydaje mi się, że jest to zbyt duże uproszczenie. Zamieszczone w dalszej części pracy zdjęcia wyemitowanego obłoku plazmy wskazują, że taka prędkość rzeczywiście istnieje, jednakże jej wartość ($\sim 10^4$ m/s) jest nadszeregowa i nie da się wytłumaczyć ewolucją rozkładu półmaxwellovskiego, powstającego przy termicznym odparowaniu powierzchni. O ile wiem, do dziś nie ma pełnej zgody co do mechanizmu pojawienia się tak dużej prędkości skierowanej.

Do dalszego opisu ekspansji obłoku Autor posługuje się modelem przedstawionym w pracy Arnoldda i in. Model ten opiera się na założeniu ośrodka ciągłego przyjmując, że fale uderzeniowe i powierzchnie rozdziału są cienkie (zaniedbanie dyfuzji) i zakłada sferyczną symetrię zjawiska. Przy takich założeniach przed czołem ekspandującego obłoku, w gazie otaczającym powstaje sferyczna fala uderzeniowa; za nią znajduje się warstwa tegoż gazu, sprężonego przez falę i dalej powierzchnia rozdziału, stanowiąca czoło obłoku. Obłok porusza się z prędkością naddźwiękową, zatem oddalając się od źródła zwiększa swoją prędkość i obniża ciśnienie. Powoduje to powstanie niezgodności parametrów (prędkości i ciśnienia) na powierzchni rozdziału. Dla jej wyrównania powstaje druga, t.zw. „wewnętrzna” fala uderzeniowa, biegnąca wstecz, wewnątrz ekspandującego obłoku.

Model powyższy nie przystaje do prezentowanego eksperymentu, jednak został przez Autora użyty do oceny prędkości czoła obłoku w pobliżu osi symetrii, do czego mógł się nadawać.

Pragnąłbym zwrócić uwagę, że znacznie lepszy opis zjawiska możnaby uzyskać korzystając z numerycznej metody Bezpośredniej Symulacji Monte – Carlo. Stworzenie takiego opisu znacznie jednak wykraczałoby poza ramy niniejszej pracy. Mam natomiast nadzieję, że Autor w przyszłości sięgnie do tej metody.

Część rozdziału „Wyniki eksperymentu” zawiera szereg zdjęć obłoku plazmy wykonanych w różnych odstępach czasowych od końca impulsu laserowego, przy ekspansji do próżni i do atmosfery pary wodnej o ciśnieniu 20 pascali. Oprócz tego zawiera ona szereg profili linii spektralnych wapnia, zdjętych w czasie ekspansji obłoku w różnych odległościach od tarczy. Na ich podstawie można stwierdzić, że kształt obłoku wyraźnie odbiega od sfery o środku znajdującym się na powierzchni tarczy, ale prędkość jego czoła przy osi symetrii może być opisana przy pomocy modelu Arnoldda.

Rozdział czwarty recenzowanej pracy poświęcony jest określeniu, przy użyciu metod spektralnych, gęstości i temperatury elektronów w obłoku. Autor zaczyna od bardzo dokładnego sprawdzenia, czy warunki eksperymentu pozwalają na stosowanie proponowanych metod. Sprawdzono w szczególności zachowanie lokalnej równowagi termodynamicznej, wpływ różnych mechanizmów na poszerzenie linii spektralnych, wreszcie

sprawdzono czy użyte linie nie ulegają samoabsorpcji. Sprawdzenia te wykonano bardzo starannie.

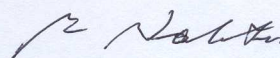
W dalszym ciągu omówiono metody wyznaczania temperatury elektronów: ze stosunku natężenia linii jonowej do atomowej, ze stosunku natężenia linii do natężenia promieniowania ciągłego, wreszcie na podstawie wykresu Boltzmann'a.

W końcowej części rozdziału zaprezentowano wyniki pomiarów gęstości elektronów (w oparciu o starkowskie poszerzenie linii) dla ekspansji do próżni oraz do atmosfery pary wodnej, a także temperatury elektronów dla ekspansji do atmosfery pary wodnej, wszystko w funkcji odległości od tarczy.

Rozdział piąty omawianej pracy zawiera wyniki badań trzema opisanymi wcześniej metodami (fourierowską spektrometrią w podczerwieni, dyfraktometrią rentgenowską i mikroskopią sił atomowych) warstw osadzonych w różnych warunkach – w próżni, w powietrzu i w parze wodnej, przy różnych temperaturach podkładu. Najistotniejszą konkluzją, o znaczeniu praktycznym, jest zawarte w rozdziale 6 „Wnioski” stwierdzenie, że najlepsze parametry osadzanych warstw hydroksyapatytu uzyskuje się przy stosowaniu atmosfery pary wodnej o ciśnieniu 20 pascali i temperatury podłoża w zakresie od $450 \pm 50^\circ\text{C}$ do $650 \pm 50^\circ\text{C}$.

Najbardziej wartościowym elementem recenzowanej pracy jest jej część eksperymentalna, przygotowana i wykonana z wielką starannością i uwieczniona wynikiem o dużym znaczeniu praktycznym. Sformułowane przeze mnie uwagi nie umniejszają wartości pracy. Traktuję je jako pomoc dla Autora, mającą mu ułatwić ewentualne przygotowanie jej do druku, oraz wskazówkę gdzie szukać doskonalszego opisu występujących tu zjawisk gazodynamicznych. Zauważone w pracy drobne usterki stylistyczne wskażę Autorowi bezpośrednio.

Uważam, że praca w pełni odpowiada warunkom określonym w Art. 11 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Zbigniew Walenta