

Prof. dr hab. Henryk Bala
Uniwersytet Humanist.-Przyrodniczy
im. Jana Długosza w Częstochowie,
Wydz. Nauk Ścisłych, Przyrodn. i Techn.,
Instytut Chemii Fizycznej,
E-mail: h.bala@ujd.edu.pl

~~Częstochowa, dn. 15 lutego 2021 r.~~

POLITECHNIKA POZNAŃSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	10-02-2021	DNIA
WPŁYNEŁO		

DF-63/16/2021

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ pana mgr inż. Mateusza Marczewskiego

pt:

*Analiza przemian fazowych oraz funkcjonalizacja stopów trójskładnikowych Ti-Nb-Zr
poprzez tworzenie układów kompozytowych oraz modyfikacje powierzchni*

Podstawa prawna: Umowa o dzieło z dn. 26.01.2021 r. – Zlecenie Dziekana
Wydz. Inż. Mater. i Fizyki Techn. Politechniki Poznańskiej - Dr hab. Mirosława
Szybowicza, prof. PP - przewodniczącego Rady Dyscypliny *Inżynieria
Materiałowa*, nr 0510/2021/1.

1. Wstęp i uwagi formalne

Unikatowe właściwości tytanu i stopów wysokotytanowych, zwłaszcza mała gęstość, niezwykła wręcz (mimo znacznej aktywności elektrochemicznej) odporność na korozję (wskutek samorzutnej pasywacji) i bardzo dobra biokompatybilność spowodowały, że od kilku dekad z materiałami na bazie tytanu wiąże się duże oczekiwania jako z materiałami na implanty chirurgiczne. Początkowo zainteresowania badaczy ogniskowały się na czystym tytanie (odmianie alotropowej α) i na wykazującym cenne właściwości mechaniczne stopie zawierającym 90% at. tytanu — Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$). W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie wykazują wieloskładnikowe stopy o strukturze β , jako że ich właściwości fizykochemiczne zdają się idealnie odpowiadać celom chirurgicznym. Stopy typu β charakteryzują się niższą wartością modułu Younga w porównaniu do stopów poprzednich generacji, są pod tym względem znacznie bardziej „zbliżone” do kości. Lepsze dopasowanie implantu do właściwości mechanicznych kości ogranicza zjawiska typu „stress shielding”, prowadzące często do poluzowania implantu, a tym samym konieczności ponownej ingerencji chirurgicznej.

Kompleksowe badania nad rozwojem zaawansowanych technologicznie stopów tytanu, pod kątem ich zastosowań jako biomateriałów, od wielu lat prowadzi poznańska szkoła naukowa kierowana przez prof. Mieczysława Jurczyka. Praca doktorska pana mgr inż. Mateusza Marczewskiego, pod kierunkiem prof. dr hab. Mieczysława Jurczyka (promotor) i dr hab. inż. Andrzeja Miklaszewskiego, prof. PP (promotor pomocniczy) stanowi kolejny, ważny etap poszukiwań w tym obszarze. Dotyczy ona syntezy, kompleksowej charakterystyki fizykochemicznej i modyfikacji (objętościowej i powierzchniowej) serii stopów o strukturze β oraz pseudo- β w układzie trójskładnikowym Ti-Zr-Nb.

Praca doktorska pana mgr inż. M. Marczewskiego bazuje na 4 artykułach współautorstwa Kandydata, opublikowanych w ostatnich 3 latach w wiodących czasopismach naukowych z obszaru inżynierii materiałowej (*J.Alloys Compds* (IF > 4; 100 pkt wg listy MNiSW), *Materials* (IF > 3; 140 pkt) – 2x i *Metals* (IF >2; 70 pkt). Ponieważ są to prace wieloautorskie, istotną kwestią i zadaniem w dużej mierze spoczywającym na recenzencie jest potwierdzenie roli i ocena udziału Kandydata w powstaniu tych prac. Na temat wkładu Doktoranta można wyrobić sobie pogląd dzięki dostarczonym deklaracjom współautorów (w sumie 15 oświadczeń podpisanych w listopadzie 2020 r.), w których są informacje na temat zakresu wykonanych badań i udziału merytorycznego 7 osób + promotor (4x) i promotor pomocniczy (2x). Dodatkowo, w sposób skrótowy, formalny wkład każdego z współautorów został wskazany na końcu 3 artykułów (czwarte z czasopism – *J.Alloys Compds*, nie zamieszcza tego rodzaju deklaracji). Z deklaracji i oświadczeń wynika, że Kandydat pełnił ważne funkcje przy powstaniu wszystkich wskazanych artykułów, w szczególności w zakresie koncepcji badań, analizy formalnej, dyskusji wyników i strony edytorskiej. Wszyscy współautorzy wyrazili zgodę, by wyniki opublikowanych prac zostały wykorzystane dla potrzeb rozprawy Kandydata. Tym samym, współautorzy w pełni uznają wkład Kandydata jako predestynujący go do wnioskowania o stopień naukowy doktora. Moim zdaniem, biorąc pod uwagę dostarczone oświadczenia, można uznać rolę Kandydata w powstaniu artykułów stanowiących podstawę Rozprawy za rolę kluczową. Zakres przeprowadzonych badań z naddatkiem wypełnia zwyczajowe wymagania stawiane tego typu rozprawom a ich problematyka jest w pełni zgodna z obszarem zainteresowań dyscypliny *inżynieria materiałowa*. Jest w pełni zrozumiałe, że współcześnie, kompleksowe podejście naukowe do tematu badawczego, wykorzystujące szereg nowoczesnych technik i metod pomiarowych musi wymagać udziału i wsparcia wielu osób, dlatego na zakres i kształt rozprawy doktorskiej zawsze w większym lub mniejszym stopniu zapracowują też współautorzy. Jednak ostateczna odpowiedzialność za treść i postać rozprawy spoczywa na Kandydacie. Z tego powodu, mimo iż wymienione artykuły były już pozytywnie zrecenzowane przez ekspertów tych czasopism, to ocena wyników zamieszczonych w Autoreferacie Kandydata i sposobu ich przedstawienia leżą w gestii opiniodawcy Przewodu. Dokonanie tej oceny zostało mi powierzone na wniosek Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej.

2. Ocena merytoryczna Rozprawy

Najważniejsze osiągnięcia naukowe Rozprawy

W swojej rozprawie doktorskiej, pan mgr inż. Mateusz Marczewski uzyskał szereg cennych i ważnych wyników badawczych o charakterze zarówno naukowym, jak praktycznym. Stosując do syntezy 9 stopów Ti-Zr-Nb metodę *mechanical alloying* potwierdził, iż zastosowane dodatki stopowe (Zr i Nb) stabilizują fazę Ti(β), zauważył przy tym, że wydłużanie czasu syntezy stopów prowadzi do istotnego wzrostu udziału tej fazy w materiale. W wyniku starannie przeprowadzonej konsolidacji proszków, uzyskał stopy jednofazowe Ti-Zr-Nb o ultra-drobnym uziarnieniu. Kandydat wykazał, iż dodatek stopowy niobu wykazuje właściwości stabilizujące fazę Ti(β), natomiast dodatek cyrkonu zwiększa wartość parametru sieci krystalicznej.

Modyfikacji objętościowej materiału wysokotytanowego (β) Kandydat dokonał na przykładzie stopu Ti-23Zr-25Nb poprzez dodatki 3 – 9% mas. bioszklą 45S5, co po przeprowadzonym procesie spiekania, doprowadziło do uzyskania przez kompozyt struktury wielofazowej.

Zdaniem Kandydata, wprowadzenie bioszklą do stopów Ti-Nb-Zr prowadzi m.in. do poprawy odporności korozyjnej materiału oraz obniżenia modułów Younga badanych materiałów (np. 43.3 GPa dla stopu zawierającego 9% mas. Bioszklą 45S5). W perspektywie stworzy to

możliwość ograniczenia zjawiska „stress shielding” i będzie skutkować dłuższym „czasem służby” implantu.

Oprócz dodatku bioszklą, Kandydat, zainspirowany doniesieniami literaturowymi, podjął dalszą modyfikację kompozytu (o zawartości 9% mas. Bioszklą 45S5) poprzez 1% mas. dodatków czystych metali: Ag, Cu i Zn. Autor ustalił, że tego rodzaju dodatki pozwalają na dalsze obniżenie gęstości prądów korozyjnych (do wartości niższych od komercyjnego, czystego technicznie tytanu). W tym miejscu muszę zasygnalizować pewną wątpliwość, którą rozwinę w dalszej części recenzji: obniżenie szybkości *korozji ogólnej* nie oznacza jeszcze, że wielofazowy materiał zawierający wtrącenia metali szlachetnych (wykazujący w dodatku pewną porowatość) okaże się odporny na procesy *korozji lokalnej*, która jak wiadomo, bywa zwykle stymulowana efektami galwanicznymi na powierzchni.

Kandydat przeprowadził też testy bakteriobójcze dla kompozytów typu Ti₂₃Zr₂₅Nb-9BG + 1% mas. Ag Cu lub Zn. Zauważył, że tego typu kompozyty posiadają wysoką aktywność bakteriobójczą względem bakterii *S.mutans*, powodującej m.in. próchnicę zębów, co powinno sprzyjać ograniczeniu powikłań powszechnych materiału wysokotytanowego (β). Z punktu widzenia aktywności bakteriobójczej, zastosowane dodatki metaliczne uważam za trafnie wytypowane. Moim zdaniem, ich ostateczna rola w implancie będzie jednak miała charakter „swoistego kompromisu” między pojawieniem się niekorzystnych zjawisk galvanicznych i korzystnym działaniem biobójczym.

Cenną właściwością stopów Ti-Zr-Nb jest to, że proliferacja komórek kostnych (fibroblastów oraz osteoblastów) na tych materiałach jest równa lub nawet wyższa jak w przypadku czystego tytanu.

Przeprowadzona przez Kandydata obróbka powierzchniowa (wytwarzanie warstw hydroksyapatytu) na badanych stopach prowadzi do poprawy ich odporności korozyjnej (np. stopu Ti-23Zr-25Nb). Dobra przyczepność warstw budulca kości do podłoża metalicznego jest więc rodzajem bariery chroniącej stop tytanu przed działaniem płynów ustrojowych.

Kwestie syntezy i charakterystyki strukturalnej materiałów opracowane są w Rozprawie wzorcowo, świadcząc o wysokim profesjonalizmie, szerokiej wiedzy materiałoznawczej, i znakomitym doborze metod badawczych a w konsekwencji – wysokiej dojrzałości eksperymentatorskiej Kandydata. Moim zdaniem, w całej rozciągłości zasługują one na wyróżnienie. Pewne wątpliwości bądź zastrzeżenia mam natomiast do kwestii fizykochemicznych, w tym korozyjnych, pojawiających się w kilku miejscach Rozprawy. Omawiam je poniżej.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne:

Ze względu na b. ważną rolę stechiometrii stopów, Autor powinien bardziej zadbać o przejrzystość i jednoznaczność ich zapisu, tj. symboliki formuł chemicznych. Tymczasem, w formułach stosowanych przez stopów Ti-Zr-Nb panuje pewien chaos. Przykładowo, w artykule opublikowanym w *Materials*, 2020, 13, 587 spotkać można zapisy typu (str. 50 Rozprawy): Ti-15Zr-5Cr-2Al, Ti-18Zr-14Nb czy Ti14Zr16Nb. Co Autor chce zasugerować, stosując różne długości kresek typograficznych (dywizów) lub w ogóle ich nie umieszczając w danej formule stopu? Jaka jest konwencja takiego typu zapisów? Można się domyślać, że pierwszy wymieniany w formule składnik jest składnikiem dominującym, a liczby poprzedzające pozostałe składniki są ich procentami atomowymi (choć pewności tu nie mam!). Porównując skład stopów wyrażony w % at. i % mas. (uwaga: zapisu typu „% wag.” nie zalecam) w Tabeli 1 ww. artykułu zauważyć można, że procenty masowe wszystkich 9 stopów są obliczone niepoprawnie. Np. dla pierwszego stopu (Ti-14Zr-16Nb (% at.)) Autor podaje procenty masowe (% wt.): **Ti – 66, Zr – 17 i Nb – 17**. Wg moich obliczeń (zakładając, że poprawnie podane są procenty atomowe), zawartości te powinny wynosić: **Ti – 55, Zr – 21 i Nb – 24 % mas.** Analogicznego typu błędy występują dla pozostałych stopów. Są to istotne

błędy, które w dużym stopniu mogą utrudnić odtworzenie wyników pracy innym badaczom. Zwracam też uwagę na niepoprawność tu i ówdzie stosowanego zapisu (bez dywizów) typu: NiTb, TiZrNb, ... itp. (str.95 Rozprawy), pojawiającego się np. w artykule w *Materials* 2020, 13, 5252. Tego rodzaju zapis formuł chemicznych oznacza związki/fazy międzymetaliczne, w których atomy metali występują w stosunkach równomolowych (a więc np. zapis „TiZrNb” oznacza, że zawartość każdego z pierwiastków w takim związku wynosi 33,3 % at.). Jeżeli skład danego stopu trójskładnikowego jest zmienny, to należy posługiwać się sformułowaniem ogólnym „stopy/materiały typu Ti-Zr-Nb”. Natomiast chemiczne formuły związków lub faz międzymetalicznych należy pisać wykorzystując indeksy dolne (indeksy stechiometryczne), np. Nb_{0,81}Zr_{0,19} (a nie: Nb_{0,81}Zr_{0,19}).

Kandydat proszony jest, by podczas obrony wyjaśnił, w jaki sposób przeliczał skład stopów (% at. na % mas.), a także – czym kierował się, wymieniając poszczególne pierwiastki wg przyjętej kolejności. Która wersja koncentracji składników jest poprawna: czy ta wyrażona w % at., czy w % mas.?

Charakterystyka korozyjna badanych materiałów typu Ti-Zr-Nb (krzywe polaryzacji) przeprowadzona jest dość pobieżnie, wg nieco arbitralnej metodologii, a interpretacja wyników polaryzacyjnych jest mało wnikliwa. Kandydat zainteresowany jest głównie „praktycznym parametrem” tych pomiarów – tzn. gęstością prądu korozyjnego (i_{kor}). Wyznaczanie i_{kor} ograniczone jest do wyniku uzyskanego z wskazania automatycznego programu obliczeniowego – oprogramowanie takie stanowi wyposażenie współczesnych elektrochemicznych stacji pomiarowych, jednak zanim je się zastosuje, należy skrupulatnie przeanalizować, czy do danego przypadku można je stosować. Kandydat nie podaje założeń zastosowanego programu obliczeniowego, przy tym obraz przebiegu krzywych polaryzacji zdaje się raczej wskazywać, że stosowany program nie może być bezkrytycznie stosowany do określania kinetyki korozji układów, które on bada. Założenia, które muszą być spełnione by poprawnie zmierzyć i_{kor} danego układu elektrochemicznego znaleźć można w specjalistycznych podręcznikach (np. *Uhlig's Corrosion Handbook*, R.W.Revie (Ed.), Wiley (2008) New Jersey, s. 1197 – 1202). Materiały na bazie tytanu nie korodują w roztworze Ringera w stanie aktywnym, stąd nie można znajdować i_{kor} poprzez ekstrapolację odcinków tafelowskich (a swoją drogą, program powinien podawać wartości b_a i b_c , by można było skonfrontować, czy mają one sens fizyczny – szkoda, że Autor nie przytacza tych parametrów). Nie wiadomo też, co jest depolaryzátorem w obojętnym roztworze Ringera, tym bardziej, że w zakresie katodowym widzimy dość wyraźne odcinki prądu granicznego (proszę o stosowny komentarz Kandydata podczas obrony). Opis metodyki badań elektrochemicznych jest bardzo „oszczędny” i nikt kto chciałby odtworzyć te wyniki – nie ma raczej na to szans. Nie wiadomo, jaki był potencjał równowagowy elektrody odniesienia, czy roztwór był w kontakcie z powietrzem, czy był mechanicznie mieszany etc. Ponadto wiarygodność wyznaczanych wartości i_{kor} jest niewielka (co oznacza liczba w nawiasie okrągłym zapisu typu „210(163) · 10⁻⁸ A/cm²” – por. str. 83 Rozprawy? Jeśli dotyczy ona błędu mierzonej wartości gęstości prądu korozyjnego – to znaczy, że błąd ten jest nieakceptowalnie duży (!). Z przebiegu krzywych polaryzacji (Fig.11 str.83) wynika, że wprowadzenie Nb i Zr do tytanu osłabia pasywację o ponad 1 rząd wielkości (choć na Fig.8 – str.60 Rozprawy przebieg krzywej dla tego samego stopu, Ti₂₃Zr₂₅Nb jest zgoła inny – tu również proszę o wyjaśnienie).

Wprowadzanie do struktury materiału pasywującego się (Ti-Zr-Nb) dodatków metali szlachetnych, które same nie najlepiej się pasywują (np. Cu, Ag) musi spowodować efekty mikrogalwaniczne, co w przypadku implantów jest nieakceptowalne. Tak się zresztą dzieje – por. Fig.12 ze str. 83 Rozprawy: wprowadzenie Ag i Cu do stopu wydatnie pogarsza efektywność pasywacji stopów (o 1–2 rzędów wielkości). Z opisu w części doświadczalnej

artykułu w *Metals* nie wynika, jaki był stopień rozproszenia Cu, Ag i Zn w materiale (jakie były rozmiary klastrow?). Podobnie, cząstki szklane muszą powodować osłabianie ciągłości warstw pasywnych, co też będzie skutkowało wzmożoną korozją lokalną. Widać to wyraźnie na Fig.11 publikacji w *Materials* 2020, 13, 587 (str.83 Rozprawy) – cząstki szklane prowadzą do przebicia warstwy pasywnej i rozwoju korozji wżerowej, czego Autor zdaje się nie zauważać. Przydałoby się też sprawdzić, czy badane materiały są zdolne do repasywacji. Piszę o tym wszystkim, by podkreślić niezwykłą złożoność układów korozyjnych, jakimi są materiały badane przez Kandydata i by pokazać, że wykonanie krzywych polaryzacji i określanie i_{kor} na podstawie zastosowanego software może być niewystarczające, zwłaszcza w obliczu tak odpowiedzialnych funkcji, jakie mają spełniać w ustroju człowieka wszczepy, czy implanty chirurgiczne. Mimo powyższej krytyki, muszę jednak docenić próby Kandydata, chcącego poznać znaczenie oddziaływań środowiskowych badanych materiałów i choćby w ograniczonym stopniu dokonać oceny ich korozyjności. Oczywiście, Kandydat nie jest elektrochemikiem, więc próbuje polegać na zautomatyzowanym systemie pomiarowym, bez szerszego wnikania w osobliwości kinetyki i mechanizmu procesów międzyfazowych z udziałem agresywnych elektrolitów. Podobne podejścia obserwuję w ostatnich czasach w innych, licznych pracach z zakresu inżynierii powierzchni, pojawiających się w literaturze światowej. Kandydat nie jest tu wyjątkiem: powszechnie wykonuje się krzywe polaryzacji w środowiskach chlorkowych, by scharakteryzować zachowanie elektrochemiczne materiałów. Niestety, autorzy wspomnianych prac popełniają przy okazji tych badań wiele fundamentalnych błędów. Elektrochemia układów korozyjnych jest bowiem na tyle skomplikowana, że wątpliwym wydaje się, by udało się opracować uniwersalny program komputerowy wyczerpująco i poprawnie analizujący (i interpretujący) przebiegi potencjodynamiczne.

Podczas obrony Kandydat powinien wyjaśnić zwłaszcza, jak duże były wtrącenia cząstek Cu, Ag i Zn w zmodyfikowanym materiale kompozytowym i ustosunkować się do mojej uwagi, iż niektóre przebiegi potencjodynamiczne wskazują na zachodzenie korozji wżerowej w zawierającym jony Cl^- elektrolicie.

Na koniec powtórzę raz jeszcze: przewod doktorski Kandydata obejmuje obszar inżynierii materiałowej, stąd problematyka „poboczna”: kinetyka elektrochemiczna czy mikrobiologia mają drugorzędne znaczenie przy nadawaniu mu stopnia naukowego. Niemniej, bardzo pozytywnie postrzegam sam fakt docenienia owej problematyki „pobocznej” przez Kandydata.

3. Podsumowanie recenzji

Rozprawa doktorska pana mgr inż. Mateusza Marczewskiego oparta jest o jego cztery artykuły wieloautorskie opublikowane w wiodących czasopismach naukowych, w przygotowanie których wkład Kandydata został jednoznacznie potwierdzony oświadczeniami współautorów. Ranga czasopism, w których prace te zostały umiejscowione jest na tyle wysoka, że w najlepszy sposób charakteryzuje poziom merytoryczny rozprawy.

Jako recenzent Rozprawy, szczególnie wysoko oceniam pracochłonną syntezę stopów Ti-Zr-Nb, skrupulatne scharakteryzowanie ich właściwości strukturalnych i mechanicznych a także fakt iż podjął on modyfikację objętościową i powierzchniową jednego z nich. Tę część rozprawy oceniam niezwykle wysoko. Przeprowadzona modyfikacja miała poprawić właściwości użytkowe wytworzonych kompozytów w warunkach zbliżonych do panujących w środowisku ustrojowym człowieka. Zarówno badania korozyjne, jak i bakteriologiczne w istotny sposób wzbogacają Rozprawę, nadając jej też pewien wydźwięk interdyscyplinarny.

Mimo pewnych niedociągnięć z obszaru „elektrochemii korozyjnej” stwierdzam, że w obrębie dyscypliny „inżynieria materiałowa” Rozprawa całkowicie spełnia obowiązujące wymogi ustawowe stawiane tego rodzaju pracom a jej poziom naukowy jest na tyle wysoki, że wnioskuję o jej wyróżnienie (wniosek ten szerzej uzasadniłem w punkcie „Najważniejsze Osiągnięcia Rozprawy”).

Biorąc powyższe pod uwagę, niniejszym stawiam wniosek o przyjęcie Rozprawy i o dopuszczenie jej Autora – pana mgr inż. Mateusza Marczewskiego do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

