

Poznań, 12 maja 2023 r.

dr hab. inż. Dariusz Garbiec

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznański Instytut Technologiczny

Centrum Obróbki Plastycznej

ul. Jana Pawła II 14

61-139 Poznań



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mikołaja Kozłowskiego
pt. „Stopy Ti-Ta wytworzone w procesie mechanicznej syntezy”.**

Podstawę do sporządzenia recenzji stanowi pismo Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, dr. hab. Mirosława Szybowicza, prof. PP o sygnaturze DF – 63/34/2023.

Wprowadzenie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 140 stron, zawiera 61 rysunków i 23 tabele. Podzielona jest w sposób klasyczny na streszczenie w wersji polskiej i angielskiej, wstęp liczący 41 stron, wnioski z przeglądu aktualnego stanu wiedzy liczące 2 strony, cel naukowy rozprawy liczący 1 stronę, metodykę badawczą liczącą 9 stron, wyniki badań wraz z ich dyskusją liczące 53 strony oraz podsumowanie i wnioski liczące 2,5 strony. Na końcu zestawiono 207 pozycji literatury, które zacytowano w rozprawie, z czego około połowa cytowanych prac jest z ostatnich 5 lat.

Celem pracy było wytworzenie trójskładnikowych i czteroskładnikowych stopów na bazie układu Ti-Ta na drodze mechanicznej syntezy i ich konsolidacja z wykorzystaniem kilku technik spiekania (spiekanie swobodne, prasowanie na gorąco z nagrzewaniem indukcyjnym, spiekanie iskrowo-plazmowe). Wytworzone kompozyty miały formę pianek (tylko stopy trójskładnikowe) i litych spieków. Do charakteryzacji otrzymanych kompozytów zastosowano klasyczne techniki obrazowania mikrostruktury, takie jak mikroskopia świetlna i skaningowa mikroskopia elektronowa oraz techniki zaawansowane – transmisyjna mikroskopia elektronowa. Dokonano analizy strukturalnej z wykorzystaniem dyfraktometru

rentgenowskiego. Właściwości mechaniczne, takie jak twardość i moduł Young'a wyznaczono w badaniu nanoindentacji, natomiast wytrzymałość na ściskanie wyznaczono w statycznej próbie ściskania. Zwilżalność powierzchni oceniono przez pomiar kątów zwilżania kropli cieczy. Zbadano także odporność korozyjną stopów w roztworze Ringera za pomocą potencjostatu. Dla wybranych stopów zbadano cytotoksyczność wobec osteoblastów i fibroblastów, a dla stopów z dodatkiem srebra zbadano także bakteriobójczość wobec *S. aureus* (w rozprawie podano błędną nazwę *S. aurerus*), *P. aeruginosa* i *C. albicans*.

Tematyka rozprawy doktorskiej wpisuje się w aktualne trendy w inżynierii materiałowej dotyczące wytwarzania nowoczesnych układów stopowych na bazie tytanu i tantalu do potencjalnego zastosowania w medycynie na implanty. Praca została zrealizowana w ośrodku naukowym specjalizującym się w tej tematyce, niezwykle doświadczonym w zagadnieniach mechanicznej syntezy i stopów tytanu, pod opieką naukową prof. dr. hab. inż. Jarosława Jakubowicza i przy pomocy dr. inż. Grzegorza Adamka.

Cel naukowy rozprawy oraz hipotezy badawcze zostały poprawnie sformułowane. Jednoznacznie mogę stwierdzić, że postawione przez Doktoranta hipotezy zostały udowodnione na drodze badań naukowych, a cele rozprawy zostały zrealizowane. W dalszej części recenzji chciałbym omówić poszczególne elementy rozprawy, wskazać jej słabsze strony oraz występujące błędy w terminologii jak i błędy językowe.

Ocena merytoryczna rozprawy

We wstępie Doktorant dokonał analizy aktualnego stanu wiedzy dotyczącego tytanu i jego stopów oraz aktualnie stosowanych technik wytwarzania w odniesieniu do sformułowanego celu pracy. Rozdział ten został podzielony na dwie części. Pierwsza część dotyczy rozwoju materiałów, druga z kolei dotyczy technologii wytwarzania. W części pierwszej omówiono tytan i jego znaczenie w rozwoju medycyny oraz wpływ poszczególnych dodatków stopowych na mikrostrukturę i właściwości. W części drugiej doktorant skupił się na aktualnie stosowanych technologach wytwarzania porowatych i litych spieków tytanowych. Wstęp opatrzony został tabelami i rysunkami. Tę część rozprawy oceniam bardzo dobrze. Doktorant posługuje się językiem technicznym, w prawidłowy sposób formułuje myśli, dokonuje trafnych porównań i wyciąga właściwe wnioski. Jednakże, Doktorant nie ustrzegł się kilku błędów, w tym pisarskich, które to oczywiście w żaden sposób nie umniejszają mojego pozytywnego

odbioru z przeglądu literatury, a mają na celu zwrócenie Doktorantowi uwagi na szczegóły, celem poprawy jego warsztatu naukowego.

Na stronie 8 Doktorant napisał, że „dzięki zastosowaniu procesu mechanicznej syntezy uzyskano nanokrystaliczny, homogeniczny materiał z wyraźnie odznaczoną fazą Ti-β”. Powinno być „syntezy”.

Na stronie 25 Doktorant napisał, że „prowadzi to bowiem do segregacji i pojawieniem się obszarów na przemian bogatych w Ti lub Ta”. Powinno być „pojawienia się”.

Na stronie 41 Doktorant napisał, że „rozrost ziaren w temperaturze wyniósł 76 nm, podczas gdy ziarna Ti zwiększyły swój średni rozmiar do 280 nm”. Zdanie to powinno być uzupełnione o informację, że dotyczy to ziarn stopu AZ61 oraz wskazanie jaka była wyjściowa średnia wielkość tych ziarn, co umożliwiłoby ocenę jak bardzo uległy one rozrostowi.

Na stronie 43 warto byłoby dodać informację, że mówimy o ciśnieniu prasowania.

Na stronie 38 Doktorant napisał, że „zarówno w jednym jak i drugim przypadku pod wpływem temperatury powstaje połączenie metalurgiczne pomiędzy ziarnami proszku”. Proszę pamiętać, że połączenie metalurgiczne, czyli szyjki powstają pomiędzy cząstkami proszku, a nie ziarnami i w trakcie spiekania połączenia te wzrastają na skutek transportu masy głównie poprzez dyfuzję powierzchniową, po granicy ziarn oraz objętościową. Podobne stwierdzenie napotkałem na stronie 39 w zdaniu „na proces spiekania wpływa kilka parametrów, takich jak zastosowana temperatura, czas spiekania, charakterystyka morfologiczna ziaren wyprasek, gęstość względna i atmosfera ochronna w piecu do spiekania”. Tutaj też należałoby operować pojęciem cząstki, a nie ziarna. Podobnie jak na stronie 43, gdzie Doktorant opisuje technikę SPS.

Na stronie 12 Doktorant napisał, że kiedy dochodzi do konieczności przeprowadzenia endoprotezoplastyki stawu, należy wybrać endoprotezę wykonaną z materiałów spełniających szereg rygorystycznych wymogów. Idealnymi kandydatami są materiały zaliczane do tzw. biomateriałów. To zdanie sugeruje, że materiały nie zaliczane do biomateriałów także mogą być kandydatami do ich użycia na implanty. Zdaniem recenzenta zdanie to powinno być przeredagowane i przyjąć formę: ...należy wybrać endoprotezę wykonaną z materiałów spełniających szereg rygorystycznych wymogów, czyli tzw. biomateriałów.

Należy rozdzielić pojęcie struktury i mikrostruktury. Jeżeli mówimy o nanokrystalicznej strukturze, powinniśmy tak naprawdę mówić o nanokrystalicznej mikrostrukturze.

W rozprawie napotkałem także na błąd dotyczący temperatury topnienia tytanu i tantalu. Doktorant wskazał, że tytan ma wyższą temperaturę topnienia niż tantal, wskazując jednocześnie, że temperatura topnienia tytanu wynosi 1668°C, a tantalu 3017°C. Zatem zdanie to jest nielogicznie sformułowane, gdyż tytan ma znacznie niższą temperaturę topnienia niż tantal.

Cytowana literatura w części dotyczącej opisu technologii spiekania iskrowo-plazmowego nie należy do najważniejszych z tego obszaru. Warto byłoby odnieść się do prac np. prof. Guillon'a czy prof. Olevsky'ego.

Metodyka badawcza została omówiona chronologicznie i na wymaganym poziomie szczegółowości. Nie mam do tej części żadnych istotnych zastrzeżeń. Chciałbym tylko zwrócić uwagę na kilka kwestii.

Na stronie 55 Doktorant napisał, że „reaktor i mielniki były wykonane z zahartowanej stali o średnicy 6, 8 oraz 10 mm”. Jest to raczej skrót myślowy, gdyż zdanie to sugeruje, że reaktor także miał średnicę 6, 8 i 10 mm, a jest to informacja, która dotyczy tylko mielników.

Na stronie 56 Doktorant napisał o spieczeniu ziarn, a powinien napisać o spieczeniu cząstek lub aglomeratów. Proszę na przyszłość zapoznać się z definicją ziarna i cząstki w normie PN-EN ISO 3252:2002 Metalurgia proszków – słownictwo. Temat ten podnosiłem już przy opisie wstępu rozprawy.

Na stronie 57 w zdaniu „dalej, komora po zamknięciu została odpompowywana do poziomu ciśnienia 50 Pa”. Powinno być oczywiście „została odpompowana”.

W tabeli 8 na stronie 57 brakuje informacji, że 50 MPa jest to ciśnienie prasowania.

Na stronie 58 zamiast stwierdzenia, że urządzenie HP D 25/3 wyposażone jest w moduł grzania iskrowo-plazmowego należałoby napisać, że jest to generator impulsów prądu stałego.

W tabeli 9 użyto niewłaściwego określenia „tempo grzania”. Właściwym jest określenie szybkość nagrzewania, co Doktorant wcześniej czynił.

Na stronie 59 korzystniej byłoby napisać, że zebrano mapy, a nie mapki.

Na stronie 62 brakuje spacji pomiędzy „5” i „s”. Z kolei na stronie 69 brakuje spacji pomiędzy „10” i „h”. Doktorant nie jest też konsekwentny w sposobie zapisu czasu – naprzemiennie stosuje „h” lub „godzina”. Warto stosować jeden styl w całej pracy.

Na stronie 74 Doktorant napisał „całkowita porowatości”, a powinno być „całkowita porowatość”.

W rozdziale 6.1.2 Doktorant wskazał, że moduł Young'a pianek ze stopów Ti-Ta-Mg oraz Ti-Ta-Ag jest zbliżony do ludzkich kości gąbczastych i przyjmuje wartości w zakresie 0,1–2,0 GPa, co zwiększa możliwości aplikacyjne omawianych materiałów. Szkoda, że Doktorant odniósł się do zagadnienia aplikacji wytworzonych kompozytów wybiórczo i nie porównał na przykład uzyskanej wytrzymałości na ściskanie pianek z wytrzymałością na ściskanie kości, a jedynie porównał wartości modułu Young'a. Chciałbym tę kwestię poruszyć podczas obrony rozprawy.

W tabeli 16 zestawiono wyniki pomiarów twardości i modułu Young'a. Nie ma konieczności podawania wartości obu tych właściwości z dokładnością do jednego miejsca po przecinku. Poza tym, błąd powinien być podawany z taką samą dokładnością, a w tym przypadku podawany jest z dokładnością do jedności. Analogiczną uwagę mam do wyników zestawionych w tabelach 17, 19, 21 i 22.

Za duży mankament rozprawy uznaję brak przedstawienia wyników pomiarów gęstości wykonanych chociażby metodą ważenia hydrostatycznego. Pomiar gęstości jest badaniem pierwszego wyboru w metalurgii proszków. Ponadto, o ile technicznie taka możliwość występuje, istotnym jest przedstawienie krzywych spiekania, a w przypadku każdego urządzania SPS taka możliwość jest. Zatem zestawienie wyników pomiarów gęstości wraz z krzywymi spiekania (przesuwu stempla, czyli skurczu), umożliwiłoby Doktorantowi ocenę, na ile dobrane parametry spiekania pozwoliły uzyskać lity materiał, ewentualnie jaka poprawa w tym zakresie jest konieczna.

Podsumowanie

Uzyskane przez Doktoranta nowe i oryginalne wyniki badań niezaprzeczalnie wnoszą wkład do rozwoju dyscypliny inżynieria materiałowa w zakresie rozwoju stopów na bazie Ti-Ta, które mogą znaleźć zastosowanie w formie pianek jak i litych spieków na implanty. Wszystkie wskazane przeze mnie w niniejszej recenzji błędy czy niedociągnięcia nie zmieniają ogólnego odbioru pracy jako bardzo dobrej, a mają na celu jedynie poprawę warsztatu naukowego Doktoranta. Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim określone Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Mikołaja Kozłowskiego do publicznej obrony.

Dariusz Gzaliński