

Warszawa, 16 maja 2023 r.

dr hab. inż. Dariusz Oleszak, prof. PW  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechnika Warszawska



## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Mikołaja KOZŁOWSKIEGO**  
pt. „**Stopy Ti-Ta otrzymane w procesie mechanicznej syntezy**”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jarosława Jakubowicza, z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej

### Wybór tematyki pracy

Przedmiotem badań w niniejszej rozprawie są trój- i czteroskładnikowe stopy na bazie układu Ti-Ta, otrzymane w procesie mechanicznej syntezy. Na ich podstawie wytworzono struktury porowate i lite, z zachowaniem nanokrystalicznej lub ultradrobnoziarnistej struktury, przy wykorzystaniu technik spiekania nierównowagowego. Do bazowych pierwiastków Ti i Ta wprowadzono dodatki w postaci Mg, Zn, Ag i Mn, które modyfikowały mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne, korozyjne i biologiczne stopów.

Stopy tytanu są coraz częściej stosowane jako biomateriały, nie tylko dzięki swoim dobrym właściwościom mechanicznym i korozyjnym, ale także dzięki spełnieniu wysokich wymagań związanych z biokompatybilnością i cytotoksycznością. Dlatego też są to materiały intensywnie badane i rozwijane.

Do swoich badań Doktorant wybrał stopy należące do stosunkowo nowej grupy stopów na osnowie tytanu i tantalu, z dodatkiem magnezu, cynku, srebra i manganu. Dla tej grupy stopów brak jest systematycznych badań w wielu obszarach dotyczących technologii ich wytwarzania, składu chemicznego, charakterystyki mikrostruktury, obróbki cieplnej czy też charakterystyki ich właściwości użytkowych. Z tego też powodu tematyka pracy doktorskiej Pana mgr inż. Mikołaja Kozłowskiego pt.



„Stopy Ti-Ta otrzymane w procesie mechanicznej syntezy” wpisuje się w nurt najnowszych badań w obszarze biomateriałów metalicznych na osnowie tytanu, tym samym jest bardzo aktualna i zgodna z najnowszymi trendami współczesnej inżynierii materiałowej.

### **Cel i zakres rozprawy**

Przeprowadzona przez Doktoranta analiza literaturowa zagadnienia wykazała brak systematycznych badań dotyczących struktury i właściwości wybranych do badań stopów. Dostępne prace dotyczą głównie wpływu wybranych pierwiastków na strukturę i właściwości stopów na bazie tytanu. Natomiast istnieje luka badawcza odnośnie stopów Ti-Ta jako bazy, do której dodawane są takie pierwiastki jak Mg, Zn, Ag i Mn. Doktorant szczegółowo przeanalizował zasadność zastosowania danego pierwiastka w wielu aspektach, zarówno naukowych (wpływ na strukturę fazową, stabilizacja fazy Ti- $\beta$ , tolerancja przez komórki ludzkiego organizmu), jak też technologicznych (wpływ na proces mechanicznej syntezy i procesy prasowania na gorąco i spiekania impulsowo-plazmowego).

Na podstawie wniosków z analizy stanu badań Doktorant sformułował cel rozprawy – wytworzenie stopów litych i porowatych, zrozumienie wpływu tantalu przy obecności innych dodatków stopowych w postaci Mn, Mg, Zn i Ag na strukturę, właściwości technologiczne i użytkowe badanych stopów, pod kątem ich potencjalnych zastosowań na implanty.

Dobrze sformułowany cel pracy pozwolił Autorowi na postawienie następujących hipotez:

- (i) proces mechanicznej syntezy pozwoli na wytworzenie stopów o strukturze nanokrystalicznej,
- (ii) dodatek tantalu przy obecności innych dodatków stopowych wpłynie na stabilizację fazy Ti- $\beta$ ,
- (iii) procesy prasowania na gorąco i spiekania impulsowo-plazmowego pozwolą na uzyskanie stopów z nano- i ultradrobnoziarnistą mikrostrukturą, o wysokim stopniu zagęszczenia,
- (iv) z wybranych stopów trójskładnikowych możliwe będzie wytworzenie pianek metalicznych,



(v) dodatek tantalu, przy obecności innych dodatków stopowych, może poprawić odporność korozyjną oraz biokompatybilność stopów tytanu.

W świetle powyższych faktów przyjętą przez Doktoranta koncepcję badań uznać należy za nowatorską i jak najbardziej uzasadnioną.

Bardzo obszerny program badań obejmował:

- wytworzenie za pomocą metody mechanicznej syntezy stopów Ti-Ta-X (X = Mg, Zn, Ag) i Ti-Ta-Mn-Mg,
- dobór parametrów konsolidacji stopów litych,
- przygotowanie form piankowych wybranych stopów z magnezem i jego odparowanie oraz stopów z dodatkiem Ag i odparowanie poroforu,
- kontrolę składu chemicznego po procesie konsolidacji,
- badania wpływu Ta, Mn, Mg, Zn i Ag na strukturę, właściwości mechaniczne i odporność korozyjną stopów,
- określenie wpływu dodatków stopowych na właściwości biologiczne stopów litych i porowatych.

Doktorant zastosował kompleksowy zestaw technik i narzędzi badawczych, które pozwolił w pełni scharakteryzować wytworzone materiały.

### **Strona edytorska rozprawy**

Recenzowana rozprawa Pana mgr inż. Mikołaja Kozłowskiego liczy 140 stron, zamieszczono w niej 23 tabele i 61 rysunków, z czego 40 ilustruje wyniki badań przeprowadzonych przez Autora.

Praca została starannie zredagowana i na ogół napisana poprawnym językiem. Prezentowane wykresy i tabele są jasne i czytelne, a zdjęcia mikroskopowe – dobrej jakości. Doktorant odnosi się w pracy aż do 207 odnośników literaturowych, w tym tylko do jednej pracy własnej, współautorskiej. Zwraca uwagę bardzo staranne przygotowanie rysunków i wykresów, z pełnym opisem także w podpisach, co bardzo ułatwia odbiór pracy. Na podkreślenie zasługuje także niezwykle starannie przygotowana Bibliografia.

Błędy redakcyjno-edytorskie oraz niespójności w tekście rozprawy zauważone przez recenzenta są naprawdę nieliczne:

1. w języku polskim skrót od „tysiąc” to „tys.”, a nie „tyś.”,



2. wprowadzanie w spisie treści pięciu poziomów numeracji (np. 5.2.2.2.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa) nie jest dobrym pomysłem,
3. w pracy znalazły się niefortunne sformułowania, np. „materiał z wyraźnie odznaczoną fazą Ti-β” (str.8), „atomy magnezu zaczynają oddzielać się od struktury stopu tytanu” (str. 71),
4. opisując proszki, w całej pracy Autor operuje wielkością cząstek wyrażoną w mikrometrach, natomiast w Tabeli 6 (str. 55) uziarnienie wyjściowych proszków metali podane jest w „mesh”, co utrudnia porównanie,
5. w części eksperymentalnej Autor podaje składy chemiczne badanych stopów w procentach wagowych (np. Ti30Ta30Mg), natomiast w przeglądzie literaturowym opisywane wyniki badań uzyskane przez innych naukowców odnoszą się, tak jak to jest przyjęte w literaturze naukowej, do procentów atomowych; ponieważ 30 - 40 % wagowych tantalu w badanych stopach odpowiada 10-15 % atomowym, trudno porównywać uzyskane wyniki np. z pracą Liu (str. 41) – badał on stopy zawierające od 20 do 50 procent tantalu, ale atomowych, co daje zakresy 50-80 % wagowych, a więc znacznie więcej niż w stopach Autora,
6. odsyłanie czytelnika (poz. 169) do artykułu z 2012 w J. of Theoretical and Applied Physics w celu zapoznania się z metodą Williamsona-Halla nie jest eleganckie. Łatwo dotrzeć i powołać się na źródłową pracę (G. K. Williamson, & W. H. Hall, Acta Metall. 1 (1953) 22 – 31).
7. w Tabeli 11 (str. 68) nie podano błędu obliczenia wielkości parametru sieci, a wielkość Q oznacza udział procentowy fazy Ti-β w stopie (a nie udział procentowy stopu)

Powyższe uwagi nie wpływają na bardzo pozytywny odbiór rozprawy.

### **Ocena merytoryczna pracy i najważniejsze wyniki**

Rozprawę rozpoczyna bardzo dobrze napisana i obszerna część literaturowa, w której Autor charakteryzuje szczegółowo tytan i stopy tytanu jako biomateriały, zapoznaje czytelnika z technologiami wytwarzania stopów litych i porowatych, podkreślając występujące problemy technologiczne. Następnie przedstawia technikę mechanicznej syntezy i metody konsolidacji proszków (spiekanie swobodne,



prasowanie na gorąco, spiekanie iskrowo-plazmowe). Kolejny rozdział to wnioski z analizy stanu zagadnienia. Z punktu widzenia wyboru stopów do badań, ten rozdział jest kluczowy, pozwolił bowiem na sformułowanie celu i zakresu pracy oraz postawienia hipotez i opisanie etapów realizacji badań. Następnie Doktorant szczegółowo przedstawia wyniki badań, z podziałem na stopy porowate na bazie układu Ti-Ta-X (X = Mg, Ag), lite stopy trójskładnikowe Ti-Ta-X (X = Mg, Zn, Ag) i czteroskładnikowe Ti-Ta-Mn-Mg.

Część doświadczalna pracy obejmuje wyniki badań uzyskane za pomocą wielu technik eksperymentalnych, takich jak rentgenowska analiza strukturalna i fazowa, mikroskopia świetlna, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, analiza składu chemicznego EDS, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM, pomiary właściwości mechanicznych (moduł Younga, twardość), zwilżalności, odporności korozyjnej i biokompatybilności. Wymieniony zestaw narzędzi i technik badawczych pozwolił na pełne scharakteryzowanie badanych materiałów z punktu widzenia realizacji celów rozprawy.

W toku realizacji badań Autor uzyskał szereg interesujących wyników, a za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej recenzent uważa:

1. kompleksową analizę wpływu zastosowanych wielu pierwiastków stopowych na kreowanie składu fazowego i mikrostruktury badanych stopów w procesie mechanicznej syntezy, a w szczególności ich wpływu na stabilizację fazy Ti-β,
2. przeprowadzenie udanych prób konsolidacji wytworzonych proszków stopowych metodami prasowania na gorąco i spiekania iskrowo-plazmowego do postaci litej, z zachowaniem nanokrystalicznej struktury stopów,
3. wykazanie, że dodatek tantalu i innych dodatków stopowych nie wpłynął na pogorszenie odporności korozyjnej oraz biokompatybilności badanych stopów tytanu.

Reasumując, ocena merytoryczna pracy jest wysoka. Przeprowadzone badania pozwoliły Doktorantowi na pełną realizację celu pracy, a uzyskane wyniki całkowicie potwierdziły postawione hipotezy.

Na podstawie przedstawionej do oceny pracy, nasuwają się recenzentowi następujące pytania skierowane do Autora:



1. czy stwierdzenie dotyczące wysokiego uzysku materiału (ponad 90%) dotyczy wyłącznie luźnego proszku? Czy obserwowano osadzanie się mielonego materiału na młynkach i ściankach pojemników? Jaka była masa proszku poddanego mieleniu (Autor podaje tylko BPR)?
2. czy badany był poziom zanieczyszczeń żelazem pochodzącym z młynków i pojemników stalowych ?
3. w Tabeli 12 (str. 71) Autor przedstawia wyniki analizy Williamsona-Halla odnośnie wielkości krystalitów i ...naprężeń. Tymczasem w tytule poz. literaturowej [169], do której czytelnik został wcześniej odesłany, pojawia się termin „strain”. Metoda pozwala bowiem na obliczenie wielkości odkształceń sieciowych drugiego rodzaju, a nie naprężeń. Z kolei w opisie rysunku 32 (str. 79) czytamy: „występujące w proszkach naprężenia obliczono wykorzystując równanie Williamsona-Halla, (...) proszki te wykazują ujemną wartość odkształceń”. Natomiast w Tabeli 14 (str. 81) Autor ponownie operuje naprężeniem. Istnieją próby „przejścia” z odkształceń na naprężenia, wprowadzając do równania W-H wielkość modułu Younga. Czy taka procedura została zastosowana? Jakie profile linii założono przy separacji wielkości krystalitów i odkształceń sieciowych (oba Gaussowskie, oba Lorentza-Cauchy’ego, czy mieszane)? Proszę o komentarz.
4. Na rys. 32 proste W-H skonstruowane są tylko na podstawie dwóch linii dyfrakcyjnych fazy Ti- $\beta$  o indeksach Millera (110) i (211). Czy taka analiza ma z metodologicznego punktu widzenia w ogóle sens?
5. Wraz ze zmianą składu chemicznego w poszczególnych grupach stopów po konsolidacji zmieniają się ich właściwości. Który z czynników może tu mieć decydujący wpływ: zmiana udziału poszczególnych faz w stopie, zmiana wielkości krystalitów, stopień zagęszczenia (porowatość), metoda konsolidacji? Którym z w/w czynników najłatwiej sterować?

### **Ocena końcowa**

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że Pan mgr inż. Mikołaj Kozłowski otrzymał w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiódł umiejętności stosowania różnych technik badawczych, wykazał się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizy uzyskanych wyników. Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera

szereg wartościowych i oryginalnych rezultatów, istotnie poszerzających wiedzę o stopach tytanu jako biomateriałach. Doktorant zrealizowała cel pracy i udowodniła postawione hipotezy.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Pana mgr inż. Mikołaja Kozłowskiego spełnia w mojej opinii wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.- Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity Dz.U z 2023 roku poz. 742), wnioskuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny pracy, wnoszę o jej wyróżnienie.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, cursive letters, likely representing the name of the reviewer or the author of the opinion.



Warszawa, 16 maja 2023 r.

Dr hab. inż. Dariusz Oleszak, prof.PW  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechnika warszawska

### UZASADNIENIE

wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Mikołaja Kozłowskiego, którą miałem przyjemność recenzować, moim zdaniem zasługuje na wyróżnienie i to z kilku powodów. Doktorant podjął się nowatorskiego tematu dotyczącego wytwarzania, badań struktury i właściwości biokompatybilnych stopów na bazie układu Ti-Ta. Pokonał trudności technologiczne wynikające ze zróżnicowanych właściwości pierwiastków, wytwarzając stopy lite, porowate i w formie pianki. Stosując niestandardową technikę mechanicznej syntezy, otrzymał istotne z aplikacyjnego punktu widzenia wyniki, dotyczące możliwości kształtowania składu fazowego, szczególnie w aspekcie stabilizacji fazy beta tytanu. Pokonał kolejne wyzwanie, związane z zachowaniem nanokrystalicznej struktury stopów po procesie konsolidacji proszków, wykorzystując nowatorską technikę spiekania impulsowo-iskrowego. Zastosował wykraczający poza standardowy zakres technik badawczych do charakteryzacji struktury i właściwości badanych stopów, łącznie z badaniami biologicznymi. No i w reszcie opisał i zinterpretował uzyskane wyniki w sposób niezwykle dogłębny.

