



Prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Patrycji Sochackiej
nt. „*Projektowanie właściwości stopów Ti-Mo metodami modyfikacji mikrostruktury i obróbki powierzchniowej do zastosowań medycznych*”

Recenzja została przygotowana na wniosek Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, z dnia 29.09.2021 r., na podstawie uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa.

Informacje ogólne

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi cykl monotematyczny czterech publikacji naukowych, dokumentujących prace naukowo-badawcze Doktorantki na temat opracowania i badań stopów z układu Ti-Mo, pod kątem ich potencjalnych zastosowań na implanty stomatologiczne i medyczne, wraz z opisem uzyskanych wyników. Publikacje zostały wydane w recenzowanych czasopismach z tzw. *impact factorem*, takich jak: *J. Alloys. Compd.* IF 4,175, *Metals* IF 2,259, *Materials* IF 3,057. Rozprawa doktorska, oprócz kopii publikacji, zawiera zwarte, 26 stronicowe, omówienie badań, obejmujące: Wstęp, Cel i zakres prac, Wyniki badań oraz Podsumowanie. Opis ten stanowi skrót informacji zawartych w publikacjach.

Ocena rozprawy doktorskiej

Jednofazowe stopy tytanu o strukturze tytanu β oraz pseudo β charakteryzują się mniejszą twardością, większą odkształcalnością na zimno i mniejszym modułem Younga w porównaniu z najpopularniejszymi gatunkami stopów dwufazowych $\alpha + \beta$. Stanowi to ważny atut w ich zastosowaniu jako implanty medyczne. Właściwości mechaniczne tej grupy stopów w dużym stopniu zależą od warunków wytwarzania i obróbki cieplnej. Z doniesień literaturowych wynika, że pewne dodatki stopowe, takie jak V, Nb, Mo, Ta, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, W stabilizują fazę β . Spośród nich Doktorantka wybrała molibden.

We Wstępie Doktorantka omówiła charakterystyczne cechy stopów tytanu i wynikające z nich predyspozycje do zastosowań medycznych. Jednocześnie zwróciła uwagę na wady popularnych stopów z układu Ti-6Al-4V, takie jak wysoki moduł sprężystości, mała twardość i odporność na zużycie ścierny – korozyjne. Wad tych pozbawione są stopy jednofazowe o strukturze tytanu β . Autorka pracy



zauważa, że doniesienia literaturowe na temat stopów Ti-Mo odnoszą się do materiałów otrzymywanych w postaci odlewanej. Postanowiła zatem sprawdzić możliwość otrzymywania wymaganej struktury z zastosowaniem metalurgii proszków, w tym mechanicznej syntezy stopów, co stanowi pewne nowatorstwo tej pracy. Dodatkowo, Doktorantka postanowiła poszerzyć badania o wytworzenie i zbadanie kompozytów na bazie stopów Ti-Mo z hydroksyapatytem (HA) lub bioszkiełem (BG), wprowadzenie dodatków antybakteryjnych, w postaci srebra i tlenku tantalu lub cyrkonu oraz modyfikację warstwy wierzchniej poprzez wytworzenie fluoroapatytu lub hydroksyapatytu. Zaproponowany zakres prac obejmuje pełny ciąg badań od zaprojektowania stopów do ich wytworzenia, wraz z szerokim spektrum technik charakteryzacji materiału. Ten zwięzły Wstęp i przegląd stanu zagadnienia oparto na 42 pozycjach literaturowych.

Formułując Cel pracy Doktorantka założyła, że odpowiednie ukształtowanie mikrostruktury, w tym wielkości i gęstości porów oraz wytworzenie kompozytów z hydroksyapatytem, wraz z odpowiednią inżynierią powierzchni stworzy materiał charakteryzujący się dobrymi właściwościami mechanicznymi i wysoką biogodnością.

W celu realizacji tak postawionego planu Doktorantka wytworzyła stopy Ti-x % at. Mo (x=10, 23, 27, 31 i 35), o drobnoziarnistej strukturze, wykorzystując metodę mechanicznej syntezy oraz procesy metalurgii proszków. Otrzymane proszki prasowano na zimno, a następnie spiekane w temperaturach 600-1000°C lub indukcyjnie prasowano na gorąco w temperaturze 800°C. Charakteryzacja spieków obejmowała wpływ składu chemicznego i metody obróbki na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne stopów. Zastosowane do badań metody charakteryzacji, w postaci dyfrakcji promieni rentgenowskich, mikroskopii skaningowej oraz badania właściwości mechanicznych są dobrane adekwatnie i nie budzą zastrzeżeń.

W dalszej kolejności, na podstawie wyników badań wpływu składu chemicznego na strukturę, Doktorantka wytworzyła dwuskładnikowy stop Ti-23 at. % Mo (Ti₂₃Mo) metodami topienia łukowego lub mechanicznej syntezy oraz metalurgii proszków, przeznaczony do badań szczegółowych. Charakteryzacja tego stopu obejmowała analizę strukturalną, pod względem jakościowym i ilościowym, obserwację mikrostruktury z wykorzystaniem mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Określono również skład chemiczny stopów metodą EDS, wyznaczono gęstość, porowatość oraz właściwości mechaniczne, takie jak moduł Younga, twardość Martenssa i mikrotwardość metodą Vickersa. Oceniono odporność korozyjną stopów w roztworze Ringera. Wytypowane



metody badań są prawidłowe i umożliwiły Doktorantce pełną charakteryzację stopów.

Kolejne badania objęły wytworzenie kompozytów na bazie stopu Ti-31 % at. Mo (Ti31Mo) zawierających hydroksyapatyt (HA) oraz dodatki antybakteryjne takie jak: srebro Ag (1 wag. %), tlenek tantalum (V) Ta₂O₅ (2 wag. %) lub tlenek ceru CeO₂ (IV) (2 % wag.). Charakteryzacja obejmowała podobne metody jak przy stopach niemodyfikowanych, poszerzone o badania właściwości antybakteryjnych.

Ostatni etap badań był związany z modyfikacją powierzchni stopu Ti31Mo metodą hydrotermalną, przez osadzanie warstwy Ca/P z hydroksyapatytem. Zbadano m.in. parametry chropowatości powierzchni, zwilżalność powierzchni i odporność korozyjną oraz cytokompatybilność *in vitro*.

Przedstawiony zakres prac badawczych, zarówno w obrębie wytworzenia materiałów, jak ich charakteryzacji został wybrany właściwie i świadczy, że Doktorantka potrafi zaprojektować program badań, dobrać odpowiednie techniki i zastosować je w praktyce.

W publikacji 1 Doktorantka dokonała przeglądowej analizy różnych składów dwuskładnikowych stopów TiMo, zawierających 10, 23, 27, 31 oraz 37 % at. molibdenu. Proszki badano głównie pod względem uzyskiwanej budowy fazowej. Autorka, w szerokim zakresie, zbadała strukturę i morfologię proszków oraz mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stopów uzyskanych przez spiekanie oraz prasowanie na gorąco proszków. Badania te doprowadziły do ważnych wniosków i pozwoliły na zaplanowanie kolejnych badań. Stwierdzono m.in., że metoda otrzymywania determinuje skład fazowy oraz porowatość otrzymanych materiałów, które wpływają na ich finalne właściwości mechaniczne i powierzchniowe. Autorka zauważyła, że głównymi parametrami kontrolującymi przemianę Ti(α)→Ti(β) są zawartość molibdenu oraz czas trwania procesu mechanicznej syntezy. Jednofazowe stopy Ti(β) uzyskano dla zawartości 23-31 % at. Mo. Stwierdzono także korzystne obniżenie wartości modułu Younga do wartości 55 GPa dla stopu Ti31Mo.

W publikacji 2 Doktorantka badała wpływ metody wytwarzania na właściwości mechaniczne i porowatość. Dla stopu Ti23Mo zastosowano topienie łukowe i wyżarzanie oraz mechaniczną syntezę, z następującym po niej prasowaniem na gorąco, prasowaniem na zimno i spiekaniem. Tę ostatnią procedurę wykonano także dla próbek z dodatkiem NH₄HCO₃. Prasowanie na gorąco i spiekanie powtórzono także dla składu Ti31Mo. Wyjątkowo niski moduł sprężystości, przy zachowaniu dużej twardości, uzyskano dla prasowanego na zimno i spiekanego proszku o składzie Ti31Mo. Autorka stwierdziła, że moduł Younga można znacznie



obniżyć poprzez odpowiednią obróbkę oraz zastosowanie środka porotwórczego. Ten ostatni parametr, w sposób oczywisty wpływa również na odporność korozyjną.

W publikacji 3 Autorka prac podjęła się wytworzenia materiału kompozytowego z dodatkiem 2,5-10 % wag. hydroksyapatytu oraz dodatkami antybakteryjnymi: 1 % wag. Ag, 2 % wag. Ta₂O₅ lub CeO₂. Celem wprowadzenia hydroksyapatytu był dalsza poprawa właściwości stopów. Zastosowano prasowanie na zimno proszków i spiekanie. Działania te jednak nie zakończyły się pełnym sukcesem, gdyż doprowadziły do wytworzenia struktury wielofazowej oraz obniżenia porowatości. Najniższą wartość modułu Younga, ok. 95 GPa, uzyskała Doktorantka dla kompozytów Ti₃₁Mo₅HA1Ag i Ti₃₁Mo₅HA2CeO₂ przy porowatości ok. 4%. Natomiast drobnoziarnisty kompozyt Ti₃₁Mo₅HA charakteryzował się znacznie lepszą odpornością korozyjną w roztworze Ringera niż stop Ti₃₁Mo oraz kompozyty z zawartością 2,5 i 10 % wag. hydroksyapatytu.

W publikacji 4 Doktorantka przedstawiła głównie wyniki badań modyfikacji powierzchni stopu Ti₃₁Mo z dodatkiem hydroksyapatytu i jej wpływu na aktywność antybakteryjną i biokompatybilność. Proces utleniania przeprowadzono metodą MAO. Przeprowadzono także ocenę aktywności antybakteryjnej dla stopu Ti₃₁Mo oraz kompozytów Ti₃₁Mo₅HA, Ti₃₁Mo₅HA-Ag (Ta₂O₅ lub CeO₂) względem szczepu bakterii *Staphylococcus Aureus*.

Z przedstawionych wyników badań wynika, że dodatek hydroksyapatytu generalnie pogarsza właściwości mechaniczne. Jednak wykazano, że kompozyty Ti₃₁Mo₅HA1Ag i Ti₃₁Mo₅HA2CeO₂ charakteryzują się znaczną aktywnością antybakteryjną względem szczepu bakterii *Staphylococcus Aureus*. Kompozyty Ti₃₁Mo₅HA, Ti₃₁Mo₅HA-Ag (Ta₂O₅ lub CeO₂) oraz stop Ti₃₁Mo po modyfikacji powierzchniowej wykazują lepszą lub zbliżoną cytocompatybilność względem tytanu mikrokryształicznego dla osteoblastów (NHost) i fibroblastów. Z badań wynika także, że modyfikacja powierzchni stopów powoduje wzrost ich odporności korozyjnej.

Zagadnienia wymagające dodatkowych wyjaśnień.

1. Dlaczego, spośród licznych dodatków sprzyjających powstawaniu tytanu β wybrano molibden?
2. Dlaczego do badań wpływu metody wytwarzania wybrano stop Ti₂₃Mo, a do wytworzenia kompozytów i modyfikacji powierzchni stop Ti₃₁Mo?
3. Metoda mechanicznej syntezy jest znana z tego, że powoduje zanieczyszczenie materiału wsadowego składnikami kul i młyna. Doktorantka w jednym miejscu, w art. 1, twierdzi, że takie zjawisko nie ma miejsca. Czy jednak badano dokładnie



zanieczyszczenie żelazem, chromem lub niklem i jaki to może mieć wpływ na jakość stopów?

4. Dlaczego do wytworzenia odlewów stopiono proszki, a nie lite metale?
5. Nie jest w pełni wyjaśnione dlaczego wzrost zawartości Mo z 23 do 31 %, dla materiału prasowanego na zimno i spiekanego, wywołał spadek modułu Younga o połowę, przy zbliżonej porowatości. Nie obserwuje się tego zjawiska dla techniki prasowania na gorąco.
6. Jak wytłumaczyć, że Doktorantka do szczegółowych badań, do modyfikacji powierzchni i badań biogodności wybrała stopy wielofazowe z hydroksyapatytem, skoro celem pracy jest wytworzenie stopów jednofazowych?
7. Który z przebadanych stopów uznaje Doktorantka za najodpowiedniejszy do zastosowań praktycznych i która metoda może być stosowana przemysłowo?

Wniosek końcowy

Przedstawiony do oceny zestaw 4 publikacji stanowi monotematyczny cykl, obejmujący logiczny ciąg badań, od zaprojektowania składu chemicznego i doboru stopów, poprzez syntezę serii stopów, wybór najbardziej korzystnych składów, otrzymanie kompozytów i przeprowadzenie na nich szczegółowych badań, zarówno strukturalnych, jak i właściwości fizycznych i biokompatybilności.

Doktorantka wykazała, że potrafi zaprojektować program badań zmierzających do rozwiązania problemu naukowego, potrafi dobrać właściwe metody syntezy i techniki badawcze, przeprowadzić badania i wyciągnąć z nich właściwe wnioski.

Uzyskane wyniki badań mają zarówno cechy poznawcze, jak i aplikacyjne.

Zastosowanie mechanicznej syntezy stopów do wytwarzania biomateriałów TiMo ma również cechy nowatorskie.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Sochackiej pt. „nt. *„Projektowanie właściwości stopów Ti-Mo metodami modyfikacji mikrostruktury i obróbki powierzchniowej do zastosowań medycznych”* spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z przepisami określonymi w Prawie o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, z 20 lipca 2018 r. art. 187 (Dz.U. z 2018 r. poz.1668 ze zm.) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Maciej Leonowicz



Prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Patrycji Sochackiej
nt. „*Projektowanie właściwości stopów Ti-Mo metodami modyfikacji mikrostruktury i
obróbki powierzchniowej do zastosowań medycznych*”

Uzasadnienie

Rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Sochackiej pt. „nt. „*Projektowanie właściwości stopów Ti-Mo metodami modyfikacji mikrostruktury i obróbki powierzchniowej do zastosowań medycznych*” obejmuje kompletny łańcuch badań, od zaprojektowania składu chemicznego i doboru stopów, poprzez syntezę serii stopów, wybór najbardziej korzystnych składów, otrzymanie kompozytów i przeprowadzenie na nich szczegółowych badań, zarówno strukturalnych, jak i właściwości fizycznych i biokompatybilności, co korzystnie wyróżnia ją wśród typowych rozpraw, skupiających się na rozwiązaniu pojedynczego zagadnienia naukowego.

Wśród innych, wyróżniających cech można wymienić zastosowanie nowatorskiej metody syntezy materiału oraz zarówno poznawczy, jak i aplikacyjny charakter pracy. Wymienione walory poświadczą także opublikowanie wyników w renomowanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej.

Przedstawione argumenty skłaniają mnie do wnioskowania o wyróżnienie pracy.

Marcin Leonowicz

