

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Damiana Kality

pt. „**Microstructure, mechanical properties and superelasticity of Ti-Nb-X alloys  
manufactured by powder metallurgy**”

*Recenzję opracowano na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii  
Materiałowej PAN z dnia 18.03.2021 r.*

**1. Ocena trafności wyboru tematu, ogólna charakterystyka i analiza pracy**

Stopy tytanu są stosowane w medycynie jako materiały na implanty od lat 60. ubiegłego wieku. Są niesłabnącą popularnością zawdzięczają m.in. bardzo dobrej biokompatybilności i zdolności do osseointegracji, wysokiej wytrzymałości właściwej, dobrym właściwościami tribologicznym i doskonałej odporności na korozję w środowisku płynów ustrojowych.

Obecnie obserwuje się duże zainteresowanie stopami tytanu o strukturze jednofazowej  $\beta$ -Ti z nietoksycznymi dodatkami stopowymi takimi jak niob, tantal, czy molibden jako stabilizatorów fazy  $\beta$ , w miejsce szkodliwych dla organizmu pierwiastków, np. glinu i wanadu w powszechnie znanym stopie TiAl6V4. Oprócz waloru nietoksyczności, dodatki Nb, Ta, Mo wywołują (i) umacnianie fazy  $\beta$  obniżając temperaturę przemiany  $\alpha \rightarrow \beta$  oraz (ii) redukcję modułu Younga stopu przybliżając go do wartości modułu dla kości (ok. 20-25 GPa przy ściskaniu), co zmniejsza ryzyko obluzowania implantu.

Stopy  $\beta$  tytanu są wytwarzane technikami metalurgii próżniowej z wykorzystaniem pieców indukcyjnych i plazmowych oraz metodą metalurgii proszków z wykorzystaniem procesów mechanicznej syntezy do przygotowania proszków i różnych technik do ich konsolidacji (np. HP, SPS, CIP, HIP). Zastosowanie mechanicznej syntezy może prowadzić do powstania drobnoziarnistej mikrostruktury, co z kolei może być dodatkowym, oprócz ww. dodatków stopowych, czynnikiem modyfikującym właściwości mechaniczne i fizyko-chemiczne stopów  $\beta$ -Ti.

W tym kontekście tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej wpisuje się w nurt aktualnych badań dotyczących stopów tytanu. Wytworzenie trójskładnikowych stopów Ti-Nb z dodatkiem molibdenu lub tantalu za pomocą metalurgii proszków (PM) i druku przestrzennego (3D *printing*), badania mikrostruktury i pomiary właściwości mechanicznych oraz supersprężystości wytworzonych materiałów wraz z analizą porównawczą wyników jest ambitnym połączeniem celu technologicznego i naukowego. Z uwagi na znaczenie stopów tytanu jako materiałów konstrukcyjnych, uzyskane wyniki mogą być również istotne dla zastosowań, szczególnie w medycynie i implantologii. Dlatego wybór tematu rozprawy uważam za uzasadniony zarówno od strony poznawczej jak i aplikacyjnej.

Część tytułu, tzn. sformułowanie „... *Ti-Nb-X alloys manufactured by powder metallurgy*” sugeruje, że stosowaną w pracy technikę laserowego nakładania warstw proszków metalicznych LENS (*Laser Engineered Net Shaping*), która jest jedną z technik przyrostowych (AM) w technologii druku przestrzennego, Doktorant zalicza do metalurgii proszków. W technikach przyrostowych, np. SLS, SLM, EBM stosuje się proszki metaliczne do wyprodukowania elementów na drodze laserowego spiekania lub stapiania. Jednak na tym etapie rozwoju zaklasyfikowanie tych procesów do metalurgii proszków (PM) wydaje się dyskusyjne.

Praca doktorska mgr. inż. Damiana Kality ma formę zwartej pracy pisemnej. Taka forma pracy doktorskiej pozwala na dokładniejsze - aniżeli zbior powiązanych ze sobą tematycznie artykułów naukowych - przedstawienie stanu wiedzy, prezentację szczegółów wykonanych badań, powiązanie ze sobą faktów eksperymentalnych, pogłębioną interpretację wyników i obszerniejsze sformułowanie wniosków. Wymaga to jednak precyzyjnego przemyślenia całej struktury pracy, komunikatywnego języka i logicznego wyводу prowadzonego od początku do końca tekstu. Wybierając tę formę Doktorant przedstawia uzyskane przez siebie wyniki eliminując konieczność określenia wkładu współautorów, jak to ma często miejsce w przypadku prac doktorskich składanych w formie cyklu publikacji. Należy przy tym zauważyć, że Doktorant opublikował już w czasopiśmie naukowych część wyników uzyskanych podczas pracy na doktoratem (publikacje A i B wymienione nas str. 112), ale ich nie cytuje w rozprawie.

Przedstawiona do oceny praca obejmuje część technologiczną i badawczą. W części technologicznej opracowano warunki procesów wytwarzania dwuskładnikowych stopów Ti-Nb oraz trójskładnikowych stopów Ti-Nb-Mo/Ta metodą metalurgii proszków i druku 3D. W przypadku metalurgii proszków Doktorant zrezygnował z zastosowania komercyjnych

zsyntetyzowanych proszków Ti-Nb z uwagi na ich ograniczoną dostępność na rynku i wysoki koszt, a zdecydował się na wytworzenie proszków o różnej zawartości pierwiastków stopowych metodą mechanicznej syntezy (MA), mając świadomość możliwej chemicznej niejednorodności finalnego spieku przy zastosowaniu tak wytworzonych proszków i konieczności dodatkowych działań, aby ten problem usunąć. Proszki przygotowane w procesie MA poddano spiekaniu dwoma technikami: iskrowego spiekania plazmowego (SPS) i prasowania na gorąco (HP). W przypadku techniki przyrostowej LENS (druk 3D) do wytworzenia stopów zastosowano proszki czystych metali o sferycznym kształcie cząstek. Oprócz wytworzenia stopów Ti-Nb-X ww. technikami wykonano również procesy obróbki cieplnej (wyżarzanie, hartowanie) w celu poprawy jednorodności ich mikrostruktury. W części badawczej rozprawy zaprezentowano bogaty program charakteryzacji proszków i wytworzonych stopów, obejmujący badania składu fazowego (XRD), mikrostruktury i mechanizmów deformacji (OM, SEM, EDS, EBSD, TEM), temperatury przemiany martenzytycznej (DSC) i zawartości tlenu (IGF) oraz pomiarów właściwości mechanicznych w warunkach ściskania monotonicznego (granica plastyczności, wytrzymałość, odkształcenie) i cyklicznego (ilościowe określenie cech supersprężystości stopów Ti-Nb-X).

Część merytoryczna pracy obejmuje 7 rozdziałów, spis literatury oraz listę publikacji Doktoranta związanych z rozprawą. Źródła literaturowe (204 pozycje) oddają aktualny stan wiedzy dotyczący stopów tytanu. Układ pracy jest przejrzysty i logiczny. Po przedstawieniu podstawowych danych na temat jednofazowych ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) i dwufazowych ( $\alpha + \beta$ ) stopów tytanu, omówieniu efektu supersprężystości i przemian fazowych w stopach  $\beta$ -Ti oraz właściwości stopów  $\beta$ -Ti z dodatkiem wanadu, molibdenu lub niobu, Doktorant scharakteryzował metody wytwarzania stopów na osnowie  $\beta$ -Ti, które były stosowane pracy, tzn. metalurgii proszków i druku przestrzennego. Jednocześnie wskazał na luki w dotychczasowych badaniach stopów Ti-Nb, np. brak doniesień na temat supersprężystości w stopach Ti-Nb produkowanych technikami przyrostowymi (*additive manufacturing*, AM). Tę część pracy uważam za bardzo dobrze skonstruowaną i napisaną – zawiera ona dużą ilość uporządkowanych informacji wraz z odniesieniami do źródeł literaturowych, a jednocześnie dowodzi rozległej wiedzy Doktoranta w zakresie tytanu i jego stopów. Na tym tle można ocenić, czy wyniki uzyskane w rozprawie wnoszą istotny wkład do obecnego stanu wiedzy nt. stopów Ti-Nb.

Na podstawie przeprowadzonych studiów literaturowych i krytycznej oceny stanu wiedzy, Doktorant sformułował tezę pracy, cel główny i cele szczegółowe. Jeśli chodzi o tezę pracy

doktorskiej, to przy jasno zdefiniowanych celach formułowanie tezy nie jest konieczne. Należy wówczas wykazać, podsumowując uzyskane wyniki, że cele pracy zostały osiągnięte. Takie podejście, odbiegające od dość powszechnego zwyczaju formułowania tezy pracy doktorskiej, pozwala uniknąć formułowania ich *ex post* (czyli po rozwiązaniu postawionego problemu naukowego), bądź też takich, które mogą się wydać oczywiste. Teza zaproponowana na str. 36 mówiąca, że opracowanie składu chemicznego stopów Ti-Nb i warunków procesów wytwarzania pozwoli uzyskać optymalną kombinację właściwości mechanicznych i supersprężystych, wydaje się dość oczywista, a przez to zbędna.

Głównym celem pracy doktorskiej było (i) wytworzenie metodami klasycznej metalurgii proszków i metodą druku 3D stopów na osnowie Ti-Nb wykazujących najlepszą kombinację wybranych właściwości mechanicznych i supersprężystych oraz (ii) ustalenie jak zastosowane metody wytwarzania tych stopów wpływają na ich właściwości. Pierwszy człon celu głównego można zatem określić jako technologiczny, natomiast drugi jako badawczy. Od strony naukowej najciekawsze są dwa cele szczegółowe, tzn. zbadanie wpływu dodatków Mo i Ta na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne i supersprężyste stopów Ti-Nb oraz uzyskanie efektu supersprężystości w stopach Ti-Nb-X wytworzonych przy użyciu zastosowanych technik spiekania i druku 3D.

W ogólnej charakterystyce rozprawy warto podkreślić obszerny zakres przeprowadzonych prac technologicznych, badań mikrostruktury i właściwości. Metodyka pracy nie budzi wątpliwości. Na uznanie zasługuje zwłaszcza bardzo staranna procedura przygotowania proszków metodą mechanicznej syntezy oraz szczegółowa analiza mikrostruktury proszków i stopów przy wykorzystaniu zaawansowanych metod mikroskopii elektronowej.

## **2. Ocena wyników pracy**

Pod względem merytorycznym pracę doktorską mgr. inż. Damiana Kality oceniam wysoko z kilku powodów, a mianowicie: (i) szerokiego zakresu przeprowadzonych prac technologicznych i badawczych i włożenia dużego wysiłku w osiągnięcie jak najlepszych rezultatów, (ii) szczegółowości przeprowadzonych analiz wyników i interpretacji mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za obserwowane zachowanie się stopów Ti-Nb-Mo/Ta, (iii) interesującego porównania mikrostruktury i właściwości, w tym efektu supersprężystości stopów Ti-Nb-X otrzymanych za pomocą metod PM i AM, co stanowi główny element nowości recenzowanej pracy.



Najbardziej wartościowe osiągnięcia rozprawy doktorskiej mgr. inż. Damiana Kality to:

1. Opracowanie optymalnych warunków technologicznych trudnego procesu mechanicznej syntezy proszków wyjściowych Ti, Nb, Mo, Ta.
2. Wnikliwa analiza mikrostruktury i mechanizmów deformacji za pomocą metod mikroskopii elektronowej skaningowej, skaningowo-transmisyjnej i transmisyjnej we wszystkich wytworzonych w pracy dwu- i trójskładnikowych stopach na bazie  $\beta$ -Ti.
3. Wyjaśnienie efektu supersprężystości w stopach Ti-xNb wytworzonych metodą PM przy obniżonej zawartości Nb (Ti-14Nb – maksymalne odkształcenie odwracalne 2,1%).
4. Doświadczalne wykazanie występowania efektu supersprężystości w stopach Ti-xNb wytworzonych metodą druku 3D (Ti-19Nb – maksymalne odkształcenie odwracalne 3%), co jest nowatorskim wynikiem naukowym w świetle aktualnego stanu wiedzy.
5. Analiza *in-situ* mechanizmów deformacji w stopach spiekanych Ti-xNb przy zastosowaniu wykonanego w IMIM uchwytu do rozciągania próbki z możliwością jednoczesnej obserwacji mikrostruktury pod mikroskopem optycznym (OM) oraz pogłębione badania tych mechanizmów za pomocą techniki EBSD. Zastosowana procedura badawcza, tzn. rozciąganie + OM (*in-situ*) + EBSD pozwoliła na identyfikację mechanizmów deformacji takich jak indukowana naprężeniem przemiana martenzytyczna, bliźniakowanie, czy poślizgi w zależności od stężenia Nb w spieku Ti-xNb.

#### Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Mimo ogólnej pozytywnej oceny pracy są w niej pewne niedociągnięcia i kwestie dyskusyjne, do których Doktorant powinien się odnieść.

1. Badania makroskopowych właściwości mechanicznych wykonano tylko w warunkach ściskania, podczas gdy w większości opracowań charakteryzujących stopy na bazie Ti podaje się wytrzymałość, granicę plastyczności i maksymalne odkształcenia przy rozciąganiu oraz odporność na pękanie, które są szczególnie istotne w przypadku zastosowań stopów Ti w implantach. Brak testów rozciągania uważam za mankament rozprawy. Zdając sobie sprawę, że zastosowane metody produkcji stopów Ti-xNb-Mo/Ta, tzn. SPS, HP, LENS mogą nie pozwolić na uzyskanie próbek o wymiarach normowych, możliwe było wykonanie badań na

próbkach zminiaturyzowanych i przeprowadzenie analizy porównawczej zachowania się tych stopów w stanie jednoosiowego rozciągania.

2. Doktorant podkreśla bardzo wysoką gęstość względną spieków Ti-xNb wytworzonych technikami SPS i HP (> 99,5%). Jednocześnie we wstępie rozprawy (str. 8) stwierdza, że „*Particularly interesting are alloys from a binary Ti-Nb system due to their excellent biocompatibility, corrosion resistance and mechanical behaviour similar to the bone such as low elastic modulus ....*”. Jakie są wartości modułu Younga wytworzonych materiałów Ti-xNb (nie mogłem odnaleźć tych danych w pracy)? Czy są one zbliżone do wartości modułu wzdłużnego  $E$  dla kości ludzkiej (ok. 20-25 GPa)? Zastosowanie dodatków stopowych takich jak Nb, Ta, bądź Mo ma między innymi na celu obniżenie modułu Younga stopów na osnowie  $\beta$ -Ti. Czy zatem dążenie do zerowej porowatości stopów Ti-xNb w kontekście zastosowań biomedycznych jest zasadne? Proszę o ustosunkowanie się do tej kwestii podczas publicznej obrony rozprawy.

3. Zastosowana technika druku 3D (LENS) nie pozwoliła precyzyjnie kontrolować składu chemicznego stopów Ti-Nb i Ti-Nb-X. Przykładowo, za wyjątkiem składu Ti-14Nb nie udało się wydrukować dwuskładnikowych stopów Ti-xNb o identycznych zawartościach Nb, jak w przypadku spieków otrzymanych za pomocą SPS i HP, tzn. Ti-14Nb, Ti-20Nb, Ti-26Nb. Doktorant przyznaje (str. 92), że zastosowane warunki procesu LENS nie były optymalne i dalsze próby są konieczne. Nie mniej jednak, dla stopu Ti-14Nb wytworzonego wszystkimi trzema technikami SPS, HP i LENS można przedstawić właściwości mechaniczne i supersprężyste w formie jednej tabeli zbiorczej (uwzględniając również właściwości po obróbce cieplnej) i przeprowadzić analizę porównawczą wyników. Proszę o wykonanie takiej tabeli w odpowiedzi na tę uwagę.

4. W procesach spiekania SPS i HP zastosowano proszki wytworzone przez Doktoranta metodą mechanicznej syntezy. Nie zastosowano komercyjnych zsyntetyzowanych proszków Ti-Nb z uwagi na małą liczbę dostępnych składów chemicznych i wysoką cenę. Należy jednak zauważyć, że wytworzenie proszków w laboratorium za pomocą mechanicznej syntezy było również kosztownym procesem. Byłoby interesujące w dalszych badaniach nad stopami Ti-Nb zastosować dla porównania proszek komercyjny dostępny na rynku, o zbliżonym udziale Nb do jednego z badanych w rozprawie, w celu porównania właściwości spieków wykonanych z proszku komercyjnego i proszku wytworzonego w laboratorium metodą MA.

5. Str. 19, zdanie „The  $M_s$  decreases by about 40°C with a 1 at.% of Nb and reaches values lower than RT in alloys with concentrations below 26at.% of Nb”. Z wykresu Fig. 2.8(b) wynika raczej, że zachodzi to dla zawartości niobu powyżej 26at.%, a nie poniżej ?
6. Str. 38. Dlaczego procesy zagęszczania proszków technikami SPS i HP nie były przeprowadzone przy zastosowaniu tej samej atmosfery ochronnej?
7. Str. 50. Wyznaczenie gęstości względnej na podstawie analizy zdjęć z mikroskopu optycznego budzi pewne wątpliwości. Dlaczego nie zastosowano metody hydrostatycznej (Archimedes’a)?

### Uwagi redakcyjne

Praca napisana jest w sposób rzeczowy i interesujący. Jednak nie dochowano pełnej staranności przy końcowej edycji tekstu. Wskazane jest ponowne sprawdzenie tekstu od strony redakcyjnej i językowej, jeśli planowany jest druk rozprawy lub jej fragmentów po obronie. Poniżej przedstawiam zauważone usterki:

1. Tabele na stronach 25 i 28 mają ten sam numer 2.4.
2. Fig. 5.31. W opisie pod rysunkiem brakuje informacji czego dotyczą rozkłady (d)-(f).
3. Str.70<sub>1</sub>. Pomyłka we wzorze stopu Ti-8Nb-2Nb, powinno być Ti-8Nb-2Mo.
4. Str. 78<sup>3</sup>. „The addition of 2 at.% of Nb ...”, powinno być „ 2 at.% of Ta”

W tekście występują proste błędy gramatyczne i typograficzne utrudniających czytanie, np.:

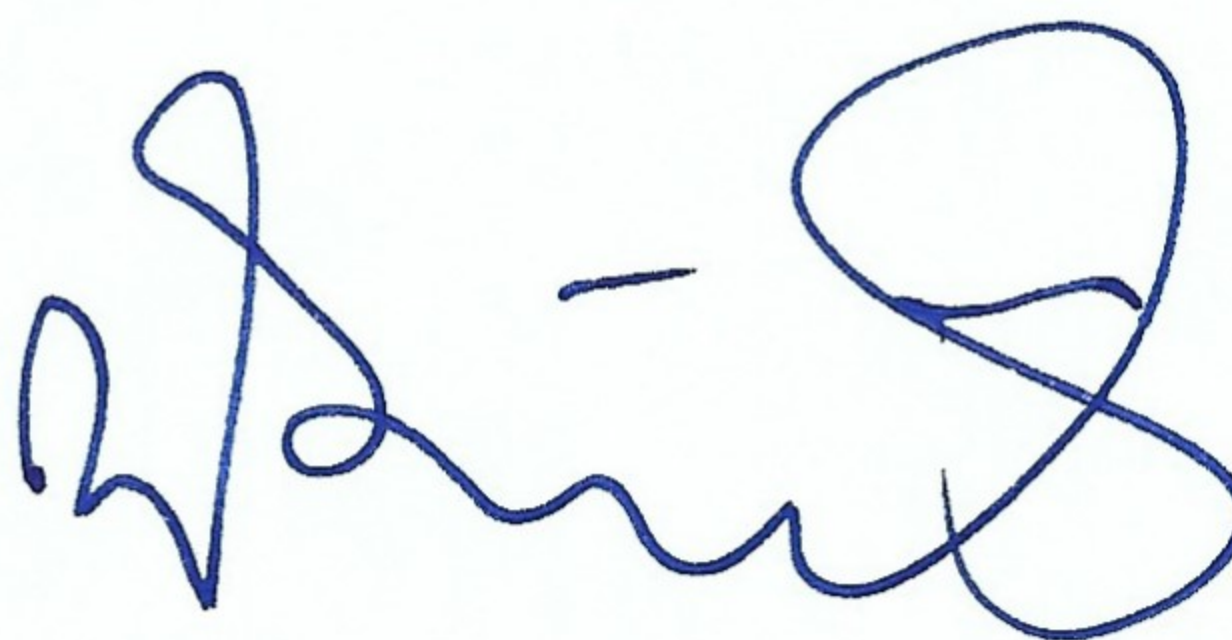
- str. 12: „Table 2.2. summarize ...”, „In order to overcome those problem ...”, „.... similar to the this observed ...”
- str. 15: „ ... when the SM and SE properties are taking into consideration ....”
- str. 31: „The advantages of these methods is associated ...”, „The use of pressure-assistant ...”
- str. 32: „ ...whereas this values ...”, „ ...ever higher values was reported ...”
- str. 34: „ ... into three group: ...”, „The method was successfully applied for of ...”
- str. 42: „ ... microstrucutre during the deforamtion ...”
- str. 43: „ ... The experiments were conducted in order to found the optimal type of ....”
- str. 50: „ ... the milling did not resulted ...”, „ ... those areas were dissolute ... ,”
- str. 66: „ ... the heat-treatment did not significantly changed the shape ...”
- str. 80: „The material did not exhibited ....”
- str. 100: „ ... strength and ductility remaindered at the similar level ...”

### 3. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Damiana Kality jest wartościowym studium dotyczącym stopów Ti-xNb-Ta/Mo. Doktorant wykazał się znajomością różnych technik wytwarzania tych materiałów, a przede wszystkim zaawansowanych metod charakteryzacji mikrostruktury i właściwości. Uzyskane wyniki mają walory poznawcze i aplikacyjne.

Przedstawione uwagi krytyczne mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają mojej wysokiej oceny merytorycznej przedłożonej rozprawy, a są raczej wskazówkami, które elementy pracy należałoby pogłębić w przyszłości.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Damiana Kality pt. „Microstructure, mechanical properties and superelasticity of Ti-Nb-X alloys manufactured by powder metallurgy” spełnia wymagania ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595) i wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.



*prof. dr hab. inż. Michał Basista*  
IPPT PAN