

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Lewandowska
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Daniela Wojtasa

pt.

**Establishing the origin of mechanical and biophysical properties in pure titanium processed
by an unconventional severe plastic deformation**

wykonanej pod opieką naukową Prof. dr hab. inż. Krzysztofa Wierzbanowskiego (jako promotora), Prof. dr hab. inż. Krzysztofa Szwertni (jako drugiego promotora) i dr inż. Klaudii Trembeckiej-Wójcigi (jako promotora pomocniczego)

Uwagi ogólne o tematyce rozprawy

Materiały o strukturze ultradrobnoziarnistej i nanokrystalicznej znajdują się w centrum zainteresowania wielu grup badawczych na świecie, ze względu na ich unikatowe właściwości. W początkowym etapie ich rozwoju szczególną uwagę zwracano na bardzo wysokie właściwości wytrzymałościowe, znacznie przewyższające komercyjnie dostępne metale i stopy, nawet w stanie tzw. wysoko umocnionym. Zainteresowanie tymi materiałami nie byłoby możliwe, gdyby nie rozwój technologii pozwalających na ich wytwarzanie w względnie dużych ilościach. W tym kontekście wyróżniającą się grupą technik są metody tzw. dużego odkształcenia plastycznego, nazywane metodami SPD (ang. severe plastic deformation). Metody te tym odróżniają się od klasycznych metod przeróbki plastycznej (np. walcowania czy wyciskania) tym, że w ich trakcie nie dochodzi do zmiany wymiarów obrabianego wsadu, a dzięki temu możliwe jest zadawanie (kumulowanie) teoretycznie nieograniczonych odkształceń, co skutkuje rozdrobnieniem mikrostruktury. W późniejszym etapie rozwoju tych materiałów zaczęto zwracać uwagę także na ich właściwości funkcjonalne wynikające z wymagań stawianych materiałom do konkretnych zastosowań. W tym kontekście największe zainteresowanie wzbudził tytan oraz stopy tytanu typu β jako materiały do zastosowań biomedycznych oraz stopy aluminium o wysokiej przewodności elektrycznej.

Recenzowana rozprawa doktorska wpisuje się właśnie w ten ostatni wątek poznania i zrozumienia właściwości funkcjonalnych materiałów ultradrobnoziarnistych. Tematyka rozprawy doktorskiej odnosi się więc do aktualnych zagadnień. Doktorant jasno zdefiniował

problem badawczy i postawił sobie za cel 'jednoznaczne określenie czynników wpływających na poprawę właściwości mechanicznych oraz biofizycznych czystego tytanu poddanego procesowi wyciskania hydrostatycznego' – to cytat ze streszczenie w języku polskim. W treści rozprawy w języku angielskim pojawia się sformułowanie '... titanium processed by means of conventional and unconventional severe plastic deformation techniques'. Mam wrażenie, że to zapis z jakiejś wczesnej wersji pracy, bowiem w rozprawie czysty tytan poddano tylko jednemu procesowi składającemu się z wyciskania hydrostatycznego w połączeniu z kuciem rotacyjnym. Tutaj chciałabym także zwrócić uwagę na pewne sformułowanie pojawiające się zarówno w tytule jak i treści rozprawy: 'unconventional severe plastic deformation techniques'. Metody SPD nazywane są niekonwencjonalnymi metodami odkształcenia plastycznego. A zatem niekonwencjonalna metoda SPD jest po prostu konwencjonalną metodą odkształcenia plastycznego. I tak w istocie jest w przypadku metody wyciskania hydrostatycznego. 'Niekonwencjonalność' tej metody polega na wysokim ciśnieniu panującym w komorze i strefie odkształcenia.

Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy

Recenzowana rozprawa ma układ klasyczny charakterystyczny dla rozpraw doktorskich. Część eksperymentalna poprzedzona jest Wprowadzeniem, w którym doktorant omawia zagadnienia istotne z punktu widzenia tematyki rozprawy. Omawia więc tytan i jego właściwości ze szczególnym uwzględnieniem tych istotnych w kontekście zastosowań biomedycznych, następnie charakteryzuje metody SPD i wykorzystywaną w pracy metodę wyciskania hydrostatycznego, a także charakterystyczne cechy mikrostruktury i właściwości biofizyczne materiałów wytwarzanych metodami SPD. Ta część jest dość krótka (liczy ok. 20 stron), ale bardzo dobrze przedstawia aktualny stan zagadnienia. Doktorant wykazał się tutaj umiejętnością syntetycznego przedstawiania dość rozległych informacji, co nie jest umiejętnością typową na tym etapie kariery naukowej. Jedyne, czego tutaj brakuje, to wyeksponowanie istniejących luk w wiedzy, które zwykle stają się motywacją do podjęcia konkretnego zagadnienia. Po przeczytaniu tej części pracy, ja miałam wrażenie, że wszystko już wiadomo w tematyce rozprawy, co oczywiście prawdą nie jest.

Część eksperymentalna pracy obejmuje szczegółową charakterystykę badanego materiału pod względem mikrostruktury i właściwości, zazwyczaj na różnych etapach wyciskania hydrostatycznego. Samo wytwarzanie odbyło się w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN i obejmowało 4 etapy wyciskania, 2 etapy kucia rotacyjnego oraz końcowe niskotemperaturowe wyżarzanie. Nie jest dla mnie jasne, jaki był cel tego ostatniego etapu (wyżarzania) oraz czy prezentowane wyniki badań mechanicznych i biofizycznych dla stanu określanego jako $\epsilon=3,23$ odnoszą się do stanu przed czy po niskotemperaturowym wyżarzaniu (w części mikrostrukturalnej te dwa stany są dobrze rozróżnione). Prosiłabym o wyjaśnienie.

Sumaryczne odkształcenie skumulowane wynosiło 3,23. Jest to wartość rzeczywiście bardzo niekonwencjonalna dla metod SPD, ale typowa dla procesu wyciskania hydrostatycznego. Trzeba w tym miejscu podkreślić, że zaproponowany program badawczy

jest bardzo bogaty i obejmuje szerokie spektrum technik badawczych (SEM/EBSD i TEM wykorzystane do analizy mikrostruktury; analiza tekstury; próby rozciągania i ściskania, a także pomiary mikrotwardości do oceny właściwości mechanicznych; pomiary zwilżalności i energii powierzchniowej, ocenę topografii powierzchni i jej składu chemicznego metodą XPS, badania adsorpcji białek, cytotoksyczności i interakcji z komórkami do oceny właściwości biofizycznych). Jest to także program badawczy adekwatny do zrealizowania celu pracy i udowodnienia postawionej tezy. Bardzo mocną stroną pracy jest interpretacja wyników i poszukiwanie mikrostrukturalnych uwarunkowań obserwowanych właściwości czystego tytanu poddanego wyciskaniu hydrostatycznemu.

Szczególnie wysoko oceniam część pracy poświęconą analizie mikrostruktury czystego tytanu po poszczególnych etapach odkształcenia. Na podstawie tej analizy autor proponuje wiarygodne mechanizmy rozdrobnienia ziarna, inny dla początkowego odkształcenia (podział ziaren), a inny dla większych odkształceń (ciągła rekrytalizacja dynamiczna).

W części poświęconej właściwościom mechanicznym na uwagę zasługuje rozdział poświęcony zależności mikrostruktury i wytrzymałości, w którym doktorant wylicza/szacuje udział poszczególnych mechanizmów umocnienia w wartość granicy plastyczności, w ten sposób znajdując uzasadnienie wysokiej wytrzymałości tytanu poddanego wyciskaniu hydrostatycznemu. Pomimo wielu założeń i oszacowań uzyskano bardzo dobrą zgodność przewidywanej i zmierzonej wartości granicy plastyczności. W tej części pracy trochę brakuje porównania otrzymanych wyników właściwości wytrzymałościowych do prac innych autorów. Tytan po procesach SPD jest jednym z najczęściej badanych materiałów ze względu na jego potencjał do zastosowań biomedycznych. Tym bardziej wartościowe byłoby porównanie uzyskanych w rozprawie wyników z wynikami dla czystego tytanu zarówno po wyciskaniu hydrostatycznym, jak i przerabianego metodami SPD, np. ECAP, a także do właściwości stopu Ti-6Al-4V obecnie najszerzej wykorzystywanego w inżynierii biomedycznej. Autor konkluduje, że Jego materiał ma wyższą wytrzymałość niż ten stop, ale nigdzie nie zestawia tych danych. Takie porównanie właściwości wykonano dla właściwości zmęczeniowych. Jednak ja nie jestem przekonana, że dobrze dobrano materiał do porównania (czysty tytan przerabiany innymi metodami). Znacznie ciekawiej byłoby zobaczyć, jak wypada to porównanie względem stopu Ti-6Al-4V, bo to pokazałoby prawdziwy potencjał otrzymanego materiału. Zastanawia mnie także, czy i na ile tworząca się tekstura krystalograficzna wpływa na właściwości wytrzymałościowe czystego tytanu po wyciskaniu hydrostatycznym. Proszę o odniesienie się do tej kwestii.

Ostatnia część pracy poświęcona jest badaniom właściwości biofizycznych (w niniejszej pracy rozważane były adsorpcja protein i adhezja komórek śródbłonna i osteoblastów), które zależą w głównej mierze od charakterystycznych cech powierzchni (w niniejszej pracy analizowano jej chropowatość po tej samej procedurze przygotowania, zwilżalność, energię powierzchniową i skład chemiczny). Nie stwierdzono, aby rozmiar ziarna, hydrofilowość, chropowatość czy skład chemiczny powierzchni miał decydujący wpływ na odpowiedź komórkową materiału. Wskazano natomiast, że obecność defektów

powierzchniowych i płaszczyzn pryzmatycznych może mieć kluczowe znaczenie dla adsorpcji białek i wzrostu komórek obu typów. Jest to znowu bardzo dobrze opracowana część, w której doktorant znajduje źródła odmiennych właściwości fizycznych. W tej części pracy dziwi mnie tylko, dlaczego porównywano między sobą dwa stany po wyciskaniu hydrostatycznym ($\epsilon=2,44$ i $\epsilon=3,23$), a nie wykonano tych badań dla tytanu gruboziarnistego. Proszę o odniesienie się do tej kwestii.

Formalna strona pracy

Recenzowana rozprawa ma układ typowy dla rozpraw doktorskich i obejmuje stan zagadnienia, materiał i metodykę badań, cel i tezę pracy, wyniki badań wraz z dyskusją oraz wnioski. Praca jest napisana z dużą starannością, poprawnym językiem angielskim i czyta się ją przyjemnie. Praca jest dopracowana pod względem edycyjnym (formatowanie jest spójne, a całość przejrzysta i czytelna), na pochwałę zasługuje materiał ilustracyjny w postaci zdjęć mikroskopowych i map EBSD, które są bardzo dobrej jakości, a wykresy są czytelne.

Opinia końcowa

W opinii końcowej chciałabym stwierdzić, że pomimo swoich (niewielu) uwag uważam recenzowaną pracę za bardzo wartościową pod względem naukowym, podejmującą nowe wyzwania i odkrywającą nowe fakty naukowe i je interpretującą. Doktorant przedstawił oryginalne rozwiązania problemów badawczych i nawet wniósł znaczący wkład w rozwój wiedzy o czystym tytanie po wyciskaniu hydrostatycznym, a w szczególności uwarunkowaniach jego właściwości mechanicznych i biofizycznych. Opanował także wiele metod badawczych materiałów. Z pełnym przekonaniem mogę więc stwierdzić, że rozprawa doktorska pt. „**Establishing the origin of mechanical and biophysical properties in pure titanium processed by an unconventional severe plastic deformation**” spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim, a mgr inż. Daniel Wojtas zasługuje na stopień doktora. Wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

W mojej ocenie przedstawiona do oceny rozprawa doktorska prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny. Dodatkowo wyniki w niej uzyskane zostały już opublikowane w 2 pracach, w których doktorant jest pierwszym autorem (w czasopiśmie ACS Biomaterials Science and Engineering oraz Journal of Alloys and Compounds) i trzeciej (w czasopiśmie Materials Characterization), w której jest współautorem. Doktorant wykazywał się także aktywnością naukową w innych obszarach badawczych, czego efektem jest 5 innych publikacji w renomowanych czasopiśmie. To wszystko skłania mnie do wystąpienia z wnioskiem o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.



Warszawa, 11 lipca 2022