

Dr hab. Tomasz Goryczka prof. UŚ
Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Ul. 75 Pułku Piechoty 1A
41-500 Chorzów

Chorzów, 30.05.2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej
pt.: "In situ alloying of NiTi using laser powder bed fusion"**

Podstawę do opracowania recenzji stanowiła uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej - nr 193/II/2022 z dn. 25.03.2022r.

Informacje ogólne

Stopy NiTi o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego należą do grupy materiałów wykazujących efekty pamięci kształtu. Pomimo upływu prawie 60 lat od odkrycia zjawisk pamięci kształtu w tych stopach pozostają one w czołówce pod względem ilości zastosowań praktycznych. Jednakże zjawiska te są niezwykle wrażliwe na zmianę składu chemicznego i/lub struktury, które determinują zachowanie oraz przebieg odwracalnej przemiany martenzytycznej stojącej u podstaw pamięci kształtu. O ile zakres zmiany składu chemicznego jest determinowany warunkami termodynamicznymi wystąpienia fazy międzymetalicznej ulegającej odwracalnej przemianie martenzytycznej, to zmiana struktury stanowi otwarty obszar modyfikowania efektów pamięci kształtu w materiałach przygotowanych do dalszych etapów produkcji. Adaptacje nowych technik wytwarzania oraz przetwarzania materiałów metalicznych znajdują tu szerokie pole zastosowania. Przykładem mogą być dynamicznie rozwijające się techniki przyrostowe, które cechują się zminimalizowaniem odpadów produkcyjnych oraz możliwością wytworzenia produktu o złożonym kształcie. Fakt ten ma istotne znaczenie z punktu widzenia zastosowania stopów NiTi na implanty medyczne w indywidualnych przypadkach klinicznych.

Stąd, w mojej ocenie podjęta tematyka badawcza przez Panią mgr inż. Agnieszkę Chmielewską jest aktualna i wpisuje się w najnowsze trendy badań prowadzonych nad stopami wykazującymi pamięć kształtu.

Ocena pracy

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi zbiór pięciu artykułów naukowych - współautorstwa Doktorantki - poprzedzonych wprowadzeniem opisującym: technologie wytwarzania materiałów metalicznych metodami przyrostowymi, wymagania stawiane biomateriałom do zastosowań ortopedii i chirurgii kostnej oraz materiałowy przedmiot rozprawy - stopu NiTi. **Rozdziały zbudowane na pięciu artykułach w całościowej ocenie tworzą logiczną i zwartą całość.** Niewielki wyjątek stanowi rozdział 7.4 – jego treść powinna być zamieszczona przed rozdziałem 7.2. Rozprawa napisana jest poprawnym językiem angielskim, co zaczyna stanowić standard w wiodących jednostkach naukowo-dydaktycznych związanych z dyscypliną inżynieria materiałowa i jest cenne ze względu na upowszechnienie wartościowych wyników. Nieliczne błędy edycyjne nie wpływają na całość merytoryczną. Przegląd literatury oraz dyskusje w poszczególnych rozdziałach zostały oparte na 292 cytowanych artykułach lub książkach. Świadczy to o bardzo dobrym rozeznaniu Autorki problemów dotyczących metod wytwarzania materiałów metalicznych technikami przyrostowymi oraz jej wpływie na potencjalną charakterystykę wytwarzanego stopu NiTi. W mojej ocenie literatura została dobrana prawidłowo, chociaż w niektórych cytowanych fragmentach jej ilość mogłaby zostać ograniczona bez utraty wysokiej jakości rozprawy. **Przyjęta szata graficzna, odpowiednio odseparowane ważne części całej rozprawy gwarantują jej przejrzystość.**

W oparciu o dokonany przegląd stanu wiedzy Autorka postawiła tezę pracy wskazującą na możliwość wytworzenia metodą laserowego topienia w złożu proszku, wychodząc z indywidualnych proszków pierwiastków stopowych, stopu NiTi o składzie chemicznym zapewniającym wystąpienie efektów pamięci kształtu. **W mojej ocenie teza rozprawy doktorskiej została postawiona prawidłowo i nie budzi moich zastrzeżeń.** Mając świadomość takich aspektów wynikających z warunków wytwarzania jak: niejednorodność składu chemicznego, składu fazowego - wynikających np. z odparowania niklu, jakości powierzchni, mikrostruktury zaproponowała procedurę prowadzącą do uzyskania dobrej, jakości finalnego stopu. Umiejętnie wyselekcjonowała parametry druku, warunki obróbki cieplnej oraz powierzchni. Finalny stop NiTi poddała badaniom biologicznym oraz odporności na korozję potwierdzając przydatność zaproponowanej procedury wytwarzania do produkcji stopów np. w medycynie spersonalizowanej. Na ogół poprawnie przeprowadzona analiza uzyskanych wyników na każdym etapie badań umożliwiła Autorce weryfikację parametrów wytwarzania, obróbki cieplnej czy chemicznej i wytypowanie do dalszych badań tylko tego stopu NiTi lub tylko te warunki, które zmierzały do udowodnienia postawionej tezy. W podsumowaniu pracy Autorka wyszczególniła najważniejsze parametry całego procesu wytwarzania oraz obróbki, które spełniały wcześniej określone założenia. Fakty te świadczą o umiejętnej interpretacji wyników z uzyskanych badań oraz swobodnym poruszaniu się pośród zagadnień związanych z właściwościami stopu NiTi oraz potencjalnymi zagrożeniami utraty efektów pamięci kształtu. **W mojej ocenie uzyskane wyniki umożliwiły udowodnienie przyjętej tezy.**

Umiejętność powiązania warunków wytwarzania z właściwościami otrzymanego materiałem, zastosowanie niekonwencjonalnego sposobu wytwarzania stopu NiTi, nosi cechy charakterystyczne dla inżynierii materiałowej, wnosi do niej elementy nowości oraz poszerza potencjalne wykorzystanie stopów NiTi w medycynie spersonalizowanej.

Uwagi szczegółowe

Wczytując się wnikliwie w rozprawę doktorską nasuwają się następujące uwagi, komentarze czy też pytania:

1.

Opisując właściwości stopu NiTi w rozdziale 1.4. (str. 28) można przeczytać, że martenzyt to mniej uporządkowana struktura. Faza macierzysta (B2) jest fazą elektronową z natury nieuporządkowaną, co wynika z jej obecności w obszarze powyżej 650°C (układ równowagi - fig. 1.5) i sprowadzeniem jej do temperatury pokojowej poprzez szybkie schładzanie. Martenzyt (B19') dziedziczy ten stopień uporządkowania oraz wszystkie defekty strukturalne. Skąd taka interpretacja w rozprawie?

2.

Z tablic krystalograficznych wynika, że grupa przestrzenna P-3 opisująca symetrię atomów fazy R przynależy do układu trygonalnego. Na jakiej podstawie Autorka zaliczyła tę grupę do układu romboedrycznego (opis rysunku 1.6c - str. 30)?

3.

Wprowadzony opis i symbolika charakterystycznych temperatur odwracalnej przemiany martenzytycznej (str. 30) nie koreluje z rysunkiem 1.7, co utrudniło interpretację wyników otrzymanych z metody DSC.

4.

W opisie zjawiska pamięci kształtu (str. 33) można wyczytać, że zastosowana siła doprowadza do plastycznej deformacji. Gdyby tak było to nie istniałaby możliwość powrotu do pierwotnego kształtu. W przypadku pamięci kształtu działa zupełnie innych mechanizm niż przy odkształceniu plastycznym stąd materiał ma możliwość przywrócenia kształtu. O jakiej deformacji plastycznej mowa?

5.

Z części pracy dotyczącej samej technologii wytworzenia stopu NiTi wynika, że zastosowanie przejścia lasera z przetapianiem powoduje zmniejszenie ilości porów. W kontekście rozdziału VIII, który wskazuje na zastosowania medyczne, pory o odpowiedniej średnicy są korzystne. Skąd w takim razie chęć pozbycia się ich z powierzchni?

6.

Jak to możliwe, że Autorka identyfikuje na zmierzonych dyfraktogramach wydzielenia fazy Ni_4Ti_3 na podstawie tylko jednej linii i to linii o bardzo niskim natężeniu? Linie o wysokich natężeniach są niewidoczne. Ponadto wyniki obserwacji TEM nie ujawniają takich wydzieleni. W kontekście wydzieleni fazy Ni_4Ti_3 raz pojawia się taki właśnie zapis a raz Ni_3Ti_4 (np.: str. 62) który z nich jest prawidłowy?

7.

Czy pomiar składu chemicznego wykonany metodą WDX na powierzchni daje reprezentatywny wynik dla całej objętości próbki? Problem ten pojawia się w uzyskaniu spójności wyników zestawionych na str. 103-107.

8.

Niektóre fragmenty tekstu z "introduction" z artykułów stanowiących części składowe rozprawy pojawiają się stricte przeniesione do opracowania "State of the art", co nie jest korzystne. Np. fragment ze strony 94 lub 95 można znaleźć na stronach 36 lub 31.

9.

Wiadomym jest, że w stopach NiTi o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego ubytek wzrost zawartości niklu (tożsame ze wzrostem zawartości tytanu) o 1% powoduje przesunięcie temperatur charakterystycznych odwracalnej przemiany martenzytycznej o około 80 stopni - Autorka wiele razy przytacza ten fakt. Ze zmierzonego składu chemicznego stopu (str. 103) wynika, że różnica w zawartości niklu pomiędzy cyklami przetapiania wynosi ponad 1% (rys. IV.6). Powinno to spowodować obniżenie się temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej o ponad 80°C. Jednakże zestawienia termogramów (rys. IV.7) nie wykazują praktycznie żadnych różnic. Co w takim razie jest przyczyną takiego przebiegu przemiany? Czy aby na pewno pomiar składu chemicznego daje jego rzeczywistą wartość?

10.

Niezrozumiałym jest identyfikowanie refleksów dyfrakcyjnych pochodzenia fazy macierzystej na elektronogramie (rys. V.7b – str. 122) jeżeli jest to dyfrakcja z obszaru zaznaczonego na rys V.7a, który przedstawia tylko płytki martenzytu.

11.

Jakie były przesłanki do wybrania bakterii E. coli do badań? Do takich badań zazwyczaj stosuje się roztwór zawierający wiele szczepów bakterii.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu stwierdzam, że **przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wnosi elementy nowości do dyscypliny inżynieria materiałowa**. Zawiera cenne wyniki prac badawczych wspartych umiejętnie przeprowadzoną analizą uzupełniających się badań.

Przedstawione przeze mnie uwagi, komentarze czy pytania nie wpływają na wysoką jakość pracy badawczej Autorki. Odnoszą się do niektórych sformułowań czy interpretacji wyników badawczych. Mają one charakter dyskusyjny z intencją zainspirowania Autorki do dalszego rozwoju naukowego i **nie wpływają na moją pozytywną ocenę całości rozprawy**.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej pt.: "In situ alloying of NiTi using laser powder bed fusion" **spełnia ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim**. **W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie rozprawy do dalszego procedowania**.