

Katowice, dnia 5.11.2024 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Zwolińskiej

p.t.: „**Odporność na korozję i modyfikacja powierzchni tytanu Grade 2
kształtowanego metodą wyciskania hydrostatycznego**”

wykonanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Haliny Garbacz.

Podstawa prawna opracowania recenzji:

Recenzja została wykonana na podstawie decyzji Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej z dnia 22 czerwca 2018 roku, zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz.U. z 2003 r. nr 65, poz.595 z późn. zm.) na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej Pani prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 30 października 2024 r. oraz rozprawy doktorskiej pt. „**Odporność na korozję i modyfikacja powierzchni tytanu Grade 2 kształtowanego metodą wyciskania hydrostatycznego**”.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Kształtowanie wymaganych właściwości materiałów do wielu zastosowań, np. specyficznym korozyjnie środowisku, mimo ogromnego rozwoju nowoczesnych technologii w XX i XXI wieku, stanowi wciąż wyzwanie badawcze dla współczesnej inżynierii materiałowej. Wynika to z faktu, że właściwości fizyczne i chemiczne charakteryzujące materiały eksploatowane w różnorodnych warunkach zależą od wielu czynników i umiejętne ich wykorzystanie w praktyce stanowi ogromne wyzwanie. Wyzwanie to jest tym większe, jeśli dotyczy zastosowania materiału będącego dopiero od niedawna przedmiotem intensywnych badań, a takim materiałem jest niewątpliwie wciąż jeszcze tytan Grade2 otrzymany metodą wieloetapowego wyciskania hydrostatycznego.

Temat pracy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Zwolińskiej wpisuje się w główny nurt badań nad materiałami otrzymywanymi metodami wyciskania hydrostatycznego, w tym także charakterystyki ich oceny struktury i właściwości fizykochemicznych. W szczególności uwaga Autorki została skierowana na otrzymywanie stopu tytanu Grade2 kształtowanego metodą wieloetapowego wyciskania hydrostatycznego kompozytowych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na wpływ wielkości odkształcenia, wielkości ziarna i tekstury krystalograficznej na odporność korozyjną tytanu w środowisku chlorków oraz wpływu otrzymanej nanostruktury na efekty modyfikacji powierzchni. Badania te znakomicie wpisują się jednocześnie w krąg problematyki zaawansowanych badań struktury, składu chemicznego i fazowego nowych materiałów otrzymywanych metodami dużego odkształcenia plastycznego, rozwijanej od wielu lat z powodzeniem w Politechnice Warszawskiej.

Rozprawę doktorską Pan Marty Zwolińskiej charakteryzuje walor aktualności i oryginalności nie tylko w zakresie wybranej tematyki badań, zaprojektowania i otrzymania materiału o interesującym spektrum właściwości, ale także w aspekcie zastosowania szerokiej gamy metod badawczych na wysokim poziomie - struktury, składu chemicznego i właściwości korozyjnych.

2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Praca napisana jest jasno i wyraźnie rozdzielona na dwie części: przegląd piśmiennictwa (rozdział 2 – *Przegląd literatury*, strony od 13 do 32) oraz badania własne rozpoczynające się sformułowaniem celu pracy i hipotez badawczych (rozdział 3, strona 33), charakterystyką materiału do badań oraz zastosowanych metod badawczych (rozdział 4 – *Metodyka badawcza*, strony od 34 do 47), prezentacją wyników badań (rozdział 5, strony od 49 do 89), zakończonych podsumowaniem (rozdział 6 – *Dyskusja wyników*, strony od 90 do 92) i wnioskami (rozdział 7 - *Wnioski*, strona 93). Całość pracy kończy się bibliografią (rozdział 8, strony od 94 do 104). Autorka powołuje się na 108 pozycji literaturowych. Wskazuje to na dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu, w tym co jest godne również uwagi, w pracach autorów polskich. Integralną część pracy stanowi także Wprowadzenie (strony 11 i 12), streszczenia w języku polskim i angielskim (strony 5 i 6), wykaz skrótów (strona 7). Klasyczny układ pracy pozwala jednoznacznie wyodrębnić osiągnięcia własne Pani mgr. inż. Marty Zwolińskiej.

W części pierwszej - przeglądzie literatury, Autorka charakteryzuje ogólnie stopy tytanu, możliwości rozdrobnienia ziarna w stopach tytanu, w tym opisuje możliwości metod dużego odkształcenia (SPD z ang. *Severe Plastic Deformation*) (podrozdział 2.1):

- przeciskanie przez kanał kątowy ECAP (ang. *Equal Channel Angular Pressing*),
- cykliczne wyciskanie ściskające CEC (ang. *Cyclic Extrusion Compression*),
- skręcanie pod wysokim ciśnieniem HPT (ang. *High Pressure Torsion*),

- cykliczne walcowanie materiału wielowarstwowego ARB (ang. *Accumulative Roll Bonding*), ze wskazaniem możliwości ich zastosowania dla stopów tytanu.

W części dalszej przeglądu literaturowego Autorka skupia się na charakterystyce właściwości nanokrystalicznego tytanu (podrozdział 2.2) oraz specyfice korozji metali monokrystalicznych (podrozdział 2.3) i możliwości obróbki powierzchniowej stopów tytanu (podrozdział 2.4), w szczególności do zastosowań w medycynie.

Cześć studialna pracy jest integralnie związana z jej tematem i została oparta na szerokim przeglądzie pozycji literaturowych i monograficznych, dotyczących we wprowadzeniu do tematyki badawczej charakterystyki stopów tytanu, możliwości kształtowania ich struktury metodami dużego odkształcenia. Szczególna uwaga Autorki została zwrócona na problemach związanych z charakterystyką struktury oraz właściwości fizykochemicznych stopów tytanu po procesach rozdrobnienia ziarna metodami dużego odkształcenia oraz ich odporności korozyjnej. Część literaturowa pracy jest bardzo dobrym opisem w zakresie wskazania możliwości realizacji celu pracy oraz jego umiejscowienia na tle danych literaturowych.

W tej części pracy, na uwagę zasługuje też dobra charakterystyka nanokrystalicznego stopu tytanu, ze szczególnym zwróceniem uwagi na problemy jego zastosowania jako biomateriału. Interesujące jest zestawienie danych na temat właściwości i technologii dla tej grupy materiałów, szczególnie ze względu na dobór źródeł literaturowych.

Analiza literatury wskazuje, że szereg wyników badań charakteryzujących właściwości nanokrystalicznego tytanu kształtowanego metodami dużych odkształceń, dostarcza wielu sprzecznych danych i badania w tym zakresie powinny być kontynuowane w sposób bardziej systematyczny i na szerszą skalę. Autorka wskazuje jednocześnie możliwości rozwiązania tego problemu. Pani mgr inż. Marta Zwolińska słusznie stwierdza, że interesujące jest określenie zależności związanych z parametrami oceny struktury nanokrystalicznego tytanu oraz jego właściwościami korozyjnymi, w szczególności jako biomateriału.

Wynikiem krytycznej analizy literatury było sformułowanie przez Panią mgr inż. Martę Zwolińską 2 celów pracy i przedstawienie odpowiadającym im 2 hipotez badawczych (rozdziale 3), które weryfikowano w trakcie prowadzonych eksperymentów:

„Cel 1. Analiza odporności na korozję tytanu Grade2 kształtowanego metodą wyciskania hydrostatycznego.

Hipoteza 1. Rozdrobnienie ziaren do skali nanometrycznej zwiększa odporność korozyjną tytanu Grade2.

Cel 2. Opis wpływu nanostruktury na efekty modyfikacji powierzchni tytanu Grade2.

Hipoteza 2. Nanostruktura podłoża jest czynnikiem, który można wykorzystać w kształtowaniu warstw tlenkowych metodami inżynierii powierzchni.”

Przedstawione cele pracy i hipotezy badawcze uważam za ambitne, prawidłowo sformułowane i co najważniejsze, sformułowane w takim stopniu ogólności, że można oczekiwać różnych praktycznych możliwości ich realizacji. To stwarza interesującą przestrzeń do naukowych dociekań i otrzymania interesujących wyników badań.

Część drugą poświęconą badaniom własnym, Autorka rozpoczyna przedstawieniem szczegółowej charakterystyki materiału do badań, w szczególności sposobu jego otrzymywania metodą 10 etapowego wyciskania hydrostatycznego. Sposób wyboru próbek do badań zapewnia odpowiednie zróżnicowanie struktury, a tym samym i właściwości badanych materiałów.

Zastosowane metody badań w zakresie przygotowanie próbek do badań (zgłady metalograficzne, cienkie folie wycięte metodą FIB (*Focus Ion Beam*) oraz określenia właściwości fizykochemicznych:

- struktury: mikroskopia świetlna (LM), elektronowa skaningowa (SEM) i transmisyjna (TEM),
 - składu chemicznego: dyspersja energii promieniowania rentgenowskiego EDS, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego. XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), spektroskopia elektronów Augera AES (*Auger Electron Spectroscopy*),
 - tekstury: dyfrakcja elektronów wstecznie sprężyste rozproszonych EBSD
 - korozyjnych w dwóch roztworach: soli fizjologicznej - 0,9% NaCl oraz soli fizjologicznej z dodatkiem jonów fluorkowych - 0,9% NaCl + 0,1% NaF: pomiary metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*), pomiary potencjodynamiczne,
- są całkowicie adekwatne do postawionych zadań do realizacji. Dobrze oceniam tę część pracy, w szczególności w zakresie opisu badań korozyjnych.

W dalszej części praktycznej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marta Zwolińska przedstawia wyniki oceny mikrostruktury wybranych próbek na przekrojach poprzecznych i wzdłużnych po procesie wyciskania hydrostatycznego (LM, SEM, EBSD), wskazując na efekty potwierdzające mechanizmy odkształcenia plastycznego.

Największą część badań własnych Autorki stanowią wyniki badań korozyjnych (podrozdział 5.2). Jest to bardzo wartościowa część tej rozprawy doktorskiej. Kolejno zostają przedstawione i analizowane wyniki badań odporności na korozję metodą spektroskopii impedancyjnej EIS w dwóch roztworach: 0,9% NaCl i 0,9% NaCl + 0,1% NaF na przekrojach poprzecznych i wzdłużnych. Ważnym aspektem tych badań jest ocena wpływu nanostruktury na odporność na korozję tytanu Grade 2. Wykazano, że odporność na korozję nanokrystalicznego stopu tytanu w porównaniu z tytanem mikrokryształicznym jest zróżnicowana w zależności od środowiska korozyjnego.

Interesującą częścią badań własnych w rozprawie doktorskiej Pani Marty Zwolińskiej są wyniki oceny wpływu nanostruktury na modyfikację powierzchni stopu tytanu Grade 2 (podrozdział 5.3). Na uwagę

zasługują wyniki badań otrzymane metodami spektroskopii elektronów Augera (AES) oraz spektroskopii fotoelektronów XPS wraz z ich analizami i obrazami mikrostruktury (SEM) zmodyfikowanych powierzchni stopu w procesach wyżarzania, anodowania, trawienia (kwas, zasada). Jednoznacznie pozytywnie oceniam te część pracy.

Część praktyczną rozprawy doktorskiej Autorka kończy krótką dyskusją wyników, a może raczej podsumowaniem (rozdział 6) i wnioskami (rozdział 7).

Trzeba przyznać, że analiza postawionych zadań, jak również dobór materiału i wybór metod badawczych, pozwala na stwierdzenie, że Pani mgr inż. Marta Zwolińska zdecydowała się postawione zadania rozwiązać w sposób kompleksowy, od przygotowania materiału do badań o zróżnicowanych odpowiednio parametrach dotyczących struktury, modyfikacji powierzchni, jak również wyboru szerokiej gamy metod badawczych do oceny właściwości fizykochemicznych wytworzonych próbek do badań. Tym samym Kandydatka wykazała dobre przygotowanie do samodzielnego rozwiązywania zagadnień zarówno teoretycznych, jak też związanych z praktyczną realizacją eksperymentu.

Z punktu widzenia realizacji celów i hipotez badawczych najważniejszą część rozprawy doktorskiej stanowi charakterystyka struktury i ocena właściwości fizykochemicznych, w szczególności badania korozyjne. Chcę tu podkreślić, że są to dobrze zrealizowane badania, ze znajomością możliwości stosowanych metod badawczych i specyfiki analizowanego materiału. Analiza tych wyników badań dokonana przez Autorkę jest dobrze zilustrowana doбором właściwych obrazów i sporządzonych wykresów zależności dotyczących charakteryzowanych właściwości materiału. Oczywiście, dyskusja otrzymanych wyników badań budzi niedosyt, ale jest to w pełni w zakresie akceptowalnym.

Podsumowanie otrzymanych wyników w przedstawionej rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Marta Zwolińska zawarła w postaci odniesienia się do obu postawionych hipotez badawczych, dowodząc w całej pełni realizacji postawionych celów badań i udowodnienia zaproponowanych tez. Autorka w pełni wykazała umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Należy docenić szczególnie starania Autorki o uogólnienie i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników od procesu technologicznego poprzez mechanizmy odkształcenia plastycznego i strukturę, aż po ich wpływ na właściwości fizykochemiczne, w szczególności korozyjne.

Analiza oraz wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań są przedstawione w sposób jasny i wskazują jednoznacznie, że postawione w rozprawie doktorskiej hipotezy badawcze i cele badań zostały przez Panią mgr. inż. Martę Zwolińską w pełni zrealizowane.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Zaprojektowanie i wytworzenie, we współpracy z Instytutem Wysokich Ciśnień PAN, materiału do badań w postaci nanokrystalicznego tytanu Grade 2 o zróżnicowanej mikrostrukturze i właściwościach fizykochemicznych.
2. Szczegółowa charakterystyka Odporności korozyjnej wytworzonych próbek nanokrystalicznego stopu tytanu Grade 2 w powiązaniu ze strukturą.
3. Dobre wykorzystanie szerokiego spektrum metod badawczych w zakresie badań struktury, składu chemicznego oraz właściwości korozyjnych.

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

1. Uważam za mało wyczerpujący opis wyboru materiału do badań. Proszę o wyjaśnienie, czym kierowano się w doborze wybranych próbek z określonych warunków procesu wyciskania hydrostatycznego.
2. W pracy stwierdzono, że w roztworze zawierającym agresywne jony F⁻ następuje pogorszenie odporności korozyjnej. Wskazano, że najprawdopodobniej jest to efektem zwiększenia udziału granic ziaren. Czemu ten efekt nie objawił się w roztworze bez udziału jonów F⁻?
3. Przedstawiony zestaw badań struktury stopu tytanu został w pracy doktorskiej właściwie dobrany i dobrze wykorzystany do oceny właściwości. Czy można by go rozszerzyć o jeszcze inne badania - jakie i dlaczego?

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że praca pod względem edytorskim wykonana jest poprawnie, napisana jest jasno i wyraźnie. Widać staranność i dokładność w edycyjnej stronie rysunków i tabel. Zauważone nieścisłości (np. drobne błędy stylistyczne) nie są warte szczegółowego opisu w recenzji.

4. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pani mgr inż. Marta Zwolińska zrealizowała zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy doktorskiej. Zawarte w rozprawie wnioski są udokumentowane. Postawiony na początku rozprawy doktorskiej we wstępie cele rozprawy i sformułowane hipotezy badawcze zostały w pełni zrealizowane w oparciu o przeprowadzone studium literaturowe oraz wykonane i prawidłowo zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników badań wskazuje, że Autorka rozprawy opanowała w stopniu dobrym warsztat badawczy niezbędny do realizacji pracy i wykazała

niezbędną wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej, planowania badań i metod opracowywania wyników. Sformułowała wnioski o znaczeniu poznawczym i umiejętnie je uogólniła.

Biorąc pod uwagę poznawcze i aplikacyjne znaczenie pracy, sposób realizacji programu badawczego, formę opracowania i przedstawienia wyników wykonanych badań, jak również zaprezentowane wnioski, mogę z przekonaniem stwierdzić, że rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Marty Zwolińskiej pt. **„Odporność na korozję i modyfikacja powierzchni tytanu Grade 2 kształtowanego metodą wyciskania hydrostatycznego”** spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane odpowiednimi ustawami i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Zwolińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katowice, 5 listopada 2024 r.



prof. dr hab. inż.
Maria Sozańska