

Rzeszów, 16.09.2024r.

dr hab. inż. Wojciech Nowak, prof. PRz
Katedra Nauki o Materiałach
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Politechnika Rzeszowska
ul. Żwirki i Wigury 4
35-959 Rzeszów

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Karstena GŁOWKI

pt.: „*Struktura oraz wybrane właściwości stopów o wysokiej entropii Ti-Ta-Nb-Hf-Mo-Zr o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr przeznaczonych do potencjalnych zastosowań biomedycznych*”

- podstawa opracowania recenzji – uchwała Rady Naukowej Instytutu Inżynierii
Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z dnia 09.07.2024 r. (pismo z dnia
10.07.2024r.)

Ogólna charakterystyka rozprawy

Metale i ich stopy ze względu na swoje unikatowe właściwości fizyczne i chemiczne znajdują szerokie zastosowanie w strategicznych sektorach gospodarki, jak np. lotniczym, kosmicznym, energetycznym czy medycznym. Materiały wykorzystywane w medycynie muszą wykazywać szereg właściwości, jak np. wysoką biogodność i biokompatybilność, brak działania cytotoksycznego, wysoką odporność na korozję w środowisku płynów ustrojowych oraz odpowiednie właściwości mechaniczne. Do najpowszechniejszego obszaru zastosowań stopów metalicznych w medycynie należy implantologia. Stopów metali używa się jako implanty ortopedyczne, dentystyczne, wewnątrznaczyniowe czy też kardiologiczne. Do grupy metali i ich stopów stosowanych na implanty ortopedyczne zalicza się głównie stal chirurgiczną oraz tytan i jego stopy. Tytan i jego stopy cechują się wysoką biogodnością i biokompatybilnością, nie działa cytotoksycznie i wykazuje wysoką odporność na korozję. Niestety ich właściwości wpływają również na ich wysoki koszt. Z kolei stale chirurgiczne wykazują akceptowalną biogodność i biokompatybilność, są tańsze, jednak przy dłuższym stosowaniu dochodzi do uwalniania jonów metali, co skutkować może zaistnieniem metalozy. Dodatkowo, obydwa rodzaje stopów charakteryzują się o wiele wyższymi właściwościami mechanicznymi od np. ludzkiej kości. To z kolei przy dłuższym stosowaniu skutkować może

powstawaniem pęknięć w materiale kości w obszarze połączenia implantu metalicznego i tejże kości. Istnieje zatem silna potrzeba poszukiwania nowych materiałów metalicznych wykazujących właściwości pożądane w implantologii z jednoczesnym zachowaniem jak najkorzystniejszego aspektu ekonomicznego. Grupa biomedycznych stopów wysokiej entropii mieszania (Biomedical High Entropy Alloys – bio-HEAs) dzięki swoim specyficznym właściwościom i szerokimi możliwościami ich kształtowania wydają się być doskonałym kandydatem na materiały w implantologii. Podjęta problematyka recenzowanej dysertacji doskonale wpisuje się w ten nurt badań, dlatego w mojej ocenie jest aktualna i warta zgłębiania.

Podstawą opracowania planu badawczego przyjętego w pracy była analiza dostępnych danych literaturowych dotyczących materiałów metalicznych stosowanych w implantologii, począwszy od czasów starożytnych po dzień dzisiejszy. W swojej dysertacji Autor opisał pierwsze zastosowanie płytek ze złota lub miedzi i złota w zabiegach plastyki czaszki czy rozszczepienia podniebienia. Następnie podsumował właściwości biozgodne i biokompatybilne wybranych pierwiastków metalicznych, po czym szczegółowo opisał i omówił kolejne generacje oraz rodzaje metali i ich stopów stosowanych w medycynie. W opisie tym ujął stopy z pamięcią kształtu (Nitinole), tytan o czystości komercyjnej (cp-Ti) oraz stopy tytanu. Kolejno przedstawił koncepcję i aktualny stan wiedzy na temat biomedycznych stopów wysokiej entropii (bio-HEAs). W rozważaniach ujął również rolę dodatków stopowych na wybrane właściwości stopów bio-HEAs. Miedzy innymi podsumował dostępne dane nt. wpływu Hf, Mo oraz Zr na właściwości wybranych biomedycznych stopów wysokiej entropii. Do badań Autor przyjmuje biomedyczne stopy wysokiej entropii Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo oraz różnicuje stężenie jednego z trzech pierwiastków należących do grupy Hf, Mo, Zr. Taki wybór stopów do badań świadczy, w mojej ocenie, o nowatorskim i bardzo systematycznym podejściu do zagadnienia określenia wpływu dodatków stopowych na właściwości biomedycznych stopów wysokiej entropii. W swojej rozprawie Autor postawił tezę, że możliwe jest wytworzenie sześcioskładnikowych stopów wysokiej entropii opartych na układzie Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo przeznaczonych do zastosowań biomedycznych, gdzie zmiana stężenia Hf, Mo i Zr poprawi odporność korozyjną i wpłynie na właściwości mechaniczne badanych stopów. Dodatkowo założył, że struktura wytworzonych stopów wysokoentropowych może być domniemywana na podstawie wyznaczonych parametrów termodynamicznych, określonych w pracy.

Główną oś części eksperymentalnej pracy stanowiły badania wpływu dodatków w różnym stężeniu na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne i odporność na korozję w płynie Ringera stopów Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo ze zmiennym stężeniem Hf, Mo i Zr. Uzyskane wyniki umożliwiły weryfikację wpływu poszczególnego domieszkowania na właściwości mechaniczne i odporność korozyjną badanych stopów w środowisku symulującym płyny ustrojowe w organizmie ludzkim. Dowiedziono również wysoką zgodność przewidywań struktury wytworzonych stopów w oparciu o określone parametry termodynamiczne z rzeczywistymi strukturami stopów uzyskanych eksperymentalnie. Ustalono, że wzrost stężenia Hf i Zr powoduje spadek mikrotwardości, natomiast

dla Mo jej wzrost. Stwierdzono, że wartości mikrotwardości uzyskane dla badanych stopów są znacząco wyższe niż dla kości ludzkiej, natomiast niższe w porównaniu do stopu NiTi po obróbce plastycznej. Wykazano również, że dodatek Zr powodował największe zmiany w odporności korozyjnej badanych stopów, mianowicie wzrost stężenia Zr powodował wzrost potencjału przebicia warstwy tlenkowej, co może świadczyć o większej odporności korozyjnej. Dodatkowo stwierdzono, że potencjał przebicia warstwy tlenkowej dla wszystkich badanych stopów był albo znacząco wyższy albo co najmniej porównywalny do komercyjnie wykorzystywanych stopów w biomedycynie.

Uważam za istotne nadmienić, że powyższe wnioski sformułowano na podstawie analizy wyników badań obejmujących szereg metod badawczych, takich jak: dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM), spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), wysokotemperaturowej skaningowej kalorymetrii różnicowej (HT DSC), nanoindentacji, mikrotwardości oraz metodami potencjodynamicznymi – kluczowymi dla zjawisk korozyjnych.

W podsumowaniu tej części recenzji mogę stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr. inż. Karstena Głowki zawiera wartościowe wyniki o charakterze poznawczym, które mogą w przyszłości przyczynić się do opracowania nowych materiałów stosowanych w biomedycynie, szczególnie w implantologii.

Szczegółowa charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Karstena Głowki pt. „*Struktura oraz wybrane właściwości stopów o wysokiej entropii Ti-Ta-Nb-Hf-Mo-Zr o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr przeznaczonych do potencjalnych zastosowań biomedycznych*” dotyczy kompleksowych badań nowatorskich, biomedycznych stopów wysokiej entropii opartych na układzie Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo ze zmiennym stężeniem Hf, Mo i Zr – w aspekcie określenia wpływu dodatków stopowych na właściwości mechaniczne i odporność korozyjną w środowisku symulującym płyny ustrojowe ciała człowieka. Praca ma formę zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. Niemniej jednak Autor opatrzył ją obszernym opracowaniem własnym (99 stron), w którym przedstawił: wyczerpujący przegląd literatury w obszarze tematyki pracy, cel pracy i tezę badawczą, a także zakres, metodykę i wybrane wyniki badań. Opracowanie to wieńczą wnioski. W mojej ocenie, ta część rozprawy wyczerpująco charakteryzuje podjętą problematykę, na tle której Autor odpowiednio umotywowował zakres swoich badań. Co więcej, umiejętnie przedstawił i omówił wyniki badań opublikowane w załączonym cyklu artykułów naukowych, dowodząc ich spójności tematycznej.

Treść opiniowanej rozprawy doktorskiej mgr. inż. Karstena Głowki podzielono na 6 rozdziałów, pomijając streszczenia i wykazy skrótów stosowanych w pracy oraz pozycje

literaturowe (148 pozycji). W części tej ujęto 40 rysunków i 23 tablice. Całość uzupełnia 4 załączniki stanowiące powiązane tematycznie publikacje naukowe współautorstwa Doktoranta.

W rozdziale 1. – „Przegląd doniesień literaturowych” – Autor przybliżył ideę wieloskładnikowych stopów wysokiej entropii – rys historyczny, rozwój, definicje oraz podstawowe cztery efekty charakterystyczne dla stopów wysokiej entropii, mianowicie: wysokiej entropii, zniekształcenia sieci krystalicznej, powolnej dyfuzji oraz koktajlu. Kolejno przedstawił rozwój i zastosowanie stopów HEA w sektorze energetycznym, lotniczym, termoelektrycznym, katalitycznym itd. Kolejno opisał parametry termodynamiczne służące przewidywaniu tworzenia się faz w stopach. Ujęte tutaj zostało niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych, entalpia mieszania, entropia mieszania, różnice w elektroujemności, stężenie elektronów walencyjnych oraz parametr Zhang. Następnie szeroko zostały omówione materiały inżynierskie do zastosowań biomedycznych. W tym podrozdziale Autor szczegółowo omówił właściwości biogodne i biokompatybilne wybranych pierwiastków metalicznych. Zwrócił również uwagę na aspekt odpowiednich właściwości mechanicznych stopów do zastosowań medycznych. Kolejno omówił stopy dotychczas stosowane w medycynie, ze szczególnym uwzględnieniem stopów NiTi (Nitinole) czy CoCr. Szczegółowo opisane zostały również tytan i jego stopy. Bardzo dokładnie opisane zostały również doniesienia literaturowe nowych biomedycznych stopów wysokiej entropii. Rozdział kończy podsumowanie doniesień literaturowych. W rozdziale 2 Autor zawarł tezę, cel i zadania podjęte w rozprawie doktorskiej. W swojej rozprawie Doktorant postawił tezę, że możliwe jest otrzymanie sześcioskładnikowych, wysokoentropowych stopów Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo przeznaczonych do zastosowań biomedycznych, a zmiana stężenia Hf, Mo i Zr pozwoli na poprawę odporności korozyjnej otrzymanych stopów. Dodatkowo, struktura sześcioskładnikowych, wysokoentropowych stopów zawierających Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo może być domniemywana na podstawie określonych parametrów termodynamicznych. Rozdział 3 przybliży proces wytworzenia materiału do badań. W pierwszej kolejności omówiono zaprojektowanie składów chemicznych w oparciu o parametry termodynamiczne tworzenia się faz oraz właściwości biokompatybilne składników stopowych. Kolejno opisano metodologię przygotowania próbek do badań ze szczególnym uwzględnieniem przygotowania naważek, procesu ich homogenizacji, wytworzenia wyprasek oraz wytopu próbek metodą topienia łukowego. W rozdziale 4 ujęto metody badawcze stosowane w rozprawie. W rozdziale 5 opisano wyniki badań oraz przeprowadzono ich dyskusję. W kolejnych podrozdziałach szczegółowo omówiono wyniki uzyskane w każdym z 4 artykułów stanowiących cykl artykułów powiązanych tematycznie.

- Rozdział 5.1 dotyczy wyników uzyskanych w publikacji wskazanej jako pierwsza, zatytułowanej: „*Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy*”. W pracy badaniu poddano stop o równoatomowym stężeniu wszystkich pierwiastków stopowych, tj. $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{15}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$. Wspomniany skład chemiczny umotywowano chęcią uzyskania mikrostruktury amorficznej w stanie lanym. Na uzyskanie mikrostruktury amorficznej

wskazywały obliczone parametry termodynamiczne, szczególnie niedopasowanie w sieci krystalicznej i niska entalpia mieszania dla badanego stopu. Analiza wyników uzyskanych metodami XRD, SEM i TEM potwierdziła obecność fazy amorficznej w badanym stopie. Wskazuje to jednoznacznie, iż wspomniane parametry termodynamiczne okazują się pomocne przy przewidywaniu struktury wytwarzanych stopów HEA.

- Rozdział 5.2 przedstawia syntetyczny opis wyników uzyskanych i przedstawionych w publikacji 2 zatytułowanej: „*Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys*”. W artykule badaniom poddano stop wysokiej entropii oparty na układzie $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$, gdzie $x = 0, 5, 10, 15$ i 20 % at.. Podobnie jak poprzednio wyznaczono parametry termodynamiczne celem przewidzenia mikrostruktury stopów. Uzyskane wyniki badań ponownie wskazują na poprawność przewidywanej struktury wytworzonych stopów przy użyciu obliczonych parametrów termodynamicznych. Ponadto stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia molibdenu malała twardość, jednak potencjał przebicia warstwy tlenkowej rósł.

- Rozdział 5.3 zawiera opis wyników opublikowanych w publikacji 4, pt. „*Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys*”. W pracy badaniu poddano stop wysokiej entropii oparty na układzie $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ gdzie $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%. Parametry termodynamiczne wyznaczone dla badanych stopów przewidywały tworzenie się struktury wielofazowej z fazami o strukturze BCC. Przewidywania te zostały potwierdzone poprzez analizę fazową metodą XRD, która ujawniła obecność dwóch faz BCC. Dla stopów o rosnącym stężeniu Hf zaobserwowano spadek twardości oraz wzrost odporności korozyjnej (za wyjątkiem stężenia Hf 5% at.) wyrażonej poprzez potencjał przebicia warstwy tlenkowej. Co więcej potencjał ten był wyższy w porównaniu do próbek o takim samym stężeniu Mo.

- Rozdział 5.4 dotyczy wyników uzyskanych w publikacji wskazanej jako 4, pt.: „*Influence of Zirconium on the microstructure, selected mechanical properties and corrosion resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ High Entropy Alloys*”. Badaniu poddano stop ze zróżnicowanym stężeniem Zr. Ponownie przeprowadzono obliczenia parametrów termodynamicznych i eksperymentalnie potwierdzono słuszność przewidywań. Eksperymentalnie stwierdzono obecność dwóch faz BCC. Dla stopów z rosnącym stężeniem Zr odnotowano spadek mikrotwardości. Z kolei odporność na korozję wyrażoną poprzez potencjał przebicia warstwy tlenkowej rósł wraz ze wzrostem stężenia Zr. Jednocześnie odnotowano, iż uzyskane wartości potencjału przebicia warstwy tlenkowej były najwyższe spośród wszystkich badanych materiałów, dla stężeń w przedziale 5-20 % at. Doktorant dokonał również porównania uzyskanych wyników dla wszystkich badanych materiałów i wskazał stopy wysokiej entropii z różnym stężeniem Zr jako najlepszego z kandydatów na biomedyczny stop wysokiej entropii.

W rozdziale 6 Autor zawarł wnioski wynikające z przedstawionych w cyklu publikacji powiązanych tematycznie. Zwrócił uwagę na wysoką skuteczność parametrów termodynamicznych w przewidywaniu struktury wytworzonych stopów wysokiej entropii. Zaobserwował, że wzrost dodatku stopowego Hf i Zr powoduje spadek mikrotwardości stopów, co jest efektem przeciwnym do opisanego w literaturze. Stwierdził jednak, że mikrotwardość uzyskanych stopów ciągle jest wyższa niż dla kości człowieka i wskazał na konieczność dalszych badań celem dalszego jej obniżenia. Wskazał również na najlepsze właściwości stopu wysokiej entropii ze zróżnicowanym stężeniem Zr jako najlepszego kandydata do zastosowań w medycynie.

W dalszej części rozprawy Doktorant zamieścił spis pozycji literaturowych, rysunków, tabel i rycin. Następnie umieścił załączniki w postaci wykazu osiągnięć naukowych, t.j. wykazu publikacji, danych naukometrycznych, wykazu uczestnictwa w konferencjach, staży naukowych, nagród i wyróżnień działalności organizacyjnej, udziału w projektach, kursów i szkoleń oraz działalności popularyzatorskiej. Kolejno zamieszczone zostały kopie publikacji powiązanych tematycznie stanowiących clue opiniowanej rozprawy.

W podsumowaniu szczegółowej charakterystyki rozprawy mogę stwierdzić, że przyjęty przez Doktoranta zakres badań i jego realizacja pozwoliły na osiągnięcie celu sformułowanego w rozdziale 2. Nakład pracy Autora w przygotowanie rozprawy przyniósł bardzo dobry efekt w postaci zwartej monografii, pomimo przyjętej formy zbioru wybranych artykułów naukowych. Należy podkreślić, że mgr inż. Karsten Głowka jest pierwszym Autorem każdej z nich, co świadczy o wiodącej roli w zespole autorów. Oświadczony przez Niego wkład w przygotowanie tych publikacji – nie mniejszy niż 50% – jak i spójność ich tematyki pozwala mi uznać je za jedno osiągnięcie naukowe. Sposób prowadzenia dyskusji wyników, zarówno w tekście rozprawy, jak i załącznikach, dowodzi o dobrym zrozumieniu podejmowanych zagadnień. Pomimo tego Autor nie ustrzegł się jednak drobnych błędów opracowując swoją dysertację. Część z nich pozwolę sobie przytoczyć i poprosić Doktoranta o komentarz:

1. W całej dysertacji Doktorant używa sformułowań typu „wysokich temperatur”, „temperatur topnienia”, „stabilności w wysokich temperaturach”, jednym słowem liczby mnogiej od „temperatura”. Chciałem zwrócić uwagę, iż temperatura jest to wielkość fizyczna związana z energią kinetyczną cząstek - może natomiast posiadać różne wartości. Zatem stosowanie liczby mnogiej w kontekście, w jakim używał Doktorant jest niepoprawne. Liczby mnogiej od temperatury można używać jedynie gdy wymieniałoby się różne, specyficzne rodzaje temperatur, jak np. wrzenia, topnienia, krzepnięcia itd.
2. Na stronie 7 Doktorant w odniesieniu do istniejących na rynku materiałów używa raz określenia „komercjalnie wykorzystywanych”, a kilka linijek poniżej „komercyjnie wykorzystywanych”. Dla całej pracy korzystnym byłoby przyjęcie jednej terminologii.
3. Doktorant na stronie 11 wyjaśnił skrót MA (mechanical alloying) jako mechaniczna synteza. Wynikiem syntezy jako takiej jest powstanie nowego związku chemicznego czy też nowej fazy,

- podczas gdy w efekcie mechanicznego stopowania (mechanical alloying), jak sam Doktorant stwierdził w innym miejscu dysertacji, powstała mieszanina czystych składników stopowych, jednak o większym stopniu zdyspergowania.
4. Na stronie 33 w tabeli 3 Autor wskazał wybrane właściwości biozgodne/biokompatybilne i w tekście poniżej stwierdził, że: „Na podstawie powyższej tabeli można wnioskować, iż Zr, Nb, Ta oraz Sn w pełni wykazują doskonałe właściwości biokompatybilne i wysoką podatność na korozję.”. Dane ukazane w tabeli 3 wskazują, że Zr, Nb, Ta oraz Sn „NIE SĄ” podatne na korozję. Skąd zatem taka rozbieżność?
 5. W całej pracy Autor wielokrotnie odwołuje się do właściwości biomateriałów takich jak „biozgodność” i „biokompatybilność”. Nie odnalazłem jednak definicji żadnej z tych właściwości. Zamieszczenie tych definicji ułatwiłoby czytelnikowi, szczególnie nie będącemu specjalistą w tej dziedzinie, lepsze zrozumienie dyskusji.
 6. Na stronie 40 dysertacji Doktorant dyskutował zastosowanie stopu tytanu Ti-12Mo-6Zr-2Fe i stwierdził, że: „Do zastosowań medycznych tego stopu należy zaliczyć chirurgiczny cement kostny np. Simplex ®P przedstawiony poniżej” odnosząc się do rysunku 8. W opisie rysunku zawarł ponownie stwierdzenie „Chirurgiczny cement kostny Simplex® P wytworzony ze stopu Ti-12Mo-6Zr-2Fe”. Wedle patentu nr WO 99/45978 z dnia 16 września 1999 dotyczącego ulepszonego składu chemicznego cementu kostnego Simplex, składa się on z monomeru metakrylanu metylu, NN-dimetylu-p-toluidynu oraz śladowych ilości hydrochinonu jeśli cement jest w formie płynu. Nie ma wzmianki o zawartości Ti, Mo, Zr czy Fe. Proszę zatem o odniesienie się jakie dokładnie zastosowanie znajduje stop Ti-12Mo-6Zr-2Fe do wytwarzania cementu kostnego Simplex.
 7. Na stronie 43 Autor prowadzi dyskusje na temat potencjału korozji stopów badanych w literaturze. Stwierdził on, że: „Potencjodynamiczne badania odporności korozyjnej w 3M roztworze NaCl w środowisku kultur komórkowych wykazały, że stop (TiZrHf)₈₂Nb₅Ta₅Al₈ prezentował niższy potencjał korozyjny $E_{corr} = -229,6$ mV vs. Ag/AgCl w porównaniu do komercyjnie czystego tytanu cp-Ti ($E_{corr} = -245,3$ mV vs. Ag/AgCl). Uwaga moja odnosi się do stwierdzenia „wyższy” czy „niższy” potencjał korozyjny. Według zasad matematycznych wartości ujemne, które znajdują się bliżej zera na osi są wartościami wyższymi, natomiast te dalej od zera są niższymi. Zatem we wspomnianym przykładzie potencjał korozyjny stopu (TiZrHf)₈₂Nb₅Ta₅Al₈ (-229,6 mV vs. Ag/AgCl) jest WYŻSZY w porównaniu do komercyjnie czystego tytanu cp-Ti ($E_{corr} = -245,3$ mV vs. Ag/AgCl). Taka interpretacja wartości ujemnych pojawia się w całej dysertacji (np. strony 44, 46, 47, 48, 51). Proszę o komentarz.
 8. Na stronie 59 w tabeli 9 Autor zamieścił takie dane jak: pierwiastek, dostawca, czystość oraz wielkość cząstek [μm]. Dla hafnu w kolumnie „dostawca” zamieszczono informację „pręt d = 15 mm”, z kolei w kolumnie „wielkość cząstek” podano wartość 98(58). Po pierwsze, „pręt d = 15

mm” nie jest oczywiście dostawcą. Po drugie, skoro hafn był w postaci pręta, skąd wartość wielkości cząstek 98(58) μm ? Proszę o wyjaśnienie.

9. Również na stronie 59 Doktorant wskazał, że na rysunku 11 przedstawiono „obrazy mikrostruktury proszków”. Tymczasem na rysunku 11 przedstawia zdjęcie morfologii proszków do przygotowania stopów wysokiej entropii.
10. Na stronie 63 w podsumowaniu opisu metodologii Doktorant stwierdził, że stopy wykonywane były również z „komercyjnych proszków o możliwie zbliżonych parametrach technologicznych”. Co Doktorant dokładnie rozumie pod pojęciem „parametry technologiczne proszku”?
11. Na stronie 71 w tabeli 12 Doktorant wskazał wartości nanotwardości wyrażone w GPa w zakresie 121-156 GPa. Z kolei na reprezentacji graficznej tych wartości, tj. rysunku 22 Doktorant zamieścił wartości nanotwardości na osi Y w zakresie 4-12 GPa. Skąd taka rozbieżność?
12. We wnioskach na stronie 97 Doktorant zawarł stwierdzenie: „Przeprowadzone badania i obserwacje mikroskopowe wykazały, że możliwe jest otrzymanie struktury amorficznej bezpośrednio po topieniu łukowym, bez konieczności stosowania zwiększonej szybkości chłodzenia. Jest to istotnie odkrycie, ponieważ tradycyjnie do uzyskania amorficznej struktury w metalach wymagane jest wykorzystanie bardzo dużej szybkości chłodzenia.”. Stwierdzenie o konieczności stosowania „zwiększonej szybkości chłodzenia” jest w tym przypadku względne. Z samej metody topienia łukowego, polegającej na roztopieniu łukiem elektrycznym składników stopowych umieszczonych na płycie miedzianej chłodzonej wodą, a następnie krystalizacja na tejże płycie powoduje niejako zwiększenie szybkości chłodzenia w porównaniu ze standardowym procesem odlewania. Czy zatem Doktorant mógłby przynajmniej oszacować szybkości chłodzenia podczas „tradycyjnego odlewania” oraz w trakcie topienia łukowego metodą Arc-Melting? Proszę również o doprecyzowanie znaczenia terminu „zwiększonej szybkości chłodzenia”.

Ponadto Doktorant nie ustrzegł się błędów edytorskich, takich jak literówki, częste powtórzenia zwrotów w zdaniu, przestawiony szyk zdania czy też zdania nie dokończone.

Niemniej jednak, w mojej ocenie, zauważone uchybienia nie obniżają poziomu naukowego niniejszej dysertacji.

Ocena końcowa

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Karstena Głowki niewątpliwie stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Jego podstawą są dobrze zaplanowane i systematycznie realizowane prace badawcze. Autor zdefiniował cel badawczy, który w mojej ocenie został osiągnięty – wykazano, że możliwe jest wytworzenie sześcioskładnikowych stopów wysokiej entropii cechujących się dużym potencjałem do zastosowania jako materiały biomedyczne. A w niniejszej

dysertacji podstawę taką dają wyniki badań właściwości mechanicznych oraz w szczególności odporności na korozję w środowisku imitującym płyny ustrojowe w ciele człowieka. Ponadto Doktorant wykazał użyteczność i wysoką skuteczność przewidywań struktury wytworzonych stopów przy użyciu wskazanych parametrów termodynamicznych obliczonych dla projektowanych stopów.

Rozprawę opracowano w przemyślny sposób, ułatwiający ocenę osiągnięcia naukowego, w postaci zbioru publikacji powiązanych tematycznie. Podkreślić należy duży stopień oddziaływania i prestiż czasopism naukowych, w których je opublikowano – ich sumaryczny IF = 11,900 a sumaryczna liczba punktów Ministerstwa Edukacji i Nauki wynosi 490. Stanowią one spójną całość, potwierdzając przy tym systematyczność w realizacji przez Doktoranta założonego planu badawczego. Przedstawione w nich wyniki mają dużą wartość poznawczą. Stąd rozprawa doktorska zatytułowana „*Struktura oraz wybrane właściwości stopów o wysokiej entropii Ti-Ta-Nb-Hf-Mo-Zr o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr przeznaczonych do potencjalnych zastosowań biomedycznych*” w mojej ocenie, pomimo moich uwag, spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z późniejszymi zmianami. Wnioskuje zatem do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie mgr. inż. Karstena Glowki do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia naukowego doktora w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Nowak Wojciech

