



Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

Warszawa, 4 października 2024 r.

Prof. dr hab. inż. Dariusz Oleszak
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Karstena GLOWKI**
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**”

której promotorem jest prof. dr hab. Danuta Stróż, a promotorem pomocniczym
dr Maciej Zubko, prof. UŚ

Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska Pana mgr. inż. Karstena Glowki, napisana pod opieką prof. dr hab. Danuty Stróż, dotyczy wytwarzania oraz badania struktury i wybranych właściwości stopów o wysokiej entropii typu Ti-Ta-Nb-Hf-Mo-Zr o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr, przeznaczonych do potencjalnych zastosowań biomedycznych. Rozprawa oparta jest o cykl czterech publikacji powiązanych tematycznie, zamieszczonych w rozprawie, do których Autor napisał bardzo obszerny przewodnik. Ten swoisty przewodnik obejmuje 33-stronicowy, bardzo dobrze przygotowany przegląd doniesień literaturowych w aspekcie opisu wieloskładnikowych stopów o wysokiej entropii i wpływu parametrów termodynamicznych na tworzenie się różnych faz w tych stopach oraz charakterystyki materiałów inżynierskich do zastosowań biomedycznych, ze

szczególnym uwzględnieniem biomedycznych stopów o wysokiej entropii. Następnie Autor formułuje tezę, cel i zadania rozprawy doktorskiej, a w kolejnym rozdziale opisuje proces projektowania stopów do badań w oparciu o kryteria termodynamiczne i same procesy wytwarzania materiałów, a także wymienia zestaw zastosowanych technik badawczych, odwołując się do wspomnianych wcześniej publikacji będących podstawą rozprawy.

Kolejny rozdział rozprawy zatytułowany „Wyniki badań i dyskusja wyników” jest zasadniczym rozdziałem przewodnika, w którym Autor analizuje i dyskutuje na kilkudziesięciu stronach wyniki uzyskane dla poszczególnych grup stopów, zamieszczone w czterech wspomnianych publikacjach. Przy każdej z omawianych publikacji Doktorant wyraźnie zaznacza, co uważa za najważniejsze osiągnięcie badawcze zaprezentowane w artykule. Część merytoryczną rozprawy kończą wnioski, po których zamieszczono bibliografię, spis rysunków i spis tabel, a całość zamykają, w formie załączników, cztery publikacje, wykaz osiągnięć naukowych Doktoranta i oświadczenia współautorów.

Autor odnosi się do 148 pozycji literaturowych. Odwołania obejmują głównie najnowsze czasopisma naukowe. Spis cytowanej literatury jest sporządzony niezwykle starannie. Przegląd literatury świadczy o bardzo dobrej orientacji Doktoranta w tematyce badań.

Publikacje będące podstawą rozprawy ukazały się w latach 2020-2024, jako prace *open access*, w czasopismach *Metals* (jedna praca) i *Materials* (3 prace), w wydawnictwie mdpi. Ich łączna liczba punktów wg tzw. listy ministerialnej wynosi 490, sumaryczny IF wg listy JCR to 11,9, a liczba cytowań – 13 (stan na 27.06.2024). Wszystkie publikacje będące podstawą recenzowanej rozprawy są wieloautorskie (od 6 do 9 autorów), we wszystkich Doktorant jest pierwszym autorem, a swój udział w każdej pracy oszacował na 50%. Może szkoda, że w żadnej nie był tzw. autorem korespondencyjnym.

Ocena doboru tematyki, celu i zakresu rozprawy

Stopy wysokoentropowe to niewątpliwie nowa grupa materiałów inżynierskich o zaledwie dwudziestoletniej historii intensywnych badań. Badania te skutkowały zdefiniowaniem obszarów zastosowań stopów o wysokiej entropii, takich jak np. przemysł lotniczy (np. zastąpienie stopów typu Inconel), nuklearny (elementy

reaktorów), elektroniczny (miękkie magnetyki), czy ostatnio techniki przyrostowe. Jednak pomimo stosunkowo dużej liczby wytworzonych i przebadanych stopów opisanych w literaturze, wciąż otwierają się nowe możliwości badań w tym zakresie. Jedną z nowych i interesujących ścieżek są biomedyczne stopy o wysokiej entropii. Szczególne zainteresowanie naukowców w wielu ośrodkach budzą stopy na bazie Ti-Ta-Nb-Zr (TTNZ), w których próbuje się znaleźć inne niż Zr pierwiastki biokompatybilne, jednocześnie zmieniając proporcje pierwiastków w taki sposób, aby stopy spełniały kryteria wysokoentropowości. Z tego też powodu wybór tematyki rozprawy uznać należy za niezwykle trafny i istotny z aplikacyjnego punktu widzenia.

Cel i zakres rozprawy zdefiniowane zostały na podstawie starannej analizy literaturowej. Doktorant w swoich rozważaniach wykorzystał nie tylko tradycyjne stosowane parametry termodynamiczne istotne z punktu widzenia projektowania stopów o wysokiej entropii, takie jak entropia konfiguracyjna ΔS , entalpia mieszania ΔH , parametr δ związany z różnicami w promieniach atomowych pierwiastków, parametr Ω łączący w sobie entropię, entalpię i temperaturę topnienia, czy też parametr VEC związany z koncentracją elektronów walencyjnych, ale także sięgnął po wprowadzony przez Ye parametr ϕ , związany z niedopasowaniem upakowania atomów, czy też parametr γ , związany z niestabilnością topologiczną.

Przeprowadzona wnikliwa analiza literaturowa oraz badania wstępnie pozwoliły Autorowi na postawienie następującej tezy:

„Możliwe jest otrzymanie sześciokładnikowych, wysokoentropowych stopów Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo przeznaczonych do zastosowań biomedycznych, a zmiana zawartości Hf, Mo i Zr pozwoli na poprawę odporności korozyjnej otrzymanych stopów. Dodatkowo, struktura sześciokładnikowych, wysokoentropowych stopów zawierających Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo może być domniemywana na podstawie określonych parametrów termodynamicznych”.

W konsekwencji celem rozprawy doktorskiej było wytworzenie za pomocą topienia łukowego stopów o wysokiej entropii Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo, ich charakterystyka oraz określenie wpływu dodatków stopowych Hf, Mo i Zr na strukturę i wybrane właściwości, w celu określenia potencjalnych zastosowań biomedycznych tych materiałów.

Aby udowodnić wyżej wymienioną tezę określono następujące zadania badawcze:

- 1) wytworzenie stopów o zmiennych stężeniach Hf, Mo i Zr:

$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$, $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$,
oraz $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$, gdzie: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ % at.,

- 2) określenie struktury badanych materiałów przy pomocy metod rentgenowskich i mikroskopowych,
- 3) zbadanie właściwości mechanicznych,
- 4) wyznaczenie odporności korozyjnej w środowisku symulującym płyny ustrojowe ciała człowieka.

W świetle powyższych faktów przyjętą przez Doktoranta koncepcję badań uznać należy za nowatorską i jak najbardziej uzasadnioną, wpisującą się w tematykę współczesnej inżynierii materiałowej.

Ocena merytoryczna pracy

Pod wieloma aspektami ocena merytoryczna pracy dokonana już została przez recenzentów czterech opublikowanych artykułów. Dlatego też w niniejszej recenzji zawarte będą tylko najistotniejsze, zdaniem recenzenta, wątki tejsze oceny.

W ostatnich latach szczególną uwagę badawczą skupiają stopy o wysokiej entropii do zastosowań biomedycznych (ang. *Biomedical High Entropy Alloys* – bio-HEAs). Jak powszechnie wiadomo, tylko wąska grupa pierwiastków wykazuje dobre właściwości biozgodne np. Ti, Ta, Nb, Zr, Sn. Z drugiej strony dane literaturowe wskazują, iż biozgodność niektórych pierwiastków tj. Hf oraz Mo jest ciągle dyskutowana. W literaturze podkreślana jest potencjalna możliwość zastąpienia konwencjonalnie wykorzystywanych biomateriałów przez biozgodne stopy o wysokiej entropii. Jedną z badanych grup HEA do zastosowań biomedycznych są pięcioskładnikowe Ti-Ta-Nb-(Mo/Hf)-Zr lub sześćoskładnikowe Ti-Ta-Nb-Mo-Hf-Zr stopy. Jednak konieczność modyfikacji składu chemicznego oraz zbadanie wpływ dodatków stopowych w tych materiałach wymaga dalszych badań. Stąd też celem prowadzonych badań było zbadanie efektywności obliczeń termodynamicznych i scharakteryzowanie wpływu dodatków stopowych Hf, Mo oraz Zr na skład fazowy, mikrostrukturę, wybrane właściwości mechaniczne oraz odporność korozyjną w środowisku symulującym płyny ustrojowe ciała człowieka. Zatem koncepcję wytworzenia trzech serii stopów o wysokiej entropii do potencjalnych zastosowań

biomedycznych, o stałej koncentracji Ti, Ta i Nb, a zmiennej zawartości Hf, Mo i Zr, uznać należy za prawidłową, kompletną i zwartą.

Zanim jednak Autor przystąpił do wytworzenia i badania struktury oraz wybranych właściwości stopów typu TiTaNbMoHfZr, zweryfikował skuteczność parametrów termodynamicznych w przewidywaniu powstawania określonych faz w stopach HEA, wytwarzając stop $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$, spełniający kryteria tworzenia fazy amorficznej (szczególnie jeśli chodzi o entalpię mieszania i różnice w wielkości promieni atomowych). Pomimo że można odnieść wrażenie, iż weryfikacja nie do końca spełniła oczekiwania Doktoranta, uzyskane wyniki przyniosły nową wiedzę dotyczącą badanego stopu. Na podkreślenie zasługuje wysiłek Autora związany z analizą składu fazowego badanego stopu i badaniami TEM, potwierdzającymi udział fazy amorficznej w jego strukturze.

Do realizacji przewidzianych badań Doktorant zastosował obszerny zestaw technik badawczych w celu scharakteryzowania wytworzonych stopów o wysokiej entropii oraz zbadania ich właściwości:

- metoda dyfrakcji rentgenowskiej,
- skaningowa mikroskopia elektronowa,
- transmisyjna mikroskopia elektronowa,
- skaningowo – transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. STEM),
- spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. EDS),
- skaningowa kalorymetria różnicowa,
- nanoindentacja,
- pomiary mikrotwardości,
- metody potencjodynamiczne.

Wymieniony zestaw metod i technik badawczych uznać należy za prawidłowo dobrany, pozwalający na wszechstronną charakteryzację struktury i właściwości badanych stopów.

Wyniki badań zawarte w wymienionych wcześniej publikacjach i opisane w niniejszej rozprawie przedstawiono według jednakowego, logicznego i uporządkowanego systemu, poczynając od badań składu fazowego i obliczeń parametrów sieci dwóch tworzących się we wszystkich stopach roztworów stałych o sieci RPC. Jak zauważył Autor, zmiana wielkości parametru sieci nie zawsze ma charakter liniowy wraz ze wzrostem zawartości danego pierwiastka.

Kolejny zestaw wyników pochodzi z SEM. Badania te pozwoliły na określenie morfologii stopów – we wszystkich przypadkach zaobserwowano dendryty i obszary międzidendrytyczne, a wielkość dendrytów zależała od składu chemicznego stopu. Ponadto Doktorant, na podstawie badań EDS rozkładu pierwiastków (tzw. mapping), wykazał, że niezależnie od składu stopu, tantal i molibden lokują się głównie w dendrytach, tytan, hafn i cyrkon – w przestrzeniach dendrytycznych, a niob rozłożony jest najbardziej równomiernie spośród analizowanych pierwiastków. Wątek ten, zdaniem recenzenta, wart jest dalszych badań.

Następna grupa prezentowanych wyników dotyczy właściwości mechanicznych badanych stopów, realizowana poprzez pomiary mikrotwardości. Uzyskane wyniki pochodziły jednak z odcisków ułożonych jednocześnie w dendrycie i w przestrzeni międzidendrytycznej, stąd utrudniona analiza wyników, szczególnie biorąc pod uwagę segregację pierwiastków w obu obszarach. Niemniej jednak uzyskane wyniki pozwoliły Autorowi na stwierdzenie, że są one na poziomie zbliżonym do danych literaturowych dotyczących stopów o podobnym składzie chemicznym. Aczkolwiek w przypadku stopów o zmiennych stężeniach Hf i Zr zaobserwowano spadek mikrotwardości wraz ze wzrostem zawartości tych pierwiastków, co jest wynikiem odwrotnym w stosunku do obserwowanego w stopach dwuskładnikowych T-Zr i Ti-Hf.

Ostatnia obszerna grupa wyników związana jest z badaniami odporności korozyjnej stopów. W tym obszarze Doktorant uzyskał bardzo interesujące wyniki, potwierdzające wysoką odporność korozyjną badanych stopów, ze szczególnie korzystnym wpływem Zr, dla którego zmierzono najkorzystniejsze wartości potencjału przebicia warstwy tlenkowej. Najmniejszy wpływ na właściwości korozyjne wykazywały stopy z hafnem.

W rozprawie zamieszczono stosunkowo krótki rozdział końcowy zatytułowany „Wnioski”, ale jest on w zupełności wystarczający, bowiem wnikliwa, przeprowadzona na odpowiednim poziomie analiza uzyskanych wyników, ich dyskusja i wynikające z niej wnioski zamieszczone są przy omawianiu każdej z publikacji. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż przy charakteryzowaniu wyników dla każdej grupy stopów (każdej publikacji), Autor zwięźle uwypukla najważniejsze osiągnięcia badawcze, a przedstawione wnioski w pełni oddają sens przeprowadzonych badań i nie budzą zastrzeżeń ze strony recenzenta.

W toku realizacji programu badań Autor uzyskał szereg interesujących wyników, a za najważniejsze i najciekawsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej recenzent uważa:

1. potwierdzenie wysokiej skuteczności obliczeń parametrów termodynamicznych w procesie wyboru składników stopowych, co wykazano na podstawie przedstawionych badań; pozwalają one na bardziej precyzyjne projektowanie składu chemicznego stopów, co jest szczególnie istotne w kontekście uzyskiwania pożądanych właściwości strukturalnych i mechanicznych badanych stopów,
2. wykazanie poprzez analizę składu chemicznego SEM-EDS istotnej segregację składników stopowych w dendrytach i przestrzeniach międzidendrytycznych, co przekłada się na właściwości stopów, szczególnie mechaniczne
3. przeprowadzenie obszernej elektrochemicznej charakterystyki badanych stopów, wykorzystując różne techniki badania odporności korozyjnej i wykazanie korzystnego wpływu Zr i Mo na te właściwości.

Na podstawie przedstawionej do oceny pracy, nasuwają się recenzentowi następujące pytania do Doktoranta:

1. Co było powodem wykorzystania proszków do wytworzenia badanych stopów TiTaNbHfMoZr, zamiast standardowej drogi topienia metali w postaci litej?
2. Co, zdaniem Doktoranta, może być przyczyną tak znikomego udziału fazy amorficznej w strukturze stopu CoCrMoSiYZr, spełniającego kryteria Inoue dotyczące tworzenia się fazy amorficznej (recenzent nie ma tu na myśli szybkości chłodzenia)?
3. Z analizy składu chemicznego metodą EDS wynika, że niezależnie od grupy badanych stopów (Zr_x , Mo_x , Hf_x) i proporcji pierwiastków, tantal i molibden lokują się głównie w dendrytach (faza BCC1), a tytan, hafn i cyrkon – w przestrzeniach międzidendrytycznych (faza BCC2). Czym to jest spowodowane?
4. Co może być przyczyną zmniejszenia się mikrotwardości stopów z hafnem i cyrkonem wraz ze wzrostem zawartości tych pierwiastków?

Strona edytorska rozprawy i uwagi językowe

Recenzent otrzymał do czytania pracę liczącą 207 stron, co po odjęciu zamieszczonych na końcu publikacji (w sumie 76 stron) daje rozsądny wynik 131,

niestety wydrukowanych jednostronnie i na kredowym papierze, co skutkuje masą książki wynoszącą 3,4 kg, w znacznym stopniu uniemożliwiając komfortowe jej czytanie. Rozprawa Pana mgr inż. Karstena Glowki zawiera w części przewodnikowej 23 tabele i 40 rysunków, z czego 32 zaczerpnięte są z publikacji Autora, ilustrując wyniki przeprowadzonych badań dyskutowane w przewodniku. Praca została zredagowana i napisana bardzo starannie, poprawnym językiem z punktu widzenia dyscypliny inżynierii materiałowej. Zaprezentowane wykresy są czytelne, a materiał ilustracyjny – dobrej jakości, na co zapewne zwrócili już uwagę recenzenci artykułów. Zwraca uwagę staranne przygotowanie podpisów pod rysunkami, co ułatwia odbiór pracy.

Ocena końcowa

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że Pan mgr inż. Karsten Glowka otrzymał w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiódł umiejętności stosowania różnych technik badawczych, wykazał się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizy uzyskanych wyników, z sukcesem opublikowanych. Zastosowany przez Doktoranta zestaw technik i narzędzi badawczych pozwolił w pełni scharakteryzować wytworzone materiały i zrealizować cel pracy.

Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera nowe, wartościowe i oryginalne rezultaty, istotnie poszerzające wiedzę naukową o możliwościach kształtowania składu fazowego, mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych i korozyjnych biomedycznych stopów wysokoentropowych typu TiTa NbHfMoZr, wytwarzanych metodą topienia łukowego sprasowanych proszków. Praca jest kompleksowa i wieloaspektowa, a uzyskane wyniki pozwalają na prognozowanie dalszego rozwoju tak projektowanych i wytwarzanych stopów.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Pana mgr inż. Karstena Glowkę spełnia w mojej opinii wymagania zawarte w odpowiednich przepisach prawa, stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, wnioskuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

