

Dr hab. inż. Grażyna Mrówka – Nowotnik prof. PRz
Katedra Nauki o Materiałach
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 12
35-959 Rzeszów

Rzeszów, 15.11.2024r

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej
mgr Aleksandry Szatkowskiej

pt. „Wpływ wybranych technologii wytwarzania stopów Co-Cr-Mo
z proszków na ich strukturę i własności”

1. Podstawa opracowania

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej, Pana prof. dr. hab. inż. **Adama Grajcara** z dnia 22.10.2024r informujące, że Rada Dyscypliny powołała mnie na recenzenta pracy doktorskiej mgr Aleksandry Szatkowskiej, w przewodzie prowadzonym w dyscyplinie „Inżynieria Materiałowa”. Dokumentację otrzymałam w dniu 30.10.2024 r.

2. Charakterystyka i układ rozprawy

Opiniowana rozprawa doktorska pani mgr Aleksandry Szatkowskiej pt.: „*Wpływ wybranych technologii wytwarzania stopów Co-Cr-Mo z proszków na ich strukturę i własności*” została zrealizowana w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa pod opieką Promotora dr hab. inż. Grzegorza Matuli, prof. PŚ. Doktorantka podejmuje ważny i aktualny temat z uwagi na coraz większe zapotrzebowanie na wysokiej jakości biomateriały w dynamicznie rozwijającej się nowoczesnej medycynie. W swojej pracy podjęła się określenia wpływu wybranych technologii wytwarzania stopów na osnowie kobaltu Co-Cr-Mo z proszków, wykorzystywanych w medycynie do produkcji m.in. implantów, narzędzi i innych części, na ich mikrostrukturę i właściwości. Do wytworzenia biomateriałów zastosowała jeden materiał proszkowy Co-Cr-Mo oraz trzy różne technologie: jednoosiowe prasowanie matrycowe (PM), formowanie wtryskowe (MIM) oraz selektywne topienie laserowe (SLM). Podjęła się także określenia wpływu rodzaju atmosfery ochronnej zastosowanej podczas spiekania lub topienia proszku na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne wytworzonych materiałów.

Praca napisana jest w języku polskim i składa się z 6 zasadniczych rozdziałów. Podzielona została według klasycznie przyjętego w większości recenzowanych przeze mnie prac układu, na

część literaturową (rozdziały 1-2, str. 5-54), poprzedzoną spisem treści oraz alfabetycznym spisem akronimów oraz obszerną część doświadczalną (rozdziały 3-6, str. 55-190), po której zamieszczono spis literatury, a także streszczenie pracy w języku polskim i angielskim. Dysertacja zawiera liczne opracowania tabelaryczne (28 Tablic) oraz rysunki (141 Rysunków) i jak na pracę doktorską jest bardzo obszerna, obejmuje bowiem 213 stron, wliczając w to „Literaturę”. Bibliografia zawiera aż 226 pozycji (w tym 5 z udziałem Doktorantki), co świadczy o dużej pracy Autorki w celu zgromadzenia literatury i szerokim przeglądzie istniejących badań w zakresie tematyki rozprawy. Większość przywoływanych prac powstała w okresie ostatnich dziesięciu lat, co potwierdza aktualność podjętego przez Doktorantkę tematu. Jednak, tak duża liczba odniesień może sugerować, że nie wszystkie pozycje są równie istotne dla głównego tematu pracy. Rozważenie bardziej selektywnego podejścia przy doborze literatury, z naciskiem na kluczowe, najbardziej aktualne źródła, mogłoby zwiększyć przejrzystość i wzmocnić koncentrację na najistotniejszych zagadnieniach. Dysertacja jest spójna, a kolejne rozdziały tworzą logiczną całość.

3. Ocena celowości i aktualności tematyki badawczej

Zastosowanie tradycyjnych technologii wytwarzania materiałów metalicznych – odlewanie, obróbka plastyczna lub obróbka skrawaniem – wykorzystywanych w medycynie do produkcji implantów, narzędzi chirurgicznych, endoprotez, elementów mocujących (takich jak śruby, płyty i pręty stosowane w ortopedii) ogranicza możliwości precyzyjnego kształtowania mikrostruktury wytworzonych stopów. Niejednorodność mikrostruktury oraz obecność defektów prowadzą do różnicowania właściwości fizycznych i mechanicznych w wytwarzanych wyrobach. W kontekście biokompatybilności materiały przeznaczone na implanty muszą być odporne na korozję i charakteryzować się odpowiednią wytrzymałością oraz modułem sprężystości, aby dobrze współpracowały z tkankami organizmu. Wyniki wielu prac publikowanych w literaturze zarówno światowej, jak i krajowej, potwierdzają, że w przypadku implantów ze stopów kobaltu wytworzonych tradycyjnymi metodami, ze względu na niejednorodność mikrostruktury i właściwości mechanicznych częściej dochodzi do komplikacji związanych z implantacją. Dlatego obserwuje się ciągły wzrost zainteresowania metodami zaawansowanymi technologicznie takimi jak metalurgia proszków czy też metody przyrostowe, które pozwalają na większą kontrolę mikrostruktury, co bezpośrednio wpływa na właściwości mechaniczne, odporność na zużycie oraz trwałość implantów, a także umożliwiają produkcję implantów o złożonej geometrii, niemożliwych do uzyskania konwencjonalnymi metodami. Analiza wpływu tych technologii na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne oraz badanie optymalnych parametrów przetwarzania mogą zatem prowadzić do uzyskania materiałów o wyższej niezawodności i dłuższej trwałości, odpowiadając na rosnące zapotrzebowanie na wysokiej jakości materiały w nowoczesnej medycynie regeneracyjnej i implantologii.

Techniki wytwarzania biomateriałów Co-Cr-Mo metodami proszkowymi zastosowane przez Doktorantkę wymagają więc wciąż rozwinięcia i uzupełnienia, szczególnie w kontekście kontroli parametrów procesu i wpływu zastosowania atmosfery bogatej w azot podczas spiekania, na ich właściwości i mikrostrukturę. Dalsze badania nad optymalizacją parametrów wybranych metod wytwarzania na właściwości stopów Co-Cr-Mo wpisują się także w globalne trendy w inżynierii materiałowej, skupiające się na poprawie efektywności produkcji i zrównoważonym rozwoju. Dlatego tematykę podjętą przez Doktorantkę w recenzowanej pracy doktorskiej należy uznać za jak najbardziej aktualną i potrzebną.

Uważam jednak, że temat pracy „Wpływ wybranych technologii wytwarzania stopów Co-Cr-Mo z proszków na ich strukturę i własności” nie jest zbyt trafnie i prawidłowo sformułowany w odniesieniu do jej treści. Całe studium literatury Doktorantka prowadzi pod kątem wykorzystania w medycynie stopów Co-Cr-Mo wytworzonych z proszków. W sformułowanym przez nią celu i tezie pracy występuje również termin biomateriały Co-Cr-Mo. Badania, ich wyniki i analiza prowadzone są także pod kątem wykorzystania stopów na osnowie kobaltu w implantologii. Natomiast w temacie pracy nie ma informacji na ten temat. A jak wiadomo, stopy te ze względu na wysokie właściwości wytrzymałościowe, odporność na korozję oraz odporność na ścieranie znajdują zastosowanie również w innych obszarach techniki, jak np.: przemysł lotniczy i kosmiczny, motoryzacyjny, naftowy, gazowy czy też w energetyce. Aby nie było wątpliwości w tej kwestii, temat mógłby brzmieć, np.: "Wpływ wybranych technologii wytwarzania biomateriałów z proszków Co-Cr-Mo na ich mikrostrukturę i właściwości mechaniczne".

4. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

4.1. Ocena aktualnego stanu wiedzy, celu, tezy i zakresu pracy

Pani mgr Aleksandra Szatkowska podstawowe studium literatury zawarła w dwóch pierwszych rozdziałach pracy („1. Wstęp” i „2. Przegląd piśmiennictwa”, str. 5-55), w których dokonała bardzo wnikliwego przeglądu kluczowych publikacji i wyników przedstawiających aktualny stan wiedzy w zakresie podejmowanego tematu (50 stron, 226 pozycji literaturowych). Dwa pierwsze rozdziały oparte są na analizie źródeł, przy czym zasadnicze, szczegółowe studium literatury zostało zawarte w drugim rozdziale. Autorka w pierwszym rozdziale pracy („1. Wstęp”) koncentruje się na wprowadzeniu Czytelnika w tematykę omawianą w pracy. Porusza zagadnienia związane z wykorzystaniem metali i ich stopów, a w szczególności stopów na osnowie kobaltu Co-Cr-Mo i Co-Cr-W, w produkcji stopów do zastosowań w medycynie (implanty, narzędzia i in.). Omawia ewolucję materiałów wykorzystywanych w medycynie, zwracając przy tym uwagę na ich wady i zalety pod względem zdrowotnym i funkcjonalnym. Doktorantka w tym rozdziale szczególną uwagę poświęciła charakterystyce właściwości i zastosowaniu stopów kobaltu Co-Cr-Mo, które są powszechnie stosowane w implantologii i stomatologii, głównie ze względu na ich wysoką odporność na zużycie, odporność na korozję oraz doskonałe własności mechaniczne. Podkreśla także znaczenie badań nad optymalizacją parametrów procesów technologicznych, zapewniających uzyskanie materiałów biomedycznych o pożądanych właściwościach mechanicznych i odporności na korozję, zapewniających trwałość i niezawodność wykonanych z nich implantów.

Główne studium literatury zostało zawarte w drugim rozdziale pracy, w którym Autorka dokonała przeglądu kluczowych publikacji w zakresie realizowanego tematu, uwzględniając zarówno prace klasyczne, jak i najnowsze, które ukazują aktualny stan wiedzy. W sposób tabelaryczny, na podstawie norm ASTM oraz danych literaturowych, przedstawiła szczegółową charakterystykę wybranych stopów na osnowie kobaltu do zastosowań biomedycznych, które dzięki wyjątkowej biotolerancji, wysokiej odporności na korozję oraz zdolności do repasywacji w środowisku płynów fizjologicznych, zyskały szerokie zastosowanie w medycynie. Scharakteryzowała składniki fazowe występujące w mikrostrukturze stopów kobaltu w zależności od ich składu chemicznego oraz technologii wytwarzania oraz omówiła ich wpływ na kluczowe właściwości wymagane od biomateriałów. Następnie przedstawiła przegląd wybranych, nowoczesnych technologii wytwarzania półwyrobów i wyrobów do produkcji implantów

z użyciem proszków metalicznych lub ich mieszanin, jak: metalurgia proszków (PM – ang. *Powder Metallurgy*), formowanie wtryskowe proszków (PIM – ang. *Powder Injection Moulding*, Doktorantka w pracy używa skrótu MIM) oraz technologie przyrostowe (SLS, DMLS, SLM, DLMD oraz SEBM). Na końcu tego rozdziału podsumowała i porównała wybrane technologie wytwarzania biomateriałów Co-Cr-Mo do zastosowań biomedycznych prezentując wady i zalety poszczególnych metod. Omówiła również znaczenie stopów Co-Cr-Mo w zastosowaniach medycznych.

Uważam, że zaprezentowany przez Doktorantkę przegląd literatury w zakresie tematyki pracy przeprowadzony jest bardzo szczegółowego, na dobrym poziomie naukowym co potwierdza aktualność podjętych badań i świadczy o ugruntowanej wiedzy i doświadczeniu Doktorantki.

W następnym rozdziale (3. *Badania własne*), na podstawie krytycznej analizy piśmiennictwa oraz wyników wstępnych badań własnych, pani mgr Aleksandra Szatkowska sformułowała cel pracy oraz tezę.

Celem ocenianej pracy było *zbadanie wpływu wybranych technologii wytwarzania biomateriałów z proszku stopu Co-28Cr-6Mo tj. formowania wtryskowego, selektywnego topienia laserem oraz prasowania jednoosiowego w matrycy zamkniętej, a także wpływu atmosfery zastosowanej podczas spiekania lub topienia na strukturę i własności wytworzonych biomateriałów.*

Teza pracy: *„Zastosowanie azotu jako atmosfery ochronnej w wybranych trzech technologiach wytwarzania biomateriałów z proszków stopu Co-28Cr-6Mo spowoduje wydzielanie się azotków chromu, które umocnią osnowę zapewniając wysokie własności użytkowe tego materiału”*, została poparta wnikliwą analizą stanu wiedzy przedstawioną w przeglądzie literatury, szczególnie w podrozdziałach 2.3 i 3.1, które świadczą o dogłębnym opanowaniu zagadnień teoretycznych oraz warsztatu badawczego przez Doktorantkę.

Dla osiągnięcia założonego celu pracy oraz udowodnienia przyjętej tezy badawczej Doktorantka przyjęła szeroki zakres prac obejmujących wytworzenie materiału do badań z proszku Co-28Cr-6Mo trzema wybranymi technologiami: jednoosiowego prasowania matrycowego (PM), formowania wtryskowego (MIM) oraz selektywnego topienia laserowego (SLM), a także sekwencję eksperymentów, które zaprezentowała na schemacie (rys. 3.1) i szczegółowo opisała w podrozdziale (3.2. *Materiał do badań i przygotowanie próbek*). Badania zrealizowane w pracy obejmowały bardzo szeroki zakres eksperymentów (tablica 3.6). W podrozdziale 3.2 Autorka scharakteryzowała również materiał do badań – stop Co-Cr-Mo w postaci proszku – wykorzystywany w m.in. medycynie do produkcji implantów.

Podsumowując tę część pracy uważam, że zarówno cel, teza, jak i zakres pracy zostały dobrane właściwie, a ich opracowanie poprzedziła staranna analiza stanu wiedzy w danej dziedzinie. Autorka trafnie zidentyfikowała lukę badawczą oraz uzasadniła potrzebę podjęcia tematu rozprawy, co wskazuje na solidne przygotowanie merytoryczne. Przeprowadzona analiza literatury oraz jasno określone założenia badawcze stanowią solidną podstawę dla dalszych etapów pracy naukowej.

4.2. Ocena uzyskanych wyników badań i ich dyskusji

Pani mgr Aleksandra Szatkowska wyniki zaplanowanych i przeprowadzonych badań, zmierzające do udowodnienia postawionej tezy badawczej zamieściła w rozdziale 4 (*„Omówienie*

wyników badań"). W pierwszej kolejności (Podrozdział 4.1) skupiła się nad określeniu właściwości fizycznych i technologicznych proszku Co-Cr-Mo firmy Carpenter Additive użytego do wytworzenia materiału do badań. Przeprowadziła także badania polimerów szkieletowych stosowanych w technologii MIM, które pełnią kluczową rolę jako część spoiwa (binder), utrzymującego proszek metalowy w odpowiedniej formie podczas procesu formowania wtryskowego. Następnie w celu ustalenia optymalnego udziału proszku w gęstwach polimerowo-proszkowych wytworzyła wstępnie gęstwy (o udziale objętościowym proszku Co-Cr-Mo wynoszącym 72, 68 i 64%), które poddała badaniom. Ustaliła, że gęstwa o najmniejszym udziale proszku metalicznego – 64% wykazuje najlepsze parametry i na tej podstawie wytworzyła gęstwy zawierające 64% proszku oraz parafinę i polimery (PP, HDPE, PP/HDPE oraz PP/EVA), które poddała badaniom lepkości w temperaturze w zakresie 160 - 190°C i ustaliła, że wszystkie nadają się do formowania wtryskowego.

W podrozdziale 4.2 przedstawiła wyniki badań materiałów uzyskanych techniką jednoosiowego prasowania matrycowego (PM). Na początku wstępnie przebadala materiał badawczy – wypraski o różnym udziale parafiny od 0 do 40% i ustaliła, że udział 20% parafiny zapewnia uzyskanie próbek walcowych, które spełniają wymagania i poddała je spiekaniu przy zastosowaniu różnego ciśnienia. Na tej podstawie określiła wpływ ciśnienia prasowania na gęstość wypraski. Wytworzone wypraski poddawała odparafinowaniu, wstępnemu spiekaniu a następnie spiekaniu w atmosferze próżni, Ar-10%H₂ lub N₂-10%H₂, według schematu, którego cykl i parametry zostały dobrane eksperymentalnie (Rys. 4.2.3). Otrzymane po spiekaniu według różnych parametrów – wartość temperatury i rodzaj atmosfery – wypraski Doktorantka poddała badaniom gęstości, twardości oraz badaniom wytrzymałości na trójpunktowe zginanie i wytrzymałości na rozciąganie. Na podstawie otrzymanych wyników ustaliła, że próbki spiekane w atmosferze azotu N₂-10%H₂ charakteryzują się najwyższymi wartościami wytrzymałości na trójpunktowe zginanie R_g oraz wytrzymałości na rozciąganie R_m. Wytworzone przez prasowanie proszków i spiekanie w różnej temperaturze (1300 - 1340°C) i atmosferze (próżni, Ar-10%H₂ lub N₂-10%H₂) materiały poddała obserwacjom mikrostruktury i analizie składników fazowych mikrostruktury (SEM-EDS i XRD).

W dalszej kolejności, w podrozdziale 4.3, przedstawiła wyniki badań materiałów wytworzonych techniką formowania wtryskowego (MIM). Próbki formowane wtryskowo z gęstw polimerowo-proszkowych poddała badaniom pod kątem występowania ewentualnych wad materiałowych, jakości powierzchni i gęstości. Przeprowadziła badania kalorymetryczne DSC czystych polimerów oraz ich mieszanin, w celu określenia temperatury ich mięknięcia oraz badania termogravimetryczne TGA, w celu ustalenia temperatury degradacji poszczególnych składników lepiszcza. Wyniki tych badań są niezwykle istotne przy doborze warunków mieszania, wyłaczania i formowania wtryskowego, ponieważ zadaniem lepiszcza polimerowego jest zapewnienie stabilności struktury w wysokiej temperaturze, najlepiej zbliżonej do temperatury spiekania wyrobu. Badania termogravimetryczne TGA Autorka wykonała także dla gęstw polimerowo-proszkowych. Z mieszanin polimerowo-proszkowych o różnym udziale objętościowym proszku metalicznego Co-Cr-Mo oraz różnych składnikach lepiszcza, otrzymała metodą MIM próbki – belki i wiósełka, dla których przed operacją spiekania dokonano degradacji lepiszcza. Na podstawie przeprowadzonych, z różnymi warunkami badań, Doktorantka poprawnie dobrała parametry

formowania i degradacji lepiszcza i otrzymała metodą MIM materiał badawczy bez widocznych defektów, który następnie podała spiekaniu w atmosferze argon-wodór oraz azot-wodór. Tak wytworzone próbki poddała badaniom analogicznie jak w przypadku próbek uzyskanych techniką jednoosiowego prasowania matrycowego (PM), uzupełniając je o bardziej zaawansowane techniki badawcze zwłaszcza w zakresie obserwacji mikrostruktury i analizy składników fazowych mikrostruktury, prowadzone na transmisyjnym i skaningowym mikroskopie elektronowym. Należy zaznaczyć, że godne pochwały są przedstawione w tym podrozdziale wyniki z przeprowadzonych przez Autorkę badań mikrostruktury stopów otrzymanych techniką MIM, przy zastosowaniu wysokorozdzielczej transmisyjnej (TEM, BF, DF, HRTEM, STEM,) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, EDS, QBSD). Badania te pozwoliły na zidentyfikowanie, oprócz fazy γ i ϵ , składników fazowych mikrostruktury niemożliwych do zidentyfikowania metodą XRD, takich jak: CrN, Cr₂N, Co₇Cr₈.

Wyniki badań uzyskane dla stopów wytworzonych techniką SLM pani mgr Aleksandra Szatkowska przedstawiła w podrozdziale 4.4. Warunki wytwarzania materiału badawczego technologią SLM dobrała eksperymentalnie dążąc do wyprodukowania materiału o gęstości, najbardziej zbliżonej do rzeczywistej gęstości stopu Co-Cr-Mo. W technologii SLM, podobnie jak w MIM, również zastosowała atmosferę gazu Ar i N₂. Wytworzone tą techniką próbki poddała tej samej serii badań co materiał otrzymany techniką jednoosiowego prasowania matrycowego (PM). Na podstawie otrzymanych wyników ustaliła, że wytrzymałość zarówno na zginanie jak i na rozciąganie jest większa dla próbek otrzymanych metodą SLM wytwarzanych w atmosferze nie azotu, tylko argonu – odwrotnie niż metody w przypadku PM.

W rozdziale 4.5 Doktorantka zaprezentowała porównanie właściwości stopu Co-Cr-Mo wytworzonego z proszku trzema różnymi technologiami. Wyniki badań zestawiała w celu ich szczegółowej analizy. Ocenie poddała kluczowe parametry, takie jak gęstość, skurcz, twardość, wytrzymałość na zginanie i rozciąganie, które decydują o przydatności stopu, szczególnie w zastosowaniach biomedycznych. W rozdziale tym przedstawiła również wyniki badań trybologicznych oraz odporności na korozję, które są kluczowe dla biomedycznych zastosowań, zwłaszcza implantów narażonych na obciążenia mechaniczne i kontakt z płynami ustrojowymi.

W rozdziale „5. Podsumowanie” Doktorantka przedstawia szczegółowe podsumowanie i analizę uzyskanych w pracy wyników badań. W tej części dokonała syntetycznego ujęcia najważniejszych wyników i wniosków, uwzględniając ich znaczenie w kontekście postawionych wcześniej celu i tezy badawczej. Rozdział ten zawiera również odniesienie do literatury, umożliwiające porównanie uzyskanych wyników z dotychczasowymi osiągnięciami w tej dziedzinie oraz wskazanie, w jaki sposób wyniki uzyskane w pracy przyczyniają się do poszerzenia aktualnej wiedzy. Dodatkowo Autorka nakreśliła potencjalne kierunki dalszych badań, które mogłyby pogłębić analizowany temat i rozwijać go, zwłaszcza w zakresie metody SLM, która zapewniła uzyskanie największych właściwości mechanicznych badanego materiału. Opracowanie i przeprowadzenie szczegółowych badań wpływu różnych parametrów SLM (np. prędkości skanowania, mocy lasera, rodzaju gazu osłonowego) na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne i antykorozyjne. potwierdzenia optymalnych parametrów i ich wpływu na końcowe właściwości materiału. Zastosowanie obróbki cieplnej (np. przesycania i starzenia, wyżarzania, obróbki cieplnej w atmosferze kontrolowanej) w celu zwiększenia właściwości mechanicznych i plastycznych.

W rozdziale ostatnim „6. Wnioski” sformułowała wnioski wynikające z przeprowadzonych badań i ich analizy.

Podsumowując ogólną ocenę pracy, stwierdzam, że Doktorantka zrealizowała wyznaczony cel oraz potwierdziła prawdziwość tezy badawczej. Wykazała się bardzo dobrym przygotowaniem do prowadzenia oryginalnych badań naukowych w dziedzinie inżynierii materiałowej, a także dogłębną wiedzą i zrozumieniem problematyki związanej z tematem pracy. Zaprezentowała wysokie kompetencje w stosowaniu nowoczesnych metod badawczych oraz w analizie uzyskanych wyników eksperymentalnych. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki należą:

- **Precyzyjne zaplanowanie i realizacja eksperymentów** obejmujących kompleksowe badania porównawcze biomateriału Co-Cr-Mo wytworzonego z proszku trzema różnymi technologiami: jednoosiowym prasowaniem matrycowym (PM), formowaniem wtryskowym (MIM) oraz selektywnym topieniem laserowym (SLM). Wykazano wpływ każdej z metod na wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne biomateriałów, takie jak odporność na zużycie, wytrzymałość mechaniczna oraz odporność korozyjna. Wyniki badań stanowią solidną podstawę do dalszych prac badawczo-rozwojowych oraz dostarczają kluczowych informacji dla przemysłu biomedycznego w zakresie optymalnego doboru technologii produkcji.
- **Analiza technologicznych trudności** pojawiających się na każdym etapie procesu wytwarzania materiału wybranymi metodami. Szczegółowo omówiono praktyczne wyzwania związane z implementacją poszczególnych technologii oraz przedstawiono zestawienie ich wad i zalet. Taka analiza pozwala na świadomy wybór procesu produkcji w zależności od zamierzonych właściwości i zastosowań biomateriału.
- **Wykazanie znaczenia atmosfery bogatej w azot** podczas spiekania biomateriałów Co-Cr-Mo, co umożliwia dyfuzję azotu i wytrącanie azotków, które wzmacniają osnowę, prowadząc do istotnego wzrostu odporności na zużycie ściernie. Udowodniono, że zastosowanie atmosfery azotowej stabilizuje fazę γ , niezależnie od metody wytwarzania, co skutkuje poprawą odporności korozyjnej, plastyczności i właściwości wytrzymałościowych. Wyniki badań dowodzą, że atmosfera azotowa podczas procesu spiekania nie tylko korzystnie wpływa na mikrostrukturę, lecz także umożliwia kontrolowane wytrącanie azotków chromu, co dodatkowo wzmacnia materiał i zwiększa jego trwałość w trudnych warunkach eksploatacyjnych.

Praca Doktorantki wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy w dziedzinie biomateriałów oraz ich optymalnych technologii wytwarzania, dostarczając jednocześnie cennych wskazówek praktycznych dla przemysłu.

4.3. Uwagi merytoryczne i dyskusyjne

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Aleksandry Szatkowskiej stanowi niewątpliwie oryginalne opracowanie, które uzupełnia istniejący stan wiedzy w zakresie podejmowanej tematyki. Zaprezentowane przez Doktorantkę wyniki badań oraz wnioski zostały sformułowane na podstawie licznych eksperymentów i wnikliwej analizy otrzymanych wyników. Jednak przy lekturze pracy pojawia się kilka kwestii, które nie są oczywiste i wymagają szerszego

przedyskutowania. Uprzejmie proszę Autorkę o wyjaśnienie moich wątpliwości i odpowiedź na poniższe uwagi:

- Na stronie 162 w podrozdziale 4.5 Doktorantka pisze: *„Materiał, który uzyskał najlepsze własności mechaniczne tj. wytworzone przez prasowanie i spiekanie oraz technologią SLM poddano obróbce cieplnej: przesycaaniu i starzeniu, celem modyfikacji parametrów wytrzymałościowych, Obrobione cieplnie materiały poddano statycznej próbie rozciągania.”* – nigdzie w pracy nie doszukałam się wyników tych badań!
- Dlaczego badania mikrostruktury metodami wysokorozdzielczej transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej wykonano tylko dla materiału badawczego wytworzonego metodą MIM?
- Skąd pewność, że fazy CrN, Cr₂N, Co₇Cr₈ zidentyfikowane w mikrostrukturze stopu wytworzonego technologią MIM w atmosferze azotu nie występują w materiałach wytworzonych dwiema pozostałymi technologiami? Analiza SEM-EDS oraz XRD nie wykazała tych faz również w przypadku metody MIM, dopiero zaawansowane metody pozwoliły te składniki fazowe mikrostruktury zidentyfikować. Jak to Pani wytłumaczy?
- Porowatość może znacząco wpływać na właściwości mechaniczne materiałów, szczególnie na wytrzymałość zmęczeniową. W pracy Doktorantka wskazuje na występowanie porowatości, ale nie ma wyników pokazujących zależności wybranej technologii wytwarzania materiału do badań na objętość względną porów? Czy coś więcej może Doktorantka może na ten temat powiedzieć?
- Korozję badano w roztworze Ringera, ale brak odniesienia do innych środowisk np. płynów ustrojowych o zróżnicowanym pH, co ogranicza aplikacyjność wyników. Testy korozji w roztworze Ringera pozwalają na wstępną ocenę potencjalnej interakcji między stopem a środowiskiem biologicznym. Roztwór ten nie w pełni odzwierciedla dynamiczne warunki organizmu (np. przepływ krwi, zmienne pH, obecność białek czy enzymów). Dla pełniejszej oceny, szczególnie w kontekście implantów długoterminowych, warto stosować bardziej złożone i biologicznie realistyczne środowiska, takie jak SBF lub płyny zawierające białka. Czy Doktorantka ma wiedzę o tym, czy tego typu badania prowadzone były prowadzone w innym ośrodku badawczym?
- Doktorantka wielokrotnie w pracy charakteryzując stopy na osnowie kobaltu stosowane do produkcji implantów, zamiast znaku stopu podaje numery norm ASTM, w których podane są specyfikacje tych stopów w zależności od stanu stopu, postaci lub technologii wytwarzania, Str. 21 – *„Uważa się, że niska zawartość węgla w stopie ASTM F75 powoduje powstawanie fazy σ ”* – Str. 23 – *„Maksymalna zawartość węgla w odlewniczych stopach ASTM F75 (Co-28Cr-6Mo) ..”; „Zawartość Ni w stopie ASTM F75 jest mniejsza niż 0,5%mas., natomiast w stopach ASTM F799 i F1537..”* - Czy jest taki gatunek/znak stopu kobaltu? ASTM F75 to nr normy, która zawiera specyfikację oraz wymagania chemiczne, mechaniczne i metalurgiczne dla odlewów ze stopu Co-28Cr-6Mo stosowanych na implanty chirurgiczne. Poprawnie byłoby napisać zamiast *„ASTM F75 (Co-28Cr-6Mo)”* Co-28Cr-6Mo (ASTM F75).
- W pracy doktorskiej, szczególnie w kontekście badań nad morfologią proszków, warto unikać potocznych i ogólnych sformułowań i używać precyzyjnego języka technicznego, który oddaje specyfikę procesów technologicznych i morfologicznych (tabela 2.8, strona 26). Oto propozycje bardziej odpowiednich sformułowań, które można użyć w odniesieniu do metod otrzymywania proszków i ich kształtu:
 - Zamiast „płatowy” proponuję użyć terminu „płytkowy”.

- Zamiast „odłamkowy” sugeruję użycie terminu „nieregularny”,
- Zamiast „strzępiasty” proponuję użycie określenia „porowaty” lub „szczelinowy”, jeśli chodzi o struktury przypominające włókna, nitki czy nieregularne, rozgałęzione formy.
- Po ile próbek stosowano do przeprowadzenia statycznej próby rozciągania i trójpunktowego zginania?
- Str. 21 – „Faza π to faza węglikoazotek bogaty w węgiel... Jej skład chemiczny można przedstawić jako M_2T_3X , gdzie M i T...” – jej skład chemiczny, czy wzór stechiometryczny?
- „Rysunek 2.1. Schemat dwufazowy Co-Cr oraz Cr-Mo [59].” – to nie jest schemat dwufazowy tylko dwuskładnikowy układ równowagi fazowej Mo-Cr oraz Co-Cr. Zarówno na pierwszym jak i drugim układzie faz jest znacznie więcej niż dwie!
- Str. 5 - „Najbardziej znanym trójskładnikowym układem Co-Cr-Mo jest stop Co-28Cr-6Mo” – chyba stopem?
- „Tablica 2.4. Porównanie własności mechanicznych najczęściej stosowanych stopów przeznaczonych na implanty oraz kości i jej części korowej [9, 25, 138, 185, 224, 225].” – niezbyt fortunnie sformułowany podpis, z którego wnioskuję, że Autorka porównuje właściwości stopów przeznaczonych na „implanty oraz kości”. Natomiast w tablicy zestawiono właściwości mechaniczne różnych stopów metali, które są powszechnie używane w medycynie do produkcji implantów oraz porównuje je do właściwości mechanicznych kości ludzkich i części korowej kości.
- str. 17 – „Przykłady binarnych równowag fazowych w układzie Co-Cr-Mo w temperaturach rzędu 1200-1300°C przedstawia rysunek 2.1” – co Doktorantka miała na myśli? Rysunek 2.1 przedstawia dwuskładnikowe układy równowagi fazowej Mo-Cr oraz Cr-Mo
- Opis osi y na rysunkach 4.1.1.; 4.1.2 i 4.1.3 „Wartość skumulowana, %” – co to jest wartość skumulowana?;
- Tablica 4.1.2 – co oznacza termin „Przeпад D_{10} i D_{90} ”?;
- Str. 89- „Dyfraktogramy zostały unormowane względem refleksu (200) γ ” – co to znaczy unormowane?;
- Str. 95- na rysunku 4.1.15 w legendzie powinien być chyba udział objętościowy % proszku metalicznego w gęstwie. W tablicy 4.1.3 nie podano jednostek dla zamieszczonych wartości liczbowych poszczególnych składników gęstwy;
- Str. 148-150, rys. 4.3.29b i 4.3.30b i 4.3.31 c i d- skąd na widmach EDS pik od Cu?
- „Kobalt, będący pierwiastkiem bazowym medycznych stopów Co-Cr, charakteryzuje się m.in. cechami takimi jak: własności ferromagnetyczne....”
- „Wpływ na stabilność własności wytrzymałościowych w temperaturach $>1095^\circ\text{C}$, bez większego efektu wzmocnienia w temperaturze pokojowej” – co oznacza termin „efekt wzmocnienia”?
- Str. 74 „Wybrana, do wytworzenia próbki badawczej, strategia skanowania dostępna w urządzeniu Renishaw AM125 – meandry” – strategia skanowania to niezbyt trafne określenie
- „Rysunek 2.1. Schemat dwufazowy Co-Cr oraz Cr-Mo [59].” – to nie jest schemat dwufazowy tylko dwuskładnikowy układ równowagi fazowej Mo-Cr oraz Co-Cr. Zarówno na pierwszym jak i drugim układzie faz jest znacznie więcej niż dwie!
- Doktorantka procenty masowe (%mas) raz oznacza %wag (Tablica 2.1) innym razem %wt (Tablica 2.2) lub mass% (rys. 2.1). Najbardziej poprawny w kontekście układu SI i najczęściej stosowany w materiałoznawstwie sposób zapisu udziału procentowego w odniesieniu do masy

składników w stopie to % masowy. % wt to termin stosowany w anglosaskiej literaturze i nie jest preferowany w naukach technicznych w języku polskim, podobnie mass%.

- Str. 22. „*Morfologie i fazy wydzieleni występujących w biomedycznych stopach Co-Cr-Mo ...*” – co Autorka miała na myśli? I dalej : „*gwiazdziste o skomplikowanych mikrostrukturach (w tym typ M7X3)*” ? – proszę wytłumaczyć
- Wniosek 5 „*Mimo najgorszych własności materiałów prasowanych i spiekanych, nie należy całkowicie wykluczać tej technologii wytwarzania.*” – o którą technologię chodzi?
- Powoływanie się na źródła literaturowe jest niewłaściwe. Nie trzeba stosować numeracji pozycji bibliograficznych przy alfabetycznym układzie bibliografii. Jeżeli Autorka zdecydowała się na alfabetyczny spis cytowanych źródeł literaturowych to w tekście powołując się na konkretną pozycję powinna stosować następującą zasadę (Nazwisko, rok, strony). Jeżeli decydujemy się na spis piśmiennictwa ułożony według kolejności cytowania w tekście (nie w porządku alfabetycznym) to powinniśmy konsekwentnie się tego trzymać. Natomiast w recenzowanej pracy te dwa systemy oznaczania są pomieszane.

4.4. Uwagi literowe i edycyjne:

Jak każda obszerna praca naukowa, również oceniana przeze mnie rozprawa doktorska nie jest wolna od nieścisłości oraz błędów natury edytorskiej. Doktorantka stara się posługiwać specjalistyczną terminologią, jednak nie unika również żargonu. Kilka najważniejszych błędów i uwag przedstawiam poniżej:

- Str. 19 „*Struktura z wydłużonymi ziarnami w kierunku krzepnięcia charakteryzuje lepsza...*” – powinno być *struktura*
- Str. 21 „*Tworzenie wydzieleni typu M₇X₃ w stopach Co-Cr-Mo został zasugerowany przez ..*” – powinno być *zostało zasugerowane przez ..*
- Str. 22 „*postaci wydzieleni masowych*” – powinno być *wydzieleni*
- Str. 74 „*Wytarzane elementy posiadały..*”; „*System ten utrzymuje próbki ... oraz zabezpieczają przed*” - powinno być *zabezpiecza*
- Str. 106 „*Podobną tendencję wykazują wyniki pomiaru twardości przedstawione..*”
- Str. 110 „*Na rys. 4.2.15a widoczne są wąskie wydzielenia jasnej fazy która praktycznie całkowicie otaczają ziarno... Niski udział węgla w tych obszarach wskazują raczej na fazy..*”
- Str. 115 „*...na rysunku 4.2.16 wskazuję, że..*”
- Str. 174 „*W opisach rysunków zamieszczono również mechanizmy zużycie jakie...*”
- Str. 160-171 – podpisy pod rys. 4.5.6 -4.5.10. „*Współczynnik tarcia zarejestrowane..*”
- Brak znaków interpunkcyjnych, lub postawienie ich w niewłaściwym miejscu:
- Str. 74 „*Wybrana, do wytworzenia próbki badawczej, strategia skanowania dostępna w urządzeniu Renishaw AM125 – meandry*”
- Str. 164 - Rys. 4.5.3 – w tytule wykresu powinno być *twardość*, a nie „*twartość*”

5. Podsumowanie i wniosek końcowy

W opinii końcowej chciałabym stwierdzić, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Aleksandry Szatkowskiej pt. „Wpływ wybranych technologii wytwarzania stopów Co-Cr-Mo z proszków na ich strukturę i własności” wyróżnia się wysokim poziomem merytorycznym i znaczącym potencjałem aplikacyjnym. Rozprawa została napisana w sposób klarowny, a jej część doświadczalna zaplanowana i zrealizowana z dużą starannością, co świadczy o solidnym

przygotowaniu merytorycznym Doktorantki oraz jej zdolnościach do samodzielnego prowadzenia badań eksperymentalnych, analizy otrzymanych wyników i wyciągania logicznych wniosków. Doktorantka zrealizowała w pracy bardzo dużo eksperymentów, które wymagały od niej znajomości i umiejętności w stosowaniu nowoczesnych, trudnych metod badawczych wykorzystywanych w inżynierii materiałowej. Opiniowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne i wartościowe osiągnięcie, wnoszące istotny wkład w badania nad zaawansowanymi i złożonymi zagadnieniami inżynierii materiałowej, a uzyskane w niej wyniki poszerzają stan wiedzy w zakresie wpływu technologii wytwarzania biomateriałów ze stopów Co-Cr-Mo przy wykorzystaniu metod jednoosiowego prasowania w matrycy, formowania wtryskowego (MIM) oraz selektywnego topienia laserowego (SLM) na ich mikrostrukturę i właściwości mechaniczne. Zweryfikowała eksperymentalnie postawioną w pracy tezę badawczą wykazując, że zastosowanie atmosfery bogatej w azot podczas spiekania biomateriałów Co-Cr-Mo z proszków umożliwia dyfuzję azotu, tworzenie azotków wzmacniających osnowę oraz zwiększenie odporności na zużycie ścierne. Ponadto ustaliła, że niezależnie od zastosowanej technologii wytwarzania materiałów Co-Cr-Mo z proszków, zastosowanie azotu stabilizuje fazę γ , poprawiając odporność korozyjną, plastyczność, a w przypadku obecności azotków chromu także wytrzymałość mechaniczną w porównaniu do spiekania w atmosferze bezazotowej. Wyniki te uzupełniają istniejący stan wiedzy w tym zakresie i wnoszą znaczący wkład w dyscyplinę inżynieria materiałowa.

W mojej ocenie, przedłożona do recenzji rozprawa doktorska **mgr Aleksandry Szatkowskiej** pt. „Wpływ wybranych technologii wytwarzania stopów Co-Cr-Mo z proszków na ich strukturę i własności” **spełnia wymagania formalne określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce** (Dz. U. z 2022 r. poz. 574, z późniejszymi zmianami). Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o przyjęcie pracy, przeprowadzenie dalszych etapów postępowania doktorskiego oraz dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Szatkowskiej do publicznej obrony.

