

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Lewandowska  
Politechnika Warszawska  
Wydział Inżynierii Materiałowej

**Recenzja rozprawy doktorskiej**

mgr inż. Elizy Romańczuk

pt.

**Charakterystyki biofunkcjonalne bezniklowych stali implantacyjnych  
otrzymywanych metodą metalurgii proszków**

**Uwagi ogólne o tematyce rozprawy**

Poszukiwanie nowych materiałów o ulepszonych właściwościach jest domeną inżynierii materiałowej. Jeśli materiały te przeznaczone są do zastosowań w inżynierii biomedycznej, to ich rozwój wnosi wkład w rozwój innej dyscypliny, jaką jest inżynieria biomedyczna. Takie właśnie cechy interdyscyplinarności nosi recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Elizy Romańczuk. Podjęto w niej zagadnienie zaprojektowania, opracowania procesu technologicznego oraz scharakteryzowania cech biofunkcjonalnych bezniklowych stali austenitycznych.

Stale austenityczne są popularnym materiałem wykorzystywanych w wielu gałęziach przemysłu, w tym jako materiał implantacyjny. Z punktu widzenia zastosowań biomedycznych podstawową wadą stali austenitycznych w ich klasycznej formie jest wysoka zawartość niklu – pierwiastka stabilizującego strukturę austenityczną, ale jednocześnie wywołującego reakcje alergiczne. Rozwój bezniklowych stali austenitycznych jest więc ważnym kierunkiem badawczym, o dużym potencjale aplikacyjnym. Doktorantka podjęła się zaprojektowania takiego składu chemicznego stali, który zagwarantuje stabilną strukturę austenityczną i odpowiednie cechy biofunkcjonalne.

ul. Wołoska 141  
02-507 Warszawa  
tel. +48 (22) 234 87 29  
tel. +48 (22) 849 99 29  
fax: +48 (22) 234 85 14  
wim@inmat.pw.edu.pl  
inmat.pw.edu.pl

Oprócz niklu, popularnymi pierwiastkami stabilizującymi strukturę austenityczną są mangan i azot i takie dodatki stopowe zastosowano w części eksperymentalnej, ustalając zawartość chromu na 18% i testując 3 zawartości manganu 6, 12 i 18%. Dodatek azotu zapewniono poprzez atmosferę azotową podczas mechanicznej syntezy lub dodatek proszku  $Mn_4N$ .

Stale austenityczne wytwarzane są w klasycznych procesach metalurgicznych (topienie i odlewanie, a następnie przeróbka plastyczna), jednak w przypadku stali bezniklowych jest trudność w uzyskaniu odpowiedniego stężenia azotu, dlatego w recenzowanej rozprawie zdecydowano się na alternatywne podejście wykorzystujące metody metalurgii proszków. W pracy postawiono cel ogólny, jakim było otrzymanie metodą mechanicznej syntezy proszków bezniklowej stali austenitycznej, następnie ich konsolidacja i ocena mikrostruktury i wybranych właściwości oraz ich porównanie z właściwościami klastycznej stali typu 316LV oraz szereg celów szczegółowych, w tym określenie wpływu parametrów mechanicznej syntezy i warunków konsolidacji na mikrostrukturę i właściwości otrzymanych stali. Tak sformułowany cel pracy uważam za ciekawy pod względem naukowym i aktualny w kontekście obecnie prowadzonych badań w światowych ośrodkach..

### **Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy**

Część eksperymentalna pracy poprzedzona jest przeglądem literaturowym obejmującym zagadnienia istotne z punktu widzenia tematyki rozprawy. Doktorantka omawia w nim metaliczne materiały implantacyjne, skupiając się na stalach stosowanych w implantologii, metody metalurgii proszków jako alternatywne metody otrzymywania bezniklowych stali austenitycznych, w tym mechaniczną syntezę i metody konsolidacji proszków oraz charakterystyki biofunkcjonalne biomateriałów metalicznych ze szczególnym uwzględnieniem odporności na korozję w roztworach płynów fizjologicznych oraz bioaktywności i cytotoksyczności. Taki dobór zagadnień uważam za adekwatny do postawionego w pracy problemu badawczego. Bazuje on na aktualnych źródłach literaturowych, w zdecydowanej większości publikacjach z uznanych czasopism. Doktorantka udowodniła w nim swoje dobre rozeznanie w tematyce doktoratu. Przegląd literatury kończy podsumowanie, z którego jasno wynika cel pracy.

Doktorantka postawiła następującą tezę: „poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego, modyfikację metody wprowadzenia azotu oraz zastosowanie metody HIP i obróbki cieplnej możliwe jest wytworzenie bezniklowej stali austenitycznej o cechach biofunkcjonalnych lepszych w porównaniu ze stalą 316LV”. Aby udowodnić postawioną tezę, doktorantka zaproponowała obszerny program badawczy złożony z 3 zasadniczych części.

Część pierwsza poświęcona jest doborowi składu chemicznego, proszków wyjściowych oraz parametrów mechanicznej syntezy dla uzyskania w pełni austenitycznych proszków bezniklowej stali austenitycznej. Wytworzono proszki o 3 zawartościach manganu 6, 12 i 18%. Jako substraty wykorzystano proszki elementarne żelaza, chromu i manganu. Alternatywnie jako źródło manganu wykorzystano proszek Mn<sub>4</sub>N. Proces mielenia prowadzono w atmosferze azotu lub argonu do czasu uzyskania struktury austenitycznej, co weryfikowano za pomocą dyfrakcji promieniowania r<sub>g</sub>. Ustalono, że (1) dla najniższej zawartości Mn (6%) nie udało się uzyskać struktury w pełni austenitycznej; (2) dla zawartości Mn 12% strukturę austenityczną uzyskuje się tylko w przypadku mielenia w atmosferze azotu (niezależnie czy substratem jest proszek elementarny czy Mn<sub>4</sub>N); (3) dla najwyższej zawartości Mn strukturę austenityczną dla wszystkich wariantów mielenia.

W drugiej części pracy przeprowadzono obszernie badania mające na celu dobór warunków konsolidacji i obróbki cieplnej, które pozwolą zachować strukturę austenityczną w litym spieku. Jako metody konsolidacji wykorzystano prasowanie i spiekanie, prasowanie na gorąco w matrycy oraz izostatyczne prasowanie na gorąco (HIP). Uzyskano spieki o gęstości względnej od 81 do 97%, co wskazuje, że otrzymane materiały są trudno spiekalne. Dodatkowym wyzwaniem podczas spiekania jest uniknięcie przemiany fazowej austenitu w ferryt, co okazało się możliwe tylko dla dwóch wariantów próbek o zawartości Mn 12%.

Trzecia część pracy dotyczy charakterystyki wytworzonych spieków pod względem mikrostrukturalnym oraz ocena właściwości biofunkcyjnych. Do badań mikrostruktury wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową wzbogaconą o analizę składu chemicznego w mikroobszarach (EDS), a także dla wybranych próbek transmisyjną mikroskopię elektronową. Jeśli chodzi o właściwości, to w recenzowanej pracy badano właściwości mechaniczne (wykonano pomiary twardości, próby rozciągania, ściskania i zginania), odporność korozyjną (w roztworze Hanksa), a także przeprowadzono badania bioaktywności i cytotoksyczności. Taki zestaw technik badawczych użytych do scharakteryzowania wytworzonych materiałów uważam za adekwatny do rozwiązania postawionego problemu, a doktorantka wykazała się dobrą znajomością tych technik i umiejętnością interpretacji wyników badań.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam:

1. Dobór składu chemicznego, warunków mechanicznej syntezy oraz konsolidacji proszków i uzyskanie litego spieku z bezniklowej stali austenitycznej.
2. Wykazanie lepszych cech biofunkcyjnych opracowanej stali (tj. odporności korozyjnej i cytotoksyczności) w porównaniu z klasyczną stalą austenityczną 316LV.



Po lekturze pracy nasunęło mi się kilka uwag i pytań o charakterze dyskusji naukowej. Chciałabym poznać opinię doktorantki w następujących kwestiach:

1. Zastanawia mnie, z jakich powodów zdecydowano się na spiekanie stali z 6% zawartością Mn, skoro po mechanicznej syntezie nie uzyskano struktury w pełni austenicznej? Trudno spodziewać się, że przemiana w austenit nastąpi podczas spiekania.
2. Zaskakującym wynikiem (na który też zwróciła uwagę doktorantka) jest uzyskanie struktury w pełni austenicznej w spiekach dla zawartości Mn 12%, natomiast dla większej zawartości tego pierwiastka mieszaniny austenitu i ferrytu. Ciekawi mnie, czy od czasu zakończenia redagowania rozprawy nastąpił jakiś postęp w wyjaśnieniu tej obserwacji?
3. Literatura dotycząca bezniklowych stali austenicznych do zastosowań biomedycznych jest dość bogata. Doktorantka jednak nie próbuje odnieść uzyskanych w części eksperymentalnej wyników badań do danych literaturowych. Czy nowo opracowana stal wyróżnia się czymś na tle innych stali bezniklowych opisywanych w literaturze?
4. Zastanawiam się nad wiarygodnością wyników badań korozyjnych ze względu na porowatość próbek. Ile próbek badano dla jednego stanu? Czy wyniki nie będą bardziej zależę od ilości i wielkości porów w obszarze wystawionym na działanie roztworu, a nie właściwości samego materiału? Prosiłabym o komentarz w tej sprawie.
5. Doktorantka wyniki tylko wybranych badań (odporność korozyjna i badania cytotoksyczności) porównuje do klasycznej stali austenicznej 316LV i na tej podstawie wnosi o prawdziwości postawionej tezy. Pytanie, czy wystarczające jest porównanie dwóch właściwości dla uogólnionego twierdzenia o lepszych cechach biofunkcjonalnych. A jak jest z innymi właściwościami?
6. Nie znalazłam żadnych informacji odnośnie do materiału referencyjnego – klasycznej stali 316LV. W jakim był stanie, jaką metodą wytworzony? Czy też był spiekamiem?

### **Uwagi redakcyjne**

Recenzowana rozprawa ma układ typowy dla rozpraw doktorskich i obejmuje stan zagadnienia, cel i tezę pracy, materiał i metodykę badań, wyniki badań wraz z dyskusją oraz wnioski. Praca jest napisana poprawnym językiem i czyta się ją przyjemnie.

Praca jest generalnie dopracowana pod względem edycyjnym (formatowanie jest spójne, a całość przejrzysta i czytelna), na pochwałę zasługuje materiał ilustracyjny w

postaci zdjęć mikroskopowych, które są bardzo dobrej jakości, a wykresy są w większości czytelne. Jednak mnogość badanych wariantów spowodował pewną niespójność i niekonsekwencje w oznaczeniach próbek (inaczej na rysunkach, inaczej w tabelach, inaczej dla różnych badań), czasem tylko w tekście napisano, o jaki materiał chodzi, bo ani w podpisie pod rysunkiem ani opisie na rysunku nie podano składu chemicznego, np. tabela 6.9 czy Rys. 6.49. Podpis pod Rys. 6.15 jest niefortunny, bo nie przedstawia struktury fazowej proszków elementarnych. Mam też uwagę do Rys. 6.35 i 6.36, o których doktorantka pisze, że przedstawiono zależności odpowiednio 'gęstości względnej od mikrotwardości' i 'wielkości ziarna i mikrotwardości'. Przedstawione wykresy nie przedstawiają żadnej zależności, a jedynie zestawienie tych dwóch wielkości dla szeregu próbek. Zależność jest wtedy, gdy na jedna wielkość jest na osi X, a druga na osi Y.

### **Opinia końcowa**

W opinii końcowej chciałabym stwierdzić, że pomimo swoich uwag uważam recenzowaną pracę za wartościową pod względem naukowym, podejmującą współczesne problemy nurtujące różne grupy badawcze. Doktorantka przedstawiła problem badawczy, a sposób jego rozwiązania jest oryginalny. Wykazała się ponadto dobrą znajomością tematyki rozprawy, umiejętnością planowania i prowadzenia badań oraz interpretacji wyników. Opanowała także kilka metod badawczych materiałów. Z pełnym przekonaniem mogę więc stwierdzić, że rozprawa doktorska pt. „Charakterystyki biofunkcjonalne bezniklowych stali implantacyjnych otrzymywanych metodą metalurgii proszków” spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim, a mgr inż. Eliza Romańczuk zasługuje na stopień doktora nauk technicznych. Wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Warszawa, 5 października 2020

