

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Chlewickiej pt. „Badanie zależności pomiędzy stopniem krystaliczności a odpornością ko- rozyjną biodegradowalnych stopów z układu Mg-Zn-Ca modyfikowanych dodatkami stopowymi”

Opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa
Politechniki Warszawskiej

Ocena wyboru tematu rozprawy

W ostatniej dekadzie w literaturze światowej widoczny jest intensywny wzrost zainteresowania biodegradowalnymi stopami magnezu z układu Mg-Zn-Ca. W medycynie mogą one znaleźć zastosowanie np. jako czasowe implanty ortopedyczne lub stenty. Zbudowane są z pierwiastków, które są jednocześnie podstawowymi minerałami niezbędnymi do funkcjonowania ludzkiego organizmu, dzięki czemu podczas ich rozkładu mogą stymulować i wspomagać wzrost tkanki kostnej. Jednym z kluczowych problemów występujących przy projektowaniu tej grupy materiałów jest kontrola kinetyki przebiegającego procesu korozji w organizmie oraz utrzymanie wysokich właściwości mechanicznych z upływem czasu. Zastosowanie technologii szybkiej krystalizacji pozwala na sterowanie tymi czynnikami, wpływając na cechy mikrostruktury stopu użytego na implant, która może być krystaliczna, amorficzna lub mieszana (krystaliczno-amorficzna). Wiadomym jest, iż właściwości materiałów amorficznych znacząco różnią się od odpowiedników o strukturze krystalicznej lub krystaliczno-amorficznej. W związku z tym poznanie zależności pomiędzy rodzajem struktury wykształconej w biozgodnych stopach Mg-Zn-Ca oraz Mg-Zn-Ca-X (Mn, Ag), a ich właściwościami mechanicznymi i zachowaniem korozyjnym stanowią ważny element rozwoju nowoczesnych materiałów przewidzianych na implanty. Przedstawiona do recenzji praca wpisuje się więc w nurt obecnie prowadzonych badań nad udoskonaleniem biodegradowalnych stopów magnezu. W tym kontekście zainteresowanie tą tematyką badawczą wydaje się być jak najbardziej uzasadnione, trafne i wpisuje się w dyscyplinę inżynieria materiałowa.

Omówienie części teoretycznej

Rozprawa liczy 158 stron tekstu wraz z 70 rysunkami oraz 37 tabelami. Praca posiada dwuczęściowy układ obejmujący część literaturową oraz badania własne. Podzielona została na 9 głównych rozdziałów. Układ pracy jest poprawny, czytelny i nie budzi zastrzeżeń, a język prawidłowy. Część literaturowa (stanowiąca ponad 43 stron) zawiera istotne z punktu widzenia podjętej tematyki zagadnienia. Opracowania została w oparciu o 220 dobrze dobranych pozycji, których zamieszczenie było całkowicie uzasadnione. Spis ten uwzględnia także 2 prace, w których głównym autorem jest Doktorantka. W zdecydowanej większości rysunki i tabele przedstawione zostały czytelnie wraz z poprawnym opisem i cytowaniem w treści rozprawy.

Tematem pracy było określenie wpływu struktury amorficznej, krystaliczno-amorficznej i krystalicznej na właściwości mechaniczne i korozyjne stopów magnezu z układu Mg-Zn-Ca oraz Mg-Zn-Ca-X (Mn, Ag). W rozdziale „Geneza i cel pracy”, Autorka zapoznaje Czytelnika z tematyką rozprawy, tworząc pewnego rodzaju przewodnik po jej treści. Dogłębna analiza, poparta bogato doniesieniami literaturowymi, prowadzi Doktorantkę do stwierdzenia, że ograniczeniem w stosowalności stopów biodegradowalnych na osnowie magnezu jest zbyt szybka korozja oraz pogarszające się własności mechaniczne z upływem czasu. Autorka bardzo starannie przeprowadziła analizę stosowanych na implanty stopów na osnowie magnezu (Tab. 1) w kolejności chronologicznej. Dlaczego jednak prezentacja osiągnięć z tego zakresu została zakończona na roku 1981 ?

W kolejnym rozdziale nr 2 pt. „Stan Zagadnienia”, podrozdział 2.1 „Biodegradowalne stopy magnezu”, Autorka przeprowadza klasyfikacje biozgodnych stopów magnezu dla układów podwójnych i potrójnych opisując znaczenie pierwiastka stopowego w aspekcie wpływu na korozję, biozgodność oraz własności mechaniczne. Zawarto bardzo dokładny opis stosowanych materiałów, jednak w dalszej części autorka nie dyskutuje tego zagadnienia. W ostatniej części podrozdziału, opisywany jest aktualny stan wiedzy dotyczący stopów Mg-Zn-Ca w zależności od technologii wytwarzania oraz rodzaju mikrostruktury; drobnokrystaliczna, amorficzna. Brak jest jednak analizy znaczenia poszczególnych faz, które mogą się tworzyć w stopie po przejściu w stan krystaliczny oraz ich wpływu na właściwości stopu.

Podrozdział 2.2 zawiera obszerne informacje o zachowaniu korozyjnym stopów magnezu. Autorka przedstawia mechanizmy korozji jakie zachodzą w stopach Mg, omawia ich rodzaje oraz wpływ dodatków stopowych. Przeprowadzony szczegółowo przegląd aktualnego stanu wiedzy został wykonany na bardzo wysokim poziomie i jest to cenne źródło uporządkowanych informacji wraz z odniesieniami do źródeł literaturowych. Posłużył on jednocześnie Doktorantce do zaprojektowania składów i wykonania badań wstępnych. Dowodzi to rozległej wiedzy Doktorantki z zakresu stopów magnezu. Na tym tle można ocenić, czy wyniki uzyskane w rozprawie wnoszą istotny wkład do obecnego stanu wiedzy nt. stopów Mg-Zn-Ca-X (Mn, Ag). Pomimo wskazanych drobnych niedopatrzeń, część poświęconą przeglądowi literatury oceniam bardzo dobrze.

Na podstawie studiów literaturowych Doktorantka sformułowała tezę pracy, cel główny jak i cele szczegółowe. Zostały one przedstawione poprawnie i czytelnie.

Omówienie części eksperymentalnej

Część badawczą przygotowano w sposób właściwy dobierając odpowiedni plan eksperymentu oraz metody badawcze m. in. mikroskopię świetlną, skaningową mikroskopię elektronową, rentgenowską analizę fazową, skaningową kalorymetrię różnicową, badania odporności na korozję oraz pomiary wytrzymałości na ściskanie i mikrotwardość.

Pewien niedosyt w badaniu tego typu struktury materiałów wzbudza brak zastosowania transmisyjnej mikroskopii elektronowej, która w jednoznaczny sposób pozwoliłaby określić amorficzność stopów oraz wielkość kryształitów podczas wygrzewania.

Część eksperymentalna pracy rozpoczyna się od „Badań Wstępnych”. Na uwagę zasługuje selekcja wyboru stopów do dalszej analizy, w której Doktorantka przeprowadziła szereg czasochłonnych eksperymentów odlewania dziesięciu stopów z układu Mg-Zn-Ca z dodatkiem pierwiastków takich jak Ag, Cu, Fe, Mn, Sn, Si wykorzystując zaawansowaną technologię szybkiej krystalizacji. Prace te były wykonane w celu określenia, w których materiałach możliwe jest uzyskanie struktury amorficznej. Ostatecznie, wyselekcjonowano trzy stopy (i) $Mg_{67}Zn_{29}Ca_4$, (ii) $Mg_{66}Zn_{29}Ca_4Ag_1$, (iii) $Mg_{66}Zn_{29}Ca_4Mn_1$, które cechują się biozgodnym składem chemicznym oraz strukturą amorficzną. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w przypadku przedstawionego zagadnienia kluczowym elementem powodzenia prowadzonych prac badawczych było opracowanie trudnej technologii wytwarzania materiału oraz pokonanie wiele problemów z tym związanych. W pracy brakuje jednak informacji w jaki sposób zostały przygotowane wlewki do odlewania technologią szybkiej krystalizacji? Jaka była czystość użytych pierwiastków?

W rozdziale „Badane Materiały” doktorantka dokładnie opisuje sposób wytworzenia próbek do badań, jednak umieszczenie tego paragrafu przed metodologią, wprowadza pewne nieścisłości. W jaki sposób bowiem próbki z wcześniejszego rozdziału zostały przygotowane? W ocenie recenzenta „Metodologia badawcza” powinna być umieszczona zaraz po rozdziale „Cel i teza pracy”. Dodatkowo doktorantka nie pisze dokładnie, jak zostały wytworzone próbki w badaniach wstępnych. Recenzent przypuszcza, iż były one otrzymane tymi samymi technikami, jak te wybrane do badań.

Domyślnie autorka posługuje się działem wagowym przedstawiając składy chemiczne stopów, jednak nie zostało to nigdzie jednoznacznie napisane w tekście pracy.

Na rysunku 26 zamieszczono krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury uzyskane z różnicowego kalorymetru skaningowego. Następnie na podstawie otrzymanych przebiegów wyznaczono charakterystyczne temperatury przemian fazowych do procesu obróbki cieplnej. Na podkreślenie zasługuje szeroki zakres zastosowanych zabiegów cieplnych na stopach badanych w pracy, co bez wątpienia poszerza wiedzę na ich temat ich struktury i zachowania korozyjnego.

Należy wskazać jednak metodologię w jaki sposób Doktorantka wyznaczała charakterystyczne temperatury (np. metoda onset lub punkt oderwania krzywej od linii bazowej).

Na dyfraktogramach rentgenowskich rysunki 29, 30, na których przedstawiono wyniki dla stopów $Mg_{66}Zn_{29}Ca_4Ag_1$ oraz $Mg_{66}Zn_{29}Ca_4Mn_1$ bezpośrednio po odlaniu Doktorantka pisze, iż występuje struktura w pełni amorficzna. Jak zatem wytłumaczyć w refleksie głównym w zakresie 32 do 41 2-theta, obecność dodatkowych pików o niskiej intensywności pochodzących prawdopodobnie od faz krystalicznych. Ponadto, na krzywych DSC, wartość entalpi przemiany jest najniższa dla stopu $Mg_{67}Zn_{29}Ca_4$ (w porównaniu do pozostałych stopów), a to właśnie dla tego stopu refleks fazy amorficznej jest najbardziej wyraźny (rys. 28). Czy nie powinno być przypadkiem odwrotnie ?

Interesującą zależnością jest, iż udział fazy amorficznej zmienia się identycznie dla wszystkich składów. Czy Autorka próbowała wytłumaczyć różny skład fazowy stopów po wygrzewaniu – czy dodatek 1% Ag lub Mn może zmienić sekwencję wydzielania faz w układach Mg-Zn i Mg-Zn-Ca ?

Wydaje się, że badania SEM są niewystarczające. Zamieszczono tylko mikrostruktury przy powiększeniu 2000x – warto analizować materiał przy większych powiększeniach, ponieważ w początkowych etapach krystalizacji tworzą się drobne krystality.

Za bardzo cenne, uważa Recenzent, przeprowadzenie badań właściwości korozyjnych uzyskanych materiałów (Rozdział 7.2). Mam jednak kilka uwag do opisu wyników badań. Brak jest dokładniejszej analizy tego, co dzieje się na powierzchni w wyniku oddziaływania środowiska na badane stopy. Na przykład stwierdzenie (jedynie na podstawie badań elektrochemicznych), że na powierzchni powstała warstwa pasywna nie jest niewłaściwa, ale z pewnością wartość pracy znacznie by wzrosła, gdyby autorka wzbogaciła ją o analizę (choćby SEM/EDS). Również zdjęcia mikroskopowe (np. optyczne) powierzchni próbek po testach korozyjnych mogłyby nieco więcej wyjaśnić lub uzupełnić przeprowadzone pomiary elektrochemiczne. Generalnie autorka opiera się w przeważającej części na wynikach badań elektrochemicznych, natomiast nie przedstawia mechanizmu procesów korozyjnych (badania korozyjne wymagają także obserwacji zmian na powierzchni badanego materiału).

Wyniki pomiarów EIS przedstawiono w postaci widm Nyquista oraz Bodego. W tym drugim przypadku brakuje widm przedstawiających zmiany kąta fazowego (zamieszczono tylko przebieg zmian modułu impedancji) – co wg. mnie jest błędne. Ponadto, podczas symulacji elektrycznego obwodu zastępczego należałoby podać tzw. błąd dopasowania (χ^2) wskazujący na ile dany obwód zastępczy może odzwierciedlać procesy elektryczne zachodzące na granicy faz (elektroda badana / elektrolit). W pracy tego nie zauważyłem. Wartość parametru rzędu $10^{-3} - 10^{-4}$ świadczy o dobrym dopasowaniu.

Przykładowe błędy w tekście:

Str. 71 (wersja pdf), wg. mnie drobne błędy w sformułowaniach dot. korozji, wynikające prawdopodobnie bezpośredniego tłumaczenia z j. angielskiego, np.:

„uformowane” produkty korozji – w mojej ocenie bardziej pasuje sformułowanie tworzenie (utworzenie się) produktów korozji na powierzchni,

„pomiar potencjału otwartego” – pomiar potencjału korozyjnego w układzie otwartym (z ang. OCP – Open Circuit Potential) lub po prostu pomiar potencjału korozyjnego (w warunkach bezprądowych),

„elektrochemiczna impedancja spektroskopowa” – raczej elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Str. 72 (wersja pdf).

Amplituda 0,01 (czego ? – powinno być np. sygnału wzbudzającego albo podobnie, plus nie ma jednostki – powinno być w [V])

Str. 81 (wersja pdf).

Cytuję: „Zmiana EOCP dla Mg₆₇Zn₂₉Ca₄, o różnym stopniu krystaliczności struktury przedstawiona jest na rysunku 34a. W przypadku tego materiału, wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności próbek następuje przesunięcie wartości EOCP w stronę wyższych wartości. Najwyższą wartość EOCP = -1,14 V odnotowano dla próbki o strukturze w 60% amorficznej. Wartość EOCP na poziomie -1,15 V zarejestrowano dla próbki całkowicie amorficznej oraz zawierającej 45% fazy amorficznej. Dla próbki o 70% udziale fazy krystalicznej w strukturze wartość EOCP przesunęła się w stronę niższych wartości i wynosiła EOCP = -1,28V. Najniższą wartość EOCP = -1,37 V odnotowano dla próbki o strukturze w pełni krystalicznej.” – Nie rozumiem – na początku napisano, że wartość potencjału wzrasta wraz ze stopniem krystaliczności, a wyniki wskazują odwrotnie... (dobrze by było ujednolicić, skoro przedstawiamy 45%, 60% fazy amorficznej, to dalej 30% fazy amorf., a nie nagle 70% fazy krystalicznej... Wydaje mi się, że jest błąd w tekście – powinno być „wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności próbek następuje przesunięcie wartości EOCP w stronę niższych wartości”.

Str. 115-117, rys. 58-60.

- opis pod rysunkami, „wygrzewanego a) 0 st. C”, sugeruje aby zastąpić innym określeniem.

Tab. 27, podpis tabeli nie pasuje do nazw próbek zawartych w tabeli

Tab. 25, podpis tabeli nie pasuje do nazw próbek zawartych w tabeli.

Bardzo starannie przeprowadzono pomiary właściwości mechaniczne badanych próbek, co stanowi istotny wkład w widzę na temat tego typu materiałów. Recenzent przypuszcza, iż próba pomiaru wytrzymałości na rozciąganie była nie wykonywalna z uwagi na rozmiar próbek oraz ich jednorodność ?

W rozdziale 8 zatytułowanym „Omówienie wyników badań”, Doktorantka starannie analizuje i dyskutuje otrzymane rezultaty z przeprowadzonych badań oraz uzasadnia naukowo swoje spostrzeżenia porównując je z dostępną literaturą. Można w ten sposób ocenić, iż uży-

skane w rozprawie wyniki wnoszą istotny wkład do obecnego stanu wiedzy z zakresu stopów Mg-Zn-Ca-X (Mn, Ag).

Do tego rozdziału recenzent ma uwagę, Autorka w pierwszym akapicie, na str. 151, pisze „Warto również podkreślić, że po przekroczeniu każdej temperatury charakterystycznej dla danego stopu, pojawiały się nowe fazy krystaliczne, a także zwiększał się ich udział o czym świadczyły węższe linie dyfrakcyjne widoczne na dyfraktogramach”. W ocenie recenzenta zmiana szerokości pików dyfrakcyjnych na dyfraktogramie rentgenowskim sugeruje również zmianę wielkości krystalitów lub ziaren. Proszę o wyjaśnienie.

Wniosek końcowy

Rozprawa Doktorska mgr inż. Moniki Chlewickiej przedstawia oryginalne i bardzo dojrzałe opracowanie zagadnienia mającego znaczenie naukowe i mogące mieć znaczenie użytkowe. Potwierdza opanowanie umiejętności w posługiwaniu się technikami badawczymi oraz interpretowania osiągniętych wyników. Dowodzi zatem, że Doktorantka dysponuje niezbędną wiedzą dającą legitymację do samodzielnego prowadzenia badań. **Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Chlewickiej spełnia z nawiązką wszystkie wymagania przewidziane** Ustawą o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej **o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

Łukasz Rogal

