



Politechnika Łódzka

Inżynierii Materiałowej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Kaczmarek

Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

Inżynierii Materiałowej



Łódź, 19.05.2021r.

RECENZJA

Rozprawy Doktorskiej

Pani mgr inż. Moniki Chlewickiej

pt. *„Badanie zależności pomiędzy stopniem krystaliczności a odpornością biodegradowalnych stopów z układu Mg-Zn-Ca modyfikowanych dodatkami stopowymi”*

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Jarosław Mizera

Promotor pomocniczy:

Dr inż. Grzegorz Cieślak

1. Ocena aktualności podjętego problemu naukowego

Rozwój w obszarze szeroko rozumianego pojęcia „niezawodności implantów” wymaga ciągłego postępu technologicznego dotyczącego poprawy właściwości materiałowych, nie tylko z punktu widzenia modyfikacji ich składu, ale także obróbkę cieplnych i/lub powierzchniowych. Recenzowany doktorat dotyczy bardzo aktualnego tematu związanego z perspektywnym zastosowaniem materiałów inżynierskich w aplikacjach biomedycznych, stanowiących stopy magnezu z układu Mg-Zn-Ca.

Zgodnie opublikowanymi przez zespół *Jia-Li Wang* danymi *„Biodegradable Magnesium-Based Implants in Orthopedics—A General Review and Perspectives” Adv. Sci.*



2020, 7, 1902443 obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania stopami magnezu z punktu widzenia ich zastosowania w implantologii. Wynika to z ich relatywnie wysokiej biogodności oraz odporności na kruche pękanie. Ponadto stopy te charakteryzują się także zbliżonymi parametrami fizykochemicznymi do naturalnej kości, co przy równoczesnej ich biodegradowalności stawia je w czołówce nowoczesnych materiałów przeznaczonych do aplikacji w medycynie.

Jednakże stopy te podlegają szybkim procesom korozyjnym szczególnie w środowisku płynów ustrojowych, co w przypadku implantologii nastroczać może wiele problemów z kontrolowaniem tego zjawiska. Brak kontroli zjawisk korozyjnych, a także równomierności ich zachodzenia w masie czy na powierzchni materiału utrudnia przewidywanie właściwości mechanicznych implantu ze względu na dynamiczną i niekontrolowaną zmianę przekrojów. W literaturze przedmiotu jest wiele doniesień podkreślających ważność kontroli procesów korozyjnych stopów magnezu głównie za sprawą modyfikacji ich składu chemicznego czego przykładem są badania zespołu: *Jingan Li, Biomaterials Synthesis and Characterization, Investigation of Mg-xLi-Zn alloys for potential application of biodegradable bone implant materials, Journal of Materials Science: Materials in Medicine volume 32, 43 (2021)*. Z drugiej strony modyfikacja samej struktury (amorfizacja) stanowić może także obiecujący nurt badawczy, szczególnie ze względu na to, że zanikowi ulegają granice ziarn, które praktycznie nie występują w układach amorficznych. Przykładem są badania *S. Lesz, B. Hrapkowicz, M. Karolus, K. Gołombek, Characteristics of the Mg-Zn-Ca-Gd Alloy after Mechanical Alloying, Materials 2021, 14, 226*. Fakt ten znacząco podwyższa odporność na korozję ze względu na eliminację obszarów zdefektowanych o lokalnie wyższej energii inicjującej reakcje chemiczne.

W tym kontekście na tle potrzeb rynku Doktorantka podjęła się ambitnego celu usystematyzowania wpływu stopnia krystaliczności na właściwości korozyjne oraz mechaniczne biodegradowalnych stopów magnezu. W tym zakresie powiązała ich strukturę z odpornością korozyjną w warunkach fizjologicznych przy zachowaniu określonych właściwości mechanicznych.



Podjęta tematyka pracy doktorskiej stanowi przedmiot wzrastającej ilości publikacji naukowych, co świadczy o istotności analizowanych zjawisk w kontekście zastosowania wybranych stopów w aplikacjach medycznych. Oceniana praca posiada również walory oryginalności systematyzujące m.in. wpływ zmiennego udziału fazy krystalicznej wybranych stopów magnezu na podatność korozyjną w środowisku fizjologicznym.

2. Hipoteza i zakres pracy

Cel recenzowanej rozprawy doktorskiej określono w sposób jasny i logiczny. Pewien niedosyt natomiast pozostawia brak wyraźnego, krytycznego podsumowania literatury, w oparciu o który zdefiniowano cel, tezę oraz zakres pracy.

Hipoteza badawcza sformułowana jako: *„Zmiana składu chemicznego oraz zmiana stopnia krystaliczności stopów z układu Mg-Zn-Ca umożliwi kontrolę szybkości ich korozji w warunkach fizjologicznych oraz zmianę ich właściwości mechanicznych”* jest poprawna chociaż w pracy nie ma wyraźnego akcentu dotyczącego wpływu zmiany składu badanych stopów o czym zresztą Doktorantka napisała w podsumowaniu. Niemniej jednak stanowić to może przyczynek do dalszych rozbudowanych prac naukowych.

W oparciu o wstępnie przeprowadzone badania wybrano trzy stopy na bazie magnezu, w przypadku których określono zakres temperatur ich kontrolowanej krystalizacji. W tej części zabrakło wyraźnego opisu zasadności wybranego zakresu składu chemicznego badanych stopów.

Badania wytworzonych układów $Mg_{67}Zn_{29}Ca_4$, $Mg_{67}Zn_{29}Ca_4Ag_1$ i $Mg_{67}Zn_{29}Ca_4Mn_1$ o zmiennej zawartości fazy krystalicznej przeprowadzono w sposób poprawny. W pierwszej kolejności przy wykorzystaniu dyfrakcji rentgenowskiej określono procentowy udział fazy krystalicznej wraz z towarzyszącymi jej rodzajami faz np. $Ca_2Mg_6Zn_3$, $MgZn$, $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} oraz Ca_5Zn_3 dla stopu $Mg_{67}Zn_{29}Ca_4$. Wyniki tych analiz powiązano z badaniami odporności korozyjnej na podstawie porównania ubytku masy oraz w oparciu o badania elektrochemiczne (w roztworze symulującym płyn ustrojowy SBF). Następnie przeprowadzono analizę stanu powierzchni po procesach korozyjnych również przy



wykorzystaniu mikroskopii SEM. W ostatniej części pracy badania uzupełniono o analizy właściwości mechanicznych w próbie jednoosiowego ściskania, a także określono twardości wytworzonych układów o zmiennej zawartości fazy krystalicznej. W tej części zabrakło wykresów porównawczych badanych stopów udziału fazy krystalicznej w funkcji temperatury wygrzewania.

Na wyróżnienie zasługuje natomiast szeroko charakteryzowany wpływ udziału fazy amorficznej na właściwości korozyjne z jednoznacznym powiązaniem zjawisk z morfologią wytworzonych stopów. Realizacja niniejszej części pracy nie była łatwa szczególnie w kontekście uzyskania zadanych wartości udziału fazy amorficznej do krystalicznej dla trzech stopów magnezu. Ta część wyraźnie podnosi walory poznawcze pracy.

Podsumowując tę część recenzowana rozprawa stanowi kompletne dzieło zawierające szczegółową analizę stanu literatury w większości opartą o publikacje po roku 2000, poprawnie zdefiniowane wnioski z uwypukleniem osiągnięć Autorki w Dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

3. Ocena poziomu naukowego i osiągnięć rozprawy.

Bardzo wysoko oceniam poziom naukowy przedłożonej Rozprawy jednocześnie do najważniejszych osiągnięć Autorki recenzowanej pracy zaliczam:

- Określenie rodzaju struktury materiału i jej wpływu na odporność korozyjną w środowisku symulowanego płynu ustrojowego SBF. W tym przypadku najlepsze właściwości wykazywały materiały o strukturze w pełni amorficznej oraz o strukturze mieszanej (60% fazy amorficznej i 45% fazy amorficznej). Najmniej odporne na korozję były materiały o strukturze w 70% krystalicznej oraz w pełni krystaliczne.
- Określenie zależności właściwości mechanicznych od wytworzonej struktury, w przypadku której spośród badanych materiałów najwyższą wytrzymałością na ściskanie oraz najwyższą granicą sprężystości cechują się materiały o strukturze w pełni amorficznej.
- Powiązanie właściwości wytworzonych i obrobionych cieplnie stopów,



w przypadku których biorąc pod uwagę zarówno odporność korozyjną, jak i właściwości mechaniczne, najlepszymi kandydatami do zastosowań biomedycznych są materiały o strukturze mieszanej, składającej się w 60% z fazy amorficznej oraz składające się w 45% z fazy amorficznej. Wynika to z faktu osiągnięcia balansu pomiędzy relatywnie dobrą odpornością korozyjną jak i charakteryzującą się akceptowalnym poziomem właściwości mechanicznych.

Praca przygotowana została na wysokim poziomie edycyjnym. W tekście występują jedynie drobne błędy, które nie obniżają wartości pracy. Przykładowo:

1. Rysunek 5 pomiary wydzielania wodoru zestawiono jako linie proste pomiędzy punktami badań. W tym przypadku należałoby np. pokazać trendy (tak zaprezentowano dane dotyczące objętości faz międzymetalicznych w funkcji % wag. Rys. 17) ponieważ wartości te nie zmieniają się w sposób skokowy, co może sugerować niniejszy wykres. Podobna uwaga do wykresu zamieszczonego na Rys. 18.
2. W celu pracy (str. 53) błędnie podano składy badanych stopów $Mg_{67}Zn_{29}Ca_4Ag_1$ i $Mg_{67}Zn_{29}Ca_4Mn_1$. Nie zgadzają się sumaryczne wartości pierwiastków. Wartości te są odmienne od tych podanych w Tabeli 6 (str. 58).
3. Tabela 8 pomyłono numeracje rysunków, na które powołuje się Autorka zestawiając badane stopy magnezu.
4. Na Rys. 28, 29 i 30 brak stosownych oznaczeń dyfraktogramów, na które Autorka powołuje się w treści pracy.

W części opisu merytorycznego zgromadzono szereg cennych wyników badań szczególnie związanych z analizami korozyjnymi wytworzonych i zmodyfikowanych stopów magnezu. Jednakże Doktorantka dla wybranych stopów badała 5 różnych udziałów fazy krystalicznej do fazy amorficznej tj.: 100%, 70%, 55%, 40% i 0%. Natomiast wyniki badań korozyjnych w większości przypadków interpretuje „ostro” podając to tak jakby w tych



punktach funkcja osiągała minimum lub maksimum analizowanej wartości. W tym przypadku raczej nie można w ten sposób interpretować wyników ponieważ lokalnie nie przeprowadzono analiz zmian badanych właściwości dla np. 70% krystaliczności $\pm 10\%$, co nie zmienia faktu, że prawidłowo określono obszary właściwości badanych stopów magnezu.

Ponadto w treści Doktoratu pojawiło się kilka niejasności, na które warto zwrócić uwagę w celu ich doprecyzowania lub wskazania dalszych prac koniecznych do przeprowadzenia w celu wyjaśnienia zaobserwowanych zjawisk:

1. Czy wyboru stopów z zadanymi dodatkami stopowymi dokonano w oparciu o własne badania toksyczności czy na podstawie doniesień literaturowych? (str. 57).
2. Tabela 6 – czy są to składy chemiczne wynikające z receptury czy stanowią rzeczywiste wartości pierwiastków?
3. Czy były badane obszary na granicy kryształ/faza amorficzna pod kątem składu chemicznego. Czy obserwuje się w tym przypadku efekt dyfuzji pierwiastków stopowych do tej strefy?
4. Czy badano naprężenia w tak wytworzonych materiałach?
5. Ciekawym aspektem pracy są analizy przeprowadzone dla układów mieszanych tj. krystaliczno-amorficznych. Czy w związku z tym istnieje możliwość zmiany właściwości mechanicznych poprzez zmianę jedynie dyspersji jednej fazy w drugiej? Przy założeniu stałego ich udziału.
6. O jakich konkretnych wyrobach mówi Pani w kontekście zastosowania stopów magnezu w „przemysle medycznym” (str. 130). Jakie inne badania mechaniczne należałoby przeprowadzić w celu określenia wpływu stopnia ich krystaliczności w docelowym polu naprężeń?



Politechnika Łódzka

Inżynierii Materiałowej



Podsumowując, przedłożoną do recenzji Rozprawę Doktorską Pani mgr inż. Moniki Chlewickiej pt. „*Badanie zależności pomiędzy stopniem krystaliczności a odpornością biodegradowalnych stopów z układu Mg-Zn-Ca modyfikowanych dodatkami stopowymi*” oceniam bardzo wysoko zarówno od strony warsztatu badawczego jak i od strony zdefiniowanych i opisanych mechanizmów podwyższania odporności korozyjnej stopów z układu Mg-Zn-Ca. Jednocześnie wskazuję wysoką użyteczność otrzymanych wyników stanowiących przyczynek do dalszych badań, które w perspektywie zaowocować mogą nowym asortymentem w branży medycznej.

W związku z powyższym stwierdzam, że niniejsza dysertacja spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce i jednocześnie wpisuje się w Dyscyplinę inżynieria Materiałowa. Równocześnie wnioskuję o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.

Julian Waczmarski