

dr hab. Magdalena Popczyk, prof. UŚ
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. 75-go Pułku Piechoty 1A
41-500 Chorzów

Chorzów, 05.09.2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Adriana Gabrysia

pt. „*Spiekane biomateriały na bazie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych*”

Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo z dnia 21 czerwca 2022 r. (RDJMa.RMT.512.9.2022) Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej, Pani prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej.

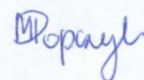
Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa Pana mgr. inż. Adriana Gabrysia pt. „*Spiekane biomateriały na bazie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych*”, która została wykonana w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Sabiny Lesz, prof. PŚ.

Charakterystyka ogólna rozprawy doktorskiej

Temat rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Adriana Gabrysia mieści się w nurcie poszukiwań materiałów metalowych do zastosowań medycznych i dotyczy zagadnień związanych z otrzymywaniem i charakterystyką biomateriałów na bazie magnezu z dodatkiem złota lub srebra. Materiały otrzymano metodą mechanicznej syntezy, a następnie metodą iskrowego spiekania

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów
tel. 76 34 51 20, e-mail: iim.wnst@us.edu.pl






plazmowego otrzymanych proszków. Badania te stanowią rozszerzenie wiedzy w zakresie nowych materiałów o szczególnych właściwościach, jakich nie uzyskują materiały otrzymywane tradycyjnymi metodami metalurgicznymi. Działania te zmierzają do modyfikacji materiałów, w celu ich ulepszenia i stanowią aktualny przedmiot prac badawczych z zakresu inżynierii materiałowej. Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Adriana Gabrysia spełnia kryteria nowoczesności oraz naukowej aktualności tematycznej i wskazuje na dobrą znajomość merytoryczną problemu. Zastosowane przez Autora w pracy metody badawcze są aktualne we współczesnych badaniach inżynierii materiałowej.

Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa liczy 155 stron druku ilustrowanego mikroskopowymi obrazami morfologii powierzchni materiałów oraz wykresami odpowiednich zależności wybranych parametrów struktury materiałów i ich właściwości. Tabele są logicznie i jasno obrazują prezentowane zależności parametrów struktury i właściwości materiałów.

Edycja rozprawy jest typowa dla klasycznego układu rozpraw doktorskich i zawiera elementy wymagane w tego rodzaju opracowaniach. Zaczyna się krótkim *Wprowadzeniem* (rozdział 1, str. 1). Kolejny rozdział - *Przegląd piśmiennictwa* (rozdział 2, str. 2-43) jest z zakresu problemu otrzymywania i badań stopów magnezu pod kątem zastosowań ich jako implanty medyczne, co jest w pełnej zgodności z tematem pracy. Autor scharakteryzował ogólnie *Biomateriały, Magnez i jego wpływ na funkcjonowanie organizmu, Stopy magnezu w aplikacjach medycznych, Dodatki w stopach magnezu (Zn, Ca, Au, Ag), Mechaniczną syntezę, Iskrowe spiekanie plazmowe (SPS) oraz Korozję elektrochemiczną*.

W oparciu o dokonany przegląd literatury, rozprawa zawiera jasno sformułowaną *tezę, cel i zakres pracy* (rozdział 3, str. 44-45) - „*Odpowiedni dobór składu chemicznego stopu na osnowie magnezu przez dodanie metali szlachetnych NM, gdzie NM to Au, Ag; $x = 1, 2$ % at. oraz wykorzystanie techniki mechanicznej syntezy (MA) a następnie spiekania metodą SPS pozwala uzyskać wymagane właściwości mechaniczne (wytrzymałość, mikrotwardość) i lepszą odporność korozyjną wytworzonych stopów aniżeli czystego magnezu oraz stopów Mg-Ca wytwarzanych w procesie odlewania oraz obróbki plastycznej*”.

M. Popczyk





Kluczowym czynnikiem wpływającym na uzyskanie wytrzymałości zapewniającej odpowiednią nośność oraz kontrolowaną korozję jest dobór odpowiedniego czasu mielenia w procesie mechanicznej syntezy oraz parametrów spiekania (str. 45).

Autor stwierdza, że celem rozprawy doktorskiej jest „*wytworzenie oraz scharakteryzowanie struktury i własności fizyko-chemicznych i mechanicznych spiekanych biomateriałów na bazie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych (NM) o składzie chemicznym $Mg_{66-x}Zn_{30}Ca_4NM_x$ (gdzie NM – metal szlachetny: Au, Ag; $x = 1, 2$ w % at.)*” (str. 44).

Do zrealizowania celu naukowego Autor określa następujący zakres pracy:

- Wytworzenie stopów z układu $Mg_{66-x}Zn_{30}Ca_4NM_x$ (NM oznacza metal szlachetny: złoto, srebro; $x = 1, 2$ w % at.) za pomocą mechanicznej syntezy (MA):
 - Analizę strukturalną stopów Mg-Zn-Ca-Ag (dyfrakcję rentgenowską z analizą Rietvelda oraz mikroskopię skaningową wraz z analizą EDS).
 - Badania własności fizyko-chemicznych stopów (gęstość oraz wielkość cząstek).
 - Badania własności mechanicznych cząstek (mikrotwardość).
- Wykonanie spieków badanych stopów metodą SPS:
 - Analizę strukturalną wybranych spieków Mg-Zn-Ca-Au (dyfrakcję rentgenowską z analizą Rietvelda, mikroskopię skaningową wraz z analizą EDS).
 - Badania własności fizyko-chemicznych wybranych spieków Mg-Zn-Ca-Au (gęstość oraz porowatość).
 - Badania własności mechanicznych spieków (mikrotwardość oraz wytrzymałość na ściskanie).
 - Badania odporności na korozję (odporność na korozję wżerową oraz badania impedancyjne) (str. 44-45).

W dalszej części rozprawa zawiera opis wytworzenia materiału badań, opis stosowanej metodyki badawczej (rozdziały 4, 5, str. 46-54). Praca zawiera również rozdział poświęcony charakterystyce porównawczej wybranych parametrów struktury i własności wytworzonych próbek (rozdział 6, str. 55-115). W oparciu o rozdział 6, Autor opracował rozdział 7 – podsumowujący (str. 116-129) wraz z czterema wnioskami końcowymi, świadczącymi o możliwości wytwarzania wybraną technologią stopów na bazie magnezu z perspektywą zastosowania ich w medycynie.



W bibliografii (str. 130-142) znajduje się 156 pozycji, w tym są 3 pozycje Doktoranta (jedno zgłoszenie patentowe i dwa komunikaty konferencyjne), co świadczy o dotychczasowej aktywności naukowej Autora.

Praca doktorska kończy się streszczeniami w języku polskim i angielskim (str. 143), podziękowaniami (str. 144), spisem rysunków (str. 145-148), spisem tablic (str. 149-150) oraz spisem wzorów (str. 151).

Ocena rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Adriana Gabrysia imponuje liczbą zastosowanych metod badawczych. Doktorant wykazał się umiejętnością postawienia problemu badawczego, dojrzałością eksperymentalną i znajomością metodyki badań.

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na następujące pytania i uwagi:

1. Opis zawarty w podrozdziale 5.1. („Dyfrakcja rentgenowska (XRD) i analiza Rietvelda”, str. 49) dokładnie nie informuje, jakie parametry charakterystyki materiału były badane.

Ponadto w miejscu tym Autor pisze, że pomiary dyfrakcji rentgenowskiej były wykonane w zakresie kątów od 10 do 150 2θ . Z przedstawionych dyfraktogramów w rozdziale 6 wynika, że pomiary te były wykonane w zakresie kątów od 10 do 100 2θ .

2. W rozprawie nie znalazłam informacji, w jaki sposób przygotowano próbki do badań odporności korozyjnej oraz jaka była powierzchnia badanej próbki?

3. Dlaczego badania potencjodynamiczne i impedancyjne prowadzono na dwóch różnych urządzeniach (PGP201 firmy Radiometer i AutoLab PGSTAT 302N)? Prościej i dokładniej byłoby wyznaczyć na wspomnianym AutoLab-ie potencjał obwodu otwartego E_{OCP} , następnie wykonać badania impedancyjne przy tym potencjale, a na końcu badania potencjodynamiczne.

4. Autor w swojej rozprawie doktorskiej użył pojęcia „potencjał otwarcia E_{OCP} ”. Moim zdaniem jest to sformułowanie dość kolokwialne. W literaturze spotyka się pojęcie potencjału obwodu otwartego E_{OCP} . Kontynuując temat potencjału obwodu otwartego E_{OCP} – Autor nie pisze, po jakim czasie wyznaczył ten potencjał, nie przedstawia również wykresu obrazującego zmiany potencjału w czasie. Dlaczego wartości potencjału obwodu otwartego E_{OCP} badanych próbek tak

bardzo odbiegają od wyznaczonych wartości potencjału korozyjnego E_{kor} (może za wyjątkiem próbki Au3_13_1)?

5. Przy jakim parametrze prowadzono badania impedancyjne? Można domyśleć się, że przy potencjale obwodu otwartego E_{OCP} , ale wynika to jedynie z drugiej kolumny tablicy 6.23.

6. Istotnym wymaganie sporządzenia diagramów Nyquista $-Z'' = f(Z')$ jest to, aby jednostki osi Y były równe jednostkom osi X, ponieważ tylko w takim przypadku można zauważyć ewentualne odstępstwa obserwowanej zależności od półkolistej jej charakteru, co jest pomocne w jakościowej charakterystyce procesu. W przypadku rys. 6.58 i 6.59 jednostki osi Y zdecydowanie nie są równe jednostkom osi X. Ponadto według tablicy 6.23, opór elektrolitu (R_s) we wszystkich badanych próbkach wynosił $48 \Omega \cdot \text{cm}^2$, co do końca nie wynika z przedstawionych wykresów Nyquista (w szczególności w przypadku rys. 6.61 i 6.62). Dlaczego nie wyznaczono wartości parametru R_{ct} dla próbki Au2_30_1 (tablica 6.23)? Wyniki badań impedancyjnych zostały tylko przedstawione, natomiast brak jest ich omówienia i skorelowania z badaniami potencjodynamicznymi.

7. Dlaczego Autor na diagramach impedancyjnych przedstawił tylko punkty eksperymentalne, bez krzywej dopasowania? Jaki był błąd dopasowania?

8. Przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej streszczenie (str. 143) nie jest adekwatne do treści opracowania. Brakuje w nim podstawowych informacji będących efektem realizacji pracy.

Generalnie dyskusja wyników mogłaby mieć zdecydowanie szerszy zakres. Wiele rysunków i tabel przedstawionych w niniejszej rozprawie Doktorant pozostawia bez głębszej analizy.

Pomimo, że praca została napisana jasnym i prostym językiem, to jednak w licznych jej miejscach znaleźć można usterki, np. rys. 5.1., oś Y – jednostka powinna być wyrażona w mA/cm^2 (jest w mA). Rys. 6.57, oś Y jest opisana jako $\text{Log. mA}/\text{cm}^3$, a oś X jako E_{kor} . V. Poprawnie powinno być $\log j$ [mA/cm^2] oraz E [V]. Rys. 6.58 do 6.62 – składowe impedancji Z' oraz $-Z''$ powinny być wyrażone w $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (są w Ω), błędnie również opisane są osie diagramów Bode – powinno być $\log |Z| = f(\log f)$ oraz $-\varphi = f(\log f)$ gdzie częstotliwość f jest wyrażona w [Hz], podczas gdy w niniejszej rozprawie osie Y są wyrażone jako $\log(Z)(o)$ oraz $-\text{phase}/\text{deg}(+$. Autor nie opisuje też konsekwentnie niektórych pojęć, np. raz używa pojęcie opór polaryzacyjny, w innym miejscu - opór polaryzacji, raz zapisuje gęstość prądu korozyjnego i_{corr} , w innym miejscu



i_{kor} , a jeszcze w innym I_{kor} (generalnie „i” oznacza natężenie prądu, a „j” używa się do oznaczenia gęstości prądu).

Przedstawione uwagi nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Adriana Gabrysia. Sądzę, że będą one uwzględnione w Jego dalszej pracy badawczej.

Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

Reasumując, uważam, że Pan mgr inż. Adrian Gabrys zrealizował cel oraz zadania badawcze swojej rozprawy doktorskiej. Wykazał się szeroką wiedzą z zakresu inżynierii materiałowej, wprawnym posługiwaniem się literaturą fachową, opanowaniem szeregu współczesnych metod badania struktury i własności materiałów oraz dobrze wykorzystał istniejącą literaturę do sprecyzowania własnych celów badawczych.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Adriana Gabrysia pt. „*Spiekane biomateriały na bazie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych*” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, zgodnie z artykułem 13 ustawy „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późn. zm. Zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Adriana Gabrysia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

.....*Magdalena Popczyk*.....

Magdalena Popczyk

