

Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Warszawa, 07 września 2023 r.

dr hab. inż. Dariusz Oleszak, prof. PW

Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Bartłomieja HRAPKOWICZA**

pt. „**Biodegradowalne stopy magnezu z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich
do zastosowań medycznych wykonane metodą metalurgii proszków**”

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Sabiny Lesz, prof. PŚI.

Podstawą wykonania recenzji było pismo RDIMa/RMT/99/51/2023 Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej z dnia 11 lipca 2023 r.

Wybór tematyki pracy

Przedmiotem badań w niniejszej rozprawie są stopy na osnowie magnezu $Mg_{66-x}Zn_3Ca_4RE_x$, gdzie RE to Pr, Er, $x = 1, 2, 3$ % at, wytworzone metodą mechanicznej syntezy i iskrowego spiekania plazmowego. Do bazowych pierwiastków Mg, Zn i Ca wprowadzono dodatki w postaci Pr i Er, które modyfikowały mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne, korozyjne i biologiczne stopów.



Biuro Dziekana

wpłynęło dnia.....

nr..... zał.....titHlifnMMM

ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa
www.wim.pw.edu.pl

Stopy magnezu są coraz częściej stosowane jako biomateriały, nie tylko dzięki swoim dobrym właściwościom mechanicznym i korozyjnym, ale także dzięki spełnieniu wysokich wymagań związanych z biokompatybilnością i cytotoxycnością. Dlatego też są to materiały intensywnie badane i rozwijane.

Do swoich badań Doktorant wybrał stopy należące do stosunkowo nowej grupy stopów na bazie Mg, Zn i Ca, z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich. Dla tej grupy stopów brak jest systematycznych badań w wielu obszarach dotyczących technologii ich wytwarzania, składu chemicznego, charakterystyki mikrostruktury, obróbki cieplnej czy też charakterystyki ich właściwości użytkowych. Z tego też powodu tematyka pracy doktorskiej Pana mgr inż. Bartłomieja Hrapkowicza pt. „Biodegradowalne stopy magnezu z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich do zastosowań medycznych wykonane metodą metalurgii proszków” wpisuje się w nurt najnowszych badań w obszarze biomateriałów metalicznych na osnowie magnezu, tym samym jest bardzo aktualna i zgodna z najnowszymi trendami współczesnej inżynierii materiałowej.

Cel i zakres rozprawy

Przeprowadzona przez Doktoranta analiza literaturowa zagadnienia wykazała brak systematycznych badań dotyczących struktury i właściwości wybranych do badań stopów magnezu z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich. Dostępne prace dotyczą głównie stopów typu Mg-Zn-Ca. Natomiast istnieje luka badawcza odnośnie stopów Mg-Zn-Ca jako bazy, do której dodawane są takie pierwiastki jak Pr i Er. Doktorant szczegółowo przeanalizował zasadność zastosowania w/w pierwiastków zarówno w aspekcie ich wpływu na strukturę fazową, jak i tolerancji przez komórki ludzkiego organizmu. Elementem nowatorskim jest także zastosowanie techniki SPS do spiekania proszków badanych stopów wytworzonych metodą mechanicznej syntezy.

Na podstawie wniosków z analizy stanu badań Doktorant sformułował cel rozprawy — wytworzenie i scharakteryzowanie właściwości materiałów spiekanych na bazie magnezu z dodatkiem wybranych pierwiastków ziem rzadkich, tj. prazeodymu i erbu, o ogólnym składzie chemicznym $Mg_{66-x}Zn_{30}Ca_4RE_x$, gdzie RE to Pr, Er, $x = 1, 2, 3 \text{ \% at.}$

Dobrze sformułowany cel pracy pozwolił Autorowi na postawienie następującej tezy:

Wykorzystanie metalurgii proszków obejmującej przygotowanie proszków z użyciem mechanicznej syntezy oraz ich formowanie i spiekanie z wykorzystaniem iskrowego spiekania plazmowego umożliwi wytworzenie stopów magnezu z dodatkiem Zn, Ca oraz RE (Pr, Er) o strukturze, biodegradowalności i własnościach mechanicznych umożliwiając ich zastosowanie w medycynie jako potencjalne materiały na implanty ortopedyczne.

W świetle powyższych faktów przyjętą przez Doktoranta koncepcję badań uznać należy za nowatorską i jak najbardziej uzasadnioną.

Program badań obejmował:

- wytworzenie za pomocą metody mechanicznej syntezy stopów $Mg_{66-x}Zn_{30}Ca_4RE_x$, gdzie RE to Pr, Er, $x = 1, 2, 3$ % at.,
- charakteryzacja uzyskanych proszków (skład fazowy i chemiczny stopów, gęstość, morfologia cząstek, rozkład wielkości cząstek, mikrotwardość),
- wytworzenie spieków metodą SPS,
- badania spieków (mikrostruktura, skład fazowy i chemiczny, gęstość, porowatość, mikrotwardość, wytrzymałość na ściskanie, odporność korozyjna).

Zastosowany przez Doktoranta kompleksowy zestaw technik i narzędzi badawczych (XRD, SEM, EDS, TEM, pomiary gęstości i porowatości, pomiary mikrotwardości, próba ściskania, badania korozyjne - metoda potencjodynamiczna i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna) pozwolił w pełni scharakteryzować wytworzone materiały.

Strona językowa i edytorska rozprawy

Recenzowana rozprawa Pana mgr inż. Bartłomieja Hrapkowicza liczy 176 stron, zamieszczono w niej 28 tabel i 79 rysunków, z czego 74 ilustrują wyniki badań przeprowadzonych przez Autora.

Praca została zredagowana i napisana w miarę poprawnym językiem, miejscami dość chaotycznie. Natomiast prezentowane wykresy i tabele są czytelne, a zdjęcia mikroskopowe - dobrej jakości. Doktorant odnosi się w pracy aż do 321 odnośników literaturowych, w tym do czterech prac własnych, współautorskich. Zwraca uwagę

staranne przygotowanie rysunków i wykresów, z pełnym opisem także w podpisach, co bardzo ułatwia odbiór pracy. Mniej starannie Autor przygotował Bibliografię, gdzie brak pełnych danych (np. poz.10, 60), pojawiają się pełne imiona autorów (poz. 27) a nie inicjały jak w całej Bibliografii, całe nazwiska pisane są wielkimi literami (poz. 251). W przypadku pracy [157] autorami są: H. Bartłomiej, L. Sabina, itd. Prace cytowane pod numerami 286 i 289 są tymi samymi artykułami.

Jednocześnie praca zawiera wiele błędów i niezręczności językowych oraz edytorsko-redakcyjnych. Niektóre z zauważonych przez recenzenta:

1. „badania zahaczały o tematy dotyczące...” (str. 14),
2. „główny zamysł projektowy przeniesiony na biokompatybilność” (str. 14),
3. „magnez jest pierwiastkiem o numerze atomowym 12” (str. 17); w dalszej części pracy pisząc o przeodymie (str. 27) użyto już poprawnego określenia „liczba atomowa”,
4. „magnez jest... ciężki do podpalenia w jednym kawałku” (str. 17),
5. W Tabeli 4 (str. 20) zamiast umieszczać w nagłówku numery pozycji literaturowych, na podstawie których ta tabela powstała, można było dodać kolumnę i umieścić nr pozycji literaturowej z bibliografii przy każdym wymienionym stopie, co znacznie ułatwia odbiór pracy, a co Autor zrobił w przypadku Tabeli 9,
6. „powstawanie roztworów stałych równowężłowych w stopach Mg” (str.22),
7. „w układzie Mg-Zn główna faza składa się z a-Mg otoczonego drugorzędną fazą MgZn wzdłuż granicy ziarn” (str. 23), a na str. 24 faza a-Mg określona jest jako pierwszorzędna,
8. „cynk w objętościach poniżej 5% całkowicie rozpuszcza się w magnezie” - skąd nagle procenty objętościowe? W pracach naukowych stosuje się procenty atomowe, z przeliczeniem na wagowe istotne z punktu widzenia eksperymentu, co Autor poprawnie wykorzystał i opisał w rozdziale ”Materiał do badań”,
9. „wapń występuje w kościach w gęstości 1,55 g/cm³,
10. w całym przeglądzie literaturowym Autor stosuje zapis typu „2 wt. %”. Ponieważ rozprawa napisana jest w języku polskim, opisując wyniki badań innych autorów, należało stosować zapis „2 % wag.”,

11. na str. 25 znalazło się całkowicie niezrozumiałe zdanie „Promienie atomowe bardzo dokładnie opisują one własności pierwiastków, zwłaszcza metali, w wyniku porównania [89-92]”,
12. „magnesy permanentne” (str. 28) - w jęz. polskim, tłumacząc ang. „permanent magnets”, używa się terminów magnesy stałe, magnesy trwałe,
13. „stosunek mielników do proszku” (str. 35) - stosunek masy mielników do masy proszku,
14. spiekanie nie scala proszku w trwałą kształtkę (str. 37), lecz uzyskaną po prasowaniu wypraskę (green compact) - w spiek,
15. na str. 38 znalazło się całkowicie niezrozumiałe zdanie: „W przeciwieństwie do konwencjonalnych technik spiekania, co może skutkować zachowaniem struktur amorficznych, nanokrystalicznych i nierównowagowych stopów [158-160]”,
16. W rozdziale 2.5 zdanie „Korozja jest zjawiskiem niekorzystnym..” występuje dwukrotnie,
17. str. 39 „w wyniku reakcji powstaje MgCh, które jest rozpuszczalne w wodzie”; to jest chlorek magnezu, który jest rozpuszczalny
18. str. 45 oznaczenie wielkości cząstek proszku w „mesh” - co oznacza zapis -200 ? Jeżeli cząstki proszku były mniejsze niż 200 mesh (75 mikrometrów), to zapis powinien wyglądać „< 200”; ponieważ w dalszej części pracy Autor, omawiając wyniki badań własnych rozkładu wielkości cząstek, operuje mikrometrami, lepszym rozwiązaniem byłoby podać wielkość cząstek proszków wyjściowych również w mikrometrach,
19. Str. 46 „stopy naważono przy użyciu pierwiastków zawartych w Tabeli 11”,
20. Str. 46 „Zdjęcia tygla, młynka oraz ogólny schemat procesu przedstawiono na Rys. 6”; Rys. 6 przedstawia tylko tygiel i młynek; nawiasem mówiąc termin „tygiel” nie jest najlepszy w odniesieniu do stalowego pojemnika z kulami i proszkiem,
21. „w wypadku MSR podczas konkretnego punktu w czasie dochodzi do tzw. czasu zapłonu” (str. 120)
22. Doktorant stwierdza, że skład fazowy spieków nie różni się zasadniczo od składu fazowego proszków po MA (str. 126). Jednakże zapisy dyfrakcyjne proszków po 20 lub 30 godzinach mielenia wykazują dominujący udział fazy amorficznej w strukturze, a właśnie te proszki zostały użyte do spiekania.

Natomiast po spiekaniu, wskutek zajścia procesu krystalizacji fazy amorficznej, obecne są w stopie fazy, które zidentyfikowano także w proszkach mielonych, we wcześniejszych etapach procesu albo po jego przedłużeniu. To zapewne miał Doktorant na myśli.

W pracy znalazły się również sformułowania, z którymi Recenzent nie może się zgodzić z merytorycznego punktu widzenia:

1. proces mielenia proszków plastycznych (str. 33) nie prowadzi do „rozdrobienia cząstek proszku do wielkości rzędu kilku nanometrów”. W innym miejscu sam Autor stwierdza, że po etapie wzrostu wielkości cząstek wskutek zjawiska ich zgrzewania/spajania (nie stapiania!), następuje ich ponowne rozdrobnienie do rozmiarów porównywalnych z wielkością początkową cząstek użytego proszku, czyli mikrometrycznych. Oczywiście analiza rozkładu wielkości cząstek proszku po mieleniu wykazuje pewien minimalny udział cząstek o wielkości submikronowej. Jednocześnie rezultatem procesu wysokoenergetycznego mielenia cząstek proszków metalicznych jest na ogół uzyskanie struktury nanometrycznej wewnątrz mikrometrycznych proszków. Mówimy wtedy o krystalitach, czyli obiektach koherentnie rozpraszających promieniowanie rentgenowskie, wielkość których oblicza się metodą Scherrera, Williamsona-Halla albo Rietvelda,
2. „ze względu na charakter struktury krystalicznej w roztworach stałych występuje zawsze ograniczona rozpuszczalność substancji rozpuszczonej” (str. 20); a co z roztworami stałymi ciągłymi ?
3. „niezbędne jest zastosowanie nowoczesnych technik i parametrów przetwarzania, które umożliwiają uzyskanie struktury amorficznej” (str. 20); o możliwości uzyskania stopu amorficznego w procesie mechanicznej syntezy decydują głównie czynniki termodynamiczne,
4. „w odróżnieniu od zorganizowanej struktury krystalicznej, struktura amorficzna charakteryzuje się chaotycznym ułożeniem (czego?), podobnym do struktury szkła. Stąd też powszechnie stosowana nazwa szkieł metalicznych” (str. 30); „masywne szkła amorficzne” (str. 20), „materiały amorficzne posiadają strukturę podobną do szkła” (str. 118); pytanie do Doktoranta: czy terminy „szkło metaliczne” i „stop amorficzny” to synonimy?

5. „ogromną zaletą MA w odróżnieniu od standardowych metod otrzymywania materiałów amorficznych jest możliwość amorfizacji praktycznie każdego stopu pod warunkiem doboru odpowiednich parametrów mielenia” (str. 121); nieprawda, a co z parametrami termodynamicznymi ?

Ocena merytoryczna pracy i najważniejsze wyniki

Rozprawę rozpoczyna bardzo dobrze napisana i obszerna część literaturowa, w której Autor charakteryzuje szczegółowo stopy na osnowie magnezu jako biomateriały, zapoznaje czytelnika z technologiami ich wytwarzania, podkreślając występujące problemy technologiczne. Następnie przedstawia technikę mechanicznej syntezy i metody konsolidacji proszków. Kolejny rozdział to wnioski z analizy stanu zagadnienia. Z punktu widzenia wyboru stopów do badań, ten rozdział jest kluczowy, pozwolił bowiem na sformułowanie celu i zakresu pracy oraz postawienia hipotezy i opisanie etapów realizacji badań. Następnie Doktorant szczegółowo przedstawia wyniki badań, z podziałem na stopy zawierające prazeodym i erb.

Część doświadczalna pracy obejmuje wyniki badań uzyskane za pomocą wielu technik eksperymentalnych, takich jak rentgenowska analiza strukturalna i fazowa, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, analiza składu chemicznego EDS, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM, tomografia komputerowa, pomiary właściwości mechanicznych (wytrzymałość na ściskanie, moduł Younga, mikrotwardość), badania właściwości korozyjnych (badania potencjodynamiczne, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna). Wymieniony zestaw narzędzi i technik badawczych pozwolił na pełne scharakteryzowanie badanych materiałów z punktu widzenia realizacji celów rozprawy, a także na udowodnienie postawionej tezy.

W toku realizacji badań Autor uzyskał szereg interesujących wyników, a za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej recenzent uważa:

1. kompleksową analizę wpływu składu chemicznego i zastosowanych pierwiastków ziem rzadkich na kreowanie składu fazowego i mikrostruktury badanych stopów w procesach mechanicznej syntezy i spiekania proszków, a w szczególności ich wpływu na tworzenie się fazy amorficznej w stopach po mechanicznej syntezie,

2. przeprowadzenie udanych prób konsolidacji wytworzonych proszków stopowych metodą spiekania iskrowo-plazmowego do postaci litej,
3. wykazanie, że dodatek erbu i prazeodymu jako dodatków stopowych pozytywnie wpłynął na właściwości mechaniczne i odporność korozyjną badanych stopów, stwarzając możliwość ich zastosowania w medycynie jako potencjalne materiały na implanty ortopedyczne.

Reasumując, ocena merytoryczna pracy jest pozytywna. Przeprowadzone badania pozwoliły Doktorantowi na pełną realizację celu pracy, a uzyskane wyniki całkowicie potwierdziły postawione hipotezy.

Na podstawie przedstawionej do oceny pracy, nasuwają się recenzentowi następujące pytania skierowane do Autora:

1. Jaki był uzysk materiału w procesie mielenia? Czy obserwowano osadzanie się mielonego proszku na mielnikach i ściankach pojemników? Czy do badań i do procesu spiekania wykorzystywano tylko luźny proszek?
2. Czy badany był poziom zanieczyszczeń żelazem pochodzącym z mielników i pojemników stalowych ?
3. Badania XRD pokazały, że w procesie MA w strukturze stopów obecne są dwa roztwory stałe (pomijam pozostałe fazy o małym udziale): na osnowie Mg i na osnowie Zn. Na jakiej podstawie Autor stwierdza, że pierwszy z nich zawiera cynk i wapń [oznaczenie Autora Mg(X), gdzie X = Zn, Ca], a drugi zawiera Ca i Pr/Er [oznaczenie Autora Zn(Y), gdzie Y = Ca, Pr/Er] (str.54) ? Jednocześnie na str. 58 Autor stwierdza, że również prazeodym „wszedł” do roztworu stałego na osnowie magnezu [Mg(X), gdzie X = Zn, Ca, Pr].
4. Dla wszystkich badanych stopów maksymalne wartości mikrotwardości uzyskano po 30 h procesu MA, niezależnie od składu chemicznego stopu. Z czym Autor wiąże ten fakt?
5. „stopy wytworzone metodą MA o największej powtarzalności...wybrano do spiekania” (str.46); o jaką powtarzalność Autorowi chodzi? Dalej, na str. 119 Autor stwierdza, że „badane materiały wykazywały powtarzalność w zakresie 5-30 h”. Czy chodzi o maksymalny udział fazy amorficznej w strukturze stopów ?

6. Skąd tak duże różnice w porowatości i wytrzymałości na ściskanie spieków o danym składzie chemicznym, spiekanych w identycznych warunkach?
7. Jak wyglądały krzywe naprężenie-odkształcenie zarejestrowane podczas próby ściskania, na podstawie których wyznaczono parametry wytrzymałościowe?
8. Dlaczego w pracy nie zamieszczono mikrografii zglądów metalograficznych spieków i wyników pomiaru twardości spieków, które byłyby bardziej miarodajne niż pomiary mikrotwardości ?
9. Jaką perspektywę zastosowań stopów typu Mg-Zn-Ca-RE widzi Doktorant w świetle uzyskanych przez siebie wyników? W którym aspekcie (mikrostruktura, właściwości mechaniczne, odporność korozyjna) jest największy obszar do dalszych badań?

Ocena końcowa

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że Pan mgr inż. Bartłomiej Hrapkowicz otrzymał w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiódł umiejętności stosowania różnych technik badawczych, wykazał się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizy uzyskanych wyników. Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera szereg wartościowych i oryginalnych rezultatów, istotnie poszerzających wiedzę o stopach magnezu jako biomateriałach. Doktorant zrealizował cel pracy i udowodnił postawione hipotezy.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Pana mgr inż. Bartłomieja Hrapkowicza spełnia w mojej opinii wymagania zawarte w odpowiednich przepisach prawa, stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, wnioskuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

