

**dr hab. inż. Piotr Gębara, prof. PCz**

Katedra Fizyki, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Politechnika Częstochowska

Al. Armii Krajowej 19

42-200 Częstochowa

tel.: (34) 32 50 111

e-mail: piotr.gebara@pcz.pl

Strona | 1

## Recenzja

**pracy doktorskiej mgr inż. Anny Kiljan na temat:****„Krystalizacja masywnego szkła metalicznego  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$   
i jej wpływ na własności biomedyczne stopu”**

Recenzja została opracowana na podstawie listu Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Adama Grajcara, informującym o powołaniu na recenzenta pracy doktorskiej uchwałą Rady Dyscypliny z dnia 26 września 2024 r.

### 1. Wybór tematyki pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Anny Kiljan zatytułowana: „**Krystalizacja masywnego szkła metalicznego  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$  i jej wpływ na własności biomedyczne stopu**” została wykonana w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach pod promotorską opieką Pana prof. dra hab. inż. Ryszarda Nowosielskiego.

Rozprawa doktorska dotyczy badań próbek stopu  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$  w postaci płytki i prętów w stanie po odlaniu oraz po wygrzewaniu w celu określenia ich struktury, właściwości mechanicznych oraz korozyjnych.

[ KF &gt; ]

**Katedra Fizyki**

Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

tel. (34) 32 50 795; e-mail: fizyka@wip.pcz.pl

Biuro Dziekana

wpłynęło dnia 30.10.2024  
RDJM a/1591/51/2024  
nr ..... zał. ....

Podjęta przez mgr inż. Annę Kiljan tematyka rozprawy doktorskiej wkomponowuje się w prace naukowe realizowane od lat w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej. Badania te są skoncentrowane na istotnej, aktualnej tematyce, która bardzo dobrze koresponduje zarówno z trendami krajowymi lub światowymi, w niejednym przypadku je wyprzedzając.

Opieka promotora w osobie Pana prof. dra hab. inż. Ryszarda Nowosielskiego znacząco zwiększa szanse Doktorantki na pozytywne zakończenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora, ze względu na jego olbrzymie, wieloletnie doświadczenie w zakresie szkieł metalicznych o szerokim spektrum właściwości. Doświadczenie promotora jest szczegółowo udokumentowane, czego dowodem są liczne publikacje, patenty, projekty badawcze czy promotorstwo w poprzednich przewodach doktorskich.

Tak więc tematyka recenzowanej pracy doktorskiej – badania krystalizacji amorficznego stopu na bazie magnezu i jej wpływu na właściwości biomedyczne, nie tylko zgodna jest z priorytetowymi badaniami realizowanymi w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ale także należy zaznaczyć, że dotyczy stosunkowo nowej grupy wieloskładnikowych materiałów metalicznych, gdyż badania nad nimi rozpoczęto około piętnastu lat temu. Wśród pierwszych otrzymanych stopów znalazły się materiały na bazie Mg-Ca, które wykazywały właściwości biodegradowalne. Dlatego wybór tej tematyki pracy doktorskiej uznaję za właściwy, zarówno ze względu na jej ważność jak i aktualność. Ponadto, tematyka ta jest na tyle świeża, że daleka jest jeszcze od wyczerpania i niesie ze sobą element nowości naukowej.

## 2. Opinia merytoryczna

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kiljan ma klasyczną formę pracy doktorskiej, z tradycyjnym podziałem na następujące rozdziały: Wstęp; 1. Przegląd piśmiennictwa; 2. Badania własne; 3. Dyskusja wyników; 4. Wnioski. Pracę uzupełniają: Spis oznaczeń i symboli; Bibliografia; Streszczenie w języku polskim i angielskim a także Spisy tabel i rysunków.

Układ pracy jest zachwiany, tj. stosunek długości części przeglądu literaturowego – 48 stron, do długości części badawczej – 58 stron, stanowi około 80% części badawczej. Oprócz tego praca zawiera 12 stron spisu literatury (181 pozycji) i 1 strony streszczeń.

Zacznijmy od części dotyczącej przeglądu literatury, która uważam, że jest napisana poprawnym językiem, w sposób przejrzysty. Autorka dodaje przypisy doprecyzowując pewne kwestie. Rozdziały numerowane jako 1.1 dotyczą szeroko pojętych szkieł metalicznych, ich krystalizacji, struktury oraz jej defektów. Autorka przytacza warunki niezbędne do wytworzenia szkieł metalicznych, zarówno klasycznych jak i masywnych. W rozdziale 1.2.1 zatytułowanym „Skład chemiczny szkieł metalicznych do zastosowań medycznych” Doktorantka przedstawiła poszczególne składniki tj. Mg, Ca oraz Zn i ich wpływ na organizm człowieka. Skupiła się przy tym silnie na właściwościach biomedycznych tych pierwiastków. Wiadomości te są niezwykle istotne, jednak tytuł rozdziału może wprowadzać w błąd, gdyż czytelnik oczekuje przeglądu literaturowego wytworzonych przez innych naukowców materiałów biomedycznych. W rozdziale tym fragment dotyczący szkieł metalicznych odnosi się wyłącznie do wymagań, jakie stawiane są materiałom mającym potencjalne zastosowanie na implanty. W kolejnym rozdziale zatytułowanym „Stopy krystaliczne i amorficzne Mg-Zn-Ca” Doktorantka m.in. przedstawiła układ

równowagi fazowej, omówiła po krótkce stopy krystaliczne Mg-Zn-Ca, a następnie szerzej amorficzne stopy Mg-Zn-Ca. W opisie skupiła się na właściwościach mechanicznych oraz korozyjnych, co w przypadku potencjalnego zastosowania takich materiałów jako implanty ma kolosalne znaczenie. W przytoczonych reakcjach chemicznych popełniła pewną omyłkę polegającą na zastosowaniu znaku równości zamiast strzałki, która to jest typowa dla opisu przebiegu reakcji. Dalej Doktorantka porównuje szybkości postępu korozji i dochodzi do zasadniczego etapu przeglądu literaturowego jakim jest wskazanie braków mogących stanowić cel dalszych badań, co Autorka jednoznacznie wykazuje na końcu rozdziału.

Autorka omawiając wyniki cytuje głównie zagranicznych autorów, co dobrze świadczy o Jej znajomości literatury, jednak czytelnik może odnieść wrażenie, że tematyką tą w Polsce nikt się nie zajmuje (oprócz ośrodka Doktorantki), a tak przecież nie jest, że wspomnę tutaj tylko prace doktora Wrońskiego z AGH.

Autorka kończy przegląd literaturowy sformułowaniem czterech wniosków, z których trzeci i czwarty stanowiły podstawę do podjęcia tej właśnie tematyki i zakresu badań podjętych podczas realizacji pracy doktorskiej.

Podsumowując tą część recenzji dotyczącej części literaturowej rozprawy uważam, że mgr inż. Anna Kiljan właściwie przedstawiła zagadnienia wprowadzające czytelnika do badań własnych, zaczynając od pokazania charakterystyki masywnych stopów amorficznych, ich strukturę, właściwości biomedyczne, po parametry niezbędne do zastosowania takich materiałów jako implanty (z moją uwagą o braku odnośników do badań prowadzonych przez inne polskie ośrodki naukowe). Ponadto Doktorantka stosuje poprawne słownictwo a użyty język powoduje, że tekst jest zrozumiały (czasami zamiennie stosuje własności i właściwości, z czego pierwsze stwierdzenie znacznie częściej).

**Dlatego uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną mgr inż. Anny Kiljan na dobrym poziomie, w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa, w której ubiega się o nadanie stopnia naukowego.**

Ponadto, czytając pracę, zwróciłem uwagę na fakt, że mgr inż. Anna Kiljan omawiając przegląd literatury cytuje także 6 wcześniejszych prac, których jest autorem lub współautorem, co świadczy o dobrym osadzeniu Doktorantki w realizowanym temacie.

Część badawcza (rozdział 2, zatytułowany „Badania własne”) rozpoczyna się od postawienia przez Doktorantkę celu pracy, na który składają się badania struktury, właściwości mechanicznych oraz korozyjnych wytworzonego materiału. Jego realizację Autorka przedstawiła w 11 krokach, które szczegółowo opisała na stronie 55 swojej dysertacji. W dalszej części rozdziału Autorka przedstawia materiał użyty do badań oraz sposób jego wytwarzania a następnie opisuje metodykę badawczą i omawia otrzymane wyniki badań, kończąc pięciostronicową dyskusją wyników, by w ostatnim rozdziale przejść do sformułowania 6 wniosków.

Tak więc część badawcza recenzowanej pracy także posiada klasyczny układ, typowy dla prac doktorskich, co sprzyja przejrzystości i klarowności przekazu i konsekwentnie prowadzi do przedstawienia uzasadnionych wniosków.

Sformułowany przez Doktorantkę na podstawie przeglądu literaturowego cel pracy, którym było zbadanie struktury, właściwości mechanicznych oraz korozyjnych stopu  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$  w stanie bezpośrednio po odlaniu oraz po wygrzewaniu w temperaturach 150°C, 180°C i 200°C w czasie 1 godziny. Cel w mojej opinii został postawiony właściwie i zawiera element nowości, wypełniając przy tym luki, które wychwyciła Autorka w danych literaturowych.

Materiałem do badań był stop o składzie  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ . Stop ten został wytworzony dwiema technikami gwarantującymi różne szybkości chłodzenia w czasie procesu krystalizacji: topienie indukcyjne czystych pierwiastków w tyglu ceramicznym (otrzymano wlewki) oraz odlewanie ciśnieniowe ciekłego metalu do formy miedzianej chłodzonej wodą, szybkość chłodzenia ok. 1000 K/s (otrzymano płytki). Oba procesy prowadzono w atmosferze ochronnej argonu. W ten sposób otrzymano w postaci płytek o grubości 1 mm i prętów o średnicy 2 mm, 3 mm i 4 mm.

Jak już można było zorientować się czytając szczegółowe kroki badawcze, recenzowaną pracę charakteryzuje duża różnorodność zastosowanych technik badawczych, dających ogromną ilość wyników. Należy podkreślić, że badania te zostały zaplanowane w przemyślany sposób, tak aby ich rezultaty uzupełniały się. Aby nie pozostać gołostównym, dla potwierdzenia moich słów, wymienię zastosowane przez mgr inż. Annę Kiljan metody badawcze. Otóż, Doktorantka w swojej pracy:

- Przedstawiła badania spektroskopowe z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), przy użyciu spektrometru fotoemisyjnego firmy Prevac wyposażonego w hemisferyczny analizator energii elektronów Prevac EA15;
- wykorzystwała skaningową kalorymetrię różnicową przy użyciu kalorymetru Netzsch 404C do zbadania stabilności termicznej wykonanych próbek;
- przeprowadziła obserwacje mikroskopowe za pomocą: skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 Carl Zeiss ze spektroskopią dyspersji energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDAX;

transmisyjnej mikroskopii elektronowej stosując mikroskop S/TEM TITAN 80-300, rejestrując mikrostruktury w trybie klasycznym TEM oraz wysokorozdzielczym HRTEM; mikroskopii optycznej Leica Microsystems DM300;

Strona | 7

- badania struktury przeprowadziła przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku MiniFlex 600 wyposażonego w lampę miedzianą CuK $\alpha$  oraz półprzewodnikowy detektor paskowy D/Tex;
- określiła właściwości mechaniczne na podstawie badań twardości (za pomocą twardościomierza Future Tech FM-700 Vickers oraz statyczną próbę ściskania i rozciągania za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick Z020;
- przeprowadziła badania mające na celu wykazać odporność na korozję, prowadząc pomiary elektrochemiczne w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C przy użyciu potencjostatu Autolab 302N wyposażonego w układ trójelektrodowy; jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową, a jako przeciwelektrodę – platynowy pręt.

Umiejętność zaplanowania i zastosowania uzupełniających się metod badawczych, a później opracowanie otrzymanych wyników, ich interpretacja i wyciągnięcie odpowiednich wniosków świadczy o sprawności badawczej i posiadanym już doświadczeniu praktycznym mgr inż. Anny Kiljan. **Dlatego uważam, że mgr inż. Anna Kiljan wykazała w swojej rozprawie doktorskiej posiadaną umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**

Jak już wcześniej podkreślałem, recenzowana praca doktorska zawiera ogromną ilość dobrze udokumentowanego materiału doświadczalnego, na podstawie analizy którego mgr inż. Anna Kiljan sformułowała szereg wniosków.

Według mojej opinii do ważnych i nowych wyników badań zawartych w pracy doktorskiej, należy zaliczyć przede wszystkim:

- określenie dla każdego z badanych próbek parametru zdolności do zeszklenia oraz ustalenie jego największej wartości dla próbki w postaci pręta o średnicy 2 mm;
- wykazanie, że temperatura obróbki cieplnej ma wpływ na skład fazowy i wytworzenie ziaren o rozmiarach nanometrycznych;
- wytworzenie struktury amorficznej w materiale poprawia odporność korozyjną badanych stopów o czym świadczą wyniki badań korozyjnych. W próbkach amorficznych występowała korozja równomierna, natomiast w próbkach poddanych obróbce cieplnej obserwowano korozję wżerową, która w skrajnym przypadku doprowadziła do pokruszenia materiału ( $T_w=200\text{ }^\circ\text{C}$  zanurzona w roztworze Ringera przez 969 godzin).

Strona | 8

**Dlatego uważam, że wyniki uzyskane przez mgr inż. Annę Kiljan oraz ich analiza i interpretacja przedstawiona w recenzowanej pracy doktorskiej sprawiają, że rozprawa ta stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.**

Tak więc na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzam, że mgr inż. Anna Kiljan zrealizowała postawiony w pracy doktorskiej cel, w czym wykazała znaczną wiedzę, dojrzałość naukową, a przy tym dociekliwość i kompetencje wymagane od osób legitymujących się stopniem naukowym doktora.



### 3. Uwagi do pracy

Moja ogólna ocena recenzowanej pracy doktorskiej mgr inż. Anny Kiljan jest pozytywna, co starałem się wyrazić w napisanych wcześniej zdaniach. W pracy nie znalazłem informacji, które budziłyby moje merytoryczne wątpliwości czy zastrzeżenia. Niemniej jednak obowiązkiem recenzenta jest wykazać również pewne słabe strony dysertacji, dlatego chciałbym zwrócić uwagę na pewne zagadnienia i prosić Doktorantkę o ustosunkowanie się do nich w dyskusji w trakcie obrony:

1. Jak już wcześniej pisałem (str. 3), uważam, że tytuł rozdziału „Skład chemiczny szkieł metalicznych do zastosowań medycznych” został wybrany niezbyt trafnie, ponieważ nie oddaje jego treści. Odnosi się tylko do pierwiastków takich jak Mn, Zn i Ca, a jak wcześniej wspomniała doktorantka istnieją również inne stopy biomedyczne na bazie tytanu czy stali nierdzewnej.
2. Również wcześniej, na trzeciej stronie, zwróciłem uwagę, że Doktorantka omawiając reakcje chemiczne popełniła błąd w zapisie reakcji chemicznych.
3. Równanie Sterna-Geary’ego nr (8) str. 67 powinny zostać wyjaśnione wszystkie występujące w nim wielkości.
4. Czy doktorantka próbowała rozszyfrować pochodzenie refleksów dyfrakcyjnych, które nie oznaczyła na rys. 40?
5. Doktorantka pisze o sieci ortorombowej, kiedy powinna używać poprawnej formy „rombowej”.
6. Praca zawiera błędy edytorskie (tzw. literówki), a słowa w niektórych zdaniach nie są w użyte w odpowiedniej formie gramatycznej.

#### 4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Anny Kiljan stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Opiniowaną rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. Autorka pracy podjęła współczesny i aktualny temat badawczy oraz wykazała się zadowalającą orientacją w przedmiocie badań, a także dużym stopniem samodzielności naukowej i inwencji badawczej. Praca doktorska jest dowodem na to, że mgr inż. Anna Kiljan potrafi zaplanować i zrealizować badania naukowe przy wykorzystaniu dobrze dobranych różnorodnych metod badawczych. Praca ta przedstawia odpowiedni poziom naukowy i zawiera szereg nowych wartościowych rezultatów. Stwierdzam przy tym, że cel pracy doktorskiej mgr inż. Anny Kiljan został osiągnięty, a do jego realizacji użyto właściwych metod badań doświadczalnych, co zostało odpowiednio udokumentowane.

**Podsumowując stwierdzam, że opiniowana praca mgr inż. Anny Kiljan zatytułowana: „Kryształizacja masywnego szkła metalicznego  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$  i jej wpływ na własności biomedyczne stopu” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim określone w stosownych przepisach w dyscyplinie inżynieria materiałowa, wobec czego wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Anny Kiljan do publicznej dyskusji nad Jej rozprawą doktorską przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej w Gliwicach.**

Częstochowa, dnia 30 października 2024r.