



Politechnika Wroclawska

Wrocław, 05 listopada 2024 roku

Dr hab. inż. Marzena Lachowicz, prof. PWr
Politechnika Wroclawska
Wydział Mechaniczny
Katedra Obróbki Plastycznej, Spawalnictwa i Metrologii
Ul. Łukasiewicza 7-9
50-371 Wrocław

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Anny Kiljan

pt. „Krystalizacja masywnego szkła metalicznego $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ i jej wpływ na własności biomedyczne stopu”

Podstawą formalną niniejszej recenzji jest uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej (RDJMa/RMT/88/51/2024), dotycząca wyznaczenia mojej osoby jako jednego z recenzentów rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Anny Kiljan (skierowane do mnie pismo RDJMa.RMT.512.6.2024 z dnia 26.09.2024r.).

1. OPINIA OGÓLNA

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kiljan jest opracowaniem, które oceniam bardzo pozytywnie. Praca powstała na Wydziale Mechaniczno-Technologicznym pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Ryszarda Nowosielskiego i obejmuje zagadnienia, które pozwalają ją przypisać do dyscypliny naukowej Inżynieria Materiałowa. Zawiera interesujące wyniki badań dotyczące stopów z grupy szkieł metalicznych, które stanowią bardzo ważny oraz perspektywiczny rodzaj materiałów o rosnącym znaczeniu w wielu dziedzinach naukowych. Recenzowana dysertacja stanowi rozwiązanie właściwie postawionego przez Doktorantkę problemu naukowego, a także wnosi istotny wkład w istniejący stan wiedzy, będąc wartościowym oraz oryginalnym opracowaniem naukowym. Wartościowym aspektem pracy jest wykazanie zależności pomiędzy temperaturą wygrzewania a krystalizacją stopu, a także powiązanie uzyskanej struktury z właściwościami badanych materiałów. Przedłożona mi do oceny praca wskazuje na opanowanie przez Doktorantki warsztatu badawczego oraz posiadanie umiejętności prezentowania pozyskanych wyników, a także ich interpretacji. Forma pracy jest przejrzysta i nie budzi zastrzeżeń. Określenie celu oraz metodyki badawczej, która konsekwentnie prowadziła do

jego uzyskania należy uznać za wyzwanie o charakterze poznawczym. W pracy wskazano również podstawy aplikacyjne realizowanych badań, co wskazuje na jej również użyteczny charakter. Praca stanowi ciekawy materiał badawczy i cenną bazę informacji dla dalszych, celowych prac w analizowanym obszarze.

2. OCENA MERYTORYCZNA

2.1 Ocena znaczenia problemu naukowego rozprawy

Ze względu na zwiększoną częstotliwość występowania urazów oraz wad układu kostnego związaną z sportem, urazami, stanami zapalnymi i wiekiem, zapotrzebowanie na materiały na implanty ortopedyczne znacznie wzrasta. Klasycznie stosowane biomateriały, takie jak stale austenityczne, stopy kobaltu czy stopy tytanu cechują się istotnymi ograniczeniami w zastosowaniu ze względu na m.in. wysoką wartość modułu Younga, a także konieczność inwazyjnego usuwania implantów. To powoduje, że badania naukowe realizowane w tym zakresie koncentrują się cały czas poszukiwania materiałów biodegradowalnych, które pozwolą wyeliminować potrzebę wtórnych operacji chirurgicznych dla usunięcia implantu. Jednak niezwykle ważnym problemem w tym zakresie jest zapewnienie odpowiedniej wytrzymałości biomateriałów przez wymagany czas trwania leczenia, co jest zadaniem trudnym.

W pracy Doktorantka podjęła się wytworzenia dla celów biomedycznych, a następnie zbadania masywnego szkła metalicznego na bazie magnezu z cynkiem oraz wapniem. Magnez jest czwartym co do ilości pierwiastkiem występującym w organizmie człowieka i ma istotne znaczenie z punktu widzenia określonych funkcji osteogenezy. Materiały na bazie magnezu wykazują wartość modułu Younga zbliżoną do korowej tkanki kostnej, a jednocześnie bardzo dobrą biodegradowalność. Z tego względu biomateriały na osnowie magnezu są coraz częściej z powodzeniem wykorzystywane w implantologii. Badania dotyczące szkieł metalicznych są obecnie szeroko rozwijane, gdyż stanowią one perspektywiczny rodzaj materiałów o wzrastającym znaczeniu w wielu obszarach techniki. Wytwarzanie masywnych szkieł metalicznych różni się od tych stosowanych dla konwencjonalnych szkieł metalicznych, co przekłada się również na wyraźne zróżnicowanie w uzyskiwanych właściwościach tych materiałów.

W przedstawionym kontekście dysertacja Pani mgr inż. Anny Kiljan stawia czoła współczesnym wyzwaniom, doskonale komponując się w istniejące zapotrzebowania. Problematyka pracy doktorskiej wpisuje się w aktualne obszary badań aplikacyjnych, a podjęte badania dotyczą bardzo istotnych zagadnień, dla których wciąż istnieje ograniczony stan wiedzy. Potwierdza to zasadność wyboru tematyki przedłożonej mi do recenzji pracy.

2.2 Materiał i metodyka badawcza

Materiał do badań stanowił stop $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ [%at.], który został wytworzony na potrzeby pracy w stanie amorficznym, a także po wygrzewaniu w trzech temperaturach tj. 150, 180 oraz 200 °C. Temperatury dla prowadzonej obróbki cieplnej zostały dobrane na podstawie wykonanych w ramach pracy badań kalorymetrycznych.

Metodyka badawcza została przedstawiona w podrozdziale 2.3. W celu scharakteryzowania badanych materiałów Doktorantka zastosowała odpowiednie metody badawcze, typowe dla inżynierii materiałowej. Do oceny jakościowej oraz ilościowej struktury wykorzystwała spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), kalorymetrię różnicową (DSC), elektronową mikroskopię transmisyjną (TEM), a także dyfrakcję rentgenowską (XRD). Charakterystyka strukturalna rozszerzona została również o badania właściwości mechanicznych oraz korozyjnych, pomiary twardości, a także ocenę stanu powierzchni próbek po badaniach korozyjnych z wykorzystaniem metod mikroskopii świetlnej oraz elektronowej skaningowej (SEM). Wykorzystanie dość szerokiego spektrum narzędzi badawczych dowodzi dobrego warsztatu badawczego Doktorantki.

Podczas omawiania metod badawczych, a także wyników badań w treści pracy pojawiło się kilka niedoprecyzowań:

- 1) Nie zdefiniowano w treści pracy, po ile próbek wykorzystano do określenia właściwości mechanicznych oraz korozyjnych, a także nie przeprowadzono analizy statystycznej dla uzyskanych wyników;
- 2) Istotne znaczenie dla uzyskanych wyników badań właściwości mechanicznych ma przyjęta prędkość odkształcania, która nie została wskazana (str. 64);
- 3) W opisie badań korozyjnych nie wskazano szybkości zmian potencjału, która znajduje przełożenie na wartości uzyskiwanych parametrów elektrochemicznych, w szczególności potencjału korozyjnego (str.65);
- 4) Dobrym zwyczajem jest, aby podczas przedstawiania wyników badań w formie rysunków złożonych z kilku obrazów, stosować odpowiednie odniesienia w podpisach do rysunków (rys. a, b), które wskazują na występujące pomiędzy nimi różnice. W pracy nie zawsze jest to przestrzegane. Przykładowo dotyczy to rys. 45 oraz 47 przedstawiających po dwie dyfrakcje elektronowe. Można się jedynie domyślać, że były to dwa różne obszary dla których uzyskano obrazy dyfrakcyjne. Podobnie w opisie do rysunków 42 i 48 dotyczących badań fraktograficznych, choć w samej treści pracy występują wyraźne odwołania do rys. 42a, 42b (str. 82), 48a i 48b (str. 87);
- 5) Rysunki od 55 do 58 przedstawiają obrazy mikroskopowe SEM uzyskane z powierzchni po badaniach korozyjnych oraz charakter tworzących się produktów roztwarzania, a nie strukturę - jak wskazano w ich opisie.

2.3 Ocena merytoryczna poszczególnych części rozprawy

Przedłożona mi do recenzji praca doktorska ma charakter doświadczalny o klasycznym układzie, który jest czytelny, przejrzysty, ułożony chronologicznie i nie budzi zastrzeżeń. Treść podzielona została na pięć rozdziałów. Pierwszy tytuł zatytułowany jest *Przegląd piśmiennictwa* i zawiera zagadnienia istotne z punktu widzenia podjętej tematyki. Autorka dokonała przeglądu aktualnego stanu wiedzy, literatura jest bieżąca oraz poprawnie dobrana. Rozdział ten poprzedza *Wstęp*, w którym zawarto uzasadnienie oraz motywację podjęcia realizowanego tematu. Doktorantka rozdział dotyczący studiów literaturowych podzieliła na dwie części. W pierwszym z nich dokonała przeglądu badań przedstawianych w literaturze dotyczących masywnych szkieł metalicznych, w szczególności w zakresie zagadnień związanych z ich krystalizacją, a także opisu struktury uwarunkowanej jej przebiegiem. W kolejnej części Autorka słusznie skupiła swoją

uwagę na stopach na bazie magnezu, podkreślając ich dobre właściwości mechaniczne, wysoką biokompatybilność oraz biodegradowalność jako cechy predysponujące je do zastosowania na nową generację biodegradowalnych implantów. W podrozdziale 1.2.1 Doktorantka opisała w szerokim zakresie pierwiastki wchodzące w skład chemiczny szkieł metalicznych dla zastosowań biomedycznych oraz ich wpływ na organizm człowieka. W mojej opinii ten fragment jest niepotrzebny w tak obszernej formie. Dużo korzystniej byłoby, gdyby Autorka dokonała przeglądu literatury w zakresie wpływu tych pierwiastków na mechanizmy osteointegracji oraz regeneracji kości. Ostatni z podrozdziałów dotyczył przeglądu prac badawczych nad stopami z układu Mg-Zn-Ca. Przeprowadzone studia literaturowe pozwoliły na sformułowanie czterech wniosków dotyczących uzasadnienia celowości realizowania badań nad stopami Mg-Zn-Ca dla zastosowań biomedycznych.

Drugi rozdział dysertacji dotyczący *Badań własnych* Doktorantka podzieliła na cztery podrozdziały. Rozpoczyna się od podrozdziału, w którym na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury Doktorantka sformalizowała cel dalszych badań: (...) „*celem pracy było zbadanie struktury, własności mechanicznych oraz korozyjnych stopu $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ bezpośrednio po odlaniu oraz po wygrzewaniu w temperaturach 150, 180 oraz 200 °C w czasie 1 godziny. Temperatury wygrzewania zostały dobrane eksperymentalnie na podstawie wyników różnicowej kalorymetrii skaningowej badanych próbek w postaci płytek o grubości 1 mm i prętów o średnicy 2mm i 3 mm. Przeprowadzone badania miały charakter eksperymentalny.*” (...). W mojej opinii został cel, choć doskonale wprowadza czytelnika w zadania badawcze, to został sformułowany niefortunnie. Celem pracy naukowej nie powinno być wykonanie badań, ale realizacja założonej metodyki badawczej powinna służyć do rozwiązania postawionego problemu badawczego. W tym przypadku był to opis stanu struktury, a także scharakteryzowanie własności mechanicznych oraz korozyjnych badanego stopu w kontekście przewidywanych dla tego stopu zastosowań biomedycznych. Następnie mgr inż. Anna Kiljan omówiła materiał do badań oraz wykorzystane metody badawcze. Badania przeprowadzono na wytworzonych dla potrzeb pracy maszynowych próbkach ze stopu $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ [% at.] w stanie amorficznym, dla którego w kolejnym etapie przeprowadzono wygrzewanie w temperaturach 150, 180 oraz 200 °C przez 1h. Omówiono proces wytworzenia w pierwszym kroku stopu wstępnego, a następnie szkła metalicznego metodą odlewania ciśnieniowego. Pozwoliło to na uzyskanie próbek w postaci płytek o grubości 1 mm oraz prętów o \varnothing 2, 3 oraz 4 mm. W kolejnym podrozdziale Doktorantka przedstawiła założoną przez siebie metodykę badawczą, która konsekwentnie miała prowadzić do realizacji w/w celu. Scharakteryzowała także metody badawcze wykorzystywane podczas dalszych prac. Dla udokumentowania założonych celów przeprowadzono badania strukturalne z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), kalorymetryczną metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz pomiary dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Wykonano również badania mikroskopowe z wykorzystaniem metod mikroskopii elektronowej skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM). W celu określenia właściwości mechanicznych badanych materiałów wykonano pomiary twardości, statyczną próbę ściskania oraz statyczną próbę rozciągania. Dla określenia właściwości korozyjnych wytworzonych materiałów zastosowano badania polaryzacyjne, zanurzeniowe oraz pomiary uwolnionego wodoru w roztworze Ringera. Tok postępowania oraz zakres realizowanych prac należy uznać za poprawnie sformułowany dla udokumentowania podjętych zamierzeń badawczych. Autorka najpierw wyznaczyła na podstawie badań

kalorymetrycznych temperatury krystalizacji, co posłużyło jej do określenia temperatur obróbki cieplnej badanego stopu. Następnie wykonała badania strukturalne, które miały na celu potwierdzenie krystalizacji w materiale po wygrzewaniu w różnych temperaturach. Uwzględniła również wpływ postaci materiału (pręt, płytka), który może przekładać się na szybkość krystalizacji. Na końcu określiła wpływ tych zmian strukturalnych na właściwości mechaniczne oraz korozyjne stopu. W mojej opinii metodyka biorąc pod uwagę zastosowanie badanego materiału dla celów biomedycznych, co zdefiniowano również na etapie tematu, powinna uwzględniać także analizy potwierdzające biogodność badanych materiałów. Celowym byłoby przeprowadzenie badań z wykorzystaniem jednej z technik służącym do oznaczania cytotoksyczności badanych materiałów. Tym bardziej, że Autorka sama powołuje się na stronie 47 na normę EN ISO 10993-1, która wskazuje te badania jako wymagane dla materiałów stosowanych na implanty. Mimo, że stopy te są uznawane za przyjazne dla środowiska biologicznego, to jednak zmiany strukturalne zachodzące podczas wygrzewania mogą wpływać na ich właściwości w tym zakresie.

Czwarty, ostatni podrozdział rozdziału 2 przedstawia uzyskane *Wyniki badań* w zasadniczo spójnej całości. Badania własne przedstawione są w kilku dalszych podrozdziałach. Przyjęty w tej części układ pracy podporządkowany jest zakresem realizowanych badań, które można podzielić na dwa kluczowe obszary: badania strukturalne mające na celu określenie wpływu temperatury wygrzewania na krystalizację badanego stopu, a także badania dotyczące właściwości mechanicznych oraz korozyjnych uzyskanego materiału badawczego. Pierwszy z rozdziałów przedstawia badania realizowane z wykorzystaniem metody spektroskopii fotoelektronów (XPS), które wykonano dla stopu wstępnego. Pozwoliło to na jakościowy opis składu chemicznego oraz struktury elektronowej stopu wstępnego. Nie jest w tym miejscu jasne, co Autorka rozumie przez stop wstępny, do czego odniesiono się w części problemowej niniejszej recenzji. Następnie przeprowadzono badania kalorymetryczne dla próbki płaskiej oraz prętów. Pozwoliło to na wyznaczenie temperatur charakterystycznych analizowanych materiałów i określenia temperatur początku krystalizacji, które posłużyły następnie do zaproponowania temperatur wygrzewania badanego materiału. W wyniku przeprowadzonych badań Autorka wykazała również, że najniższy wskaźnik zdolności do zeszklenia wykazuje materiał w formie płytki, natomiast największą zdolność - próbka w formie pręta o $\varnothing 2$ mm. Rentgenowska analiza fazowa potwierdziła amorficzność struktury wytworzonego materiału. Pozwoliła również na udokumentowanie zmian związanych z krystalizacją stopu zachodzących podczas wygrzewania próbki płaskiej oraz prętów o $\varnothing 1$ i 2 mm. Wykazano jednocześnie, że krystalizacja stopu związana jest z wydzielaniem się następujących faz: $Mg_{51}Zn_{20}$ (Mg_7Zn_3) oraz $Ca_2Mg_5Zn_{13}$. Dwufazowość struktury przypisana została okołoeutektycznemu składowi badanego stopu. Badania strukturalne rozszerzono o obserwacje mikroskopowe z wykorzystaniem metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), a uzyskane wyniki były zbieżne z tymi uzyskanymi metodą XRD. Potwierdzono amorficzny charakter materiału niepoddawanego wygrzewaniu, a także częściową krystalizację stopu po wygrzewaniu. W tym zakresie przedstawione badania wykazują pełną spójność. W zakresie przedstawiania wyników badań nie było dla mnie zrozumiałe, z jakiego powodu w tym miejscu na rys. 42 (na początku rozdziału zatytułowanego *Badania metalograficzne*), a także na rys. 48 (na końcu tego rozdziału) Autorka przedstawiła wyniki badań fraktograficznych przeprowadzonych z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Odnosi się wrażenie, że analizy te nie pasują do przedstawianych w tym miejscu treści.

Doktorantka dopiero w części dyskusyjnej wyjaśniła, że obserwowane zróżnicowanie w charakterze przełomu związane jest z pojawieniem się struktury krystalicznej. Przydałby się krótki komentarz w tym zakresie już na etapie przedstawiania wyników badań. Uważam, że dużo korzystniej byłoby, gdyby badania fraktograficzne zostały umieszczone po badaniach właściwości mechanicznych. Tym bardziej, że badania fraktograficzne przełomów mają w tym przypadku jedynie charakter poglądowy i przeprowadzono je wyłącznie na wybranych stopach, a podstawy ich wyborów nie zostały przedstawione. Nie wyjaśniono również, czy badane przełomy powstały podczas próby ściskania czy rozciągania, co również będzie przekładało się na ich charakter. Umieszczenie tych badań w innym miejscu pozwoliłoby również uniknąć pewnej nieprecyzyjności występującej w tytule tego podrozdziału 2.4.4, gdyż badania metalograficzne związane są głównie z badaniami dotyczącymi mikrostruktury materiałów. Tymczasem w tym rozdziale razem zestawiono wyniki badań struktury na poziomie krystalicznym uzyskane z wykorzystaniem TEM, a także fraktograficzne przełomów z zastosowaniem SEM. Rozdział 2.4.5 poświęcono na wyniki badań właściwości mechanicznych. W ramach realizowanych badań przeprowadzono statyczną próbkę ściskania, rozciągania oraz wykonano pomiary twardości. Przeprowadzenie badań wytrzymałościowych pozwoliło na wyznaczenie wytrzymałości na rozciąganie R_m i ściskanie R_c badanych materiałów. Badania realizowano w temperaturze otoczenia, co jest powszechną i słuszną zasadą, gdyż właściwości mechaniczne implantów metalicznych pozostają stabilne do temperatury 37 °C. Zrealizowane badania wykazują, że najwyższą wytrzymałością oraz twardością charakteryzował się materiał w stanie amorficznym. Autorka w części dyskusyjnej jako powód spadku wytrzymałości wskazuje wzrost kruchości badanych materiałów wraz z pojawieniem się fazy krystalicznej. Ten z kolei wiąże z kilkoma aspektami: okołoeutektycznym składem stopu, skurczem i naprężeniami odlewniczymi. Szkoda, że Autorka mając krzywe rozciągania nie pokusiła się o oszacowanie wartości modułów Younga badanych materiałów, tym bardziej, że z wykresów wynika, że występowałyby w tym zakresie wyraźnie różnice pomiędzy próbkami. Jak zauważono na etapie studiów literaturowych wartość tego parametru ma istotne znaczenie dla biogodności implantów. Za niedopatrzenie należy uznać brak analizy statystycznej dotyczącej parametrów wytrzymałościowych, pomiarów twardości, a także w dalszej części parametrów elektrochemicznych. Badania elektrochemiczne przeprowadzono wyłącznie na wytworzonych próbkach płaskich, co związane jest z ograniczeniami związanymi z wymaganiami wymiarowymi dotyczącymi próbek do badań korozyjnych. Słusznie w tym przypadku założono, że zbliżona struktura badanych materiałów niezależnie od postaci próbki powinna gwarantować ich zbliżone zachowanie korozyjne. W celu wyznaczenia parametrów elektrochemicznych charakteryzujących odporność korozyjną wyznaczono krzywe polaryzacyjne oraz przebiegi potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu zanurzenia. Do badań zastosowano klasycznie wykorzystywany dla tego celu roztwór Ringera o temperaturze zbliżonej do typowej dla ciała ludzkiego. W ramach realizowanych badań przeprowadzono również pomiary objętości uwolnionego wodoru w funkcji czasu zanurzenia. Po badaniach korozyjnych przeprowadzono jakościową ocenę stanu powierzchni badanych próbek z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej (SEM) sprzężonej ze spektroskopem EDX. Badania realizowano na próbkach bez usuwania produktów roztwarzania. Autorka wskazuje, że badania te były realizowane na próbkach po badaniach immersyjnych, z tego względu pewną niekonsekwencją jest umiejscowienie wyników tych badań przed rozdziałem 2.4.7 odnoszącym się do tych badań. W ramach długoterminowych badań korozyjnych przeprowadzono ocenę stanu powierzchni próbek z wykorzystaniem metod mikroskopii świetlnej po czasie od 24 do 969

godzin zanurzenia. Szkoda, że w ramach badań nie wyznaczono ubytku masy badanych próbek, co posłużyłoby nie tylko do jakościowej, ale również do ilościowej oceny szybkości korozji badanych materiałów.

Rozdział trzeci dotyczy *Dyskusji wyników*, w którym podsumowano wyniki uzyskane na wcześniejszym etapie. Jest to bardzo cenny element pracy. Przeprowadzona dyskusja dobrze odzwierciedla zakres przeprowadzonych badań, a także wsparto ją wynikami badań przedstawianymi przez innych badaczy. Czasami pojawiają się jednak zagadnienia, dla których nie wskazano odnośników literaturowych, a jednocześnie nie są one również podparte wynikami prac prowadzonych w ramach dysertacji. Powoduje to, że stają się one sporne. Szczególne zastrzeżenia w tym zakresie mam do następujących sformułowań:

- 1) (...) „Warstwa ochronna wytworzona z produktów roztwarzania na powierzchni próbki powstaje w trzech etapach. Pierwszy z nich to wzbogacenie mniej aktywnego cynku na powierzchni ze względu na przechodzenie do roztworu aktywnych składników w postaci magnezu i wapnia. Drugi etap obejmuje tworzenie się rozpuszczalnych wodorotlenków” (i dalej) (...). Na żadnym etapie pracy nie wykazano takiej etapowości w tworzeniu się warstwy ochronnych na powierzchni stopu.
- 2) (...) „Powstanie prawdopodobnie biozgodnych produktów roztwarzania, takich jak: MgO, ZnO, jonów Mg i Ca oraz CaCO₃, przy tworzeniu się warstwy ochronnej na badanym stopie” (...). W tym zakresie również w pracy nie ma badań, które by potwierdzały rodzaj faz wchodzących w skład produktów roztwarzania.

Ostatnią część dysertacji stanowią *Wnioski* wsparte wynikami przedstawionymi w części dotyczącej badań własnych. W tej części sformułowano sześć wniosków końcowych. Analizując je należy stwierdzić, że Doktorantce udało się osiągnąć sformułowany przez Nią cel badawczy. Przebadano z wykorzystaniem badań strukturalnych wytworzony materiał badawczy, a następnie eksperymentalnie określono wpływ stanu jego struktury na właściwości mechaniczne i korozyjne badanego stopu. Całość przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej kończy krótkie *Streszczenie* w języku polskim oraz angielskim.

2.4 Ocena redakcji i formalnej strony rozprawy

Recenzowana rozprawa zawiera 112 strony maszynopisu, bez wykazu bibliografii obejmującego 181 pozycji literaturowych. Praca napisana jest poprawnym i zrozumiałym językiem z użyciem zasadniczo właściwej terminologii. Pewne nieścisłości zauważone w tym zakresie zostały przedstawione w dalszej części recenzji. Dużym atutem pracy jest estetyka i przejrzystość opracowania. Wart podkreślenia jest fakt, że dotyczy to także części ilustracyjnej (rysunków, wykresów, etc.). Zdjęcia, rysunki, schematy oraz tabele przedstawione w pracy wykonane są starannie, a ich umieszczenie w pracy było uzasadnione merytorycznie. Jak w każdej pracy zdarzyły się niewielkie błędy redakcyjne, jednak należy podkreślić, że są one bardzo nieliczne i z tego względu nie wykazywano ich w recenzji.

Studia literaturowe zajmują niecałą 1/2 objętości całości pracy. Wybór literatury należy uznać za trafny i w pełni wyczerpujący. Zdecydowanie większa część pozycji literaturowych to prace anglojęzyczne. Ilość zacytowanej bibliografii wskazuje na dobre rozpoznanie Doktorantki

w aktualnym stanie wiedzy w analizowanych zagadnieniach. Na początku pracy zamieszczono także spis treści, spis oznaczeń i symboli, a także dwustronicowy wstęp. Pozostałą część stanowią badania własne, które zakończone zostały dyskusją oraz wnioskami. Bezpośrednio za wnioskami znajduje się również krótkie streszczenie pracy w języku polskim oraz angielskim.

Osobiście dla mnie pewną niedogodnością było rozdzielenie wyników badań, które zostały przedstawione w rozdziale 2.4 od ich dyskusji, która została zawarta w rozdziale 3-cim. Dokonanie między tymi częściami wyraźnego rozdziału powoduje, że często tok postępowania przyjęty przez Doktorantkę staje się jasny dopiero po zapoznaniu się z dyskusją. Należy jednak podkreślić, że tak przyjęta forma jest jak najbardziej poprawna i nie budzi zastrzeżeń. Są to jedynie moje osobiste spostrzeżenia.

Doktorantka nie ustrzegła się w swojej rozprawie niejasnych lub nieściślych sformułowań. Drobne uwagi w tym zakresie mogą dotyczyć następujących aspektów:

- 1) Niezręczne, choć zrozumiałe jest stwierdzenie na stronie 7: (...) „uzyskanie struktury amorficznej o większym przekroju” (...) – pojęcie przekroju dotyczy próbek/elementów/wyrobów o strukturze amorficznej. Podobnie określenie na stronie 10: (...) biokompatybilności właściwości mechanicznych (...) – to nie właściwości są biokompatybilne, ale implanty pod względem właściwości mechanicznych;
- 2) Na stronie 15 stwierdzenie (...) „siłę pędną” (...) w mojej opinii lepiej by brzmiało, gdyby użyto sformułowania: „siłę napędową”;
- 3) Częściowo prawdziwe jest sformułowanie ze strony 25: (...)” Materiały amorficzne są to ciała stałe, niewykazujące periodycznej budowy krystalicznej, a o strukturze nieuporządkowanej, wykazującej przypadkowe ułożenie atomów.” (...). W rzeczywistości materiały amorficzne cechuje rzeczywiście brak uporządkowania dalekiego zasięgu charakterystycznego dla materiałów krystalicznych, jednak wykazują tzw. uporządkowanie bliskiego zasięgu. Trudno zatem mówić o całkowitej przypadkowości ułożenia atomów;
- 4) Nieprecyzyjne jest określenie ze strony 33: (...) „Moduł Younga magnezu i jego stopów jest zbliżony do modułu kości, (...)”. Zdanie to jest słuszne dla kości korowej, jednak mniej odnosi się do kości gąbczastej, dla której odnotowuje się niższe wartości modułu sprężystości podłużnej. Z tego względu rodzaj tkanki kostnej powinien być sprecyzowany w treści;
- 5) Niezręczne, choć zrozumiałe jest stwierdzenie: „poddano stop ten podejrzeniom” (str. 35);
- 6) Nieściśle jest określenie występujące na stronie 48 „fazą eutektyczną”, gdyż eutektyka nie jest fazą, ale składnikiem strukturalnym złożonym z dwóch (lub więcej) faz – mieszaniną faz;
- 7) Na stronie 55 wśród badań zestawionych dla potrzeb realizacji pracy Autorka wymieniła (...) „opracowanie technologii wytwarzania masywnego szkła metalicznego na bazie magnezu” (...);
- 8) Na stronie 56 w Tabeli 5 wprowadzono określenie „Atomy [%]” - bardziej poprawnie byłoby określenie „Skład procentowy [w % at.]”. Również dokładność przedstawionych danych tabelarycznych jest zbyt wysoka, z powodzeniem można było ją ograniczyć do drugiego miejsca po przecinku;
- 9) Na krzywych DSC przedstawionych na rysunkach od 36 do 38 brakuje opisu osi rzędnej.

- 10) Autorka zamiennie stosuje określenia: „stop wstępny” (str. 71), „w stanie bezpośrednio po odlaniu” (rys. 33-35), „próbka wyjściowa” (str. 78), co powoduje, że nie do końca jest jasne, czy odnosi się to do materiałów w tym samym stanie;
- 11) Nieściśle jest określenie „struktura” w opisie rysunków od 55 do 58. Przedstawione obrazy SEM przedstawiają de facto stan powierzchni i morfologię produktów korozji po przeprowadzonych badaniach korozyjnych;
- 12) Na stronie 66 Autorka odwołuje się do elektrolizera jako urządzenia wykorzystanego do wykonania badań elektrochemicznych. Sądzę, że chodziło w tym miejscu o potencjostat;
- 13) Na stronie 83 i 84 Doktorantka używa określenia „mikrostruktura”, w odniesieniu do „struktury” – rys. 43 i 44;
- 14) Na stronie 85 Doktorantka wskazuje parametry sieciowe w [Å], zamiast w [nm], które są obowiązującą jednostką w układzie SI. Jednocześnie w dalszej części już prawidłowo posługuje się [nm] w opisie odległości międzypłaszczyznowych – Tabela 12;
- 15) Jako zbyt potoczne należy uznać określenie „struktura została rozwiązana” (str. 85) w odniesieniu do dyfrakcji elektronowej – struktura została określona poprzez rozwiązanie dyfrakcji;
- 16) Parametr R_m jest zapisywany z indeksem dolnym. Nie wskazano odchylenia standardowego lub innego parametru statystycznego, który pozwoliłby na ocenę rozproszenia wyników twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie (Tabela 13 – Tabela 15). Dotyczy to również parametrów elektrochemicznych (Tabela 16);
- 17) Odniesienia w treści (str. 89-92) dotyczące wartości twardości byłyby poprawniejsze w zapisie, gdyby zawierały oznaczenie „HV0.05”, a nie wyłącznie symbol „HV”. Należy jednak podkreślić, że Doktorantka w Tabelach 13-15 stosowała poprawny zapis, z tego względu nie wprowadza to niejasności w interpretacji wyników;
- 18) Brakuje konsekwencji w sposobie cytowania w bibliografii tj. w niektórych pozycjach literaturowych pojawiają się wyłącznie inicjały pierwszego z autorów, zamiast stosowanej w pozostałych przypadkach zasady: inicjał imienia oraz nazwisko. Dotyczy to kilku pozycji literaturowych tj. [41], [60], [64], [148], [149].

Zauważone nieścisłości nie wpływają na ogólną pozytywną ocenę przedłożonej mi do recenzji pracy. Nie przekładają się one merytorycznie na uzyskane wyniki badań, a także poprawność działań podjętych przez Doktorantkę. Liczę, że Doktorantka wykorzysta przedstawione uwagi w dalszej pracy naukowej, a także pozwolą Jej unikać podobnych niejasności w przyszłości.

2.5 Pytania problemowe

W trakcie analizy treści rozprawy doktorskiej nasunęło się recenzentowi kilka pytań i kwestii problematycznych, które stanowią zagadnienia do dalszej dyskusji. Należy do nich zaliczyć:

- 1) Aby uznać biomateriał za biogodny musi on wykazywać również właściwości paramagnetyczne. Czy skład chemiczny stopu zapewnia paramagnetyczność badanego stopu? Czy planowane są badania w tym zakresie? Jeśli tak, to jakimi metodami?
- 2) Na stronie 45 Autorka wskazuje na elastyczność jako jedną z właściwości mechanicznych charakteryzujących niektóre ze szkieł metalicznych. Co Doktorantka rozumie pod tym

- pojęciem? Czy należy to rozumieć jako ciągliwość czy zdolność do odkształceń sprężystych?
- 3) Na stronie 49 Doktorantka wskazuje, że (...) „Zwiększenie zawartości cynku przyspiesza korozję stopów Mg-Zn-Ca ze względu na tworzenie się szlachetniejszej fazy wtórnej $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, co prowadzi do przyspieszenia korozji galwanicznej.” (...). Do jakiej fazy odnosi się wyższa szlachetność w/w fazy? Czy przy niższych zawartościach cynku struktura materiału jest jedno- czy wielofazowa?
 - 4) Również na stronie 49 Autorka stwierdza, że (...) „Jednofazowa struktura materiałów amorficznych jest najważniejszym czynnikiem, który przemawia za wykorzystaniem ich jako metalowe materiały resorbowalne. Taka struktura warunkuje dość jednorodny postęp korozji.” (...). W przedstawionym kontekście odnosi się wrażenie, że Autorka łączy resorbcję z korozją, co należy uznać za pewne uproszczenie. Czy tworzące się podczas korozji stopów metalicznych produkty korozji zawsze będą resorbowalne oraz będą wykazywały biozgodność?
 - 5) Na stronie 50 Doktorantka wskazuje, że (...) „Struktura amorficzna zapewnia lepsze właściwości mechaniczne oraz odporność na korozję od ich odpowiedników krystalicznych w zastosowaniach biomedycznych.” (...). Czym to uzasadnić?
 - 6) Na stronie 59 Autorka wskazuje, że dla potrzeb pracy wytworzono próbki w postaci płytek oraz prętów o trzech różnych średnicach. Tymczasem dalej wskazuje, że badania prowadzono na próbkach płaskich oraz w formie prętów \varnothing 2 i 3 mm. Również zdjęcie 24 przedstawia wyłącznie trzy rodzaje próbek, choć w treści Autorka odwołuje się do wszystkich wytworzonych materiałów (str. 58). Z jakiego powodu w dalszych badaniach nie uwzględniono również próbek o \varnothing 4 mm?
 - 7) Na stronie 71 Autorka przedstawiła wyniki uzyskane metodą spektroskopii fotoelektronów XPS dla stopu wstępnego. Jednocześnie na stronie 56 wskazano, że badania realizowane w ramach pracy prowadzono na stopie w stanie amorficznym i po wygrzewaniu. Czy zatem przez stop wstępny należy rozumieć w tym kontekście stop uzyskany w wyniku przetopienia czystych składników w tyglu ceramicznym czy szkło masywne bez wygrzewania?
 - 8) Na stronie 109 Doktorantka stwierdza w dyskusji, że (...) „ dla próbek wygrzewanych w temperaturach 150 °C oraz 180 °C zaobserwowano warstwę pasywną w postaci tlenków MgO oraz ZnO (...). Dla próbki wygrzewanej w temperaturze 200 °C można zaobserwować korozję selektywną” (...). Jakie badania stały się podstawą do wskazania rodzaju faz tworzących się na powierzchni podczas roztwarzania badanych materiałów, a także wskazania mechanizmu korozji selektywnej jako odpowiedzialnego za roztwarzanie stopu? Czy formowanie się warstwy pasywnej nie powinna przekładać się na zwiększoną odporność korozyjną tych materiałów?
 - 9) Czym uzasadnić spadek twardości oraz wytrzymałości stopu wraz z rosnącym stopniem krystaliczności badanych materiałów? Na stronie 109 Doktorantka wskazuje, że (...) „kruchość oraz pękanie może być związane ze skurczem materiału podczas procesu krzepnięcia oraz może być związane z naprężeniami odlewniczymi” (...) odnosząc to do zwiększenia kruchości oraz wytrzymałości materiału po wygrzewaniu. Czy wygrzewanie nie będzie w tym stopie prowadziło do częściowej relaksacji naprężeń powstałych podczas odlewania, a tym samym nie powinno to skutkować zmniejszeniem kruchości?

10) We Wnioskach na stronie 111 Autorka stwierdza w podpunkcie 2, że (...) „Wygrzewanie próbek bezpośrednio po odlaniu (...) powoduje powstanie struktury nanokrystalicznej” (...). Jakie analizy stały się podstawą do stwierdzenia, że uzyskana struktura krystaliczna jest na poziomie nanokrystalicznej? Jakimi technikami badawczymi można to potwierdzić? Ponadto wykazano, że w materiale w postaci płytek obserwowano wolniejszy przebieg krystalizacji (str. 82). Co należy przez to rozumieć? Czy związane jest to z mniejszą zdolnością do tworzenia się zarodków krystalizacji (zarodkowania) czy szybkością wzrostu kryształu? Czy może to wpływać na formowanie się kryształitów o mniejszej ilości, ale o większych wymiarach?

3. WNIOSKI I OCENA KOŃCOWA

Wymienione powyżej sugestie i uwagi krytyczne nie wpływają na moją pozytywną opinię na temat przedłożonej mi do oceny pracy. Recenzowana praca zawiera wartościowe i unikalne wyniki badań, a także rozwiązuje istotne zagadnienia naukowe.

Stwierdzam, że opiniowana praca doktorska pt. „*Krystalizacja masywnego szkła metalicznego $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ i jej wpływ na własności biomedyczne stopu*” spełnia ustawowe kryteria (art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki tj. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce tj. Dz. U. z 2018 r. poz. 1669 z późn. zm.).

Praca w pełni odpowiada także zwyczajowym kryteriom stawianym rozprawom doktorskim, w tym w szczególności:

- 1) Stanowi oryginalne i prawidłowe rozwiązanie problemu naukowego, jakim jest ocena wpływu wygrzewania na zdolność do krystalizacji badanego szkła o strukturze amorficznej, a tym samym wnosi istotny wkład w dyscyplinę Inżynieria Materiałowa;
- 2) Wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa;
- 3) Potwierdza dojrzałość naukową i umiejętność Doktorantki w samodzielnym prowadzeniu badań eksperymentalnych.

Na podstawie przeprowadzonej analizy przedłożonej mi do oceny pracy mogę stwierdzić, że wymienione osiągnięcia naukowe są wynikiem starannie dobranej przez mgr inż. Annę Kiljan ścieżki badawczej i przykładem właściwego rozwiązywania zagadnień eksperymentalnych. Doktorantka po przeprowadzonej analizie literaturowej dobrała stop do badań, następnie go wytworzyła, a po przedstawieniu celu badań konsekwentnie realizowała spójny oraz przemyślany plan badawczy. Przyjęty przez Doktorantkę zakres badań doświadczalnych, przeprowadzone badania i ich właściwa interpretacja umożliwiły osiągnięcie postawionego w rozprawie celu. Uzyskane wyniki stanowią cenne uzupełnienie aktualnego stanu wiedzy oraz wnoszą nowe treści poznawcze do dyscypliny Inżynieria Materiałowa.

Za najważniejsze mocne strony recenzowanej pracy doktorskiej i osiągnięcia Doktorantki uważam:

- 1) Dobór na podstawie studiów literaturowych, a następnie wytworzenie materiału badawczego z uwzględnieniem różnych postaci (płytki, pręty o różnej średnicy);
- 2) Przemyślany dobór na podstawie badań kalorymetrycznych temperatur wygrzewania, a następnie scharakteryzowanie pod względem struktury uzyskanego materiału badawczego z wykorzystaniem różnych technik badawczych;
- 3) Przemyślaną metodykę badawczą mającą na celu powiązanie krystalizacji stopu z jego uzyskanymi eksperymentalnie właściwościami mechanicznymi oraz elektrochemicznymi.

W oparciu o przedstawioną opinię wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony jej rozprawy doktorskiej.