



AGH Akademia Górniczo - Hutnicza  
im. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej  
Dr hab. inż. Agnieszka Kopia

Tel. +48 012 617 2552, +48 012 617 2914; e-mail: kopia@agh.edu.pl

Kraków 14.04.2015

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Katarzyny Kubok pt. *"Characterization of microstructure and properties of biodegradable alloys from the Mg-Zn-Ca system"*

wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w  
Krakowie

Rozwój materiałów, a w szczególności materiałów biozgodnych spełnia istotną rolę w naszej cywilizacji. Do materiałów tych zaliczają się od niedawna magnez i jego stopy. Do głównych zalet magnezu należy jego mała gęstość ( $d=1,74 \text{ g/cm}^3$ ), a główną wadą jest niska odporność korozyjna. Magnez w zastosowaniach medycznych został po raz pierwszy użyty w 1878 r. przez E.C. Huse do zatrzymania krwawienia. Następne lata to rozwój podwójnych i potrójnych stopów magnezu takich jak Mg-Ce, Mg-Ca, Mg-Li, Mg-Pb-Bi, Mg-Cu-Au, Mg-Al-Zn charakteryzujących się dużo lepszymi właściwościami mechanicznymi w stosunku do czystego magnezu. Stopy te znajdują zastosowanie jako implanty, klamry do łączenia kości oraz jako nici chirurgiczne. W 1998 r. powstała idea zastosowania biodegradowalnych stopów magnezu jako stendów. Głównymi problemami jakie się pojawiły to odpowiedni dobór składu chemicznego stopów, tak aby związki powstałe w procesie biodegradacji nie były toksyczne dla naszego organizmu. Do produkcji stendów wykorzystywany jest stop Mg-Y-Re-Zr, jednak badania kliniczne wykazały negatywny wpływ metali ziem rzadkich na wzrost ekspresji genów biorących udział w procesach zapalnych. Alternatywą dla tych stopów mogą być stopy Mg-Zn-Ca. Zbudowane one są z pierwiastków, które są jednocześnie podstawowymi minerałami niezbędnymi do funkcjonowania ludzkiego organizmu. Jony magnezu są zazwyczaj obecne w ludzkim organizmie w dużych ilościach. Ich zaangażowanie jest konieczne w wielu procesach biologicznych i metabolicznych. Cynk i wapń są również niezbędne do prawidłowego funkcjonowania. Podczas rozkładu implantu pierwiastki użyte do jego budowy mogą stymulować i wspomagać wzrost nowej tkanki kostnej. Problem jaki

pozostaje do rozwiązania to zmniejszenie prędkości korozji stopów i podwyższenie właściwości mechanicznych.

Przedstawiona do recenzji praca wpisuje się więc w nurt obecnie prowadzonych badań, nad udoskonaleniem biodegradowalnych stopów magnezu. W recenzowanej pracy Autorka przedstawiła wpływ składu chemicznego, mikrostruktury i własności mechanicznych na odporność korozyjną stopów Mg-Zn-Ca, co pozwoliło na optymalizację składu chemicznego i obróbki cieplnej badanych stopów.

Celowość podjętych badań uzasadniona jest niewielką liczbą prac w literaturze światowej dotyczącej tego zagadnienia.

Praca została napisana w tradycyjny sposób, tzn. autorka dokonała podziału na dwie zasadnicze części: pierwszą – dotyczącą przeglądu literatury oraz drugą – badawczą, obejmującą metodykę badań, prezentację wyników i dyskusję oraz podsumowanie.

### **Omówienie i ocena części teoretycznej**

Część pierwsza pracy, tzw. teoretyczna, dotyczy przeglądu literatury i stanowi jedną trzecią całej pracy. I tu nasuwa się pierwsza uwaga dotycząca skrótów stosowanych w pracy. W pracy pojawiają się skróty, które nie są wyjaśniane np. SBF, DMEN, HBSS i inne. Gdyby autorka w pracy zastosowała indeks skrótów ułatwiłoby to recenzję pracy. Zastosowane w pracy nazewnictwo spisu literatury jest czytelne, jednak w tekście pojawiają się odnośniki, których nie ma w spisie literatury np. [Donglu2006, Britannica2010 i inne]. Uwagi te dotyczą nie tylko części teoretycznej, ale całej pracy.

Po krótkim wprowadzeniu autorka dokonuje zwięzłej charakterystyki magnezu i jego biodegradowalnych stopów. Przedstawia rozwój badań nad tymi materiałami, ale także w rozdziale tym zamieściła informacje o budowie i funkcjach kości. Rozdział ten napisany został niefortunnie. Zawarte w nim informacje o budowie kości i ich właściwościach, nie są wykorzystywane w dalszej części pracy. Nie jest napisane także na czym ma polegać biodegradowalność tych stopów. W tab. 1 porównane zostały własności mechaniczne kości i innych biomateriałów. Podane wartości w tabeli są zbyt dokładne i powinny być skorygowane, np. wytrzymałość na rozciąganie stali nierdzewnej w tabeli to 586 MPa, a w rzeczywistości mieści się w granicach 500-700 MPa, także dla stopów Co-Cr-Mo podano wartość 1085 MPa, a powinien być podany zakres 700-1700 MPa, bowiem wartości te zmieniają się w zależności od stanu dostawy. Brakuje natomiast informacji o zastosowaniach stopów magnezu w medycynie jako implanty, stendy, klamry, nici itp. W rozdziale tym Autorka nie ustrzegła się także błędów merytorycznych podając nie pełną definicję kości

„...and colagen type I” ( str. 3) a powinno być „.... and colagen type I and IV in organic matrix”.

Rozdział pierwszy kończy dwustronicowe opracowanie na temat historii stosowania magnezu i jego stopów w medycynie.

Rozdział drugi poświęcony został problemom korozji stopów magnezu. Autorka przedstawiła mechanizmy korozji jakie zachodzą w stopach Mg, omówiła wpływ dodatków stopowych na procesy korozji i przedstawiła je w Tab. 2. Omawiając problemy korozji powinna autorka przedstawić wykres szeregu napięciowego dla omawianych dodatków stopowych. Wykres taki byłby bardziej czytelny, a niżeli zamieszczona Tab. 2.

W dalszej części Autorka przechodzi do szerszego omówienia stopów magnezu stosowanych w medycynie (Rozdział 3). W rozdziale tym przedstawiony jest podział stopów magnezu ze względu na skład chemiczny. Omówiona zostaje każda grupa materiałów a w szczególności wpływ poszczególnych dodatków stopowych na właściwości stopów. Zamieszczony rysunek Fig. 6 nie wnosi dodatkowych informacji, a przy braku komentarza zamieszczenie jego jest bezpodstawne. W rozdziale tym Autorka szerzej omawia układ potrójny Mg-Zn-Ca wskazując w jakiej części układu znajdują się stopy będące przedmiotem badań i jakie fazy mogą tworzyć się w procesie odlewania, a także jaki wpływ mają dodatki stopowe na właściwości stopu Mg-Zn-Ca. Podrozdział 3.3 poświęcony jest analizie literatury dotyczącej obróbki cieplnej stopów Mg-Zn-Ca, polegającej na utwardzaniu wydzieleniowym, którego głównym zadaniem jest przesycaenie roztworu stałego składnikami stopowymi w celu poprawy własności wytrzymałościowych. W rozdziale 3 brakuje mi jednak choćby krótkiego komentarza dotyczącego przeróbki plastycznej stopów będących przedmiotem niniejszej pracy.

Mimo zwięzłego przedstawienia problemu autorka nie ustrzegła się drobnych błędów edytorskich. Pomimo wskazanych niedopatrzeń, część poświęcona przeglądowi literatury oceniam bardzo dobrze. Napisana jest w sposób zrozumiały, choć zmieniałabym kolejność rozdziałów i nie zamieszczała rozdziałów o budowie kości. Pomyłek interpunkcyjnych czy też powtórzeń jest stosunkowo niewiele.

Łącznikiem pomiędzy "częścią teoretyczną i badawczą" jest rozdział "Research issues, hypothesis and objectives" wynikający logicznie z analizy obecnego stanu wiedzy zawartego w części literaturowej. Autorka postawiła tezę „ Optimization of chemical compositions and heat-treatment conditions allows to control corrosion behaviour of Mg-Zn-Ca biodegradable alloys”

Teza pracy dobrze ujmuje postawiony problem i jasno wynika z rozdziałów 1-3

## Omówienie i ocena części badawczej

Chociaż wyniki zaprezentowanej pracy zostały już częściowo opublikowane w recenzowanych czasopismach (str. 107), to ze względu na znacznie szersze omówienie poruszanego tematu w rozprawie doktorskiej pozwolę sobie na przedstawienie własnej opinii. Część eksperymentalna zaczyna się od omówieniem materiału będącego przedmiotem badań. Są nim biodegradowalne stopy z rodziny Mg-Zn-Ca. W tym rozdziale brakuje mi jednak komentarza do wprowadzonego nazewnictwa w dalszej części pracy. W rozdziale 5.1 Autorka omawia sposób wytworzenia i odlania stopów oraz obróbkę cieplną jakiej poddane zostały wybrane stopy. Nie bardzo rozumiem jakich materiałów użyto do wytworzenia stopów, ponieważ Autorka napisała str. 34 „All of the alloys were prepared from Zn (99,999%), Ca (99,9 %) and Mg (99,9 %) ...” a w następnym zdaniu pisze „Calcium was added in form of master alloy Mg-33Ca wt.%”.

Autorka dobrała trzy sposoby obróbki cieplnej, której poddała wybrane stopy Mg-Zn-Ca.

Stopy po odlewaniu i obróbce cieplnej zostały poddane badaniom:

- ✓ mikrostruktury za pomocą: skaningowej mikroskopii elektronowej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, analizy chemicznej EDS, dyfrakcyjnej rentgenowskiej analizy fazowej, różnicowej kalorymetrii skaningowej
- ✓ własności mechanicznych: pomiary twardości, próba ściskania;
- ✓ własności korozyjnych.

Dobór tak wielu technik badawczych budzi wielkie uznanie, gdyż wskazuje na wysoki profesjonalizm doktorantki w podejściu do problemów badawczych związanych z charakterystyką nowych materiałów. Należy podkreślić staranność doktorantki przy przygotowywaniu próbek do obserwacji w transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Przygotowanie takich próbek wymagało żmudnej i czasochłonnej preparatyki, która, jak wynika z moich osobistych doświadczeń, nie zawsze kończy się sukcesem

Niemniej istotne są badania dotyczące własności mechanicznych materiału po odlaniu i po obróbce cieplnej, próba ściskania i próba twardości. Badania korozyjne zaplanowała w temperaturze  $T=37\text{ }^{\circ}\text{C}$  wykorzystując roztwór Hanks Balans Salt Solution jako symulację płynów ustrojowych w ciele człowieka.

Wyniki badań przedstawione są w rozdziale 6 części badawczej. Prezentacje wyników autorka rozpoczyna od omówienia materiału po odlaniu. Rozdział 6.1.1 poświęcony jest mikrostrukturze i analizie termicznej. Z obserwacji SEM powierzchni próbek wynika, iż dodatek wapnia powoduje rozdrobnienie ziarna w stopach do zawartości 1 wt.%. Autorka nie

tłumaczy dlaczego powyżej tej zawartości Ca następuje wzrost ziarna w stopach, chociaż przytacza wartości współczynników GRF. Na Rys. 15 przedstawiona została analiza rentgenowska stopów po odlaniu. W stopach w zależności od zawartości Ca zidentyfikowała Autorka fazy  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  oraz Mg. Z wykresu wyraźnie widać, iż piki od fazy  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  ulegają przesunięciu w kierunku niższych kątów wraz ze wzrostem zawartości Ca. Skąd tak duże przesunięcie proszę o wyjaśnienie.

W analizie TEM stopu Mg-Zn autorka wykazała obecność cząstek  $\text{Mg}_4\text{Zn}_7$  (Fig. 16a). Z danych literaturowych wynika, iż faza ta jest niestabilna. Szczegółowe badania prowadzone przez Y. Lu i współl. [Journal of Alloys and Compounds 614 (2014) 345–352] wykazały, że tak krystalizuje faza MgZn. Proszę o wyjaśnienie.

Na stronie 57 w Tab.7 podane są wyniki analizy termicznej DSC. Wynika z nich, iż przy temperaturze 343 °C pojawia się pik od fazy MgZn w stopie Mg-3Zn-0.2Ca, ale przy tej samej temperaturze w stopie Mg-3Zn pojawia się faza  $\text{Mg}_4\text{Zn}_7$ , jak to można tłumaczyć? Moim zdaniem w stopie Mg-3Zn-0.2Ca także krystalizuje faza MgZn, która w analizie TEM została błędnie zidentyfikowana. Moje zastrzeżenia budzą także wyniki identyfikacji fazy  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  dla stopu Mg-3Zn-0.2Ca. Wynika z nich duża różnica pomiędzy obserwowanymi pikami na krzywej DSC dla stopu Mg-3Zn-0.2Ca i Mg-3Zn-1Ca. Proszę o komentarz.

Wyniki badań własności mechanicznych stopów po odlaniu przedstawiła autorka w rozdziale 6.1.2. Wprowadzenie dodatku Ca do stopów Mg-Zn powoduje wzrost twardości (Fig. 23). Nie zgadzam się ze stwierdzeniem autorki, że „As illustrated in Fig. 23, the hardness increases after additional of Zn and Ca”. Twardość rośnie dla stopów Mg-Zn-Ca wraz ze wzrostem Ca (zawartość Zn jest stała), natomiast na Fig.13 nie obserwuje się różnicy w wartości twardości pomiędzy stopami Mg-Ca a Mg-Zn. Wyniki próby ściskania przedstawiła autorka na Fig. 24 i w Tab. 8. Omówione wyniki nie zostały skomentowane. Proszę o wyjaśnienie dlaczego wytrzymałość na ściskanie rośnie w stopach Mg-Zn-Ca do zawartości Ca 0.5 % wt., a następnie maleje. Stopy po odlaniu poddane zostały badaniom korozyjnym po 2 i 14 dniach. Najszybciej korozji uległ stop Mg-Ca. Przedstawione obrazy powierzchni SEM (Fig. 27, 28) są mało wyraźne, aby móc zaobserwować zmiany na powierzchni po procesie korozji. Interesujące byłyby wyniki XRD produktów korozji na powierzchni stopów. W tym miejscu chciałam zaznaczyć, iż wszystkie zdjęcia z mikroskopii skaningowej są zbyt małe i niewyraźne, aby możliwe było przeprowadzenie obserwacji zmian na powierzchni i przekroju stopów.

W rozdziale tym autorka nie ustrzegła się także drobnych błędów edytorskich. Rozdział 6.2 poświęcony jest mikrostrukturze, własnościom mechanicznym oraz badaniom korozyjnym

wybranych stopów Mg-Zn-Ca po obróbce cieplnej. Autorka w rozdziale 5.1.2 zaproponowała trzy rodzaje obróbki cieplnej stopów. Budzi moje zdziwienie, brak rozróżnienia stopów przy omawianiu struktury i własności ze względu na zastosowaną obróbkę cieplną a konkretnie na temperaturę przesycania. Czy to oznacza, iż zastosowana temperatura przesycania nie ma wpływu na mikrostrukturę i własności. Jeżeli tak, to w jakim celu zastosowano trzy warianty? Autorka omawia w tym rozdziale jedynie wpływ Ca i czasu starzenia. W rozdziale 6.2.2 także autorka omawiając zmiany korozyjne nie uwzględnia zróżnicowania stopów ze względu na zastosowaną temperaturę przesycania. Na str. 88 wystąpiło przekłamanie, dane dotyczące zmian prędkości korozji w stopach Mg-3Zn-1Ca i Mg-3Zn-3Ca nie są zgodne z tabelą Tab. 11. W rozdziale tym autorka nie ustrzegła się drobnych błędów edytorskich. Praca kończy się rozdziałem „Summary”, w którym autorka podsumowuje uzyskane wyniki badań, zamieszczając dodatkowo je w punktach.

Uzyskane wyniki uważam za bardzo interesujące i oryginalne. Dobór materiału dowodowego i ilustracyjnego jest poprawny. Do zalet pracy należy umiejętność połączenia otrzymanych wyników badań struktury z własnościami mechanicznymi i korozyjnymi.

Podsumowując, uważam, że opiniowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego, jakim jest charakterystyka mikrostruktury i własności biodegradowalnych stopów Mg-Zn-Ca.

Główną wartością pracy jest powiązanie mikrostruktury i wynikającymi z niej własnościami mechanicznymi i korozyjnymi. Zastosowane metody badawcze wskazują na umiejętność doktoranta w samodzielnym prowadzeniu badań naukowych. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, iż przedstawiona do oceny rozprawa Pani Katarzyny Kubok pt. *”Characterization of microstructure and properties of biodegradable alloys from the Mg-Zn-Ca system”* spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.



Agnieszka Kopia