



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY

Dr hab. inż. Piotr Bała, prof. AGH

Kraków, dn. 03.09.2019

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Al. A. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Anny Jarzębskiej**

pt. **„Synergiczny wpływ dodatku magnezu i wyciskania hydrostatycznego na mikrostrukturę i właściwości biodegradowalnego materiału na bazie cynku”**

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Pani dr. hab. Joanny Wojewody-Budki, prof. PAN, w związku z uchwałą Rady Naukowej Instytutu z dnia 25 czerwca 2019 roku (pismo z dnia 18 lipca 2019 roku o numerze IMIM/DP/1735/2019)

1. Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska mgr inż. Anny Jarzębskiej, napisana pod kierownictwem prof. dra hab. inż. Krzysztofa Sztwiertni i dr Magdaleny Biedy-Niemiec, dotyczy badań nad biodegradowalnymi stopami cynku, z uwzględnieniem synergicznego wpływu dodatku magnezu i wyciskania hydrostatycznego. Praca ma układ klasyczny i składa się z 2 zasadniczych części (przeglądu literatury oraz części badawczej). Zdaniem Recenzenta poprawnie zbalansowano przegląd

piśmiennictwa z częścią badawczą pracy, a przy tym adekwatnie dobrano materiał ilustracyjny i tablicowy, zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym. Praca liczy 113 stron, składa się z wprowadzenia, 9 rozdziałów oraz spisu literatury. Zawiera 68 rysunków i 9 tabel. We wstępie Autorka uzasadnia swoje zainteresowanie tematem stentów jako alternatywy dla skomplikowanych zabiegów chirurgicznych wymaganych w leczeniu chorób sercowo-naczyniowych. W rozdziale pierwszym opisane zostały biodegradowalne stenty metalowe. Następnie Autorka opierając się na dobrze dobranym zbiorze literaturowym przedstawiła najistotniejsze zagadnienia dotyczące cynku i jego stopów oraz ich odkształcania. Przegląd literatury jest jasny i zrozumiały. Autorka odnosi się do 99 pozycji literaturowych. Odwołania obejmują głównie specjalistyczne czasopisma naukowe, w tym znaczną część z ostatnich kilku lat. Rozdział szósty to „Cel i teza pracy”. Rozdział następny to opis metodyki badań. Główną część rozprawy stanowi rozdział ósmy „Wyniki”, w którym Autorka przedstawiła wyniki badań własnych, których dyskusję przedstawiła w rozdziale następnym. Merytoryczna część rozprawy kończy się rozdziałem „Wnioski”, w którym zawarto 4 wnioski. Na końcu rozprawy jako rozdział 11 zamieszczony jest spis literatury, a po nim streszczenia w języku polskim i angielskim.

2. Ocena doboru tematyki i zakresu pracy

Postęp cywilizacyjny wpływa na wzrost ilości zachorowań układu sercowo-naczyniowych, które zajmują czołowe miejsce w statystyce chorób i zgonów. Choroby niedokrwienne serca są powodem przedwczesnej śmierci ok. 40% mężczyzn w wieku 45÷54 lat, a także śmierci rocznie ponad 500 000 osób w samych tylko Stanach Zjednoczonych Ameryki. Według danych epidemiologicznych z 2007 roku choroby niedokrwienne serca są przyczyną 21% zgonów u mężczyzn i 23% zgonów u kobiet¹. Jedną z rozwijanych metod leczenia choroby wieńcowej, jest poszerzanie światła tętnic za pomocą zabiegu przezskórnej, śródnaczyniowej angioplastyki wieńcowej, przy użyciu stentu. Stent jest to sprężyste rusztowanie wykonane z metalu lub polimeru, które niewątpliwie jest wielkim osiągnięciem inżyniersko-medycznym ostatnich lat. W Polsce przeprowadza się rocznie około 100 tys. zabiegów wszczepienia stentów pacjentom ze zwężeniem tętnic wieńcowych i zagrożeniem zawałem serca. Przyszłością są tzw. stenty biodegradowalne, które wg założeń powinny ulec rozpuszczeniu

¹ Prejbisz A., Janyszewicz A.: Choroby serca i układu krążenia. Puls Medycyny 2007, 9 (152), s. 8., za Marciniak J.: Biomateriały metalowe – realia i perspektywy

przez okres dwóch lat. W niedalekiej przyszłości mają one stanowić ok. 80% wszczepianych stentów.

Badania naukowe wykazują, że dużym potencjałem na implanty biodegradowalne cieszy się cynk i jego stopy. Cynk jest metalem charakteryzującym się niską temperaturą topnienia, dobrą lejnością oraz łatwością obróbki mechanicznej. Z medycznego punktu widzenia cynk wykazuje wysoką biokompatybilność i odporność na korozję. Dodatkowo, cynk jako niezbędny mikroelement potrzebny do codziennego funkcjonowania organizmu nie powoduje skutków ubocznych podczas kontrolowanego rozpuszczania w ludzkim organizmie. Zasadniczym wyzwaniem w wykorzystaniu tej grupy materiałów metalicznych jest niska wytrzymałość i plastyczność. Sugerując się regułą Halla-Petch'a, rozdrobnienie ziarna spowodowane przeróbką plastyczną może wpłynąć na zwiększenie wytrzymałości cynku. Problemem jest jednak tendencja cynku do rekrytalizacji, już w temperaturze pokojowej, co podczas przetwarzania na gorąco może prowadzić do niepożądanego rozrostu ziarna. Rozwiązaniem jest dodanie do cynku pierwiastków biozgodnych podnoszących temperaturę rekrytalizacji jednocześnie zmniejszających ziarno.

Uważam, że problematyka naukowa podjęta w opiniowanej pracy doktorskiej Pani Anny Jarzębskiej jest nowatorska i niezwykle istotna z punktu widzenia ratowania zdrowia i życia ludzkiego. Wpisuje się w aktualny nurt poszukiwań nowych możliwości wytwarzania stentów biodegradowalnych, a podjęty aspekt badań szczegółowych jest oryginalny i stanowi alternatywę do opisywanych w literaturze metod wytwarzania elementów z potencjalnie biodegradowalnych stopów cynku. W tym aspekcie należy docenić innowacyjne podejście Autorki do podjętej problematyki, które z pewnością jest dużym wyzwaniem badawczym.

W oparciu o studia literaturowe i wyniki własnych badań doświadczalnych sformułowano tezę pracy: „Synergia stopowania cynku magnezem i odkształcenia plastycznego przy pomocy wyciskania hydrostatycznego prowadzi do rozdrobnienia mikrostruktury, które umożliwia osiągnięcie umocnienia, zapewniającego właściwości mechaniczne i korozyjne stawiane biodegradowalnym stentom kardiologicznym”, która na pierwszy rzut oka wydaje się zbyt uboga. Myli się jednak ten, który uważa, że na etapie projektowym było to oczywiste. Dane literaturowe wyraźnie wskazują na problem umocnienia odkształceniowego stopów cynku i jego dynamiczną rekrytalizację podczas procesu przeróbki plastycznej. Osiągnięcie w stopach cynku wymaganego poziomu właściwości mechanicznych i plastycznych stawianych stentom kardiologicznym jest

niezwykle trudne. Nie komplikując tezy pracy Autorka ustrzegła się więc często popełnianego błędu formułowania zbyt konkretnie „skrojonej” tezy pod przewidywane zjawiska. Warto dodać, że praca ma zarówno charakter badań podstawowych jak i stosowanych. Postawiono cel naukowy, którym była szczegółowa analiza mikrostrukturalna, pozwalająca na określenie mechanizmów odkształcenia plastycznego wytworzonych materiałów oraz analiza ich właściwości mechanicznych i korozyjnych.

3. Opis metodyki badawczej

Do zweryfikowania postawionej tezy badawczej Autorka wytworzyła i przebadła 3 grupy stopów, tj. Zn_{0,5}Mg; Zn₁Mg oraz Zn_{1,5}Mg. Jako materiał referencyjny zastosowano czysty cynk. Materiały odlano oraz wyciśnięto na gorąco w temperaturze 250°C. Materiały te były punktem wyjściowym do badań zasadniczych, tj. wyciskania hydrostatycznego. Autorka przeprowadziła obszerne badania mikrostrukturalne połączone z badaniami właściwości mechanicznych i korozyjnych wytworzonych materiałów. W pracy zastosowano szeroki wachlarz metod badawczych, a ich wybór uważam za właściwy i niezbędny do realizacji celu pracy. Wykorzystano między innymi mikroskopię elektronową skaningową z wykorzystaniem techniki EBSD, mikroskopię elektronową transmisyjną połączoną z analizą EDS, rentgenowską analizę fazową z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, badania wytrzymałości na rozciąganie, pomiary mikrotwardości i odporności korozyjnej w roztworze Hanka.

4. Ocena merytoryczna pracy

Oceniając pracę od strony merytorycznej, należy stwierdzić, że zarówno zaplanowane eksperymenty, dobór technik badawczych, interpretacja wyników wykonane są prawidłowo i jako całość nie budzą zastrzeżeń. Praca napisana jest w sposób staranny. Począwszy od przeglądu literatury, w którym Autorka dobrze wprowadziła w zagadnienia biodegradowalnych stentów metalowych oraz cynku i jego stopów, przez metodologię, gdzie w sposób prosty i przejrzysty wyjaśniła co, jak i w jakim celu wykonano, po opis wyników badań własnych i analizę wyników, na podstawie których wykazała, że synergiczny wpływ dodatku magnezu i wyciskania hydrostatycznego prowadzi do rozdrobnienia mikrostruktury, które umożliwia osiągnięcie umocnienia, zapewniającego właściwości mechaniczne i korozyjne stawiane biodegradowalnym stentom kardiologicznym. Ogólnie pracę doktorską

mgr inż. Anny Jarzębskiej oceniam bardzo wysoko. Jednak podczas jej lektury nasuwają się pewne spostrzeżenia natury polemicznej oraz uwagi szczegółowe (natury edycyjnej oraz inne drobne uwagi), które wyrażam poniżej:

Uwagi ogólne i dyskusyjne:

1. Szkoda, że w pracy nie zamieszczono krzywych rozciągania, aby pokazać zachowanie się badanych materiałów jak również pozwoliłoby to na wskazanie jak wyznaczono parametry wytrzymałościowe.
2. Prędkość to wielkość fizyczna opisująca szybkość zmiany położenia ciała względem układu odniesienia. W pracy błędnie używana jest ona np. w odniesieniu do szybkości korozji.
3. W pracy zamienne używane są słowa struktura i mikrostruktura. Powinno się używać jednego określenia.
4. Na stronie 14 Autorka stwierdza "... cynk posiada niską temperaturę topnienia i jest tani, co powoduje, że produkowanie biodegradowalnych stentów z tego materiału będzie łatwiejsze ..." co Autorka miała na myśli? Proszę o komentarz.
5. Wydaje się, że zestawienie map EBSD materiałów z różnym stopniem odkształcenia w jednej skali nie było dobrym pomysłem. Dla małego stopnia odkształcenia ($\epsilon=1$) dobrze widoczne są elementy mikrostruktury a dla pozostałych trudno tak naprawdę dostrzec cokolwiek.
6. Autorka twierdzi (strona 61), że metoda wyciskania hydrostatycznego razem ze stopowaniem wpłynęła na zwiększenie udziału granic o małym kącie dezorientacji i że ze wzrostem zawartości magnezu udział tych granic malał. Bazując na rysunkach 8.18 i 8.19 trudno się z tym stwierdzeniem zgodzić. Proszę o wyjaśnienie.
7. Rysunek 8.33 jest niekompatybilny z rysunkiem 8.34 i tabelą 8.2. Dane na nich zawarte pozostają w sprzeczności. Proszę o wyjaśnienie.
8. Strona 99. Autorka pisze, że materiały po wyciskaniu hydrostatycznym posiadają inny mechanizm odkształcenia niż materiały po wyciskaniu na gorąco. To skrót myślowy, oczywiście stopy nie posiadają mechanizmów lecz odkształcają się określonym mechanizmem.
9. W wyniku zaplanowanych prac i osiągniętych rezultatów opracowano perspektywiczny materiał z określoną technologią wytwarzania przeznaczony na biodegradowalne

stenty. Rodzi się jednak pytanie czy i w jaki sposób będzie możliwe wytworzenie stentu z materiału o teksturze po wyciskaniu hydrostatycznym z dużym udziałem objętościowym fazy międzymetalicznej Mg_2Zn_{11} ?

Uwagi szczegółowe:

1. Strona 5 A_5 – to wydłużenie do zerwania próbki pięciokrotnej
2. Strona 5 $Rp_{0.2}$ – to umowna granica plastyczności
3. Na stronie 8, jak zresztą w całej pracy zamiennie używane są pojęcia szybkość i prędkość korozji. Powinno być szybkość korozji.
4. Strona 13 „szybką prędkość korozji”, wg recenzenta to niefortunne stwierdzenie.
5. Strona 17 „... kombinacji lepszych właściwości ...”. Niestylistyczne sformułowanie. Jeśli używane jest słowo kombinacja to raczej w odniesieniu do różnych właściwości.
6. Strona 22 Literatura [51] W pracy podano, że przytoczone wyniki osiągnięto w stopach magnezu a praca [51] dotyczy stopów cynku.
7. Strona 25 cyt. „Istotny wpływ mają parametry procesu”. W przypadku cynku i jego stopów ogromne znaczenie mają też warunki przeprowadzania próby jednoosiowego rozciągania, głównie prędkość odkształcenia.
8. Strona 26 cyt. „Stosunkowo duże ziarno”, to nic nie mówi. Mało inżynierskie stwierdzenie. Warto było podać wartość liczbową i ją skomentować.
9. Strona 34 rysunek 7.1. Błędnie oznaczono pole na układzie równowagi Zn-Mg zamiast α -Zn wpisano Zn.
10. Strona 38. Przy definiowaniu parametru GSAR nie wyjaśniono co oznacza kierunek poziomy, który wykorzystuje się do wyznaczenia kąta β , który nawiasem mówiąc nie jest nigdzie w pracy wykorzystany.
11. Literówka dotycząca nazwy roztworu do badań korozyjnych jest „Hanksa” a powinno być „Hanka”.
12. Strona 63 rysunki 8.18 i 8.19 są literówki, zamiast „małego” jest „maleg”.
13. Strona 80. W opisie badań korozyjnych, test potencjodynamiczny Autorka pisze cyt. „materiały osiągnęły stan równowagi termicznej”. To błąd powinno być równowagi elektrochemicznej.
14. Strona 80. W opisie badań korozyjnych, test potencjodynamiczny, błędnie opisano, że rysunki 8.35 i 8.36 przedstawiają przykładowe krzywe galwanostatyczne, są to krzywe

chronopotencjometryczne. Gdy przy przepływie stałego prądu zewnętrznego jest rejestrowany przebieg zmian potencjału elektrody badanej w funkcji czasu otrzymuje się krzywe galwanostatyczne.

15. Rys. 9.4 Źle dobrano rozróżnienie kolorem szarym i czarnym granic niskiego i dużego kąta, gdyż jest to praktycznie nie do rozróżnienia.
16. W pracy znaleziono nieliczne inne niewymienione wyżej literówki lub błędy stylistyczne, które wskazano Doktorantce w bezpośredniej rozmowie.

Wszystkie przedstawione uwagi mają charakter dyskusyjny oraz uzupełniający i nie wpływają na moją pozytywną, wysoką ocenę całości pracy. Ciekawe wyniki, sposób ich zaprezentowania oraz ich interpretacja potwierdza, że Autorka przestudiowała literaturę i swobodnie porusza się w tematyce wytwarzania i charakterystyki biodegradowalnych stopów cynku. Moim zdaniem Autorka bardzo dobrze poradziła sobie z rozwiązaniem sformułowanego problemu badawczego, osiągnęła cel badawczy i potwierdziła tezę.

5. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa jest dobrze ulokowana w obecnym stanie wiedzy, została wykonana i napisana prawidłowo oraz przy użyciu właściwie dobranych technik badawczych. Zamieszczone uwagi szczegółowe nie mają wpływu na moją jak najbardziej pozytywną opinię o całości pracy.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską mgr inż. Anny Jarzębskiej pt.: „Synergiczny wpływ dodatku magnezu i wyciskania hydrostatycznego na mikrostrukturę i właściwości biodegradowalnego materiału na bazie cynku” stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane pracom doktorskim zawarte w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. (z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Dr hab. inż. Piotr Bała, prof. AGH