

Częstochowa, 14.04.2015

Dr hab. inż. Katarzyna Braszczyńska-Malik, prof. PCz
Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani 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
im. A. Krupkowskiego, PAN w Krakowie
(pismo Dyrektora IMIM/DP/729/2015 z dnia 16.03.2015)

Ocena przedmiotu rozprawy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Kubok dotyczy poszukiwania zależności pomiędzy składem chemicznym a strukturą i właściwościami stopów magnezu z cynkiem oraz wapniem, co stanowi interesujący materiał badawczy, zarówno w kontekście poznawczym, jak i aplikacyjnym. Tematyka rozprawy mieści się w obszarze aktualnych zagadnień badawczych istotnych w dyscyplinie inżynieria materiałowa (nowoczesne tworzywa Mg-Zn-Ca), jak i metalurgia czy inżynieria produkcji (wytwarzanie oraz zaproponowana obróbka cieplna badanych materiałów). Pomimo wieloletnich prac nad materiałami magnezowymi, oraz bardzo intensywnych w ostatnim dwudziestoleciu badań nad stopami z układu Mg-Zn-Ca w kontekście zastosowań biomedycznych istnieje wciąż niedosyt informacyjny z zakresu optymalizacji składu fazowego tych materiałów. Ze względu na stosunkowo szeroką gamę możliwego wyboru składu chemicznego tych trójskładnikowych tworzyw, opublikowane dotychczas pozycje literaturowe dotyczą zazwyczaj ograniczonych składów stopów oraz wąsko prowadzanych prac badawczych. Autorka rozprawy podjęła badania i analizę niekomercyjnych stopów magnezu z układu Mg-Zn-Ca, wytworzonych dla potrzeb pracy, w celu poszukiwania optymalnych rozwiązań materiałowych i projektowych pozwalających głównie na zwiększenie ich potencjału zastosowań biomedycznych. Realizację tego celu poprowadziła dwukierunkowo: z jednej strony poprzez wytworzenie odlewniczych stopów ze zmiennym udziałem wagowym wapnia (od 0 do 3% wag.), z drugiej natomiast poprzez poszukiwanie optymalnej obróbki cieplnej wytworzonych materiałów głównie dla zmniejszenia ich korozji. Tak przyjęty zakres rozprawy przyczynił się do uzyskania wyników badawczych stosunkowo trudnych do analizy, z uwagi na wieloczynnikowość i złożoność wzajemnych wpływów poszczególnych składowych kształtowania struktury i właściwości badanych materiałów. W tym kontekście na podkreślenie zasługuje badanie niektórych zupełnie nowych stopów, jak i podjęta próba analizy zależności właściwości wytworzonych materiałów od ich składu fazowego oraz morfologii składników strukturalnych. W świetle dotychczasowych danych literaturowych zarówno aktualną tematykę rozprawy jak i przyjęty logiczny oraz konsekwentny plan pracy jako całości oceniam bardzo dobrze.

Charakterystyka językowej i edycyjnej formy pracy

Praca zawiera łącznie 107 stron i posiada typowy dla tego typu opracowań, dwuczęściowy układ obejmujący część literaturową oraz badania własne. Podzielona została na 7 głównych rozdziałów, zakończonych wymaganym streszczeniem w języku polskim oraz

spisem literatury. Cały układ pracy jest poprawny, czytelny i nie budzi zastrzeżeń, a język w większości pracy jest prawidłowy, choć w nielicznych miejscach błędy stylistyczne, logiczne czy gramatyczne utrudniają jednoznaczne zrozumienie fragmentów pracy. Część literaturowa (stanowiąca pierwszych 30 stron) zawiera istotne z punktu widzenia podjętej tematyki zagadnienia i opracowana zastała w oparciu o odpowiednio dobrany przegląd pozycji literaturowych, obejmujący łącznie 104 prace. W przedstawionym układzie zagadnień teoretycznych słuszne wydaje się cytowanie nielicznych prac starszych, jak np. z 1963 roku, natomiast zdecydowaną większość literatury stanowią aktualne pozycje. Literatura jest cytowana konsekwentnie według przyjętego systemu, a drobne potknięcia (jak np. brak w spisie literatury pozycji [Clark1965] – cytowanej na str. 29 i poz. [Cashman2006] – str. 7 czy brak odnośników „a” i „b” w cytowaniu pozycji [Gao2007] – str. 29) nie zaburzają prawidłowego odbioru pracy. W zdecydowanej większości rysunki i tabele przedstawione zostały czytelnie wraz z poprawnym opisem i cytowaniem w treści rozprawy. Pewne uchybienia wyszczególnione w dalszej części recenzji nie zmieniają dobrego obrazu pracy.

Ocena merytoryczna rozprawy

Przedstawiony problem badawczy jakim jest „Charakterystyka mikrostruktury i właściwości biodegradowanych stopów z układu Mg-Zn-Ca” nie budzi zastrzeżeń, a sposób jego rozwiązania podano w sposób konsekwentny i precyzyjny. Część literaturowa opracowana została w sposób zwięzły i komunikatywny, opisujący najistotniejsze zagadnienia związane z tematyką badawczą. Niektóre jednak fragmenty tej części pracy przedstawiono zbyt ogólnikowo, co w konsekwencji prowadzi do mylących czytelnika uproszczeń. Za zbyt daleko idące skróty myślowe uważam m.in. wymienienie (bez wyjaśnienia) glinu i manganu jako głównych zanieczyszczeń stopów magnezu (str. 15) czy opis cyrkonu jako pierwiastka redukującego wielkość ziarna w stopach typu Mg-Al, co sugerują informacje skumulowane w jednym krótkim akapicie na str. 17. Powstałe niedociągnięcia wynikają jednak zapewne z konieczności ujęcia bardzo rozległych tematycznie zagadnień i nie stanowią uchybień istotnych z punktu widzenia głównej tematyki pracy. Część teoretyczną kończy rozdział 4-ty, podsumowujący przedstawiony przegląd rozważań literaturowych i ujmujący główne cele pracy. Zarówno teza pracy jak i jej cel zostały sformułowane poprawnie i czytelnie.

Część badawczą przygotowano w sposób właściwy dobierając odpowiedni plan eksperymentu oraz adekwatne metody badawcze m.in. mikroskopię świetlną, skaningową mikroskopię elektronową, rentgenowską analizę fazową, skaningową kalorymetrię różnicową oraz badania odporności na korozję, jak również analizy wybranych właściwości mechanicznych (twardości oraz wytrzymałości na ściskanie). Na podkreślenie zasługuje fakt, że w przypadku przedstawionego zagadnienia kluczowym elementem powodzenia prowadzonych prac badawczych było opanowanie trudnej technologii wytwarzania materiału badawczego oraz pokonanie wielu problemów z tym związanych. Pewien niedosyt planowania eksperymentu warunkuje wybór (jednej) metody pomiaru szybkości korozji badanych stopów. Autorka słusznie zauważa, że jednym z największych problemów zastosowania stopów magnezu jako biomateriałów jest wydzielanie wodoru podczas zjawisk korozyjnych tych tworzyw. Szkoda, że nie ujęto w pracy analiz pomiarów objętości wodoru wydzielającego się w wyniku reakcji magnezu z wodą w środowisku korozyjnym. Pomiaru te pozwoliłyby na bardziej precyzyjną analizę zachowania korozyjnego zaprojektowanych stopów, jak również dzięki możliwości określenia na ich podstawie szybkości korozji rozszerzyłyby instrumentarium wyznaczania tego parametru. Na podkreślenie zasługuje natomiast szeroki zakres zmian składu chemicznego zaprojektowanych stopów oraz rozległa gama przeprowadzonych analiz mikrostrukturalnych zarówno dla materiałów w stanie pierwotnym jak i po obróbce cieplnej (w tym bardzo celowych choć trudnych badań

technikami TEM). Zaproponowane w rozprawie zabiegi obróbki cieplnej pozwalają na poszerzenie możliwości sterowania składem fazowym stopów z układu Mg-Zn-Ca, a w konsekwencji ich właściwościami mechanicznymi i korozyjnymi oraz stanowią niewątpliwą wkład w rozwój tego typu tworzyw.

Mimo pozytywnej oceny przedłożonej rozprawy, zarówno w kontekście aktualnej tematyki, osiągnięć poznawczych zawartych w części badawczej oraz potencjalnych rozwiązań aplikacyjnych wynikających z przeprowadzonych badań Autorka nie ustrzegła się elementów dyskusyjnych, wymagających wyjaśnień, jak i drobnych uchybień czy błędnych sformułowań, które można ująć następująco:

Uwagi o charakterze dyskusyjnym:

1. W pracy zamieszczono tabelę 4 (str. 35), w której podano poziom zanieczyszczeń. Choć brakuje źródła dla zawartych danych, opis na stronie 34 mówi o początkowym poziomie zanieczyszczeń w wykorzystanych wlewkach magnezowych. Pominięto jednak przedstawienie faktycznego poziomu zanieczyszczeń (w tym tlenkowych) wytworzonych odlewów, oraz stopienia ich porowatości – co ma bezpośredni wpływ na analizowane zachowanie korozyjne materiałów.
2. Autorka słusznie podaje za doniesieniami literaturowymi m.in. na str. 31, że dodatek wapnia do Mg czy stopów typu Mg-Zn powoduje redukcję wielkości ziarna, podczas gdy w swojej pracy eksperymentalnej jednoznacznie tego wpływu nie udowadnia. Wnioskowanie (m.in. str. 48 czy 56) na podstawie przedstawionych na rys. 14 (str. 49) obrazów mikrostruktur stopów o ewidentnym zmniejszeniu ziarna w stopach zawierających do 1% wag. Ca wydaje się zbyt mało poparte dowodami. Szkoda, że nie przedstawiono w pracy ilościowej analizy wielkości składników strukturalnych. Takie porównawcze dane dla stopów odlewanych w analogicznych warunkach mogłyby wnieść dodatkowe informacje poznawcze.
3. Zmienne składy chemiczne stopów zwarte w tab. 3 (str. 33) ujęte są według godnej podkreślenia koncepcji badawczej. Z drugiej strony bez wyjaśnienia w tekście rozprawy pojawiają się chaotyczne (w kontekście składu chemicznego materiałów) dane zaburzające odbiór częściowych wyników badań. W tab. 7 (str. 57) oraz na rys. 22 (str. 61) zamieszczono wyniki badań dla stopu Mg-3Zn-2Ca nieujętego wcześniej w planie badawczym. Z drugiej strony w informacjach zamieszczanych od str. 64 bez komentarza pominięto wyniki badań dla niektórych z zaprojektowanych stopów.
4. Zbyt lakoniczny wydaje się opis (str.3) mikrostruktury przedstawionej na rys. 32h (str. 75) oraz analiza przeprowadzona w kontekście zmian przedstawionych na rys. 38 i 39 (str. 82-83). Czy w przypadku stopu Mg-3Zn-3Ca obie fazy Mg_2Ca oraz $Ca_2Mg_6Zn_3$ pozostały w mikrostrukturze po przeprowadzonym ujednorodnianiu, czy tylko faza podwójna? Zwłaszcza dla tego stopu brakuje wyników innych badań niż obserwacje mikrostrukturalne – np. X-ray – po poszczególnych zabiegach obróbki cieplnej. W tym kontekście szerszego wyjaśnienia wymagają zastosowane dla tego stopu parametry obróbki cieplnej (str. 37-38), głównie wybrany czas ujednorodniania.

Ponadto praca zawiera uchybienia, do których można zaliczyć m.in.:

1. Na str. 46 zamieszczono równanie wyrażające szybkość korozji wraz z opisem. Według przedstawionych danych albo równanie (11) jest błędne albo podana jednostka CR jest nieprawidłowa.
2. Błędna skala osi rzędnych rys. 22 zamieszczonego na str. 61.
3. Na str. 67 i 85 błędne sformułowanie „the corrosion morphologies”.
4. Niewłaściwe i zbyt precyzyjne dopasowywanie (zapewne komputerowe) nieokreślonych krzywych do eksperymentalnych wyników badań korozyjnych (rys. 29-31; str. 70-72 oraz rys. 44-46; str. 89-91).

5. Dane zawarte w tab. 11 (str. 92) w kolumnie 3-ciej i 5-tej, dotyczące procentowej różnicy szybkości korozji zostały przedstawione w sposób niejasny i zróżnicowany co do sposobu określenia (bez wyjaśnienia).
6. Tab.10 (str. 74) – brak w podpisie tabeli informacji, że zawarte wyniki dotyczą stopów po obróbce cieplnej (co powoduje obecność dwóch tabel o tym samym tytule – tab. 8; str. 65).
7. Błędnie podane czasy ujednorodniania – czerwona krzywa na rys. 9 i rys. 10 lub w tekście na str. 36.

Wymienione uwagi mające charakter szczegółowy nie umniejszają jednak podstawowym wartościom merytorycznym tej interesującej rozprawy. Jej Autorka uzyskała szereg interesujących wyników oraz przedstawiła ciekawe stwierdzenia, wykazując umiejętność prowadzenia badań eksperymentalnych. Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- określenie wpływu zmiennego udziału wagowego wapnia na strukturę oraz wybrane właściwości stopów magnezu z cynkiem,
- porównawczą analizę struktury i właściwości wytworzonych stopów z układu Mg-Zn-Ca po zaproponowanej obróbce cieplnej, oraz
- wykazanie korelacji składu fazowego i morfologii składników strukturalnych z badanymi właściwościami stopów.

Wnioski końcowe

Powyższa analiza rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Kubok pozwala na przedstawienie Radzie Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego, PAN w Krakowie wniosku, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. nr 65 z dn.16.04.2003r poz. 595 – z późniejszymi zmianami). Tym samym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Katarzyny Kubok do publicznej obrony jej rozprawy doktorskiej w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego, PAN w Krakowie.

