



UNIWERSYTET Jana KOCHANOWSKIEGO
w KIELCACH
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
INSTYTUT CHEMII

Prof. UJK dr hab. Mieczysław SCENDO
ul. Świętokrzyska 15G
25-406 KIELCE
E-mail: scendo@ujk.edu.pl

Kielce, 19 września 2017 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

Korozyjne zachowanie się biomedycznych stopów tytanu w symulowanych roztworach fizjologicznych

Autor: mgr inż. Joanna Barbara LOCH

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Odlewnictwa
Katedra Chemii i Korozji Metali

Promotor: dr hab. Halina KRAWIEC, prof. AGH

Promotor pomocniczy: dr inż. Alicja ŁUKASZCZYK

1. Informacje ogólne

Praca doktorska: *Korozyjne zachowanie się biomedycznych stopów tytanu w symulowanych roztworach fizjologicznych*, której autorką jest Pani mgr inż. Joanna Barbara LOCH dotyczy zachowania się materiałów biomedycznych na bazie tytanu w środowisku płynów fizjologicznych, której tytuł ściśle odpowiada problematyce przedstawionej w treści recenzowanej rozprawy.

Praca składa się z dwu zasadniczych części. Pierwsza, poświęcona jest problemom teoretycznym, które dotyczą ogólnie rozumianej tematyki rozprawy. Natomiast w drugiej

części zawarte są wyniki badań własnych, dyskusja oraz podsumowanie i wnioski. Warto podkreślić, że praca została sfinansowana w ramach projektów: Harmonia (2012), który został przyznany przez Narodowe Centrum Nauki oraz trzech Grantów Dziekańskich (2014, 2015 i 2016), powierzonych do realizacji przez Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska ma charakter naukowy i dotyczy ważnych problemów związanych z odpornością korozyjną dwóch biomedycznych stopów tytanu: komercyjnego, Ti-6Al-4V oraz nowego, Ti-10Mo-4Zr w symulowanych roztworach fizjologicznych. Dodatkowo badania obejmowały określenie wpływu, odkształcenia plastycznego oraz tarcia na właściwości warstwy pasywnej obu badanych stopów. Długotrwała (780 dni) ekspozycja stopów: Ti-6Al-4V i Ti-10Mo-4Zr w symulowanym roztworze fizjologicznym, miała na celu określenie zmian struktury warstwy pasywnej i wykazanie możliwości przechodzenia pierwiastków stopowych do organizmu. Takie badanie jest szczególnie ważne gdyż w tym przypadku w skład stopu wchodzi pierwiastki, które nie są obojętne dla organizmu, zwłaszcza glin i wanad.

Autorka w rozprawie zamieściła osiemdziesiąt dziewięć rysunków. Wśród nich nie znalazłem jednak rysunków: Rys. 2.4.1. Rys. 6.2.1. oraz Rys. 6.4.11.d) (powinno być chyba, Rys. 6.4.11.b) (str. 133).

Ponadto, praca zawiera dwadzieścia siedem tabel, które są poprawnie zredagowane. Zauważyłem, że trzy tabele otrzymały ten sam numer tj. 6.4.2., na stronie 127 oraz kolejne znajdujące się na stronach 130 i 132.

Doktorantka, cytowała sto osiemdziesiąt pozycji literaturowych. Wszystkie źródła dotyczą tematu rozprawy i zostały wykorzystane do zredagowania części literaturowej oraz interpretacji wyników pomiarów. W spisie cytowanej literatury znalazłem siedem prac [68, 80, 103, 143, 167, 168 i 177], których współautorką jest doktorantka i dotyczą one tematyki poruszonej w rozprawie doktorskiej. Większość artykułów udało się jej opublikować w dobrych czasopismach naukowych (wśród nich są dwa artykuły z listy A i trzy z listy B, MNiSW). Doktorantka jest także współautorką kilku dobrych publikacji, których treść nie dotyczy jej rozprawy doktorskiej. Autorka brała również udział w licznych konferencjach naukowych, podczas których czterokrotnie wyróżniono jej wyniki badań. Chcę dobitnie podkreślić bardzo duży dorobek naukowy doktorantki, który świadczy o jej dobrym przygotowaniu merytorycznym i wysokim poziomie naukowym uzyskanych wyników badań.

Powszechnie wiadomo, że bezbłędne przygotowanie spisu literatury jest prawie niemożliwe. Podobnie i w tym przypadku, autorka nie ustrzegła się drobnych błędów edytorskich, które nie mają większego wpływu na poprawność cytowań.

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera sto pięćdziesiąt cztery strony jest przygotowana bardzo estetycznie, zgodnie z ogólnie przyjętymi normami. Rysunki i tabele są zamieszczone w tekście w odpowiednim miejscu. Spis treści jest poprawnie zredagowany. Zatem, stronę graficzną i redakcyjną pracy oceniam bardzo dobrze.

2. Ocena części literaturowej

Część literaturowa rozprawy zawiera cztery główne rozdziały, które dotyczą: Charakterystyki tytanu i jego stopów, Korozji biomedycznych stopów tytanu, Charakterystyki roztworów fizjologicznych oraz szczegółowego opisu technik elektrochemicznych, które były stosowane do badań korozyjnych.

Dobrym pomysłem autorki było zaznajomienie czytelnika z podstawową wiedzą odnośnie tytanu i jego biomedycznych stopów, zwłaszcza nadal badanym i często stosowanym do sporządzania różnych implantów ortopedycznych lub stomatologicznych dwufazowym stopem, Ti-6Al-4V.

Szczególną uwagę doktorantka zwróciła na problem zużywania się i niszczenia implantów medycznych w czasie ich eksploatacji, który ma podłoże głównie mechaniczne i korozyjne. Okazuje się, że podatność na proces pasywacji tytanu i jego stopów znacznie poprawia odporność na korozję wspomnianych materiałów.

Do wstępnego określenia zachowania korozyjnego tytanu oraz pierwiastków wchodzących w ich skład tj. glinu, wanadu, molibdenu i cyrkonu w środowisku wody destylowanej, autorka wykorzystwała (zaczepnięte z literatury) *diagramy Pourbaix* tj. zależność: $E = f(\text{pH})$ środowiska, które ilustrują obszary odporności, korozji i pasywności metali. Szkoda, że został tu pominięty problem obszaru *trwałości termodynamicznej wody*, znajdujący się między tzw. *linią wodoru* {a}, a *linią tlenu* {b}, które zostały przedstawione w pracy jako zależność: *potencjału elektrody wodorowej* lub *potencjału elektrody tlenowej* od *pH* (Rys. 2.2.1). Pojęcia te są mało zrozumiałe dla przeciętnego czytelnika, dlatego moim zdaniem wyżej zredagowany problem trwałości termodynamicznej rozpuszczalnika powinien być jako pierwszy dokładnie omówiony.

Elektrochemiczne zachowanie się stopów tytanu w środowisku symulowanych roztworów fizjologicznych doktorantka scharakteryzowała w rozdziale 2.3 na podstawie potencjodynamicznej krzywej polaryzacyjnej dla metalu ulegającego pasywacji, której nie

znalazłem jednak w tej części pracy. Dobrze by było, aby autorka podczas obrony zaprezentowała i omówiła dowolny przykład przebiegu wyżej wspomnianej krzywej, co dla wielu słuchaczy znacznie ułatwi zrozumienie wyników badań.

Kolejny rozdział pracy doktorskiej poświęcony jest charakterystyce roztworów fizjologicznych oraz ich wpływu na korozję głównie materiałów metalowych. Doktorantka poprawnie zredagowała ten problem, zwracając szczególną uwagę na ogromne znaczenie składu chemicznego roztworów fizjologicznych odnośnie korozyjnego zachowania się implantów medycznych.

Dobrze, że doktorantka bardzo dokładnie opisała technikę lokalnego mikroogniwa (ETM), którą stosowała do pomiarów elektrochemicznych. W tym celu wykorzystane były kapilary zakończone silikonową końcówką, których średnica mieściła się w granicach od 20 do 1000 μm . Największą zaletą tej rzadko stosowanej techniki jest możliwość badań zmian korozyjnych na granicach ziaren, faz, wtrąceń itp.,. Dzięki tej technice autorka mogła dokładnie i wiarygodnie określić miejsca na powierzchni badanych materiałów, które są najbardziej narażone na zniszczenia korozyjne.

Warto dodać, że lokalne pomiary pH przy powierzchni próbki w roztworze Ringera wykonane były za pomocą mikroelektrody wolframowej, W/WO₃, której przygotowanie jest wieloetapowe, pracochłonne, a zarazem długotrwałe.

Studiując ten fragment tekstu rozprawy można znaleźć sporo nieścisłych określeń lub uproszczeń, które zaciemniają lub utrudniają zrozumienie omawianego problemu.

Podsumowując, dobrze oceniam część literaturową rozprawy, która zawiera niezbędne informacje dotyczące problemów teoretycznych poruszonych w pracy, a także aktualne doniesienia literaturowe odnośnie stanu wiedzy związanej z tematyką rozprawy.

3. Ocena części eksperymentalnej

Zasadniczym celem badań opisanych w tej części pracy było określenie odporności korozyjnej dwóch biomedycznych stopów tytanu: komercyjnego (dwufazowego), Ti-6Al-4V oraz nowego (jednofazowego), Ti-10Mo-4Zr w środowisku trzech symulowanych roztworów fizjologicznych, których skład chemiczny i pH zestawiono w odpowiednich tabelach (5.2.1., 5.2.2. i 5.2.3.). Roztwory fizjologiczne (elektrolity) to roztwory: Ringera, sztucznej śliny (MAS – *Mayer Artificial Saliva Solution*) oraz PBS (*Phosphate-Buffered Saline*) z osoczem krwi ludzkiej. W zależności od użytego roztworu autorka zastosowała szereg modyfikacji elektrolitów, między innymi pH roztworów zmieniane było w granicach od 3 do 8 za pomocą odpowiednio sporządzonych roztworów HCl lub NaOH.

Do pełnej charakterystyki właściwości elektrolitów brakuje mi pomiarów wartości przewodnictwa (np. właściwego, S/cm). Znalazłem wyniki pomiarów wspomnianego parametru jedynie dla roztworu Ringera (str. 118). Szkoda, że doktorantka nie wyznaczyła przewodnictwa właściwego dla wszystkich elektrolitów, co jest szczególnie istotne podczas planowania pomiarów elektrochemicznych.

Autorka do swoich badań zastosowała głównie metodę elektrochemiczną (w tzw. skali globalnej i lokalnej), wykorzystując techniki: *bezprądowe*, *stałoprądowe* oraz *zmiennoprądowe*. Należy podkreślić, że zaplanowany zakres pomiarów był bardzo obszerny, gdyż obejmował wpływ: (i) zawartości tlenu, (ii) zmiany pH elektrolitów, (iii) pierwiastków wchodzących w skład stopów, (iv) odkształcenia plastycznego i wynikające z tego zmiany pH przy powierzchni metali, (v) tarcia oraz (vi) długotrwałej ekspozycji w roztworze Ringera na odporność korozyjną obu stopów. Ponadto, podstawowe wyniki badań zostały uzupełnione lub potwierdzone innymi technikami wspomagającymi.

Obserwację mikrostruktury oraz powierzchni stopów prowadzono stosując: metalograficzny mikroskop optyczny (MO) oraz skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) z zintegrowanym analizatorem rentgenowskim (EDS), który posłużył między innymi do wyznaczenia składu chemicznego faz w stopie Ti-6Al-4V. Proszę zauważyć, że zawartość % wag. pierwiastków dla fazy α przekroczyła 100% (Tabela 6.1.1.). Z mikroskopem elektronowym współpracował także zestaw dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), który wykorzystano do określenia orientacji ziaren obu stopów tytanu.

Skład chemiczny warstw pasywnych ustalono za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS).

Profil głębokości warstw pasywnych wykreślono dla faz badanych stopów tytanu za pomocą wysokorozdzielczej spektroskopii elektronów Augera (AES).

Właściwości mechaniczne stopów Ti-6Al-4V i Ti-10Mo-4Zr określono za pomocą mikro-combi-testera. Na podstawie krzywej głębokości penetracji względem obciążenia wyznaczone zostały wartości mikrotwardości (H_V , H_{IT}) oraz modułu Younga (E_{IT}), które zostały zestawione w tabeli 6.2.1. Niestety, nie znalazłem przykładu wspomnianej krzywej. Zachęcam doktorantkę, aby w czasie obrony pokazała zasadę wyznaczania parametrów dotyczących właściwości mechanicznych badanych materiałów.

Wpływ tarcia na własności korozyjne warstwy wierzchniej stopów tytanu zbadane były trybometrem typu kula – tarcza. Analizę składu chemicznego roztworów pokorozyjnych po próbie tarcia wykonano za pomocą spektrometrii mas sprzężonej

z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ISP-MS). Natomiast, analizę składu chemicznego roztworu fizjologicznego po długiej ekspozycji określono stosując spektrometr absorpcji atomowej (AAS).

Doktorantka zastosowała poprawną metodykę badań. Starannie dopasowała odpowiednią aparaturę, którą szczegółowo opisała i scharakteryzowała na bazie odpowiednich zdjęć i schematów. Szkoda, tylko, że niektóre zestawy aparatury (np. SEM, EBSD, XPS i inne) w postaci zdjęć nie zostały zamieszczone w rozprawie.

Dla obu stopów tytanu pomiary metodą elektrochemiczną doktorantka wykonała zwykle wg następującego schematu: wyznaczała potencjał stacjonarny, następnie rejestrowała krzywe polaryzacyjne lub widma impedancyjne, które posłużyły do dopasowania odpowiednich obwodów elektrycznych i wyznaczenia wartości dla poszczególnych elementów składowych uzyskanych obwodów. We wszystkich obwodach zastępczych wprowadzony był element stało fazowy, CPE, którego impedancję opisano za pomocą równania (7). W równaniu tym błędnie zapisano wykładnik potęgowy elementu CPE (zamiast T , powinno być P).

Nie bardzo mogę się zgodzić ze stwierdzeniem: *Na widmach zarejestrowanych dla stopów tytanu (Rys. 6.3.2.c) widoczne są dwie pętle pojemnościowe, co sugeruje, że proces korozji zachodzi dwuetapowo* Zatem, proszę doktorantkę o wyjaśnienie tej myśli. Ponadto, nie znalazłem w tekście pracy interpretacji wykresów Bode zamieszczonych jako Rys. 6.3.2.b) oraz Rys. 6.3.3.e) dla obu stopów w roztworach Ringera.

Potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne (LSV) dla stopów: Ti-6Al-4V i Ti-10Mo-4Zr zarejestrowane były dla wybranych płynów fizjologicznych. W tych warunkach oba stopy ulegają pasywacji, którą poprzedza proces *zwykłej korozji* badanych materiałów. Wydaje mi się, że doktorantka powinna swoje rozważania nad odpornością korozyjną obu stopów rozpocząć od wyznaczenia parametrów korozji (metodą Tafela), przynajmniej w roztworze Ringera. Pominięcie tego fragmentu interpretacji wyników nie dostarcza bardzo istotnych informacji odnośnie przebiegu procesu korozji przed osiągnięciem stanu pasywnego przez badane stopy. Pominięcie wspomnianej interpretacji krzywych LSV sprawia, że rejestracja krzywych polaryzacyjnych w całym dostępnym zakresie potencjału nie jest potrzebna. Wystarczyło, poczynając od wartości potencjału korozji (równowagi) zarejestrować jedynie anodowe fragmenty krzywych polaryzacyjnych (które często są cytowane w literaturze fachowej), w celu zbadania właściwości antykorozyjnych warstwy pasywnej np. po odkształceniu plastycznym (Rys. 6.3.21.) lub próbie tarcia powierzchni próbki (Rys. 6.3.35.). Uważam, że w ten sposób można było znacznie poprawić

przejrzystość rysunków i uprościć ich interpretację. Mam nadzieję, że doktorantka podczas obrony uzasadni, Dlaczego rejestrowała katodowo-anodowe krzywe polaryzacyjne w całym dostępnym zakresie potencjału i nie wykorzystała ich w pełni do wyznaczenia parametrów korozji?

Wyniki badań przedstawione zostały na odpowiednich rysunkach. Wszystkie rysunki ze względu na mały format są jednak mało czytelne (np. Rys. 6.3.1. lub Rys. 6.3.9.). Autorka do zaznaczenia przebiegu poszczególnych krzywych pomiarowych wykorzystała różne kolory, a ich legendę umieściła w tle rysunków. Wydaje mi się, że w ten sposób zredagowane rysunki to nie jest dobry pomysł. Kolorowe krzywe powinny być dodatkowo oznaczone symbolami literowymi, co znacznie ułatwia opis w tekście i śledzenie ich przebiegu. Podpisy po większości rysunków są niepoprawnie zredagowane, przypominają raczej tytuł rozdziału lub podrozdziału tekstu pracy, np. *Rys. 6.3.4. Globalne badanie potencjału stacjonarnego stopów i czystych pierwiastków stopowych stopu (a) Ti-6Al-4V i (b) Ti-10Mo-4Zr w roztworze Ringera ze swobodnym dostępem tlenu w temperaturze 37 °C. (Co to są czyste pierwiastki stopowe?)*.

Doktorantka próbowała określić odporność na korozję elektrochemiczną różnych metali jako składników stopów: Ti-6Al-4V i Ti-10Mo-4Zr w środowisku roztworu Ringera ze swobodnym dostępem tlenu (Rys. 6.3.5.) i z ograniczonym dostępem tlenu (Rys. 6.3.7.). Okazało się, że najmniejszą odpornością korozyjną wśród wszystkich badanych pierwiastków odznacza się glin. W tym miejscu potrzebne jest wyjaśnienie stwierdzenia, że glin charakteryzuje ... *szybki proces roztwarzania przy niskim potencjale*. (str. 81). Ponadto, oczekuję dodatkowych informacji, Na czym polega hamujące działanie procesów katodowych przez związki kompleksowe: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ i $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$? (reakcje (8a) i (8b).

Na Rys. 6.5.3.a) autorka przedstawiła krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane dla potencjału -0,8 V (potencjał katodowy) w środowisku dwu różnych elektrolitów. Zatem, w tych warunkach dla obu stopów tytanu powinniśmy obserwować zmianę wartości gęstości prądu katodowego. Na wspomnianym rysunku na osi rzędnych zaznaczona jest jednak skala gęstości prądu anodowego. W związku z tym wydaje się, że przedstawiona przez doktorantkę interpretacja przebiegu czterech krzywych (Rys. 6.5.3.a)) jest niepoprawna. Mam nadzieję, że doktorantka ustosunkuje się do tego istotnego problemu. Nie wiadomo dlaczego autorka rozprawy nie zaprezentowała krzywych chronoamperometrycznych (potencjał anodowy) dla obu stopów tytanu w środowisku MAS i MAS z dodatkiem nadtlenu wodoru. Myślę, że autorka rozprawy dysponuje odpowiednimi krzywymi *ChA* i pokaże je podczas obrony.

Wyniki pomiarów powinny być zestawione w odpowiednio sporządzonych i poprawnie zatytułowanych tabelach. Niestety, tylko niektóre wyniki badań są zamieszczone w tabelach. To poważne niedopatrzenie znacznie utrudnia śledzenie wyników badań i wyciąganie poprawnych wniosków. Ponadto, tytuły niektórych tabel są niepoprawne, np. *Tabela 6.3.10. Dane uzyskane z symulacji diagramów LEIS ?*.

Podsumowując tę część rozprawy należy stwierdzić, że doktorantka nie popełniła istotnych błędów merytorycznych. Moim zdaniem, zauważone błędy związane są najczęściej ze skrótami myślowymi autorki niż z brakiem fachowej wiedzy. Warto podkreślić, że doktorantka zgromadziła bardzo dużo wyników pomiarów, które uzyskała różnymi metodami. Wszystkie wyniki są zadowalająco poprawnie zinterpretowane, co wymagało ogromnego nakładu pracy ze strony autorki rozprawy.

Doktorantka również w tej części nie ustrzegła się różnego rodzaju błędów pojęciowych i stylistycznych. Oto kilka przykładów:

1. ... *mikrokapilara wykonująca pomiar elektrochemiczny*. (str. 63)
2. *Warstwa pasywna powstała na stopie Ti-6Al-4V zbudowana jest głównie z tytanu, który wchodzi w skład tlenków, budujących w największym stopniu warstwę wierzchnią stopu tytanu*. (str. 70)
3. ... *w których elektrodą referencyjną była elektroda platynowa a elektrodą odniesienia elektroda Ag/AgCl*. (str. 74)
4. ... *gdzie stop z molibdenem i cyrkonem wykazuje nieco lepsze zachowanie korozyjne*. (str. 74)
5. *Na rysunku 6.3.3.a. przedstawiono krzywe chronoamperometryczne, na których liniami przerywanymi widać wyższe gęstości prądów i jednocześnie mniejszą odporność warstwy pasywnej stopów w roztworze Ringera ...* (str. 78)
6. *Przedstawione na rysunku 6.3.8.a-b globalne potencjały stacjonarne wskazują na to, że obniżenie pH do ...* (str. 83)
7. *Zmiana potencjału w czasie mierzona blisko powierzchni stopów tytanu...* (str. 99), itd.
8. *Zamiast ... prędkość zmiany potencjału ..., zwykle używa się pojęcia ... szybkość zmiany potencjału ...*

4. Wnioski końcowe

Po wnikliwej analizie przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej: ***Korozyjne zachowanie się biomedycznych stopów tytanu w symulowanych roztworach fizjologicznych***, której autorką jest mgr inż. Joanna Barbara LOCH doszedłem do wniosku, że cel podjętych badań został w całości zrealizowany, przedstawione w rozprawie wyniki badań są oryginalne i mają dużą wartość poznawczą. Ponadto, zgadzam się w zupełności

z wnioskiem końcowym, który określiła doktorantka: *Na podstawie uzyskanych wyników badań nie jest możliwe jednoznaczne określenie, czy nowy stop tytanu Ti-10Mo-4Zr jest lepszy od komercyjnego stopu Ti-6Al-4V do zastosowań w przemyśle medycznym.*

Recenzowana praca spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim i stawiam wniosek do Rady Wydziału Odlewnictwa, Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie doktorantki Joanny Barbary LOCH do dalszych etapów przewodu doktorskiego w celu nadania jej stopnia doktora nauk chemicznych.

Jednocześnie na podstawie Uchwały nr 2/WO-bd. 0011-5-3/17 Rady Wydziału Odlewnictwa AGH z dnia 24 kwietnia 2017 roku, wnoszę o wyróżnienie wyżej wymienionej rozprawy doktorskiej.


Mieczysław Scendo