

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz

Kraków 27.05.2022

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

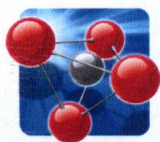
OCENA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej pt. „*In situ alloying of NiTi
using laser powder bed fusion*”**

opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa
Politechniki Warszawskiej

1. Charakterystyka pracy

Praca doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej poświęcona jest otrzymywaniu oraz charakterystyce stopów NiTi z mieszaniny proszków elementarnych Ni i Ti technologią laserowego topienia w złożu proszku. Stopy tytanu z niklem należą do grupy termosprężystych stopów z tzw. pamięcią kształtu w których pod wpływem ciepła zachodzi odwracalna, termosprężysta przemiana martenzytyczna tj. przemiana między martenzytem a austenitem. Ta unikalna własność stopów tytanu, w połączeniu z ich supersprężystością, biokompatybilnością i odpornością korozyjną, sprawiają że materiały te są niezmiernie interesujące z punktu widzenia inżynierii biomedycznej. Biorąc pod uwagę wymienione powyżej własności stopów tytanu nasuwa się perspektywa ich praktycznego wykorzystania w formie biomateriałów zwłaszcza tam gdzie konieczne jest przenoszenie znacznych obciążeń mechanicznych - głównie chirurgia ortopedyczna. Stabilność mechaniczna jaką gwarantują metaliczne biomateriały zapewnia silne unieruchomienie tj. stabilizację i optymalne ustawienie natychmiast po operacji, co jest kluczowe dla prawidłowego przebiegu procesu gojenia zwłaszcza w pierwszych jego etapach. Wysoka sztywność biomateriałów metalicznych,



średnio ponad czterokrotnie przewyższająca sztywność kości ludzkiej, stanowi jednak jednocześnie ich największe przekleństwo. Związane jest to w głównej mierze ze zjawiskiem ekranowania obciążeń polegającym na ich przenoszeniu wyłącznie przez implant odciażając tym samym całkowicie lub znacząco redukując naprężenia w otaczających tkankach. Z upływem czasu prowadzi to do zaniku tkanki kostnej w wyniku osteolizy, czyli nagłego spadku gęstości i grubości kości w obszarach odprężonych. W związku z tym przy projektowaniu nowych i/lub modyfikacji istniejących biomateriałów metalicznych priorytetem jest zapewnienie lepszego dopasowania parametrów mechanicznych biomateriałów metalicznych i tkanki kostnej. Najprostszym rozwiązaniem jest wywołanie odpowiedniej porowatości, która pozwala na obniżenie sztywności materiału i jednocześnie jest niezmiernie korzystna z punktu widzenia fiksacji implantu z tkanką kostną oraz tworzenia nowych naczyń krwionośnych. Unikalne właściwości stopu NiTi, jego wysoka reaktywność i ciągliwość powodują, że bardzo trudne lub wręcz praktycznie niemożliwe jest wywołanie zdefiniowanej porowatości na drodze tradycyjnej obróbki mechanicznej. W tym zakresie tj. tworzenia zdefiniowanej porowatości, nie da się przecenić znaczenia różnorodnych metod wytwarzania przyrostowego, potocznie nazywanych drukiem 3D. Wykorzystując metody przyrostowe możliwe jest nie tylko zaprojektowanie implantu o ściśle określonym kształcie i wielkości ale również o ściśle zdefiniowanej porowatości. Daje to niemalże nieograniczone możliwości projektowania i otrzymywania implantów dopasowanych do potrzeb konkretnego pacjenta. Jednakże znaczącym problemem pojawiającym się w przypadku otrzymywania implantów metodami przyrostowymi na bazie stopów NiTi jest koszt proszków niezbędnych do przeprowadzenia druku, co dramatycznie podnosi cenę finalnego produktu.

Mając to wszystko na uwadze Doktorantka zaproponowała otrzymywanie *in situ* stopów NiTi z proszków Ni i Ti podczas laserowego stapiania złoża proszków. Taka propozycja jest logiczna ale równocześnie niezwykle czasochłonna i trudna do zrealizowania z uwagi na mnogość parametrów druku 3D oraz dodatkowej obróbki termicznej i postsyntetycznej, które sumarycznie wpływają na własności fizykochemiczne, a co za tym idzie i użytkowe, otrzymywanych materiałów.

Podsumowując, uważam podjęcie takiego tematu za jak najbardziej uzasadnione i niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i utylitarnego punktu widzenia.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej została przedstawiona w modnej obecnie formie monotematycznego cyklu pięciu publikacji. Wszystkie (poza jedną która jest w recenzji) zostały opublikowane w renomowanych czasopiśmie naukowych z wysokim współczynnikiem oddziaływania – Rapid Prototyping Journal, Materials Today Communications, Additive Manufacturing, International Journal of Molecular Sciences, Materials. Tak jak jest to przyjęte cały cykl, oprócz stanowiących go publikacji, zawiera wyczerpujący przegląd literaturowy oraz skrótowy opis najważniejszych wyników badań z odniesieniem do prac własnych Autorki. Taka forma rozprawy doktorskiej zawsze każe recenzentowi zastanowić się nad rolą oraz udziałem Doktorantki w powstaniu załączonych artykułów. Jednak już pobieżna analiza przedstawionych prac pozwala rozwiązać wszelkie związane z tym wątpliwości, gdyż we wszystkich publikacjach stanowiących cykl, Pani mgr inż. Agnieszka Chmielewska jest pierwszym Autorem, co jednoznacznie wskazuje, że załączone publikacje to w głównej mierze Jej autorski wkład.

2. Ocena merytoryczna pracy

W pierwszym (poza abstraktami) rozdziale pracy Autorka przedstawiła zwięzłą analizę literatury związanej z tematyką rozprawy. Autorka uwzględniła aż 292 pozycje literaturowe opublikowane w zdecydowanej większości po 2010 roku. Tak duża liczba cytowanych prac oraz ich „świeżość” jednoznacznie wskazują na aktualności podjętej tematyki oraz rozeznanie, a co za tym idzie i wiedzę Doktorantki, w zakresie podjętej tematyki. Rozdział ten podzielony jest na pięć podrozdziałów poświęconych technikom druku 3D oraz biomateriałom metalicznym ze szczególnym naciskiem na stopy tytanu. Na podstawie przedstawionego opisu z jednej strony łatwo można zrozumieć powody dla których stopy tytanu są tak cenionymi biomateriałami ale z drugiej strony równie jasno widoczne są wszystkie jego wady i związane z tym ograniczenia w zastosowaniu w formie implantów. Na tym tle oczywistym staje się wybór druku 3D jako metody otrzymywania biomateriałów na bazie stopów tytanu. Również w tym wypadku Autorka poza uwypukleniem wszystkich niewątpliwych zalet wybranej metody druk 3D pokusiła

się również o rzetelną analizę jej wad i ograniczeń. W moim przekonaniu krytyczne spojrzenie na wybrane materiały oraz metody otrzymywania jest niezmiernie istotne gdyż pozwala uniknąć wielu prozaicznych błędów i co z tym związane oczywistych rozczarowań.

Analiza tych dwóch pierwszych rozdziałów rozprawy pozwala łatwo zrozumieć czym kierowała się Autorka zarówno przy wyborze stopów tytanu NiTi jak i zaproponowanej metody druku 3D.

Przegląd literatury pozwolił Doktorantce na sformułowanie w rozdziale trzecim hipotezy naukowej. Autorka założyła, że zastosowanie technologii laserowego stapiania złoża proszków umożliwi wytwarzanie stopu NiTi z elementarnych proszków Ni i Ti, a wielokrotne przetapianie i zaprojektowane strategie skanowania/topnienia laserowego wraz z odpowiednio dobraną obróbką cieplną zwiększą jednorodność mikrostruktury wytwarzanego materiału. Następnie na bazie tej hipotezy sformułowała cele pracy, które podzieliła na użytkarne i naukowe. Celami użytkarnymi było: 1) Opracowanie parametrów wytwarzania laserowego złoża proszkowego stapiania *in situ* NiTi z proszków pierwiastkowych Ni i Ti z wykorzystaniem przetapiania i zaprojektowanych strategii skanowania, 2) Opracowanie obróbki cieplnej w celu ujednoczenia składu chemicznego i fazowego proszku NiTi stopionego *in situ* wytworzonego metodą laserowego stapiania w złożu proszkowym. Natomiast celami naukowymi: 1) Ocena wpływu parametrów stapiania laserowego złoża proszkowego i strategii topnienia na mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy NiTi stopionego *in situ*. 2) Ocena korozji i właściwości biologicznych stopu NiTi wytworzonego metodą laserowego stapiania w złożu proszkowym przy użyciu elementarnych proszków Ni i Ti.

Zasadniczą część pracy stanowią rozdziały III-VII, będące cyklem publikacji poświęconych realizacji założonych celów użytkarnych i naukowych oraz weryfikacji postawionej hipotezy badawczej.

Pierwsze trzy z przedstawionych publikacji (rozdziały III-V) poświęcone są opracowaniu procesu otrzymywania stopów NiTi na drodze laserowego stapiania proszków elementarnych Ni i Ti, natomiast dwie kolejne (rozdziały VI i VII) obróbce postsyntetycznej oraz ocenie własności fizyko-chemicznych otrzymanych materiałów.

Rozdział III, poświęcony jest w całości opracowaniu metodologii otrzymywania homogenicznego stopu NiTi o wysokiej gęstości pozbawionego makrodefektów. W tym celu przeprowadzono szereg eksperymentów polegających na zmianie parametrów stapiania mieszaniny proszków Ni i Ti o ściśle określonej proporcji. Z przeglądu literatury jasno wynika, że podstawowym problemem jakiego należy się spodziewać będzie uzyskanie stopów pozbawionych wtrąceń Ni i Ti oraz tzw. kruchych faz i jak łatwo się domyślić obawy te potwierdzają przedstawione wyniki badań. Aby doprowadzić do homogenizacji składu fazowego zaproponowano dodatkową operację polegającą na ponownym przetapianiu (jedno i dwukrotnym) przy zmiennej mocy lasera oraz prędkości skanowania. Wykazano, że zaproponowane strategie pozwalają na otrzymywanie stopów pozbawionych mikrodefektów o wysokiej gęstości i znaczące ujednorodnienie składu fazowego stopów. Mimo tego iż nie udało się doprowadzić do pełnej homogenizacji składu fazowego, to za duży sukces należy uznać otrzymanie stopów NiTi pozbawionych wtrąceń Ni i Ti, co wskazuje że zaproponowana metoda pozwala na otrzymanie zaplanowanych materiałów. Oczywiście w celu dalszej homogenizacji składu fazowego można sobie wyobrazić zwiększenie liczby powtórzeń procesu dodatkowego stapiania i/lub zwiększenie mocy lasera czy gęstości energii ale należy pamiętać, że podczas tego procesu dochodzi do parowania niklu, a co za tym idzie zmiany proporcji Ni:Ti, która jest kluczowa z punktu widzenia specyficznych własności użytkowych stopów NiTi.

Kolejna praca (Rozdział IV) poświęcona jest właśnie określeniu parowaniu niklu podczas procesu stapiania. Aby określić skalę tego problemu przeprowadzono szczegółowe badania na trzech różnych mieszankach Ni i Ti stapianych przy użyciu trzech różnych strategii. Pozwoliło to na określenie wpływu składu mieszanki oraz parametrów procesu stapiania na skład chemiczny i fazowy otrzymywanych stopów. Są to niezwykle cenne informacje, które należy brać pod uwagę na etapie sporządzania mieszanek wyjściowych aby otrzymywać stopy o założonych składzie chemicznym. W pracy tej wykazano również, że dalej, niezależnie od użytych proporcji Ni:Ti pozostaje problem braku homogeniczności składu fazowego otrzymywanych stopów.

Temu zagadnieniu poświęcona jest trzecia praca (Rozdział V), w której zaproponowano dodatkową obróbkę termiczną otrzymanych stopów. Przeprowadzone eksperymenty oraz badania otrzymanych stopów wykazały, że zaproponowane procedury prowadzą do homogenizacji składu fazowego otrzymywanych stopów. Problem pozostaje pojawiająca się w stopach faza bogata w tlen tj. Ni_2Ti_4O , która jest „odporna” na zastosowane wyżarzanie.

Jedną z oczywistych wad wytwarzania przyrostowego stopów NiTi jest obecność w gotowych wyrobach niestopionych cząstek z proszku, co skutkuje niedokładnościami wymiarowymi oraz zwiększa ryzyko uszkodzenia mechanicznego, a po odseparowaniu może prowadzić do różnego rodzaju podrażnień i/lub zapaleń w otaczających tkankach. Aby wyeliminować całkowicie lub przynajmniej zminimalizować to zjawisko Autorka zaproponowała (Rozdział VI) znane z literatury tzw. polerowanie chemiczne z użyciem roztworu HF/HNO₃. Metoda ta bardzo dobrze sprawdza się zwłaszcza w przypadku materiałów porowatych pozwalając na „oczyszczenie” wszystkich, również i wewnętrznych powierzchni. Przeprowadzona optymalizacja procesu chemicznego polerowania (skład chemiczny roztworu polerującego, czas trwania procesu) pozwoliła na dobranie odpowiednich parametrów pozwalających na uzyskanie elementów o wymiarach zgodnych z założonymi oraz oczyszczonych z niepożądanych wtrąceń.

Kolejnym etapem pracy (Rozdział VII) wieńczącym całość prac nad otrzymywaniem biomateriałów na bazie stopów NiTi było określenie ich odporności na korozję oraz właściwości biologicznych. Badania zaprojektowano tak aby porównać własności otrzymanych materiałów z proszków NiTi oraz proszków elementarnych Ni i Ti. Takie podejście pozwoliło na ocenę wpływu metody drukowania z jednoczesnym stopianiem na wybrane własności stopów NiTi. Wykazano, że materiały na bazie stopów NiTi otrzymywane technologią laserowego topienia w złożu proszku, wykazują zbliżone własności użytkowe do materiałów otrzymanych na drodze tradycyjnego drukowania z proszków NiTi.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne, głęboko przemyślane i kompleksowe podejście do otrzymywania biomateriałów na bazie stopów NiTi. Przedstawiony w rozprawie cykl publikacji jest niezwykle spójny

i zawiera całościowe opracowanie metody otrzymywania materiałów na bazie stopów NiTi oraz ocenę ich przydatności z punktu widzenia inżynierii biomateriałów. Wyniki badań przedstawione w formie recenzowanych przez niezależnych ekspertów publikacji, w renomowanych czasopismach naukowych jednoznacznie wskazują, że Doktorantka posiada szeroką wiedzę w zakresie inżynierii materiałowej ale również swobodnie porusza się w zagadnieniach związanych z chemią i biotechnologią.

Recenzowano pracę, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań. Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymieniłbym następujące:

- 1) Czy prowadzone były badania nad wpływem uziarnienia proszków wyjściowych Ni i Ti na proces drukowania? Jak w tym kontekście mogłoby wpłynąć zmniejszenie uziarnienia. Oczywiście trzeba sobie zdawać sprawę z ograniczeń związanych z własnościami piroforycznymi składników.
- 2) Interpretacja dyfraktogramów w rozdziałach III i IV w moim przekonaniu wymaga potwierdzenia innymi metodami. Autorka sama pisze, że dane literaturowe wskazują, że rozróżnienie różnych faz międzymetalicznych niklu i tytanu jest bardzo trudne gdyż większość refleksów pokrywa się – tak też jest w przypadku dyfraktogramów materiałów otrzymanych w ramach tej pracy. W moim przekonaniu należałoby sięgnąć do metod spektroskopowych. Szczególnie interesujące wydaje mi się użycie spektroskopii Ramana w połączeniu z mapowaniem w osiach xy (powierzchnia) oraz osi z (profil wgłębny). Na podstawie takich pomiarów można uzyskać mapy rozkładu wiązań chemicznych, a wprowadzając dodatkowo tryb skanowania powierzchni skorelować z nimi mapy topografii powierzchni. Co więcej, na podstawie precyzyjnych pomiarów Ramana można pokusić się o oszacowanie naprężeń pojawiające się w materiale.
- 3) Badania XRD przedstawione w rozdziale V lepiej byłoby wykonać *in situ* tzn. z użyciem przystawki wysokotemperaturowej. Pozwoliłoby to śledzić na bieżąco zmiany zachodzące w składzie fazowym próbek w trakcie wygrzewania.

Identyczne pomiary, tzn. z użyciem przystawki temperaturowej, można również wykonać w trakcie pomiarów Ramana i skorelować z XRD.

- 4) Nie jestem przekonany że głównym źródłem tlenu, a co za tym idzie problemów z pojawianiem się niepożądanego fazy $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ jest proces druku 3D. Należy zwrócić szczególną uwagę na obecność tlenu w proszkach wyjściowych. Dotyczy to w szczególności tytanu, który w dodatku jest używany w formie proszku. Stwierdzenie, że sposobem na ominięcie lub ograniczenie tego problemu jest prowadzenie procesu drukowania w próżni jest prawdziwe ale wydaje mi się znacznie trudniejsze do zrealizowania i oczywiście znacznie bardziej kosztowne – a przecież Doktorantka stara się ograniczyć koszty otrzymywania materiałów na bazie stopów NiTi. Czy w tym kontekście nie można by przeprowadzić procesu wygrzewania gotowych stopów w atmosferze redukcyjnej, tak aby doprowadzić do rozkładu tlenku?
- 5) Czy prowadzone były badania nad wpływem różnych parametrów procesu na ilość niezwiązanych i/lub słabo związanych cząstek w gotowym materiale? Jaka jest skala tego problemu?
- 6) Jedną z wad wybranej metody druku 3D jest pozostawianie częściowo nadtopionych cząstek w złożu, które nie zostają scalone z gotowym wyrobem. Jak duża jest skala tego problemu i jak można sobie wyobrazić recykling mieszaniny proszków Ni i Ti oraz tychże cząstek?
- 7) Przeprowadzona w pracy obróbka postsyntetyczna (chemiczne polerowanie) jest bardzo skuteczną metodą ale wymagającą użycia silnych kwasów, a co za tym idzie jest kłopotliwa z praktycznego punktu widzenia. Proponowałbym aby zastanowić się nad pokryciem otrzymanych materiałów funkcjonalnymi warstwami które doprowadziłyby do unieruchomienia niestopionych cząstek. Otrzymane materiały przewodzą prąd elektryczny, więc najłatwiejsze w tym kontekście wydaje się użycie metody elektroforetycznego osadzania (EPD).

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Należy również podkreślić, bardzo bogaty, jak na ten etap kariery naukowej, dorobek naukowy Pani mgr inż. Agnieszki

Chmielewskiej na który składa się 13 publikacji (w tym jedna w recenzji) w większości w renomowanych czasopismach naukowych oraz trzy już uzyskane patenty oraz jedno zgłoszenie patentowe.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej.

Jednocześnie z uwagi na bardzo wysoki poziom naukowy recenzowanej rozprawy oraz nieprzeciętny dorobek naukowy Doktorantki, zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.

Silvia Nozdy