

Prof. dr hab. inż. Jan Sieniawski
Katedra Nauki o Materiałach
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Politechnika Rzeszowska
ul. Żwirki i Wigury 4, 35-959 Rzeszów

Rzeszów, 01 czerwca 2022 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej pt. „In situ alloying of NiTi using laser powder bed fusion”. Podstawa opracowania recenzji: pismo Przewodniczącej Rady Naukowej Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej z dnia 23 maja 2022 r.

Przełom 20. i 21. wieku cechuje intensywny rozwój nieorganicznych i organicznych materiałów funkcjonalnych stosowanych w medycynie do wytwarzania implantów wprowadzanych do układów budowy człowieka, przede wszystkim do układu kostnego i krwionośnego. Właściwości użytkowe materiałów implantów powinny być zbliżone do właściwości tkanek danego układu przyjmującego implanty i spełniających ich funkcje w organizmie człowieka. Stąd z rozszerzeniem wiedzy w tym zakresie opracowywane są ciągle nowe materiały o lepszych właściwościach funkcjonalnych do zastosowania w medycynie oraz wciąż realizowane są prace badawcze skoncentrowane na nowych technikach wytwarzania implantów z materiałów metalicznych i polimerowych, także ich kompozytów. Uwzględniają one obecnie zarówno kryteria ekonomiczne, jak również indywidualne wymagania pacjentów. Jednocześnie muszą spełniać prognozowane wymagania w zakresie właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych, także w ich biozgodności i w właściwościach funkcjonalnych charakterystycznych dla danego układu w organizmie człowieka.

Duże znaczenie w postępie i w wprowadzaniu implantów metalicznych do medycyny miały dotychczas szczególnie wyniki badań tytanu i stopów tytanu. Unikatowe właściwości fizyczne i chemiczne tytanu szczególnie jego wyjątkowa biozgodność

z płynami organicznymi człowieka – największa spośród materiałów metalicznych – spowodowały ich wyjątkowo szerokie zastosowanie w medycynie. Również inne charakterystyczne cechy tytanu m.in. duży efekt umocnienia odkształceniowego i silne powinowactwo do tlenu wpłynęły na rozwinięcie tych badań i opracowanie wielu procesów wytwarzania implantów z tych materiałów przy zastosowaniu różnych technik wytwarzania. Analiza danych literaturowych wskazuje, że rozwój nowych technik wytwarzania realizowanych przy użyciu nowej generacji urządzeń umożliwia opracowywanie nowych biomateriałów, również konstytuowanie zarówno ich składu chemicznego i fazowego, morfologii składników fazowych ich mikrostruktury, jak również ich właściwości użytkowych.

Szczególne znaczenie obecnie w wytwarzaniu implantów medycznych o złożonym kształcie, w porównaniu do dotychczas najczęściej wykonywanych konwencjonalnych technik wytwarzania, mają techniki wytwarzania z zastosowaniem technologii przyrostowych. Rozwijane obecnie są one szczególnie intensywnie i wprowadzane do produkcji implantów. Umożliwiają bowiem tworzenie złożonych implantów, wymagających wcześniej montażu przygotowanych i wykonanych wielu ich elementów składowych. Pozwalają również wykonać implanty do specjalnego ich zastosowania m. in. o budowie komórkowej i o mniejszej masie oraz cechujących się dobrą sztywnością niezbędną do ich wprowadzenia do układu kostnego człowieka.

Duże znaczenie w medycynie, szczególnie dla ortopedii oraz dla leczenia chorób układu krwionośnego, mają dwuskładnikowe stopy NiTi (40-50%). Analiza danych literaturowych (w kraju przede wszystkim prace Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego) wskazuje, że realizowane dotychczas badania w tym obszarze dotyczą głównie: oceny wpływu zawartości niklu i tytanu, procesów wytwarzania tych stopów, szczególnie kontroli warunków procesów oddziałujących na wartości temperatury odwracalnej przemiany martenzytycznej, temperatury i stopnia odzyskania kształtu oraz na określenie wpływu sekwencji przemian fazowych na właściwości mechaniczne.

Obecnie techniki przyrostowe z zastosowaniem wiązki lasera lub elektronów pozwalają na uzyskanie anizotropowych materiałów komórkowych o ukierunkowanych określonych właściwościach wytrzymałościowych i gęstości, także do wytwarzania materiałów metalicznych o złożonym składzie chemicznym i fazowym.

Duże powinowactwo tytanu – składnika w wielu stopach dla medycyny, także dwuskładnikowych stopów NiTi z pamięcią kształtu – do gazów atmosferycznych oraz ich mała przewodność cieplna determinują konieczność realizacji i rozwijania badań w zakresie opracowywania kryteriów doboru składu chemicznego oraz warunków realizacji procesu przyrostowego. Dotyczą również badań w zakresie charakteryzacji struktury i mikrostruktury wytwarzanych materiałów implantów, także ich składu chemicznego i fazowego dla uzyskania i zapewnienia prognozowanego efektu pamięci kształtu.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej „*In situ alloying of NiTi using laser powder bed fusion*”, dotyczy opracowania warunków procesu z zastosowaniem technologii przyrostowej do wytwarzania dwuskładnikowych stopów NiTi o składzie chemicznym i fazowym cechującym się prognozowanym efektem pamięci kształtu i ukierunkowanych na wykonanie złożonych implantów medycznych do indywidualnego zastosowania. Cechą wyróżniającą zakres badań wykonanych w ramach opiniowanej rozprawy doktorskiej jest próba ustalenia warunków procesu topienia i krystalizacji standardowych proszków niklu i tytanu o czystości technicznej oraz przeprowadzenie analizy porównawczej właściwości fizycznych, chemicznych i użytkowych uzyskanych materiałów implantów – dwuskładnikowych stopów NiTi. Wytworzone one zostały *in situ* z proszków tytanu i niklu przez wielokrotne ich przetapianie wiązką lasera.

Analiza aktualnego stanu zagadnienia w tematyce rozprawy wskazuje, że stopy z pamięcią kształtu, przede wszystkim dwuskładnikowe stopy NiTi są ciągle rozwijane i wciąż są głównymi biomateriałami implantów stosowanych w leczeniu wielu dysfunkcji układu kostnego (m.in. czaszki) u niemowląt i dzieci i krwionośnego (m.in. elementy zastawek). Wytwarzanie implantów technikami przyrostowymi zapewnia uzyskanie ich złożonej budowy oraz względnie łatwe dostosowanie ich kształtu i rozmiarów do charakterystycznych cech anatomicznych pacjentów. Jednocześnie w prowadzonych badaniach dla stopów NiTi wykazano trudności zarówno w przygotowaniu materiałów dla uzyskania określonego efektu pamięci kształtu, niezbędnego do przejścia przez implant pełnej funkcji w organizmie człowieka, jak również w nadawaniu im odpowiedniego kształtu. Dlatego przyjęcie hipotezy badawczej przez mgr inż. Agnieszkę Chmielewską, że jest możliwe wykonanie dwuskładnikowego stopu NiTi z mieszaniny czystych

technicznie proszków niklu i tytanu technologią przyrostową przez ich topienie i przetapianie wiązką lasera, o określonym składzie chemicznym i fazowym, również o prognozowanym efekcie pamięci kształtu, uważam za uzasadnioną przede wszystkim ze względów poznawczych, ale również aplikacyjnych.

Udowodnienie przyjętego w rozprawie celu głównego dotyczącego wytwarzania implantów ze stopu NiTi z proszków niklu i tytanu z użyciem technologii przyrostowej wymagało realizacji kompleksowych badań i przeprowadzenia analizy porównawczej ich wyników. Podjęto w rozprawie próbę ustalenia stopnia oddziaływania warunków procesu przyrostowego na skład chemiczny i fazowy, morfologię składników fazowych mikrostruktury uzyskanych stopów NiTi oraz na ich właściwości fizyczne i chemiczne. Wyniki badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej w mojej ocenie, stanowią podstawę do stwierdzenia poprawności przyjętych założeń do realizowanych badań. Poprawnie zdefiniowano problem naukowy i poprawnie przyjęto właściwe metody badawcze do scharakteryzowania wytwarzanych materiałów. Uznaję, zatem, że spełnione zostały warunki określone dla pracy doktorskiej – naukowej pracy kwalifikowanej.

Stwierdzam w ocenie, że treść opiniowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej została podzielona na 8 rozdziałów oraz jest uzupełniona wykazem 292 pozycji literatury i załącznikami do treści rozprawy. Wykonane prace badawcze i uzyskane wyniki zaprezentowano w pięciu wieloautorskich publikacjach w uznanych i renomowanych specjalistycznych czasopismach naukowych. W tych publikacjach mgr inż. Agnieszka Chmielewska jest pierwszym autorem. Stąd mogę stwierdzić, że Jej udział w realizowanych badaniach jest dominujący. Również przyjęty sposób charakteryzowania osiągnięcia naukowego w przedstawionym i uporządkowanym zbiorze artykułów uważam za przemyślany i uzasadniony. Wykazane prace stanowią zbiór powiązany tematycznie i charakteryzują osiągnięcie naukowe rozprawy doktorskiej.

Wprowadzenie do zagadnień rozważanych w rozprawie doktorskiej zawarto we Wstępie i w 1. rozdziale (*General introduction / State of the art*). Scharakteryzowano w nim implanty z materiałów metalicznych, w tym stopy NiTi stosowane do rekonstrukcji tkanki kostnej. Na dobrym poziomie omówiono techniki przyrostowe z uwzględnieniem możliwości kształtowania właściwości fizycznych, chemicznych i użytkowych wytwarzanych elementów konstrukcyjnych, także implantów. Podano istotne zagadnienia

z tego obszaru technik wytwarzania. Stanowią one podstawę odniesienia do analizy wyników badań własnych.

W rozdziale 2. (*Hypothesis, objective and scope of thesis*) przedstawiono główne cele rozprawy – naukowy i aplikacyjny. Sformułowano cel pracy i omówiono metodykę badań dla kolejnych zadań badawczych. Uznaję, że do przyjętego sposobu prezentacji uzyskanych wyników badań stanowiących podstawy rozprawy doktorskiej wprowadzenie podrozdziału 2.2, w którym syntetycznie omówiono zagadnienia badawcze charakteryzowane w kolejnych rozdziałach wykazuje pełną ich korelację z treścią opublikowanych artykułów.

W rozdziałach 3÷7 przedstawiono wyniki badań realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej i opublikowanych w specjalistycznych czasopismach. Rozdział 3. (*Laser powder bed fusion (LPBF) of NiTi alloy using elemental powders: The influence of remelting on the printability and microstructure – Rapid Prototyping Journal*) dotyczy charakterystyki procesu wytwarzania in situ stopu NiTi z zastosowaniem technologii przyrostowej – topienia w złożu proszków (LPBF). Określono stopień oddziaływania parametrów wiązki lasera na jakość wytworzonego stopu NiTi, również po wielokrotnym przetapianiu. Realizowano badania makroskopowe w tym pomiary gęstości i porowatości, także analizę składu chemicznego i fazowego, pomiary naprężeń własnych oraz wykonano badania mikroskopowe mikrostruktury. Ustalono kryteria doboru parametrów procesu umożliwiające uzyskanie stopu NiTi o zadowalających właściwościach użytkowych.

Rozdział 4. (*In situ alloying of NiTi: influence of laser powder bed fusion (LPBF) scanning strategy on chemical composition – Materials Today Communications*) Omówiono w nim wyniki badań stopu NiTi wytworzonego in situ, z mieszaniny proszków niklu i tytanu. Stosowano mieszaniny proszku o składzie chemicznym (%mas.); Ni53+Ti47; Ni55,7+Ti44,3; Ni57+Ti43 oraz warunki procesu: przetopienie jednokrotne; przetopienie jednokrotne + przetopienie powtórne; przetopienie jednokrotne + dwukrotne przetopienie powtórne. Dokonano charakteryzacji wytworzonych materiałów z użyciem nowoczesnych metod badawczych. Ustalono ubytek masy niklu podczas procesu przetapiania proszków i jego wpływ na wartość temperatury przemian fazowych.

W kolejnym rozdziale 5. (*Heat treatment of NiTi alloys fabricated using laser powder bed fusion (LPBF) from elementally blended powders – Materials*)

przeprowadzono rozważania i opracowano warunki procesu obróbki cieplnej dla ujednorodnienia składu chemicznego i fazowego stopu NiTi wytwarzanego stosowaną techniką przyrostową. Dla określenia wartości temperatury i czasu wyżarzania wykonano analizę cieplną stopu NiTi w warunkach nagrzewania. Charakteryzowano efekty zabiegów ujednorodniania wytworzonych stopów przez wykonanie analizy składu chemicznego i fazowego. Wykazano stopień oddziaływania na ujednorodnienie składu chemicznego stopu w zależności od temperatury i czasu wyżarzania oraz liczby wykonanych zabiegów – cykli: nagrzewania, wygrzewania i chłodzenia.

Rozdział 6. (*Chemical polishing of additively manufactured porous nickel – titanium skeletal fixation plates – 3D Printing and Additive Manufacturing*) dotyczy opracowania procesu polerowania chemicznego powierzchni elementów wykonanych ze stopu NiTi dla poprawy jakości ich struktury geometrycznej powierzchni. Ustalono skład chemiczny mieszaniny kwasów HF + HNO₃ oraz warunki procesu polerowania chemicznego do uzyskania struktury geometrycznej powierzchni niezbędnej i wymaganej dla implantów medycznych.

W rozdziale 7. (*Biological and corrosion evaluation of in situ alloyed NiTi fabricated through laser powder bed fusion (LPBF) – International Journal of Molecular Science*) omówiono wyniki badań stopu NiTi realizowane i ukierunkowane na ocenę ich właściwości chemicznych i biologicznych. Określono prędkość korozji stopów NiTi w roztworze soli fizjologicznej, również ich cytotoksyczność, także ich skłonność do wzrostu bakterii i zdolność do adhezji z komórkami organicznymi. Wykazano niską cytotoksyczność i wysoką zdolność do pasywacji stopów NiTi wytwarzanych z zastosowaniem technologii przyrostowej.

W rozdziale 8. (*Summary and future perspective*) zawarto podsumowanie wyników badań (rozdz. 3÷7) scharakteryzowanych w publikacjach naukowych. Doktorantka mgr inż. Agnieszka Chmielewska wykazuje w tym rozdziale, że stanowią one uzasadnienie do wprowadzenia i rozwoju technologii przyrostowych w procesach wytwarzania implantów o założonym kształcie i rozmiarach, i wykonanych ze stopu NiTi z pamięcią kształtu. Określono warunki procesu osadzania i przetapiania kolejnych warstw mieszaniny proszków niklu i tytanu za pomocą wiązki lasera. Uznano, że wykonana charakteryzacja wytworzonych stopów NiTi, także przyjęta uzupełniająca ich obróbka cieplna, może stanowić podstawy do ustalenia głównych parametrów technologii

przyrostowej m.in. składu chemicznego mieszaniny proszków niklu i tytanu oraz mocy i prędkości przemieszczania się wiązki lasera

Podsumowanie i ocena rozprawy

Analiza treści rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej zawierającej wyniki badań własnych pozwala stwierdzić, że spełnione zostały w zdecydowanej większości założone cele realizowanych zadań badawczych. Określono warunki procesu osadzania i przetapiania kolejnych warstw mieszaniny proszków niklu i tytanu. Ustalono skład chemiczny mieszaniny zapewniający wytworzenie stopu NiTi o składzie chemicznym i fazowym niezbędnym do uzyskania wymaganego efektu pamięci kształtu. Poprawnie stosowano metody badań dla charakteryzacji i oceny jakości wytworzonych materiałów oraz prawidłowo wyodrębnilo główne ich rezultaty.

Oceniam, że przyjęty sposób i prowadzenie dyskusji wyników jest na dobrym poziomie. Doktorantka prawidłowo wyodrębnila w wykonanej analizie główne wyniki badań, niezbędne do dalszej kontynuacji pracy i dla uzyskania przyjętego celu w kolejnym zadaniu badawczym. Potwierdza więc jednocześnie, swoją dobrą znajomość zagadnień związanych z tematyką rozprawy. Wykazuje się umiejętnością formułowania i rozwiązywania problemów badawczych o interdyscyplinarnym charakterze oraz w stosowaniu technik przyrostowych do wytwarzania stopów NiTi o określonym składzie chemicznym i do prognozowanego ich zastosowania. Dotyczą więc obszaru biomateriałów i stosowania technik przyrostowych do wytwarzania stopów NiTi o określonym składzie chemicznym i fazowym, i prognozowanego ich zastosowania. Udowodniła, że jest możliwość wprowadzenia technik przyrostowych, jako alternatywnych, przy uwzględnieniu przyjętych kryteriów ekonomicznych, w produkcji biomateriałów przede wszystkim dwuskładnikowych stopów NiTi z pamięcią kształtu.

Osiągnięcia scharakteryzowane w rozprawie, uważam za nowatorskie i o dużym znaczeniu dla rozwoju biomateriałów. Sformułowane wnioski, zarówno z poszczególnych etapów wykonanych badań (przedstawione w kolejnych artykułach) jak również zawarte w posumowaniu uzyskanych wyników badań realizowanych w ramach rozprawy (rozdz.8.) nie wychodzą poza zakres wykonanych doświadczeń i stanowią podstawę do ich kontynuacji w tym obszarze wiedzy. Uznaję i podkreślam, że mgr inż. Agnieszka Chmielewska dokonuje jednocześnie w podsumowaniu i wykonanej analizie uzyskanych wyników, prawidłowej ich oceny. Wskazuje, że osiągnięte rezultaty w zdecydowanej

większości mają charakter poznawczy i dotyczą oceny możliwości wytwarzania stopów NiTi technologią przyrostową z użyciem wiązki lasera i przetapianiu kolejnych warstw mieszaniny proszków niklu i tytanu o określonym składzie chemicznym.

W mojej ocenie Doktorantka osiągnęła założony cel rozprawy. Potwierdzeniem jest opracowanie kryteriów doboru warunków procesu przyrostowego umożliwiającego wytworzenie stopu NiTi o założonych właściwościach fizycznych i chemicznych. Podstawą ustalenia poprawnej technologii przyrostowej była szeroka analiza wyników badań wytworzonych materiałów w zakresie ich składu chemicznego i fazowego, morfologii składników fazowych ich mikrostruktury także analiza wyników badań prowadzących do poprawy jakości tych materiałów (obróbka cieplna – wyżarzanie ujednorodniające, obróbka chemiczna powierzchni). Pracę przedstawioną do oceny przygotowano starannie. Usterki występujące w jej treści nie są liczne, w większości dotyczą słownictwa technicznego i nie obniżają jej poziomu merytorycznego. Zwracam się jednocześnie do Doktorantki o wykazanie podczas referowania głównych tez i założeń do rozprawy lub w czasie dyskusji „sposobu” zapewnienia wystarczającego efektu pamięci kształtu przez implant o złożonym kształcie wykonany technologią przyrostową.

Stwierdzam w podsumowaniu, że przedstawiona rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej prezentuje wysoki poziom naukowy. Osiągnięcie naukowe rozprawy zostało pośrednio potwierdzone przez opublikowanie rezultatów badań własnych w uznanych i specjalistycznych czasopismach. Stanowi interdyscyplinarne opracowanie zagadnień określonych w celu rozprawy i ma cechy nowości w zakresie wytwarzania i technologii przyrostowej oraz charakteryzacji - mikrostruktury i struktury także właściwości użytkowych materiałów biomedycznych dwuskładnikowych stopów NiTi. Dlatego uznaję rozprawę za wyróżniającą w scharakteryzowanym zakresie wiedzy. W mojej ocenie wymagania stawiane pracom doktorskim przez Ustawę są w pełni spełnione i stąd wnioskuję także o dopuszczenie mgr inż. Agnieszki Chmielewskiej do jej publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

