

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, 8 listopada 2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Bartłomieja Wysockiego
pt.: „*Fabrication of the titanium cellular structures by selective laser melting for medical applications*”. Podstawa opracowania recenzji – pismo Dziekana
Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej z dnia 6.09.2018 r.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Tytan i jego stopy charakteryzują unikatowe właściwości fizyczne i chemiczne. Stawiają ich w grupie zaawansowanych materiałów inżynierskich zarówno konstrukcyjnych, jak również funkcjonalnych. Stąd ich szerokie zastosowanie w pionierskich rozwiązaniach w wielu dziedzinach techniki. Duża wytrzymałość względna i dobra odporność na korozję tytanu i jego stopów jest m.in. podstawą nowych rozwiązań w konstrukcjach maszyn i urządzeń wprowadzanych w lotnictwie, energetyce i chemii. Biozgodność tytanu z płynami organicznymi człowieka, największa spośród materiałów metalicznych, spowodowała natomiast ich szerokie zastosowanie w medycynie. Tytan jest więc cenionym biomateriałem stosowanym na implanty wielu układów budowy człowieka, m.in. kostnego, krwionośnego. Implanty układu kostnego najczęściej wykonuje się ze stopów tytanu (np. Ti-8Ni-Cr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V oraz Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (grupa TNT2 – 20GPa)), cechujących się w porównaniu do czystego tytanu większymi właściwościami wytrzymałościowymi.

Analiza wyników badań klinicznych wskazuje, że umocnienie roztworowe stanowiące podstawy poprawy właściwości mechanicznych tytanu nie jest najlepszym sposobem rozszerzenia jego zastosowania w medycynie. Pierwiastki stopowe umacniając tytan negatywnie oddziałują na organizm ludzki (zjawisko metalozy). Stąd od dwóch dziesiątek lat prowadzone są prace badawcze skoncentrowane na nowych metodach wytwarzania implantów z czystego tytanu spełniających prognozowane wymagania. Na przykład stosowane są implanty z tytanu

nanokrystalicznego wytworzone metodami dużego odkształcenia plastycznego. Uzyskano właściwości mechaniczne zbliżone do dwufazowych stopów tytanu, np. Ti-6Al-4V. Jednocześnie analiza danych literaturowych wskazuje, że rozwój nowych technik wytwarzania przy użyciu nowej aparatury wprowadzonej do produkcji elementów maszyn i urządzeń, również implantów, umożliwi konstytuowanie zarówno morfologii ich mikrostruktury, jak również ich właściwości użytkowych. Obecnie szczególne znaczenie w wytwarzaniu złożonych elementów, w porównaniu do technologii konwencjonalnych, mają techniki przyrostowe. Umożliwiają wytwarzanie złożonych podzespołów wymagających wcześniej montażu wielu elementów. Pozwalają również wykonać implanty, m.in. o budowie komórkowej oraz cechujących się sztywnością niezbędną dla ich zastosowania w układzie kostnym człowieka.

Obecnie techniki przyrostowe z zastosowaniem wiązki lasera lub elektronów, umożliwiają wytwarzanie anizotropowych materiałów komórkowych o określonych właściwościach mechanicznych. Duże powinowactwo tytanu do gazów atmosferycznych i ich mała przewodność cieplna determinują konieczność opracowania zarówno kryteriów doboru warunków procesu przyrostowego, jak również struktury budowy wytworzonych materiałów. Również wymagają uwzględnienia unikatowych właściwości fizycznych i chemicznych tytanu w konstrukcji implantów. Stąd w mojej ocenie zagadnienia naukowo-badawcze w opiniowanej rozprawie doktorskiej są aktualnymi w inżynierii materiałowej i w pełni uzasadnionymi.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Bartłomieja Wysockiego pt. „*Fabrication of the titanium cellular structures by selective laser melting for medical applications*” dotyczy opracowania metody wytwarzania materiału „komórkowego” implantów o określonych cechach geometrycznych i rozmiarach ich komórek, dobrej ich biogodności oraz spełniającego warunki wytrzymałościowe. W pracy wykonano analizy porównawcze właściwości użytkowych implantów wytwarzanych z tytanu technicznego Grade1 i stopu tytanu Ti-6Al-4V, w procesach selektywnego spiekania za pomocą wiązki lasera (SLM) oraz elektronów (EBM).

Analiza aktualnego stanu zagadnienia w tematyce rozprawy wskazuje, że tytan i jego stopy są wciąż głównymi biomateriałami na obciążone implanty układu kostnego. Ponadto, wytwarzanie technikami przyrostowymi zapewnia uzyskanie złożonej ich budowy oraz względnie łatwe dostosowanie ich kształtu i rozmiarów do cech anatomicznych pacjenta. Dostępne wyniki badań potwierdzają przydatność metody SLM do wytwarzania implantów o budowie komórkowej ze stopu Ti-6Al-4V. Wadą tych implantów jest jednak występowanie martenzytu – niekorzystne warunki procesu, także zawartość szkodliwego aluminium i wanadu. Dlatego przyjęcie hipotezy badawczej przez Autora rozprawy, że jest możliwe umocnienie roztworowe atomami tlenu tytanu technicznego w procesie spiekania uważam za uzasadnione

zarówno ze względów poznawczych, jak również aplikacyjnych. Udowodnienie przyjętej w rozprawie tezy dotyczącej wytwarzania implantów metodą SLM z tytanu technicznego o podwyższonych właściwościach mechanicznych – zbliżonych do właściwości stopu Ti-6Al-4V – wymagało kompleksowej analizy wyników wykonanych badań i ustalenia stopnia oddziaływania warunków procesu przyrostowego na morfologię ich mikrostruktury i właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne. Przedstawione w pracy doktorskiej wyniki badań, w mojej ocenie, stanowią solidną podstawę do stwierdzenia poprawności przyjętych hipotez badawczych. Prawdłowo zdefiniowano problemy naukowe i określono podstawowe narzędzia oraz metody badawcze ich rozwiązania. Uznaję zatem, że spełnione zostały warunki formalne ustalone dla rozprawy doktorskiej – naukowej pracy kwalifikowanej.

Treść opiniowanej rozprawy doktorskiej mgr. inż. Bartłomieja Wysockiego podzielono na 8 rozdziałów i wykaz 391 pozycji literatury. Zawiera również 72 rysunki, 19 tablic. Rezultaty badań własnych przedstawiono w sposób niekonwencjonalny – metodyka badań, zestawienie wyników i ich analiza. Zaprezentowano 5 wieloautorskich publikacji w uznanych czasopismach naukowych. Problematyczną, w takim przypadku, staje się niewątpliwie ocena wkładu Doktoranta w ich realizację - 4 z nich firmuje 7-mio osobowy skład autorski. Niemniej jednak sam zamysł uwzględnienia w ocenie osiągnięcia naukowego tego uporządkowanego zbioru artykułów uważam za przemyślany. Przedstawione prace składają się w całość i stanowią spójne tematycznie osiągnięcie naukowe.

Wprowadzenie do zagadnień poruszanych w rozprawie doktorskiej zawarto w rozdziale „*General Introduction*”. Scharakteryzowano w nim biomateriały metaliczne, w tym tytan i jego stopy. Omówiono wymagania dla biomateriałów stosowanych do rekonstrukcji tkanki kostnej, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów komórkowych. Tą część pracy oceniam pozytywnie. Na dobrym poziomie scharakteryzowano problematykę kształtowania właściwości fizycznych i biologicznych biomateriałów metalicznych wytwarzanych technikami przyrostowymi. Uwzględniono istotne zagadnienia tego obszaru. Stanowią odniesienie w analizie wyników badań własnych przedstawionych w dalszej części rozprawy.

W rozdziale 2. (*Objective, Hypothesis and Scope of the Thesis*) przedstawiono główne cele pracy – naukowy i użyteczny. Sformułowano tezę i omówiono charakterystykę zadań badawczych, zaproponowanych do jej udowodnienia. Podrozdział 2.2. jest syntetycznym opisem rozdziałów przedstawionych w rozprawie. Uznaję, że dla przyjętego sposobu prezentacji wyników badań własnych jest pomocny – wskazuje na wspólną korelację przedstawionych publikacji. Jednocześnie jednak umieszczony w tym miejscu rozprawy nie powinien się odnosić do dwóch wcześniejszych rozdziałów.

W rozdziałach 3÷7 przedstawiono wyniki badań w postaci publikacji. Rozdział 3. (*Laser and Electron Beam Additive Manufacturing Methods of Fabricating Titanium Bone Implants*) dotyczy analizy porównawczej dwóch metod przyrostowych – SLM i EBM – wytwarzania implantów kostnych z proszków stopu Ti-6Al-4V (Grade 5). Omówiono wyniki badań mikroskopowych (mikroskopia świetlna, mikroskopia elektronowa SEM i TEM) i analizy składu fazowego (dyfraktometr XRD) oraz właściwości mechaniczne (próba statyczna rozciągania, pomiary twardości). Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań stwierdzono między innymi, że przyjęte warunki procesu SLS sprzyjają wystąpieniu przemiany martenzytycznej $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$. Natomiast załączony obraz mikrostruktury stopu – proces EBM – wskazuje, że jej składniki fazowe są płytkami fazy α i β .

Kolejny 4. rozdział (*Microstructure and mechanical properties investigation of CP Titanium processed by Selective Laser Melting (SLM)*) dotyczy charakterystyki procesu wytwarzania elementów z tytanu technicznego z użyciem metody SLM. Wykazano przydatność tej metody realizowanej w atmosferze tlenu do wytworzenia implantu o dobrych właściwościach mechanicznych. Osiągnięto wytrzymałość na rozciąganie w zakresie 640-830 MPa. Stwierdzono ponadto znaczną anizotropię jego właściwości mechanicznych. W dużym stopniu determinowana jest porowatością. Tematyka rozdziału 5. (*Post Processing and Biological Evaluation of the Titanium Scaffolds for Bone Tissue Engineering*) obejmuje natomiast zagadnienia kształtowania właściwości fizycznych i chemicznych wyrobów spiekanych. Wytworzono materiał komórkowy o strukturze diamentu (tzw. „scaffold”). Określono właściwości fizyczne, mechaniczne i biologiczne. Wykazano również przydatność trawienia uzyskanych materiałów w roztworze $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (4:1:1) do usuwania cząstek nieprzetopionego proszku tytanu. Stwierdzono ponadto, że uzyskanie w implancie porów o różnych rozmiarach poprawia ich biogodność z tkanką kostną.

Oddziaływanie polerowania chemicznego na właściwości mechaniczne i biologiczne tytanu komórkowego scharakteryzowano szczegółowo w rozdziale 6. (*The influence of chemical polishing of titanium scaffolds on their mechanical strength and in-vitro cell response*). Stwierdzono, że usunięcie pozostałości nieprzetopionego proszku metodą chemiczną zmniejsza wartość modułu Younga od 42,7 do 13,3 GPa. Nie oddziałuje natomiast na jego właściwości biologiczne. Ustalono, że efektywność takiego polerowania obniża się ze zmniejszeniem rozmiarów porów. Rozdział 7. (*The Influence of Selective Laser Melting (SLM) Process Parameters on In-Vitro Cell Response*) dotyczy oceny właściwości biologicznych tytanu komórkowego wytworzonego w procesie realizowanym techniką przyrostową SLM i stanowi, w mojej ocenie, rozszerzenie badań opisanych w rozdziale 5. Scharakteryzowano wpływ gęstości mocy wiązki promieniowania laserowego na jakość powierzchni implantów. W podsumowaniu stwierdzono, że zarówno w procesach SLM

oraz polerowania chemicznego możliwe jest wytwarzanie implantów z tytanu komórkowego o wysokiej jakości – dużej biogodności.

W rozdziale 8. (pt. *Summary and future perspective*) zawarto podsumowanie wyników badań przedstawionych w publikacjach naukowych (rozdz. 3-7). Doktorant mgr inż. Bartłomiej Wysocki stwierdza, że stanowią uzasadnienie i są podstawą do opracowania procesu wytwarzania implantów kostnych z tytanu komórkowego. Wykazuje, że proces cechuje się kontrolą rozmiarów, kształtu porów, także kontrolą właściwości mechanicznych i biologicznych. Uznaję, że udowodniono sformułowaną tezę. Jednocześnie Doktorant wyraża opinię, że rozwiązano część problemów naukowych w podjętej tematyce. Dlatego w rozdziale tym formułuje również kierunki ewentualnych dalszych badań. W mojej ocenie stanowi to wartość dodaną do poziomu rozprawy.

Analiza treści części rozprawy doktorskiej, zawierającej wyniki badań własnych i ich analizę, pozwala stwierdzić, że mgr inż. Bartłomiej Wysocki opanował procesy wytwarzania przyrostowego tytanu komórkowego metodą spiekania wiązką lasera (SLM). Poprawnie przeprowadził analizę wyników badań dla ustalenia stopnia oddziaływania warunków procesu na cechy charakterystyczne wytworzonego materiału, istotne w zastosowaniu w medycynie: rozmiary i kształt komórek, wytrzymałość i sztywność oraz biogodność. Ponadto potwierdził umiejętność realizacji badań metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz tomografii komputerowej. Stosował w badaniach programy wspomagające proces projektowania CAD. Walorem recenzowanej rozprawy są wyniki badań biologicznych. Uzasadniają przyjęty cel badań – określenie oddziaływania wytworzonych implantów na aktywność komórek tkanek w organizmie człowieka. Oceniam, że prowadzi dyskusję wyników prawidłowo i na dobrym poziomie. Dokonuje również właściwej ich oceny. Potwierdził więc dobrą znajomość zagadnień związanych z tematyką rozprawy i wykazał się umiejętnością formułowania i rozwiązywania problemów badawczych.

W rozprawie przyjęto poprawną terminologię i napisana jest na dobrym poziomie. W tekście stwierdziłem pewne nieścisłości, m.in. stosowane są zamiennie terminy „struktura” i „mikrostruktura”;

- rysunki „Figure III.6” (str. 60) nie przedstawiają wyników EDS tylko rozkład liniowy zawartości aluminium - stężenia;
- podpisy rysunków „Figure III.7” (str. 61) i „Figure IV.6” (str. 80) są nieprecyzyjne – brakuje informacji, że dotyczą powierzchni przelomów;
- odmiana alotropowa $Ti\alpha$, również roztwór stały α , ma strukturę heksagonalną o sieci heksagonalnej zwartej – dlatego na dyfraktogramach „Figure III.9” (str. 62) i „Figure IV.12” (str. 84) stosowany jest taki sam sposób indeksowania – wskaźnik płaszczyzn, jak dla fazy β (struktura regularna i sieć regularna przestrzennie centryczna);

- str. 71 stwierdzenie „...obtained material had a random crystallographic orientation...” – co znaczy „orientacja krystalograficzna materiału”?
- rys. „Figure IV.5a” (str. 79) powinno być „boundry” zamiast „boundy” również na rysunku „Figure IV.9” (str. 82) przedstawiono defekty w kryształach, a nie „obserwację defektów”;
- str. 94 - co oznacza określenie „homogenous crystallographic microstructure”;
- str. 172 - Figure VII.10.B1co oznacza pojęcie „morfologia dysków” („Morphology of discs ...”).

Stronę edytorską rozprawy obniża mały rozmiar czcionki zastosowanej do opisu większości przedstawionych wykresów – utrudnia to ich interpretację.

Podsumowanie i ocena rozprawy

Doktorant mgr inż. Bartłomiej Wysocki zrealizował założony cel badań. Uzyskał wiele wyników o dużym znaczeniu poznawczym i użytecznym. Uwzględniając szeroki zakres tych badań stwierdzam, że osiągnięcie postawionego celu wymagało umiejętności prowadzenia kompleksowej analizy ich wyników na dobrym poziomie. W mojej ocenie Doktorant osiągnął założony cel rozprawy. Potwierdzeniem jest opracowanie kryteriów doboru oraz warunków procesu SLM umożliwiających wytwarzanie implantów dla układu kostnego z tytanu komórkowego umacnianego roztworowo atomami tlenu. Udowodniono, że są alternatywne dla implantów ze stopu tytanu Ti-6Al-4V. Osiągnięcie to uważam za nowatorskie i o dużym znaczeniu dla rozwoju inżynierii biomateriałów. Sformułowane wnioski, zarówno z poszczególnych etapów prac badawczych, jak i w podsumowaniu (rozdz. 8), nie wychodzą poza zakres wykonanych doświadczeń i stanowią podstawę do kontynuacji badań. Pracę zredagowano starannie. Stwierdzone usterki nie są liczne i nie obniżają znacząco jej poziomu merytorycznego. Układ rozprawy, mimo prezentacji wyników w postaci cyklu publikacji, jest typowym dla przyjętych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska mgr. inż. Bartłomieja Wysockiego prezentuje dobry poziom naukowy. Stanowi oryginalne opracowanie zagadnień określonych w jej celu i ma cechy nowości w zakresie wytwarzania oraz charakteryzacji mikrostruktury, właściwości fizycznych, mechanicznych i biologicznych implantów tytanowych o budowie komórkowej wytwarzanych technikami przyrostowymi z użyciem wiązki lasera. Spełnia w mojej ocenie wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Stąd stawiam wniosek o dopuszczenie mgr. inż. Bartłomieja Wysockiego do publicznej obrony pracy przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.