



Prof. dr hab. n. med.
 Monika Łukomska-Szymańska

Łódź, 18.08.2022r.

Strona | 1

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Woźniak p.t. „Wpływ hybrydowej modyfikacji powierzchni biomateriałów ze stopu tytanu Ti6Al4V na jego własności fizykochemiczne oraz biologiczne”

Podstawa formalna recenzji: Recenzja opracowana na zlecenie (RDIMa.RMT.512.11.2022) Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej.

Stopy tytanu wykorzystywane są w wielu dziedzinach medycyny, w tym w stomatologii. Stop Ti6Al4V stosowany jest w implantologii stomatologicznej z uwagi na wysoką odporność korozyjną i biokompatybilność. Zarówno stomatolodzy, jaki i pacjenci oczekują, że wprowadzone implanty będą się utrzymywać w jamie ustnej przez długie lata. Zatem uzyskanie przewidywalnej i trwałej osteointegracji implantu jest bardzo ważne. Jest to możliwe, jeśli materiał wykorzystany do wykonania implantu oraz jego powierzchnia pozwalają na wytworzenie połączenia z tkanką kostną. Z tego względu technologia przetwórstwa stopów tytanu oraz modyfikacja ich powierzchni stanowią dwa ważne kierunki działań zmierzających do udoskonalenia implantów. Zaproponowana przez Doktorantkę ocena wpływu hybrydowej obróbki powierzchniowej poprzez teksturuwanie laserowe oraz konstytuowanie warstw tlenku cynku metodą osadzania warstw atomowych na właściwości wyrobów ze stopu tytanu Ti6Al4V, otrzymanych technologią selektywnego przetapiania laserowego jest bardzo interesującym i aktualnym problemem naukowym.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska liczy 193 strony jest bogato ilustrowana (36) tabelami i (91) rycinami. Praca składa się z przeglądu literatury, badań własnych, wyników i dyskusji, podsumowania, wniosków, streszczeń (w języku polskim i angielskim), piśmiennictwa oraz załącznika z bibliografią.

Zakład Stomatologii Ogólnej
 Katedra Stomatologii Odtwórczej
 Oddział Stomatologiczny Wydziału Lekarskiego
 92-213 Łódź ul. Pomorska 251
 tel. (042) 675 74 55, fax. (042) 675-74-56
 e-mail: monika.lukomska-szymanska@umed.lodz.pl
www.umed.pl

Biuro Dziekana

30 SIE 2022

wpłynęło dnia
 RDJMa.RMT.512.11.2022
 nr zał. 2 egz.

Przegląd literatury stanowi dobre wprowadzenie w problematykę dysertacji. Autorka szczegółowo omawia zagadnienia dotyczące biomateriałów metalowych, w szczególności tytanu, oraz zastosowań i metod modyfikacji powierzchni stopów tytanu stosowanych w medycynie. Podzielenie tej części pracy na podrozdziały dodałoby przejrzystości dysertacji, jednocześnie pozwalając na łatwe odszukanie danego zagadnienia. Sugerowałabym wprowadzenie do rozdziału 1.2 *Tytan i jego stopy* podrozdziałów odpowiadających opisywanym zagadnieniom, np. budowa, właściwości, itp. Natomiast, na stronie 14 zamieszczono opis najpopularniejszych technologii przetwarzania tytanu i jego stopów. Sugeruję połączenie tego fragmentu z kolejnym rozdziałem *Addytywne technologie wytwarzania elementów 3D* oraz podzielenie tak powstałego rozdziału na podrozdziały odpowiadające charakteryzowanym technologiom. Analogicznie, wprowadzenie podrozdziałów do rozdziału 1.3 *Problemy aplikacyjne tytanu i jego stopów jako biomateriałów* byłoby korzystne.

Za cel pracy Autorka stawia sobie opracowanie technologii hybrydowej modyfikacji powierzchni polegającej na mikroteksturowaniu laserowym oraz naniesieniu powłoki ALD i zbadanie możliwości zastosowania tego wariantu obróbki powierzchniowej z wykorzystaniem materiału podłoża wytworzonego ze stopu Ti6Al4V technologią druku SLM pod kątem otrzymania biomateriałów o korzystnych cechach fizykochemicznych i biofunkcjonalnych. Ponadto, Doktorantka poddała weryfikacji następującą tezę badawczą: „Możliwe jest opracowanie hybrydowej modyfikacji powierzchni stopu Ti6Al4V, otrzymanego technologią SLM o własnościach fizykochemicznych i tribologicznych pożądanych ze względu na rozważane zastosowanie w organizmie ludzkim”. Przedstawiony ramowy program badań pozwala na zweryfikowanie tezy badawczej oraz jest zgodny z celem pracy.

Do analizy przygotowano próbki wytworzone technologią Selektynego Przetapiania Laserowego SLM (stan wyjściowy SLM), próbki wytworzone technologią SLM i poddane obróbce cieplnej, próbki teksturowane laserowo, próbki z osadzoną warstwą ZnO oraz próbki teksturowane laserowo z osadzoną warstwą ZnO. Próbki wydrukowano z proszku dwufazowego stopu tytanu Ti6Al4V-ELI (Grade 23) do zastosowań medycznych (Renishaw)

metodą SLM. Proces druku 3D optymalizowano w celu uzyskania detali o gęstości równej lub zbliżonej gęstości referencyjnej stopu tytanu Ti6Al4V ELI (zgodnie z kartą materiałową proszku $\rho = 4,42 \text{ g/cm}^3$). W eksperymencie dobrano zmienne technologiczne procesu w oparciu o dane literaturowe, zalecenia producenta oraz własne doświadczenia laboratoryjne. Jako zmienne procesowe Doktorantka wytypowała moc lasera (P w zakresie 300-400 W) oraz szybkość skanowania (SP w zakresie 100-1100 mm/s). Do produkcji detali z proszku Ti6Al4V metodą SLM użyto wynikowej liniowej gęstości energii (E w zakresie 273-4000 kJ/mm). Dodatkowo zastosowano wyjściową moc lasera z zakresu od 60 do 100% maksymalnej mocy oraz szybkość skanowania z zakresu od 12 do 65% maksymalnej wartości dla wykorzystywanego urządzenia SLS/SLM. Wartości pozostałych parametrów ustalono na podstawie zaleceń producenta oraz wcześniej realizowanych eksperymentów. Kolejno wybrano optymalny zestaw parametrów, przy wykorzystaniu których zrealizowano pełny proces wytworzenia próbek do badań.

Próbki (poddane obróbce cieplnej) nagrzewano (z szybkością 10°C/s) do temperatury wynoszącej 800°C , wygrzewano przez 4h i chłodzono (z szybkością 40°C/s). Wyżarzanie przeprowadzono w wysokotemperaturowym piecu próżniowym HT-2100-G-Vac-Graphite-Special H (Linn). Proces mikrotestuowania zrealizowano za pomocą systemu do mikroobróbki A-355 ps (Oxford Laser Ltd), wyposażonego w pikosekundowy pompowany diodą laser półprzewodnikowy (długość fali 355 nm). Jako wzór teksturowania wytypowano przecinające się pod kątem prostym ścieżki, tworzące kratownicę. Proces zrealizowano dla ilości przejść wiązki lasera wynoszącej 8 oraz szybkości przesuwu wiązki - 0,5 mm/s. Średnia głębokość kanału tekstury dla próbek teksturowanych laserowo wynosiła $35,2 \pm 3,0 \mu\text{m}$. Natomiast, warstwa tlenku cynku (ZnO) została naniesiona metodą chemicznego osadzania warstw atomowych ALD (ang. Atomic Layer Deposition) przy użyciu reaktora ALD Beneq P400. Proces osadzania cienkich warstw ZnO wspomagany był termicznie (temperatura wewnątrz komory reakcyjnej = 200°C), a proces osadzania obejmował 1500 cykli podawania prekursorów (dietylocynk $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, DEZ) ze źródła reagentów. Zaproponowany przed Doktorantkę schemat przygotowania próbek nie budzi zastrzeżeń. Mam jednak kilka uwag do tej części pracy. Na stronie 44 (tabela 15) opisano przebieg badań, moim zdaniem bardziej czytelne byłoby zamieszczenie tego opisu na samym początku rozdziału *Materiał do badań*,

ponieważ dałoby to czytelnikowi ogólny pogląd na sposób przygotowania powierzchni próbek, co było przedmiotem dalszych badań. Na rysunku 20 (strona 38) informacje dotyczące grup badanych nie są przedstawione, choć sam ramowy program badań przedstawiony jest na nim czytelnie.

W toku badań przeprowadzono analizę geometrii proszku wykorzystując metodę dyfrakcji laserowej i mikrotomografię rentgenowską, a pomiar gęstości – metodę pikometryczną i Archimedesesa. Następnie, wykonano badania struktury, składu fazowego i chemicznego oraz topografii próbek modyfikowanych powierzchniowo. Analizy te przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej, skaningowej mikroskopii elektronowej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych, mikroskopii konfokalnej, rentgenowskiej analizy fazowej XRD oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoemisyjnej XPS. Kolejnym etapem były badania właściwości fizyko- i elektrochemicznych: pomiar kąta zwilżania i obliczenie swobodnej energii powierzchniowej SEP, badania odporności korozyjnej, badania potencjodynamiczne, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna EIS, atomowa spektroskopia emisyjna z wzbudzeniem plazmowym ICP-AES. Następnie, przeprowadzono badania mikrobiologiczne. Na koniec wykonano badania właściwości mechanicznych: twardości (metodą Vickersa), badanie odporność na zużycie ściernie (wykorzystując profilometr oraz SEM) oraz badanie odporności na zarysowanie scratch test. Dobór zastosowanych metod badawczych jest prawidłowy. Na podkreślenie zasługuje bardzo szeroki i kompleksowy zakres badań.

W trzecim rozdziale Autorka zaprezentowała wyniki i dyskusję. Dla próbek SLM (stan wyjściowy) zaobserwowano zwiększenie wartości gęstości względnej próbek wraz ze zmniejszeniem wartości SP oraz zwiększeniem wartości P. Nie wykazano liniowej zależności gęstości względnej próbek od liniowej gęstości energii. Jednak, wykazano, że wyróżnikiem mechanizmów wywołujących porowatość jest ich rozmiar oraz kształt. Ponadto, Doktorantka stwierdziła, że próbki wytworzone z mocą lasera $P = 400$ W oraz szybkością skanowania $SP = 700$ mm/s ($E = 571$ kJ/mm) charakteryzują się największą gęstością względną $4,38$ g/cm³ w porównaniu do próbek przygotowanych przy innych parametrach. Ta grupa próbek została wytypowana jako materiał podłoża i użyta do dalszych



badania. Wykazano, że próbki po obróbce cieplnej charakteryzowały się strukturą dwufazową $\alpha + \beta$, co potwierdzono metodami dyfrakcyjnymi, obserwacjami w skaningowym mikroskopie elektronowym oraz w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Morfologia faz α oraz β dla tych próbek charakteryzowała się dużą niejednorodnością – uwidoczniło się w głównej mierze przypadkowe ułożenie lamel obu faz oraz nieliczne obszary o regularnej strukturze lamelarniej. Dodatkowo zaobserwowano cechy morfologiczne charakterystyczne dla elementów powykonawczych SLM tj. regiony o splocie koszykowym wydzieleni faz oraz obecność masywnej fazy α_m .

W przypadku próbek z modyfikacją powierzchni poprzez teksturowanie laserowe stwierdzono, że parametry $N = 8$ oraz $V = 0,5$ mm/s pozwalają na otrzymanie optymalnego wzoru mikrotekstury. Z kolei na podstawie analizy powierzchni próbek z warstwą tlenku cynku, stwierdzono że warstwa była konformalna i jednorodna. Analiza TEM wykazała obecność nanokrystalicznej warwy tlenku cynku o wydłużonych ziarnach o średniej długości 40 nm. Dla próbek z modyfikacją powierzchni poprzez teksturowanie laserowe i konstituowanie warstw ZnO metodą osadzania warstw atomowych ALD zaobserwowano występowanie mikrokoron (wzdłuż obu stron ścieżek) ze znaczną ilością przetworzonego materiału, charakteryzujących się strukturą dwufazową $\alpha + \beta$ o znacznie rozdrobionej fazie Ti_2O_3 , co potwierdzono metodą EBSD. Ponadto, stwierdzono, że warstwa tlenku cynku była jednorodna i równomiernie pokrywała całą powierzchnię próbek ze wzorem tekstury.

Na podstawie badań właściwości fizykochemicznych zaobserwowano zmianę stanu zwilżania z hydrofilowego dla próbek w stanie wyjściowym SLM do hydrofobowego dla próbek modyfikowanych powierzchniowo, co jest związane z rozwinięciem topografii powierzchni w skali mikro- i nanometrycznej. Dla próbek modyfikowanych powierzchniowo odnotowano również zwiększenie wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz zwiększone powinowactwo do grup dyspersyjnych SEP. Wyniki pomiarów potencjału obwodu otwartego ujawniły największą skłonność do pasywacji dla próbek w teksturowanych laserowo. Jednak w oparciu o wyniki badań potencjodynamicznych oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, wykazano zwiększoną degradację tych próbek poprzez zintensyfikowanie roztwarzania fazy β . Z kolei najlepszymi właściwościami

przeciwkorozyjnymi charakteryzowały się próbki z warstwą tlenku cynku oraz teksturowanych laserowo z osadzoną warstwą ZnO. Te dwie grupy próbek charakteryzowały się ograniczonym uwalnianiem jonów Ti, Al oraz V do roztworów korozyjnych. Natomiast, w badaniach mikrobiologicznych stwierdzono, że próbki hybrydowe były biozgodne względem linii prawidłowych ludzkich komórek fibroblastów, przy jednoczesnym ograniczeniu wzrostu komórek nowotworowych kostniakomięsaka. Ponadto, po 24h inkubacji odnotowano właściwości biobójcze wobec *E. coli*, które zanikały po 72 h inkubacji. Badania właściwości tribologicznych, wykazały zwiększenie odporności na zużycie cierne dla próbek teksturowanych powierzchniowo. W teście w warunkach smarowania zaobserwowano mniejsze wartości współczynnika tarcia, objętości zużycia oraz współczynnika zużycia tych próbek w porównaniu do próbek w stanie wyjściowym SLM. Poprawa charakterystyk tarciovych związana była ze zwiększeniem twardości powierzchni teksturowanych, a kanały tekstury stanowiły zbiornik produktów zużycia, eliminując dodatkowy element cierny w analizowanym układzie. Rozdział *Wyniki i Dyskusja* przedstawia otrzymane rezultaty badań i ich analizę. Jednak rozdzielenie tych rozdziałów na dwa osobne dodałoby przejrzystości pracy. Doktorantka wprowadziła przytocza wyniki otrzymane przez innych autorów, ale w pracy zabrakło dogłębnej konfrontacji otrzymanych rezultatów badań z danymi literaturowymi. Należy podkreślić, że Autorka wykazuje krytyczne podejście do własnych wyników.

Kolejnym rozdziałem jest *Podsumowanie*, które stanowi właściwie skrót wyników. Po ich analizie Doktorantka stwierdziła, że próbki teksturowane i z osadzoną warstwą ZnO charakteryzują się najkorzystniejszym stanem powierzchni dla zwiększenia biofunkcjonalności biomateriału Ti6Al4V z uwagi na poprawę odporności na korozję wżerową, poprawę odporności na ścieranie w warunkach smarowania, biozgodność wobec komórek NHDF, toksyczność względem komórek U2OS oraz właściwości biobójcze wobec *E. coli* w testach po 24 h inkubacji.

W rozdziale piątym sformułowano osiem wniosków, stanowią one jednak podsumowanie wyników. Proponowałabym sformułowanie następującego wniosku: Próbkę wykonaną ze stopu tytanu Ti6Al4V (otrzymaną technologią SLM; P = 400 W, SP = 700 mm/s) teksturowaną laserowo (N = 8 oraz V = 0,5 mm/s) pokrytą warstwą ZnO metodą

osadzania warstw atomowych ALD wydają się posiadać najkorzystniejszy stan powierzchni pozwalający na rozważenie zastosowania tak przygotowanego materiału w organizmie ludzkim. Przy zastrzeżeniu, że konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań laboratoryjnych, a następnie prób klinicznych.

W kolejnym rozdziale znajduje się spis piśmiennictwa liczący 352 pozycje, głównie anglojęzyczne. Cytowana literatura przedmiotu jest aktualna, odpowiednio dobrana i zgodna z tematyką pracy oraz trafnie przytoczona w pracy. W rozdziałach szóstym i siódmym zamieszczono streszczenia (w języku polskim i angielskim). Niestety nie zamieszczono w nich opisu materiałów i metod, co nie pozwala na całościowe zapoznanie się z tematyką dysertacji.

W pracy znalazły się drobne błędy edytorskie, interpunkcyjne i językowe, m.in. układ kostno-mięśniowy (strona 6) zamiast układ mięśniowo-szkieletowy, kompatybilność z MRI (tabela 1, strona 8) zamiast możliwość obrazowania w MRI, grupy badawcze zamiast grup badanych, itp.

Podsumowując, pragnę zwrócić uwagę na szeroki zakres przeprowadzonych badań oraz poznawcze i praktyczne wartości całej rozprawy.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (DZ. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.). Zwracam się, zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Anny Woźniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem

prof. dr hab. n. med.
Monika Łukomska-Szymańska
specjalista protetyki
specjalista stomatologii
zachowawczej z endodoncją
72893 43

prof. dr hab. n. med.
Monika Łukomska-Szymańska

Zakład Stomatologii Ogólnej
Katedra Stomatologii Odtwórczej
Oddział Stomatologiczny Wydziału Lekarskiego

92-213 Łódź | ul. Pomorska 251
tel. (042) 675 74 55, fax. (042) 675-74-56
e-mail: monika.lukomska-szymanska@um.lodz.pl
www.umed.pl