



Rzeszów, 31 marca 2023 r.

Dr hab. inż. Maciej Motyka, prof. ucz.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Oktawiana BIALASA

pt.: *The influence of hybrid processes of surface microalloying on the structure and properties of surface layers of Ti and Ti alloy-based biomedical materials*

- podstawa opracowania recenzji – pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria
Materiałowa Politechniki Śląskiej – prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej – z dnia 24.01.2023 r.
(RDIMa.RMT.512.1.2023)

Ogólna charakterystyka rozprawy

Biomateriały stanowią szczególną grupę materiałów inżynierskich, zarówno ze względu na specyfikę ich zastosowania, jak i rygorystyczne kryteria doboru. W grupie biomateriałów metalicznych zdecydowanie wyróżnia się tytan, głównie za sprawą swojej biogodności, uznawanej za największą spośród metali. Stopy tytanu cechuje ponadto duża wytrzymałość względna, co w powiązaniu z małą wartością modułu Younga predysponuje je szczególnie do wytwarzania implantów kostnych. Jednak ich biogodność i dobra odporność na korozję okazuje się być niewystarczająca w środowisku komórek organizmu człowieka, dlatego za niezbędne uznaje się stosowanie technologii inżynierii powierzchni. Dobór odpowiedniej metody obróbki powierzchni, jak i parametrów procesu, wymaga w tym przypadku również wiedzy z zakresu elektrochemii i medycyny, co czyni ten obszar badań interdyscyplinarnym, a samo zagadnienie złożonym. Badania w zakresie konstytuowania warstwy wierzchniej implantów od wielu lat stanowią domenę bioinżynierii, niemniej jednak wciąż są aktualne i potrzebne, głównie ze względu na dynamikę rozwoju biomateriałów oraz metod inżynierii powierzchni. Problematyka recenzowanej dysertacji dobrze wpisuje się w ten nurt, a jej podjęcie przez mgr. inż. Oktawiana Bialasa jest w mojej ocenie jak najbardziej zasadne.

Praca doktorska pt.: *The influence of hybrid processes of surface microalloying on the structure and properties of surface layers of Ti and Ti alloy-based biomedical materials* dotyczy kształtowania mikrostruktury i właściwości użytkowych warstwy wierzchniej elementów z tytanu technicznego Grade 2 oraz stopu tytanu Ti-13Zr-13Nb. Istotą zastosowanego procesu hybrydowego było wytworzenie powłoki galwanicznej elektrolitycznej ze złota na podłożu badanych materiałów, a następnie obróbki laserowej warstwy wierzchniej. Mimo iż znane są przykłady użycia złota



w medycynie, to jednak jego wybór do stopowania laserowego nie jest już taki oczywisty, aczkolwiek w moim odczuciu uzasadniony. Przyjęte w pracy założenie, że w wyniku stopowania złotem materiału podłoża będą tworzyć się wydzielenia twardej (czterokrotnie twardszej od czystego tytanu) i biogodnej fazy międzymetalicznej Ti_3Au , jest wystarczającą przesłanką do podjęcia badań w tym zakresie i realizacji pracy naukowej, jaką bez wątplenia powinna być rozprawa doktorska. Weryfikacja tego założenia wymagała opracowania planu badawczego, pozwalającego ocenić wpływ warunków wybranych procesów obróbki na skład fazowy, mikrostrukturę oraz właściwości fizyczne i mechaniczne konstytuowanej warstwy wierzchniej. Uważam, że Doktorant temu podołał. Realizując zróżnicowany i obszerny zakres prac badawczych uzyskał rezultaty istotne dla rozwiązania postawionego problemu naukowego. Wymagało to od Niego znajomości zagadnień z obszaru technologii warstwy wierzchniej metali – osadzania galwanicznego i przetapiania laserowego – oraz badań materiałów – mikroskopia świetlna, elektronowa i sił atomowych, dyfrakcja rentgenowska, badania odporności na korozję cytotoxycywności i właściwości mechanicznych. Dobór takich metod badawczych jest adekwatny do podjętej problematyki, a ich użycie i interpretacja wyników w zasadzie poprawne, choć budzące niekiedy moje wątpliwości, które wyrażę w dalszej części recenzji.

W podsumowaniu ogólnej oceny rozprawy doktorskiej mgr. inż. Oktawiana Bialasa mogę stwierdzić, że jej tematyka wpisuje się w aktualne trendy inżynierii materiałowej, istotne dla rozwoju biomateriałów. Autor poprawnie zdefiniował problem badawczy i zastosował odpowiednie narzędzia do jego rozwiązania. Uzyskane wyniki badań mają zarówno charakter poznawczy, jak i aplikacyjny.

Szczegółowa charakterystyka rozprawy

Opiniowana rozprawa doktorska mgr. inż. Oktawiana Bialasa pt. *The influence of hybrid processes of surface microalloying on the structure and properties of surface layers of Ti and Ti alloy-based biomedical materials* stanowi zwarte opracowanie naukowe. Napisana jest w języku angielskim, z wyłączeniem streszczeń w języku polskim. Zawiera studium literatury poświęcone biomateriałom metalicznym – głównie tytanowi i jego stopom, metodom obróbki powierzchni stosowanym w medycynie oraz istocie stopowania z zastosowaniem lasera. Moim zdaniem przedstawiony przegląd literatury dobrze zarysowuje problematykę pracy i stanowi tło dla planowanych badań.

Treść opiniowanej dysertacji podzielono na 8 rozdziałów, uzupełnionych o wykaz skrótów (*Abbreviations*) oraz streszczenia w języku angielskim (*Abstract*) i polskim (*Streszczenie* i *Streszczenie poszerzone*) – na 141 stronach. W dysertacji przedstawiono 82 ilustracje i 19 tablic.

Rozdział 1. – *Introduction* – zasadniczo spełnia swoją rolę. Nawiązuje do historii medycyny i roli materiałów w jej rozwoju. Wskazuje na interdyscyplinarność prowadzonych badań w tym zakresie, których efektem jest dzisiejsza pozycja bioinżynierii i biotechnologii. W rozdziale

zdefiniowano cele podjętych badań – ogólny, tj. ocena wpływu zastosowanej obróbki hybrydowej na wybrane cechy warstwy wierzchniej biomateriałów – tytanu i jego stopu – oraz szczegółowe w zakresie galwanicznego osadzania złota, oddziaływania przetapiania laserowego, odporności na korozję czy cytotoksyczności.

W rozdziale 2., zatytułowanym *State-of-the-art*, Autor charakteryzuje zagadnienie biogodności materiałów. Przedstawia biomateriały metaliczne, skupiając się przede wszystkim na tytanie i jego stopach. Podaje przykłady stopów tytanu stosowanych w medycynie, z uwzględnieniem stopu Ti-13Zr-13Nb, wybranego do badań. Zarówno w tej części, jak i całej pracy, zabrakło mi odniesienia do składu fazowego badanych materiałów. Według mnie, niewystarczająco wyeksponowano fakt, że badane materiały są jednofazowe, z tym, że tytan techniczny Grade 2 jest stopem α , podczas gdy Ti-13Zr-13Nb stopem β – prosiłbym Autora dysertacji o stosowny komentarz. Zrozumienie podjętej tematyki ułatwia przedstawiona charakterystyka układu równowagi fazowej Ti-Au, zwłaszcza w aspekcie możliwości tworzenia się faz międzymetalicznych. Małym niedopatrzaniem, na co chciałbym zwrócić Autorowi uwagę, jest stosowanie jednostek, których nie uwzględnia układ SI (rys. 2). Zalecałbym także większą precyzję w charakteryzowaniu struktury krystalicznej tytanu – w podpisie i opisie rysunku 4 (str. 27) nie doprecyzowano której odmiany alotropowej dotyczy. Dalsza część rozdziału poświęcona jest zastosowaniu metod inżynierii powierzchni do celów medycznych i zawiera syntetyczny opis najważniejszych z nich. Oddzielnie omówiono proces przetapiania laserowego (rozdz. 2.3. *Laser impact on the solid matter*), jako kluczowy dla uzyskania określonych efektów stopowania tytanu czy jego stopu złotem.

W rozdziale 3. – *Aim and thesis of the work* – Autor precyzuje cele naukowe, które obrał podczas realizacji pracy doktorskiej. Już na samym jego początku podkreśla potencjał proponowanego rozwiązania technologicznego i jednocześnie brak pełnego opisu w literaturze, umożliwiającego jego wdrożenie. W dalszej części przedstawia przyjęty plan badań, w postaci schematu blokowego, co ułatwia jego interpretację. Przeprowadza krótką analizę stanu zagadnienia w świetle literatury, wskazując na nowość proponowanego podejścia. W końcu definiuje tezę pracy, wg której możliwe jest w hybrydowym procesie osadzania galwanicznego i stopowania laserowego wytworzenie wzbogaconej w złoto warstwy wierzchniej na podłożu tytanu i jego stopów, zwiększającej jej właściwości użytkowe za sprawą wydzielenia się fazy Ti_3Au . Postawioną tezę oceniam pozytywnie, choć uważam za zbyt ogólną – odnosi się do względnie dużej i zróżnicowanej pod względem składu chemicznego i fazowego grupy stopów tytanu, podczas gdy do jej weryfikacji przyjęto tytan techniczny i jeden konkretny stop tytanu.

Rozdział 4. – *Experimental section* – ponownie nawiązuje do przyjętego planu badań, ilustrując tym razem sposób wykonania próbek i ich oznaczania. Zawiera podrozdział dotyczący badanych materiałów, koncentrując się głównie na ich składzie chemicznym i postaci w jakiej



zostały dostarczone przez producenta. Chciałbym zwrócić uwagę Autorowi, że o ile wielkość liter w nazwie gatunku tytanu (*Grade* czy *grade*) nie wpływa znacząco na poprawną jego identyfikację, to jednak powinno stosować się oznaczenie z użyciem cyfr arabskich (np. Grade 2 – wg normy ASTM B265). W dalszej kolejności opisano warunki osadzania galwanicznego złota i przetapiania laserowego, a także metodykę badań, w sposób niebudzący moich zastrzeżeń. W tej części dysertacji przedstawiono również założenia przeprowadzonej analizy numerycznej. Niezrozumiały jest dla mnie podpis równania 1 (str. 50, *Equation 1*) – prosiłbym Autora o jego doprecyzowanie. Wątpliwości budzą również wykresy zależności entalpii od temperatury (rys. 15) – dlaczego mają charakter liniowy? Kolejną zauważoną nieścisłością jest sposób interpretacji zmiany gęstości tytanu w zakresie temperatury 300-1900K (rys. 18) – dlaczego nie uwzględnia przemiany alotropowej $Ti\alpha \leftrightarrow Ti\beta$?

W rozdziale 5. – *Results and Discussion* – najobszerniejszym, przedstawiono i omówiono rezultaty przeprowadzonych badań i pomiarów w zakresie:

- analizy numerycznej procesu przetapiania laserowego, która umożliwiła zasymulowanie rozkładu temperatury na przetapianej powierzchni próbek w funkcji prędkości przemieszczania wiązki lasera oraz czasu obróbki,
- symulacji w nanoskali reakcji mechanicznej powierzchni próbek na działanie węgelnika,
- oceny chropowatości powierzchni, w tym z użyciem mikroskopii sił atomowych (AFM),
- oceny mikrostruktury metodami mikroskopii świetlnej i skaningowej elektronowej (SEM). Przedstawiony w tej części opis wyników pozostawia niedosyt. Stwierdzenia typu *Images taken using light microscopy for samples both after etching and after gold plating are presented in Fig. 23 below* (str. 72) nic nie wnoszą, jak i podpis tego rysunku. Według mnie, użyteczność tych badań polega głównie na możliwości oceny geometrii pojedynczej ścieżki przetopienia dla różnych warunków obróbki laserowej. Wyniki SEM dostarczają informacje dotyczące przekroju poprzecznego warstwy wierzchniej, tylko z powłoką złota oraz po przetapianiu laserowym. Niestety i w tym przypadku brak jakiegokolwiek odniesienia do mikrostruktury podłoża;
- analizy składu chemicznego w mikroobszarach (SEM/EDS), której wyniki powinny stanowić podstawę identyfikacji faz w warstwie wierzchniej badanych próbek. Szkoda, że Autor dysertacji nie poddał dyskusji głębokości na jaką zachodzi dyfuzja złota w zależności od rodzaju podłoża i warunków przetapiania laserowego;
- dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), stanowiącej uzupełnienie i weryfikację analizy SEM/EDS,
- dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), która pozwoliła potwierdzić obecność wydzieleni fazy Ti_3Au w warstwie wierzchniej próbek. Zastanawia mnie jak Autor interpretuje obecność iglastych wydzieleni fazy α w mikrostrukturze warstwy wierzchniej próbek ze stopu Ti-13Zr-13Nb (jednofazowego β) – rys. 44;

- analizy mikrostruktury i struktury metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Niedoskonałością tej części opisu wyników badań jest nieczytelność indeksów refleksów na obrazach dyfrakcji elektronów;
- zwilżalności,
- odporności na korozję. Zakres tych badań jak i uzyskanych wyników jest dość obszerny, co wydaje się zrozumiałe z racji przeznaczenia analizowanej technologii. Właściwe podejście do tego zagadnienia jest więc kluczowe dla osiągnięcia założonych celów, dlatego pozwolę sobie zwrócić uwagę Doktorantowi na kilka kwestii, do których być może powróci w swojej dalszej pracy naukowej:

1. Do określenia szybkości korozji badanych materiałów zastosowano metodę Tafela, przeznaczoną do warunków, w których reakcje w ogniwie korozyjnym przebiegają w zakresie kontroli aktywacyjnej (najwolniejszym etapem reakcji jest przeniesienie ładunku przez granicę międzyfazową metal/elektrolit). W podjętych badaniach warunek ten nie był spełniony o czym dobitnie świadczy nieliniowy charakter anodowych krzywych polaryzacji (rys. 64 i 66). Jednocześnie wyznaczone wartości potencjału korozyjnego zwykle nie zgadzają się z uzyskanymi wartościami EOCP, a powinny być tożsame (tab. 11 i 12). Szybkość reakcji katodowej jest prawdopodobnie ograniczana przez szybkość dyfuzji tlenu do powierzchni metalu, szybkość reakcji anodowej jest określona przez właściwości ochronne tworzącego się tlenku. Stąd wyznaczone wartości gęstości prądu korozji i potencjału korozyjnego nie opisują przebiegu procesu korozji i nie mogą być podstawą do oceny odporności badanych materiałów na korozję. Zamiast metody Tafela można było wyznaczyć anodowe krzywe polaryzacji i porównać wartości gęstości prądu dla wybranych potencjałów i na tej podstawie ocenić odporność na korozję.

2. Ocena odporności na korozję badanych materiałów metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej również budzi wątpliwości. Za podstawę analizy widm impedancyjnych przyjęto obwód zastępczy (rys. 70), natomiast nie przedstawiono jego dopasowania do punktów pomiarowych na wykresach Nyquista i Bodego (rys. 67-69), dlaczego? Sam dobór takiego obwodu zastępczego nie został w pracy uzasadniony. W mojej opinii jest niefortunny ponieważ wartości R_{pore} i R_{ct} oraz CPE_{pore} i CPE_{dl} są nierozróżnialne.

3. Porównanie wartości modułu impedancji dla najmniejszych częstotliwości na wykresach Bodego pozwala ocenić odporność na korozję badanych materiałów. Przedstawione wyniki (rys.68) wskazują, że modyfikacja powierzchni tytanu nie zmienia jego odporności na korozję. W przypadku stopu tytanu, największe wartości impedancji uzyskano bez obróbki laserowej i po przetapianiu laserowym z prędkością przemieszczenia wiązki 3mm/s. We wnioskach natomiast, Doktorant sugeruje najmniejszą odporność na korozję tego ostatniego wariantu, dlatego prosiłbym o komentarz w tej kwestii. Przy tej okazji chciałbym zwrócić uwagę, że odpowiednio zastosowane metody elektrochemiczne, szczególnie elektrochemiczna



spektroskopia impedancyjna mogą dostarczyć wielu informacji na temat mechanizmu procesu korozji, jednak interpretacja uzyskanych wyników nie zawsze jest łatwa. Do oceny jedynie odporności na korozję, na podstawie jej szybkości, czasami lepiej zastosować mniej skomplikowane metody, np. określenie składu chemicznego roztworu po odpowiednio długim czasie ekspozycji próbek;

- twardości i właściwości tribologicznych konstytuowanych warstw na podłożu badanych materiałów,
- cytotoksyczności.

Wnioski zawarte w rozdziale 6. – *Conclusions* są logiczne i adekwatne do zakresu przeprowadzonych badań. Rozprawę kończy spis literatury (rozdz. 8) obejmujący 127 pozycji, głównie aktualne artykuły naukowe dotyczące podjętej problematyki badawczej.

Formalną i edytorską stronę recenzowanej rozprawy doktorskiej oceniam pozytywnie. Moje kompetencje w zakresie posługiwania się językiem angielskim, nie pozwalają na wnikliwą ocenę stylistyki tekstu pracy. Uchybienia w tym zakresie mogę jedynie wskazać w polskojęzycznym tekście streszczeń. Nie uważam je za kluczowe dla ogólnej oceny dysertacji, niemniej jednak kilka z nich przytoczę, licząc, że zmotywuję tym Doktoranta do doskonalenia umiejętności opracowywania tekstów naukowych. Sugeruję nie stosować w przyszłości niejasnych sformułowań, jak np.:

- „... wadą złota jest jego wysoka gęstość i masa, ...” – str. 7,
 - „... grupy próbek opartych na Ti13Zr13Nb ...” – str. 13,
 - „odporność tribologiczna”? – czymkolwiek jest (str. 13),
 - „Badania nanotwardości, ...” – czym jest „nanotwardość” i jak się ją bada? (str. 17),
- natomiast rozważniej używać terminów „warstwa” i „powłoka”.

W podsumowaniu szczegółowej oceny rozprawy doktorskiej mgr. inż. Oktawiana Bialasa mogę stwierdzić, że przyjęty przez Niego zakres badań i ich realizacja pozwoliły osiągnąć założone cele naukowe i potwierdzić przyjętą tezę badawczą. Sposób prowadzenia dyskusji wyników dowodzi dobrego zrozumienia podejmowanych zagadnień. Autor nie ustrzegł się wprowadzić błędów opracowując swoją dysertację, nie na tyle istotnych żeby mogły znacząco obniżyć wartość merytoryczną rozprawy. Za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta, wynikające z realizacji pracy doktorskiej, uznaję opracowanie warunków obróbki hybrydowej, złożonej z osadzania galwanicznego złota i stopowania laserowego, umożliwiającej wytworzenie w warstwie wierzchniej elementów z tytanu technicznego i stopu tytanu Ti-13Zr-13Nb wydzieleń fazy międzymetalicznej Ti_3Au . Niewątpliwym walorem pracy jest kompleksowe podejście do scharakteryzowania wytworzonych warstw, zarówno w aspekcie ich składu fazowego i właściwości mechanicznych, jak i odporności na korozję czy cytotoksyczności.



Ocena końcowa

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Oktawiana Bialasa zatytułowana *The influence of hybrid processes of surface microalloying on the structure and properties of surface layers of Ti and Ti alloy-based biomedical materials*, według mojej wiedzy, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Jest efektem konsekwentnie realizowanych prac badawczych, których cele zostały na wstępie zdefiniowane i w mojej ocenie osiągnięte. Autor uzyskał obszerny zbiór wyników o charakterze poznawczym i technologicznym. Rozprawa stanowi opracowanie naukowe, które według mnie, spełnia wymagania stawiane w tym zakresie przez ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. – „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr. inż. Oktawiana Bialasa do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia naukowego doktora. Jednocześnie, mając na względzie kompleksowość zrealizowanych badań, ich interdyscyplinarny charakter oraz wagę poruszanych zagadnień, wnoszę również o wyróżnienie Jego rozprawy.

Maciej Jodłowski