



Kraków, dn. 18.09.2017

Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Dudek,

pt. „Struktura i charakterystyka wielofunkcyjnych warstw powierzchniowych na stopie NiTi wykazującym efekt pamięci kształtu”

(wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego, z dnia 23.06.2017)

Informacja ogólna

Praca doktorska Pani mg inż. Karoliny Dudek dotyczy stopów NiTi wykazujących efekt pamięci kształtu, które zostały poddane funkcjonalizacji poprzez nałożenie warstw powierzchniowych. Stopy NiTi znane od początku lat 60-tych ubiegłego wieku w chwili obecnej znalazły największe zastosowanie komercyjne w porównaniu do innych stopów z pamięcią kształtu, w szczególności w zastosowaniach medycznych tj. w implantologii oraz w produkcji sprzętu medycznego dla małoinwazyjnej chirurgii i diagnostyce. Ze względu na tego typu zastosowania stopy te narażone są na działanie agresywnych płynów ustrojowych powodujących zmianę ich właściwości z drugiej zaś mogą być źródłem toksycznych jonów Ni przenikających do tkanek okołowszczepowych. Dlatego też zastosowanie technik obróbki powierzchni daje szansę na znaczące polepszenie ich biokompatybilności i poszerzenie ich zakresu zastosowań. Podjęcie więc próby opracowania wielofunkcyjnych warstw powierzchniowych na stopie NiTi oraz charakterystyka ich struktury, właściwości mechanicznych i biozgodności będące istotą pracy doktorskiej, jest tematyką nowoczesną i interdyscyplinarną, wpisującą się w najnowsze trendy inżynierii materiałowej łączącą nauki o materiałach z naukami biomedycznymi.

Efekt pamięci kształtu w stopach NiTi oparty jest na bezdyfuzyjnej, termosprężystej przemianie martenzytycznej, w pełni odwracalnej, która może być wywołana zarówno zmianą temperatury jak i przyłożonego naprężenia zewnętrznego. Przemiana zachodzi w wyniku przebudowy sieci krystalicznej struktury wysoko symetrycznej (austenitu), która jest stabilna

w wyższej temperaturze, w strukturę o niższej symetrii krystalograficznej (martenzyt) stabilny w niższych temperaturach i jest związana z odkształceniem sprężystym sieci krystalograficznej. W przypadku stopów NiTi temperatura początku przemiany martenzytycznej (M_s) silnie zależy od składu chemicznego w zakresie stabilności fazy B2 austenitu na układzie równowagi Ni-Ti. Zmiana zawartości Ni w tym zakresie o 1 % at. prowadzi do zmiany temperatury M_s o około 100°C w wyniku wydzielania faz równowagowych, co w konsekwencji może wykluczać konkretne składy stopów dla planowanych zastosowań. Dużym wyzwaniem technologicznym jest więc wytworzenie biozgodnych warstw na powierzchni tych stopów aby zachować jego efekt pamięci kształtu. Dlatego też teza o treści: „*Wielofunkcyjne warstwy złożone TiO_2 / CaP wytworzone na powierzchni stopu NiTi poprawiają jego biokompatybilność z jednoczesnym zachowaniem zjawiska pamięci kształtu*” oraz wynikający z niej cel „*Opracowanie warunków wytwarzania wielofunkcyjnych warstw złożonych tlenków tytanu oraz fosforanów wapnia na powierzchni stopu NiTi oraz ich kompleksowa charakterystyka*” należy uznać za prawidłowe.

Ocena edytorska pracy

Jakkolwiek recenzowana rozprawa posiada układ klasyczny z wydzielonym wstępem, przeglądem literatury, celem, zakresem i tezą pracy, częścią eksperymentalną oraz spisem literatury, rysunków i tabel to jednak zastosowanie numeracji rzymskiej i arabskiej wprowadza pewne zamieszanie w spisie treści. Można spotkać rozdziały lub podrozdziały oznaczone taką samą cyfrą arabską. Również zastosowanie dużej ilości podrozdziałów do opisanego poszczególnych wyników badań powoduje nadmierne rozbudowanie spisu treści, co nie ma odzwierciedlenia w tekście. Na przykład na stronie 78 w spisie treści można spotkać aż cztery tytuły rozdziałów i podrozdziałów co w konsekwencji prowadzi do niewielkiej ilości tekstu na tej stronie. Jednakże jest to odczucie subiektywne i nie dyskredytuje przyjętej przez Autorkę konwencji oznaczania rozdziałów. Szata graficzna rozprawy nie budzi zastrzeżeń, zamieszczone fotografie, rysunki i wykresy są czytelne i mają prawidłowe odnośniki w tekście. Podsumowując stronę redakcyjną pracy oceniam na dobrym poziomie.

Ocena merytoryczna

Jak wspomniano powyżej rozprawa dotyczy funkcjonalizacji powierzchni stopów NiTi poprzez nakładanie warstw złożonych TiO_2 / CaP (HA_p , β -TCP, BCP) poprawiając biokompatybilność stopu z jednoczesnym zachowaniem zjawiska pamięci kształtu. Aby

zrealizować główny cel pracy zostały zaprojektowane kompleksowe badania zarówno polegające na doborze odpowiednich warunków nanoszenia warstw, jak również odpowiedniej ich charakterystyki. Ponieważ praca posiada charakter interdyscyplinarny należało zastosować szereg techniki badawczych, co umiejętnie zostało zrobione, tak więc w pracy można znaleźć imponującą listę użytych technik badawczych i prawidłowe ich wykorzystanie. Przyjęty na podstawie dogłębnego przeglądu literatury zestaw badawczy składał się ze stopu bazowego NiTi, którego odpowiednie właściwości związane z pamięcią kształtu uzyskano za pomocą dobranej obróbki cieplnej oraz czterech warstw: a) amorficzna warstwa TiO_2 , b) hydroksyapatyt (HAp), c) ceramika whitlockitowa (β -TCP) oraz d) dwufazowa ceramika oparta o fosforany wapnia (BCP). Pierwsza warstwa (amorficzna TiO_2) zapewniała ochronę przed korozją bazowego stopu NiTi, zaś następne trzy warstwy nakładano w celu poprawy biogodności. W pierwszym etapie badań przeprowadzono kompleksową analizę materiałów wyjściowych (wielkość i dyspersja cząstek w zawiesinie koloidalnej, potencjał Zeta i przewodnictwo zawiesiny koloidalnej) oraz parametrów osadzania metodą elektroforezy (napięcie lub natężenie, czas, pH itp.). Pozwoliło to na wytypowanie optymalnych warunków nanoszenia zapewniających uzyskanie warstw o odpowiedniej grubości, jakości powierzchni i właściwościach mechanicznych. Wszystkie badania przeprowadzono z dużą starannością odpowiednio interpretując uzyskane wyniki w konsekwencji dobierając takie warunki nanoszenia, które zapewniły uzyskanie jednofazowych warstw potwierdzone badaniami metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) oraz analizą Rietvelda określając ich parametry sieci. Następnym korkiem badań było opracowanie odpowiedniej obróbki cieplnej zapewniającej dobrą adhezję warstw z podłożem, koalescencję cząstek ceramicznych wpływającą na ich chropowatość, jak również zachowanie efektu pamięci kształtu w bazowym stopie NiTi. Na podstawie szeregu wersji obróbki cieplnej polegającej na zmianie czasu i temperatury wyżarzania określono optymalne jej parametry dla poszczególnych warstw. Następnie przeprowadzono zestaw badań, które zapewniły pełną ich charakteryzację w aspekcie przyszłych zastosowań. Należy tu wyróżnić zaawansowane badania in-situ w mikroskopie SEM odporności na odkształcenie, badania adhezji, odporności korozyjnej, biogodności, zwilżalności oraz testy mikrobiologiczne. Uzyskanie z powyższych badań miarodajnych wyników pozwoliło Autorce na zbudowanie bardzo praktycznej Tabeli 19 (Str. 118), w której porównano podstawowe właściwości warstw dla wybranych obórek cieplnych ze wskazaniem, które warstwy reprezentują najlepsze właściwości dla zastosowań praktycznych. Ostatnim rozdziałem w części eksperymentalnej jest aplikacyjny aspekt

zastosowania wielofunkcyjnych warstw na stopie NiTi. Test ten polegał na nałożeniu powłoki HA_p na powierzchni klamry implantacyjnej ze stopu NiTi o składzie chemicznym 50.6 % at. Ni i 49.4 % at. wg parametrów procesów nakładania i obróbki cieplnej zapewniających najlepsze właściwości tego układu określonych we wcześniejszych badaniach. Następnie przeprowadzono test odzysku kształtu oraz badania mikroskopowe mające na celu określenie zakresu degradacji warstwy w wyniku naprężeń ściskających i rozciągających lub odkształcenia plastycznego. Obserwacje wykonane po jednym i dwóch cyklach odkształceń (odzysku kształtu) wykazały, że zarówno w przypadku działań naprężeń rozciągających jak i ściskających nie doszło do delaminacji warstwy ani odrywania się cząstek HA_p od siebie. Test ten pokazał, że szereg przeprowadzonych wcześniej badań oraz poprawna interpretacja wyników pozwoliła na wytworzenie bardzo dobrych warstw na powierzchni stopu NiTi wykazującym efekt pamięci kształtu mających duży potencjał aplikacyjny, a tym samym została udowodniona postawiona teza. Podsumowując można stwierdzić, że pod względem merytorycznym praca napisana jest bardzo dobrze. Wszystkie techniki badawcze zostały trafnie dobrane, badania eksperymentalne przeprowadzone starannie a prawidłowa interpretacja wyników pozwoliła na wytypowanie najlepszych wariantów powłok, które spełniają stawiane im wymagania aplikacyjne.

Największe osiągnięcia zawarte o rozprawie

Po lekturze rozprawy można stwierdzić, że posiada ona zarówno ważne aspekty badań podstawowych jak i aplikacyjnych co stawia ją wysoko o obecnym trendzie opracowań naukowych. W pracy zastosowano szerokie spektrum zaawansowanych technik badawczych, pozwalających na kompleksową analizę właściwości wytwarzanych materiałów. Istotnym jest fakt, że większość pomiarów została zaplanowana wg dostępnych norm, co powoduje, że uzyskane wyniki mają charakter aplikacyjny i w przyszłości w dogodny sposób nadają się do konkretnego wdrożenia. Na uwagę zasługuje również fakt zastosowania biologicznej oceny warstw powodując, że praca ma charakter użytkowy. Charakterystyka materiału wyjściowego, zarówno podłoża jak i materiałów na warstwy została przeprowadzona bardzo starannie stosując odpowiednie techniki badawcze. Na uwagę zasługują wyniki badań z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej oraz ich interpretacja wnosząca bardzo dużo informacji o rzeczywistej strukturze materiałów wyjściowych przeznaczonych na warstwy. Takie podejście powoduje, że otrzymywane wyniki w dalszym etapie badań mogą być prawidłowo interpretowane bazując na danych wyjściowych. Następnym dużym osiągnięciem

wyduje się zastosowanie rentgenowskiej analizy fazowej połączonej z analizą Rietvelda dokładnie określając parametry sieci badanych materiałów na różnym etapie ich wytwarzania. Tak dokładna analiza, często materiałów o nieregularnych strukturach krystalicznych nie jest często spotykana w literaturze i może być wykorzystana do dalszych badań. Ostatnim osiągnięciem jest test praktyczny przeprowadzony dla konkretnego przypadku aplikacyjnego (klamra implantacyjna). Jakkolwiek test ten wydaje się w swoim założeniu prosty to wymagał jednak bardzo dużego nakładu pracy, dokładności, znajomości zagadnienia a następnie poprawnej interpretacji obserwacji mikroskopowych.

Uwagi krytyczne

Jakkolwiek praca napisana jest poprawnie zarówno w aspekcie edytorskim jak i merytorycznym, jednak podczas jej dokładnego studiowania można wskazać pewne nieścisłości lub braki w interpretacji wyników. Poniżej przedstawiam listę niektórych spostrzeżeń, na które warto zwrócić uwagę:

1. Str. 16, Autorka wprowadza termin „Moduł sprężystości na rozciąganie”, czy to jest moduł sprężystości podłużnej, moduł Younga?
2. Str. 31. Jak jest dokładność pomiaru wymiarów liniowych proszków wyjściowych w funkcji temperatury za pomocą metody dylatometrycznej? Czy różna frakcja proszków wyjściowych nadaje się do jednoznacznego określenia zmian wymiarów metodą dylatometryczną?
3. Str. 45. Jakie informacje o warstwie niesie wynik przedstawiony na Rys. 23 uzyskany metodą reflektometrii (brak podstawowej informacji w formie dyskusji wyniku)?
4. Str. 52. Na Rys. 31 występuje zmiana intensywności poszczególnych pików dla przypadku c w porównaniu do a i b. Czym jest spowodowana, czy nie występuje różna tekstura nałożonych warstw przy różnych parametrach napięciowo-czasowych?
5. Str. 56. Na Rys. 35 widoczne jest silne obniżenie chropowatości dla przypadku 80V/120s, podobnie jest na Rys. 36, gdzie grubość dla warunków 80V 120s wyraźnie różni się od pozostałych, czy są jakieś przesłanki co może być powodem tego zjawiska?
6. Str. 61. Na podstawie Rys. 41 obrazu TEM, trudno jest jednoznacznie określić, które czynniki mikrostruktury odpowiadają poszczególnym fazom, szczególnie dotyczy to fazy Ni_4Ti_3 , jak również trudno odczytać zamieszczony wskaźnik powiększenia. W jaki sposób zostały zidentyfikowane poszczególne fazy na Rys. 41.

Należy zaznaczyć, że zamieszczone powyżej uwagi mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają pozytywnej oceny całości pracy.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu należy stwierdzić, że Pani mgr inż. Karolina Dudek przedłożyła bardzo wartościową pracę doktorską zarówno w aspekcie poznawczym badań podstawowych jak i aplikacyjnym. Wykazała się umiejętnością planowania i prowadzenia badań naukowych w dziedzinie inżynierii materiałowej jak również biomedycznej (biogodność, mikrobiologia). Na szczególną uwagę zasługuje systematyka prowadzonych badań, dobra interpretacja wyników i wyciąganie trafnych wniosków prowadzące do osiągnięcia postawionego celu zwięzłego testem aplikacyjnym, nie często prezentowym w rozprawach doktorskich. Dlatego też niniejsza praca moim zdaniem spełnia warunki do wyróżnienia jej, o co wnioskuję.

Mając na względzie powyższe stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone Ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pani mag inż. Karoliny Dudek do publicznej obrony przed Radą Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego.



Dr hab. inż. Wojciech Maziarz