

dr hab. inż. Janusz Szewczenko, prof. PŚ
Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych
Wydział Inżynierii Biomedycznej
Politechnika Śląska
ul. Roosevelta 40
41-800 Zabrze

Zabrze, 23.09.2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Elizy ROMAŃCZUK

pt.: „Charakterystyki biofunkcjonalne bezniklowych stali implantacyjnych otrzymywanych metodą metalurgii proszków”

zrealizowanej pod kierunkiem promotora dr. hab. inż. Zbigniewa Oksiuty, prof. PB

Recenzja rozprawy doktorskiej została opracowana na podstawie uchwały Rady Instytutu Inżynierii Biomedycznej Politechniki Białostockiej z dnia 15.07.2020 roku oraz zlecenia Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynierii Biomedycznej Wydziału Mechanicznego Politechniki Białostockiej (pismo WM-IIB.4130.2.20).

1. Charakterystyka ogólna pracy

Podstawowym celem stosowania implantów krótkoterminowych jest przewrócenie anatomicznego ułożenia tkanek oraz ich stabilizacja na czas regeneracji. Niezbędny zespół właściwości mechanicznych implantów, zależny od miejsca implantacji i pełnionej funkcji, zapewnia się przez dobór odpowiedniego materiału oraz konstrukcji. Implanty narażone są w organizmie na synergiczne oddziaływanie czynników mechanicznych oraz agresywnego środowiska płynów i tkanek, co może skutkować ich degradacją. Dlatego implanty wykonane z biomateriałów metalowych powinny cechować się odpornością na korozję: wżerową, szczelinową, cierną, naprężeniową i zmęczeniową. Pomimo stosunkowo małej odporności korozyjnej, w porównaniu do innych biomateriałów metalowych, najczęściej stosowana na implanty krótkoterminowe jest stal austenityczna, typu 316LVM. O powszechności jej stosowania przesądza kryterium ekonomiczne, wynikające z dostępności oraz relatywnej prostoty obróbki.

Stosowanie na implanty stali austenitycznych typu 316LVM jest ograniczone przez obserwowany wzrost liczby pacjentów, u których występują reakcje alergiczne na nikiel, będący jednym z głównych austenitotwórczych pierwiastków stopowych. Problem ten dotyczy szczególnie kobiet, u których reakcja ta występuje czterokrotnie częściej niż u mężczyzn. Nikiel najczęściej postrzegany jest jako alergen kontaktowy, jednakże w przypadku znacznego przekroczenia dopuszczalnych w organizmie stężeń, uważany jest za pierwiastek toksyczny

ny, wywołujący nie tylko odczyny alergiczne, ale również stan zapalny tkanek okołowszerepowych.

Obecnie prowadzone są wielokierunkowe prace, mające na celu otrzymanie bezniklowych stali austenitycznych. Dotyczą one modyfikacji składu chemicznego i struktury stali, jak również procesu technologicznego ich wytwarzania.

Doktorantka w swojej pracy porusza w sposób kompleksowy tematykę wywarzania bezniklowych stali austenitycznych metodą metalurgii proszków, począwszy od przygotowania proszków, przez ich konsolidację, po obróbkę cieplną stali, analizując jednocześnie wpływ parametrów poszczególnych etapów na strukturę i właściwości chemiczne, fizyczne i biofunkcjonalne otrzymanych stali.

Problematykę recenzowanej pracy uważam za aktualną i uzasadnioną oraz dobrze ukierunkowaną, zarówno w aspekcie poznawczym, jak i użytkowym. Wpisuje się ona w główny nurt badań realizowanych w dyscyplinie inżynierii biomedycznej, w szczególności biomateriałów. Jednocześnie wymagała ona przeprowadzania interdyscyplinarnych badań z zakresu inżynierii biomateriałów oraz oceny biologicznej proponowanych rozwiązań.

Rozprawa doktorska ma tradycyjny układ i składa się części literaturowej (str. 10-59) oraz części doświadczalnej (str. 60-152). Spis literatury obejmuje 173 pozycje. Zaprezentowany przegląd piśmiennictwa jest obszerny i świadczy o dobrym przygotowaniu merytorycznym Doktorantki do podjęcia problematyki badawczej. Pracę uzupełnia wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów, wykaz rysunków (70 pozycji) i tabel (16 pozycji), streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji i udziału w konferencjach oraz podziękowania.

2. Ocena części literaturowej rozprawy

Część literaturowa podzielona jest na cztery rozdziały. W pierwszym rozdziale, poświęconym stalom austenitycznym, scharakteryzowano ich właściwości ze względu na skład chemiczny, a w szczególności porównano własności stali 316LVM oraz stali bezniklowych. Ponadto opisano sposoby otrzymywania bezniklowych stali austenitycznych oraz wpływ dodatków stopowych na ich właściwości. W drugim rozdziale Doktorantka opisała technologię metalurgii proszków, charakteryzując wpływ parametrów poszczególnych etapów wytwarzania bezniklowych stali austenitycznych na właściwości stali. Analizie poddano mechaniczną syntezę proszków oraz metody konsolidacji proszków: klasyczną - prasowania i spiekania, prasowania matrycowego na gorąco, prasowania izostatycznego na gorąco oraz iskrowego spiekania plazmowego. Rozdział trzeci stanowi opis metod stosowany w badaniach biofunkcjonalności biomateriałów. Opisane zostały w nim badania odporności na korozję elektrochemiczną biomateriałów metalowych w modelowych roztworach roztworów fizjologicznych oraz badania bioaktywności i cytotoksyczności. Podsumowanie stanu wiedzy stanowi ostatni rozdział części literaturowej rozprawy.

Część literaturową rozprawy oceniam pozytywnie. Dokonana przez Doktorantkę analiza i synteza literatury świadczą o dobrej znajomości problematyki badawczej i stanowi dobrą teoretyczną podstawę podjętego tematu rozprawy. Jednakże uważam, że rozdział 3 rozprawy jest zbędny, ponieważ w większości opisuje metodykę wyników badań opisanych w rozdziale 1, jak również stanowi rozszerzony opis metodyki przeprowadzonych w rozprawie badań.

3. Ocena części merytorycznej rozprawy

W rozdziale piątym Doktorantka określa zasadniczy cel pracy oraz cztery cele szczegółowe.

„Zasadniczym celem rozprawy było otrzymanie metodą mechanicznej syntezy proszków bezniklowej stali austenitycznej, następnie ich konsolidacja i ocena mikrostruktury, wybranych właściwości mechanicznych, odporności korozyjnej i cech biofunkcjonalności otrzymanej stali oraz porównanie jej właściwości ze stalą austenityczną typu 316LV (X2CrNiMo17-12-2).”

Ponadto Doktorantka sformułowała tezę pracy:

„Poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego, modyfikację metody wprowadzania azotu oraz zastosowanie metody HIP i obróbki cieplnej, możliwe jest wytworzenie bezniklowej stali austenitycznej o cechach biofunkcjonalnych lepszych w porównaniu ze stalą 316LV.”

Tak postawiona teza nie oddaje całości programu badawczego, pomijając istotne badania konsolidacji proszków metodą tradycyjną przez prasowanie i spiekanie oraz prasowania na gorąco w matrycy. Uważam, że wyniki badań stali uzyskanych tymi metodami znakomicie poszerzają zakres pracy, umożliwiając pełniejsze poznanie wpływu parametrów wytwarzania stali bezniklowych różnymi metodami na ich strukturę, właściwości chemiczne, fizyczne i biofunkcjonalne. Zawarcie w tezie pracy zamiast „*metody HIP*” sformułowania „*metalurgii proszków*” lepiej odzwierciedlałoby przeprowadzone w pracy badania i nawiązywało do tytułu rozprawy.

Część pracy poświęcona badaniom własnym zawiera rozdziały: 6. *Wyniki badań* oraz 7. *Podsumowanie wyników badań*, 8. *Wnioski*. Bardzo obszerny rozdział 6. zawiera opis przyjętej metodyki badań, nie zawiera natomiast opisu materiału zastosowanego do badań. Informacje o zastosowanym materiale znajdują się w podrozdziale 6.2 *Charakterystyka proszków użytych do badań*, zawierającym, jednakże już wyniki badań stosowanych proszków. Stanowi to duże utrudnienie podczas lektury rozprawy. Metodyka badań została opisana ze zróżnicowaną dokładnością: przykładowo w opisie metodyki analizy fazowej stali (str. 66) można znaleźć elementy dydaktyczne, w przypadku opisu metodyki badań mikrostruktury (str. 67) opis ograniczył się do wymienienia zastosowanego sprzętu, natomiast informacje o metodyce badań wielkości proszków, przedstawione w podrozdziale 6.2. (str. 72), ograniczono do stwierdzenia, że przeprowadzono je wykorzystując laserowy miernik. Ponadto w pracy, po-

mimo przedstawienia informacji o stosowanych metodach statystycznych do analizy wyników badań, nie podano populacji próbek lub przeprowadzonych prób.

Doktorantka wytypowwała do badań proszki Fe, Cr, Mn oraz Mn_4N , dla których przeprowadziła badania składu fazowego, morfologii i wielkości cząstek (podrozdział 6.2). Następnie przeprowadziła mechaniczną syntezę proszków w atmosferze ochronnej azotu oraz w atmosferze argonu. Wyniki badań, mających na celu określenie wpływu rodzaju atmosfery ochronnej oraz czasu procesu mechanicznej syntezy proszków na ich właściwości przedstawiono w podrozdziale 6.3. Analizie poddano morfologię, wielkość, skład fazowy oraz mikrotwardość wytworzonych proszków.

W rozdziale 6.4. przedstawiono wyniki badań stali bezniklowych wytworzonych za pomocą trzech metod konsolidacji: klasycznej, prasowania matrycowego na gorąco oraz izostaticznego prasowania na gorąco. Do badań wykorzystano stale o stałej zawartości Cr -18% oraz trzech zawartościach Mn 6%, 12% i 18%, który dodawano jako proszek elementarny lub Mn_4N . Konsolidację metodą klasyczną, przeprowadzono przy 3 ciśnieniach prasowania, 2 temperaturach spiekania oraz 3 atmosferach ochronnych. Prasowanie matrycowe przeprowadzono przy 2 atmosferach ochronnych. Natomiast po izostaticznym prasowaniu na gorąco stal poddano obróbce cieplnej, w której zastosowano 2 szybkości chłodzenia. Przedstawiona ogromna liczba parametrów procesu konsolidacji obrazuje jednoznacznie bardzo szeroki zakres pracy Autorki w aspekcie metod wytwarzania stali bezniklowych metodą metalurgii proszków. Sądzę, że dla poprawy czytelności pracy celowym byłoby podzielenie tego podrozdziału na wyniki badań wstępnych oraz właściwych, zawartych w tytule rozprawy, przedstawiających charakterystykę biofunkcjonalną implantacyjnych, bezniklowych stali austenitycznych i porównanie ich do właściwości stali 316LVM. W ramach rozdziału 6.4 zaprezentowano wyniki badań gęstości wyprasek i spieków, porowatości (całkowitej, zamkniętej, otwartej), analizy fazowej stali, mikrostruktury (wielkość ziarna, wtrącania), jakościowe badania składu chemicznego (rozmieszczenie pierwiastków stopowych), właściwości mechanicznych (twardość, wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie i zginanie), odporności korozyjnej, bioaktywności i cytotoksyczności. Zaprezentowane wyniki badań poddano jednoczesnej analizie, co jednoznacznie podnosi wartość rozprawy, wskazując na dobre przygotowanie Doktorantki do pracy naukowej.

W podsumowaniu wyników badań (rozdział 7) Doktorantka skupia się na omówieniu aspektów technologicznych wytwarzania stali bezniklowych oraz ich charakterystyce biofunkcjonalnej. W bardzo niewielkim stopniu omówiono porównanie właściwości biofunkcjonalnych wytworzonych bezniklowych stali austenitycznych i stali typu 316LVM. Pracę kończą wnioski (rozdział 8). Podobnie jak podsumowanie, wnioski skupiają się na zagadnieniach dotyczących technologii i właściwości wytworzonych stali bezniklowych. Mam nadzieję, że podczas publicznej obrony Doktorantka szerzej omówi porównanie właściwości biofunkcjonalnych wytworzonych stali bezniklowych ze stalą 316LVM.

Niestety w części badawczej Doktorantka nie ustrzegła się nieścisłości lub nadinterpretacji:

- nie podano informacji na temat składu chemicznego, mikrostruktury oraz właściwości stali 316LVM, która to stanowiła odniesienie do wytworzonej stali bezniklowej. Sądzę, że informacje zawarte w certyfikacie potwierdzającym spełnienie wymagań zawartych w normie ISO 5832-1 byłyby przydatne do porównania właściwości obu materiałów;
- nie podano informacji na temat sposobu przygotowania powierzchni próbek ze stali 316LVM, jak również bezniklowych wytworzonych w pracy, które wykorzystano do badań porównawczych. Uważam, że program badań w rozprawie powinny zostać uzupełniony o badania topografii powierzchni próbek;
- nadinterpretacją jest stwierdzenie zawarte w analizie wyników badań odporności na korozję wżerową metodą potencjodynamiczną: „(...) proces repasywacji nie występuje, co wskazuje na wrażliwość tego spieku na korozję szczelinową” (str. 129) lub „(...) co wskazuje na najmniejszą odporność korozyjną tego materiału na korozję wżerową i szczelinową.” (str. 131). Przyjętą metodą stosowaną do określenia odporności na korozję szczelinową jest metoda potencjostatyczna, nie potencjodynamiczna;
- stwierdzenie na powierzchni stali przetrzymywanej w roztworze SBF wapnia i potasu nie upoważnia do stwierdzenia: „(...) na powierzchni bezniklowej stali austenitycznej pojawił się hydroksyapatyt”, (str. 135, 136), jest ono przedwczesne; dla uwiarygodnienia tego stwierdzenia należy przynajmniej dokonać analizy stosunku Ca:P lub przeprowadzić badania struktury fazowej, które to w dalszej części pracy zostały przez Doktorantkę wykonane;

- błędnie opisano krzywe potencjodynamiczne (rys. 6.42 i 6.43), oś rzędnych powinna być opisana jako log i (logarytm z gęstości prądu), a nie jako i_{cor} (gęstość prądu korozyjnego).

Jednakże wymienione uwagi nie wpływają znacząco na wartość naukową rozprawy, którą w głównej mierze stanowi:

- określenie wpływu parametrów procesu mechanicznej syntezy proszków stopowych stali bezniklowej na ich właściwości,
- ocena wpływu dodatków stopowych stali bezniklowych oraz sposobu ich wprowadzania do proszku żelaza na stabilność austenitu,
- określenie wpływu różnych metod konsolidacji proszków i ich parametrów na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę wytworzonych stali bezniklowych,
- ocena wpływu parametrów obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne, odporność korozyjną i biofunkcjonalność wytworzonych austenitycznych stali bezniklowych.

4. Zagadnienia polemiczne i uwagi

Uwagi posiadające w większości charakter sugestii, dyskusji lub uporządkowania treści przedstawione zostały w częściach poświęconych ocenie części literaturowej i merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne, nieścisłości, sprzeczności oraz wyrażania żargonowe zostały Doktorantce przekazane podczas osobistej dyskusji.

Wniosek końcowy

Na podstawie analizy rozprawy doktorskiej Pani **mgr inż. Elizy Romańczuk** pod tytułem „**Charakterystyki biofunkcjonalne bezniklowych stali implantacyjnych otrzymywanych metodą metalurgii proszków**” wykonanej pod opieką **dr hab. inż. Zbigniewa Oksiuty, prof. PŚ**. stwierdzam, że pracę cechuje oryginalna i aktualna tematyka. Doktorantka wykazała się bardzo dobrym rozeznaniem w analizowanej problematyce badawczej, umiejętnością planowania badań, doboru i stosowania nowoczesnych, obejmujących wiele dyscyplin metod badawczych oraz analizą wyników badań. Świadczy to o dobrym przygotowaniu Doktorantki do rozwiązywania problemów z zakresu **Inżynierii Biomedycznej**, a w szczególności inżynierii biomateriałów.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania Ustawy o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz Stopniach i Tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r. z związku z §179 ust. 1 Ustawy z dnia 3.07.2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i wnioskuję do Rady Instytutu Inżynierii Biomedycznej Wydziału Mechanicznego Politechniki Białostockiej o dopuszczenie **mgr inż. Elizy ROMAŃCZUK** do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Zabrze, 23.09.2020 r.

