

# RECENZJA

*rozprawy doktorskiej lek. Moniki Parchańskiej-Kowalik, pt. „Wpływ powierzchniowej obróbki chemicznej tytanu na jego połączenie z ceramiką dentystyczną”*

Recenzję rozprawy doktorskiej lek. Moniki Parchańskiej-Kowalik opracowałam zgodnie z uchwałą Rady Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, na zlecenie Prodziekana Wydziału Lekarskiego, Pana prof. dr hab. n. med. Janusza Piekarskiego na podstawie pisma z dnia 01.07.2015 r.

## 1. WSTĘP

Przedmiotem rozprawy jest wpływ powierzchniowej obróbki chemicznej tytanu na jego połączenie z ceramiką dentystyczną.

Tytan ze względu na swoje korzystne właściwości, takie jak biogodność, brak działania toksycznego i alergizującego oraz odporność na korozję jest szeroko stosowany w protetyce stomatologicznej i implantoprotetyce.

Jednakże stosowanie tego materiału na podbudowy konstrukcji koron i mostów protetycznych wiąże się z problemem łączenia tytanowej podbudowy z licem ceramicznym. Wynika on z właściwości fizykochemicznych tytanu a co za tym idzie niższej wytrzymałości połączenia z ceramiką w porównaniu ze stopami metali szlachetnych oraz stopami niklowo-chromowymi i kobaltowo-chromowymi. Dotychczas opisywane w piśmiennictwie próby zwiększenia siły połączenia ceramiki z tytanem nie przyniosły oczekiwanych rezultatów, stąd jak dotąd badaną i stosowaną techniką poprawą adhezji ceramiki do tytanu jest obróbka strumieniowo-ścierna. Wiąże się to jednak z kolejnym problemem; ziaren materiału ściernego (np. korundu) wbitych i zalegających w warstwie wierzchniej tytanu po obróbce strumieniowo-ścierniej. Ich obecność w dalszym procesie łączenia tytanu z ceramiką jest przedmiotem współczesnych badań, przy czym większość badaczy zgadza się, że jest to zjawisko obniżające jakość połączenia i najlepiej byłoby nie dopuszczać do jego występowania. Należy przy tym zaznaczyć, że nie jest to stanowisko jednoznaczne i w piśmiennictwie nie ma również jednoznacznych badań jak zachowałaby się ceramika w połączeniu z tytanem, gdyby ziarna ścierniwa zostały usunięte z powierzchni tytanu. Przedstawiona mi do oceny rozprawa lek. Moniki Parchańskiej-Kowalik pt. „Wpływ powierzchniowej obróbki chemicznej tytanu na jego połączenie z ceramiką dentystyczną” jest próbą odpowiedzi na to pytanie.

Tak postawione zadanie rozprawy jest zatem ważne ze względów poznawczych, jak również z aplikacyjnego punktu widzenia, gdyż zagadnienie uzupełnień i przywrócenie pełnej prawności układu stomatologicznego dotyczy szerokiej rzeszy pacjentów. Ponieważ tytan i jego stopy charakteryzują się wieloma dodatnimi cechami i z dużym prawdopodobieństwem można przewidywać, że ich zakres stosowania będzie się zwiększał (kosztem redukcji zastosowań kosztownych stopów szlachetnych oraz stwarzających ryzyko biologiczne stopów niklowo-chromowych i kobaltowo-chromowych). Należy dołożyć wszelkich starań aby poznać i rozumieć wszystkie aspekty z tym związane.

Wybór tematyki pracy jest zatem uzasadniony. Praca ma charakter interdyscyplinarny, gdyż łączy w swej treści metody badawcze stosowane w inżynierii materiałowej i mechanice oraz zastosowania specyficzne dla praktyki stomatologicznej. Sposób realizacji pracy i przeznaczenie jej wyników pozwalają stwierdzić, że oceniana praca może być pracą doktorską nauk medycznych w specjalności stomatologia.

## 2. OCENA PRACY DOKTORSKIEJ

### 2.1. Charakterystyka ogólna pracy

Przedstawiona mi do oceny rozprawa liczy 141 stron, ilustrowana jest 17 tabelami i 66 rycinami. Podzielona jest w klasyczny sposób na część literaturową (str. 6–40), poprzedzoną spisem skrótów i oznaczeń oraz obszerną część doświadczalną (str. 43–120). Spis literatury obejmuje 122 pozycje, w większości w języku angielskim. Ponad połowa z cytowanych prac pochodzi z ostatnich dziesięciu lat, a 70% z nich powstała po 2000 r., co pozwala dobrze wnosić o merytorycznym przygotowaniu Kandydatki do podjęcia problematyki badawczej. Należy także podkreślić, że wyniki uzyskane w ramach ocenianej pracy zostały zaprezentowane między innymi w artykule „Wpływ obróbki chemicznej na stan powierzchni tytanu” opublikowanym w periodyku **Inżynieria Materiałowa** oraz „The influence of chemical surface treatment on the corrosion resistance of titanium castings used in dental prosthetics” opublikowanym w periodyku **Archives of Foundry Engineering**. Praca napisana jest zwięźle, poprawną polszczyzną a treści zawarte w pracy są przejrzyste i czytelne.

Na podstawie analizy piśmiennictwa Kandydatka, w swojej pracy, postawiła sobie cel pracy: **ocenę wpływu usunięcia, drogą powierzchniowej obróbki chemicznej wbitych cząstek korundu na wytrzymałość połączenia tytan-ceramika**, który determinuje treść całej rozprawy. Na jego podstawie określa dalsze szczegółowe cele pomocnicze:

1. Usunięcie wbitych ziaren korundu za pomocą obróbki chemicznej – dobór odczynników do wytrawiania powierzchni tytanu.
2. Ocena wpływu odczynników trawiących na stan powierzchni tytanu.
3. Analiza zmiany odporności korozyjnej tytanu po zastosowaniu czynników trawiących.
4. Ocena wpływu obróbki chemicznej tytanu na wytrzymałość połączenia tytan-ceramika.
5. Ocena wpływu szoków termicznych z zastosowaniem termocykli na wytrzymałość połączenia tytanu z ceramiką dentystyczną.

Jak zaznaczyłam wcześniej, **problematykę recenzowanej pracy uważam za trafną zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i ze względu na możliwości praktycznego zastosowania wyników badań.**

## 2.2. Ocena części literaturowej

Część literaturowa podzielona jest na pięć rozdziałów.

W rozdziale pierwszym omówiono tytan jako biomateriał, jego właściwości i metody obróbki stosowane dla potrzeb stomatologii. Zamieszczono krytyczną ocenę stosowanych metod obróbki, ich zalety i problemy z nimi związane. Dokonano obiektywnej oceny możliwości stosowania tytanu i jego miejsca w panteonie innych współcześnie stosowanych biomateriałów.

W rozdziale drugim omówiono specyfikę połączenia tytanu z ceramiką dentystyczną, zwracając uwagę na najważniejsze aspekty i problemy związane z obróbką strumieniowo-ścierną. Przedstawiono mechanizmy biorące udział w procesie łączenia ceramiki dentystycznej z metalem, takie jak: naprężenia ściskające, wiązanie chemiczne, mechaniczne zakotwiczenie i wiązanie van der Waalsa. Podobały mi się zdania świadczące o krytycznej analizie i ocenie przytaczanego materiału i dokonywane przez Kandydatkę. Następnie opisano metody badane i stosowane do poprawy połączenia tytan-ceramika. Rozdział kończy się opisem techniki piaskowania (obróbki strumieniowo-ściernej) jako współcześnie podstawowej metody obróbki powierzchni tytanu, co jest wprowadzeniem do badań zamieszczonych w części doświadczalnej pracy.

W rozdziale trzecim omówiono parametry charakteryzujące stan powierzchni tytanu po zastosowaniu obróbek powierzchni. W szczególności omówiono parametry opisujące strukturę geometryczną powierzchni, swobodną energię powierzchni oraz odporność korozyjną. Zwrócono uwagę na rozbieżności w metodykach badawczych stosowanych przez różnych autorów i związane z tym trudności podczas dokonywania analizy porównawczej tych badań.

W rozdziale czwartym zasygnalizowano istnienie zjawisk, które zachodzą w jamie ustnej podczas eksploatacji uzupełnień. Zwrócono uwagę, że mają one

istotny wpływ na czas życia elementów wprowadzonych do jamy ustnej, w tym również na żywotność i wytrzymałość połączeń ceramika-tytan.

W rozdziale piątym i ostatnim przeglądu piśmiennictwa omówiono metody oceny jakości połączenia tytanu z ceramiką, co również jest bezpośrednim w prowadzeniem w tematykę badań wykonanych przez Kandydatkę i opisanych w części merytorycznej.

Szkoda, że w części poświęconej analizie stanu zagadnienia zabrakło krótkiego rozdziału podsumowującego ten fragment pracy, przedstawiającego wnioski z analizy przedstawionych danych literaturowych i uzasadniającego podjęcie tematu. Takie podsumowanie zawsze jest dobrą praktyką, nawet jeśli całość części literaturowej napisana jest jasno i przejrzysto. Na szczęście kolejny rozdział pracy „4. Cel pracy” rozpoczyna się swojego rodzaju wstępem, którą można uznać za swoiste podsumowanie poprzednich 40 stron.

Oceniając tę część pracy stwierdzam, że tak przedstawiona część literaturowa stanowi wystarczającą podstawę teoretyczną do realizacji podjętego tematu.

### 2.3. Ocena części merytorycznej rozprawy

Kandydatka, pragnąc wypełnić lukę poznawczą istniejącą w piśmiennictwie stawia sobie za cel pracy zbadanie i ocenę wpływu usunięcia poprzez obróbkę powierzchniową cząstek korundu z powierzchni piaskowanego tytanu na wytrzymałość połączenia tytan-ceramika. Część badawcza pracy została zrealizowana w pięciu etapach, które wymieniłam we wcześniejszej części niniejszej oceny. Badania te opisano w rozdziałach 5, 6 i 7.

Kandydatka prowadziła badania na próbkach czystego tytanu Tritan CpTi 1 firmy Dentaurum poddanych obróbce strumieniowo-ściernej ścierniwem korundowym (krystaliczny  $Al_2O_3$ ) o ziarnistości  $110\mu m$  przy ciśnieniu 4 barów (0,4 MPa) i kącie padania ścierniwa  $45^\circ$  i z zachowaniem 10mm odległości powierzchni próbki od dyszy piaskarki. Kandydatka uzasadniła wybór parametrów wynikami badań dr M. Gołębiowskiego, z którymi również miałam możliwość się zapoznać. Ponieważ zgadzam się z wynikami badań dra Gołębiowskiego, popieram również dobór parametrów zastosowany przez Kandydatkę.

Po piaskowaniu Kandydatka podzieliła próbki na grupy i z zachowaniem grupy referencyjnej resztę grup poddawała trawieniu różnymi czynnikami trawiącymi. Obserwując wyniki trawienia wybrała czynniki trawiące powodujące usunięcie ziaren korundu z powierzchni tytanu w czasie nieprzekraczającym 60 minut, które stosowała w dalszych badaniach.

Następnie po usunięciu wbitych ziaren oceniała topografię próbek po trawieniu, oceniając obecność wzniesień i zagłębień jak również ostrość konturów

obecnych wzniesień. Dokonała także pomiarów kąta zwilżania powierzchni próbek tytanu przez kroplę wody i diiodometanu w zależności od zastosowanego sposobu obróbki, a następnie wyliczyła wartość swobodnej energii powierzchniowej próbek.

W trzecim etapie pracy Kandydatka badała odporność korozyjną metodami elektrochemicznymi, w celu oceny czy trawienie miało wpływ na odporność korozyjną tytanu. Szybkość korozji została oszacowana na podstawie pomierzonych wartości oporu polaryzacyjnego.

Po powyższych badaniach została napalona ceramika dentystyczna Noritake Super Porcelain Ti-22 i część próbek niezwłocznie przeszła do etapu badań wytrzymałościowych połączenia ceramika-tytan za pomocą testu ścinania oraz badań fraktograficznych w celu uzyskania charakteru uzyskanych przełomów. Pozostałą część próbek poddano najpierw badaniu szoków termicznych czyli badaniu zmęczenia cieplnego z zastosowaniem termocyklera. Kandydatka zastosowała badanie z użyciem 10000 cykli a wybór liczby cykli logicznie uzasadniła.

W pracy opisano również badania mikroskopowe połączenia tytan-ceramika aby ocenić jakość połączenia oraz jego charakter, jak również ujawnić ewentualne wady, nieciągłości czy puste przestrzenie, które mogłyby mieć negatywny wpływ na wytrzymałość i jakość połączenia tytanu z ceramiką.

Co oceniam bardzo pozytywnie w tej części pracy, to umiejętność Kandydatki wykonania badań bez tracenia z oczu celu badań oraz bez popadania w zbędne dygresje. Kandydatka na początku swoich badań dokonała krytycznej oceny a następnie rozsądnie uzasadnionego doboru metod badawczych jak również dokonywała krytycznej oceny uzyskiwanych wyników na każdym etapie prowadzenia badań.

Wyniki badań mikroskopowe uzyskane przez Kandydatkę wskazują, że nie wszystkie odczynniki stosowane do obróbki trawieniem tytanu mogą być stosowane do usuwania ziaren korundu z jego powierzchni. Kandydatka dowiodła, że warto stosować roztwory trawiące: roztwór wodny 30%  $\text{HNO}_3$  + 3% HF (grupa I), roztwór: 1 część objętościowa  $\text{HNO}_3$  + 2 części objętościowe HF + 3 części objętościowe gliceryny (grupa II), 4% roztwór HF w  $\text{H}_2\text{O}_2$  (grupa III) oraz 4% roztwór HF w  $\text{H}_2\text{O}$  (grupa IV). Nie sprawdzają się natomiast roztwory trawiące: mieszanina kwasów HCl +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w wodzie (kwasy stanowią 20% roztworu) (grupa V), 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w wodzie (grupa VI), 10% HCl w wodzie (grupa VII), 50% NaOH w wodzie (grupa VIII), które nie dają oczekiwanych rezultatów w czasie mniejszym niż 60 min. Ponadto Autorka pracy wykazała również, że trawienie powierzchni tytanu odczynnikiem z grup I, II i III nie powoduje znaczącego wzrostu szybkości korozji tytanu.

Analiza zglądów metalograficznych przekrojów poprzecznych próbek z napaloną ceramiką pozwoliła Doktorantce na stwierdzenie, że charakter przełomów powstałych po badaniach wytrzymałościowych jest zbliżony dla wszystkich próbek trawionych a analiza statystyczna wyników badań wytrzymałościowych – wykazanie istotnych statystycznie różnic w wynikach uzyskanych dla różnych grup. Jak wykazała Kandydatka, próbki nietrawione (ale zawierające ziarna korundu) mimo wszystko mają wyższą wytrzymałość połączenia metal-ceramika niż próbki trawione (i pozbawione wbitych ziaren). Obserwacja ta jest jednoznaczna niezależnie czy próbki poddawano szokom termicznym czy nie, przy tym próbki poddane szokom wykazują statystycznie istotną mniejszą wytrzymałość niż próbki nie poddawane szokom. (Trend był oczywisty, ale słusznie że wykazano, że zmiany te są istotne).

Ostatecznie Kandydatka w oparciu o wyniki przeprowadzonych badań formułuje 6 wniosków:

1. Nie wszystkie odczynniki stosowane do trawienia tytanu usuwają, w akceptowalnym czasie, ziarna korundu wbite w powierzchnię tytanu w trakcie obróbki strumieniowo-ściernej.
2. Do odczynników trawiących tytan, które usuwają wbite ziarna korundowe należą: roztwór wodny 30% HNO<sub>3</sub> + 3% HF, roztwór składający się z 1 części objętościowej HNO<sub>3</sub> + 2 części objętościowe HF + 3 części objętościowe gliceryny, 4% roztwór HF w H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oraz 4% roztwór HF w H<sub>2</sub>O.
3. Wytrawianie powierzchni tytanu wymienionymi powyżej odczynnikami zmienia w pewnym zakresie topografię oraz strukturę powierzchni tytanu w odniesieniu do próbki kontrolnej.
4. Wytrawianie nie pogarsza odporności korozyjnej próbek tytanowych.
5. Obróbka chemiczna tytanu, doprowadzająca do usunięcia wbitych po piaskowaniu ziaren korundowych wpływa na wytrzymałość połączenia tytan-ceramika. W każdej spośród trzech trawionych grup następuje zmniejszenie wytrzymałości połączenia.
6. Zastosowanie szoków termicznych z wykorzystaniem termocykli wpływa na wytrzymałość połączenia tytanu z ceramiką dentystyczną. Zarówno w przypadku próbek z grup trawionych, jak i próbek z grupy kontrolnej dochodzi do osłabienia wytrzymałości połączenia tytan – ceramika po zastosowaniu termocykli

Po wnioskach Kandydatka umieszcza piśmiennictwo, liczące 122 pozycje, w większości anglojęzyczne, dobrane właściwie i w sposób prawidłowy wykorzystane w pracy. Pracę zamyka streszczenie w języku polskim i angielskim, prezentujące zwięźle treść wszystkich rozdziałów rozprawy.

Opracowane wyniki badań i wnioski uważam za wartościowe i warte opublikowania w międzynarodowej publikacji, do czego doktorantkę szczerze zachęcam.

Należy zwrócić uwagę na bardzo przemyślany sposób prowadzenia prac przez Kandydatkę w ramach dysertacji. Takie podejście zasługuje na duże uznanie.

### 3. ZAGADNIENIA POLEMICZNE I UWAGI

Oprócz niewątpliwych zalet rozprawa, jak każda tego typu praca, zawiera pewne nieścisłości, a także sformułowania i ujęcia, które mogą być przez recenzenta postrzegane w inny sposób lub w formie rozszerzonej. Wymieniam je z racji obowiązku ciążącego na recenzencie. I tak:

- Kandydatka zamieszcza powołania literaturowe w nawiasach na końcu akapitów. Generalnie jest to podejście bardzo dobre. Istnieją jednak sytuacje, jak ma to miejsce na str. 9 pracy w akapicie 1, kiedy akapit praktycznie w całości opisuje badania konkretnej publikacji (praca profesora Brånemark'a, który odkrył zjawisko osteointegracji) i tylko ostatnie zdanie tego akapitu wspomina o innych pracach. Umieszczenie najważniejszego odniesienia literaturowego pomiędzy czterema innymi nie jest szczęśliwym pomysłem dla czytelnika zaintrygowanego szczegółami opisywanej pracy. Umieszczenie tego odwołania w środku akapitu, zaraz po opisie publikacji nie będzie złamaniem zasad pisania prac a z pewnością przyczyni się do poprawy procesu śledzenia toku myślenia autora przez czytającego.
- Na str. 6., w akapicie 2. Kandydatka napisała: „*Stałe uzupełnienia braków zębowych, czyli korony i mosty są najczęściej najlepszym rozwiązaniem w wielu przypadkach ze względu na wygodę, możliwość łatwego utrzymania higieny oraz estetykę*”. Myślę, że właściwe byłoby zachowanie umiaru w stosowaniu stwierdzeń ogólnych i użycie frazy: „...są najczęściej najlepszym rozwiązaniem w wielu przypadkach ze względu na ...” lub „... są najczęściej najlepszym rozwiązaniem w wielu przypadkach ze względu na ...”.
- Na str. 73. w akapicie 1 w linii 6. Kandydatka prawdopodobnie miała na myśli grupy II i IV. W pracy przywołana jest grupa III, na co nie wskazuje logika wcześniejszego wywodu.
- Na str. 116., w akapicie 2. Kandydatka odniosła się do badań Lina i wsp. zaznaczając że autorzy stosowali inny test niż Kandydatka i dlatego wyniki są nieporównywalne. Czy Kandydatka mogłaby wypowiedzieć się, jakich wyników spodziewałaby się po swoich badaniach, gdyby użyła zbieżnej do Lina metody badawczej?
- Jaki jest cel kondycjonowania próbek w badaniu odporności korozyjnej?

- Jak Kandydatka mogłaby wytłumaczyć najlepszy wynik uzyskany w grupie I i tak słaby wynik dla grupy III (zamieszczone w tabeli 7)?
- Patrząc na całość badań czy Kandydatka mogłaby zrobić końcową rekomendację dla zastosowań w praktyce? Czy mogłaby zarekomendować stosowanie konkretnego odczynnika trawiącego, albo odwrotnie być może Kandydatka nie rekomenduje stosowania odczynników trawiących w ogóle (i w konsekwencji pozostanie przy stosowaniu tytanu z wbitymi ziarnami korundu)?

#### 4. OCENA KOŃCOWA

Przytoczone uwagi krytyczne, z których znaczna część ma charakter wyłącznie polemiczny, w niczym nie umniejszają pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy. Kandydatka w sposób wystarczający zrealizowała postawione sobie cele, a tym samym w pełni zrealizowała zakres merytoryczny pracy. Stosowane przez nią metody i techniki badawcze świadczą pozytywnie o jej dojrzałości naukowej oraz **zdolności do samodzielnego zaplanowania i przeprowadzenia eksperymentu**. Autorka podjęła problem, który ma istotne znaczenie z punktu widzenia poznawczego i aplikacyjnego. Trafnie określiła założenia dotyczące jego analizy i z sukcesem zrealizowała badania naukowe. Jej pracę oceniam jako **wyróżniającą się**.

Na podstawie powyższej opinii o rozprawie doktorskiej lek. Moniki Parchańskiej-Kowalik stwierdzam, że wykazała się ona wiedzą umożliwiającą prowadzenie samodzielnych badań naukowych, natomiast jej rozprawa jest osiągnięciem oryginalnym i stanowi istotny wkład w stan wiedzy w dziedzinie stomatologia.

#### 5. WNIOSEK KOŃCOWY

Podsumowując z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa lek. Moniki Parchańskiej-Kowalik pt. „Wpływ powierzchniowej obróbki chemicznej tytanu na jego połączenie z ceramiką dentystyczną” **spełnia wymogi Ustawy** o tytule naukowym i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 565 ze zm. Dz. U z 2005 r, nr 164 poz. 1365). **Stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy przez Wysoką Radę Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Medycznego w Łodzi i dopuszczenie Kandydatki do publicznej obrony.**

*E. Korecka*

Emilia Wołowiec-Korecka