Wojskowa Akademia Techniczna

Wydział Nowych Technologii i Chemii

Warszawa, dn. 12.01.2022r.

Prof. dr hab. inż. Tomasz CZUJKO,
Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. Kaliskiego 2
00-908 Warszawa
e-mail: tomasz.czujko@wat.edu.pl; tel. 261839445

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Anny Majchrowicz

pt. „Wytwarzanie i charakterystyka warstw tlenkowych o strukturze nanorurkowej na stopach tytanu β do zastosowań biomedycznych”

Stopy tytanu o strukturze β stanowią grupę nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych, stosowanych w wielu dziedzinach implantologii. Ich zdolność do łączenia podstawowych zalet konwencjonalnych stopów tytanu z obniżonym współczynnikiem Younga oraz skład chemiczny obejmujący jedynie pierwiastki witalne o niskiej toksyczności stawia tę grupę stopów w gronie zaawansowanych materiałów implantacyjnych.

Zastosowanie anodyzacji elektrochemicznej do wytwarzania powłok tlenkowych w postaci nanorurek korzystnie wpływających na biozgodność procesu osteointegracji jest rozwiązaniem oryginalnym. Co prawda powstało szereg prac dotyczących tematyki wytwarzania nanorurek na czystym tytanie, aczkolwiek tego typu modyfikacja powierzchni na stopach tytanu nadal stanowi wyzwanie technologiczne i naukowe.

W dostępnej literaturze nadal brakuje wyczerpującej charakterystyki wpływu czynników procesowych (skład chemiczny elektrolitu, napięcie i czas anodyzacji) i materiałowych (rozmiar i kształt ziaren, skład fazowy) na morfologię i właściwości warstw nanorurkowych wytwarzanych na stopach tytanu. Dlatego podjęcie badań wpływu czynników materiałowych z uwzględnieniem podstawowych czynników procesowych, na wzrost nanorurek na nowoczesnych stopach tytanu, uważam za w pełni uzasadnione.

Rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Anny Majchrowicz pod wyżej wymienionym tytułem, o łącznej objętości 129 stron, składa się ze spisu treści, streszczenia, wprowadzenia (**rozdział 1**) oraz obszernego przeglądu literatury obejmującego rozdziały **2** – **4**, podsumowanie (**rozdział 5**), cel, tezę i zakres pracy (**rozdział 6**), szczegółowego opisu eksperymentu i stosowanych metod badawczych (**rozdział 7**) oraz rozdziału **8** składającego się z pięciu podstawowych podrozdziałów (**podrozdziały 8.1 – 8.5**), stanowiących jej rdzeń merytoryczny, opisujących wyniki uzyskanych badań. Praca ta kończy się podsumowaniem wyników, wnioskami oraz bibliografią.

W rozdziale **drugim** Autorka dokonuje ogólnej charakterystyki stopów tytanu typu β oraz tlenków powstających na podłoży tytanowym.

W rozdziale **trzecim,** Doktoranta omawia w sposób zwięzły aspekty dotyczące procesów biologicznych zachodzących na powierzchni biomateriału.

Rozdział **czwarty** poświęcony jest problematyce wzrostu powłok tlenkowych wytwarzanych na podłożu tytanu zarówno dla czystego pierwiastka metalicznego jak i jego stopów. Doktorantka uwzględniła mechanizmy wzrostu powłoki tlenkowej z uwzględnieniem czynników materiałowych i procesowych oraz właściwości biologiczne warstw wytwarzanych na różnym podłożu z wykorzystaniem zróżnicowanych elektrolitów.

Przegląd literatury kończy zwięzłe podsumowanie (**rozdział piaty**) w którym Doktorantka wskazuje słabo poznane obszary wiedzy w zakresie anodyzacji stopów tytanu ze szczególnym uwzględnieniem stopów typu β, a następnie w sposób przemyślany i prawidłowy formułuje cel, tezę i zakres pracy (**rozdział 6**).

Rozdział siódmy stanowi wnikliwy opis materiału i metodyki badań obejmujący charakterystykę materiału, opis procesu anodyzacji, obróbkę cieplną podłoży oraz metody charakterystyki fizykochemicznej warstw uwzględniające zaawansowane techniki badawcze takie jak SEM, EDS, TEM, XPS, spektroskopia elektronów Auger i XRD. Całość uzupełnia badanie aktywności biologicznej wytworzonych warstw.

W **rozdziale** 8, obejmującym kolejno **podrozdziały 8.1 – 8.5** stanowiącym istotną część rozprawy, Autorka przedstawia w obszerny sposób wyniki badań wraz z wnikliwą ich dyskusją zaprezentowano w formie analizy kilku zasadniczych problemów badawczych podjętych w pracy: proces optymalizacji czynników procesowych (podrozdział **8.1**) oraz wpływ czynników materiałowych (rozdział **8.2**) wraz z określeniem roli budowy fazowej stopów na wzrost warstwy tlenkowej (podrozdział **8.3**), a także wpływ anodyzacji dwustopniowej (**podrozdział 8.4**) na stopień uporządkowania wytwarzanych warstw wraz z

wstępną oceną potencjału biologicznego badanych stopów po modyfikacjach powierzchniowych w postaci struktur nanorurkowych (**podrozdział 8.5**).

Doktorantka wnikliwie bada wpływ parametrów technologicznych i materiałowych na morfologię i strukturę powstających warstw tlenkowych uwzględniając skład chemiczny elektrolitu, czas i napięcie anodyzacji, strukturę i skład fazowy materiału podłożowego oraz wpływ anodyzacji dwustopniowej. Ważnym elementem tej pracy jest także ocena stabilności chemicznej powstających warstw oraz rola krystaliczności tworzących się nanostruktur w odniesieniu do wyników badań komórkowych.

Doktorantka, w bardzo dojrzały sposób łączyła zmiany parametrów technologicznych oraz stan materiału podłożowego ze strukturą i właściwościami wytwarzanych warstw tlenkowych. Należy podkreślić, że sposób prowadzenia analizy i dyskusji uzyskanych wyników badań świadczy o dużej dojrzałości i wiedzy Autorki rozprawy w obszarze rozważanych zagadnień.

Praca kończy się wnikliwym podsumowaniem zrealizowanych wyników badań. Autorka wykazuje głęboką znajomość zagadnienia, przedstawia charakterystykę powstających warstw tlenkowych wraz z mechanizmami ich powstawania, w ścisłym połączeniu z warunkami procesu i w odniesieniu do potencjału biologicznego.

Recenzowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu, z wykorzystaniem zaawansowanych metod badawczych, poparte rzetelną analizą i dyskusją uzyskanych wyników w odniesieniu do obszernych studiów literaturowych, opartych o artykuły o zasięgu ogólnoświatowym.

Praca nie zawiera istotnych błędów merytorycznych, a zawarte poniżej uwagi mają charakter dyskusyjny i służą lepszemu zrozumieniu omawianych zagadnień.

1. W rozdziale 8.1 Doktorantka dokonuje doboru elektrolitu kierując się szybkością wzrostu struktur tlenkowych oraz ich uporządkowaniem. W jaki sposób oceniano stopień uporządkowania warstw wytwarzanych w różnych warunkach procesowych.

2. W tabeli 7 Doktorantka prezentuje wyniki analizy XPS dla warstw tlenkowych powstałych na stopie Ti2448 przed i po anodyzacji. Udział [at.%] poszczególnych tlenków zarówno dla warstwy wytworzonej naturalnie w powietrzu (przed anodyzacją) jak i w procesie elektrochemicznym (po anodyzacji) jest zbliżony. Czy Doktorantka mogłaby jakoś skomentować rolę elektrolitu w procesie utleniania w kontekście zbieżności tych udziałów.

3. W rozdziale 8.3 Doktorantka tłumaczy krystaliczny lub amorficzny charakter powstających warstw tlenkowych względami materiałowymi. Czy uwzględniano może także czynniki procesowe takie jak chociażby gęstość prądu anodyzacji?

4. Doktorantka wspomniała już we Wprowadzeniu, iż w swoich analizach uwzględnia głownie czynniki materiałowe ale czy były rejestrowane i brane były pod uwagę czynniki procesowe jak przebieg krzywych anodyzacji, wartość gęstości prądu anodyzacji itp. Uwzględnienie tych aspektów pozwoliłoby na lepsze zrozumienie mechanizmów towarzyszącym procesowi tworzenia się poszczególnych struktur tlenkowych

Do oryginalnych osiągnięć Doktorantki o charakterze technologicznym i poznawczym zaliczam:

1. Opracowanie warunków procesowych pozwalających skutecznie wytwarzać uporządkowane struktury nanorurkowe na powierzchni stopów tytanu wysokiej zawartości fazy β.
2. Wskazanie warunków materiałowych mających wpływ na stopień jednorodności, uporządkowanie oraz wysokość nanorurkowych warstw tlenkowych.
3. Określenie składu fazowego warstw tlenkowych oraz wpływu czynników materiałowych na krystaliczność lub amorficzność warstw nanorurkowych.
4. Określenie potencjału biologicznego wytwarzanych warstw tlenkowych.

Treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, w zwarty i przejrzysty sposób przybliżającą problematykę wytwarzania tlenkowych warstw nanorurkowych na stopach tytanu z dużym udziałem fazy β. Celem pracy było uzyskanie uporządkowanych warstw tlenkowych na wybranych, zaawansowanych stopach tytanu wraz z określeniem roli czynników materiałowych oraz oceną przydatności wytworzonych warstw w zastosowaniach biomedycznych i cel ten został w pełni osiągnięty.

Rozprawa jest napisana poprawnym technicznie językiem i posiada starannie opracowaną szatę graficzną oraz stojącą na bardzo wysokim poziomie dokumentację z badań własnych.

Uważam, że przedłożona do recenzji praca świadczy o dużej wiedzy ogólnej Doktorantki w dyscyplinie Inżynieria materiałowa oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych, a także w pełni odpowiada wymaganiom ustawowym stawianym rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.