

dr hab. inż. Agata Dudek, prof. PCz.
Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Inżynierii Procesowej,
Materiałowej i Fizyki Stosowanej
Politechnika Częstochowska
Armii Krajowej 19
42-200 Częstochowa

Częstochowa, 2018-01-10

RECENZJA

**Pracy doktorskiej mgr inż. PAULINY STRĄKOWSKIEJ pt.: „Wytwarzanie powłok
hybrydowych: warstwa nanodiamantowa - powłoka wapniowo-fosforanowa na stopie
Ti6Al4V”**

opracowana na zlecenie Rady Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej (zlecenie Dziekana Wydziału
Mechanicznego Politechniki Gdańskiej, pismo 228/WM/2017
z dnia 16.11.2017r.)

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA PROBLEMATYKI ROZPRAWY

Problem starzenia się społeczeństwa (spowodowany m.in. niskim przyrostem naturalnym w państwach o wysokim stopniu rozwoju) jako proces demograficzny o niespotykanej wcześniej skali i natężeniu jest tendencją długoterminową, która w Europie rozpoczęła się już kilkadziesiąt lat temu.

Starzenie się populacji wraz z wydłużającą się średnią ludzkiego życia prowadzi do wzrostu popularności leczenia implantologicznego, z jednoczesnym wzrostem zapotrzebowania na różnego rodzaju implanty. Polska jest miejscem bardzo atrakcyjnym pod względem kosztów zabiegów i tak na przykład dynamicznie wzrastającą turystykę medyczną o profilu stomatologicznym określa się już terminem „denturyzmu”.

Systematyczny postęp we współczesnej medycynie pociąga za sobą ciągłą potrzebę udoskonalania sprawdzonych i stosowanych w praktyce klinicznej biomateriałów, jak również poszukiwanie nowych o lepszych właściwościach użytkowych. Jednym ze sposobów zapewnienia biozgodności biomateriałów metalicznych jest wytworzenie warstwy powierzchniowej izolującej biomateriał od otaczających tkanek, nie prowadząc do pogorszenia właściwości fizycznych, wywołania odczynów alergicznych czy reakcji zapalnej.

Najczęściej stosowanym materiałem do produkcji implantów jest tytan i jego stopy, stąd w pełni zrozumiałym jest wzrastające zainteresowanie nim wielu ośrodków, których głównym kierunkiem badawczym jest opracowanie i wprowadzenie stopów tytanu nowej generacji, (np. Ti-Nb-Zr, Ti-Al-Nb-Ta) czy też dobór i wykonanie odpowiedniej obróbki powierzchniowej.

Uwzględniając powyższe przesłanki recenzent potwierdza zarówno aktualność jak i zasadność podjętej przez Panią mgr inż. Paulinę Strąkowską problematyki stanowiącej przedmiot badań recenzowanej pracy.

Prawidłowo sformułowany problem badawczy oraz konsekwentna realizacja założonych trzech głównych celów pracy, a zatem m.in. znalezienia kompleksowej i wielostronnej metody badania pokryć endoprotez, które można zastosować w implantologii należy uznać na wyzwanie zarówno o charakterze poznawczym jak i utylitarnym.

Recenzowana praca mieści się w dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa i dotyczy warstw hybrydowych diamentowo-hidroksyapatytowych wytworzonych na stopie tytanu.

OCENA WARTOŚCI MERYTORYCZNEJ PRACY

Praca doktorska ma charakter doświadczalny, z tradycyjnym dla tego typu opracowań układem. Posiada przejrzysty, logiczny i chronologiczny układ i liczy w sumie 132 strony. Praca podzielona została na sześć rozdziałów, poprzedzonych opisem rozprawy doktorskiej, streszczeniem w języku polskim oraz angielskim, spisem skrótów, rysunków oraz tabel. Przedstawiona w rozdziale 6 bibliografia zawiera 194 pozycje literaturowe. Znaczna część cytowanych pozycji literaturowych opublikowana została po roku 2000. Wybór literatury jest trafny i wyczerpujący.

W pierwszej części pracy (Wstęp) Doktorantka sformułowała trzy tezy rozprawy, które następnie zostały zweryfikowane poprzez zastosowanie szeregu metod i technik eksperymentalnych z właściwie zaplanowaną sekwencją badań i logicznym, przejrzystym podziałem na trzy etapy badawcze. Pierwszy etap (opisany w rozdziale 2 „Wytwarzanie warstw diamentowych na podłożu ze stopu tytanu”) polegał na przygotowaniu powierzchni materiału do dalszych badań oraz opracowaniu technologii i wytworzeniu trzech rodzajów warstw diamentowych. Drugi etap badań (opisany w rozdziale 3 „Osadzanie powłok hydroksyapatytowych na podłożach diamentowych”) obejmował wykonanie oraz analizę właściwości powłoki ceramicznej otrzymanej metodą ECAD na warstwie diamentowej. Etap trzeci zaprezentowany w rozdziale 4 („Badanie właściwości biologicznych warstw B-NCD/HAP”) zawiera wyniki badań oceny bioaktywności wytworzonych

warstw oraz ich analizę. Rozdział 5 obejmuje wnioski sformułowane przez Doktorantkę wraz z opisem najważniejszych osiągnięć i kierunków dalszych prac badawczych.

W każdym z rozdziałów Autorka przedstawia w poprawnej i logicznie spójnej formie przegląd stanu wiedzy i techniki w przedmiocie zagadnienia podejmowanego w danym rozdziale, opracowany na podstawie bogatej i aktualnej literatury. Przegląd ten napisany jest poprawnie zarówno pod względem merytorycznym, jak i, co zasługuje na podkreślenie bardzo starannie edytorsko.

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów i doświadczeń, zostały opisane w sposób czytelny z wykorzystaniem prawidłowej terminologii stosowanej w inżynierii materiałowej. Na szczególne wyróżnienie zasługuje szczegółowy opis metod wytwarzania syntetycznych warstw diamentowych ze wskazaniem na zastosowaną w rozprawie metodę CVD (proces MW-PACVD), opis zagadnień związanych z przygotowaniem podłoża, opis procedur i mechanizmu osadzania warstw. W wyniku zastosowanej metody MW-PACVD Pani mgr inż. Paulina Strąkowska otrzymała trzy rodzaje warstw diamentowych: MCD – warstwę diamentu mikrokrystalicznego, NCD – warstwę diamentu nanokrystalicznego oraz B-NCD – warstwę diamentu nanokrystalicznego domieszkowanego borem. Zastosowanie szeregu prawidłowo dobranych metod badawczych, pozwoliło Doktorantce na wyciągnięcie bardzo interesujących wniosków m.in.: „.....wzrost stężenia CH_4 w atmosferze gazowej od 1% do 4% przy równoczesnym zmniejszeniu temperatury podłoża z 700°C do 500°C , powoduje utworzenie gęstych nanokrystalicznych warstw diamentowych, zamiast mikrokryształów diamentu pokrywających zaledwie 5% powierzchni.”

Równie interesujące są wyniki badań jakie zamieszczono w rozprawie w rozdziale 3, dotyczącym powłok hydroksyapatytowych otrzymanych metodą elektrokatodowego osadzania ECAD przy różnych zastosowanych parametrach. Zastosowane techniki i metody badawcze (spektroskopia Ramana, analiza chemiczna, badania topografii powierzchni, badania twardości i modułu Younga) pozwoliły Doktorantce na wytypowanie końcowej powłoki hybrydowej o najbardziej optymalnych pod kątem zastosowań implantologicznych parametrach. Mając na względzie strukturę powłok (m.in. ich ciągłość i budowę), właściwości mechaniczne, strukturę geometryczną oraz szybkość wzrostu powłoki, za najbardziej optymalną wybrano warstwę B-NCD pokrytą powłoką hydroksyapatytową w procesie ECAD I przy gęstości prądu $i_c = -6\text{mA}/\text{cm}^2$.

Szczególnie wartościowe i oryginalne wyniki badań, o istotnym znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym, które potwierdzają osiągnięcie założonych celów naukowych pracy to badania *in-vitro* z wykorzystaniem komórek macierzystych pobranych ze szpiku kostnego. Badania te ostatecznie potwierdzają słuszność przyjętych w rozprawie tez oraz bez wątpienia predestynują

nową propozycję materiałową zaproponowaną przez Panią mgr inż. Paulinę Strąkowską do zastosowań medycznych jako pokrycia implantów. Badania właściwości biologicznych warstw B-NCD/HAp wskazują na lepszą adhezję i proliferację komórek osteoblastów w porównaniu do stopu tytanu bez powłoki.

UWAGI MERYTORYCZNE I SZCZEGÓŁOWE

Wysoką ocenę wartości merytorycznej oraz edytorskiej rozprawy potwierdza bardzo mała liczba dostrzeżonych przez recenzenta niedociągnięć, których wyjaśnienie wydaje się jednak celowe.

- str. 22 „W celu stabilizacji stali dodaje się nikiel.....”
- str. 22 rys. 2 zamiast „Materiały medyczne...” powinno być np. wyrób medyczny
- str. 23 „Ponadto dodatki stopowe i pierwiastki dyfundują do organizmu...”. Czy dodatki stopowe nie są pierwiastkami?
- brak wywołania w tekście rys.2-7.
- str. 26 błąd stylistyczny w opisie tabeli 1 „Zestawienie wybranych właściwości mechanicznych przeznaczonych na implanty oraz kości koronnej”.
- str. 27 „Tytan jest to materiał występujący w dwóch odmianach alotropowych węgla(!)”
- str. 33 „kształtów podłoż”, str. 48 „jako podłoż” powinno być: kształtów podłoży, jako podłoży.
- Str. 35 „grupa Rosyjska” powinno być rosyjska.
- str. 40 „siatka krystalograficzna” powinno być: sieć krystalograficzna lub struktura krystaliczna
- str. 56, 62, 63 R_a , R_q powinno być R_a , R_q
- str. 60 „wzrost fazy amorgicznej”
- str.60 rys.21 błąd stylistyczny w podpisie rysunku „Obrazy powierzchni SEM otrzymanych powłok diamentowych za pomocą mikroskopu SEM”
- str. 83 „Struktura warstwy CPP osadzana na podłożu Ti6Al4V/MCD jest bardziej otwarta niż dla podłoży NCD” – proszę o wyjaśnienie co oznacza „bardziej otwarta”
- str. 98 – „Składy obu mediów pokazano w tabeli 11” powinno być tabeli 13.

Przedstawioną do recenzji pracę oceniam bardzo wysoko. Praca napisana jest poprawnie językowo i bardzo starannie pod względem edytorskim (z nielicznymi przytoczonymi błędami językowymi, które nie mają istotnego znaczenia dla oceny merytorycznej).

Podsumowując, Pani mgr inż. Paulina Strąkowska:

- jest bardzo dobrze zorientowana w poruszanej w rozprawie literaturze i problematyce dotyczącej technologii wytwarzania warstw diamentowych oraz warstw hydroksyapatytowych,
- pozyskała zdolność rozpoznawania i formułowania problemów badawczych z jednoczesnym właściwym doбором uzupełniających się nowoczesnych metod badawczych,
- opracowała w sposób kompleksowy technologie wytwarzania hybrydowych pokryć cienkowarstwowych na podłożu stopu Ti6Al4V,
- zaplanowała i przeprowadziła komplementarny plan badawczy, w pełni zrealizowała postawione w pracy cele naukowe i dowiodła bez wątpienia słuszności badawczej tez uzyskując rezultaty mające bardzo istotne znaczenie aplikacyjne.

WNIOSKI KOŃCOWE

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską mgr inż. PAULINY STRĄKOWSKIEJ pt.: „**Wytwarzanie powłok hybrydowych: warstwa nanodiamantowa - powłoka wapniowo-fosforanowa na stopie Ti6Al4V**” oceniam bardzo wysoko. Doktorantka rozwiązała trudne zadania badawcze i wykazała tym samym bardzo dobre opanowanie warsztatu badawczego w zakresie metod i technik typowych dla dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa.

Praca doktorska spełnia, moim zdaniem, wymagania stawiane rozprawom doktorskim, sformułowane w obowiązujących przepisach i na tej podstawie stawiam **wniosek o dopuszczenie** mgr inż. Pauliny Strąkowskiej do publicznej obrony rozprawy w dyscyplinie „Inżynieria Materiałowa” przed Radą Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej oraz o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej.

Agata Dudek