

Dr hab. Tomasz Goryczka prof. UŚ
Instytut Nauki o Materiałach
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Uniwersytet Śląski
Ul. 75 Pułku Piechoty 1A
41-500 Chorzów

Chorzów, 12.12.2018 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Bartmańskiego
pt.: " Wytwarzanie powłok hydroksyapatytowych z osłoną biologiczną na stopie tytanu"**

Podstawę do opracowania niniejszej recenzji stanowiła uchwała Rady Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej przekazana w piśmie Dziekana – Pana prof. dr hab. inż. Dariusza Mikielwicza (pismo 240/WM/2018 z dnia 15.11.2018 r.)

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Michała Bartmańskiego stanowi szerokie opracowanie dotyczące zagadnień związanych z wytwarzaniem oraz charakterystyką powłok ochronnych na stopie Ti-13Zr-13Nb. Stop ten ze względu na swój skład chemiczny oraz właściwości znalazł zastosowanie w medycynie zastępując stopy tytanu zawierające pierwiastki alergogenne czy kancerogenne. Dodatkowe możliwości ulepszenia jego właściwości niesie ze sobą możliwość modyfikacji powierzchni poprzez formowanie warstw/powłok ochronnych złożonych z materiałów zwiększających funkcjonalność takiego kompozytu. Stąd podjęta tematyka badawcza jest zasadna i wpisuje się w najnowsze trendy badań prowadzonych nad nowymi materiałami służącymi do opracowania implantów długoterminowych.

Ogólna charakterystyka pracy

Recenzowana praca ma układ klasyczny, charakterystyczny dla większości rozpraw doktorskich. Treść pracy jest podzielona na rozdziały, które w całościowej ocenie tworzą logiczną i zwartą całość. Szata graficzna pracy jest poprawna.

W pierwszej części pracy Autor dokonuje przeglądu literatury dotyczącej materiałów inżynierskich stosowanych na implanty medyczne z uwzględnieniem warunków i środowiska ich potencjalnego zastosowania. Zwraca uwagę na wynikające stąd problemy związane z korozją, zużyciem, pękaniem czy starzeniem się takich materiałów w szczególności w aspekcie wieloletniego przebywania w środowisku biologicznym. Ponadto wskazuje na możliwość ulepszenia właściwości poprzez sposoby zmodyfikowania powierzchni zwłaszcza materiałów metalicznych. Wskazuje na zalety warstw hydroksyapatytowych oraz budowanych na ich podstawie warstw/powłok kompozytowych zawierających między innymi srebro lub miedź – zwłaszcza na ich działanie bakteriobójcze.

W świetle dokonanego przeglądu literatury Autor stawia tezę rozprawy, w której wskazuje na możliwość wytworzenia powłoki kompozytowej o ulepszonych właściwościach złożonej z hydroksyapatytu, srebra oraz miedzi. Ze sformułowanej tezy wynikają uzasadnione cele szczegółowe zmierzające do eksperymentalnego udowodnienia jej słuszności. Przyjął przejrzysty program badań naukowych. W mojej opinii dobór technik badawczych jest właściwy i umożliwia weryfikację przyjętej tezy rozprawy. W oparciu o przeprowadzone badania własne Autor dokonał analizy struktury, składu chemicznego oraz fazowego wytworzonych powłok stosując połączone techniki mikroskopii oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Ważnym aspektem pracy było sprawdzenie zachowania właściwości powłok pod wpływem działania sił zewnętrznych. Również, istotnym z punktu widzenia postawionej tezy pracy, były wyniki przeprowadzonych badań wpływu środowiska sztucznej śliny na odporność korozyjną, zwilżalność powierzchni - a przede wszystkim efekty - działania środowiska bakteryjnego. Fragmenty opisywanych badań zaopatrzone w dyskusję z odniesieniem się do wyników, zawartych w licznie cytowanej literaturze, świadczą o znajomości i opanowaniu technik badawczych oraz swobodnym poruszaniu się pośród zagadnień związanych z właściwościami oraz efektami występującymi na granicy biomateriałów - środowisko organizmów żywych. Całość pracy zamykają poprawnie sformułowane wnioski.

Uwagi szczegółowe

Lektura rozprawy doktorskiej przynosi następujące uwagi, komentarze oraz pytania:

1. Niejasnym jest stwierdzenie: "Ponieważ ceramika ta nie jest stabilna w wysokich temperaturach, możliwość jej użycia jako implantu jest znacznie ograniczona" (Str. 21). Rodzi się zatem pytanie - czy temperatura ciała ludzkiego jest za wysoka i stąd można oczekiwać rozkładu ceramiki, czy też warunki technologiczne jej wytwarzania w wysokich temperaturach mogą spowodować jej rozkład. Jeżeli tak, to ceramika chociaż wielofazowa w temperaturze ciała ludzkiego nadal powinna być stabilna.
2. Autor naprzemiennie stosuje skalę temperatur Kelvina oraz Celsjusza - jednostki temperatury można było ujednolicić w całej pracy.
3. Stosowanie oznaczeń "nHAp" dla nanocząstek hydroksyapatytu, chociaż w przyjętych skrótach Autor wprowadził "nanoHAp". Również korzystniej byłoby mówić o nanocząstkach miedzi i srebra niż posługiwać się skrótami typu "nanoCu" czy "nanoAg".
4. "W wyniku wielu wad otrzymywanych powłok HAp, jak i samego procesu natryskiwania plazmowego, inne techniki wytwarzania powłok są stale rozwijane, wśród nich metoda elektroforetycznego osadzania...." (Str. 33). Wynika stąd, że wady innych technologii nakładania powłok były przyczyną rozwoju elektroforezy. Na czym ten rozwój polega?
5. Niezrozumiałe jest wprowadzenie parametrów "napięcie prądowe" (Tabela 16 - str. 51) oraz "napięcia prądu" (str. 70), czy też "skład pierwiastkowy" (str. 52).
6. Szczegóły widoczne na obrazach mikroskopowych (SEM) Autor tłumaczy wzbudzeniem miedzi (str. 59, 60), czy też uzależnia występowanie cząstek miedzi, srebra na obrazach mikroskopowych od napięcia przyspieszającego (15kV), co wydaje się nie być właściwym podejściem. Wzbudzenie odgrywa rolę przy emisji charakterystycznego promieniowania

rentgenowskiego, a nie przy tworzeniu obrazów. Jeżeli są to obrazy w elektronach wtórnych, czy wstecznie rozproszonych to wpływ ma ilość elektronów pierwiastka, które oddziałują z elektronami wiązki pierwotnej. Zwiększanie czy zmniejszanie napięcia przyspieszającego ma wpływ na głębokość penetracji wiązki elektronów. Stąd inny obraz mikroskopowy przy różnym napięciu, ale fakt ten wynika z oddziaływań, a nie ze wzbudzenia pierwiastka.

7. Podane liczby w nawiasach - str. 77 - nie są pozycjami linii dyfrakcyjnych, a wskaźnikami Millera płaszczyzn krystalograficznych na których promieniowanie rentgenowskie ulega dyfrakcji.

Ocena i wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że praca jako całość wnosi istotne elementy nowości w zakresie poznania oraz modyfikacji powierzchni stopów tytanu przeznaczonych do zastosowań medycznych. Zawiera obszerny materiał badawczy uzyskany przez Autora w wyniku przeprowadzonych kompleksowych i uzupełniających się badań strukturalnych w połączeniu z badaniami właściwości mechanicznych, odporności na korozję czy działanie środowiska biologicznego oraz dyskusję mającą swoje umocowanie w cytowanej literaturze. Fakt ten świadczy o bardzo dobrej znajomości stanu wiedzy w zakresie materiałów oraz problemów związanych z ich przeznaczeniem do zastosowań w środowisku organizmów żywych.

Przedstawione przeze mnie uwagi nie wpływają na wysoką jakość pracy, odnoszą się do niektórych sformułowań Autora, interpretacji wyników badawczych, warunków prowadzenia eksperymentów, czy też nieświadomych pominięć niektórych faktów dla Autora oczywistych, a nie ujętych w pracy. Uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji praca Pana mgr inż. Michała Bartmańskiego pt.: *"Wytwarzanie powłok hydroksypapatytowych z osłoną biologiczną na stopie tytanu"* spełnia wszystkie ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym wnoszę do Rady Wydziału Mechaniki Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie rozprawy do dalszego procedowania. Ponadto uważam, że rozprawa ta zasługuje na wyróżnienie – o co również wnoszę do Rady Wydziału.

Tomasz Ganycki