

Prof. dr hab. inż. Halina Garbacz  
Politechnika Warszawska  
Wydział Inżynierii Materiałowej

Warszawa, dn. 19.08. 2022 roku

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Jagody Barczyk  
pt. „*Multifunkcjonalne powłoki ceramiczne na  $\beta$ -stopie tytanu do zastosowań medycznych  
otrzymywane metodą PS-PVD*”.

Podstawę formalną recenzji stanowiła decyzja Rady Naukowej Instytutu Inżynierii  
Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego z dnia 07.06.2022 roku.

### Ocena problematyki badawczej

Współczesna medycyna wymusza ciągły postęp w badaniach, których celem między innymi jest poszukiwanie rozwiązań materiałowych jak najbardziej korzystnych w kontekście zastosowania na implanty. Istnieją dwie główne i niewykluczające się koncepcje poprawy biogodności materiałów metalicznych, w tym tytanu i jego stopów, stosowanych w medycynie. Pierwsza związana jest odpowiednim doborem składu chemicznego i kształtowaniem mikrostruktury, np.: na drodze metod dużego odkształcenia plastycznego. W odniesieniu do stopów Ti widoczny jest, trend dotyczący unikania toksycznych pierwiastków stopowych oraz poszukiwanie rozwiązań, pozwalających na ograniczenie zjawiska typu „stress shielding” poprzez obniżenie sztywności implantów metalicznych. Przykładem może być relatywnie nowa grupa jednofazowych stopów  $\beta$ -Ti. Druga koncepcja opiera się na uzyskaniu poprawy osteointegracji na drodze odpowiednich obróbek powierzchniowych biomateriałów. Obie te koncepcje Pani mgr inż. Jagoda Barczyk wykorzystuje i rozwija w swojej rozprawie doktorskiej. Uwzględnia przy tym zarówno aspekty materiałowe, jaki i technologiczne.

Zmniejszenie liczby odrzutów poimplantacyjnych, poprawa komfortu życia pacjentów, poszukiwanie materiałów o większej biogodności, skrócenie czasu osteointegracji czy ograniczenie stopnia ingerencji w organizm ludzki poprzez brak konieczności reoperacji lub usunięcia implantu, to tylko kilka wyzwań, przed którymi stoją naukowcy, w tym specjaliści z inżynierii materiałowej. Temat i treść rozprawy dotyczy zatem ciągle aktualnego problemu badawczego. Oryginalność rozprawy polega na przeprowadzeniu kompleksowych badań w wyniku, których Autorka zaproponowała nowe rozwiązanie materiałowe, w kontekście zastosowania na implanty. Składa się ono ze stopu Ti15Mo, cechującego się modułem sprężystości zbliżonym do modułu sprężystości kości, pokrytego wielofunkcyjną powłoką z tlenku cyrkonu stabilizowanej itrem, odpowiadającą za zwiększoną bioaktywność

i antybakteryjność powierzchni. Zbadala także możliwość wytworzenia na osadzonej ceramice dodatkowej powłoki polimerowej, pełniącej funkcję matrycy leków przeciwzapalnych i/lub przeciw zakrzepowych.

Wybór materiału do badań uważam za uzasadniony. Stop Ti15Mo charakteryzuje bardziej pożądanymi właściwościami mechanicznymi niż szeroko stosowany cp-Ti czy stop Ti6Al4V, dodatkowo nie zawiera w składzie pierwiastków kancerogennych, wywołujących alergię czy wpływających na układ nerwowy człowieka. Mały moduł Younga (78MPa) związany jest z jego składem chemicznym i budową fazową. Zbliżone wartości modułu E można uzyskać np.: w stopach TNTZ, ale molibden, będący stabilizatorem fazy  $\beta$ , jest znacznie tańszym materiałem od tantalu i niobu. Jedyną, choć bardzo istotną z punktu widzenia zastosowania biomedycznego, nadal dyskutowaną cechą molibdenu jest jego biogodność. Tym bardziej celowe jest opracowanie metod obróbki powierzchniowej stopu Ti15Mo, pozwalających na wytworzenie powłok/warstw stanowiących barierę dla kontaktu z komórkami i poprawiających bioaktywność oraz sprzyjających procesowi osteointegracji. Z danych literaturowych wynika, że najbardziej biogodnymi materiałami powłokowymi są ceramiki, dlatego zaproponowana przez Autorkę powłoka z tlenku cyrkony jest uzasadnionym wyborem. W literaturze znajduje się już wiele doniesień potwierdzających korzystne właściwości tych powłok, niemniej niewiele z nich dotyczy podłoży z nowej generacji stopów  $\beta$ -Ti. Pani mgr inż. Jagoda Barczyk ma świadomość ograniczeń i wyzwań jakie wiążą się otrzymaniem tych powłok na stopach tytanu, dlatego do obróbki powierzchniowej zaproponowała metodę natrysku plazmowego z odparowaniem w fazie gazowej (PS-PVD). Metoda ta, choć nie należy do najtańszych, daje duże możliwości modyfikacji oraz pozwala na uzyskanie jednorodnych powłok na powierzchni metalowych substratów.

Uwzględniając przedstawione uwarunkowania problematyki naukowej oraz zakres przeprowadzonych badań, należy uznać podjęcie tematu rozprawy za celowe i uzasadnione merytorycznie, jak również aktualne zarówno pod względem poznawczym, jak i w odniesieniu do potencjalnych zastosowań w biomedycynie. Uważam, że analizowane w rozprawie Pani mgr inż. Jagody Barczyk zagadnienia, są również interesujące i aktualne z punktu widzenia inżynierii materiałowej, a w szczególności inżynierii powierzchni biomateriałów.

### **Ocena formalna rozprawy**

Praca doktorska została napisana w języku polskim i przygotowana w tradycyjnej formie. Liczy 146 stron i składa się z 5 głównych rozdziałów, tworzących dwie wyraźnie wyodrębnione części: zawarty we wprowadzeniu przegląd piśmiennictwa oraz część eksperymentalną. Kolejność rozdziałów jest właściwa, a układ treści w poszczególnych podrozdziałach logiczny i powiązany ze sobą. Rozprawa zawiera także streszczenia w języku polskim i angielskim, spis stosowanych skrótów oraz bardzo obszerną bibliografię, składającą się aż z 293 pozycji, w tym jednej współautorstwa Doktorantki. Cytowana literatura jest poprawna i właściwie dobrana do tematyki rozprawy. Autorka powołuje się na istotne prace, w większości anglojęzyczne, dotyczące materiałów i powłok do zastosowań biomedycznych. Praca doktorska została wzbogacona materiałem ilustracyjnym, zawierającym 57 rysunków,

adekwatnym do przedstawionych treści merytorycznych. Zawiera także wzory i tabele (12), niezbędne dla zrozumienia i interpretacji uzyskanych wyników. Genezę pracy Autorka przedstawia w podsumowaniu przeglądu literaturowego, natomiast teza i cel został już ujęty w części eksperymentalnej, w Rozdziale 3.1. Doktorantka wykazuje się zrozumieniem przedstawionych zagadnień, a poszczególne rozdziały wprowadzają odpowiednio czytelnika w prezentowaną tematykę.

Podczas czytania rozprawy widoczny jest pewien pośpiech, towarzyszący Autorce przy jej pisaniu. Nie ustrzegła się Ona błędów stylistycznych i nomenklaturowych oraz pewnych niedociągnięć, np.: brak powołania w tekście na Rys. 12 i 13. Z obowiązku recenzenta należy wymienić przykładowe uchybienia zauważone podczas lektury niniejszej rozprawy, w tym błędy literowe i interpunkcyjne. Do niejasnych lub dyskusyjnych sformułowań zaliczam:

1. Niezrozumiały tytuł Rozdziału 2.3. „Tytan i jego stopy jako biomateriały dodatki stopowe”.
2. Na str. 9 znajduje się zdanie „Wiele implantów ortopedycznych wykonywanych jest z tytanu (grade 2, cp-Ti)...” - nie jest ono w pełni poprawne, ponieważ Ti grade 2 również należy do grupy cp-Ti.
3. Na str. 11, Autorka pisze, że implanty ortopedyczne najczęściej wykonywane są ze stali 316 L, stopów magnezu, chromu, kobaltu niklu i tytanu. Pojawia się pytanie jakie stopy chromu i niklu są tak szeroko stosowane i czy brak biogodności obu tych pierwiastków nie stanowi ograniczenia dla materiałów na ich bazie w implantologii ortopedycznej?
4. Str.14, jakie elementy mikrostruktury widoczne są na Rys. 4a, przedstawiającym jednofazowy stop  $\alpha$ -Ti?
5. Str. 23, czy właściwe jest zdanie „Otrzymaną powłokę poddaje się zwykle obróbce cieplnej przez wysuszenie”?
6. Str. 39, pojęcie „moduł elastyczność” jest błędne i wynika z bezpośredniego tłumaczenia z języka angielskiego.
7. Str. 40, niezbyt fortunne sformułowanie „Dobre właściwości samego stopu nie pozwalają na pełne zadowolenie z materiału”.
8. Str. 42, w Tabelach 4 i 5 podane są składy chemiczne w procentach masowych, wagowych, czym się one od siebie różnią?
9. Str. 49, w odniesieniu do badań rentgenowskich: „...dla wszystkich osadzonych próbek” zamiast powłok, nie jest także jasne czego mają dotyczyć następujące sformułowania: „... obliczenie struktury metodą Rietved’a”, „... najlepszym odzwierciedleniem analizowanych powłok jest  $\alpha=0,5^\circ$ ”.
10. W pracy pojawiają się niezrozumiałe stwierdzenia i skróty myślowe: str.10- „ osadzono siedem różnych powierzchni”, str.17- „ nie wykazano charakteru na cytotoksyczność molibdenu”, str.12- „struktura stopowa”, str.21- „Wyróżnia się obróbkę powierzchniową- najczęściej stosowaną do nanomateriałów, chemiczne... lub fizyczne...”, str. 51- „smukła powierzchnia”, str. 63- „cząstki są wbudowane solidnie w powłokę”, str. 94- „W pozostałych powierzchniach” zamiast na pozostałych powierzchniach, „ czerwone komórki” zamiast zabarwione na czerwono, str.106- „

...głównie podczas wprowadzania protezy, która wytwarza ucisk tarcia w kontekście kość-implant”, „szczątki zużycia”, str. 117 „ zdjecia cytotoksyczności”, str. 121- „predyspozycje tribologiczne”.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

W pierwszej części pracy, Autorka przybliżyła zagadnienia z obszaru biomateriałów, zarówno w kontekście zastosowań na implanty jak również warunków procesu osteointegracji. Rozdziały 2.1 i 2.2 zawierają ważne informacje, niemniej mają charakter bardzo syntetyczny i ich poszerzenie mogłoby wzbogacić pracę, tym bardziej że ze względu na ich złożoność są to tematy nadal badane i dyskutowane w literaturze. Bardziej wyczerpujący jest Rozdział 2.3, w którym opisano cechy tytanu i jego stopy do zastosowań biomedycznych, koncentrując się w Podrozdziale 2.3.1 na badanych w pracy stopach Ti15Mo. W Rozdziale 2.4 przedstawiono trendy w modyfikacji powierzchni biomateriałów, w tym wyeksponowano korzystne właściwości tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem (Rozdział 2.4,1) oraz scharakteryzowano wybrane metody modyfikacji powierzchni materiałów przeznaczonych na implanty. Rozdział 2.4.2 zawiera także opis wykorzystywanej przez Autorkę podczas badań metody PS-PVD.

W opinii recenzentki Rozdziały 2.6 oraz 2.7 powinny być zawężone do analizy metod modyfikacji powierzchni tylko tytanu i jego stopów do zastosowań biomedycznych. Literatura dotycząca obróbek powierzchniowych biomateriałów jest bowiem bardzo bogata, tylko w bazie Scopus w 2021 i 2022 roku pojawiło się odpowiednio 321 i 205 publikacji zawierających w słowach kluczowych „surface treatments biomaterials”. Potwierdza to wagę problemu badawczego, którym zajmowała się Autorka, niemniej wątek ten powinien być opisany nie tylko w oparciu o analizę przypadków, ale ze wskazaniem konkretnych kierunków (nad czym się pracuje, jakie są istniejące ograniczenia, nowe wyzwania, optymalne na obecnym etapie wiedzy powierzchnie dla konkretnych zastosowań biomateriałów na bazie tytanu. Część literaturową kończy Rozdział 2.8, który jest dobrym podsumowaniem przeglądu piśmiennictwa, a jednocześnie pozwala na poznanie kontekstu pracy i zrozumienie problemu badawczego, przed którym stanęła Doktorantka.

Zarówno teza jak i cel pracy nie budzą zastrzeżeń. Na podstawie analizy danych literaturowych Autorka założyła, że możliwe jest wytworzenie hybrydowych, multifunkcyjnych, bioaktywnych powłok ceramiczno-polimerowych poprzez modyfikację wskazanymi technikami powierzchni stopu tytanu. Natomiast celem badań było uzyskanie takich powłok. Materiałem badanym w pracy był stop Ti15Mo zaliczany do nowej generacji stopów  $\beta$ -Ti, który został poddany hybrydowej obróbce powierzchniowej. Pierwszy etap obróbki polegał na wytworzeniu metodą PS-PVD powłoki z tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem. Parametrem zmiennym w procesie był czas osadzania od 10 do 285 sekund. Na tak zmodyfikowanej powierzchni, w kolejnym etapie naniesiono bioaktywną powłokę polimerową metodą zol-żel, z potencjalną funkcją jako matryca leków przeciwwzapalnych

i przeciwzkrzepowych. Do części roztworów zawierających biopolimer (chitozan) dodano Ibuprofen.

W ocenie recenzentki, wybór metod badawczych do realizacji celu pracy również nie budzi zastrzeżeń. Metodyka badawcza przedstawiona w Rozdziale 3.4 była bardzo rozbudowana. Autorka stosowała do oceny składu fazowego i mikrostruktury podłoża oraz powłok: metodę XRD oraz wieloskalowe obserwacje przy użyciu mikroskopu konfokalnego, SEM i HR-SEM. Powłoki polimerowe charakteryzowano metodą spektrofotometrii w podczerwieni, FTIR. Do opisu ceny właściwości mechanicznych i odporności na korozję stosowano odpowiednio pomiary twardości i testy elektrochemiczne w roztworze Ringer'a. W pracy Autorka przedstawiła także wyniki badań kątów zwilżania powierzchni, adhezji powłok (metoda scratch-test) i odporności na zużycie tribologiczne (metoda "ball-on flat") i co bardzo cenne oceny cytotoxycności z zastosowaniem fibroblastów. Po analizie opisu metod badawczych pojawiają się dwa pytania: co Autorka rozumie pod pojęciem analiza rentgenostrukturalna oraz dlaczego do badań cytotoxycności nie wybrano osteoblastów?

Na pochwałę zasługuje przyjęta przez Doktorantkę zasada podsumowywania wyników po każdym rozdziale, co ułatwia ich analizę. Dodatkowo na wykresach w części eksperymentalnej pracy, w ten sam sposób opisano oś odciętych, co pozwala na porównanie charakteru zmian poszczególnych badanych właściwości.

Ważną częścią rozprawy były badania mikrostrukturalne prowadzone na powierzchni obrobionych próbek oraz na ich przekrojach poprzecznych. W Rozdziale 3.5.1 zatytułowanym Powierzchnia powłoki, przedstawiono między innymi wyniki badań rentgenowski, które wymagają uporządkowania. Autorka wskazuje raz na obecność tlenku  $Ti_3O$ , a raz  $TiO_3$ , czego nie potwierdza opis dyfraktogramu (Rys. 33). Rozdziały 4 i 5 zawierają odpowiednio dyskusję wyników i wnioski. Autorka dokonała analizy wyników pod kątem przydatności osadzanych powłok do poprawy właściwości funkcjonalnych tytanowych implantów. W sposób tabelaryczny zestawiała uzyskane właściwości poszczególnych powłok i wskazała najlepsze Jej zdaniem do potencjalnych zastosowań biomedycznych. Tę część pracy uważam za wartościową, ponieważ miała ona charakter porządkujący, dodatkowo Doktorantka otrzymane wyniki analizowała w odniesieniu do danych literaturowych.

Przeprowadzona dyskusja nie rozwiewa jednak wszystkich wątpliwości. Wydaje się, że analiza modułu Younga powłok i porównywanie ich z modułem kości nie jest o tyle uzasadniona, że o sztywności implantu będzie decydować głównie materiał podłoża. Trudna jest także do uogólnienia w oparciu o uzyskane wyniki, relacja między czasem obróbki powierzchniowej, a grubością otrzymanych powłok, co może sugerować brak zachowania przyjętego reżimu/parametrów procesu. W związku z tym, w opinii recenzentki pierwszy wniosek zawarty w ostatnim rozdziale pracy nie jest w pełni uzasadniony w oparciu o otrzymane wyniki. Wpływ parametrów procesu osadzania widać bowiem tylko dla wąskiego przedziału czasu obróbek powierzchniowych. Może mieć to przełożenie na pozostałe wyniki badań. Pogłębionej dyskusji wymaga także wyjaśnienie, dlaczego najmniejszą odporność na korozję ma próbka TiMo\_20, a największą TiMo\_10, dlaczego największą odporność

na zużycie ma próbka TiMo\_30 i wreszcie dlaczego powierzchnia próbki TiMo\_285 charakteryzuje się najmniejszym kątem zwilżania i jako jedyna jest hydrofilowa. Analiza powinna uwzględniać stosowaną w inżynierii materiałowej relację między mikrostrukturą i wpływającym na nią procesem technologicznym oraz badanymi właściwościami. Badania cytotoksyczności powinny być odniesione do materiału bez obróbki powierzchniowej i oczywiście w przyszłości poszerzone o analizy ilościowe. Wymienione uwagi nie tyle mają charakter krytyczny, co są częścią dyskusji naukowej, dotyczącej podjętej przez Doktorantkę tematyki i samej rozprawy, które oceniam jako wartościowe.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych rozprawy zaliczam, uzyskanie przez Panią Jagoda Barczyk szeregu cennych i ważnych wyników badawczych o charakterze zarówno naukowym, jak i praktycznym. Autorka stosując metodę PS-PVD wytworzyła na powierzchni stopu Ti15Mo powłoki ceramiczne z tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem, które poprawiają odporność na zużycie tytanowego podłoża oraz cechują się zadawalającą odpornością na korozję w środowisku płynów ustrojowych. Doktorantka wykazała także w oparciu o wstępne badania biologiczne, że wszystkie osadzone powłoki cechują się dobrymi właściwościami w zakresie adhezji i rozrostu ludzkich fibroblastów. W kolejnym etapie badań, zainspirowana danymi literaturowymi podjęła próbę wytworzenia metodą zol-żel dodatkowych biodegradowalnych powłok polimerowych. W oparciu o testy z Ibuprofenem, wstępnie potwierdziła, że mogą one pełnić rolę matrycy dla leków przeciwzapalnych i przeciwgorączkowych.

Po przeczytaniu rozprawy i jej analizie, chciałabym poznać opinię Doktorantki w kilku kwestiach, odnoszących się zarówno do części literaturowej, jak i empirycznej:

1. Jakie są definicje następujące pojęć stosowanych w pracy: bioinertność, bioaktywność, biokompatybilność, cytokompatybilność?
2. Jakie czynniki oprócz chropowatości wpływają na hydrofilowy lub hydrofobowy charakter powierzchni do zastosowań biomedycznych?
3. Czego dotyczą kontrowersje na temat biokompatybilności Mo?
4. Z zastosowaniem jakiego urządzenia suszono próbki z powłokami polimerowymi w temperaturze 2°C?
5. Jakie zmiany w mikrostrukturze i we właściwościach mechanicznych podłoża (stop Ti15Mo) powoduje proces PS-PVD i dlaczego? Na jakiej podstawie przyjęto, że stop pozostał jednofazowy w obszarze przypowierzchnowym (Rys. 57 słabej jakości) ?
6. W kontekście znajdującego się w pracy opisu strefy dyfuzyjnej, pojawia się pytanie o mechanizm połączenia powłok cyrkonowych z tytanowym podłożem.
7. Dlaczego próbki TiMo\_30 oraz TiMo\_90 wykazały najlepsze właściwości użytkowe pod kątem aplikacji biomedycznych? Odpowiedzi proszę udzielić w oparciu o relację między parametrami procesu obróbki powierzchniowej, topografią powierzchni, mikrostrukturą oraz właściwościami.
8. Jak w oparciu o uzyskane wyniki Autorka ocenia konkurencyjność stosowanej metody PS-PVD w stosunku do EB-PVD w zakresie obróbki powierzchniowej stopu Ti15Mo?

## Ocena końcowa

Pani mgr inż. Jagoda Barczyk zrealizowała zamierzony cel badawczy i potwierdziła założoną tezę wykazując, że możliwe jest wytworzenie hybrydowych, wielofunkcyjnych, bioaktywnych powłok ceramiczno-polimerowych poprzez modyfikację wskazanymi technikami powierzchni stopu Ti15Mo. Autorka w logiczny sposób opisała zaplanowane i zrealizowane eksperymenty, dyskutując uzyskane wyniki wyciągając z nich wnioski. Choć proces wprowadzenia nowych rozwiązań materiałowych w implantologii jest długotrwały i złożony, to uzyskane w pracy wyniki badań mają walory poznawcze oraz aplikacyjne i mogą być uwzględnione w dyskusji nad opracowaniem tytanowego implantu przyspieszającego proces osteointegracji.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Jagodę Barczyk w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa, spełnia w mojej opinii wymogi określone w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz.882 i 1311), wnioskuję zatem do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Halina Garbacz