

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

Chorzów, 1.03.2019 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Witkowskiej  
pt.: "Modyfikacja powierzchni stopu z pamięcią kształtu NiTi w niskotemperaturowej  
plazmie w aspekcie zastosowań na implanty kardiologiczne"**

Podstawę do opracowania niniejszej recenzji stanowiła uchwała Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej przekazana w piśmie Pana Prodziekana – prof. PW dr hab. inż. Jerzego Roberta Sobieckiego (pismo z dnia 01.02.2019 r.).

### **Informacje ogólne**

Stopy NiTi ze względu na występowanie charakterystycznych zjawisk pamięci kształtu stanowią konkurencyjny materiał do opracowania implantów medycznych. Jednakże szereg obaw aplikacyjnych w tym obszarze związanych jest z obecnością niklu, który w przypadku implantów o wydłużonym okresie stosowania w środowisku biologicznym może dla tegoż środowiska stanowić zagrożenie. Zmiana składu chemicznego samego stopu NiTi nie wchodzi w rachubę, ze względu na utratę rozmiaru czy przesunięcie temperaturowego zakresu efektów pamięci kształtu. Jedynym możliwym sposobem poprawy właściwości tych stopów, przy jednoczesnym zachowaniu pamięci kształtu jest modyfikacja ich powierzchni. Techniki dostępne w inżynierii powierzchni nie tylko umożliwiają zabezpieczenie stopu przed migracją jonów niklu, ale przede wszystkim stwarzają możliwość wytworzenia warstwy czy powłoki o zwiększonej funkcjonalności. Wiele prac badawczych poświęcono temu zagadnieniu, jednakże były to prace ukierunkowane na zwiększenie adhezji, osteointegracji, bakteriobójczości itd. wytwarzanych warstw.

Autorka przedłożonej rozprawy doktorskiej dostrzegła inny problem wynikający z praktycznych zastosowań stopów NiTi na stenty kardiologiczne. Podjęła temat zwiększenia odporności korozyjnej przy jednoczesnym obniżeniu adhezji płytek krwi. Tematyka ta wyznaczyła nowy kierunek w modyfikacji powierzchni stopów NiTi i wpisuje się w najnowsze trendy badań prowadzonych nad nowymi materiałami służącymi do opracowania implantów długoterminowych.

## Ocena pracy

Recenzowana praca została wydana w postaci monografii, co jest zjawiskiem raczej rzadkim, a tak bardzo potrzebnym do upowszechnienia wartościowych wyników. Liczy 130 stron. Została napisana w układzie klasycznym, charakterystycznym dla rozpraw doktorskich. Treść pracy została podzielona na rozdziały czy podrozdziały, które w całościowej ocenie tworzą logiczną i zwartą całość. Szata graficzna pracy nie budzi zastrzeżeń.

W przeglądzie literatury, który jest bardzo obszerny i zawiera odwołanie do 245 pozycji literaturowych, Autorka dokonuje analizy stanu wiedzy dotyczącej samych stopów NiTi, ich właściwości jak również wybranych materiałów i sposobów stosowanych do modyfikacji ich powierzchni. Z tak opracowanego i podsumowanego przeglądu wynika kierunek zainteresowania badawczego. Został on ujęty w celu i tezie pracy, w której Autorka wskazuje na możliwość ulepszenia właściwości stopu NiTi pod kątem zastosowań na implanty w kardiologii poprzez zmodyfikowanie jego powierzchni warstwą kompozytową złożonej z warstwy tlenku lub tlenoazotku tytanu oraz powłoki uwodornionego węgla domieszkowanego azotem.

W celu udowodnienia tezy Autorka przyjęła i zrealizowała zadania badawcze w trzech etapach. Najpierw na stopie NiTi wytworzyła techniką niskotemperaturowego jarzeniowania warstwy tlenku, azotku i tlenoazotku tytanu oraz scharakteryzowała je pod względem strukturalnym, jak i odporności korozyjnej. Na tak zmodyfikowaną powierzchnię nałożyła powłoki uwodornionego węgla domieszkowanego azotem w kombinacji z tlenkiem tytanu i azotkiem tytanu. Kompozyt został scharakteryzowany pod względem struktury jak również możliwości uwalniania niklu z powierzchni. Poprawnie przeprowadzona analiza uzyskanych wyników oraz warunków prowadzenia procesów modyfikacji powierzchni umożliwiła Autorce weryfikację wytworzonych warstw i wytypowanie do badań, charakteryzujących samą powierzchnię kompozytu, tylko utlenionego stopu NiTi z warstwą zawierającą tlenek tytanu z uwodornioną powłoką węgla domieszkowaną azotem. Wyniki własnej pracy badawczej zostały podsumowane w przeprowadzonej szerokiej dyskusji ujmującej osiągnięcia własne na tle wyników zawartych w licznie cytowanej literaturze. Całość pracy zamykają poprawnie sformułowane wnioski. Fakty te świadczą o znajomości i opanowaniu technik badawczych oraz swobodnym poruszaniu się pośród zagadnień związanych z właściwościami oraz efektami występującymi na granicy modyfikowanej powierzchni stopu NiTi a środowiskiem organizmów żywych. ***W mojej opinii uzyskane wyniki umożliwiły udowodnienie przyjętej tezy.***

***Osiągnięciem naukowym wykazanim w pracy jest zaproponowana przez Autorkę modyfikacja powierzchni stopu NiTi polegająca na wytworzeniu niskotemperaturową techniką jarzeniową w kombinacji z chemicznym osadzaniem z fazy gazowej, warstwy kompozytowej składającej się z tlenku tytanu, uwodornionego węgla modyfikowanego azotem z ponowną warstwą tlenku tytanu, która prowadzi do zwiększenia: odporności korozyjnej, zwilżalności, energii powierzchniowej przy jednoczesnym ograniczeniu adhezji płytek krwi.*** Taka modyfikacja stwarza podstawy do praktycznego wykorzystania stopu NiTi na implanty, czy też instrumentarium medycznego przeznaczonego do kontaktu z krwią.

### ***Uwagi szczegółowe***

Wczytując się wnikliwie w rozprawę doktorską nasuwają się następujące uwagi, komentarze lub pytania:

1. Czytając fragment na stronie 14 (górną stronę) można odnieść mylne wrażenie, że idea termosprężystego charakteru przemiany leży w przemianie strukturalnej pomiędzy fazą macierzystą i martenzytem, a nie w niskiej wartości odkształcenia plastycznego uzyskiwanego przez akomodację płytek tworzącego się martenzytu. Przemiana pomiędzy wysokotemperaturową fazą, a niskotemperaturową świadczy jedynie o jej odwracalności.
2. Na stronie 15 Autorka twierdzi, że w przypadku stosowania stopów NiTi na implanty medyczne temperatura przemiany odwrotnej  $A_f$  powinna być "nieco" niższa od temperatury ciała ludzkiego - nasuwa się pytanie, czy nie powinien tu zostać zachowany solidny margines bezpieczeństwa uwzględniający umiejscowienie implantu, a stąd wynikające zmiany temperatur które mogą uruchomić pamięć kształtu w niekontrolowanym momencie?
3. Nie za bardzo zrozumiałe jest stwierdzenie (str. 20) dotyczące "pewnej granicznej wartości odkształcenia", którego wartość Autorka szacuje na 5-10%. Czy chodzi tu o odkształcenie materiału (np. zgniot) zwiększające gęstość defektów strukturalnych, a przez to energię wewnętrzną mającą wpływ na wystąpienie i przebieg przemiany martenzytycznej, czy też odkształcenie, które jest wynikiem wystąpienia pamięć kształtu?
4. W przypadku opisu implantów takich jak stent (str. 25), czy też filtr przeciwzakrzepowy (str. 26), uwagę należy zwrócić na fakt, że w przypadku stentów działa zjawisko nadsprężystości, którego istota nie wymaga dodatkowego zadziałania temperatury, natomiast filtr ma za zadanie rozdrabnianie zakrzepów a nie ich wyłapywanie.
5. W opisie rys. 26b (str. 46) można przeczytać o wzorze dyfrakcji podczas gdy rysunek przedstawia wywskaźnikowany elektronogram - o jaki wzór chodzi?
6. Autorka stawia znak równości pomiędzy zjawiskiem nadsprężystości, a pseudosprężystości czy są to identyczne zjawiska jeżeli ich charakterystyki się różnią?
7. Napięcie przyspieszające w mikroskopach elektronowych podawane jest w Voltach z odpowiednimi przedrostkami odnoszącymi się do kilo- lub mega - skąd ich przeliczenie na keV (str. 60, 62, 63)?
8. Z którego miejsca na rysunku 41 został wykonany liniowy pomiar składu chemicznego, który przedstawiono na rys. 42? Stan taki utrudnia identyfikację obszaru, w którym występuje nikiel.

9. Wyniki których badań strukturalnych dają podstawę do stwierdzenia, że warstwa tlenku tytanu ma charakter nanokrystaliczny? Jedyne przedstawiony w badaniach własnych elektornogram (rys 41) - uzyskany z transformaty Furiera - mówi tylko o tym, że dany obszar jest monokrystaliczny i potwierdza obecność rutylu.

### ***Ocena i wniosek końcowy***

Podsumowując stwierdzam, że praca jako całość wnosi istotne elementy nowości w zakresie poznania oraz modyfikacji powierzchni stopów NiTi z możliwym przeznaczeniem do zastosowań medycznych na implanty czy instrumentarium medyczne mające kontakt z krwią.

Praca zawiera cenny materiał badawczy uzyskany przez Autora w wyniku przeprowadzonych badań strukturalnych w połączeniu z badaniami odporności na korozję czy oddziaływania środowiska biologicznego. 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 własnej pracy badawczej Autorki. Odnoszą się do niektórych sformułowań, interpretacji wyników badawczych - zwłaszcza części dotyczącej przeglądu literatury, warunków prowadzenia eksperymentów, czy też nieświadomych pominięć niektórych faktów dla Autorki oczywistych, a nie ujętych w pracy. Uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji praca Pani mgr inż. Justyny Witkowskiej pt.: "Modyfikacja powierzchni stopu z pamięcią kształtu NiTi w niskotemperaturowej plazmie w aspekcie zastosowań na implanty kardiologiczne" **spełnia ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym wnoszę do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie rozprawy do dalszego procedowania. Z uwagi na wagę osiągnięcia naukowego uważam, że rozprawa ta zasługuje na wyróżnienie – o co również wnoszę do Rady Wydziału.**

