

Katowice, 23.02.2019 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pani mgr inż. Justyny Witkowskiej**

p.t.: „**Modyfikacja powierzchni stopu z pamięcią kształtu NiTi w niskotemperaturowej plazmie w aspekcie zastosowań na implanty kardiologiczne**”

wykonanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej

Politechniki Warszawskiej

pod kierunkiem **Pana prof. dr hab. inż. Tadeusza Wierzchonia**.

### 1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Dobór materiałów z przeznaczeniem na implanty długookresowe stanowi wciąż aktualną problematykę badawczą w inżynierii materiałowej. Ze względu na warunki pracy tych materiałów poddanych złożonym polom obciążeń mechaniczno – korozyjno – biologicznym, wymagania im stawiane w zakresie składu chemicznego i fazowego, mikrostruktury, właściwości mechanicznych oraz odpowiedniego zachowania w kontakcie z organizmem człowieka, są niezwykle wysokie i rygorystyczne. Stop NiTi o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego ze względu na swoje unikalne właściwości, szczególnie pamięć kształtu i nadsprężystość, stanowi interesujący biomateriał. Jednak ze względu na dużą zawartość niklu, który może mieć działanie toksyczne, alergizujące, a nawet kancerogenne dla ludzkiego organizmu wskazane jest odpowiednie zabezpieczenie jego powierzchni, np. metodami inżynierii powierzchni w celu zwiększenia jego odporności korozyjnej oraz modyfikacji właściwości biologicznych.

Opracowanie nowej technologii modyfikacji powierzchni stopu NiTi, charakterystyka właściwości otrzymanego biomateriału oraz zjawisk towarzyszących oddziaływaniu implant - organizm człowieka jest wciąż wielkim wyzwaniem naukowym i technologicznym. Problematyka ta jest bardzo złożona i mimo wielu badań wciąż niepokojąco (ze względu na możliwy szkodliwy wpływ na organizm człowieka) wiele pytań pozostaje bez odpowiedzi, a problemów bez rozwiązania. W szczególności dotyczy to zjawisk towarzyszących zastosowaniu stopu NiTi na implanty kardiologiczne, które wymagają zapewnienia dobrej hemokompatybilności powierzchni, tj. m.in. ograniczenia wykrzepiania krwi na powierzchni biomateriału oraz zapewnienia jej prawidłowej endotelializacji, tj. wzrostu śródbłonek naczyń. Opis całokształtu zjawisk zachodzących w tych warunkach, mimo ogromnego rozwoju nowoczesnych metod badawczych w XX i XXI wieku, stanowi wciąż wyzwanie badawcze dla współczesnej chemii i fizyki oraz inżynierii materiałowej. Na pozytywny wynik końcowy w postaci otrzymania biomateriału z przeznaczeniem na implanty kardiologiczne składają się dwa podstawowe aspekty, z jednej strony jest to gruntowana znajomość zagadnień teoretycznych (przede wszystkich charakterystyka zjawisk fizykochemicznych na granicy implant- organizm człowieka oraz właściwości materiału), a z drugiej - opracowanie i wdrożenie technologii modyfikacji powierzchni stopu NiTi.

Nadaje to tematowi rozprawy doktorskiej Pani Justyny Witkowskiej walor aktualności i oryginalności, szczególnie w aspekcie opracowaniu innowacyjnego rozwiązania materiałowego dla zastosowania stopów z pamięcią kształtu NiTi na długoterminowe implanty kardiologiczne poprzez wytworzenie warstw kompozytowych złożonych z amorficznego uwodornionego węgla domieszkowanego azotem oraz tlenku tytanu - rutyłu ( $a\text{-C:N:H+TiO}_2$ ) na stopie NiTi – w porównaniu do warstw tlenku tytanu – rutyłu ( $\text{TiO}_2$ ) – oraz stopu NiTi w stanie wyjściowym oraz poprzez zastosowanie szerokiej gamy metod strukturalnych oceny wpływu mikrostruktury, składu chemicznego oraz topografii powierzchni, badań odporności korozyjnej i odpowiednich badań biologicznych, wytworzonych warstw. **Pani Justyna Witkowska w swojej pracy prezentuje kompleksowe podejście do zagadnienia, od wytworzenia materiału do oceny jego właściwości w aspekcie zastosowania jako biomateriału do zastosowań kardiologicznych. Rozprawę doktorską Pani Justyny Witkowskiej charakteryzuje walor aktualności i oryginalności nie tylko w zakresie wybranej tematyki badań, ale także w aspekcie zastosowania spektrum metod badawczych na najwyższym poziomie.**



## 2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Praca napisana jest jasno i wyraźnie rozdzielona na dwie części: przegląd literatury zakończony określeniem celu, tezy i zakresu pracy (rozdziały 1- 3, strony od 11 do 59), opisu materiału i metodyki badań (rozdział 4, strony 60-64) oraz badań własnych zakończonych krótką dyskusją wyników i wnioskami (rozdziały 5-7, strony od 65 do 111). Ogólnie praca liczy 130 stron. Autorka powołuje się na 245 pozycji literaturowych, w tym 5 (wszystkie z listy A) jest współautorką. Wskazuje to na znakomite rozeznanie w literaturze przedmiotu, w tym co jest godne również uwagi, w pracach autorów polskich. Klasyczny układ pracy pozwala jednoznacznie wyodrębnić osiągnięcia własne Pani mgr inż. Justyny Witkowskiej.

**Cześć studialna pracy** jest integralnie związana z jej tematem i została oparta na szerokim przeglądzie najnowszych pozycji literaturowych i monograficznych, dotyczących we wprowadzeniu literaturowym do tematyki badawczej (rozdział 2) charakterystyki struktury i właściwości stopów NiTi (rozdział 2.1.): przemiany martenzytycznej, równowagi fazowej Ni-Ti i wpływu na przemianę martenzytyczną, jedno- i dwukierunkowego efektu pamięci kształtu oraz nadsprężystości. Następny rozdział (rozdział 2.2) został poświęcony zastosowaniu stopów z pamięcią kształtu w medycynie, w tym w szczególności implantów kardiologicznych, biogodności stopów NiTi (rozdział 2.3) wraz charakterystyką wymagań stawianym biomateriałom przeznaczonym do kontaktu z krwią. Ważną częścią przeglądu literaturowego w pracy stanowi rozdział 2.4 poświęcony metodom modyfikacji powierzchni stopów z pamięcią kształtu pod kątem zastosowań medycznych: utlenianiu w powietrzu lub parze wodnej, utlenianiu elektrochemicznemu implantacji jonów, obróbkom laserowym, metodzie zol-żel, metodom chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), metodom fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), obróbkom w niskotemperaturowej plazmie (azotowanie, utlenianie, tlenoazotowanie), metodom hybrydowym. Część literaturowa pracy kończy się krótkimi opisami charakterystyki i właściwości warstw tlenku tytanu  $TiO_2$  (rozdział 2.5), charakterystyki właściwości warstw węglowych (rozdział 2.6) oraz wyjaśnienie motywacji do podjęcia badań (rozdział 2.7).

W tej części pracy, na uwagę zasługuje dobra, chociaż czasami zbyt ogólnikowa, charakterystyka struktury i właściwości stopów NiTi oraz stosowanych materiałów na implanty, ze szczególnym zwróceniem uwagi na implanty kardiologiczne oraz problemy związane z ich długotrwałym użytkowaniem. Interesujące i wartościowe jest zestawienie właściwości i technologii związanych z metodami modyfikacji powierzchni stopów z pamięcią kształtu pod kątem



zastosowań medycznych, szczególnie ze względu na bardzo szeroki i właściwy dobór źródeł literaturowych.

**W analizie literatury** Pani Justyna Witkowska wyraźnie wskazuje, że mimo stosunkowo dobrej biogodności, problem wysokiej zawartości niklu w stopie NiTi jest niezwykle istotny, zwłaszcza w kontekście implantów długookresowego użytkowania. Możliwości wykorzystania metod inżynierii powierzchni do modyfikacji powierzchni stopu NiTi i poprawy jego biogodności są przedmiotem badań prowadzonych na całym świecie. Jednocześnie wskazuje także możliwości poprawy tego stanu poprzez zastosowanie procesu hybrydowego, łączącego utlenianie jarzeniowe w niskotemperaturowej plazmie z procesem RFCVD i wytworzenie kompozytowej powłoki złożonej z tlenku tytanu  $TiO_2$  i amorficznego węgla.

Wynikiem krytycznej analizy literatury i jej podsumowania jest sformułowanie przez Panią mgr inż. Justynę Witkowską celu pracy:

**„Opracowanie sposobu wytwarzania i określenie właściwości warstw tlenkowych  $TiO_2$  (rutylu) i kompozytowych, złożonych z (od powierzchni): powłoki amorficznego uwodornionego węgla domieszkowanego azotem - a-C:N:H oraz warstwy  $TiO_2$  (rutylu) oraz wykazanie, że mogą one stanowić podstawę nowego rozwiązania materiałowego dla zastosowania stopów z pamięcią kształtu NiTi na długoterminowe implanty kardiologiczne”,**

oraz postawienie tezy pracy:

**„Poprzez wytworzenie warstw powierzchniowych typu  $TiO_2$  oraz a-C:N:H+ $TiO_2$  na stopie z pamięcią kształtu NiTi można kształtować jego właściwości użytkowe, w tym biologiczne, w aspekcie zastosowań na implanty kardiologiczne, a w szczególności zwiększyć odporność korozyjną, ograniczyć wykrzepianie krwi na powierzchni i uwalnianie jonów niklu do środowiska biologicznego oraz zapewnić endotelizację powierzchni, tj. adhezję i proliferację śródbłonnków naczyniowych”.**

Tezę pracy uważam za poprawną pod względem naukowym, jasno sformułowaną i jednocześnie na tyle ogólną, że można oczekiwać różnych dróg jej udowodnienia. Cel pracy, jak i zakres pracy ujęty w 3 etapach, jasno wskazują drogę realizacji zmierzająca do udowodnienia tezy. Przygotowanie materiału do badań (rozdział 4.1) i zastosowane metody badań (rozdział 4.2 do 4.8) są całkowicie adekwatne do postawionych zadań.

**Na szczególną uwagę zasługuje wybór i przygotowanie materiału do badań** – stop NiTi zostaje poddany w pierwszym etapie badań 3 wariantom obróbek w niskotemperaturowej plazmie:



utleniania w atmosferze tlenu oraz tlenoazotowanie (łącznie proces azotowania i utleniania) z zastosowaniem dwóch sposobów utleniania warstwy TiN: w atmosferze tlenu i w atmosferze powietrza. W drugim etapie badań procesy utleniania jarzeniowego w atmosferze tlenu i tlenoazotowania jarzeniowego z zastosowaniem utleniania w atmosferze tlenu zostały wybrane do procesu hybrydowego łączącego je z procesem RFCVD (ang. *Radio-frequency chemical vapour deposition*), mającym na celu wytworzenie powłoki węglowej. Ponadto, zrealizowano także procesy modyfikacji plazmowej powierzchni warstwy a-C:N:H poprzez wygrzewanie warstwy kompozytowej a-C:N:H+TiO<sub>2</sub> w plazmie tlenowej w warunkach wyładowania jarzeniowego w temperaturze 100°C w czasie 5 min.

Dużą staranność Autorka wykazała również przygotowując odpowiednie zestawy próbek do testów korozyjnych i biologicznych, badań metalograficznych oraz strukturalnych w zakresie preparatyki cienkich foli metodą FIB (*Focus Ion Beam*).

Realizacja szerokiego zakresu badań wynikająca z postawionej tezy badawczej pracy była możliwe dzięki odpowiedniemu zastosowaniu zaawansowanego spektrum metod badania struktury (mikroskopia świetlna - LM, elektronowa mikroskopia skaningowa SEM, elektronowa mikroskopia transmisyjna TEM i skaningowo-transmisyjna STEM przy użyciu technik: pola jasnego - BF, pola ciemnego - DF, pierścieniowego pola ciemnego HAADF), składu chemicznego (mikroanaliza rentgenowska przy użyciu spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii - EDS, rentgenowska spektrometria fotoelektronów - XPS, spektrometrii mas jonów wtórnych - SIMS), topografii powierzchni (profilometr optyczny), badań odporności korozyjnej w roztworze Ringera, badania ilości jonów niklu uwalnianych z powierzchni próbek, badania zwilżalności powierzchni i określenie swobodnej energii powierzchniowej, badań biologicznych: adhezji, agregacji i aktywacji płytek krwi i badań proliferacji śródbłonnków naczyńnych.

Trzeba przyznać, że analiza postawionych zadań, jak również dobór materiału i wybór metod badawczych, pozwala na stwierdzenie, że Pani Justyna Witkowska postawione zadania rozwiązała w sposób poprawny, wykazując tym samym dobre przygotowanie do samodzielnego rozwiązywania zagadnień zarówno teoretycznych, jak też związanych z praktyczną realizacją eksperymentu.

Pierwsza część badań własnych (rozdział 5.1) w prezentowanej rozprawie doktorskiej dotyczy opracowania i wyboru sposobu utleniania stopu NiTi w niskotemperaturowej plazmie spośród procesów: utleniania jarzeniowego w atmosferze tlenu oraz tlenoazotowania



jarzeniowego z zastosowaniem utleniania w atmosferze tlenu lub powietrza. W tej części badań własnych Autorki w rozdziale 5.1.1 skoncentrowano się na badaniach mikrostruktury i składu chemicznego warstw utlenianych i tlenoazotowanych jarzeniowo. Na szczególną uwagę w rozprawie doktorskiej zasługuje opis struktury otrzymanych powłok z określeniem składu chemicznego (SIMS). Dalsze badania własne (rozdział 5.1.2) Pani Justyna Witkowska poświęciła badaniach topografii powierzchni warstw utlenianych i tlenoazotowanych jarzeniowo. Przedmiotem szczegółowych analiz była mikrostruktura (profilometr optyczny) oraz nanostruktura (AFM). Charakterystykę właściwości otrzymanych powłok utlenianych i tlenoazotowanych jarzeniowo analizowano poprzez ocenę odporności korozyjnej (rozdział 5.1.3).

W drugiej części badań własnych Pani Justyna Witkowska dokonała oceny mikrostruktury i składu chemicznego warstw kompozytowych a-C:N:H+TiO<sub>2</sub> oraz a-C:N:H+TiO<sub>2</sub>+TiN (rozdział 5.2.1) oraz oceniła ilości jonów Ni uwalnianych z powierzchni stopu (rozdział 5.2.2).

Trzecią część badań własnych w rozprawie stanowią badania warstwy kompozytowej a-C:N:H+TiO<sub>2</sub> wytwarzanej w procesie hybrydowym (rozdział 5.3), w szczególności: topografii powierzchni warstw (rozdział 5.3.1), odporności korozyjnej (rozdział 5.3.2), zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej warstw (rozdział 5.3.3), modyfikacji powierzchni warstwy w plazmie tlenowej (rozdział 5.3.4) oraz zestaw badań biologicznych (rozdział 5.3.5).

**Chcę tu podkreślić, że nie tylko spektrum badań jest ogromne ale, że są to znakomicie zrealizowane badania, z głęboką znajomością możliwości metod badawczych i specyfiki materiału.** Analiza tych wyników badań dokonana przez Autorkę jest konsekwentna, jasna, chociaż miejscami aż „ascetyczna” w doborze ilustracji graficznych omawianych zagadnień ale jednocześnie pełna świadomej oceny właściwości materiału w świetle stosowanych technik badawczych. Jest to rzadko spotykane w rozprawach doktorskich, a w tej pracy budzi szczerzy podziw.

W „Dyskusji wyników” (rozdział 6), przedstawionej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Justyna Witkowska dokonuje analizy wszystkich otrzymanych wyników od charakterystyki mikrostruktury otrzymanych warstw na stopie NiTi, poprzez wyniki badań morfologii powierzchni, ich składu chemicznego, i ocenę zachowania w środowisku korozyjnym oraz w zakresie podjętych badań biologicznych, określających przydatność wytworzonego materiału do zastosowań na implanty długotrwałe, dowodząc w całej pełni słuszności postawionej tezy. Autorka przedstawiła modelowe ujęcie wyników swoich badań własnych w zakresie zmian mikrostruktury i oceny właściwości jako biomateriału. W tej części pracy Autorka w pełni wykazała umiejętność

syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Widać tu wyraźne starania Autorki o uogólnienia i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników. Jest to bardzo pogłębiona i komunikatywna forma przekazu analizy otrzymanych wyników.

Analiza oraz wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań są przedstawione w sposób jasny i wskazują jednoznacznie, że postawiona przez Panią mgr inż. Justynę Witkowską teza została w pełni udowodniona.

### 3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Opracowanie innowacyjnej metody wytworzenia warstwy na stopie NiTi z przeznaczeniem na implanty kardiologiczne.
2. Perfekcyjne wykorzystanie szerokiego spektrum metod badawczych w zakresie badań struktury, topografii powierzchni, składu chemicznego, z uwzględnieniem ich możliwości i ograniczeń, w opisie zmian właściwości warstw po procesach utleniania i w warunkach oddziaływania korozyjnego.

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

1. Po doświadczeniach zdobytych podczas realizacji tej pracy, jakie inne alternatywne metody wytworzenia warstw na stopie NiTi mogą być brane pod uwagę w aspekcie zastosowań dla implantów kardiologicznych?
2. Przedstawiony zestaw badań mikrostruktury, składu chemicznego oraz właściwości biologicznych i oraz odporności na korozję został w pracy doktorskiej właściwie dobrany i znakomicie wykorzystany do oceny właściwości wytworzonych warstw. Ale czy można by go rozszerzyć o jeszcze inne badania - jakie i dlaczego?

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że pod względem edytorskim praca jest wykonana poprawnie, napisana jest prostym i jasnym językiem. Zauważone nieścisłości nie są warte szczegółowego opisu w recenzji.



#### 4. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pani mgr inż. Justyna Witkowska zrealizowała zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy doktorskiej. Zawarte w rozprawie wnioski są udokumentowane. Postawioną na początku części badań własnych tezę rozprawy w pełni udowodniono w oparciu o przeprowadzone studium literaturowe oraz wykonane i prawidłowo zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników badań wskazuje, że Autorka rozprawy opanowała w stopniu zaawansowanym warsztat badawczy niezbędny do realizacji pracy i wykazała niezbędną wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej, planowania badań i opracowania wyników. Sformułowała szereg wniosków o znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym. Biorąc pod uwagę poznawcze i aplikacyjne znaczenie pracy, sposób realizacji programu badawczego, formę opracowania i przedstawienia wyników wykonanych badań, jak również zaprezentowane wnioski, mogę z przekonaniem stwierdzić, że rozprawa spełnia wymagania Ustawy o Stopniach i Tytułach Naukowych stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Justyny Witkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Na podstawie przedstawionej opinii stwierdzam, że przedstawiona praca doktorska Pani mgr inż. Justyny Witkowskiej p.t.: **„Modyfikacja powierzchni stopu z pamięcią kształtu NiTi w niskotemperaturowej plazmie w aspekcie zastosowań na implanty kardiologiczne”** spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, przewidziane odpowiednimi ustawami i jednocześnie wnoszę o jej wyróżnienie.

Katowice, 23.02.2019r.



Prof. dr hab. inż.  
Maria Sozańska