

Prof. dr hab. inż. Tomasz Brylewski  
Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 26.02.2021

POLITECHNIKA POZNAŃSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	10 -03- 2021	DNIA
WPŁYNEŁO		

DF-63/23/2021

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra inż. Mateusza Marczewskiego

pt:

**"Analiza przemian fazowych oraz funkcjonalizacja stopów  
trójskładnikowych Ti-Nb-Zr poprzez tworzenie układów kompozytowych  
oraz modyfikacje powierzchni"**

opracowana na zlecenie Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej  
Politechniki Poznańskiej

(pismo Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej z dnia 26.01.2021r.)

Rozwój nauk medycznych i farmaceutycznych, a także wzrost zamożności społeczeństw w krajach o wysokim poziomie industrializacji spowodował wydłużenie średniej długości życia obywateli. Z drugiej jednak strony, niewłaściwe nawyki żywieniowe, zbyt mała aktywność ruchowa, a także skażenie środowiska przez przemysł, są, zdaniem geriatrów, głównymi przyczynami chorób cywilizacyjnych, które szczególnie dotyczą osoby w podeszłym wieku. W ostatnich latach priorytetem europejskiej polityki zdrowotnej jest promowanie zdrowia wśród starzejącego się społeczeństwa z uwagi na szybko postępujący wzrost populacji ludności w wieku 65 i więcej, który w latach 2005-17 rokrocznie przekraczał poziom ok. 1,5 mln. Wraz z szerzącymi się chorobami cywilizacyjnymi oraz rosnącą liczbą ofiar wypadków komunikacyjnych i sportowych, znacząco zwiększyło się grono osób z różnego typu dolegliwościami w obrębie układu mięśniowo-szkieletowego (ChUMS). Uszkodzenia kości, stawów, mięśni, ścięgien i więzadeł w wyniku działania zewnętrznego czynnika mechanicznego bądź postępującej degradacji związanej ze starzeniem się, powodują utratę ogólnej sprawności oraz pogorszenie jakości życia osób starszych. Zatem oczekiwania

tej grupy pacjentów koncentrują się na przywróceniu pełnej lub nawet częściowej sprawności ruchowej, która w szeregu przypadków warunkuje także powrót do aktywności zawodowej.

Problem schorzeń układu kostno-stawowego można dzisiaj w znacznym stopniu zminimalizować dzięki postępowi z zakresie implantologii. Implanty wykonane są zazwyczaj z biomateriałów syntetycznych lub pochodzenia naturalnego, których właściwości fizyko-biochemiczne pozwalają na ich długotrwałe funkcjonowanie w układzie: implant / tkanka żywa / płyn ustrojowy. Na obecną chwilę, takimi cechami charakteryzują się lite lub kompozytowe materiały polimerowe, węglowe, ceramiczne, a także niektóre metale i ich stopy.

Spośród szerokiej gamy materiałów metalicznych szczególnym zainteresowaniem na "rynku medycznym" cieszą się stopy na bazie tytanu. Stopy te cechują się bardzo dobrą osteointegracją minimalizującą powikłania odczynowe, co bierze się z ich niezwykle wysokiej odporności korozyjnej w środowisku elektrolitów wewnątrztkankowych. Unikalne są również właściwości biomechaniczne stopów tytanu, które w zależności od potrzeb mogą być materiałem jedno- lub dwufazowym z udziałem odmian alotropowych  $\alpha$  lub/i  $\beta$ . Najbardziej znanym materiałem stosowanym w implantologii ortopedycznej, a także dentystycznej, jest dwufazowy stop TiAl6V4 o nazwie handlowej Protasul 64WF, który pierwotnie zaprojektowany został dla potrzeb przemysłu lotniczego. Pomimo że materiał ten cechuje się w miarę dobrą podatnością na odkształcenie plastyczne, to jednak zdecydowaną jego wadą jest zbyt duża twardość oraz sztywność w stosunku do kości. Ponadto, z uwagi na możliwość uszkodzenia powierzchni elementów wykonanych z tego typu stopu wskutek zużycia ściernokorozyjnego, istnieją uzasadnione obawy dotyczące szkodliwego wpływu aluminium i wanadu na organizm człowieka, prowadzące do zaburzeń neurologicznych, takich jak choroba Alzheimera czy Parkinsona.

Jedną z dróg wyjścia z tej sytuacji jest wprowadzenie do medycyny regeneracyjnej nowej generacji stopów tytanu na osnowie fazy  $\beta$ -Ti, charakteryzujących się unikalnymi właściwościami biomechanicznymi. Otrzymanie tych stopów wiąże się z koniecznością kształtowania struktury i mikrostruktury tytanu drogą umacniania fazy  $\beta$  przy użyciu różnych dodatków stopowych obniżających temperaturę przemiany  $\alpha \rightarrow \beta$  w połączeniu z odpowiednim zabiegiem cieplno-mechanicznym. Dowiedziono, że wszczepy wykonane z tego typu stopów są elastyczne i oprócz wyższej odporności na pękanie, w porównaniu z obecnie stosowanymi biomateriałami ceramicznymi, mają jeszcze tę cenną zaletę, a mianowicie ich właściwości wytrzymałościowe są zbliżone do kości. Zastosowanie dodatków stopowych w postaci niobu, molibdenu czy tantalum sprzyja nie tylko znacznej poprawie

biokompatybilności stopów typu  $\beta$ , lecz także prowadzi do spadku modułu Younga. Należy jednak zaznaczyć, że w niektórych przypadkach rozwiązanie to może okazać się niewystarczające dla osiągnięcia ścisłego dopasowania mechanicznego pomiędzy kością a implantem i nie pozwala w pełni zapobiec przedwczesnemu obluzowaniu się wskutek resorpcji nieobciążonej kości (ang. "stress shielding"). W konsekwencji prowadzić to może do konieczności przeprowadzania reimplantacji, co z kolei znacznie podraża koszty zabiegów pooperacyjnych, w tym także wydatków poniesionych na rehabilitację pacjenta.

W celu osiągnięcia dalszej poprawy właściwości biomateriałów na bazie tytanu proponuje się wprowadzenie do stopów typu  $\beta$ -Ti biododatków ceramicznych. Rozwiązaniem alternatywnym jest wytworzenie z w/w stopów materiałów o kontrolowanej strukturze porów, dzięki czemu poprawiają się właściwości mechaniczne implantu z uwagi na obniżony moduł Younga. Z dotychczasowych badań wynika, że obecność w omawianych stopach kanałów (tzw. okien), w postaci połączonych ze sobą porów, korzystnie wpływa na poprawę łącza implant-kość. Wskutek rozwinięcia powierzchni implantu poprawia się długoczasowa zdolność do przenoszenia obciążeń mechanicznych pomiędzy implantem a kością. Do wytwarzania stopów tytanu typu  $\beta$  zazwyczaj stosowane są zaawansowane technologie, bazujące na takich metodach jak: vacuum arc remelting (VAR), vacuum induction melting (VIM), plasma arc melting (PAM) czy też electron beam melting (EBM). Wyżej wymienione metody są czasochłonne, nierzadko trudno dostępne oraz kosztowne w eksploatacji. Ponadto ograniczają one w znacznym stopniu możliwość dalszej poprawy właściwości biomechanicznych omawianych stopów na drodze wytworzenia z nich układów kompozytowych, np. z dodatkiem biomateriałów ceramicznych.

Zatem dalszy postęp technologiczny w zakresie wytwarzania innowacyjnych biomateriałów na bazie stopów tytanu typu  $\beta$  uwarunkowany jest z jednej strony koniecznością unowocześnienia metod wytwarzania, a z drugiej – potrzebą modyfikacji ich składu chemicznego w kierunku poprawy ich właściwości mechanicznych (wytrzymałość, twardość, sprężystość) oraz odporności korozyjnej, przy jednoczesnym zachowaniu ich wysokiej biogodności, bioaktywności i bakteriobójczości.

W wyżej nakreślonym kontekście problemy badawcze, które przedstawiono w dysertacji doktorskiej mgr inż. Mateusza Marczeńskiego, zatytułowanej "*Analiza przemian fazowych oraz funkcjonalizacja stopów trójskładnikowych Ti-Nb-Zr poprzez tworzenie układów kompozytowych oraz modyfikacje powierzchni*", ujęte zostały w sposób kompleksowy.

Realizacja wyznaczonych celów była możliwa dzięki wykorzystaniu przez Doktoranta, znanej z licznych zalet, metody mechanicznej syntezy połączonej z odpowiednią obróbką cieplną, która pozwoliła na modyfikację struktury i mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych litych stopów Ti-Zr-Nb typu  $\beta$  w szerokim zakresie stężeń niobu i cyrkonu. Z kolei dalszą poprawę osteointegracji tych materiałów Autor uzyskał poprzez wytworzenie omawianą metodą ultradrobnoziarnistych biokompozytów na bazie w/w stopów z dodatkiem bioszkła 45S5. Rozwiązanie takie pozwoliłoby na wytworzenie się pomiędzy powierzchnią materiału a tkanką wiązań o charakterze chemicznym. Kolejnym etapem pracy było zastosowanie metody elektrochemicznej do poprawy własności powierzchniowych tychże materiałów. Warto nadmienić, że biomateriały nowej generacji, poza biokompatybilnością powinny również wykazywać działanie bakteriobójcze. Biorąc to pod uwagę Autor rozprawy do części wytworzonych nanomateriałów wprowadził domieszkę srebra, miedzi i/lub cynku, uzyskując w ten sposób nowatorskie wielofunkcyjne biomateriały.

Zdaniem recenzenta, tematyka niniejszej pracy nie tylko że jest wciąż aktualna lecz niezmiernie ważna z uwagi na jej potencjał aplikacyjny. Na podkreślenie zasługuje także strona metodologiczna pracy, albowiem w trakcie jej realizacji dołożono wszelkich starań, aby uzyskać najwyższej jakości wyniki eksperymentalne, mając między innymi na uwadze wysoką dokładność i powtarzalność pomiarów. Praca ta jest owocem kilkuletniej współpracy jej Autora z promotorem prof. dr hab. Mieczysławem Jurczykiem, zatrudnionym w Zakładzie Nanomateriałów Funkcjonalnych, Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Poznańskiej, który przez wiele lat sprawował odpowiedzialną funkcję kierownika zespołu badawczego. Dr hab. inż. Andrzej Miklaszewski, prof. PP pełnił natomiast w tym przewodzie doktorskim rolę promotora pomocniczego. Należy podkreślić, że Doktorant realizował swoje badania w jednym z najlepszych zespołów badawczych w zakresie preparatyki nanoproszków i charakteryzowania właściwości funkcjonalnych materiałów kompozytowych, który cieszy się uznaniem w środowisku naukowym w kraju i na świecie.

Autor przedstawił ambitną hipotezę, która wpisuje się zarazem w główny cel pracy, a mianowicie przyjął założenie, iż poprzez zamierzoną modyfikację struktury i mikrostruktury stopów tytanu typu  $\beta$ , uzyskaną poprzez wprowadzanie dodatków stopowych w postaci niobu i cyrkonu na etapie mechanicznej syntezy i obróbki termicznej, możliwe jest polepszenie, w porównaniu do komercyjnego biomateriału typu Titanium Grade 2, właściwości biomechanicznych biokompozytów z udziałem dodatków bioaktywnych i/lub bakteriobójczych w postaci bioszkła 45S5, hydroksyapatytu oraz srebra, miedzi lub cynku wprowadzanych na powierzchni lub w objętości stopów Ti-Zr-Nb.

Aby udowodnić postawioną tezę pracy Mateusz Marczewski w sposób racjonalny sformułował plan badawczy, którego realizacja wymagała od Niego wiedzy z różnych dyscyplin naukowych, począwszy od nauki o procesach metalurgicznych, poprzez fizykochemię powierzchni materiałów, a na biochemii skończywszy. Ponadto Autor musiał posiadać duże doświadczenie w zakresie charakteryzowania właściwości w/w materiałów przy użyciu szerokiej gamy technik badawczych, takich jak: skaningowa mikroskopia elektronowa w połączeniu ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDS), dyfraktometria rentgenowska (XRD). Ponadto musiał wykazać umiejętnością badania wybranych parametrów mechanicznych, powierzchniowych i odporności korozyjnej, jak również pomiarami nanoindentacji, mikrotwardości, zwilżalności, chropowatości, a także pomiarami energii swobodnej z użyciem metody OWRK oraz pomiarami potencjodynamicznymi. Uzupełnieniem tak bogatego wachlarza technik badawczych były także pomiary aktywności antibakteryjnej oraz testy biologiczne MTS z wykorzystaniem osteoblastów oraz fibroblastów. W mojej ocenie przyjęte przez Doktoranta kluczowe założenia pracy doktorskiej były w pełni uzasadnione, zaś podstawowy cel i teza zostały sformułowane poprawnie.

W ramach tematu pracy doktorskiej pt.: *"Analiza przemian fazowych oraz funkcjonalizacja stopów trójskładnikowych Ti-Nb-Zr poprzez tworzenie układów kompozytowych oraz modyfikacje powierzchni"* Autor załączył cztery artykuły naukowe prezentujące oryginalne wyniki badań, które zostały opublikowane w wiodących i wysoce specjalistycznych czasopismach naukowych o wysokich wskaźnikach bibliometrycznych, takich jak: *Journal of Alloys and Compounds* (IF=4,175; 100 pkt MNiSW), *Materials (Basel)* (IF 3.075; 140 pkt MNiSW), *Materials (Basel)* (IF 3.075; 140 pkt MNiSW) oraz *Metals (Basel)* (IF 2.117; 70 pkt MNiSW). Na podkreślenie zasługuje fakt, że pod względem tematycznym prace te stanowią zwartą całość i w pełni korespondują z zaproponowanym tytułem rozprawy doktorskiej.

Autor dołączył również opracowanie stanowiące rodzaj przewodnika po pracy, którego założeniem było wprowadzenie czytelnika w tematykę Jego zainteresowań badawczych. W znacznym stopniu ułatwiło to zapoznanie się z celami pracy i zakresem zaplanowanych badań oraz uzyskanymi przez Niego najważniejszymi wynikami eksperymentalnymi. Pozostałe części rozprawy doktorskiej zawierają: 1-stronicowe streszczenia zredagowane zarówno w języku polskim jak i angielskim, listę oryginalnych prac badawczych oraz załącznik w postaci podpisanych oświadczeń współautorów o ich wkładzie w powstanie poszczególnych prac.

Na 30-stu stronach opracowania napisanego w języku polskim Doktorant w sposób przejrzysty przedstawił istotę zagadnienia w zakresie projektowania i wytwarzania stopów na bazie tytanu typu  $\beta$  oraz biokompozytów i układów warstwowych typu stop/powłoka hydroksyapatytu, które dzięki wysokiej odporności korozyjnej, niskiemu modułowi Younga, a także wysokiej biogodności i aktywności antybakteryjnej, mogą znaleźć zastosowanie w implantologii do regeneracji tkanki twardej. W tym przewodniku został przedstawiony także cel pracy oraz kryteria, jakimi kierował się Autor przy wyborze składu materiałów i planowaniu zakresu badań. W podrozdziałach od 3.1 do 3.4 zostały w sposób skrótowy streszczone najważniejsze wyniki badań zamieszczone w publikacjach, wchodzących w skład pracy doktorskiej. Dotyczą one m. in. badań wpływu składu chemicznego, topografii powierzchni i porowatości próbek wytworzonych ze stopów Ti-Nb-Zr metodą mechanicznej syntezy i metalurgii proszków, na właściwości mechaniczne, biologiczne i odporność korozyjną oraz aktywność bakteriobójczą biokompozytów w postaci litej i warstwowej. Uzupełnieniem tego rozdziału jest dołączona lista prac wchodzących w skład jednotematycznego cyklu publikacji. Najważniejsze wnioski z tych prac zostały przedstawione w części "Podsumowanie". Ponadto, na końcu wstępu, co jest dość nietypowe dla tego typu opracowań, przytoczonych zostało 38 aktualnych i przy tym skrupulatnie wyselekcjonowanych pozycji literaturowych.

Uważam, że praca napisana została poprawnie pod względem językowym, a jej strona edytorska i graficzna nie budzą zastrzeżeń, gdyż znalezione w niej błędy redakcyjne były nieliczne. Zdaniem recenzenta pewien niedosyt budzić może, zwłaszcza wobec ogromu zamieszczonych w pracy doniesień literaturowych, brak szerszej dyskusji uzyskanych wyników badań w ujęciu całościowym, jak również brak próby ich uporządkowania w zestawieniu tabelarycznym oraz porównaniu z dotychczasowymi osiągnięciami w zakresie technologii wytwarzania biokompozytów na bazie stopów tytanu typu  $\beta$ .

Poniżej zostaną pokrótce omówione najważniejsze wyniki naukowe zawarte w następujących publikacjach wieloautorskich:

- [1] M. Marczewski, A. Miklaszewski, M. Jurczyk, *Structure evolution analysis in ultrafine-grained Zr and Nb-based beta titanium alloys*, Journal of Alloys and Compounds 765 (2018) 459-469.
- [2] M. Marczewski, A. Miklaszewski, X. Maeder, M. Jurczyk, *Crystal Structure Evolution, Microstructure Formation, and Properties of Mechanically Alloyed Ultrafine-Grained Ti-Zr-Nb Alloys at  $36 \leq Ti \leq 70$  (at. %)*, Materials (Basel). 13 (2020) 587.

- [3] M. Marczewski, M.U. Jurczyk, K. Kowalski, A. Miklaszewski, P.K. Wirstlein, M. Jurczyk, *Composite and surface functionalization of ultrafine-grained Ti23Zr25Nb alloy for medical applications*, Materials (Basel). 13 (2020) 5252.
- [4] M. Marczewski, M. Jurczyk, P. Pecyna, M. Ratajczak, M. Gajecka, M.U. Jurczyk, *The Effect of 45S5 Bioglass and Ag, Cu, or Zn Addition on the Crystal Structure, Properties, and Antibacterial Effect of Bulk Ti23Zr25Nb Biocomposites*, Metals (Basel). 10 (2020) 1115.

Pierwszym etapem pracy Doktoranta, których wyniki szczegółowo omówiono w dwóch pracach [1] i [2], było sprawdzenie przydatności metody mechanicznego stopowania w syntezie proszków w trójskładnikowym układzie T-Nb-Zr, poddanym modyfikacji dodatkami stopowymi niobu i tytanu w szerokim zakresie ich stężeń, odpowiednio 16-34% at. i 14-30% at. Należy zwrócić uwagę, że przy przygotowywaniu materiału badawczego Doktorant dołożył wszelkich starań, aby dotrzymać najwyższych standardów w tym zakresie. Stosowane w pracy materiały wyjściowe były wysokiej czystości, a przeprowadzone czynności związane z preparatyką próbek w komorze rękawicowej ograniczyły do minimum możliwość niekontrolowanego wpływu zanieczyszczeń na właściwości fizykochemiczne badanych materiałów. Dzięki skutecznej optymalizacji procesu mielenia w wysokoenergetycznym młynku, polegającej na właściwym doborze parametru BPR (*ang.* Ball to Powder Ratio), Autor uzyskał jednofazowe bądź dwufazowe stopy w zależności od czasu mielenia i zawartości dodatków stopowych, które składały się ze sferoidalnych krystalitów o rozmiarach w zakresie od 14 do 28 nm. Ilościowa analiza fazowa przeprowadzona metodą Rietvelda wykazała, że już po upływie 15 min. mielenia miała miejsce inicjacja procesu syntezy wyjściowych składników z udziałem przemiany fazowej  $\alpha \rightarrow \beta$ . Wydłużenie czasu mielenia do 10 godz. pozwoliło Doktorantowi na uzyskanie stabilnej struktury nanokrystalicznych proszków zawierających głównie fazę  $\beta$ , co niewątpliwie stanowiło obiecującą prognozę przed dalszym etapem ich konsolidacji w procesie obróbki termicznej. Realizując przemyślane i dobrze zaplanowane procedury, poprzedzone gruntowną analizą czynników wpływających na przebieg procesu spiekania, uzyskano dla stopów o składach Ti30Zr17Nb, Ti23Zr25Nb, Ti30Zr26Nb, Ti22Zr34Nb i Ti30Zr34Nb w pełni jednofazowe spieki o zdefiniowanej mikrostrukturze i porowatości rzędu 20-28%. O skali tego osiągnięcia może świadczyć fakt uzyskania tych stopów już temperaturze 600°C, tj. zdecydowanie poniżej w/w przemiany fazowej, która w przypadku niemodyfikowanego tytanu wynosi 882°C. Szczegółowa analiza przemian fazowych zachodzących we wszystkich stopach, które poddane zostały spiekaniu swobodnemu przez 30 min. w argonie w szerokim zakresie

temperatur 600-1000°C, umożliwiła Panu Mateuszowi Marczewskiemu racjonalnie ocenić wpływ dodatków stopowych na stabilizację alotropowych odmian tytanu w stopach Ti-Nb-Zr. W oparciu o uzyskanie wyniki badań Autor sformułował wnioski, że wraz ze wzrostem koncentracji zastosowanych dodatków stopowych rośnie udział masowy fazy  $\beta$ , przy czym w przypadku niobu efekt ten okazał się silniejszy. Kolejnym interesującym spostrzeżeniem, wynikającym z tej analizy, był fakt stwierdzenia zauważalnego wzrostu zawartości w/w fazy wraz z podwyższeniem temperatury spiekania stopów. Wyjątek stanowiła próbka zawierająca najmniejszą ilość niobu. Ponadto, zdaniem Autora, w badanych stopach rola cyrkonu ograniczała się jedynie do zwiększenia parametru sieciowego odmiany alotropowej  $\beta$ . Szczególny nacisk w pracy doktorskiej położono także na powiązanie rodzaju technologii spiekania badanych stopów z ich strukturą i mikrostrukturą, ich wpływu na finalne parametry fizykochemiczne, takie jak: moduł Younga, twardość, zwilżalność, odporność korozyjna. W tym względzie do analizy porównawczej Doktorant wykorzystał także otrzymane przez Siebie spieki o porowatości ok. 2%, które wytworzył przy użyciu metody indukcyjnego prasowania na gorąco w 600°C przez 10 min. W przypadku nanokrystalicznych stopów o składach Ti<sub>14</sub>Zr<sub>16</sub>Nb oraz Ti<sub>23</sub>Zr<sub>25</sub>Nb wytworzonych drogą prasowania na zimno i spiekanych swobodnie w 600°C stwierdzono ponad 30% spadek modułu Younga względem stopów o analogicznym składzie chemicznym poddanych konsolidacji metodą indukcyjnego prasowania na gorąco w tej samej temperaturze. Autor racjonalnie uzasadnił, że omawiane zmiany istotnie zależą od porowatości materiału. Na podstawie pomiarów kąta zwilżalności wybranych materiałów określona została ich hydrofilowość, co może mieć znaczenie przy ocenie zdolności narastania komórek kostnych na ich powierzchni. Testy elektrochemiczne tych próbek przeprowadzone w roztworze Ringera wykazały jednak spadek ich odporności korozyjnej w porównaniu do referencyjnego materiału Ti Grade 2, co stanowiło jasną przesłankę do prowadzenia dalszych badań w zakresie modyfikacji składu chemicznego i fazowego nanokrystalicznych stopów Ti-Nb-Zr.

Szczególnie duże nadzieje na poprawę właściwości biomechanicznych oraz odporności korozyjnej biomateriałów na bazie stopu Ti-Nb-Zr Doktorant wiązał z wprowadzeniem dodatków w postaci bioszklą 45S5 (BG), które odznaczają się dużą reaktywnością w kontakcie z tkanką kostną prowadzącą do utworzenia na powierzchni implantu apatyty o zdefektowanej strukturze hydroksyapatytu węglanowego o cechach zbliżonych do naturalnego apatyty kostnego. Ponadto w celu poprawy właściwości bakteriobójczych



biokompozytów w układzie stop/ceramika wprowadzono do tych materiałów także dodatek w postaci srebra, miedzi lub cynku.

Na podstawie szeregu pracochłonnych pomiarów właściwości fizykochemicznych tych materiałów, które zostały szczegółowo opisane w pracy [3], Autor określił wpływ koncentracji w/w dodatków na strukturę i mikrostrukturę stopu Ti23Zr25Nb w aspekcie właściwości mechanicznych i elektrochemicznych wytworzonych z nich litych materiałów kompozytowych. Ciekawym spostrzeżeniem Doktoranta, wpływającym z badań rentgenowskich serii proszków Ti23Zr25Nb-3BG, Ti23Zr25Nb-6BGi Ti23Zr25Nb-6BG poddanych mechanicznej syntezie przez okres 16 godz., było zachowanie jednofazowej struktury tytanu typu  $\beta$  przy najniższej zawartości bioszklą 45S5 (3% wag.), co wskazuje na możliwość całkowitego rozpuszczenia się jego składników w osnowie stopu. Dalszy wzrost tego dodatku, aż do zawartości 9 % wag., skutkował systematycznym spadkiem udziału masowego omawianej fazy w kompozycie Ti23Zr25Nb-BG, lecz z drugiej strony sprzyjał podwyższeniu stopnia jego rozdrobnienia aż do poziomu ok. 3 nm. Analogiczny efekt związany ze wzrostem drobnoziarnistości kompozytu stwierdzono w przypadku wprowadzenia do biokompozytu srebra w ilości 1% wag. Wyniki tych badań wykazały ponad wszelką wątpliwość, że modyfikacja składu chemicznego i fazowego badanych stopów na bazie tytanu w kierunku otrzymania kompozytów skutkowała poprawą ich właściwości mechanicznych i korozyjnych, pomimo spadku udziału fazy  $\beta$  po procesie spiekania w 800°C przez 30 min. Dla przykładu wprowadzenie fazy ceramicznej w ilości 9% wag. do stopu Ti23Zr25Nb przyczyniło się do prawie dwukrotnego spadku modułu Younga w stosunku do szkieletowego kompozytu o porowatości ok. 70%, co, jak słusznie zauważa Doktorant, ma związek z umocnieniem materiału w efekcie uzyskania struktury wielofazowej. Odporność korozyjna omawianego kompozytu w roztworze Ringera była porównywalna z technicznie czystym tytanem Grade 2. Dopiero wprowadzenie srebra do kompozytu Ti23Zr25Nb-9BG zaowocowało obniżeniem prądu korozyjnego w stosunku do niemodyfikowanego kompozytu. Autor wyjaśnia ten fakt podwyższeniem stabilności warstwy pasywnej na powierzchni badanego kompozytu w następstwie wprowadzenia dodatku metalu szlachetnego. Otrzymany w wyżej opisany sposób funkcjonalny materiał kompozytowy stanowi znaczące osiągnięcie inżynierskie Doktoranta z uwagi na ich potencjalne zastosowanie w implantologii ortopedycznej.

Pomimo znaczących postępów w zakresie poprawy właściwości mechanicznych i korozyjnych ultradrobnoziarnistych biokompozytów w układzie Ti23Zr25Nb / bioszklą 45S5 Doktorant nie zrezygnował z podjęcia dalszych prób zahamowania procesu degradacji tych

materiałów w środowisku tkankowym, które polegały na powierzchniowej modyfikacji stopu Ti23Zr25Nb. W tym celu została zaproponowana dwuetapowa procedura, obejmująca w pierwszym stadium zabieg trawienia elektrochemicznego w mieszaninie wodnego roztworu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i HF, zaś w drugim – osadzanie elektroforetyczne w kąpeli zawierającej Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub>. Procedura otrzymywania warstw na wskazanym podłożu stopowym oraz kompleksowa charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych została w sposób wyczerpujący przedstawiona w pracy [3]. Dzięki w/w dwuetapowej procedurze uzyskano zwartą i dobrze przylegającą do podłoża metalicznego jednorodną warstwę ceramiczną, złożoną z mieszaniny wodorotlenku wapnia i hydroksyapatytu, co potwierdzają udokumentowane w cytowanej pracy dane rentgenograficzne i obserwacje mikroskopowe w połączeniu z analizą składu chemicznego w wybranych obszarach na powierzchni próbki. Zastosowana przez Doktoranta modyfikacja powierzchniowa wyselekcjonowanego stopu Ti23Zr25Nb prowadzi do widocznej poprawy odporności korozyjnej układu warstwowego, jednakże w mniejszym stopniu niż miało to miejsce w przypadku litych biokompozytów Ti23Zr25Nb-9BG i Ti23Zr25Nb-9BG-Ag. Należy jednakże podkreślić, że tak opracowany materiał warstwowy wyróżniał się lepszymi właściwościami hydrofilowymi w stosunku do biokompozytów, co stawia go w rzędzie potencjalnych materiałów do zastosowania w innowacyjnych aplikacjach medycznych.

Weryfikację przydatności opracowanych biomateriałów w postaci stopu Ti23Zr25Nb i kompozytów Ti23Zr25Nb-9BGz bez i z dodatkami Ag, Cu lub Zn w inżynierii tkankowej przeprowadzono na podstawie testów, które obejmowały ocenę aktywności bakteriobójczej oraz biokompatybilności *in vitro* metodą MTS. We współpracy z Wydziałem Nauk o Zdrowiu Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu Doktorant potwierdził, że biokompozyty Ti23Zr25Nb-9BGz modyfikowane w/w metalami wykazują wyższe działanie przeciwbakteryjne względem bakterii *S. mutans* ATCC 2517 odpowiedzialnych za rozwój próchnicy zębów względem nie tylko technicznie czystego tytanu Grade 2, lecz także niemodyfikowanego kompozytu i stopu. Jak słusznie zauważył ma to związek z ograniczeniem tworzenia się biofilmu na w/w materiałach. Okazało się również, że proliferacja dwóch linii komórek macierzystych w postaci normalnych ludzkich osteoblastów (NHost, CC-2538) oraz ludzkich fibroblastów więzadeł ozębnej (HPdLF, CC-7049) wyhodowanych na testowanych biomateriałach nie wykazuje żadnego efektu cytologicznego, i co więcej po 120 godz. hodowli osteoblastów była intensywniejsza, w przypadku zaś fibroblastów zbliżona do referencyjnego tytanu Grade 2. Pozytywny wynik testów medycznych potwierdza słuszność przyjętej koncepcji pracy, polegającej na nadaniu stopom

Ti-Nb-Zr nowych właściwości biologicznych drogą wprowadzenia do nich bioszkła 45S5 – nadanie bioaktywności oraz wprowadzenia srebra, miedzi lub cynku – uzyskanie materiału o właściwościach antybakteryjnych.

Pomimo, że przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki badań zostały już merytorycznie ocenione przez odpowiednich specjalistów w trakcie ich publikowania, jako recenzent czuję się zobligowany do poruszenia kilku kwestii polemicznych, do których Autor będzie miał możliwość ustosunkować podczas publicznej obrony:

1. W wyniku zastosowania metody mechanicznego stopowania połączonego z obróbką termiczną Autor wytworzył szereg litych stopów oraz kompozytów z dodatkiem faz bioceramicznych. W trakcie analizy ich mikrostruktury nie została określona porowatość otwarta. Czy ta właściwość może w sposób istotny decydować o przenikaniu i mineralizacji tkanki, przyczyniając się tym samym do trwałego połączenia implantu z kością, szczególnie we wczesnych stadiach procesu osteointegracji?

2. Czy znajdujący się w składzie stopu Ti-Nb-Zr dodatek cyrkonu może wpływać na blokowanie rozrostu ziaren w materiale kompozytowym?

3. Czy ewentualne wydłużenie czasu spiekania stopu Ti-Nb-Zr, zazwyczaj prowadzące do wzrostu rozmiaru ziarna, może być związane ze zmianą szybkości dyfuzji?

4. Czy był badany wpływ stężenia roztworów kwasu fluorowodorowego oraz wodorowęglanu sodu na przebieg elektroforetycznego procesu narastania oraz strukturę warstw ochronnych na badanych materiałach?

5. Czy w trakcie analizy wpływu warunków technologicznych otrzymywania stopów i kompozytów na ich mechaniczne właściwości uwzględniano kształt i wielkość porów w tych materiałach?

6. Dotychczasowe badania nad stopami tytanu wskazują, że obie fazy, tj.  $\alpha$  i  $\beta$  rozpuszczają olbrzymie ilości tlenu (faza  $\beta$  nawet do 30% at.). Rozpuszczony tlen wpływa na własności mechaniczne tytanu, między innymi zwiększa jego twardość i kruchość. Czy zdaniem Autora ten fakt będzie miał wpływ na właściwości biomechaniczne otrzymanych w pracy biokompozytów?

7. Czy przewidziane są badania kliniczne nad opracowanymi w pracy doktorskiej biokompozytami?

Podsumowując moje uwagi stwierdzam, że założony cel pracy doktorskiej został w pełni zrealizowany. Przedstawiona do recenzji dysertacja doktorska wywarła na mnie bardzo dobre wrażenie z dwóch zasadniczych powodów. Po pierwsze jej tematyka jest niezwykle aktualna. Po drugie Doktorant potraktował opracowywane zagadnienie w sposób

kompleksowy, gdyż rozpoczął od syntezy odpowiednich stopów metalicznych, z których następnie otrzymał biokompozyty oraz układy warstwowe nadające się do zastosowania w inżynierii tkanki twardej, a następnie zsyntezowane materiały scharakteryzował przy użyciu adekwatnych metod badawczych.

Do głównych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej Pana Mateusza Marczewskiego należy zaliczyć:

1. Opracowanie metody wytwarzania nowatorskich stopów tytanowych w układzie Ti-Nb-Zr oraz biokompozytów metaliczno-ceramicznych z udziałem w/w stopów i bioszklą typu 45S5.

2. Optymalizacja procesu metalurgii proszków poprzez skrócenie czasu mielenia i obniżenie temperatury spiekania oraz właściwości biochemicznych w/w stopów na osnowie tytanu typu  $\beta$  poprzez modyfikację ich składu chemicznego i fazowego.

3. Kompleksowa charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych biomateriałów.

4. Wykonanie unikalnych badań medycznych we współpracy z Wydziałem Nauk o Zdrowiu Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra inż. Mateusza Marczewskiego jest wartościowym, oryginalnym opracowaniem naukowym zawierającym znaczny element nowości, a wymienione powyżej uwagi polemiczne i pytania w żaden sposób nie umniejszają mojej wysoce pozytywnej opinii o recenzowanej pracy. Obszerny materiał eksperymentalny uzyskany w toku badań poddany został przez Autora wnikliwej analizie, w oparciu o którą sformułowane zostały wnioski końcowe. Poprawnie dobrana została metodyka badawcza, a sposób opracowania wyników wskazuje, że Doktorant sprawnie porusza się w swojej tematyce badawczej. Zatem z pracy doktorskiej wyłania się obraz młodego naukowca posiadającego niemałe doświadczenie badawcze, posługującego się w sposób biegły nowoczesnymi technikami do analizy powierzchni ciał stałych.

Oprócz znaczącego dorobku publikacyjnego, obejmującego 4 artykuły naukowe z listy filadelfijskiej, Doktorant może poszczycić się także aktywnością w zakresie popularyzowania swoich osiągnięć badawczych, na które składa wystąpienie na ogólnopolskiej konferencji naukowej. Ponadto jest aktywnym wykonawcą w grantie NCN (OPUS-13), kierowanym przez Jego promotora. Na szczególną uwagę zasługują odbyte przez Doktoranta trzy długoterminowe staże w liczących się ośrodkach naukowych w Hong Kong Polytechnic University, Berner Fachhochschule (BFH) oraz Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (EMPA).

Reasumując stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra inż. Mateusza Marczewskiego, pt. *"Analiza przemian fazowych oraz funkcjonalizacja stopów trójskładnikowych Ti-Nb-Zr poprzez tworzenie układów kompozytowych oraz modyfikacje powierzchni"* spełnia w całej rozciągłości wymagania sformułowane w artykule 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Jego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

#### **Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie pracy:**

Przedstawiona do oceny dysertacja Pana mgra inż. Mateusza Marczewskiego ma nowatorski charakter, gdyż zajmuje się poszukiwaniem innowacyjnych sposobów odtworzenia naturalnej tkanki i stanowi alternatywne rozwiązanie do stosowanych obecnie konwencjonalnych metod leczenia. Zgromadzony przez Doktoranta bardzo starannie obszerny materiał badawczy zaowocował dużą ilością wyników, które przekraczają zwyczajowo wymagania dla tego typu opracowań. Wszystkie te badania zostały przedstawione w czterech renomowanych publikacjach naukowych o łącznym współczynniku oddziaływania  $IF=12,442$  i liczbie punktów MNiSW równym 450. We wszystkich tych artykułach Doktorant występuje w roli pierwszego autora, zaś oświadczenia współautorów dołączone do tych prac podkreślają, że odgrywał On dominującą rolę przy ich powstaniu. Mając to na uwadze, wnoszę do Rady Dyscypliny o wyróżnienie pracy.

