

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

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Patrycji Sochackiej

pt:

**"Projektowanie właściwości stopów Ti-Mo metodami modyfikacji
mikrostruktury i obróbki powierzchniowej do zastosowań medycznych"**

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

(pismo Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej z dnia 29.09.2021r.)

Motorem postępu technologicznego w zakresie wytwarzania szeregu konstrukcyjnych materiałów funkcjonalnych są lotnictwo wojskowe i kosmonautyka. Rozwój tych dziedzin gospodarki nie jest bowiem limitowany kosztami wynikającymi z prowadzenia badań nad nowymi materiałami, a następnie ich wytwarzaniem, jak ma to miejsce w przypadku energetyki czy motoryzacji. Zauważyć jednak należy, że z upływem czasu nowej generacji materiały konstrukcyjne opracowane na potrzeby wojska trafiają do produkcji cywilnej. Dobrym tego przykładem są stopy tytanu, które w latach sześćdziesiątych XX wieku zostały użyte w USA do budowy samolotu szpiegowskiego SR-71 "Black-bird". Aktualnie stopy na osnowie tytanu szeroko stosuje się w lotnictwie cywilnym do wytwarzania elementów silników turboodrzutowych i kadłubów samolotowych. Innym równie ważnym obszarem zastosowań stopów tytanu jest medycyna. Jednym z przykładów może być dwufazowy stop TiAl6V4, złożony z odmian alotropowych tytanu α i β . Materiał ten wykazuje wysoką biokompatybilność przez co znalazł on szerokie zastosowanie w inżynierii biomedycznej.

O powszechnym zastosowaniu stopu TiAl6V4 w implantologii ortopedycznej i stomatologicznej zdecydowały jego szczególne właściwości. Obok wcześniej wspomnianej biokompatybilności, stop ten posiada także bardzo dobrą odporność korozyjną w płynach ustrojowych i wysoki limit zmęczenia. Cechuje się również bardzo dobrą osteointegracją i

niską alergizacją. Stopy tytanu swoją wysoką odporność na korozję zawdzięczają tworzeniu się na ich powierzchni nierozpuszczalnej warstwy tlenkowej, która powstaje w wyniku reakcji z tlenem obecnym w płynach ustrojowych. Warstwa tlenkowa ma zwartą budowę i silnie przylegając do tkanki zapobiega reakcji z otaczającym ją środowiskiem.

Dzięki szerokim możliwościom w zakresie kształtowania mikrostruktury stopów tytanu możliwe jest wytworzenie z nich implantów porowatych o jeszcze lepiej dopasowanych do tkanki kostnej właściwościach fizyko-mechanicznych. Użycie odpowiednio zaprojektowanych rusztowań o budowie odwzorowującej gąbczastą strukturę kości poprawia długoczasową zdolność do przenoszenia obciążeń mechanicznych pomiędzy stopem tytanowym a kością i przyczynia się do zwiększenia długotrwałego funkcjonowania układu: implant / tkanka żywa / płyn ustrojowy.

Pomimo, że stop TiAl6V4 cechuje się w miarę niską gęstością i dobrą podatnością na odkształcenie plastyczne, to jednak zdecydowaną jego wadą jest wysoki moduł sprężystości, zbyt niska 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 między innymi do zaburzeń neurologicznych.

Jednym z rozwiązań umożliwiających przywrócenie sprawności ruchowej osób cierpiących na różnego typu uszkodzenia kości, stawów, mięśni, ścięgien i więzadeł w wyniku działania zewnętrznego czynnika mechanicznego bądź postępującej degradacji związanej ze starzeniem się, jest wprowadzenie do chirurgii kostnej nowej generacji stopów tytanu na osnowie fazy β -Ti.

Dowodzono, że wszcepki wykonane z tego typu stopów są elastyczne i oprócz wyższej odporności na pękanie, w porównaniu z obecnie stosowanymi biomateriałami ceramicznymi, mają tę cenną zaletę, że ich właściwości wytrzymałościowe są zbliżone do kości. Ponadto zastosowanie odpowiednich dodatków stabilizujących fazę β , między innymi molibdenu, sprzyja nie tylko znacznej poprawie biokompatybilności stopów typu β w układzie Ti-Mo, lecz także prowadzi do spadku modułu Younga, co w oczywisty sposób przekłada się na ścisłe dopasowanie mechaniczne pomiędzy kością a implantem. Zapobiega to przedwczesnemu obluzowaniu się wskutek resorpcji nieobciążonej kości (ang. "*stress shielding*").

Kierunek dalszej poprawy właściwości biomateriałów na osnowie dwuskładnikowego stopu Ti-Mo skupiać się powinien na uzupełnieniu jego składu chemicznego o ceramiczne

i/lub metaliczne biododatki. Stosowane z powodzeniem metody wytwarzania litych stopów tytanu, oparte głównie na technice topienia łukowego, przetapiania laserowego oraz obróbce cieplnej, nie sprawdzają się w przypadku wytwarzania materiałów ziarnistych oraz warstwowych układów kompozytowych z dodatkiem biomateriałów ceramicznych. Zatem dalszy postęp technologiczny w zakresie produkcji innowacyjnych biomateriałów na bazie stopów tytanu typu β uwarunkowany jest koniecznością unowocześnienia metod ich wytwarzania, a z drugiej – potrzebą modyfikacji ich składu chemicznego i funkcjonalizacji powierzchni w kierunku poprawy ich właściwości mechanicznych oraz odporności korozyjnej, przy jednoczesnym zachowaniu ich wysokiej biozgodności, bioaktywności i bakteriobójczości.

W ten aktualny trend badawczy doskonale wpisuje się recenzowana praca doktorska Pani mgr inż. Patrycji Sochackiej, zatytułowana *"Projektowanie właściwości stopów Ti-Mo metodami modyfikacji mikrostruktury i obróbki powierzchniowej do zastosowań medycznych"*.

Doktorantka, chcąc opracować nowy wielofunkcyjny biomateriał do zastosowania w szeroko pojętej chirurgii kostnej, skupiła się na poszukiwaniu związków pomiędzy technologią wytwarzania materiałów stopowych i kompozytowych a ich składem chemicznym, strukturą, mikrostrukturą oraz właściwościami biomechanicznymi, w tym także korozyjnymi w płynach ustrojowych. W tym konkretnym celu Doktorantka zaprojektowała i wytworzyła stopy Ti-Mo o strukturze β oraz pseudo β drogą umacniania tych faz przy użyciu stabilizatora w postaci molibdenu w szerokim zakresie jego stężenia, sięgającego 10-35 at.%. Przebadała Ona także wpływ tego dodatku na obniżenie temperatury przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$. Szczególnie duże nadzieje na dalszą poprawę osteointegracji tych materiałów Autorka wiązała z wprowadzeniem dodatku hydroksyapatytu w ilości 2,5-10 wag.% do w/w stopu uzyskując w ten sposób lite i szkieletowe ultradrobnoziarniste biokompozyty. Do otrzymywania zarówno stopów jak i kompozytów ziarnistych Doktorantka wykorzystwała znaną z licznych zalet metodę mechanicznej syntezy oraz metalurgii proszków. Pomimo znaczących postępów w zakresie poprawy właściwości mechanicznych ultradrobnoziarnistych biokompozytów w układzie Ti-Mo / hydroksyapatyt Autorka nie zrezygnowała z podjęcia dalszych prób zahamowania procesu degradacji tych materiałów w środowisku tkankowym, które polegały na powierzchniowej modyfikacji starannie wyselekcjonowanych składów stopu Ti-Mo przy wykorzystaniu różnych technik osadzania warstw ceramicznych, w tym zwłaszcza metody osadzania elektroforetycznego oraz hydrotermalnej obróbki. Opracowanie biokompatybilnego materiału kompozytowego

wykazującego również działanie bakteriobójcze wiązało się z wprowadzeniem do części wytworzonych przez Nią nanomateriałów także domieszek srebra i tlenków tantalu i/lub ceru w odpowiedniej ilości.

W opinii recenzenta, podjęta w pracy tematyka badawcza, z uwagi na zawarte w niej nowe aspekty poznawcze i praktyczne, została znacznie wzbogacona i poszerzona. Wpisuje się ona tym samym w nurt interdyscyplinarnych badań z zakresu inżynierii materiałowej realizowanej w Zakładzie Nanomateriałów Funkcjonalnych, Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Poznańskiej. Środowisko naukowe Instytutu stanowi uznaną w kraju i na świecie grupę badawczą określaną mianem **Poznańskiej Szkoły Naukowej**, której twórcą jest Profesor Mieczysław Jurczyk.

Hipoteza dysertacji doktorskiej, która wpisuje się zarazem w ambitny cel pracy sprowadzała się do przyjęcia założenia, iż uzyskanie poprawy w porównaniu do komercyjnego biomateriału typu Titanium Grade 2 właściwości biomechanicznych i antybakteryjnych a także biokompatybilności stopu Ti-Mo jest możliwe na drodze wprowadzenia dodatków w postaci hydroksyapatytu czy fluoroapatytu, a także srebra, tlenku tantalu i/lub tlenku ceru w objętości lub na jego powierzchni w wyniku odpowiednio zaprojektowanej i zoptymalizowanej metody wytwarzania badanych materiałów. Aby udowodnić postawioną tezę pracy Autorka musiała wykazać się rozległą wiedzą w zakresie znajomości procesów metalurgicznych a także fizykochemii, biochemii powierzchni i jej funkcjonalizacji oraz charakteryzacji materiałów przy użyciu najnowocześniejszych technik badawczych. W mojej ocenie przyjęte przez mgr inż. Patrycję Sochacką główne założenia pracy były w pełni słuszne, zaś podstawowy cel został sformułowany prawidłowo.

Recenzowana praca doktorska ma postać zbioru publikacji wraz ze zredagowanym po polsku przewodnikiem, liczącym łącznie 36 stron. Tego typu układ pracy doktorskiej stanowi duże ułatwienie dla recenzenta nie specjalizującego się w wybranych zagadnieniach z dziedziny inżynierii biomateriałów, gdyż wyniki badań zostały już merytorycznie ocenione przez odpowiednich specjalistów w trakcie ich publikowania.

W skład rozprawy doktorskiej, której promotorami są prof. dr hab. Mieczysław Jurczyk oraz dr hab. inż. Andrzej Miklaszewski, prof. PP, wchodzi cztery artykuły naukowe opublikowane w latach 2019-2021 w wiodących czasopismach naukowych ujętych w Journal Citation Reports, w tym dwa z nich w Journal of Alloys and Compounds (IF=5,316; 100 pkt MNiSW) i kolejne dwa w Metals (Basel) (IF=2.351; 140 pkt MNiSW) oraz Materials (Basel) (IF=3.623; 140 pkt MNiSW).

Godnym podkreślenia jest fakt, że niniejsza rozprawa spełnia kryterium oparcia o publikacje w recenzowanych czasopismach w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa, które pod względem tematycznym stanowią zwartą całość, współgrającą z tytułem rozprawy doktorskiej.

Pozostałe części rozprawy doktorskiej zawierają: streszczenie w języku polskim, abstrakt w języku angielskim i zasługujące na uwagę **streszczenie graficzne** co jest nowością w tego typu opracowaniach a ponadto listę oryginalnych prac badawczych, będących podstawą rozprawy doktorskiej oraz załącznik w postaci ośmiu wymaganych prawem oświadczeń współautorów publikacji, które zostały podpisane w dniu 23 marca 2021.

W przejrzysto zredagowanym przewodniku Doktorantka w sposób zwięzły wprowadza czytelnika w temat dotyczący potrzeby projektowania i wytwarzania stopów Ti-Mo na bazie tytanu typu β oraz biokompozytów i układów warstwowych typu stop / powłoka ceramiczna, 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 fragmencie pracy doktorskiej został przedstawiony wstęp i cel pracy oraz kryteria jakimi kierowała się Autorka przy wyborze materiałów i planowaniu zakresu badań. W rozdziale 3-cim, podzielonym na 8 podrozdziałów, zostały w sposób obszerny streszczone najważniejsze wyniki badań zamieszczone w publikacjach, wchodzących w skład pracy doktorskiej. Wnioski końcowe zebrane są w krótkim podsumowaniu kończącym część opisową. Ponadto, na końcu wstępu, przytoczonych zostało 42 aktualnych pozycji literaturowych.

Praca napisana została poprawną polszczyzną, a jej strona edytorska i graficzna nie budzi zastrzeżeń, gdyż znalezione w niej błędy stylistyczne i redakcyjne były nieliczne. Pewien niedosyt budzi jednak brak syntetycznego podsumowania oraz dyskusji wyników w ujęciu całościowym. Lekturę tego przewodnika utrudniał także brak próby uporządkowania zaprezentowanych wyników, np. przez ich tabelaryczne zestawienie i porównanie z dotychczasowymi osiągnięciami w zakresie technologii wytwarzania biokompozytów na bazie stopów tytanu typu β .

Poniżej zostały streszczone najważniejsze osiągnięcia naukowe zawarte w następujących publikacjach wieloautorskich:

- [1] **P. Sochacka**, A. Miklaszewski, M. Jurczyk, *Development of β -type Ti-x at. % Mo alloys by mechanical alloying and powder metallurgy: phase evolution and mechanical properties ($10 \leq x \leq 35$)*, **Journal of Alloys and Compounds** 776 (2019) 370-378.

- [2] **P. Sochacka**, A. Miklaszewski, K. Kowalski, M. Jurczyk, *Influence of the Processing Method on the Properties of Ti-23 at.% Mo Alloy*, **Metals** 9 (2019) 931.
- [3] **P. Sochacka**, A. Miklaszewski, M. Jurczyk, P. Pecyna, M. Ratajczak, M. Gajeczka, M.U. Jurczyk, *Effect of hydroxyapatite and Ag, Ta₂O₅ or CeO₂ addition on the properties of ultrafine-grained Ti31Mo alloy*, **Journal of Alloys and Compounds** 823 (2020) 153749.
- [4] **P. Sochacka**, M. U. Jurczyk. K. Kowalski, P.K. Wildstein, M. Jurczyk, *Ultrafine-Grained Ti-31Mo-Type Composites with HA and Ag, Ta₂O₅ or CeO₂ Addition for Implant Applications*, **Materials** 14 (2021) 644.

Na podstawie szczegółowych wyników badań, które zostały opublikowane w dwóch pracach [1,2], Doktorantka dowiodła przydatności metody mechanicznego stopowania w syntezie nanokrystalicznych proszków tytanu na osnowie fazy β -Ti w dwuskładnikowym układzie Ti-Mo, zawierającym molibden w ilości od 10 do 35 % at. Optymalizując zabieg mielenia w wysokoenergetycznym młynku poprzez dobór parametru BPR (ang. *Ball to Powder Ratio*), Autorka uzyskała jednofazowe bądź dwufazowe stopy w zależności od zawartości molibdenu w stopie Ti-Mo, czasu mielenia, temperatury i techniki spiekania oraz sposobu wytwarzania omawianych stopów. W oparciu o ilościową analizę fazową z wykorzystaniem metody Rietvelda potwierdziła Ona inicjację przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$ już w trakcie etapu mielenia wyjściowych składników, zawierających powyżej 10 % at. Mo w czasie od 15 min. do 48 godz., uzyskując w ten sposób proszki o strukturze dwufazowej (Ti- β +TiMo), których wielkość krystalitów mieściła się w zakresie 6÷19 nm. Interesującym spostrzeżeniem, wynikającym z tej analizy był zauważalny wzrost zawartości fazy Ti- β wraz z czasem mielenia. Zatem wydłużenie czasu mielenia do 48 godz. pozwoliło Doktorantce na uzyskanie stabilnej struktury nanokrystalicznych proszków zawierających głównie fazę Ti- β , 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, Autorka uzyskała metodą prasowania na zimno i spiekania swobodnego w zakresie 600-1000°C pięć wielofazowych stopów o składach Ti10Mo, Ti23Mo, Ti-27Mo, Ti-31Mo i Ti-35Mo w których przeważał udział fazy Ti- β , zaś ich porowatość wynosiła od 25 do 28%. O wielkości tego osiągnięcia może świadczyć fakt otrzymania tych stopów już temperaturze 600°C, tj. zdecydowanie poniżej w/w przemiany fazowej, która w przypadku niemodyfikowanego Ti wynosi 882°C. W oparciu o wnikliwą analizę przemian fazowych

zachodzących w badanych stopach, które poddawano swobodnemu spiekaniu Doktorantka wysunęła praktyczny wniosek, że wraz ze wzrostem zarówno stężenia Mo jak i temperatury spiekania zwiększa się udział masowy fazy Ti-β i tym samym dowodząc zdolności molibdenu do stabilizacji fazy Ti-β. W celu uwzględnienia w tych badaniach wpływu metody spiekania i sposobu przygotowania stopów Ti-Mo na ich strukturę i mikrostrukturę, a co za tym idzie właściwości fizykochemicznych, Autorka dodatkowo wytworzyła w procesie indukcyjnego prasowania na gorąco w 800° przez 5 min. praktycznie bezporowate i co ważne jednofazowe (Ti-β) stopy Ti-Mo o zawartości 23-31 % at. Mo. Podobny efekt uzyskała Ona w przypadku trzykrotnego przetapiania mieszaniny proszku tytanu i molibdenu metodą topienia łukowego, zaś po dodatkowym zabiegu wyżarzania stopu zidentyfikowała w nim obecność wydzieleni fazy Ti-α'. Oprócz litych stopów Doktorantka zdołała także uzyskać jednofazowe (Ti-β) o wysokiej porowatości (55%) stopy o składzie Ti₂₃Mo z wykorzystaniem różnych technik konsolidacji nanoproszku. W omawianym fragmencie pracy Autorka zwróciła uwagę na wpływ technologii otrzymywania badanych stopów na ich strukturę i mikrostrukturę, a co za tym idzie finalne właściwości biomechaniczno-biokorozyjne, które można ocenić na podstawie znajomości ich modułu Younga, twardości, zwilżalności i odporności korozyjnej w roztworze Ringera. Kandydatka stwierdziła ponad wszelką wątpliwość, że na sztywność tworzywa metalicznego wpływa zarówno stężenie molibdenu w stopie Ti-Mo jak i porowatość. W przypadku nanokrystalicznego stopu Ti₃₁Mo o porowatości ok. 29%, który został wytworzony drogą prasowania na zimno i spiekania swobodnego, stwierdzono prawie 150% spadek jego modułu Younga względem stopu o analogicznym składzie chemicznym poddanym konsolidacji metodą indukcyjnego prasowania na gorąco. W efekcie obniżenia stężenia molibdenu do poziomu 23 % at. w stopie Ti-Mo, a co za tym idzie spadku jego porowatości w wyniku zastosowania metody prasowania na zimno i spiekania swobodnego Doktorantka odnotowała istotny wzrost modułu E. Jednakże, co jest niezmiernie ważne, wszystkie tego typu stopy charakteryzowały się niższym modułem Younga względem referencyjnego materiału Titanium Grade 2. Na podstawie pomiarów kąta zwilżalności wybranych materiałów określiła Ona także ich hydrofilowość, co może mieć znaczenie przy ocenie zdolności narastania komórek kostnych na ich powierzchni. Na koniec przeprowadzone testy elektrochemiczne na stopach prasowanych na gorąco oraz topionych łukowo po obróbce cieplnej odznaczały się wyższą odpornością korozyjną w porównaniu do dwufazowych próbek otrzymywanych w procesach metalurgii proszków, co niewątpliwie

stanowiło przesłankę do prowadzenia przez Kandydatkę dalszych badań w zakresie modyfikacji składu chemicznego i fazowego nanokrystalicznych stopów Ti-Mo.

Duże nadzieje na poprawę właściwości biomechanicznych oraz odporności korozyjnej biomateriałów na bazie stopu Ti-Mo Doktorantka wiązała z wprowadzeniem do ich składu dodatków w postaci hydroksyapatytu (HAp), które sprawiają, że wytworzone materiały mogą bezpośrednio łączyć się z naturalną kością, bez obecności błony otaczającej implant, co niewątpliwie wydłuża trwałość połączenia implantu z kością. Ponadto w celu poprawy właściwości bakteriobójczych biokompozytów w układzie stop / ceramika wprowadzono także dodatki w postaci srebra, tlenku talu i/lub tlenku ceru. Na podstawie bogatego materiału eksperymentalnego, który został opublikowany w pracy [3], Autorka określiła wpływ koncentracji w/w dodatków na strukturę i mikrostrukturę stopu Ti31Mo w kontekście właściwości mechanicznych i elektrochemicznych wytworzonych z nich litych materiałów kompozytowych. Najbardziej godnym uwagi spostrzeżeniem płynącym z analizy wyników badań rentgenowskich trzech próbek Ti31Mo-2,5HAp, Ti31Mo-5HAp i Ti31Mo-10HAp, różniących się zawartością hydroksyapatytu i poddanych mechanicznej syntezy przez okres 16 godz., było zachowanie jednofazowej struktury Ti- β przez kompozyt zawierający najniższą dawkę HAp (2,5% wag.), co wskazuje na możliwość całkowitego rozpuszczenia się jego składników w osnowie stopu Ti-31Mo. Przeprowadzony przez Kandydatkę zabieg konsolidacji w wyniku spiekania swobodnego w 800°C przez 30 min. w argonie w/w proszków otrzymanych po 39 godz. mechanicznej syntezy doprowadził do uzyskania ultradrobnoziarnistych i homogenicznych pod względem składu chemicznego kompozytów o strukturze wielofazowej. Analiza strukturalna wykazała, że we wszystkich kompozytach występowały fazy typu β . Ich udział objętościowy malał wraz ze wzrostem zawartości hydroksyapatytu z 70,3% do 57,5%.

We wszystkich materiałach kompozytowych dominującymi fazami były związki o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (bcc) Ti_xMo_y różniące się stosunkiem molowym obu składników stopu. 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 Ti- β po procesie spiekania swobodnego. Dla przykładu, Autorka po wprowadzeniu fazy ceramicznej w ilości 5% wag. do stopu Ti31Mo potwierdziła prawie 40% spadek modułu Younga w stosunku do technicznie czystego materiału Titanium Grade 2, co, jak słusznie wywnioskowała, ma związek z umocnieniem materiału w efekcie uzyskania

struktury wielofazowej. Odporność korozyjna omawianego kompozytu w roztworze Ringera była znacznie lepsza niż stopu Ti-31Mo niemodyfikowanego hydroksyapatytem lub też zawierającego ten dodatek w ilości 2,5 i 10% wag.

Mimo pewnych postępów w zakresie poprawy właściwości korozyjnych biokompozytów w układzie Ti31Mo / hydroksyapatyt / Ag,Ta₂O₅,CeO₂ Doktorantka podjęła kolejną próbę zahamowania poziomu degradacji materiałów w środowisku tkankowym, która zakończyła się pełnym sukcesem. Polegała ona na modyfikacji warstwy wierzchniej stopów o składach Ti23Mo i Ti31Mo otrzymywanych różnymi technikami spiekania. W przypadku pierwszego z wymienionych stopów zaproponowała dwuetapową procedurę, obejmującą w pierwszym stadium zabieg trawienia elektrochemicznego z użyciem techniki MAO (ang. *Open Circuit Potential*) w kąpeli zawierającej Ca₃(PO₄)₂ i kwas cytrynowy, który miał na celu rozwinięcie powierzchni, zaś w drugim - osadzanie elektroforetyczne cząstek fluoroapatytu otrzymanych metodą hydrotermalną. Dla celów porównawczych Kandydatka podjęła próbę modyfikacji powierzchni stopu Ti31Mo metodą osadzania elektrolitycznego, która składała się ze wstępnego etapu trawienia w stężonym roztworze NaOH, a następnie osadzenia metodą hydrotermalną powłoki Ca/P komponowanej na bazie trzech starannie wyselekcjonowanych elektrolitów. Zarówno procedura otrzymywania w/w powłok ceramicznych na wskazanych podłożach stopowych jak i wyniki kompleksowej charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych zostały w sposób wyczerpujący przedstawione w pracach [2,4]. Wg tych danych obróbka powierzchniowa stopu Ti23Mo otrzymanego w wyniku spiekania swobodnego w 800°C przez 30 min. proszków po mechanicznej ich syntezy prowadzi do poprawy jej odporności korozyjnej, przy czym odporność ta była gorsza w stosunku do stopów litych otrzymanych po zabiegu prasowania na gorąco czy topienia łukowego. Z kolei zastosowanie metody hydrotermalnej do osadzania warstw Ca/P zarówno na stopie Ti31Mo jak i na materiałach kompozytowych Ti31Mo-2,5HAp, Ti31Mo-5HAp i Ti31Mo-10HAp powoduje spadek szybkości korozji ogólnej, przy czym efekt ten najsilniej występuje w kompozycie zawierającym 5% wag. HAp. Jak słusznie zauważa Doktorantka, ma to niewątpliwie związek z utworzeniem się na powierzchni badanych materiałów zwartej warstwy o własnościach antykorozyjnych, która efektywnie chroni podłoże metaliczne przez bezpośrednim dostępem płynów ustrojowych. Otrzymany w wyżej opisany sposób funkcjonalny warstwowy materiał kompozytowy o właściwościach hydrofilowych, stanowi znaczące osiągnięcie inżynierskie Kandydatki z uwagi na jego potencjalne zastosowanie w innowacyjnych aplikacjach medycznych.

Weryfikację przydatności opracowanych biomateriałów w postaci stopu Ti31Mo oraz kompozytu Ti31Mo-5HAp bez i z dodatkami Ag, Ta₂O₅ i/lub CeO₂ w inżynierii tkankowej przeprowadzono na podstawie testów, które obejmowały ocenę aktywności bakteriobójczej względem szczepu bakterii *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) [3] oraz biogodności *in vitro* wykorzystując w tym celu linię komórkową Normalnych Ludzkich Osteoblastów (NHost, CC-2538) oraz Ludzkich Fibroblastów Węzadła Przyzębia (HPdLF, CC-7049) [4], które poddawano różnym okresom inkubacji na badanych podłożach. We współpracy z Wydziałem Nauk o Zdrowiu Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu Doktorantka potwierdziła, że biokompozyty Ti31Mo-5HAp-Ag i Ti31Mo-5HAp-CeO₂ wykazują silniejsze działanie przeciwbakteryjne względem w/w bakterii odpowiedzialnych za rozwój próchnicy zębów względem nie tylko technicznie czystego materiału Titanium Grade 2, lecz także niemodyfikowanego kompozytu i stopu. Jak słusznie zauważyła ma to związek z ograniczeniem tworzenia się biofilmu na w/w materiałach. Okazało się również, że proliferacja dwóch w/w linii komórek macierzystych 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 nanokrystalicznego materiału Titanium Grade 2. Pozytywny wynik testów medycznych potwierdza słuszność przyjętej koncepcji pracy, polegającej na nadaniu stopom Ti-Mo unikalnych właściwości biologicznych.

Uważna analiza lektury pracy doktorskiej obliguje recenzenta do poruszenia kilku kwestii polemicznych oraz zadania pytań, do których Autorka będzie miała możliwość ustosunkować się podczas publicznej obrony:

1. Czy istniały termodynamiczne ograniczenia przy doborze warunków obróbki termicznej badanego stopu Ti-Mo?

2. W wyniku analizy mikrostruktury szeregu litych stopów oraz kompozytów z dodatkiem faz bioceramicznych przy użyciu mechanicznego stopowania połączonego z obróbką termiczną 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?

3. Dotychczasowe badania nad stopami tytanu wskazują, że faza β jest zdolna rozpuścić duże ilości tlenu nawet do poziomu 30% at. Czy rozpuszczony tlen znajdujący się w płynach ustrojowych będzie wpływał na twardość i kruchość otrzymanych biokompozytów?

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

5. Ze względu na strukturę regularną przestrzennie centrowaną stopy Ti-Mo charakteryzują się dużą podatnością na przeróbkę plastyczną. Czy obecność molibdenu stabilizującego fazę β będzie sprzyjała efektowi umocnienia wydzieleniowego wskutek zastosowanej w pracy obróbki cieplnej?

6. Czy był badany wpływ stężenia wybranych składników kąpieli na przebieg procesu narastania oraz strukturę warstw ochronnych na badanych podłożach?

7. Dogłębna analiza wpływu warunków technologicznych otrzymywania spieków na ich mikrostrukturę, a co za tym idzie właściwości fizykochemiczne, jest możliwa na podstawie znajomości rozkładu wielkości ziaren.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Sochackiej jest wartościowym i oryginalnym opracowaniem naukowym z licznymi elementami nowości. Przyjęta metodyka badawcza, jak i najwyższej jakości wyniki uzyskane w toku systematycznie przeprowadzonych eksperymentów w połączeniu z ich dogłębną analizą, pozwalają na stwierdzenie, że Doktorantka nie tylko biegle porusza się w swojej tematyce badawczej, ale także podejmowała właściwe decyzje ukierunkowane na wytworzenie nowych układów funkcjonalnych do zastosowań w inżynierii biomedycznej. Należy podkreślić, że Autorka zaprezentowała dużą wiedzę materiałoznawczą w dyscyplinie naukowej, w której ubiega się o stopień doktora. Ponadto wykazała się dużym doświadczeniem w zakresie charakteryzowania właściwości biomateriałów 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 musiała 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 antybakteryjnej oraz testy biologiczne MTS z wykorzystaniem osteoblastów oraz fibroblastów. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że założone cele pracy doktorskiej zostały osiągnięte, zaś przedstawione wyżej uwagi o charakterze krytycznym i polemicznym, nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o recenzowanej pracy.

Za najważniejsze osiągnięcia Autorki zaprezentowane w pracy doktorskiej, uważam:

1. Opracowanie metody wytwarzania nowatorskich stopów tytanowych III generacji w układzie Ti-Mo oraz biokompozytów metaliczno-ceramicznych z udziałem w/w stopów i hydroksyapatytu przy wykorzystaniu taniej i łatwo dostępnej metody mechanicznej syntezy w połączeniu z metalurgią proszków.

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

3. Znaczną poprawę biokompatybilności oraz odporności korozyjnej otrzymanych biomateriałów na drodze funkcjonalizacji ich powierzchni.

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

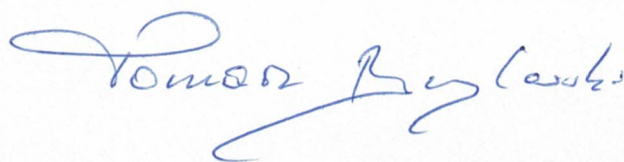
Warty podkreślenia jest duży dorobek publikacyjny Pani Patrycji Sochackiej, obejmujący 5 publikacji z Journal Citation Reports. Publikacje te były łącznie cytowane 32 razy (15 cytowania obce, stan z dnia 28.10.2021, według bazy Scopus). Do tego dorobku naukowego Autorki pracy należy zaliczyć także 1 publikację spoza listy JCR, 5 wystąpień na krajowych oraz międzynarodowych konferencjach, udział w warsztatach naukowych, współautorstwo w jednym zgłoszeniu patentowym, uczestniczenie, jako Młody Naukowiec, w projekcie badawczym NCN Opus 13, a także przyznane nagrody i stypendia.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Patrycji Sochackiej, pt. *"Projektowanie właściwości stopów Ti-Mo metodami modyfikacji mikrostruktury i obróbki powierzchniowej do zastosowań medycznych"*, spełnia warunki ujęte w art. 13 ust. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule i naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669), a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Zatem na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego i do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie pracy:

W mojej ocenie praca doktorska Pani mgr inż. Patrycji Sochackiej prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny, a przedstawione wyniki badań niosą w sobie ogromny 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. Wszystkie te badania zostały przedstawione w czterech renomowanych publikacjach naukowych o łącznym współczynniku oddziaływania $IF=16,606$ i liczbie punktów MNiSW równym 480. Jest to **imponujący wskaźnik bibliometryczny**. We wszystkich tych artykułach Doktorantka występuje w roli pierwszego autora, zaś oświadczenia współautorów dołączone do tych prac podkreślają, że odgrywała Ona dominującą rolę przy ich powstaniu. Mając to na uwadze, wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej **o wyróżnienie pracy**.

A handwritten signature in blue ink, reading "Tomasz Byłowski". The signature is fluid and cursive, with a long horizontal stroke at the end.