

Kraków 23.08.2021

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Mazur-Nowackiej pt.:**  
**„Powłoki ceramiczne z dodatkiem tlenków pierwiastków reaktywnych na**  
**podłożach metalicznych do zastosowań biomedycznych”**

wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna  
Politechniki Wrocławskiej.

Pani mgr inż. Anna Mazur – Nowacka pracę doktorską pt. *„Powłoki ceramiczne z dodatkiem tlenków pierwiastków reaktywnych na podłożach metalicznych do zastosowań biomedycznych”* wykonała w Katedrze Zaawansowanych Technologii Materiałowych Politechniki Wrocławskiej. Promotorem pracy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Bogdan Szczygieł, a promotorem pomocniczym dr inż. Jacek Chęcmanowski.

Intensywny rozwój inżynierii biomedycznej, powoduje ogromny wzrost zapotrzebowania na materiały stosowane jako implanty. Materiały stosowane jako implanty biomedyczne muszą spełniać określone wymagania, przede wszystkim muszą być nietoksyczne, biogodne, odporne na korozję, odporne na zużycie cieerne itp. W zależności od miejsca implantacji i czasu przebywania implantu w ciele ludzkim, należy dobrać odpowiedni materiał np. metaliczny lub polimerowy. Zaprojektowanie, otrzymanie i określenie zachowania się implantów w żywych organizmach jest przedmiotem badań naukowych podejmowanych w wielu ośrodkach naukowych na świecie, także w Polsce. Płynny ustrojowe są środowiskiem bardzo agresywnym, zawierają one bardzo dużo jonów chlorkowych, które powodują korozję wżerową materiałów metalicznych. Korozja implantu prowadzi do uwalniania się dużych ilości jonów metali do organizmu człowieka, które mogą akumulować się w różnych organach prowadząc do stanów zapalnych i

chorobowych. W związku z tym materiał, z którego wykonany jest implant powinien odznaczać się bardzo dobrą odpornością korozyjną. W celu podniesienia odporności korozyjnej metali i stopów, stosowanych jako materiały na implanty, modyfikuje się ich powierzchnię poprzez nakładanie powłok ochronnych. Praca doktorska Pani mgr inż. Anny Mazur-Nowackiej dotyczy zagadnienia aktualnego i bardzo ważnego, zarówno z teoretycznego i praktycznego punktu widzenia, bardzo dobrze wpisującego się najnowsze trendy badań naukowych prowadzonych na implantach medycznych.

### **Zakres i cel pracy**

Spośród materiałów metalowych stosowanych na implanty, doktorantka wybrała do badań stal austenityczną 316L. Stal ta zawiera nikiel, który na skutek korozji implantu dostając się do organizmu człowieka może powodować stany zapalne i alergiczne. Z tego powodu Pani mgr inż. Anna Mazur-Nowacka zabezpieczyła powierzchnię stali tlenkowymi powłokami ceramicznymi takimi jak:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oraz powłokami mieszanymi typu  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiO}_2$  oraz  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Jednym z celów pracy było otrzymanie metodą zol-żel powłok ceramicznych oraz warstwowych powłok mieszanych zawierających tlenek itru III  $\text{Y}_2\text{O}_3$  i tlenek krzemu IV  $\text{SiO}_2$ . Drugim celem pracy było zbadanie zależności między warunkami wytwarzania powłok, a ich odpornością na korozję w roztworach fizjologicznych. Doktorantka opracowała metodę syntezy powyższych powłok, dobrała temperaturę obróbki termicznej, ilość warstw, a także określiła stężenie prekursora względem rozpuszczalnika. Autorka pracy przeprowadziła badania struktury i składu chemicznego powłok ceramicznych niesionych na stal 316L. Badania te zostały wykonane po naniesieniu powłok jak i po ich ekspozycji w sztucznym roztworze ustrojowym (SBF – simulated body fluid). W celu charakterystyki powłok ceramicznych i ich odporności na korozję w płynach ustrojowych (SBF i roztworze Ringera) zastosowano różne techniki badawcze. Za pomocą profilometru, refraktometru i testu na zarysowanie określono chropowatość, grubość i przyczepność powłok do substratu. Morfologia powierzchni, skład chemiczny i struktura produktów korozji były badane odpowiednio za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz spektrometru Ramana. Analizę roztworów ustrojowych po testach korozyjnych badano za pomocą atomowej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-



OES. Podatność na korozję badanych implantów oszacowano na podstawie badań elektrochemicznych wykonanych w SBF i roztworze Ringera. Na podstawie pomiaru oporu polaryzacji i wyznaczeniu wartości prądu korozji, autorka wskazała materiały najbardziej odporne na korozję w symulowanych płynach ustrojowych. Na szczególną uwagę zasługują badania biologiczne (in vitro), na podstawie których oceniono proliferację komórek osteoblastopodobnych MG-63 oraz cytotoksyczność badanych materiałów. Praca doktorska Pani Anny Mazur-Nowackiej jest interdyscyplinarna. Doktorantka przeprowadziła systematyczne badania mikrostrukturalne, elektrochemiczne i biologiczne na stali 316L pokrytej powłokami ceramicznymi. Zastosowanie różnych technik badawczych zwiększa możliwości oceny zachowania materiału w symulowanych roztworach fizjologicznych, a tym samym wyraźnie podnosi wartość merytoryczną tej pracy.

### **Ocena pracy**

Praca doktorska przedstawiona na 169 stronach została napisana językiem zwięzłym, zrozumiałym. W pracy wykorzystano 218 pozycji literaturowych. Strona graficzna pracy jest bardzo dobra. Praca doktorska podzielona jest na dwie części literaturową i eksperymentalną. Część literaturowa liczy 39 stron. Obejmuje ona ogólną charakterystykę biomateriałów metalicznych i ceramicznych. Doktorantka omawia w tej części etapy wytwarzania cienkich warstw metodą zol-żel i podaje charakterystykę właściwości powłok tlenkowych typu  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Podaje również krótką charakterystykę roztworów ustrojowych, a także omawia podstawowe rodzaje korozji zachodzące na powierzchni implantów. Szkoda, że w podrozdziale 6.1 nie omówiono mechanizmu niebezpiecznych typów korozji takich jak korozja szczelinowa i korozja wżerowa, które najczęściej powodują degradację implantów. Na końcu części literaturowej doktorantka krótko omawia metody badania szybkości korozji. *Tu nasuwa się pytanie jakie warunki powinny być spełnione, aby można było stosować równanie Tafela do wyznaczenia gęstości prądu korozji?* Po części literaturowej doktorantka podaje cel i tezę pracy doktorskiej oraz jej zakres.

Druga część pracy - część eksperymentalna - rozpoczyna się od opisu materiału, składu roztworów powłokowych oraz procedury nanoszenia powłok na podłoże ze stali 316L. Następnie podano skład chemiczny roztworów fizjologicznych, w których prowadzono badania korozyjne (SBF, roztwór Ringera). W rozdziale 8 doktorantka omawia techniki badawcze, które stosowała do badania

właściwości stali 316L pokrytej powłokami ceramicznymi. W rozdziale 9, autorka przedstawiła wyniki badań, przeprowadziła dyskusję, a następnie podsumowała wyniki i sformułowała wnioski końcowe.

Na stal 316L zostały naniesione 1, 3 i 5 warstwowe powłoki  $\text{SiO}_2$ , które były wygrzewane w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ . Jako rozpuszczalnika użyto butanolu i izopropanolu. Badania topografii powierzchni stali pokrytej powłokami  $\text{SiO}_2$  zostały wykonane przed i po ekspozycji w roztworze SBF. Odporność korozyjną badanych materiałów doktorantka określiła, na podstawie analizy wyników badań polaryzacyjnych, wyznaczając opór polaryzacji oraz wyznaczając gęstości prądu korozyjnego z potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych. Kształt niektórych krzywych polaryzacyjnych (LSV) wskazuje, że poprawna ekstrapolacja gałęzi katodowej i anodowej jest niemożliwa. *W związku z tym, proszę wyjaśnić jak wartości gęstości prądu korozji były wyznaczone z krzywych polaryzacyjnych? W tej części pracy nasuwa się również pytanie, dlaczego powłoki osadzone z zolu zawierającego izopropanol wykazywały większą chropowatość?* Autorka wykazała, że optymalne właściwości barierowe wykazują 3 warstwowe powłoki  $\text{SiO}_2$ . Powłoki 5-warstwowe wykazywały korzystne właściwości barierowe, ale tylko w przypadku zastosowania butanolu jako rozpuszczalnika w zolu, z którego te powłoki osadzano. Na podstawie tych wyników, doktorantka do przygotowania powłok  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{Y}_2\text{O}_3$  używała butanolu jako rozpuszczalnika.

Na stal 316L nałożono 3 i 5 warstwowe powłoki  $\text{ZrO}_2$ , które następnie były wygrzewane w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  i  $500^\circ\text{C}$ . Roztwory powłokowe zawierały zmienne stężenie prekursora cyrkonu względem stężenia butanolu. Pani mgr inż. Anna Mazur-Nowacka wykazała, że niezależnie od liczby naniesionych warstw  $\text{ZrO}_2$  i stężenia prekursora w zolu, próbki wygrzewane w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  wykazywały bardzo dobre właściwości ochronne. Powłoki te były jednorodne, zwarte, wykazywały dużą odporność na korozję w roztworze SBF i sprzyjały przyrostowi ceramiki apatytowej. Z kolei powłoki  $\text{ZrO}_2$  wygrzewane w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  były popękane i wykazywały słabą adhezję do podłoża. *Tu nasuwa się pytanie jakie zmiany zachodzą w strukturze powłoki  $\text{ZrO}_2$  podczas wygrzewania jej w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  ?*

Korzystając z informacji uzyskanych podczas charakterystyki właściwości ochronnych powłok  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$ , doktorantka osadziła 3 warstwowe powłoki  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , które następnie wygrzewała w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ . Powłoki te były osadzane z roztworów powłokowych (zoli), które różniły się stężeniem prekursora itru do



alkoholu (rozpuszczalnika). Na podstawie przeprowadzonych badań, autorka udowodniła, że stopień rozcieńczenia prekursora itru alkoholem w zolu, istotnie wpływał na topografię i właściwości barierowe powłok. Generalnie, na tych powłokach można wyróżnić ciemniejsze obszary, które zawierają głównie tlenek itru, oraz jaśniejsze obszary zawierające głównie pierwiastki pochodzące od podłoża. Po ekspozycji powłok w roztworze SBF obserwowano preferencyjne osadzanie się ceramiki apatytowej w miejscach nagromadzenia tlenu itru. Autorka wyjaśniła, że tlenek itru może reagować ze związkami fosforu tworząc  $YPO_4$ . *Struktura powłok  $Y_2O_3$  jest heterogeniczna, więc tu powinno się podać jakie reakcje anodowe i katodowe zachodzą na powierzchni badanego materiału?* W rozdziale 9 od strony 93 do 134 jest błędnie podana numeracja podrozdziałów. Na stronie 103 są błędne numery rysunków (rys.9, rys.38).

Kolejnym etapem pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Mazur-Nowackiej było wykonanie i określenie właściwości mieszanych powłok typu  $SiO_2$ - $Y_2O_3$ . Wykonano dwa rodzaje powłok o następującej konfiguracji: 1) stal 316L/ $Y_2O_3$ / $SiO_2$ / $SiO_2$ , 2) stal 316L/ $SiO_2$ / $SiO_2$ / $Y_2O_3$ . Powłoki mieszane były badane w podobny sposób jak poprzednie powłoki tlenkowe. Wyznaczono ich grubość, chropowatość, morfologię, skład chemiczny i określono odporność na korozję. Zbadano produkty korozji przy użyciu technik spektroskopowych (XPS, spektrometr Ramana). Wykazano, że powłoki mieszane wykazują bardzo dobrą odporność na korozję w sztucznym roztworze ustrojowym (SBF) i w roztworze Ringera. Na powierzchni mieszanych warstw bardzo dobrze narastała ceramika hydroksyapatytowa, która dodatkowo zabezpieczała materiał przed korozją. Na szczególną uwagę zasługują badania biologiczne, dzięki którym autorka wykazała, korzystny wpływ tlenu itru na proliferację komórek MG-63. Mieszane powłoki  $SiO_2$ - $Y_2O_3$  charakteryzowały się dobrymi właściwościami barierowymi w środowisku płynów ustrojowych oraz prawidłową cytotoksycznością. Przedstawione w części eksperymentalnej wyniki badań są bardzo interesujące i wartościowe. *Brakuje tu jedynie mechanizmu degradacji powłok (korozji) w badanych roztworach, podania reakcji katodowych, anodowych. Równocześnie nasuwa się pytanie jaki jest mechanizmu narastania ceramiki hydroksyapatytowej na poszczególnych powłokach? Czy można wskazać ewentualne miejsca inicjacji korozji na powierzchni badanych powłok, substratu?*

### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską mgr inż. Anny Mazur-Nowackiej uważam za bardzo wartościową. Materiał eksperymentalny jest bardzo bogaty, a wyniki wartościowe i oryginalne. Doktorantka wykazała, że jest dobrym, wytrwałym eksperymentatorem i potrafi posługiwać się licznymi technikami badawczymi. Dobrze uporządkowała się z połączeniem wszystkich wyników w logiczną całość. Założone cele pracy zostały osiągnięte, a teza pracy została udowodniona. Uwagi i pytania, które zamieściłam w recenzji mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Mazur-Nowackiej.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Mazur-Nowackiej do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Prof. dr hab. Halina Krawiec

