

dr hab. inż. Joanna Mystkowska, prof. PB  
Zakład Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych  
Instytut Inżynierii Biomedycznej  
Politechnika Białostocka  
ul. Wiejska 45c  
15-351 Białystok

---

Białystok, 17.08.2022 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Woźniak pod tytułem  
„Wpływ hybrydowej modyfikacji powierzchni biomateriałów ze stopu tytanu Ti6Al4V  
na jego własności fizykochemiczne oraz biologiczne” wykonanej pod opieką promotora  
dr hab. inż. Marcina Adamiaka, prof. PŚ oraz promotora pomocniczego  
dr inż. Bogusława Ziębowicza i opracowana na zlecenie  
Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej  
(uchwała z dnia 5 lipca 2022 r.)**

Podstawą formalną recenzji jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, Pani Prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej z dnia 6.07.2022 r.

### **1. Problematyka naukowa oraz przedmiot rozprawy**

Dysfunkcje w obrębie układu zębowego oraz układu ruchu człowieka stanowią znaczące wyzwanie cywilizacyjne ze względu na wzrastającą częstotliwość ich występowania. Problem ten dotyczy m.in. pacjentów z brakami w uzębieniu, pacjentów pourazowych, z zaawansowanymi chorobami zwyrodnieniowymi oraz innymi dolegliwościami ze strony układu mięśniowego-szkieletowego. Jednocześnie dynamiczny rozwój rynku implantacyjnego wpływa na zwiększenie zapotrzebowania na nowe biomateriały oraz technologie ich wytwarzania. Materiałom na implanty stawia się szereg wymagań, do których należą odpowiednie właściwości fizykochemiczne, mechaniczne, tribologiczne, korozyjne i biologiczne. Obejmuje to także grupę tzw. długoterminowych materiałów implantacyjnych, wśród których najczęściej stosowany jest tytan i jego stopy z uwagi na najwyższą biotolerancję w grupie materiałów metalowych. Jego aplikacja medyczna może jednak nieść ze sobą szereg powikłań, szczególnie w przypadku nieodpowiedniego dopasowania. U pacjentów może dochodzić do wycierania się powierzchni implantu, przedostawania produktów zużycia do organizmu, adhezji bakterii wokół implantu, utraty osteointegracji, co w rezultacie prowadzi

do alergii, geno- i cytotoksyczności, stanu zapalnego, rozwoju wielu chorób i w konsekwencji do pogorszenia stanu zdrowia pacjenta. Z obserwacji klinicznych wynika, że stosowane obecnie implanty wymagają dalszego udoskonalania z uwagi na spory odsetek niepowodzeń, narastający wraz z czasem leczenia. Prowadzony do tej pory monitoring stosowanych w implantologii biomateriałów wskazuje, że istotną rolę mogą odgrywać między innymi właściwości powierzchni stopów tytanu. Stanowi to motywację do podejmowania działań w zakresie inżynierii materiałowej, w szczególności w kontekście badania właściwości fizykochemicznych biomateriałów. Przedstawiona do oceny rozprawa mgr inż. Anny Woźniak zdecydowanie wpisuje się w ten obszar badań. Autorka podjęła się w pracy ambitnego zadania, zakończonego w efekcie sukcesem, doboru warunków modyfikacji powierzchni stopu tytanu w celu uzyskania korzystniejszych właściwości użytkowych. Podjęta w pracy problematyka jest aktualna i ważna z naukowego, a przede wszystkim z klinicznego punktu widzenia.

## **2. Struktura rozprawy**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 182 strony i zawiera klasyczny układ obejmujący wstęp, przegląd literatury, część badawczą, w której omówiono materiały i metodykę badań oraz przedstawiono wyniki badań i ich dyskusję, podsumowanie i wnioski, streszczenie w języku polskim i angielskim, a także wykazu 352 pozycji bibliograficznych, w zdecydowanej większości anglojęzycznej z ostatnich dziesięciu lat. Na końcu pracy, w załączniku 1 zestawiono parametry procesu SLS/SLM do produkcji elementów z proszku Ti6Al4V ELI.

We wstępie do pracy Autorka przedstawiła w sposób skrótowy podejmowaną w pracy problematykę, której wybór uzasadniła obserwowanymi w praktyce klinicznej trudnościami. Rozdział pierwszy obejmuje przegląd dostępnych danych literaturowych z zakresu tematyki naukowej realizowanej przez Doktorantkę. Na początku omówiła biomateriały metalowe i przedstawiła ich zastosowanie w implantologii, zwracając szczególną uwagę na właściwości materiałów tytanowych. Następnie wprowadziła w zagadnienia addytywnych technologii wytwarzania elementów 3D z wykorzystaniem selektywnego przetapiania laserowego (SLM). Biorąc pod uwagę tematykę pracy, dużą uwagę słusznie poświęciła omówieniu problemów z aplikacją biomateriałów tytanowych, przytaczając przykłady mechanizmów reakcji organizmu na wszczepione implanty. W dalszej części rozdziału scharakteryzowała metody modyfikacji powierzchni stopu Ti6Al4V do zastosowań medycznych. Zwróciła jednocześnie uwagę na to, że dobór techniki modyfikacji powierzchni tytanu powinien być uzależniony od funkcji, jakie ma pełnić implant do wszczepienia do organizmu. Wśród technik modyfikacji Autorka

wskazała piaskowanie, trawienie chemiczne, natryskiwanie termiczne, teksturowanie laserowe oraz nanoszenie powłok z fazy gazowej. Sporo uwagi poświęca metodzie chemicznego osadzania warstw atomowych (ALD), która umożliwiła uzyskanie m.in. antybakteryjnych powłok, w tym wykonanych z tlenku cynku. Dane literaturowe wskazują, że takie warstwy poprawiają odporność korozyjną i właściwości barierowe. Te konkluzje są jednym z zasadniczych punktów wyjścia do podjęcia tematyki poruszanej w rozprawie. Przedstawiona analiza literaturowa świadczy o dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktorantki do zrealizowania założonych prac badawczych i posłużyła Autorce do sformułowania celów oraz zakresu badawczego rozprawy doktorskiej.

Rozdział drugi stanowi część badawczą pracy, w której Autorka na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury definiuje cel: *„Celem pracy było opracowanie technologii hybrydowej modyfikacji powierzchni polegającej na mikrotekstutowaniu laserowym oraz naniesieniu powłoki ALD i zbadanie możliwości zastosowania tego wariantu obróbki powierzchniowej z wykorzystaniem materiału podłoża wytworzonego ze stopu Ti6Al4V technologią druku SLM pod kątem otrzymania biomateriałów o korzystnych cechach fizykochemicznych i biofunkcjonalnych”* oraz tezę pracy: *„Możliwe jest opracowanie hybrydowej modyfikacji powierzchni stopu Ti6Al4V, otrzymanego technologią SLM o własnościach fizykochemicznych i tribologicznych pożądanych ze względu na rozważane zastosowanie w organizmie ludzkim”*. W nawiązaniu do celu pracy nasuwa się pytanie, dlaczego dokonano zapisu *„...naniesieniu powłoki ALD...”* biorąc pod uwagę fakt, że jest to metoda chemicznego osadzania warstw powierzchniowych, a faktycznie naniesioną powłoką była warstwa ZnO tak, jak to wyartykułowano w 3 etapie ramowego programu badań *„Modyfikacja powierzchni. Osadzanie warstwy tlenku cynku metodą osadzania warstw atomowych (ALD).”* Czy Autorka planowała w pracy nanoszenie również innych rodzajów warstw wspomnianą techniką ALD? Pytanie rodzi się także do zapisu w tezie pracy *„Możliwe jest opracowanie hybrydowej modyfikacji...”*. Dlaczego zastosowano słowo *„opracowanie”*, a nie np. *zastosowanie, wykorzystanie*? W kontekście uzyskanych i przedstawionych w rozprawie wyników badań eksperymentalnych wydaje się, że zaproponowane rozwiązanie jest obiecujące i może być z powodzeniem stosowane.

W celu lepszej orientacji w realizowanych pracach, Autorka przedstawiła logiczny i spójny algorytm postępowania. W dalszej części rozprawy, mgr inż. Anna Woźniak omówiła wykorzystane materiały i metodykę badań. Do badań Autorka zastosowała stop tytanu Ti6Al4V, wytworzony metodą selektywnego spiekania laserowego, z uwagi na szereg korzystnych właściwości umożliwiających jego zastosowanie na implanty. W rozdziale trzecim

przedstawiła uzyskane wyniki badań i przeprowadziła dyskusję. Dużą uwagę poświęciła omówieniu parametrów procesu SLM (moc lasera, szybkość skanowania), których dobór wpływa na właściwości uzyskanych próbek, w szczególności na ich porowatość. W podrozdziale obejmującym wyniki badań pomiarów otrzymanych mikrotekstur dla próbek poddanych modyfikacji powierzchni poprzez wytworzenie tekstur powierzchniowych wskazała na optymalne parametry procesu teksturowania. W kolejnych częściach pracy przedstawiła wyniki obserwacji mikroskopowych powierzchni stopu tytanu po modyfikacji oraz zaprezentowała wyniki badań fizykochemicznych, korozyjnych, tribologicznych, mechanicznych i biologicznych. Szczegółowo omówiła oraz zezemplifikowała uzyskane wyniki badań w postaci wykresów, tabel i zdjęć topografii powierzchni. W przeprowadzonej dyskusji wyników podjęła się próby wyjaśnienia uzyskanych rezultatów, odwołując się przy tym do prac innych autorów i próbując wyjaśnić ich zasadność z aplikacyjnego punktu widzenia. Na końcu pracy zamieściła podsumowanie, wnioski i spis wykorzystanej bibliografii.

### **3. Ocena merytorycznej części rozprawy**

Mgr inż. Anna Woźniak podjęła się ambitnego zadania badawczego, mającego na celu modyfikację powierzchni stopu tytanu stosowanego w implantologii. Biomateriały tego typu są najczęściej stosowane w leczeniu pacjentów z uwagi na ich biotolerancję przez organizm. Ich właściwości biofunkcjonalne wymagają jednak dalszych modyfikacji, w tym materiałowych. Chodzi tu m.in. o modyfikację powierzchni biomateriału tytanowego, która zapewni odporność na agresywne środowisko korozyjne organizmu. Jest to istotne z punktu widzenia zapobiegania uwalniania jonów metali, które w konsekwencji wywołują szereg niekorzystnych zmian w organizmie. Kolejnym aspektem jest niekorzystna adhezja drobnoustrojów do powierzchni implantu, sprzyjająca indukowaniu okołowszczepowych stanów zapalnych. Istotnym problemem klinicznym jest także zjawisko ścierania powierzchni implantu, prowadzące w konsekwencji do uszkodzania tkanek bezpośrednio przylegających do biomateriału oraz wywołujące szkodliwe skutki ogólnoustrojowe. Problemy te w głównej mierze wynikają z nieodpowiednich właściwości powierzchniowych implantu, w tym topografii oraz stabilności warstwy ochronnej.

Uwzględniając powyższe wymagania, Doktorantka dobrała optymalną technologicznie metodę wytwarzania stopu tytanu i zastosowała selektywne przetapianie laserowe (SLM). Opracowała przy tym mapę procesu SLM, w której wskazała cztery strefy wytwarzania próbek ze stopu Ti6Al4V oraz zestawiała wyniki badań właściwości próbek (ich gęstość i kształt porów) otrzymanych w każdej ze stref. Następnie dobrała technikę modyfikacji powierzchni stopu

tytanu poprzez zastosowanie mikrotekstutowania laserowego oraz metody chemicznego osadzania warstw atomowych (ALD) w celu naniesienia warstewki tlenku cynku. Dla tak opracowanych materiałów przeprowadziła zasadnicze badania materiałowe. Przedstawiła wyniki analizy mikrostruktury (badania XRD, SEM, TEM) próbek po procesie SLM poddanych obróbce cieplnej.

W kolejnym podrozdziale zaprezentowała wyniki badań właściwości fizykochemicznych próbek po naniesieniu powłoki ZnO metodą ALD i zwróciła uwagę, że proces ten zmienia stan zwilżania powierzchni oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej. Podobne obserwacje zanotowano w przypadku oceny właściwości potencjodynamicznych i elektrochemicznych. Na podstawie uzyskanych wyników badań korozyjnych dla próbek z warstwą tlenku cynku, Doktorantka zaobserwowała ograniczenie degradacji materiału podłoża stopu tytanu. Dodatkowo, wyniki analizy ICP-AES wskazały na ograniczenie uwalniania jonów Ti, Al, V z powierzchni tych próbek. W badaniach odporności na zużycie tribologiczne wykazała, że naniesiona tekstura wpłynęła na obniżenie współczynnika tarcia. Na uznanie zasługują zrealizowane badania mikrobiologiczne, które wykazały, że przeprowadzona hybrydowa modyfikacja powierzchni stopu tytanu wpłynęła na zachowanie biozgodności materiału względem linii prawidłowych ludzkich komórek fibroblastów, a jednocześnie ograniczała wzrost komórek nowotworowych kostniakomięśaka. Cennym uzupełnieniem programu badań były testy opracowanego biomateriału w środowisku symulującym stan zapalny, co odzwierciedla stany patologiczne w organizmie. Jak słusznie skonkludowała, uzyskane właściwości powierzchniowe stopu tytanu powinny korzystnie wpływać na zwiększenie biofunkcjonalności biomateriału.

W pracy pojawiają się niezrozumiałe/nieprecyzyjne sformułowania, przykładowo:

- str. 22, „złych właściwości tribologicznych”;
- str. 38, nie wyjaśniono na jakiej podstawie założono docelową porowatość próbek na poziomie 0,7%;
- str. 39, w tekście rozprawy „Zgodnie z danymi literaturowymi (Załącznik 1) do produkcji detali z proszku Ti6Al4V metodą SLM używano liniowej gęstości energii z zakresu 40-1200 kJ/mm” nie jest zrozumiałe, w jaki sposób otrzymano wskazany wynik;
- str. 43, metoda osadzania tlenku cynku: nie wskazano producenta oraz charakterystyki wykorzystanego prekursora cynku (dietylocynku);
- str. 46, opis metody piknometrycznej – brakuje informacji, ile przeprowadzono cykli płukania komory za pomocą helu oraz ile wykonano powtórzeń w trakcie analizy;

- str. 49, opis mikroskopii konfokalnej – brakuje informacji, na jakiej powierzchni dokonywano pomiarów chropowatości Sa;
- str. 51, opis badań potencjodynamicznych – brakuje informacji, w jakiej temperaturze prowadzono testy;
- str. 51, ciekawym badaniem zaproponowanym i zrealizowanym w pracy są testy w obecności czynników zapalnych. Analiza realizowanego badania nasuwa natomiast pytanie, jakie konkretnie wartości pH zanotowano dla poszczególnych roztworów: Test w warunkach kwaśnych, Test w obecności nadtlenku wodoru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Test w warunkach stanu zapalnego;
- str. 53, opis testu zanurzeniowego – brakuje informacji, w jakiej temperaturze inkubowano próbki;
- str. 54, badania biobójczości, brakuje wyjaśnienia dlaczego do testów mikrobiologicznych dla opracowanych biomateriałów na implanty wybrano szczep *Escherichia coli*;
- str. 55, w tekście rozprawy ”... Promień ceramicznej kulki wynosił 3 mm, z kolei powierzchnia badanej próbki była nieograniczona (powierzchnia płaska)” nie wiadomo, co oznacza zapis *nieograniczona powierzchnia*;
- str. 55, w badaniach tarciovych pojawiają się dwie informacje dotyczące średnicy kulki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tzn. 6 mm i 3 mm. Nie jest jasne, która średnica kulki była zastosowana w badaniach;
- str. 55, w badaniach tarciovych ”... jako płyn smarujący wykorzystano roztwór Ringera”. Szkoda, że nie zastosowano płynu smarującego z dodatkiem związków organicznych (np. mucyna, kwas hialuronowy), co pełniej symuluje warunki smarne (właściwości lepkie) środowiska organizmu;
- str. 88, Rysunek 52, w tekście rozprawy jest odwołanie do Rysunku 52 f, którego nie załączono w pracy;
- str. 100, Rysunek 64, w tytule rysunku jest odwołanie do zdjęć e, f, g, h, których nie załączono w pracy;
- w odniesieniu do zakresu wartości liniowej gęstości energii zastosowanej w metodzie SLM pojawiają się w pracy dwie informacje, na str. 39 zakres ten wynosi 40-1200 kJ/mm, natomiast z Tabeli 21 (str. 59) oraz z podsumowania pracy wynika, że zakres ten wynosił 273-4000 kJ/mm, proszę o wyjaśnienie tych rozbieżności;
- str. 159, w tekście rozprawy „Wytworzenie wzoru tekstury wpłynęło na ograniczenie stopnia żywotności komórek prawidłowych (NHDF) oraz nowotworowych (U2OS) ze

względu na efekt prowadzenia kontaktu komórek na powierzchni...”, nie wiadomo, co Autorka miała na myśli;

- str. 159, w tekście rozprawy „mogły uszkadzać organelle komórkowe oraz zakłócać ich funkcje, a nawet prowadzić do ich rozerwania...”, zdanie powinno być inaczej sformułowane;
- w pracy brakuje analizy statystycznej uzyskanych wyników badań, co jest szczególnie wskazane w analizie wyników badań mikrobiologicznych.

Godnym podkreślenia jest natomiast fakt, że Doktorantka w wielu miejscach opracowała i omówiła mechanizmy wyjaśniające m.in. reakcję organizmu na wszczepiony biomateriał (str. 20), rolę białek w degradacji tytanu (str.21), czy schemat procesu adsorpcyjnego niszczenia korozyjnego (str.22), co w znacznym stopniu pozwala zrozumieć ich istotność na poziomie molekularnym.

Analiza przeprowadzonych badań i osiągniętych rezultatów pozwala podkreślić osiągnięcia Doktorantki, do których można zaliczyć:

- opracowanie hybrydowej modyfikacji powierzchni stopu tytanu i wykazanie jej pozytywnego wpływu na szereg właściwości istotnych z punktu widzenia biokompatybilności,
- wyznaczenia mapy procesu SLM, w której wskazano cztery strefy wytwarzania próbek ze stopu Ti6Al4V,
- poprawy właściwości korozyjnych zmodyfikowanej powierzchni stopu tytanu,
- wykazanie, że poprawę właściwości tribologicznych można uzyskać po procesie mikrotekstutowania laserowego,
- zwiększenie biozgodności dla hybrydowego wariantu modyfikacji powierzchni biomateriału tytanowego.

Analiza materiału badawczego pozwala stwierdzić, że osiągnięto założony cel pracy. Wnioski są adekwatne do otrzymanych wyników i są cenne zarówno pod względem poznawczym, jak i klinicznym. Część z nich może stanowić bezpośrednią wytyczną nadającą się do zainicjowania dalszych badań naukowych.

#### **4. Uwagi redakcyjne**

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Woźniak została napisana w sposób poprawny językowo. Jednak Autorka nie ustrzegła się błędów stylistycznych i językowych, przykładowo:

- str. 9 (...powinna być minimalizacji przebiegu...), powinno być: minimalizacja;

- str. 14 (...w prawdzie technologie...), powinno być: wprawdzie;
- str. 20 (...w porównaniu ze osobami z zdrowymi tkankami...), powinno być: w porównaniu z osobami ze zdrowymi tkankami;
- str. 27 (...polega na noszeniu powłok...), powinno być: polega na nanoszeniu powłok;
- str. 49 (...przy napięciu lampy...), powinno być: lampy;
- str. 63 (...przy użyciu niskich prędkościach skanowania...), powinno być: prędkości;
- str. 80 (...przedstawiono Tabeli 25...), brakuje przyimka „w”;
- str. 101, Tabela 28 (...dijodometan...), powinno być: dijdometan;
- str. 132 (...wraz z widem EDS...), powinno być: widmem;
- str.133 (...rozwtorozna faza  $\beta$ ...).

Pojawiają się także sformułowania językowe, które mogą nieść błędną informację, np.:

- str. 65 (...sferyczne pory związane z uwiedzeniem pęcherzyków...);
- str. 82. (...związane są ze stopniem pochłonięcia...),
- str. 85. (...skład chemicznych próbek...),

W pracy występują rozbieżności w sposobie zapisu terminu „*in vivo*”. Autorka zapisuje je w dwojaki sposób: czcionką prostą i pochyloną (str. 13). Podobna uwagi odnosi się do zapisu nazwy testu odporności na zarysowanie scratch test, na str. 154 i w podsumowaniu pojawia się sformułowanie „scrach test”.

## 5. Podsumowanie

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Anny Woźniak pod tytułem „Wpływ hybrydowej modyfikacji powierzchni biomateriałów ze stopu tytanu Ti6Al4V na jego własności fizykochemiczne oraz biologiczne” jest dobrze zaplanowana, udokumentowana licznymi badaniami eksperymentalnymi i posiada aspekt praktyczny. Rozprawa jest syntetycznym opracowaniem, prezentującym w sposób zrozumiały zagadnienia związane z opracowaniem, opisem technologii przygotowania oraz wykorzystaniem stopów tytanu w implantologii i stanowi dobre źródło pogłębionej wiedzy w tym zakresie.

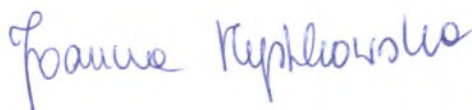
Doktorantka w opiniowanej rozprawie wykazała się dobrą orientacją w literaturze dotyczącej tematyki będącej przedmiotem Jej zainteresowania. Ocenianą pracę cechuje oryginalna tematyka i zastosowanie autorskiego algorytmu badawczego wykorzystującego interdyscyplinarne metody badawcze. Autorka pracy opracowała precyzyjną metodykę badawczą i przyjęła wystarczająco szeroki, spójny zakres rozpatrywanych zagadnień. Na



uwagę zasługuje kompleksowe podejście do realizowanego zadania badawczego, zarówno biorąc pod uwagę etapy testowania (próby technologiczne i badania materiałowe), jak i zakres zrealizowanych badań obejmujący analizę mikrostruktury, ocenę właściwości fizykochemicznych, korozyjnych, mechanicznych i biologicznych. W rozprawie dowiodła umiejętności samodzielnego rozwiązania problemu naukowego, uzyskała wartościowe i oryginalne wyniki badań wnoszące istotny wkład w rozwój inżynierii materiałowej, a także o istotnym znaczeniu klinicznym. Opanowała umiejętność opracowania i prezentowania osiągniętych rezultatów badawczych. Biorąc pod uwagę wnioski z przeprowadzonego przeglądu literatury i uzyskane wyniki badań, Doktorantka udowodniła postawioną w pracy tezę i zrealizowała zaplanowane cele badawcze.

Przedstawione w recenzji uwagi mają głównie charakter dyskusyjny i nie umniejszają osiągnięć naukowych Doktorantki.

W związku z powyższym stwierdzam, że opiniowana praca doktorska spełnia wszelkie wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (t.j. Dz. U. z 2021 r., poz. 478 ze zm.) i przedkładam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Anny Woźniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę ważny aspekt poznawczy pracy i istotność zaproponowanego rozwiązania, wnioskuję o wyróżnienie pracy.



dr hab. inż. Joanna Mystkowska, prof. PB