



Prof. dr hab. inż. Anna D. DOBRZAŃSKA-DANIKIEWICZ

Kierownik Katedry Materiałoznawstwa, Technologii i Eksploatacji Maszyn

Instytut Inżynierii Mechanicznej

Wydział Nauk Inżynieryjno-Technicznych

UNIwersytet ZIELONOGÓRSKI

ul. Prof. Z. Szafrana 4

65-246 ZIELONA GÓRA

Gliwice – Zielona Góra, 19 kwietnia 2025 roku

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej

Pani mgr inż. Joanny Szczuki

pod tytułem

„Nowe metody modyfikacji powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V ELI stosowanego w implantologii”

wykonanej pod opieką naukową

Promotora Pana Dr. hab. inż. Tomasza Buchwalda oraz

Promotora pomocniczego Pana Dr. hab. inż. Mariusza Sandomierskiego

Niniejszą recenzję opracowano na podstawie zlecenia Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej, zawartego w piśmie z dnia 13 lutego 2025 roku, sygnowanego przez Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Teoretycznej Pana Dr. hab. inż. Mirosława Szybowicza, Prof. PP. Recenzja została sporządzona zgodnie z Ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 z dnia 20 lipca 2018 roku poz. 1668 z późn. zm.)¹ w oparciu o przygotowaną przez Doktorantkę dokumentację, dostarczoną tradycyjną pocztą oraz równolegle przesłaną w formie elektronicznej. Rozprawę doktorską stanowi praca pisemna, w której Autorka podejmuje się oryginalnego rozwiązania problemu naukowego, prezentując przy tym ogólną wiedzę teoretyczną, dotyczącą inżynierii materiałowej, a także potwierdzając umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Oświadczam, że zarówno moje zainteresowania naukowe, dotychczasowe doświadczenia zawodowe, jak i uzyskane uprawnienia, stopnie i tytuł naukowy dotyczą tematyki poruszanej w rozprawie, a ponieważ nie mam żadnego wspólnego dorobku naukowego z Doktorantką, mogę podjąć się kompetentnej i obiektywnej oceny przedstawionej przez Nią pracy doktorskiej.

Dobór odpowiedniego materiału na endoprotezy jest kluczowy z uwagi na jego wpływ na komfort życia pacjentów, którzy poddając się operacji chirurgicznej, oczekują diametralnej poprawy kondycji i zniesienia spowodowanych chorobą ograniczeń życia codziennego. W celu zaspokojenia funkcji użytkowych produktów konieczne jest zaprojektowanie i zastosowanie materiałów inżynierskich, które, poddane odpowiednim procesom technologicznym kształtowania struktury i postaci geometrycznej,

¹ dalej: Ustawa

zapewnią odpowiednie własności fizykochemiczne materiału. Zapewnienie oczekiwanych własności w równym stopniu na całym przekroju elementu nie znajduje racjonalnego uzasadnienia w obliczeniach inżynierskich i rzeczywistych oczekiwaniach użytkowników, na co wskazują doświadczenia projektowe, technologiczne i eksploatacyjne licznych produktów. W związku z tym, wymagania stawiane rdzeniowi materiału, często różnią się od tych, które dotyczą jego powierzchni lub nanoszonej warstwy powierzchniowej. Własności mechaniczne i plastyczne endoprotezy powinny być maksymalnie zbliżone do naturalnej ludzkiej kości, w celu dzielenia obciążeń przenoszonych przez sztuczny staw z otaczającymi go żywymi tkankami i dla zapobiegania ich osteopenii. Warstwa powierzchniowa ma natomiast zapewnić odporność na zużycie, biokompatybilność, możliwość wrastania żywych tkanek i/lub antybakteryjność. Ostatnie dekady przyniosły ogromny postęp w obszarze redukcji inwazyjności wykonywanych zabiegów chirurgicznych, zachowania tkanek, wzrostu odporności na zużycie, a także biokompatybilności i osteointegracji materiałów trwale wprowadzanych do organizmu ludzkiego. Istotnie poszerzyła się również wiedza na temat kontroli bólu i zapobiegania utracie krwi podczas zabiegów, przywracania anatomii i funkcji uszkodzonych stawów w okresie okołoperacyjnym i podczas dalszej rehabilitacji oraz zapobiegania powikłaniom. Niemniej jednak, pomimo, synergicznie wzmacniających się, zdobyczy medycyny i techniki, od kilku do kilkudziesięciu procent zabiegów (w zależności od rodzaju uszkodzonego stawu) wymaga operacji rewizyjnych, czego przyczyną są najczęściej obluzowania i przemieszczenia endoprotez, uszkodzenia mechaniczne, a także infekcje na tle alergicznym czy bakteryjnym.

W nurcie tych istotnych i aktualnych zagadnień mieści się praca doktorska Pani mgr inż. Joanny Szczuki pod tytułem „*Nowe metody modyfikacji powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V ELI stosowanego w implantologii*”. Dysertacja ta została wykonana pod opieką naukową Promotora Pana Dr. hab. inż. Tomasza Buchwalda oraz Promotora pomocniczego Pana Dr. hab. inż. Mariusza Sandomierskiego. Tematyka opiniowanej pracy doktorskiej obejmuje kształtowanie struktury i własności warstw powierzchniowych nanoszonych na stop Ti6Al4V ELI do zastosowań na endoprotezy. Doktorantka poszukuje rozwiązań, które umożliwią kontrolowane uwalnianie leków w organizmie pacjentów po dokonaniu operacji wszczepienia endoprotezy. Przedstawione w pracy wyniki badań naukowych jednoznacznie wskazują, że wpisuje się ona w **inżynierię powierzchni materiałów inżynierskich**, która jest ważnym dużym obszarem, należącym do **dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa**.

W myśl art. 187 ust. 3 Ustawy rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej. Opiniowana dysertacja jest pracą pisemną, która składa się z 5 numerowanych rozdziałów zakończonych podsumowaniem, wykazem literatury oraz spisami rysunków i tabel. Pierwsze 3 rozdziały mają charakter wprowadzający, natomiast kolejne 2 prezentują

właściwe wyniki badań, które zostały uprzednio opublikowane w anglojęzycznych czasopismach. Rozdział 4 bazuje na publikacji: Szczuka, J., Sandomierski, M., Buchwald, T. (2022). Formation of the octadecylphosphonic acid layer on the surface of Ti6Al4V ELI titanium alloy and analysis using Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 265, 120368 (Elsevier, IF 4.3, 140 pkt MNiSW), natomiast Rozdział 5 oparto na artykule: Szczuka, J., Sandomierski, M., Voelkel, A., Grochalski, K., Buchwald, T. (2023). Surface Modification of Ti6Al4V ELI Titanium Alloy by Poly (ethylene-alt-maleic anhydride) and Risedronate Sodium. *Materials*, 16(15), 5404 (MDPI, IF 3.1, 140 pkt MNiSW). W obu przypadkach Doktorantka jest pierwszą Autorką, co wskazuje na Jej kluczową rolę w realizacji badań, jednak z formalnego punktu widzenia uzupełnienia wymagają informacje jaki jest Jej udział ilościowy (%) i jakościowy w każdej z wymienionych publikacji. Formalnym uzupełnieniem pracy powinno być także wymagane Ustawą (art. 187 ust.4) anglojęzyczne Streszczenie pracy.

Wprowadzanie [Rozdział 1] jest krótką **analizą literaturową**, rozpoczynającą się nakreśleniem przez Autorkę motywacji, dla której zainteresowała się przedmiotową tematyką [1.1], a następnie zawierającą informacje dotyczące kolejno: biomateriałów [1.2], własności materiałów do budowy endoprotez [1.3], implantów [1.4] i endoprotezoplastyki [1.5], z podziałem na endoprotezy kończyn dolnych [1.5.1] i górnych [1.5.2]. [Rozdział 2] dotyczy materiałów, które stanowią przedmiot badań naukowych prowadzonych przez Doktorantkę. Najwięcej miejsca poświęca Ona charakterystyce stopu Ti6Al4V [2.1], zwracając uwagę na dwufazowość tego stopu i odmienny wpływ na jego własności fazy α i β [2.1.1] oraz potencjalnie szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka dodatku do tego stopu 6% aluminium i 4% wanadu. W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że czym innym są domieszki samoistnie występujące w stopie, a czym innym dodatki, które są dodawane umyślnie w określonym stężeniu dla uzyskania polepszonych własności materiału. W tym kontekście nazwa podrozdziału 1.1.2. *Domieszkowanie a ryzyko toksyczności* nie jest poprawna. Kolejny podrozdział [2.1.4], zatytułowany *Modyfikacje powierzchni stopów tytanu*, zawiera nienumerowane części, dotyczące modyfikacji fizycznych, chemicznych i mechanicznych. Użycie terminu *modyfikacja powierzchni* jest bliższe badaniom polimerów, którymi Autorka także się zajmuje, stąd być może takie ujęcie zagadnienia, jednak w odniesieniu do materiałów metalowych właściwsze byłoby określenie *kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów*. Niezależnie od przyjętego nazewnictwa śródtytuł *Modyfikacje mechaniczne* znalazł się o dwa akapity za późno, ponieważ kulowanie i frezowanie należy do metod mechanicznych, a znajduje się w części dotyczącej modyfikacji chemicznych. Z merytorycznego punktu widzenia w tej części pracy korzystne byłoby wprowadzenie śródtytułu *Osadzenie/nanoszenie warstw powierzchniowych* lub zbliżonego, a przedstawiony przegląd metod stosowanych w tym obszarze warto by wzbogacić o informację, że na materiały metalowe stosowane na implanty można osadzać także materiały z innych grup, a nie wyłącznie polimery, np. metodą nanoszenia pojedynczych warstw atomowych (ang. Atomic Layer Deposition – ALD). W kolejnych krótkich podrozdziałach Autorka skupia

się na polimerach w medycynie [2.2], a także na kwasie okta-decylofosfonowym (ODPA) [2.3] i na ryzedronianie sodu (RSD) [2.4], co także jest selektywne, lecz ma uzasadnienie w kontekście materiałów wykorzystywanych do badań własnych.

Metodologia własnych badań materiałoznawczych została przedstawiona w [Rozdziale 3] dysertacji. Podrozdział 3.1. jest poświęcony *metodom pomiarowym* (też niefortunne określenie, trafniej byłoby: metod badawczych) które obejmują w szczególności skaningową mikroskopię elektronową (SEM) i mikroskopię konfokalną, a także różne rodzaje spektroskopii: Ramana, EDS, FTIR, UV-VIS. Poszczególne metody naukowo-badawcze zostały prawidłowo dobrane do zakresu wykonanych prac. Niemniej jednak Aplikantka w toku prac napotkała pewne ograniczenia sprzętowe. Przykładowo przedstawiając wyniki badań chropowatości powierzchni próbek wyżarzanych w 600°C i niepoddanych obróbce Autorka stwierdza, że „ograniczenia rozdzielczości mikroskopu konfokalnego uniemożliwiły uzyskanie bardziej szczegółowych danych”. Nasuwa się zatem pytanie, jaką metodę/metody badawcze można by zastosować, by uzyskać dokładniejsze wyniki? Próbkę do badań wykonaną z pociętej blachy wykonanej ze stopu Ti6Al4V ELI wymagały uprzedniego przygotowania. Procedurę przygotowawczą przedstawiono w podrozdziale 3.2.

Wyniki eksperymentów, otrzymane w ramach realizacji pracy doktorskiej, dotyczą nanoszenia warstw powierzchniowych na stop Ti6Al4V ELI, które docelowo mają umożliwiać kontrolowane uwalnianie leków w organizmie pacjenta po dokonaniu operacji wszczepienia endoprotezy.

Pierwsza seria eksperymentów opisana w [Rozdziale 4] polegała na naniesieniu, na powierzchnię płytek wyżarzanych w 600°C przez 15h i stopniowo chłodzonych, w wyniku czego pokryły się one warstwą tlenku TiO₂, oraz na powierzchnię płytek nie poddawanych obróbce cieplnej, warstwy kwasu okta-decylofosfonowego (ODPA), a następnie warstwy hydroksyapatytu (HA) poprzez wytrącenie z roztworów. Płytki wyżarzane i niewyżarzane pokryte warstwami ODPA i HA zanurzono następnie w symulowanym płynie ustrojowym (SBF) w celu sprawdzenia przyczepności HA do powierzchni płytki. Wykonane badania, obejmujące obserwacje z użyciem mikroskopu skaningowego i konfokalnego, badania spektroskopowe (EDS, Raman) i pomiary kąta zwilżania wykazały, że korzystny efekt uzyskano po zanurzeniu płytek niewyżarzanych w SBF. Pozostałe konfiguracje eksperymentu nie wpłynęły na ilość HA przywierającego do badanej płytki.

Cechująca się większym stopniem złożoności druga seria eksperymentów, przedstawiona w [Rozdziale 5] pracy, miała na celu sprawdzenie zasadności zastosowania bezwodnika poli(etyleno-alt-maleinowego)(PEAMA), jako warstwy zdolnej do uwalniania leku – ryzedronianu sodu (RSD), co ma uzasadnienie ekonomiczne. PEAMA jest wielokrotnie tańszy, niż jego popularny odpowiednik poli(kwas glikolowy) – PGA. Eksperymentom poddano płytki opcjonalnie poddane alkalicznej obróbce cieplnej (AHT) i utlenianiu nadtlutkiem wodoru. Procedura eksperymentu obejmowała obróbkę powierzchniową kolejno poprzez silanizację powierzchni (3-aminopropyl)-trietoksylsilanem – APTES,

naniesienie warstwy PEAMA, sprzęganie 1,1 -karbonylodiimidazolu – CDI i kompleksowanie Zn. Docelowo płytki były umieszczane w roztworze RSD, a analiza spektroskopowa UV-VIS umożliwiła zbadanie sorpcji i desorpcji leku dla różnych wariantów przygotowanego podłoża. W ramach prac badawczych wykonano także obserwacje mikroskopowe (SEM) wraz z analizą składu chemicznego (EDS), badania spektroskopowe (Raman, FTIR), pomiary kąta zwilżania i analizę topografii powierzchni. Otrzymane wyniki badań wskazują, że opracowana procedura pozwala na uzyskanie warstwy zdolnej do sorpcji i późniejszej desorpcji leku RSD, przy czym wykonanie na jej początkowym etapie alkalicznej obróbki cieplnej zapewnia lepszy efekt końcowy, niż trawienie w H_2O_2 .

Wyniki przedstawionych eksperymentów są interesujące poznawczo, wpisując się w badania podstawowe i stanowiąc dobrą bazę do dalszych badań przemysłowych i prac rozwojowych, zmierzających do aplikacji wypracowanych rozwiązań w obszarze implantologii. Pewien niedosyt merytoryczny pozostawia końcowa redakcja pracy jako całości. **Cele badań** zostały zdefiniowane odrębnie w Rozdziale 4 i w Rozdziale 5, lecz Autorka nie pokusiła się o zdefiniowanie jednego głównego celu, który łączyłby w sobie obie serie eksperymentów. Praca nie zawiera również przejrzystego diagramu, schematu czy wykresu, który przedstawiałby graficznie co, jaką metodą, z użyciem jakiego sprzętu i w jakim celu zostało wykonane. O ile analiza szczegółowych i często bardzo pracochłonnych badań nie budzi zastrzeżeń, o tyle nad końcową syntezą można by jeszcze popracować. Widoczne jest to również w Podsumowaniu, które jest ostatnią, już nienumerowaną częścią pracy. Jest ono w zasadzie streszczeniem, a nie zwartą syntezą, prezentującą kluczowe wyniki eksperymentów z odwołaniem do najważniejszych obrazów mikroskopowych, wykresów i tablic.

Lektura pracy nasuwa wypunktowane poniżej **dyskusyjne pytania natury merytorycznej**.

1. W przeglądzie literatury Aplikantka przedstawia informacje, że oczekiwana redukcja modułu Younga stopów tytanu, w celu zbliżenia go do wartości jak najbliższej modułowi kości ludzkiej, dla wyeliminowania zjawiska ekranowania naprężeń (ang.: stress shielding), może nastąpić poprzez zastosowanie porowatej struktury materiału. Jakie są inne sposoby umożliwiające redukcję modułu Younga stopów tytanu?
2. W pracy (s. 58) znalazło się niejasne stwierdzenie: „Dodatkowo zauważono, że na płytkach pokrytych tlenkami i ODPA nie było możliwości dołączenia HA – widać to zarówno na pomiarach ramanowskich, jak i pomiarach kąta zwilżania (jednak struktury są zauważalne w wynikach SEM).” Prośba o doprecyzowanie, co wynika z badań spektroskopowych i pomiarów kąta zwilżania, a co jest obserwowane w mikroskopie skaningowym? Jakie jest wytłumaczenie takiego stanu rzeczy?
3. Przegląd literatury [poz. 182] wskazuje, że zalecana wartość parametru chropowatości Sa powinna się zawierać w przedziale $1\div 1,5\ \mu m$, podczas, gdy najlepszy uzyskany przez Aplikantkę wynik to $0,639\ \mu m$ dla próbki Ti_AHT_APTES_PEAMA_CDI_Zn_RSD. W tym kontekście Autorka informuje, że konieczne będzie rozszerzenie badań o sprawdzenie innych parametrów AHT w celu uzyskania

lepszich wyników. O jakie parametry chodzi i jak mogą one potencjalnie wpłynąć na oczekiwaną wyższą wartość S_a ?

4. Doktorantka kończy przegląd literaturowy podrozdziałem 1.5. dotyczącym endoprotezoplastyki, w ramach którego wyróżnia dwa bardziej szczegółowe podrozdziały, dotyczące odpowiednio endoprotez kończyn górnych (1.5.1) i dolnych (1.5.2). Na endoprotezy których części ciała najbardziej nadają się zaproponowane w pracy doktorskiej rozwiązania? Czy na obecnym etapie prac jest możliwe ich wytypowanie? Prośba o argumentację stanowiska w tej sprawie.

Doktorantka w swojej dysertacji nie ustrzegła się **drobnych błędów** edycyjnych, technicznych i językowych, których znaczenie, w porównaniu z uwagami merytorycznymi, jest oczywiście odpowiednio mniejsze. Na polskojęzycznym rysunku 5.1 (s. 60) znalazło się anglojęzyczne pole „Alkali heat treatment”, co wynika zapewne z przeoczenia go podczas tłumaczenia rysunku z języka angielskiego na polski. Z tej samej przyczyny w niektórych tabelach (np. tab.5.2, s. 84) Autorka używa jako separatora kropki, zamiast przecinka. Co do zasady Doktorantka dobrze posługuje się specjalistycznym językiem właściwym inżynierii materiałowej, jednak zdarzyły się sporadyczne potknięcia w tym obszarze, np. użyto zwrotów *wartości procentów wagowych* (s. 41) oraz *określenie udziału wagowego poszczególnych pierwiastków* (s. 70) w miejscu prawidłowego określenia *stężenie masowe pierwiastków*. Zauważono też literówki, np. *PPrzykłady* (s. 6), *skaningowy mikroskopia elektronowy* (s. 26), *pierwiastek ten występują w obu związkach* (s. 41) oraz niezręczności językowe, np. „(...) *fioletowy kwadrat oznacza zakres przesunięcia ramanowskiego, w oparciu którego stworzono mapy powierzchni (200-1000 cm⁻¹)* (s. 74). Należy jednak wyraźnie podkreślić, że całościowe opracowanie jest bardzo staranne, przejrzyste, bogate w kolorowe mapy i wykresy, co powoduje, że estetyka pracy jest na wysokim poziomie.

Podsumowując niniejszą recenzję opiniowanej pracy doktorskiej Pani Joanny Szczuki pt. „*Nowe metody modyfikacji powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V ELI stosowanego w implantologii*”, wykonaną pod opieką naukową Promotora Pana Dr. hab. inż. Tomasza Buchwalda oraz Promotora pomocniczego Pana Dr. hab. inż. Mariusza Sandomierskiego, w dyscyplinie inżynieria materiałowa, ogólnie wysoko oceniam całokształt dokonań Doktorantki. W szczególności na uznanie zasługuje umiejętność doboru metod badawczych, realizacji konkretnych badań zgodnie z założonym planem, a także wysnuwania wniosków płynących z wykonanych eksperymentów. Chcę podkreślić, że zauważone niedociągnięcia czy niedostatki, które występują nawet w najlepszych pracach, nie zmieniają mojej pozytywnej i przychylnej oceny opiniowanej dysertacji.

Strona formalna wymaga by w dokumentacji przewodu doktorskiego znalazły się informacje jaki jest udział ilościowy (%) i jakościowy Doktorantki w dwóch kluczowych publikacjach, którym odpowiadają odpowiednio Rozdział 4. i Rozdział 5. dysertacji, a także anglojęzyczne Streszczenie pracy.

W przedstawionej do oceny rozprawie doktorskiej Pani Joanna Szczuka wykazała, że:

- jest dobrze zorientowana w poruszanej w literaturze problematyce dotyczącej biomateriałów, w tym w szczególności stopu Ti6Al4V i materiałów polimerowych, a także oczekiwanych właściwości tych materiałów w kontekście ich zastosowania na implanty;
- pozyskała umiejętności stawiania problemów badawczych i właściwego doboru komplementarnego zestawu metod badawczych do ich rozwiązania oraz ich opracowania praktycznego;
- uzyskała wartościowe i oryginalne wyniki badań o znaczeniu poznawczym;
- opanowała umiejętności opracowania wyników wykonanych badań oraz prezentowania osiągniętych rezultatów badawczych;

w związku z czym stwierdzam, że opiniowana **dysertacja spełnia wymagania** określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki (Dz. U. nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 roku poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 z dnia 20 lipca 2018 roku poz. 1668 z późniejszymi zmianami), a co za tym idzie wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o **dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony pracy doktorskiej.**

Anna Danuta Dobrzańska-
Danikiewicz; Prof. dr hab.
inż.

Elektronicznie podpisany przez

Anna Danuta Dobrzańska-

Danikiewicz; Prof. dr hab. inż.

Data: 2025.04.19 08:14:13 +02'00'

Gliwice – Zielona Góra, 19 kwietnia 2025 roku

/Prof. dr hab. inż. Anna D. Dobrzańska-Danikiewicz/