

Częstochowa, 11 sierpnia 2025

Prof. dr hab. inż. Agata Dudek
Katedra Inżynierii Materiałowej
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska
42-202 Częstochowa
ul. Armii Krajowej 19

POLITECHNIKA GDAŃSKA	
BIURO RADY DISCYPLINY NAUKOWEJ	
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA	
Wpłynęło dnia	24.08.2025
L.dz.	33/2025
Podpis	MM

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Sypniewskiej
pt.: „Wpływ obróbki laserowej biostopów tytanu i zastosowanie dodatków na wybrane
właściwości funkcjonalne”

„Influence of laser machining of titanium bioalloys and the use of additives on some
functional properties”

Podstawa opracowania recenzji

Recenzja została sporządzona na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej, (pismo od Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa prof. dr hab. inż. Marii Gazdy L.dz.31/WFTiMS/RDIM/2025 z dnia 09.07.2025r.), na podstawie pełnego tekstu rozprawy doktorskiej przygotowanej w formie jednotematycznego cyklu publikacji przez mgr inż. Joannę Sypniewską, pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Marka Szkodo oraz promotora pomocniczego dr inż. Beaty Majkowskiej-Marzec. Praca została złożona w Politechnice Gdańskiej w 2025 r., zgodnie z wymaganiami ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz wewnętrznymi regulacjami uczelni dotyczącymi rozpraw doktorskich w formie cyklu publikacji.

Dysertacja obejmuje część teoretyczną (wprowadzenie, przegląd literatury), rozdział Teza, cele i zakres pracy, Metodykę prowadzonych badań, Rezultaty badań, Podsumowanie, Bibliografię, a także Treść artykułów z opisem wkładu pracy doktoranta oraz Oświadczenia do publikacji [JS1–JS5]. Uwzględniono również Wykaz najważniejszych oznaczeń i skrótów,

Streszczenie i słowa kluczowe a ponadto przedstawiono dorobek naukowy i organizacyjny Doktorantki (wskaźniki bibliometryczne, publikacje, wystąpienia, projekty, szkolenia). Do pracy dołączono pełne teksty publikacji [JS1–JS5] stanowiących podstawę doktoratu.

Aktualność podjętego tematu

Rozprawa, osadzona w inżynierii materiałowej (inżynierii powierzchni biomateriałów), dotyczy implantów tytanowych i obejmuje skoordynowane kształtowanie topografii od mikro- po nanoskale, składu chemicznego warstwy wierzchniej oraz właściwości międzyfazowych (zwilżalność, energia swobodna powierzchni) w celu poprawy odpowiedzi biologicznej i trwałości korozyjnej.

Kliniczny standard, jakim pozostaje Ti6Al4V, oraz stop nowej generacji Ti13Nb13Zr (niższy moduł, korzystniejsza biozgodność) od lat są fundamentem implantologii ze względu na wysoką wytrzymałość właściwą i odporność korozyjną. W praktyce medycznej wciąż jednak obserwuje się ograniczenia: zużycie tribologiczne w węzłach tarcia, lokalna korozja w środowiskach o zmiennym pH/jonowości, a przede wszystkim konieczność przyspieszenia i stabilizacji osseointegracji. Dodatkowym kontekstem są: starzenie się populacji, wzrost aktywności fizycznej w grupach 60+, coraz częstsze reoperacje oraz presja na skrócenie czasu hospitalizacji i rekonwalescencji.

Na tym tle rozwój modyfikacji hybrydowych łączących precyzyjną obróbkę laserową Nd:YAG (powtarzalne mikrotekstury, kontrola HAZ, możliwość programowania ścieżek i nakładania impulsów) z mikrołukową oksydacją (MAO/PEO) (porowate warstwy tlenkowe TiO₂, wysoka adhezja do podłoża, in-situ inkorporacja jonów z elektrolitu) jest w pełni uzasadniony. Kształtowanie powierzchni laserem poprawia przyczepność komórek i ułatwia ich rozłożenie się na podłożu i korzystną redystrybucję naprężeń na styku implant–kość. Z kolei MAO dostarcza matrycy ceramicznej o wysokiej stabilności chemicznej i porowatości sprzyjającej wymianie płynów oraz funkcjonalizacji jonami Ca/Na/Zn i cząstkami hydroksyapatytu (HAp). Dodane jony modyfikują zwilżalność oraz działają jako bodźce biologiczne sprzyjające adhezji i proliferacji komórek.

Istotna jest również sekwencja procesów: wariant laser→MAO może wykorzystać laser jako „pre-treatment”, który przygotowuje podłoże pod wzrost jednorodnej, dobrze zakotwiczonej warstwy ceramicznej, wariant MAO→laser z kolei prowadzi do przetapiania ceramiki i możliwych zmian jej składu/morfologii. Porównanie tych sekwencji to aktualna

i ważna kwestia badawcza, gdyż wpływa na integralność powłoki, inkorporację dodatków, parametry elektrochemiczne oraz odpowiedź komórkową. Dodatkowy wymiar aktualności stanowi silna synergia z technologiami przyrostowymi (AM) i medycyną spersonalizowaną: implanty wytwarzane zgodnie z anatomią pacjenta coraz częściej wymagają wtórnych, „szytych na miarę” modyfikacji powierzchni.

Z punktu widzenia zastosowań klinicznych praca wpisuje się w światowe kierunki: poprawę trwałości implantów, ograniczanie ryzyka powikłań, w tym zakażeń oraz skracanie czasu osteointegracji — przy zachowaniu powtarzalności i kontroli parametrów procesów.

Zakres, teza i cele pracy doktorskiej

Rozprawę przygotowano jako spójny cykl publikacji (172 strony). Praca rozpoczyna się wykazem najważniejszych oznaczeń i skrótów oraz streszczeniami w języku polskim i angielskim. Następnie zamieszczono wykaz publikacji stanowiących podstawę dysertacji oraz podsumowanie dorobku naukowego i organizacyjnego mgr inż. Joanny Sypniewskiej (wskaźniki bibliometryczne, publikacje, wystąpienia konferencyjne, projekty, wyjazdy naukowe, działalność organizacyjna, szkolenia i certyfikaty).

Rozdział 1 (Wprowadzenie) zarysowuje tło kliniczno-inżynierskie: rosnące zapotrzebowanie na implanty oraz ograniczenia klasycznych powierzchni tytanu, gdzie o powodzeniu decydują topografia (mikro- i nanoskala), chemia warstwy wierzchniej i właściwości międzyfazowe (zwilżalność, energia swobodna powierzchni). Uzasadniono wybór hybrydowej modyfikacji laser → MAO. Laser Nd:YAG pozwala precyzyjnie kształtować chropowatość i mikro-/nanotopografię, natomiast MAO/PEO wytwarza porowatą, trwale związaną warstwę tlenkową z możliwością inkorporacji i retencji jonów. Przedstawiono powody doboru stopów Ti6Al4V (standard kliniczny) i Ti13Nb13Zr (biokompatybilna alternatywa o niższym module sprężystości). Omówiono rolę biododatków: Na⁺/Ca²⁺/fosforany i hydroksyapatyt (HAp) wspierają nukleację apatyty i osteokondukcję, a cynk (Zn²⁺/ZnO) moduluje zwilżalność i odpowiedź komórkową. Przedstawiony przez Doktorantkę przegląd literatury potwierdza fakt, że niewiele prac systemowo porównuje sekwencje laser → MAO vs MAO → laser oraz wpływ składu elektrolitu na inkorporację jonów, porowatość i odporność korozyjną — co uzasadnia cele postawione w rozprawie.

Rozdział 2 (Teza, cele i zakres pracy) przedstawia tezę oraz porządkuje cele i ramy merytoryczne. Teza pracy brzmi: „możliwe jest wytworzenie rozwiniętej morfologicznie powierzchni przy wykorzystaniu podwójnej modyfikacji przy użyciu techniki laserowej i techniki osadzania mikrołukowego, która poprawi odporność na korozję materiału, zapewni odpowiednie parametry chropowatości i zwilżalności powierzchni oraz dodatkowo możliwe będzie kontrolowane wzbogacenie materiału w jony bioaktywne, co spowoduje pozytywną odpowiedź komórkową”. Założenie to wyznacza logikę programu badawczego: należało wykazać, że właściwie dobrana sekwencja procesów (laser → MAO lub MAO → laser), parametry obróbki i skład elektrolitów pozwalają równocześnie ukształtować mikro-/nanotopografię i zwilżalność, podnieść odporność korozyjną oraz wbudować bioaktywne jony/HAp tak, aby uzyskać korzystną odpowiedź komórkową. Celem rozprawy było opracowanie i wieloaspektowa ocena warstw tlenkowych na stopach Ti6Al4V i Ti13Nb13Zr modyfikowanych hybrydowo (laser + MAO) i funkcjonalizowanych bioaktywnymi dodatkami, tak aby uzyskać powierzchnie o kontrolowanej topografii, składzie i zwilżalności, sprzyjające osteointegracji oraz zapewniające podwyższoną odporność korozyjną. Zakres pracy obejmował m.in.: przegląd literatury, obróbkę laserem Nd:YAG w osłonie argonu, procesy MAO w elektrolitach zawierających NaOH, hydroksyapatyt (HAp), octan cynku, nanotlenek cynku (nZnO) oraz fosforan sodu, charakterystykę SEM/EDS, XRD, FTIR i XPS, profilometrię 3D, badania zwilżalności i energii swobodnej powierzchni (SFE), pomiary OCP i polaryzacji potencjodynamicznej, EIS w roztworze Hanksa, testy zanurzeniowe w PBS, nanoindentację i test zarysowania, a także testy cytokompatybilności na liniach C166-GFP i C2C12. Cele naukowe obejmowały ponadto weryfikację wykonalności podwójnej modyfikacji (Nd:YAG + MAO), określenie wpływu sekwencji, parametrów i składu elektrolitów na strukturę/topografię/zwilżalność/odporność korozyjną. Celem użytkowym pracy było opracowanie procedury prowadzącej do powstania warstw wierzchnich o wysokiej odporności korozyjnej i korzystnych właściwościach biologicznych dla zastosowań implantologicznych.

Rozdział 3 (Metodyka prowadzonych badań) szczegółowo opisuje przygotowanie próbek ze stopów Ti13Nb13Zr i Ti6Al4V, warunki obróbki laserem Nd:YAG w osłonie argonu (schemat skanowania zapewniający jednorodne przetapianie), składy elektrolitów do MAO (roztwory wodne z NaOH, HAp, octanem cynku, fosforanem sodu oraz nZnO) oraz konfigurację procesu MAO w układzie dwu-elektrodowym z wysokim napięciem DC. Przedstawiono także pełen zestaw metod charakterystyki: obrazowanie i mikroanalizę SEM/EDS (również na przekrojach), XRD do identyfikacji faz, FTIR i XPS (dla warstw z dodatkami Ca/Na/Zn/HAp), profilometrię optyczną 3D (parametry chropowatości

i topografii), badania zwilżalności i energii swobodnej powierzchni (metoda OWRK), a także pakiet badań elektrochemicznych: OCP, polaryzację potencjodynamiczną oraz EIS w roztworach modelowych. Uzupełniając opisano testy zanurzeniowe (m.in. w PBS) z oceną zmian pH i masy próbek oraz analizą wypłukiwania jonów do roztworu, próby mechaniczne powierzchni (nanoindentacja, test zarysowania) oraz protokoły in vitro: sterylizację próbek, hodowle linii C166-GFP i C2C12, test AlamarBlue, oznaczanie ilości DNA oraz dokumentację obrazową w mikroskopii fluorescencyjnej.

Rozdział 4 (Rezultaty badań) obejmuje pięć logicznie powiązanych podrozdziałów, zgodnych z etapami programu badawczego cyklu [JS]. W podrozdziale 4.1 przedstawiono badania wstępne na stopie Ti13Nb13Zr, porównujące sekwencje laser → MAO i MAO → laser pod kątem morfologii i topografii (SEM, chropowatość), zwilżalności oraz właściwości mechanicznych warstw (przyczepność, twardość). W podrozdziale 4.2 rozszerzono ocenę o odporność korozyjną i skład chemiczny: wykorzystano FTIR oraz EDS (m.in. do potwierdzenia obecności Na/Ca), a stabilność w medium symulującym zweryfikowano testem zanurzeniowym wraz z pomiarami OCP i polaryzacją. Wyniki wskazały przewagę konfiguracji laser → MAO. Podrozdział 4.3 syntetyzuje wnioski z części wstępnej i wyznacza wariant docelowy (laser → MAO) oraz zestaw parametrów do dalszych eksperymentów. W podrozdziale 4.4 przedstawiono nowe elektrolity z dodatkiem Zn i hydroksyapatytu. Metody badawcze takie jak XPS oraz FTIR posłużyły do identyfikacji składu i stanów chemicznych powłok (m.in. obecności Zn w postaci tlenkowej/wodorotlenkowej oraz pasm drgań grup fosforanowych PO_4^{3-} charakterystycznych dla HAp), natomiast profilometria 3D wykazała różnice w mikro- i nanotopografii. Pomiary EIS w roztworze Hanksa oraz testy in vitro (linia C166-GFP: AlamarBlue, oznaczanie ilości DNA) potwierdziły korzystny wpływ obecności HAp i odpowiednio dobranych stężeń Zn na parametry elektrochemiczne i cytocompatybilność powierzchni. W podrozdziale 4.5 dokonano transferu koncepcji na stop Ti6Al4V w wariacie laser → MAO: opisano mikrostrukturę i strefę wpływu ciepła (HAZ) po obróbce laserowej, charakter wytworzonych warstw w elektrolitach Na/P i z dodatkiem nZnO, zwilżalność oraz zachowanie elektrochemiczne w zanurzeniu, a także wstępną odpowiedź biologiczną (linia C2C12). Rozdział zamyka podsumowanie, po którym następuje bibliografia.

Rozdział 5 obejmuje pełne teksty publikacji [JS1–JS5] stanowiących podstawę dysertacji, uzupełnione o opis wkładu Autorki.

Rozdział 6 zawiera oświadczenia dotyczące publikacji [JS1–JS5], w tym informacje o autorstwie i wkładzie współautorów.

Ocena wartości merytorycznej pracy

Rozprawa charakteryzuje się spójną koncepcją badawczą oraz poprawnością metodyczną właściwą dla inżynierii materiałowej i inżynierii powierzchni biomateriałów. Postawiony problem — jednocześnie ukształtowanie topografii, składu chemicznego i właściwości międzyfazowych powierzchni stopów tytanu — rozwiązano poprzez hybrydową procedurę łączącą obróbkę laserową Nd:YAG z mikrołukowym utlenianiem (MAO/PEO) i kontrolowaną funkcjonalizacją bioaktywną.

Struktura wyводу jest logiczna: najpierw porównano dwie sekwencje procesów (laser→MAO oraz MAO→laser) i wybrano wariant docelowy, następnie zoptymalizowano środowisko elektrochemiczne MAO (składy elektrolitów, czas trwania procesu) pod kątem inkorporacji jonów i cząstek, a w trzecim kroku zweryfikowano przeniesienie procedury na materiał kliniczny Ti6Al4V. Taki układ umożliwia przejrzyste powiązanie hipotezy z metodyką i wnioskami.

Jakość planowania i prowadzenia doświadczeń zasługuje na wysoką ocenę. Parametry obróbki laserowej (moc 1000/1500 W przy stałym czasie impulsu, częstotliwości i posuwie, w osłonie argonu) oraz parametry MAO (stałe napięcie i natężenie, czasy 7–15 min, dla Ti6Al4V: 10 i 15 min; elektrolity wodne na bazie NaOH i fosforanu sodu z dodatkiem cynku w formie octanu lub nZnO oraz cząstek hydroksyapatytu) zdefiniowano jednoznacznie, co zwiększa powtarzalność procedury i ułatwia porównywalność wyników. Przygotowanie próbek (szlifowanie, oczyszczanie w wodzie destylowanej i izopropanolu), protokoły sterylizacji i kondycjonowania do badań cytokompatybilności oraz warunki testów elektrochemicznych (OCP/polaryzacja w PBS, EIS w roztworze Hanksa) opisano szczegółowo. Zastosowany zestaw metod — obrazowanie i mikroanaliza (SEM/EDS, w tym przekroje poprzeczne, ocena strefy wpływu ciepła), identyfikacja faz i grup chemicznych (XRD, FTIR, XPS), profilometria optyczna 3D z parametryzacją (m.in. Sa, Sv, anizotropia), pomiary zwilżalności/energii swobodnej powierzchni (OWRK), elektrochemia oraz testy komórkowe na liniach C166-GFP i C2C12 — ma charakter komplementarny.

Interpretacja wyników jest konsekwentna i poparta danymi eksperymentalnymi. Wykazano, że sekwencja laser→MAO (zwłaszcza przy mocy 1000 W) na stopie Ti13Nb13Zr prowadzi do jednorodnych, dobrze zakotwiczonych warstw ceramicznych o porowatej morfologii sprzyjającej adhezji komórkowej, przy zachowaniu efektywnej inkorporacji jonów Ca i Na. Sekwencja odwrotna (MAO→laser) skutkuje przetopieniem i mieszaniem warstwy

tlenkowej z osnową oraz obniżeniem zawartości jonów bioaktywnych (m.in. Ca), co przekłada się na słabszą funkcjonalizację.

Zbieżność wniosków potwierdzają niezależne moduły badawcze: FTIR/XPS identyfikują grupy fosforanowe oraz cynku ($\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$), SEM/EDS dokumentuje morfologię i rozkład pierwiastków, profilometria 3D ilościowo opisuje rozwinięcie topografii i redukcję anizotropii, a wyniki OCP/polaryzacji/EIS wskazują na większą stabilność układów zawierających hydroksyapatyt, zwłaszcza dla dłuższego czasu MAO.

W części badań biologicznych oceniono cytokompatybilność zmodyfikowanych powierzchni na liniach C166-GFP i C2C12 (po uprzedniej sterylizacji i kondycjonowaniu), wykorzystując test AlamarBlue, oznaczanie ilości DNA oraz dokumentację mikroskopii fluorescencyjnej. Po 24 h najwyższą aktywność metaboliczną i największą ilość DNA uzyskano dla wariantu modyfikowanego wyłącznie laserowo, co wskazuje na szybsze zasiedlanie takich powierzchni we wczesnym etapie. Przy dłuższej inkubacji (≥ 72 –168 h) utrzymywała się prawidłowa żywotność także na powierzchniach hybrydowych. Wśród nich korzystnie wyróżniały się konfiguracje zawierające hydroksyapatyt oraz dłuższy czas procesu MAO (15 min), dla których obserwowano poprawę wskaźników metabolicznych i adhezji. Dodatek cynku, potwierdzony w XPS w postaci $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$, korelował ze wzrostem kąta zwilżania (częściowa hydrofobizacja), jednak w zastosowanych stężeniach nie wykazał niekorzystnego wpływu na cytokompatybilność. W przypadku stopu Ti6Al4V najlepszą odpowiedź komórkową odnotowano dla powierzchni po samej obróbce laserowej oraz dla wariantu hybrydowego laser→MAO z dłuższym czasem anodowania w elektrolicie Na/P (15 min), co jest spójne z obserwacjami SEM dotyczącymi topografii i rozmiaru porów warstw.

Przeniesienie procedury na stop Ti6Al4V stanowi praktyczną weryfikację możliwości zastosowania metody na materiale klinicznym. Wykazano większą głębokość strefy wpływu ciepła po obróbce laserowej ($\sim 204 \mu\text{m}$) niż w Ti13Nb13Zr ($\sim 67 \mu\text{m}$), co wyjaśnia różnice w odpowiedzi elektrochemicznej i potencjalne konsekwencje mechaniczne. W przyjętych warunkach najwyższy moduł impedancji w EIS odnotowano dla próbki referencyjnej Ti6Al4V, natomiast warianty hybrydowe przyniosły korzyści w zakresie jednorodności morfologicznej i odpowiedzi komórkowej (szczególnie: laser oraz laser→MAO, 15 min). Wynik ten, przedstawiony precyzyjnie wyznacza zakres skuteczności podejścia zależnie od składu i mikrostruktury stopu.

Doktorantka wykazała samodzielność badawczą w planowaniu doświadczeń, doborze parametrów, przeprowadzaniu analiz oraz w dyskusji wyników na tle literatury.

Na uwagę zasługuje w szczególności:

- metodyczne porównanie i selekcja sekwencji procesów prowadząca do wskazania wariantu preferowanego,
- zaprojektowanie i walidacja elektrolitów MAO umożliwiających jednoczesną inkorporację hydroksyapatytu i cynku przy zachowaniu korzystnych parametrów elektrochemicznych i biologicznych,
- konsekwentne powiązanie morfologii i składu chemicznego z metrykami elektrochemicznymi (OCP, polaryzacja, EIS 168 h) oraz odpowiedzią komórkową. Wdrożenie ilościowej profilometrii 3D i pomiarów zwilżalności/energii powierzchni jako narzędzi prognostycznych zachowania *in vitro*,
- zastosowanie właściwych procedur statystycznych w modułach mechanicznych (ANOVA dla nanoindentacji) oraz przeprowadzenie próby przeniesienia procedury na Ti6Al4V z wyważoną interpretacją korzyści i ograniczeń.

Wszystkie te elementy składają się na obraz dojrzałego, autonomicznego warsztatu badawczego.

Omówienie publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej

Zestaw publikacji [JS1–JS5] tworzy spójną ścieżkę badawczą od identyfikacji luki badawczej i sformułowania problemu (JS1), przez weryfikację dwóch sekwencji modyfikacji i wybór wariantu docelowego (JS2–JS3), po opracowanie składu elektrolitów z dodatkami bioaktywnymi oraz całościową charakterystykę właściwości fizykochemicznych i biologicznych (JS4), a następnie przeniesienie procedury na stop kliniczny Ti6Al4V (JS5).

Publikacje odpowiadają logicznie strukturze rozdz. 4 dysertacji (podrozdziały 4.1–4.5) i łącznie dokumentują: wpływ kolejności procesów laser→MAO vs MAO→laser, rola parametrów MAO i składu elektrolitu (Na, Ca, P, Zn, HAp) w kształtowaniu topografii, składu i odporności korozyjnej oraz konsekwencje tych zmian dla cytokompatybilności *in vitro*. Poniżej przedstawiono najważniejsze tezy i wyniki każdego artykułu wraz z deklaracją wkładu Autorki (w %).

[JS1] *Influence of Laser Modification on the Surface Character of Biomaterials: Titanium and Its Alloys — A Review* (Coatings, 2022) to artykuł przeglądowy syntetyzuje wpływ obróbki laserowej (ze szczególnym uwzględnieniem Nd:YAG) na morfologię, skład chemiczny i właściwości użytkowe tytanu oraz jego stopów. Autorzy porządkują zależności „parametry procesu → topografia/chemia → zwilżalność, odporność korozyjna, tribologia” oraz identyfikują niedostatki podejść jednoskalowych (tylko laser lub tylko powłoki tlenkowe). Kluczowe jest wskazanie luki badawczej: potrzeby systematycznych badań hybrydowych sekwencji laser↔MAO z kontrolowaną inkorporacją dodatków bioaktywnych. Publikacja stanowi podstawę koncepcyjną dla modułów eksperymentalnych JS2–JS5. Szacowany udział Doktorantki: 80%.

[JS2] *Effect of hybrid modification by ceramic layer formation in MAO process and laser remelting on the structure of titanium bio-alloy Ti13Nb13Zr* (Ceramics International, 2023) porównuje dwie sekwencje modyfikacji na stopie Ti13Nb13Zr: laser→MAO oraz MAO→laser (przetapianie warstwy MAO), przy mocach 1000 i 1500 W oraz stałych pozostałych parametrach. Wykazano, że laser→MAO (1000 W) umożliwia uzyskanie jednorodnych, porowatych warstw typowych dla MAO, z inkorporacją Ca/Na na poziomie zbliżonym do próbek referencyjnych MAO i bez degradacji adhezji. Zwiększenie mocy do 1500 W ogranicza retencję dodatków i obniża przyczepność (niższe Lc). Wariant MAO→laser prowadzi do mieszania ceramiki z osnową (wyraźny HAZ) i ubożenia warstwy w jony bioaktywne. Artykuł dostarcza argumentów dla wyboru sekwencji laser→MAO i mocy 1000 W jako ustawień bazowych. Szacowany udział Doktorantki: 80%.

[JS3] *Exploring the composition and corrosion resistance in hybrid-modified Ti13Nb13Zr alloy* (MRS Communications, 2024), koncentruje się na związku składu warstw z ich stabilnością korozyjną. Zastosowano FTIR (identyfikacja fosforanów/HAp i tlenków Ti), SEM/EDS także na przekrojach oraz OCP i polaryzację w PBS. Testy zanurzeniowe w PBS wykazały powstawanie agregatów soli – najsilniej dla wariantu laser→MAO (1000 W), co wskazuje na bioaktywność. Elektrochemicznie ten wariant osiągnął potencjał ($E_{corr} \approx -0,212$ V), podczas gdy modyfikacje pojedyncze nie przewyższyły próbki referencyjnej. Szacowany udział Doktorantki: 80%.

[JS4] *Hybrid laser–micro-arc oxidation techniques for enhanced biocompatibility and surface modification of Ti13Nb13Zr alloy in biomedical applications* (Applied Surface Science, 2025). W pracy zaprojektowano elektrolity MAO z dodatkiem cynku oraz hydroksyapatytu i porównano je w sekwencji laser→MAO przy dwóch czasach procesu. Obrazowanie SEM wykazało, że w elektrolicie bez HAp uzyskiwano jednorodne, typowe dla MAO warstwy

o regularnej porowatości, natomiast w układzie z HAp powierzchnia przyjmowała bardziej kraterową morfologię, a wydłużenie czasu sprzyjało wzrostowi grubości i porowatości. W widmach XPS stwierdzono obecność cynku w postaci ZnO oraz Zn(OH)₂, natomiast widma FTIR wykazały grupy fosforanowe charakterystyczne dla hydroksyapatytu. Testy cytokompatybilności na linii C166-GFP potwierdziły, że po 24 godzinach najszybsze zasiedlanie następowało na powierzchniach po samej obróbce laserowej, natomiast po 72 godzinach i dłużej przewagę uzyskiwały hybrydy laser→MAO z HAp (wyższa aktywność metaboliczna i większa ilość DNA). Całość dowodziła, że łączenie Zn z HAp pozwalało zrównoważyć zwilżalność, bioaktywność i stabilność elektrochemiczną przy zachowaniu kontrolowanej topografii. Szacowany udział Doktorantki: 65%.

[JS5] *Influence of hybrid modification on functional properties of a commercial bio-titanium alloy Ti6Al4V* (Materials Letters, 2025 — przyjęty do druku). W pracy przełożono wypracowaną procedurę na stop kliniczny Ti6Al4V, stosując sekwencję laser→MAO oraz dwa warianty elektrolitów: układ z fosforanem sodu/NaOH oraz układ wzbogacony o nanotlenek cynku. Obrazowanie SEM wykazało, że wstępna obróbka laserowa sprzyjała formowaniu bardziej jednorodnych warstw MAO, a dodatek nZnO dodatkowo poprawiał ich ciągłość. Stwierdzono większą głębokość strefy wpływu ciepła po laserze w Ti6Al4V niż w Ti13Nb13Zr (rzędu ~204 μm vs ~67 μm), co korelowało z różnicami odpowiedzi elektrochemicznej. W pomiarach EIS najwyższy moduł impedancji utrzymywała próbka referencyjna Ti6Al4V, natomiast warianty hybrydowe przyniosły korzyści w zakresie jednorodności morfologicznej i odpowiedzi komórkowej (linia C2C12), szczególnie dla powierzchni po samym laserze oraz po laser→MAO przy dłuższym czasie utleniania. Artykuł precyzował zatem zakres użyteczności modyfikacji hybrydowej dla Ti6Al4V i akcentował znaczenie doboru składu elektrolitu oraz czasu procesu MAO. Szacowany udział Doktorantki: 70%.

Wnioski i uwagi

Na podstawie analizy całości dysertacji — jej konstrukcji, kompletności metodycznej, jakości interpretacji oraz zgodności formalnej właściwej dla doktoratu realizowanego w formule cyklu publikacji — formułuję wnioski dotyczące wartości naukowej, oryginalności, spójności narracji i adekwatności zastosowanych metod. Są to wnioski o pracy jako całości (nie o pojedynczych rezultatach eksperymentalnych) i wskazują zarówno mocne strony rozprawy, jak i kwestie zasadne do doprecyzowania podczas obrony. Uwzględniam aktualny stan publikacyjny cyklu [JS1–JS5], w tym przyjęcie [JS5] do druku.

Zgromadzony materiał eksperymentalny spójnie potwierdza tezę rozprawy. Hybrydowa sekwencja laser→MAO umożliwia otrzymanie jednorodnych, porowatych warstw tlenkowych o kontrolowanej topografii i składzie, z możliwością skutecznej funkcjonalizacji jonami bioaktywnymi oraz cząstkami hydroksyapatytu. Przekłada się to na poprawę odporności korozyjnej (dla Ti13Nb13Zr), korzystne ukształtowanie zwilżalności i chropowatości oraz spójną, dodatnią odpowiedź komórkową in vitro: szybkie wczesne zasiedlenie po samej obróbce laserowej i przewagę wariantów hybrydowych (laser→MAO+HAp) w dłuższym horyzoncie. W przypadku Ti6Al4V uzyskano wyraźne korzyści morfologiczne i biologiczne. Zbieżność obserwacji strukturalnych, chemicznych, elektrochemicznych i biologicznych potwierdza zależność właściwości funkcjonalnych powierzchni od sekwencji zabiegów, składu elektrolitu i czasu MAO.

Uwagi do dyskusji

1. Wybór sekwencji procesu. Proszę krótko wyjaśnić, na jakim zestawie kryteriów elektrochemicznych, topograficznych i biologicznych oparto decyzję o wyborze wariantu docelowego (laser → MAO vs MAO → przetapianie laserowe) i jakie kompromisy były kluczowe.
2. Przygotowanie podłoża. W cyklu publikacji pojawia się różna końcowa gradacja szlifowania. Proszę wyjaśnić, jak zapewniono porównywalność serii (kontrola stanu powierzchni przed procesem, procedury czyszczenia) i dlaczego uznano, że nie wpływa to istotnie na inicjację MAO.
3. Skład stopu Ti13Nb13Zr. W tabeli widnieje C = 0,8 wt.%. Proszę doprecyzować, czy to wartość potwierdzona, czy omyłka zapisu oraz krótko skomentować ewentualny wpływ tej wielkości na interpretację wyników.
4. Media testowe. Proszę wskazać, które moduły badań realizowano w PBS, a które w roztworze Hanksa, oraz wyjaśnić: (i) jak różnice w składzie jonowym/pojemności buforowej (PBS – fosforany; Hanks – Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-) wpływają na E(OCP) i odpowiedź EIS oraz (ii) dlaczego obecność $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ w Hanksie sprzyja szybszej nukleacji fosforanów wapnia na powierzchni względem PBS.
5. Terminologia (s. 29). W jednym z akapitów pojawia się sformułowanie „powłoka powierzchniowa”. Dla pełnej precyzji interpretacji uprzejmie proszę doprecyzować zamierzone znaczenie.

Ponadto zauważono kilka drobnych kwestii redakcyjnych i terminologicznych, m.in.:

- w Spisie treści w punkcie 5.5 w nagłówku rozdziału [JS5] powtórzono tytuł odpowiadający [JS4] (dotyczący stopu Ti13Nb13Zr), podczas gdy [JS5] dotyczy stopu Ti6Al4V i powinien mieć tytuł: Influence of hybrid modification on functional properties of a commercial bio-titanium alloy Ti6Al4V.
- w Wykazie najważniejszych oznaczeń i skrótów występuje SBF, ale w metodyce eksperymentów roboczych wyraźnie pojawiają się PBS i roztwór Hanksa. Proszę o wyjaśnienie, gdzie został wykorzystany ten roztwór.

Opinia końcowa

Na podstawie całościowej oceny rozprawy pt. „Wpływ obróbki laserowej biostopów tytanu i zastosowanie dodatków na wybrane właściwości funkcjonalne” („Influence of laser machining of titanium bioalloys and the use of additives on some functional properties”) mgr inż. Joanny Sypniewskiej, przygotowanej pod opieką promotora prof. dr hab. inż. Marka Szkodo oraz promotora pomocniczego dr inż. Beaty Majkowskiej-Marzec, uznaję, że jest to oryginalne i wartościowe opracowanie problemu kształtowania właściwości powierzchni biostopów tytanu (Ti6Al4V, Ti13Nb13Zr) z wykorzystaniem obróbki laserowej i mikrołukowego utleniania (MAO) oraz kontrolowanej funkcjonalizacji bioaktywnymi dodatkami.

Doktorantka wykazała bardzo dobre opanowanie warsztatu inżynierii materiałowej (m.in. SEM, EDS, XRD, EIS, profilometria 3D), umiejętność projektowania doświadczeń i krytycznej analizy wyników, a także dojrzałość interpretacyjną oraz spójność wyводу. Uzyskane rezultaty są przekonujące, rzetelnie udokumentowane i mają wyraźny potencjał aplikacyjny w inżynierii powierzchni implantów.

Stwierdzam, że praca spełnia wymagania określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz.U. z 2020 r. poz. 85, z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Joanny Sypniewskiej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej.

Agata Dudek