Prof. dr hab. inż. Jerzy Robert Sobiecki
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska
02-507 Warszawa, Wołoska 141

Warszawa 2025-09-03

POLITECHNIKA GDAŃSKA
BIURO RADY DYSCYPLINY NAUKOWEJ
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA
Wpłynęło dnia 16.09.2025
L.dz. 42/2025
Podpis

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Sypniewskiej

pt. „Wpływ obróbki laserowej biostopów tytanu i zastosowanie dodatków na wybrane właściwości funkcjonalne"

Uwagi ogólne

Tematyka badawcza recenzowanej rozprawy doktorskiej jest związana z aktualnym kierunkiem rozwoju inżynierii materiałowej w zakresie wytwarzania biomateriałów metalicznych nowej generacji. Dotychczasowe badania wykazują, że został już osiągnięty pułap optymalizacji właściwości biomechanicznych i biozgodności biomateriałów metalicznych poprzez dobór ich składu chemicznego i fazowego, obróbkę plastyczną czy też cieplną. Takie możliwości poprawy biozgodności i biokompatybilności stwarzają jedynie metody nowoczesnej inżynierii powierzchni, dzięki którym można kształtować – w sposób w pełni kontrolowany- mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy, topografię powierzchni i stan naprężeń własnych w warstwie powierzchniowej, a więc wpływać na ich właściwości biologiczne.

Rozprawa doktorska dotyczy modyfikacji powierzchni stopów Ti13Nb13Zr oraz Ti6Al4V hybrydową technologią przy użyciu dwóch technik, modyfikacji laserowej przy wykorzystaniu lasera Nd:YAG oraz techniki osadzania mikrołukowego podczas której możliwe jest wytworzenie ceramicznej warstwy tlenkowej. Doktorantka zdecydowała się na zastosowanie podwójnej modyfikacji ze względu na możliwości jakie daje ta metoda obróbki. Proces laserowej modyfikacji jest procesem powtarzalnym z możliwością kontrolowania wszystkich parametrów i zaprojektowania procesu tak, aby uzyskać materiał o określonej chropowatości odpowiednio rozwiniętej morfologii powierzchni zwiększonych właściwościach mechanicznych i polepszonej odporności na korozję. Z kolei utlenianie mikrołukowe (termin utlenianie jest zdecydowanie bardziej poprawny niż oksydacja za często występująca w pracy) pozwala na wytworzenie biozgodnej warstwy ceramicznej wzbogaconej o jony umożliwiające lepsze połączenie implantu z tkanką kostną. Ciekawym aspektem

poznawczym jest zbadanie jak kolejność zastosowanych technik wpływa na właściwości obrobionego stopu. Po analizie wyników badań Autorka zdecydowała się na odrzucenie technologii gdzie modyfikacja laserowa jest zastosowana po plazmowym utlenianiu elektrochemicznym (jak często bywa określane utlenianie mikrołukowe) chociaż wydawać by się mogło, że powłoka tlenkowa charakteryzująca się dużą chropowatością, podatnością na pękanie oraz ograniczoną odpornością korozyjną podana obróbce laserowej zostanie ujednorodniona a przetapianie warstwy ceramicznej może służyć przemieszczeniu wcześniej wprowadzonych jonów ku powierzchni co może zwiększyć osteointegrację i biozgodność materiału. Tak się jednak nie stało.

Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska została napisana jako przewodnik po artykułach naukowych w ramach jednotematycznego cyklu publikacji. Są to

JS1 Sypniewska J. Szkodo M. ; *„Influence of Laser Modification on the Surface Character of Biomaterials: Titanium and Its Alloys-A Reviev"* Coatings (2022)

Doktorantka przedstawiła w niej bardzo dogłębny przegląd literaturowy wpływu modyfikacji laserowej na mikrostrukturę i właściwości stopów tytanu zamieszczając w niej 175 pozycji literaturowych.

JS2 J. Sypniewska, M Szkodo, B. Majkowska -Marzec, A. Mielewczyk-Gryń,; *„Effect of hubrid modification by ceramic layer formation in MAO process and laser remelting on the structure of titanium bio-alloy Ti13Nb13Zr"* Ceramics international (2023)

W pracy tej Doktorantka wykazała, że możliwe jest wytworzenie warstwy ceramicznej na wcześniej przetopionej laserem powierzchni stopu Ti13Nb13Zr a technologia polegająca na wytworzeniu warstwy tlenkowej i następującej po niej obróbce laserowej zwiększa twardość powierzchniową.

JS3 Sypniewska J.,Szkodo M., Majkowska-Marzec B., Mielewczyk-Gryń A., *„Exploring the composition and corrosion resistance in hybrid-modified Ti13Nb13Zr alloy"* MRS Communications (2024)

W tej publikacji zaproponowane dwa typy modyfikacji hybrydowej w dwóch kombinacjach zostały rozszerzone o analizy odporności korozyjnej, badania składu chemicznego, identyfikację wiązań oraz odporność materiału na degradację korozyjną w teście zanurzeniowym trwającym 14 dni. Bazując na tych wynikach Autorka stwierdziła że najskuteczniejszym sposobem modyfikacji jest zastosowanie obróbki laserowej przed wytworzeniem warstwy tlenkowej gdyż przetopienie warstwy ceramicznej znacząco obniża

stężenie jonów wprowadzonych do warstwy z elektrolitu. Analizując rys 1 w tym artykule z danymi zawartymi w tabeli 2 trudno jest zgodzić się z wnioskiem że najlepszą odpornością korozyjną cechuje się próbka P5 po laserowej modyfikacji mocą 1000W i obróbką MAO. Ta próbka charakteryzuje się zdecydowanie większym prądem korozji od innych próbek zaś z rysunku 1 wynika że próbka P2 tylko utleniana plazmowo winna mieć prąd korozji o 2 rzędy mniejszy od pozostałych próbek.

JS4 Sypniewska J., Szkodo M., Majkowska-Marzec B., Pawłowski Ł., Mirowska A., Ryl J., Mielewczyk-Gryń A., Gaweł Ł., Campos E.M.; *Hybrid laser-micro-arc oxidation techniques for enhanced biocompability and surface modification of Ti13Nb13Zr alloy in biomedical application"* Applied Surface Science (2024)

W pracy tej zastosowano dwa rodzaje elektrolitów do wytworzenia warstwy tlenkowej zawierających (elektrolit 1) jony sodu i cynku oraz (elektrolit 2) jony sodu, cynku z dodatkiem hydroksyapatytu. Stwierdzono, że obecność jonów cynku zmniejsza hydrofilowość powierzchni a zastosowanie hydroksyapatytu w elektrolicie powoduje wbudowywanie się wapnia i fosforu w powłokę tlenkową. Za najważniejsze osiągnięcie w pracy Autorka uważa uzyskanie pozytywnej odpowiedzi komórkowej dla podwójnej modyfikacji stopu tytanu a także zwiększenie odporności korozyjnej oraz rozwinięcie morfologii powierzchni materiału. Tu nasuwają się pytania czy dodatek jonów cynku zwiększa biokompatybilność powierzchni co oczywiście ma miejsce w przypadku hydroksyapatytu oraz czy zastosowanie podwójnej obróbki także zwiększa biozgodność. Wszakże test aktywności metabolicznej komórek a także ilościowe badanie DNA wykazały że najlepsze wyniki uzyskano dla pojedynczej modyfikacji laserowej.

JS5 Sypniewska J., Szkodo M., Majkowska-Marzec B., Pawłowski Ł., Martinez-Campos E., Fernandez Hernan J.P. *Influence of hybrid modification on functional properties of a commercial biotitanium alloy Ti6Al4V"* Materials Letters (2025) – artykuł w trakcie recenzji

W tej pracy kontynuowano wytwarzanie warstwy tlenkowej z zastosowaniem jonów cynku sodu i fosforu na uprzednio obrobionym laserowo tym razem stopie Ti6Al4V. Uzyskano wyniki podobne jak dla stopu Ti13Nb13Zr w pracy **JS4** tzn. najlepszą odporność komórkową uzyskano dla pojedynczej modyfikacji laserowej gdyż wytworzona warstwa tlenkowa charakteryzuje się zbyt małymi porami dla zakotwiczenia wypustek linii C2C12. Obecność jonów cynku w warstwie ceramicznej powoduje zwiększenie kąta zwilżania oraz odporność korozyjna po procesie modyfikacji uległa pogorszeniu. Co prawda badania odporności korozyjnej realizowano tylko metodą spektroskopii impedancyjnej (tak wynika z informacji w przewodniku nie ma tekstu artykułu) Czy badania metodą polaryzacji linowej były realizowane.

Próba wyjaśnienia tego stanu rzeczy niejednorodną budową warstwy ceramicznej jest nie przekonywująca.

Analizując wyniki zawarte co prawda tylko w trzech pracach potwierdzam fakt, że Doktorantka udowodniła tezę pracy która brzmi „Możliwe jest wytworzenie rozwiniętej morfologiczne powierzchni przy wykorzystaniu podwójnej modyfikacji przy użyciu techniki laserowej i techniki mikroosadzania łukowego, która poprawi odporność na korozję materiału, zapewni odpowiednie parametry chropowatości i zwilżalności oraz dodatkowe możliwe będzie kontrolowane wzbogacenie materiału w jony bioaktywne co spowoduje pozytywną odpowiedź komórkową"
Cel naukowy jakim było sprawdzenie możliwości przeprowadzenia podwójnej modyfikacji z wykorzystaniem dwóch technik pierwszej modyfikacji wiązką lasera Nd:YAG drugiej techniki mikrołukowego wytwarzania warstwy ceramicznej na stopie tytanu został także osiągnięty.

Uwagi szczegółowe

Recenzując rozprawę doktorką opartą na cyklu publikacji recenzent ma ten komfort, że artykuły w niej zamieszczone zostały już poddane nie rzadko bardzo wnikliwym recenzjom i w zasadzie może mieć uwagi tylko do przewodnika. Oprócz pytań i wątpliwości przedstawionych na poprzednich stronach chciałbym poruszyć jedynie dwie kwestie. Pierwsza to w jaki sposób dobrano napięcie i czas w procesie wytwarzania warstw tlenkowych. Są to parametry które w bardzo istotny sposób wpływają na mikrostrukturę i właściwości wytwarzanych warstw. W badaniach nad plazmowym elektrochemicznym utlenianiem azotku tytanu wytworzonego metodą azotowania jarzeniowego stopu Ti6Al4V stwierdziłem ogromne różnice w morfologii a przede wszystkim w odporności korozyjnej w roztworze Ringera wytworzonych warstw tlenkowych przy zastosowaniach napięć od 100 do 1000V.
Druga kwestia to brak odniesienia wyników osiągniętych w pracy do wyników otrzymanych w innych ośrodkach naukowych. Autorka w przewodniku napisała, że cytuję „na podstawie przeglądu literaturowego stwierdzono, że temat modyfikacji hybrydowej w przedstawionej konfiguracji powyższych technik jest niecałkowicie zbadany" koniec cytatu. Analizując spis publikacji na końcu przewodnika znalazłem dwie publikacje o tytułach zbliżonych do tytułów prac zamieszczonych w rozprawie (numer 28 i 56) Jak wyniki uzyskane przez Autorkę korespondują z wynikami tych prac.

Opinia końcowa

Chcę zaznaczyć jednak, że powyższe uwagi mają w dużej mierze charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę wartości merytorycznej pracy, ogólnej prawidłowości badań i zastosowanych technik badawczych. Należy je traktować, jako sugestie, których uwzględnienie może być pomocne Doktorantce w dalszej pracy naukowej. W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że mgr inż. Joanna Sypniewska otrzymała w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiodła umiejętności przeprowadzenia i stosowania różnych technik badawczych, wykazała się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizą uzyskanych wyników.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Wnioskuję, zatem o dopuszczenie mgr inż. Joanny Sypniewskiej do publicznej obrony.