prof. dr hab. inż. Stanisław Jóźwiak
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2,
00-908 Warszawa

Warszawa, dn. 25.09.2025 r.

**Recenzja pracy doktorskiej**

**Pani mgr Oliwii Kierat**
(imię i nazwisko ~~doktoranta~~ / doktorantki)

**pod tytułem:** ***Modyfikacja powierzchni tytanu i jego stopów w celu poprawy właściwości użytkowych***

**przygotowanej pod kierunkiem:**

**prof. dr hab. inż. Agaty Dudek**
(imię i nazwisko promotora)

wykonanej na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej

1. **Podstawa opracowania**

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej (pismo R-WIPiTM.BOD.511.2.2025 z dn. 28.07.2025r.).

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (z późn. zm.)

## 2. Charakterystyka i opis rozprawy

Praca doktorska Pani mgr Oliwii Kierat, napisana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Agaty Dudek, dotyczy zagadnień modyfikacji tytanu i jego stopów poprzez konstytuowanie na ich powierzchni adhezyjnych powłok silanowych metodą zol-żel, w celu uzyskania układów powłokowych do zastosowania w inżynierii biomateriałów, ze szczególnym uwzględnieniem ich odporności na korozję wżerową w warunkach imitujących środowisko fizjologiczne.

Przedstawioną do recenzji dysertację, zgodnie z art. 187 pkt.3 Ustawy, stanowi zbiór 6 (sześciu) opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych (pozycje A2, A4, A5, A6, A9 i A10), 2 (dwóch) wyodrębnionych części prac zbiorowych (rozdziały w monografiach znajdujące się liście MNiSW – pozycje A1 i A3) oraz dwa uzyskane patenty Urzędu Patentowego RP – pozycje A7 i A8. W tym miejscu recenzującemu nasunęła się wątpliwość, czy uzyskany patent spełnia wymogi ustawodawcy zawarte w art. 187 pkt.3 Ustawy? Zgodnie z definicją Urzędu Patentowego RP patent jest to prawo do wyłącznego korzystania z wynalazku przez określony czas, w sposób zarobkowy (przemysłowy, handlowy) na terytorium danego państwa lub państw, przyznane przez kompetentny organ państwowy, regionalny lub międzynarodowy. Definicja powyższa raczej nie spełnia wymogów zawartych w art. 187 pkt.3 Ustawy. Niemniej jednak wyniki przedstawione w pozycjach A7 i A8 są niezwykle spójne z analizami przedstawionymi w pozostałych pozycjach stanowiących podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej i dlatego też uwzględniono je w całościowej ocenie recenzowanej dysertacji.

Wraz z przedstawionymi do recenzji publikacjami załączono streszczenia w języku polskim i angielskim oraz przewodnik, w którym w poszczególnych rozdziałach Recenzowana rzeczowo przybliżyła uzasadnienie wyboru tematu na podstawie aktualnego stan wiedzy w badanym obszarze. W tym miejscu należy podkreślić aktualność zaproponowanej tematyki związanej z podkreślaną przez Recenzowaną długoterminową skutecznością implantów. Doktorantka słusznie konstatuje, iż tytan i jego stopy to obecnie najpowszechniej stosowne tworzywa metaliczne wykorzystywane w implantologii, niemniej jednak ciągle trwają prace związane z poprawą jego „biofunkcjonalności, zwłaszcza w kontekście osteointegracji". Działania ta prowadzone są w wielu kierunkach związanych z modyfikacją powierzchni implantów, jak chociażby rozwijanie ich powierzchni,

nakładanie powłok hydroksyapatytowych, diamentowych, krzemowo-diamentowych i innych. Przeprowadzona przez Recenzowaną szczegółowa analiza literatury, oparta na 154 pozycjach literaturowych, w zdecydowanej większości niezwykle aktualnych, pochodzących z ostatnich dziesięciu lat, pozwoliła na *wskazanie swoistej niszy w obszarze powłok nanoszonych na implanty wytwarzane z tytanu i jego stopów*. Opiniowana trafnie zauważyła, iż w obszarze bioinżynierii obiecującym materiałem powłokowym są silany, których różnorodność grup funkcyjnych stanowi o ich szerokim potencjale aplikacyjnym dostosowanym do warunków eksploatacyjnych. Powyższa konstatacja wskazuje na *bardzo dobrą orientację Doktorantki w aktualności tematyki badawczej* podjętej w ramach recenzowanej rozprawy.

Szczegółowa analiza właściwości alkoksysilanów w połączeniu z dociekaniami w obszarze metod ich syntezy pozwoliły Doktorantce na postawienie pięciu, niezwykle trafnych, tez badawczych:

1. Metoda zol-żel stanowi efektywne podejście do niskotemperaturowego wytwarzania funkcjonalnych powłok ochronnych na bazie VTMS i TEOS, osadzanych na podłożach tytanowych, umożliwiając precyzyjne kształtowanie ich właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych.
2. Stężenie VTMS w roztworze zol-żel wpływa bezpośrednio na strukturę, ciągłość i właściwości antykorozyjne powłok, umożliwiając ich optymalizację pod kątem zastosowań w środowiskach fizjologicznych.
3. Technika layer-by-layer, w połączeniu z kontrolowaną liczbą sekwencyjnie nanoszonych warstw VTMS, pozwala na precyzyjne kształtowanie struktury powłok, determinującej ich adhezję oraz właściwości barierowe i odporność korozyjną.
4. Struktura typu layer-by-layer, oparta na naprzemiennym nanoszeniu warstw VTMS i hydroksyapatytu, umożliwia jednoczesne nadanie powłokom właściwości barierowych i bioaktywnych, zwiększając ich potencjał aplikacyjny w inżynierii biomedycznej.
5. Dodatek TEOS jako nieorganicznego prekursora do układów VTMS pozwala modyfikować mikrostrukturę, przyczepność oraz właściwości elektrochemiczne powłok, przy czym odpowiedni stosunek składników stanowi kluczowy czynnik determinujący ich trwałość i odporność korozyjną.

Powyższe założenia stały się podstawą do przedstawienia głównego celu recenzowanej rozprawy, który Doktorantka określiła jako: „opracowanie, wytworzenie oraz szczegółowa charakterystyka powłok ochronnych otrzymywanych metodą zol-żel na podłożach tytanowych”. Zdaniem recenzującego takie przedstawienie wiodącego zamierzenia badawczego, szczególnie w świetle analizy literatury i wynikających z niej tez, cechuje się zbyt dużą ogólnikowością. Na szczęście Recenzowana doprecyzowała cel główny formułując sześć, ułożonych w logicznym ciągu przyczynowo skutkowym, celów szczegółowych, do których zaliczyła:

1. Opracowanie i walidacja procedury przygotowania powierzchni tytanu do nanoszenia powłok zol-żel, z uwzględnieniem wpływu parametrów obróbki mechanicznej na chropowatość i odporność korozyjną podłoża.
2. Analiza wpływu stężenia prekursora VTMS na strukturę, jednorodność oraz właściwości antykorozyjne powłok osadzanych na różnych podłożach tytanowych.
3. Identyfikacja wpływu konfiguracji warstwowej oraz typu podłoża tytanowego na właściwości adhezyjne i antykorozyjne powłok VTMS w warunkach środowiska fizjologicznego.
4. Weryfikacja wpływu dodatku niejonowego surfaktantu Triton X-100 na morfologię, adhezję i trwałość powłok, ze szczególnym uwzględnieniem jednorodności ich pokrycia oraz stabilności w warunkach płynów ustrojowych.
5. Charakteryzacja struktury, adhezji oraz właściwości elektrochemicznych powłok otrzymywanych metodą layer-by-layer z naprzemiennych warstw VTMS i hydroksyapatytu, w kontekście ich integralności i odporności korozyjnej.
6. Zoptymalizowanie proporcji VTMS:TEOS w celu uzyskania jednorodnych, dobrze przylegających warstw otrzymywanych metodą zol-żel, o wysokiej odporności na korozję.

W kolejnym rozdziale, poświęconym doświadczalnej części pracy, Opiniowana charakteryzuje materiały i odczynniki wykorzystywane do nanoszenia powłok, charakteryzuje składy chemiczne symulowanych płynów fizjologicznych użytych w potencjodynamicznych testach korozyjnych, opisując także szczegółowo sposób

wytwarzania zaproponowanych powłok na podłożach wykonanych z tytanu i jego stopów.

Dalszą część rozprawy stanowi przewodnik po dziesięciu opublikowanych opracowaniach, stanowiących podstawę niniejszej dysertacji. Dla każdej z załączonych prac Autorka przedstawia w formie skróconej cel opisanych tam analiz wraz z wnioskami z nich wynikającymi. *Na podkreślenie zasługuje zachowany ciąg chronologiczny prowadzonych badań, co w przypadku „zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych" nie zawsze jest zachowane*. Docenić należy także ilość przeprowadzonych eksperymentów, a w szczególności ilość przebadanych wariantów odporności korozyjnej układów powłoka – środowisko korozyjne. Realizacja tak szerokiego zakresu badań, wynikającego z postawionych niezwykle poprawnie tez pracy, była możliwa dzięki odpowiedniemu zastosowaniu prawidłowo dobranego spektrum metod badawczych w celu analizy struktury, składu chemicznego oraz odporności korozyjnej i przyczepności adhezyjnej.

Analizy prowadzone w oparciu o mikroskopię świetlną, skaningową mikroskopię elektronową SEM, analizę składu chemicznego w mikroobszarach SEM-EDS, spektroskopię w podczerwieni FTIR, elektrochemiczne testy korozyjne i pomiary przyczepności adhezyjnej pozwoliły Recenzowanej w ostatnim, dziesiątym rozdziale na podsumowanie prowadzonych analiz, dotyczących powłok jedno i wielowarstwowych opartych na winylotrójmetoksysilanie – VTMS. W tym miejscu zdaniem recenzującego Autorka powinna podkreślić wniosek wynikający z publikacji A2, stwierdzający, iż najlepsze efekty w aspekcie właściwości powłoki uzyskano dla stężenia wynoszącego 3,92 mol/dm$^3$. Zabrakło mi także jednoznacznego porównania właściwości powłok VTMS z powłokami modyfikowanymi Tritonem X-100, hydroksyapatytem oraz powłokami opartymi na mieszaninach VTMS:TEOS. Niemniej jednak trudno nie zgodzić się z finalnym stwierdzeniem Autorki iż: „Zrealizowane w ramach Rozprawy badania pozwoliły na osiągnięcie wszystkich zakładanych celów oraz weryfikację postawionych tez badawczych. Uzyskane wyniki dostarczyły spójnych i przekonujących danych potwierdzających skuteczność zaprojektowanych powłok ochronnych, ich potencjał aplikacyjny oraz zasadność przyjętych założeń dotyczących składu chemicznego, architektury warstwowej i technik wytwarzania".

Niemniej jednak, pomimo wskazanych powyżej niewątpliwie pozytywnych aspektów o znaczeniu utylitarnym, wynikających z przeprowadzonych badań i analiz, lektura dysertacji Pani mgr Oliwii Kierat, dotycząca wytwarzania metodą zol-żel powłok silanowych na podłożach wykonanych z tytanu i jego stopach w aspekcie zastosowania w aplikacjach biomedycznych, nasunęła recenzującemu pewne dodatkowe uwagi i spostrzeżenia, a mianowicie:

1. Dlaczego Autorka w swoich kolejnych pracach nie odwołuje się, czy też nie porównuje wyników przedstawionych w badaniach wcześniejszych. O ile każdy z załączonych, „powiązanych tematycznie artykułów" można traktować jako oddzielną i zamkniętą całość to w przedstawionym przewodniku takie odniesienia powinny się znaleźć. Np. w pracy A5 stwierdzono, iż powłoka 3 VTMS wytworzona na Ti Grade 2 zapewnia między innymi najkorzystniejsze właściwości elektrochemiczne. Potencjał korozyjny dla tego przypadku wynosi E=-0,15V (tab.6, rys.8a), podczas gdy w pracy A4 dla jednowarstwowej powłoki VTMS wartość tego parametru wynosi E=+0,7V (rys.9). Jak wytłumaczyć tą rozbieżność?
2. Analizując wyniki przedstawione w pracy A5 można zadać pytanie, czy wyniki odporności korozyjnej badanej w środowisku 0,5 molowego $Na_2SO_4$ można bezpośrednio przenieść badania w środowisku chlorków, uznając iż powłoka trójwarstwowa, najlepsza w środowisku $Na_2SO_4$ też będzie najlepsza w środowisku chlorków?
3. W pracy A1 Recenzowana stwierdziła, iż odporność korozyjna wzrasta wraz ze zmniejszeniem chropowatości. Jest to efekt powszechnie znany i dlatego też powierzchnię próbek do przyspieszonych, elektrochemicznych testów korozyjnych przygotowuje się na drodze polerowania zawiesinami polerskimi, do uzyskania lustrzanej powierzchni zgładu metalograficznego. W przypadku zastosowanej obróbki ściernej poprawna jej nazwa to szlifowanie.
4. W pracy A2 brak jest dowodu na równomierną grubość powłoki.
5. W większości zamieszczonych prac stwierdza się dobrą przyczepności adhezyjną naniesionych powłok do podłoża, powołując się na normy ASTM – D-3359 lub ISO 2409. Niemniej jednak jedynie w pracy A10 podano wynik – kategoria 4B, jednakże bez żadnego dowodu. Wątpliwość tą pogłębia

analiza rysunków 6-11, gdzie praktycznie dla każdego przypadku widoczna jest delaminacja powłoki od podłoża.

6. Czy struktura stopu Ti6Al4V (praca A3) po procesie wytwarzania przyrostowego, charakteryzującego się znacznymi szybkościami krystalizacji i chłodzenia może być dwufazowa α+β? Proszę jednocześnie wyjaśnić stwierdzenie, iż wytwarzanie przyrostowe może obniżyć moduł Younga.
7. Doktorantka często w podpisach rysunków (np. rys.11 praca A4, rys.3-5 praca A5 stosuje określenie struktura/mikrostruktura. Nie jest to niestety struktura, a tym bardziej mikrostruktura w ujęciu inżynierii materiałowej, a widok powierzchni.
8. Czy wyniki przedstawione w tabeli II i na rys.1-12 przedstawionych w pracy A7, w porównaniu do wyników zawartych w poprzednich pracach uprawniają do stwierdzenia, iż „powłoka wykazuje wysoką odporność korozyjną”?
9. Rozdział 3.7 w pracy A9 jest błędny metodycznie i nic nie wnosi. Średnica cząstek hydroksyapatytu wynosi około 20μm (rys.2 A9), co powoduje, iż wynik przedstawiony w tym rozdziale dotyczy wycinka powierzchni cząstki hydroksyapatytu, a nie wielowarstwowej powłoki. Poprawny jest wynik przedstawiony w tabeli 4 (Ra=5,74 μm), który jest o rząd wielkości większy od chropowatości powłok bez hydroksyapatytu.
10. Jak wytłumaczyć, iż dla Ti Grade 2 w środowisku symulowanego płynu ustrojowego powłoka VTMS/HAp/VTMS/VTMS (praca A9) posiada podobną wartości potencjału korozyjnego E=0,1V w porównaniu do E=0,165 dla powłoki 3VTMS (praca 5) przy o wiele niższej rezystancji wynoszącej 34,2kΩ (dla VTMS/HAp/VTMS/VTMS) w porównaniu do R=232kΩ dla 3VTMS?

Niemniej jednak przedstawione przeze mnie uwagi krytyczne nie wpływają na pozytywny odbiór pracy Pani mgr Oliwii Kierat i jednocześnie mam nadzieję, iż część z przedstawionych pytań, uwag i komentarzy zostanie potraktowana jako sugestia i zachęta do podjęcia dalszych, jeszcze bardziej spektakularnych, pozbawionych pierwiastka ogólnikowości, prac w obszarze inżynierii materiałowej.

## 3. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa Pani ***mgr Oliwii Kierat***, zatytułowana „***Modyfikacja powierzchni tytanu i jego stopów w celu***

***poprawy właściwości użytkowych***" dotyczy aktualnych zagadnień związanych z obszarem badań układów powłokowych biomateriałów, zwiększających właściwości użytkowe implantów wytwarzanych z tytanu i jego stopów, stanowiąc jednocześnie, co podkreślam, *oryginalne rozwiązanie założonego problemu naukowego w dyscyplinie inżynieria materiałowa*, skutkując poprawą przede wszystkim odporności korozyjnej poprzez wytworzenie powłok silanowych VTMS. Świadczą o tym niewątpliwie uzyskane dwa patenty Urzędu Patentowego RP w tematyce objętej niniejszą rozprawą, których Recenzowana jest współautorką. Bez wątpienia dobór literatury, umiejętność jej analizy oraz wyciąganie wniosków, ze wskazaniem dalszych kierunków poszukiwań, potwierdza intuicję badawczą Doktorantki w obszarze poruszanych przez Nią zagadnień, która wraz z prawidłowym doborem technik badawczych, pozwalających na rozwiązanie analizowanych problemów świadczy o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

**Po zapoznaniu się z rozprawą Pani mgr Oliwii Kierat, stwierdzam iż spełnia ona wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.**

PODPIS ZAUFANY
STANISŁAW
**JÓŹWIAK**
26.09.2025 10:11:12 GMT+0200
Dokument podpisany elektronicznie podpisem zaufanym

.....
(podpis recenzenta)