

Prof. dr hab. inż. Jerzy Smolik
Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji
26-600 Radom, Pułaskiego 6/10

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anety DYNER pt.
„Funkcjonalizacja powierzchni stali 316LVM pod kątem uwarunkowań i
oddziaływania z układem sercowo-naczyniowym”**

Recenzja dotyczy rozprawy doktorskiej mgr Anety DYNER pt. *„Funkcjonalizacja powierzchni stali 316LVM pod kątem uwarunkowań i oddziaływania z układem sercowonaczyniowym”*. Podstawą formalną wykonania recenzji było pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Biomedyczna Politechniki Śląskiej, prof. dr hab. inż. Ewy Piętki, z dnia 21.04.2023 roku.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy Recenzowana rozprawa doktorska w całości zagadnień koncentruje się na problematyce inżynierii biomedycznej. Rozprawa dotyczy wykorzystania powłok tlenku tytanu TiO_2 , wytwarzanych metodą ALD – Atmospheric Layer Deposition, do poprawy biouzgodności implantów wykonanych ze stali nierdzewnej 316LVM, stosowanych do leczenia schorzeń układu krwionośnego.

Praca doktorska mgr Anety DYNER stanowi analizę wpływu różnych parametrów procesowych metody ALD na właściwości wytwarzanych powłok TiO_2 , w tym: grubość, mikrostrukturę, skład chemiczny, zwilżalność, a także odporność korozyjną oraz wybrane właściwości biologiczne (cytotoksyczność, własności trombogenne).

Autorka rozprawy przeprowadziła bardzo szeroką analizę literaturową dotyczącą znaczenia schorzeń układu sercowo – naczyniowego, roli implantów w leczeniu tego typu schorzeń, a także możliwości wykorzystania w tym zakresie nowoczesnych rozwiązań z zakresu obróbki powierzchniowej. Przedstawiła szeroki opis stanu wiedzy w zakresie metod modyfikacji właściwości warstwy wierzchniej stali nierdzewnej, które mogą być wykorzystane w obróbce powierzchniowej stalowych implantów medycznych. Wykazała się przy tym znajomością nowoczesnych, wysoko zaawansowanych technik badawczych, a także potwierdziła swoje umiejętności praktycznego ich wykorzystania do charakteryzowania właściwości materiałów, w tym warstw i powłok. Na tej podstawie opracowała ramowy program badań, zawierający metodykę poszczególnych prac analitycznych, który zapewnił realizację postawionego celu badań oraz umożliwił weryfikację postawionej tezy. Doktorantka potwierdziła także umiejętność analizowania uzyskanych wyników i na tej podstawie przeprowadziła wnikliwy proces wnioskowania.

W ocenie Recenzenta, rozprawa doktorska mgr Anety DYNER stanowi spójne opracowanie naukowe, obejmujące wskazanie problemu naukowego (na podstawie analizy stanu wiedzy oraz własnych doświadczeń badawczych), dobór metodyki badawczej, wykonanie zaplanowanych badań eksperymentalnych oraz prezentację uzyskanych wyników, ich dyskusję i wnioskowanie.

2. Ocena metodyczna rozprawy

Struktura rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera 109 stron, łącznie ze streszczeniem w języku polskim oraz języku angielskim, spisem treści i wykazem literatury – obejmującym 117 pozycji. Treść rozprawy została podzielona na 8 głównych rozdziałów z licznymi podrozdziałami, w następującym porządku:

1. Wprowadzenie
2. Przegląd piśmiennictwa
3. Podsumowanie przeglądu piśmiennictwa
4. Badania własne
5. Omówienie wyników badań
6. Wnioski
7. Streszczenie
8. Bibliografia

Tytuły rozdziałów w pełni odpowiadają ich merytorycznej zawartości. Kolejność poszczególnych rozdziałów stanowi spójne opracowanie naukowe, począwszy od zidentyfikowania problemu naukowego w ściśle określonym obszarze badawczym, poprzez dobór metodyki badawczej i wykonanie zaplanowanych badań eksperymentalnych, aż po prezentację uzyskanych wyników, ich dyskusję i wnioskowanie.

Terminologia

Rozprawa jest napisana poprawnym językiem z użyciem poprawnej terminologii i wydana została na dobrym poziomie edytorskim. Wysoko oceniam terminologię dotyczącą problematyki inżynierii biomedycznej oraz inżynierii powierzchni, zarówno w zakresie charakteryzacji badanych powłok, jak również w zakresie stosowanych metod analitycznych. Świadczy to o bardzo dobrym rozeznaniu Doktorantki w obszarze objętym rozprawą, tj. schorzeń układu sercowo – naczyniowego oraz problematyki wykorzystania implantów do ich leczenia, a także w zakresie możliwości wykorzystania w tym zakresie innowacyjnych rozwiązań inżynierii powierzchni.

Styl i ortografia Styl i ortografię recenzowanej rozprawy należy uznać za bardzo dobre.

Pomimo dużej ilości wyników badań, konieczności porównywania wyników uzyskanych przy różnych parametrach procesowych wytwarzania powłoki TiO₂ metodą ALD, konieczności oceny wyników badań różnych właściwości fizycznych i chemicznych, pracę należy uznać za przejrzystą i zrozumiałą.

Literatura

Spis literatury obejmuje 117 pozycji krajowych i międzynarodowych, związanych z poszczególnymi zagadnieniami omawianymi w rozprawie. Spis literatury przygotowany został

poprawnie, w układzie chronologicznym przywoływania poszczególnych pozycji w tekście. W ocenie Recenzenta dobór pozycji literaturowych jest właściwy, wystarczający i w pełni zgodny z aktualnym stanem wiedzy w obszarze recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Ilustracje i tabele

Wszystkie ilustracje i tabele zamieszczone w rozprawie zostały przygotowane starannie i należy je uznać za potrzebne oraz ułatwiające interpretację pracy. W każdym przypadku wykorzystywania informacji literaturowych podpisy pod ilustracjami zawierają odnośnik wskazujący pozycję literaturową w spisie literatury, stanowiącą informację źródłową, co pozwala czytającemu rozszerzyć informacje, jak również wskazuje na dużą poprawność Autorki w korzystaniu z literatury. Większość rysunków w pracy jest dobrze czytelna i bardzo dobrze opisana.

Nieścisłości redakcyjne i terminologiczne

Stwierdzone nieścisłości redakcyjne i terminologiczne, w tym wymienione poniżej uznać należy za drobne błędy redakcyjne:

1. str.75 - 77 Pewien dyskomfort czytającego budzą rysunki 34 i 35, przedstawiające wyniki badań zrealizowanych z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, ze względu na zbyt mały format poszczególnych kadrów. W efekcie markery powiększeń oraz oznaczeń definiujących skład chemiczny są mało czytelne.

Zdaniem Recenzenta podkreślić należy dobry poziom edytorski rozprawy, w tym: jakość druku, przejrzystość tabel, spójność i powtarzalność marginesów, tabulacji, wykorzystywania nawiasów, itp., co czyni pracę bardzo przejrzystą dla czytającego. W ocenie Recenzenta świadczy to o odpowiedzialności Doktorantki za formę i jakość prezentowania wyników badań naukowych, co jest ważne w przyszłym rozwoju naukowym.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

Jak stwierdzono, rozprawa stanowi spójne opracowanie naukowe, obejmujące wskazanie problemu naukowego (na podstawie analizy stanu wiedzy oraz własnych doświadczeń badawczych), dobór metodyki badawczej, wykonanie zaplanowanych badań eksperymentalnych oraz prezentację uzyskanych wyników, ich dyskusję i wnioskowanie. W pracy zawierającej 8 rozdziałów można wyróżnić trzy główne części.

Część 1 stanowi **Przegląd wiedzy wraz z jej podsumowaniem** w zakresie schorzeń układu sercowo – naczyniowego, roli implantów w leczeniu tego typu schorzeń, a także możliwości wykorzystania w tym zakresie nowoczesnych rozwiązań z zakresu obróbki powierzchniowej, obejmująca rozdziały 1 – 3 rozprawy, tj.: 1 – *Wprowadzenie*, 2 – *Przegląd piśmiennictwa*, 3 – *Podsumowanie przeglądu piśmiennictwa*.

W tej części rozprawy Doktorantka w sposób bardzo przejrzysty formułuje problem badawczy, którym jest potrzeba zwiększenia biogodności implantów stalowych wykorzystywanych w leczeniu schorzeń układu sercowo – naczyniowego. Wskazuje przy tym także na ogromne znaczenie społeczne tego zagadnienia. Następnie Autorka charakteryzuje osiągnięcia inżynierii powierzchni, w tym metody i materiały powłok, które w Jej opinii stwarzają możliwości rozwiązania postawionego problemu naukowego.

Tak skonstruowany opis stanu wiedzy oparty jest na bogatym przeglądzie literatury i stanowi bardzo dobre wprowadzenie w zagadnienia objęte rozprawą, wskazując jednocześnie bazę problemów umożliwiających sformułowanie tezy i celu pracy. W sformułowanej tezie pracy Doktorantka wyraża pogląd, że *„funkcjonalizacja stali 316LVM powłoką TiO₂ naniesioną metodą osadzania warstw atomowych ALD o własnościach fizykochemicznych adekwatnych do specyfiki układu sercowo-naczyniowym zapewnia odpowiednią biokompatybilność w odniesieniu do wybranych badań in vitro dedykowanych dla implantów kontaktujących się z krwią i tkankami naczyń krwionośnych”*.

Część 2 rozprawy stanowi **Opis badań własnych**, zawierający przedstawienie zaproponowanej przez Doktorantkę metodyki badawczej oraz prezentację uzyskanych wyników badań. Ta część pracy obejmuje rozdział 4 – *Wyniki badań*.

W tej części pracy Autorka dokonała wyboru i opisała metody badań, potrzebnych do analizy wybranych właściwości powłok TiO₂, zaplanowanych do wytworzenia w ramach badań, w tym m.in.: grubości, składu chemicznego, mikrostruktury, odporności korozyjnej, właściwości biologicznych oraz podatności do odkształceń. Doktorantka wykazała się przy tym znajomością nowoczesnych, wysoko zaawansowanych metod badania materiałów.

Następnie Autorka rozprawy precyzyjnie realizuje przyjętą metodykę badawczą. Wykorzystując wybrane metody badawcze, dokonała analizy wpływu różnych parametrów procesu ALD na skład chemiczny i właściwości wytwarzanych powłok TiO₂.

Część 3 pracy stanowi **Analiza wyników badań**, i obejmuje ona rozdział 5 – *Omówienie wyników badań* oraz rozdział 6 - *Wnioski*. W tej części pracy Doktorantka przeprowadziła analizę uzyskanych wyników badań. Autorka dokonała oceny właściwości wytworzonych powłok i na tej podstawie sformułowała wnioski dotyczące przyjętej tezy pracy. Potwierdziła tym samym umiejętność analizowania uzyskanych wyników i formułowania wniosków.

Na podstawie uzyskanych wyników badań Autorka rozprawy sformułowała 10 wniosków, z których za najważniejsze uważam:

- Powłoka TiO₂ zdecydowanie ograniczyła przenikanie szkodliwych jonów tj. Cr³⁺, Ni²⁺, stanowiła zatem skuteczną barierę ochronną.
- Powłoka naniesiona w temperaturze 200°C może być bezpiecznie odkształcona do wartości kąta 40°. Przekroczenie zalecanego kąta może doprowadzić do osłabienia powłoki, a w konsekwencji odsłonięcia warstwy wierzchniej biomateriału metalowego, powłoka jednak w dalszym ciągu będzie zapewniała odpowiednie zabezpieczenie przed działaniem środowiska korozyjnego.
- Powłoka naniesiona w temperaturze 200°C poprawia biokompatybilność podłoża w odniesieniu do żywotności komórek w warunkach in vitro. Komórki mają również zdolność do proliferacji w warunkach in vitro.

- Powłoka naniesiona w temperaturze 200°C nie powoduje trombogenności oraz hemolizy, wykazuje działanie przeciwzapalne w porównaniu do podłoża, które ma potencjał zapalny, co zostało potwierdzone w odpowiednich badaniach *in vitro*.

Tym samym Doktorantka potwierdziła postawioną w rozprawie tezę, że „funkcjonalizacja stali 316LVM powłoką TiO_2 naniesioną metodą osadzania warstw atomowych ALD o własnościach fizykochemicznych adekwatnych do specyfiki układu sercowo-naczyniowym zapewnia odpowiednią biokompatybilność w odniesieniu do wybranych badań *in vitro* dedykowanych dla implantów kontaktujących się z krwią i tkankami naczyń krwionośnych”.

Analiza części badawczej rozprawy oraz opisanych w niej wyników badań, generuje zdaniem Recenzenta wiele nowych wątków badawczych, jak również zagadnień do dyskusji, w tym m.in.:

1. Na str. 74-75, w tabeli 11 oraz na rysunkach: 32 i 33, pokazano wyniki badań podatności powłoki do odkształceń.

Wykazano, że wartość oporu polaryzacyjnego R_p dla próbek z warstwą TiO_2 wyraźnie wzrasta w stosunku do stanu wyjściowego. Świadczy to o zmniejszeniu aktywności powierzchni badanego biomateriału w środowisku korozyjnym. Zauważono jednak stałą tendencję do obniżania się wartości tego parametru wraz ze wzrostem kąta wygięcia (rysunek 33), co z kolei świadczy o stopniowym pękaniu powłoki TiO_2 i odsłanianiu podłoża. Zdaniem Recenzenta, w przyszłych badaniach dotyczących wykorzystania powłok TiO_2 do funkcjonalizowania implantów ze stali 316LVM, warto kontynuować problematykę dotyczącą zwiększania odporności powłok TiO_2 na pękanie, poprzez ich domieszkowanie wybranymi metalami, wytwarzając powłoki o mikrostrukturze nanokompozytu.

2. Kolejnym ważnym zagadnieniem wydaje się być występowanie węgla na powierzchni próbek ze stali 316LVM pokrywanych powłoką TiO_2 . Problem został zidentyfikowany przez Doktorantkę i pokazany podczas analizy wyników badań liniowej analizy składu chemicznego (rysunek 20).

Zdaniem Recenzenta problem należy uznać za istotny z tego względu, że strefa o zwiększonej zawartości węgla może zmniejszać adhezję powłoki do podłoża oraz być istotnym czynnikiem generowania pęknięć powłoki TiO_2 podczas jej odkształcania.

Chcę podkreślić, że sformułowane w recenzji tematy do dyskusji, są w dużej mierze wynikiem skali problemów podjętych przez Doktorantkę i w żaden sposób nie zmieniają one mojej pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej.

4. Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej mgr Anety DYNER pt. „*Funkcjonalizacja powierzchni stali 316LVM pod kątem uwarunkowań i oddziaływania z układem sercowo-naczyniowym*”, przygotowanej pod opieką merytoryczną dr hab. inż. Marcina Basiagi, prof. PŚ stwierdzam, że rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, autorka wykazała się szeroką wiedzą w obszarze inżynierii biomedycznej, a także

inżynierii powierzchni. Potwierdziła swoje duże umiejętności w zakresie formułowania problemów badawczych, planowania badań i doboru metodyki badawczej, a także praktycznej realizacji badań analitycznych z wykorzystaniem nowoczesnych, zaawansowanych metod badawczych i analizowania uzyskanych w tym zakresie wyników.

W mojej opinii wymieniona rozprawa doktorska w pełni odpowiada warunkom stawianym w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce / Dz. U. z 2022 r. poz. 574, w zakresie nadawania stopni naukowych i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie mgr Anety DYNER do publicznej obrony.

Radom, 22.05.2023

Prof. dr hab. inż. Jerzy Smolik