

Prof. dr hab. Grzegorz Sulka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
Tel: 12 686 25 18
e-mail: sulka@chemia.uj.edu.pl



**Uniwersytet Jagielloński
w Krakowie**

OCENA

pracy doktorskiej Pana mgr. Vladlensa Grebnevsza zatytułowanej „*Modification of titanium and its alloys' surfaces in phosphate and carbonate-based suspensions with use of plasma electrolytic oxidation*”

Praca doktorska Pana mgr. Vladlensa Grebnevsza zatytułowana „*Modification of titanium and its alloys' surfaces in phosphate and carbonate-based suspensions with use of plasma electrolytic oxidation*” została zrealizowana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem prof. Wojciecha Simki oraz prof. Artursa Viksna z Faculty of Medicine and Life Sciences, University of Latvia.

Zakres tematyczny pracy

Dynamiczny rozwój cywilizacyjny oraz globalne zmiany demograficzne sprawiają, że schorzenia i urazy układu kostno-stawowego należą dziś do najpoważniejszych wyzwań współczesnej medycyny. Narastająca częstość złamań, zmian zwyrodnieniowych oraz patologii tkanek twardych wymusza intensyfikację badań nad nowoczesnymi rozwiązaniami terapeutycznymi oraz opracowaniem funkcjonalnych, modyfikowanych materiałów implantacyjnych. Szczególne znaczenie ma w tym obszarze rozwój zaawansowanych biomateriałów i implantów, które mogą istotnie poprawić skuteczność leczenia oraz jakość życia pacjentów. Jedną z najbardziej perspektywicznych technik modyfikacji powierzchni implantów, zwłaszcza tytanowych, jest plazmowe utlenianie elektrolityczne (z ang. plasma electrolytic oxidation, PEO). Metoda ta umożliwia wytwarzanie trwałych, dobrze przyczepnych warstw tlenkowych o mikroporowatej strukturze sprzyjającej osteointegracji, a także pozwala na precyzyjne dostosowywanie składu chemicznego powłok poprzez odpowiedni dobór elektrolitu i parametrów procesu. Dodatkowym atutem PEO jest możliwość wbudowywania faz wrażliwych termicznie dzięki lokalnemu i krótkotrwałemu oddziaływaniu mikro wyładowań elektrycznych.

Przedłożona rozprawa doktorska dotyczy modyfikacji powierzchni implantów tytanowych metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego poprzez wprowadzanie bioaktywnych faz wapniowych – węglanu wapnia oraz hydroksyapatytu. Podejmowana problematyka wpisuje się w aktualne i strategiczne kierunki badań naukowych, odpowiadając jednocześnie na istotne potrzeby kliniczne. Praca nawiązuje do intensywnie rozwijanych badań z pogranicza inżynierii materiałowej, elektrochemii i biomateriałów, ukierunkowanych na poprawę osteointegracji oraz trwałości implantów metalicznych. Zagadnienie to należy uznać za istotne zarówno w kontekście podstaw naukowych procesu PEO, jak i jego potencjalnych zastosowań klinicznych. Doktorant wyznaczył jasno sformułowany cel badawczy, obejmujący nie tylko opracowanie nowej metody wprowadzania faz węglanowych i fosforanowych wapnia do powłok PEO, lecz także pogłębienie wiedzy o mechanizmach wbudowywania cząstek stałych podczas mikro-wyładowań. Warto podkreślić, że integracja soli wapnia ze strukturą implantów pozwala nadać im właściwości bioaktywne sprzyjające adhezji komórek oraz inicjacji osteointegracji. Ponadto kontrolowane uwalnianie tych składników wspomaga lokalną mineralizację kości, przyspiesza regenerację i zwiększa stabilność biologiczną implantu. Na uwagę zasługuje również trafnie postawiona hipoteza badawcza, wskazująca na ograniczenia klasycznych metod bazujących na jednorodnych elektrolitach oraz potencjalną przewagę podejścia z wykorzystaniem zawieszonych cząstek. Założenie to zostało w pracy przekonująco i rzetelnie zweryfikowane eksperymentalnie.

Analiza formalna i merytoryczna rozprawy

Praca doktorska mgr. Vladlensa Grebnevs została przygotowana w układzie zapewniającym spójność i przejrzystość narracji naukowej. Jej pierwszą część stanowi rozbudowany przegląd literatury, który w syntetyczny, a zarazem pogłębiony sposób wprowadza w problematykę badawczą oraz porządkuje aktualny stan wiedzy. Kolejna część poświęcona jest metodyce badań, w której Autor jasno i szczegółowo opisuje zastosowane procedury eksperymentalne oraz wykorzystane techniki badawcze. Zasadniczy trzon rozprawy stanowi rozdział poświęcony analizie i interpretacji wyników, w którym przedstawione dane poddano krytycznej ocenie i odniesiono do literatury przedmiotu. Całość zamyka rozdział podsumowujący, w którym wyeksponowano główne osiągnięcia pracy oraz ich potencjalne znaczenie poznawcze i aplikacyjne. Integralnym uzupełnieniem rozprawy jest obszerny wykaz literatury, obejmujący blisko 600 pozycji, a także aneks prezentujący publikacje i wystąpienia konferencyjne Doktoranta związane bezpośrednio z tematyką pracy. Przyjęta konstrukcja rozprawy sprzyja logicznemu odbiorowi treści i podkreśla dojrzałość naukową Doktoranta.

W części przeglądowej rozprawy mgr Vladlens Grebnevs przedstawia szerokie, spójne i merytoryczne omówienie zagadnień związanych z tematyką badań. Rozdział rozpoczyna charakterystyka biomedycznych implantów metalicznych (np. Ti oraz Ti-6Al-4V) i polimerowych, a następnie omówienie znaczenia modyfikacji ich powierzchni poprzez nanoszenie powłok funkcjonalnych i antykorozyjnych, w tym zawierających węglan wapnia. Doktorant podkreśla, że mimo korzystnych właściwości, CaCO_3 nie zapewnia samodzielnie odpowiedniej trwałości, dlatego najbardziej uzasadnione jest jego łączenie z hydroksyapatytem, który pełni rolę stabilnej i bioaktywnej matrycy. Opis technik wprowadzania CaCO_3 do powłok – m.in. CVD, PVD i zol-żel – zamyka ten fragment. Kolejne podrozdziały dotyczą techniki plazmowego utleniania

elektrolitycznego (PEO). Autor przedstawia podstawy fizykochemiczne procesu, najnowsze osiągnięcia oraz ograniczenia i perspektywy wykorzystania PEO do funkcjonalizacji implantów. Szczegółowo omawia mechanizmy powstawania powłok, wpływ rodzaju podłoża, uzyskiwaną morfologię oraz wymagania procesowe, takie jak wysokie napięcia, duże zużycie energii i trudności w skalowaniu technologii. W dalszej części autor skupia się na chemicznej modyfikacji powłok poprzez dodatki do elektrolitu. Omawia kluczowe parametry decydujące o właściwościach warstw: reżim elektryczny (DC, AC, pulsacyjny), napięcie, gęstość prądu, kształt i częstotliwość impulsów, przewodnictwo i temperaturę elektrolitu oraz czas procesu. Analizuje doniesienia dotyczące dodatków węglanowych – soli rozpuszczalnych i zawiesin cząstek stałych – oraz potencjalne mechanizmy wbudowywania węglanu wapnia i hydroksyapatytu w trakcie PEO. Doktorant opisuje także metody otrzymywania cząstek CaCO_3 przeznaczonych do integracji z powłokami, w tym nasycanie elektrolitów CO_2 , stosowanie proszków komercyjnych i syntezę poprzez chemiczne wytrącanie. Końcowe podrozdziały poświęca technikom charakterystyki fizykochemicznej powłok, ocenie ich właściwości biologicznych oraz analizie składu i parametrów kąpieli elektrolitycznych stosowanych w PEO.

Warto podkreślić, że na podstawie przeprowadzonego wnikliwego przeglądu literaturowego mgr Vladlens Grebnevs zaproponował autorską strategię przygotowania kąpieli elektrolitycznej do procesu PEO, ukierunkowaną na otrzymywanie funkcjonalnych powłok. Strategia ta opierała się na kontrolowanej syntezie cząstek węglanu wapnia metodą karbonatyzacji, a następnie ich częściowej reakcji w środowisku elektrolitu zawierającego wodorofosforany(V). Takie podejście umożliwiło jednocześnie wprowadzenie do kąpieli jonów niezbędnych do formowania faz bioaktywnych oraz stabilizację zawiesiny, co miało kluczowe znaczenie dla powtarzalności procesu i właściwości powłok.

Część pracy poświęcona metodyce pomiarowej została opracowana bardzo szczegółowo i poprawnie merytorycznie. Doktorant jasno przedstawił przygotowanie kąpieli do procesu PEO oraz dokładnie opisał procedury syntezy cząstek fosforanowych i węglanowych. Na uwagę zasługuje kompleksowa charakterystyka fizykochemiczna kąpieli PEO zawierającej zawieszone cząstki węglanowe i hydroksyapatytu, obejmująca analizy jakościowe i ilościowe, skład chemiczny i fazowy oraz ocenę morfologii. W kolejnych podrozdziałach szczegółowo omówiono procedurę prowadzenia procesu PEO oraz metodykę otrzymywania powłok wraz z ich strukturą, składem pierwiastkowym i fazowym oraz charakterem wiązań chemicznych. Istotnym atutem jest szeroki zakres zastosowanych metod badawczych, obejmujących zarówno klasyczną charakterystykę fizykochemiczną, jak i ocenę właściwości biologicznych oraz funkcjonalnych otrzymanych warstw. Metodyka badań funkcjonalnych uwzględniała pomiary zwilżalności, kinetykę uwalniania jonów wapnia i tytanu, analizę potencjału elektrokinetycznego oraz testy adhezji metodą zarysowania. Całość dopełniają elektrochemiczne badania odporności korozyjnej, zapewniające pełną ocenę wytworzonych powłok.

W pierwszej części eksperymentalnej Doktorant ocenił wpływ kluczowych parametrów PEO prowadzonych w elektrolitach zawierających różne sole fosforanowe oraz ich mieszaniny z węglanem lub wodorowęglanem sodu, traktując wyniki jako podstawę dalszej optymalizacji powłok. Analizie poddano wpływ rodzaju soli, jej stężenia, pH i przewodności na morfologię oraz

skład powłok tlenkowych. Wykazano, że najbardziej odpowiednie do PEO są sole wodorofosforanowe(V), zapewniające stabilność faz węglanowych i hydroksyapatytowych oraz umiarkowanie zasadowy odczyn, co eliminuje konieczność intensywnego płukania próbek przed badaniami aktywności biologicznej. Stabilność procesu potwierdzono brakiem istotnych zmian w trakcie formowania warstw. Stwierdzono również, że w mieszaninach elektrolitów o tej samej przewodności jony węglanowe nie blokują procesu, o ile nie dominują w roztworze, choć zmniejszają porowatość i udział fosforu w powłokach. Efekt ten był wyraźniejszy dla Na_2CO_3 niż NaHCO_3 , co podkreśla znaczenie odczynu i rodzaju źródła węglanów w kształtowaniu mikrowyładowań. Całkowite zastąpienie fosforanów węglanami uniemożliwiało inicjację mikrowyładowań, wskazując, że rozpuszczalne węglany nie są w stanie samodzielnie podtrzymać procesu PEO, a jedynie modyfikują mikrostrukturę i skład powłok. W dalszym etapie Doktorant przeanalizował wpływ rozmiaru komercyjnych cząstek węglanu wapnia. Wykazał, że cząstki o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów, mimo intensywnej obróbki ultradźwiękowej i podwyższonego stężenia, nie dają oczekiwanych rezultatów. Znacznie bardziej obiecujące okazało się podejście polegające na kontrolowanej syntezie cząstek bezpośrednio w elektrolicie, co umożliwia uzyskanie kąpieli zoptymalizowanych do procesów PEO.

Druga zasadnicza część pracy stanowi oryginalny wkład Doktoranta w rozwój wiedzy o procesie PEO. Wprowadzenie krystaliczności cząstek jako niezależnego parametru procesu jest rozwiązaniem nowatorskim i dotąd nieopisywanym w literaturze, która koncentrowała się głównie na wielkości, składzie i morfologii cząstek, pomijając stopień uporządkowania ich struktury. Jako układy modelowe Doktorant wykorzystał krystaliczne i amorficzne cząstki fosforanu(V) wapnia. Wykazał, że stopień krystaliczności istotnie wpływa na właściwości fizykochemiczne i biologiczne powłok. We wszystkich wariantach z dodatkiem cząstek uzyskiwał grubsze warstwy tlenkowe, lepszą zwilżalność oraz większą chropowatość, przy zachowaniu makroskopowej jednorodności istotnej dla zastosowań implantologicznych. Różnice ujawniły się jednak w zależności od uporządkowania struktury. Cząstki amorficzne sprzyjały większemu wzbogaceniu powierzchni powłok w wapń, co przypisał ich większej powierzchni właściwej i rozwiniętej topografii, ułatwiającej zakotwiczenie w porach formujących się podczas PEO. Wyraźnie wpływały również na topografię — kształt i rozmieszczenie porów oraz stopień porowatości. W testach bioaktywności *in vitro* obserwował szybsze formowanie warstw przypominających hydroksyapatyt. Co istotne, podobne tendencje odnotował zarówno dla czystego tytanu, jak i jego stopu, co wskazuje na uniwersalny charakter wpływu krystaliczności. Doktorant jednoznacznie wykazał, że stopień uporządkowania cząstek decyduje o efektywności ich wbudowywania i właściwościach końcowych powłok, stanowiąc cenne narzędzie w projektowaniu funkcjonalnych warstw PEO.

W trzecim etapie badań mgr Vladlens Grebnevs umiejętnie przełożył wiedzę podstawową na rozwiązanie technologiczne. Opracował zmodyfikowany elektrolit, w którym nanocząstki węglanu wapnia syntetyzowano *in situ* poprzez nasycanie CO_2 , a następnie częściowo przekształcano w reakcji z wodorofosforanem(V) sodu. W efekcie powstawały stabilne, zdyspergowane mikroagregaty węglanu wapnia z hydroksyapatytem o wielkości 1–2 μm , wolne od przewodzących zanieczyszczeń. Takie podejście wyeliminowało typowe problemy klasycznych kąpieli PEO z zawiesinami, takie jak sedimentacja, aglomeracja wymagająca intensywnej homogenizacji czy ryzyko wprowadzania domieszek. Zastosowanie zoptymalizowanego elektrolitu umożliwiło

otrzymanie powłok o typowej mikrostrukturze PEO, grubości ok. 25 μm i dwuwarstwowej budowie — zwartej warstwie wewnętrznej oraz porowatej, zewnętrznej, wzbogaconej w wapń i fosfor. Na uwagę zasługuje rozbudowana charakterystyka otrzymanych powłok z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, analiz chemicznych, spektroskopii Ramana oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Szczególnie istotne było potwierdzenie podstawień węglanowych w strukturze hydroksyapatytu oraz jednorodnej dystrybucji faz, co ma znaczenie dla projektowania materiałów o kontrolowanej resorpcji. Funkcjonalna ocena powłok stanowi kolejny atut pracy. Doktorant przeprowadził kompleksowe badania elektrochemiczne, mechaniczne i biologiczne. Wykazał poprawę odporności korozyjnej, zwiększoną adhezję do podłoża oraz korzystne właściwości powierzchniowe — hydrofilowość i umiarkowanie ujemny potencjał zeta sprzyjający adsorpcji białek i adhezji komórek, przy jednoczesnym ograniczeniu kolonizacji bakteryjnej. Cennym wynikiem jest również 30-dniowy profil uwalniania jonów wapnia w warunkach PBS oraz testy biologiczne potwierdzające zwiększoną żywotność fibroblastów po 7 dniach i efekt bakteriostatyczny wobec istotnych klinicznie patogenów. Wyniki te wskazują, że opracowane powłoki mogą zarówno wspierać osteointegrację, jak i ograniczać ryzyko infekcji okołowszczepowych.

Uwagi dyskusyjne

Recenzowana praca doktorska została przygotowana z niezwykłą starannością i, mimo że jest obszernym opracowaniem tekstowym, zawiera jedynie pojedyncze, drobne niedoskonałości, takie jak literówki, brakujące lub nadmiarowe przecinki i kropki, a także prawdopodobnie niezamierzone podwójne powtórzenie fragmentu tekstu ze stron 67–68 na stronach 68–69. Nie zamierzam jednak szczegółowo wymieniać tych drobnych uchybień, gdyż nie wpływają one na wartość merytoryczną pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Warto również podkreślić, że strona graficzna zamieszczonych rysunków jest bardzo starannie opracowana. Jedyną moją uwagę jest nieco rozbudowany i skrupulatny sposób opisywania uzyskanych wyników. Część doświadczalna jest bardzo szczegółowa, co świadczy o dużym zaangażowaniu Doktoranta, jednak miejscami opisy obejmują liczne zależności i parametry, które mogłyby być przedstawione bardziej zwięźle lub częściowo przeniesione do części literaturowej (np. pierwszy i częściowo drugi akapit na stronie 73, drugi akapit na stronie 79 itp.). Skupienie się na kluczowych zagadnieniach i bardziej zwięzły sposób prezentacji zwiększyłoby przejrzystość tej części pracy i ułatwiłoby jej odbiór.

Zasadniczo nie mam zastrzeżeń co do treści merytorycznej i edytorskiej pracy, niemniej chciałbym poruszyć kilka wątków, zwłaszcza tych dyskusyjnych, które warto omówić podczas obrony pracy doktorskiej:

1. Na stronie 79, w linii 3 pod Tabelą 6, Doktorant odwołuje się do „Danych uzupełniających 1”, jednak nie udało mi się ich odnaleźć w dostarczonej wersji pracy doktorskiej.
2. W Tabeli 7 na stronie 80 oraz na Rys. 14 na stronie 81 prezentowane są wartości kąta zwilżania uzyskane na podstawie 16 niezależnych pomiarów. Zastanawiam się, dlaczego Doktorant nie podał odchyłeń standardowych tych pomiarów.
3. Na Rys. 20 na stronie 88 prezentowane są wstawki, jednak trudno ocenić, dla jakiego pasma, ponieważ nie zaznaczono jednostek na osi X ani nie dodano informacji w podpisie pod rysunkiem. W tekście dysertacji również brak jest jakiegokolwiek informacji w tym zakresie.
4. W rozdziale 4.2.6 Doktorant prezentuje widma spektroskopii Ramana (Rys. 20) warstw

tlenkowych uzyskanych w procesie PEO na substratach z Ti oraz Ti6Al4V, przy czym stwierdza, że nie obserwowano pasm pochodzących od rutylu. To samo dotyczy widm prezentowanych w rozdziale 4.3.6 (Rys. 38). Brak faz rutylu Autor tłumaczy tym, że w trakcie utleniania temperatura powierzchni próbki nie przekraczała prawdopodobnie 600 °C. Wiadomo jednak, że podczas PEO dochodzi do topnienia warstwy anodowej tlenku (co wymaga stosunkowo wysokiej temperatury) i jej powtórnego zestalenia, co powinno sprzyjać powstawaniu rutylu. Oczekiwałbym zatem dyskusji na temat przyczyn braku obserwacji fazy rutylu w widmach Ramana, która standardowo pojawia się przy wygrzewaniu TiO_2 w wyższych temperaturach. Przejścia fazowe typu anataz-rutyl w literaturze opisuje się w dość szerokim zakresie temperatur, ale TiO_2 wygrzewany w 500 °C zazwyczaj zawiera już kilka procent rutylu. Wyniki uzyskane spektroskopią Ramana pozostają również w sprzeczności z dyfraktogramami proszkowymi przedstawionymi na Rys. 42 na stronie 123, gdzie obserwowano refleksy od rutylu. Jest to tym bardziej zaskakujące, że spektroskopia Ramana jest bardzo czuła na strukturę krystaliczną i fazy polimorficzne TiO_2 , potrafi wykrywać nawet <5% rutylu w matrycy anatazu, a charakterystyczne pasma są dobrze rozdzielone (anataz: ~144, 197, 399, 513, 639 cm^{-1} ; rutyl: ~143, 447, 612 cm^{-1} , szczególnie ważne piki przy 447 i 612 cm^{-1}). Technika XRD ma wyższą granicę detekcji, zwykle dopiero ~5–10% objętości rutylu w anatazie. Proszę o komentarz tych rozbieżności i wskazanie potencjalnych przyczyn podczas obrony pracy.

5. Na Rys. 50 (strona 135) przedstawiono wyniki oceny aktywności metabolicznej fibroblastów skóry człowieka w teście redukcji rezazuryny. Mam kilka pytań dotyczących tych eksperymentów. Dlaczego wybrano właśnie tę linię komórkową, zamiast standardowo stosowanych linii osteoblastów? Dlaczego hodowlę komórkową i testy prowadzono tylko przez 7 dni? Jaka była próbka kontrolna, do której odniesiono wyniki uzyskane na badanych powłokach? Czy dane poddano analizie statystycznej? Czy zaobserwowano statystycznie istotną poprawę żywotności komórek lub ich aktywności metabolicznej w stosunku do kontroli? Na pierwszy rzut oka różnice między badanymi próbkami a próbką kontrolną nie są znaczące.
6. Z punktu widzenia krytycznej oceny pracy należy zauważyć, że pewnym ograniczeniem jest brak badań długoterminowych w warunkach bardziej zbliżonych do rzeczywistych warunków obciążenia mechanicznego implantów oraz dynamicznych warunków środowiska biologicznego. Nie stanowi to jednak wady dyskwalifikującej pracy, lecz raczej wskazuje naturalny kierunek dalszych badań.

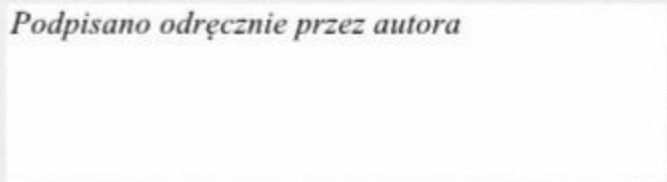
Wnioski końcowe

Podsumowując, rozprawa stanowi spójne, oryginalne i wartościowe opracowanie naukowe. Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, wysokimi kompetencjami eksperymentalnymi oraz umiejętnością krytycznej analizy wyników. Praca wnosi istotny wkład do rozwoju wiedzy w zakresie elektrochemii oraz inżynierii powierzchni materiałów. Opracowana koncepcja wbudowywania faz węglanowych do powłok PEO oraz wykazanie znaczenia krystaliczności cząstek można uznać za osiągnięcia o charakterze nowatorskim. Jestem pod wrażeniem zarówno starannego rozplanowania, jak i konsekwentnej realizacji badań, które wyróżniały się praktycznym podejściem i potencjałem wdrożeniowym. Znaczna część wyników zawartych w pracy doktorskiej została opublikowana w renomowanych czasopismach naukowych, co świadczy o ich wartości naukowej i aplikacyjnej.

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że spełnione są warunki ustawy o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ustaw z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr. Vladensa Grebnevsza do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie z uwagi na wysoki poziom przedłożonej mi do recenzji pracy doktorskiej, wnoszę także prośbę do Wysokiej Rady o jej wyróżnienie.

Kraków, 10 grudnia 2025 r.

Podpisano odręcznie przez autora



Prof. dr hab. Grzegorz Sulka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
Tel: 12 686 25 18
e-mail: sulka@chemia.uj.edu.pl



**Uniwersytet Jagielloński
w Krakowie**

UZASADNIENIE

wyróżnienia pracy doktorskiej Pana mgr. Vladlensa Grebnevsza zatytułowanej
„Modification of titanium and its alloys’ surfaces in phosphate and carbonate-
based suspensions with use of plasma electrolytic oxidation”

Praca doktorska Pana mgr Vladlensa Grebnevsza stanowi wybitny przykład badań o wysokiej wartości naukowej i aplikacyjnej w obszarze inżynierii materiałowej, elektrochemii oraz biomateriałów. Autor podjął niezwykle aktualne i istotne zagadnienie modyfikacji powierzchni implantów metalicznych w celu poprawy ich osteointegracji oraz trwałości, co ma kluczowe znaczenie dla rozwoju nowoczesnych technologii medycznych.

Rozprawa wyróżnia się wyjątkową spójnością, dojrzałością naukową oraz bardzo przemyślaną strukturą. Na szczególne podkreślenie zasługuje znaczący element nowości – zaproponowane strategie modyfikacji powierzchni, oparte na procesach PEO wspomaganych cząstkami stałymi, nie były dotąd prezentowane w literaturze naukowej. Oryginalność podejścia badawczego stanowi jedną z najważniejszych zalet tej pracy.

Przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały możliwość skutecznego wprowadzania węglanów do powłok PEO oraz kontrolowania ich właściwości, w tym krystaliczności, co otwiera nowe perspektywy projektowania funkcjonalnych warstw powierzchniowych. Po raz pierwszy udowodniono możliwość bezpośredniego wbudowywania fazy węglanowej w postaci stałej do powłok PEO na tytanie, a także opracowano specjalnie dostosowaną do warunków PEO metodę syntezy cząstek węglanowych poprzez karbonatyzację. Wyniki te mają charakter pionierski i wnoszą istotny wkład w rozwój technologii anodowania plazmowego.

Od strony praktycznej opracowane w ramach pracy powłoki anodowe spełniają kluczowe

kryteria dla zastosowań in vivo: charakteryzują się wysoką biokompatybilnością, odpornością korozyjną, stabilnością mechaniczną oraz topografią i chemią powierzchni sprzyjającą integracji z tkanką kostną. Opracowana strategia modyfikacji znacznie poszerza potencjał techniki PEO jako narzędzia inżynierii powierzchni i stwarza nowe możliwości jej zastosowania nie tylko w biomateriałach, lecz także w innych dziedzinach wymagających funkcjonalnych powłok tlenkowych zawierających kontrolowane fazy węglanowe i fosforanowe.

Kraków, 10 grudnia 2025 r.

Podpisano odręcznie przez autora