



Gdańsk, 07.01.2026 r.

dr hab. inż. Robert Tylingo
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Vladlensa Grebnevsa
pt. *Modification of titanium and its alloys' surfaces in phosphate and carbonate-based suspensions with use of plasma electrolytic oxidation*
wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej oraz na Wydziale Medycyny i Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem dwóch promotorów:
prof. dr hab. inż. Wojciecha Simki
prof. Artursa Viksny

Recenzowana rozprawa mgr Vladlensa Grebnevsa podejmuje istotny problem naukowy i aplikacyjny, jakim jest opracowanie bioaktywnych powłok implantologicznych na bazie tlenku tytanu, wytwarzanych metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego (PEO). Rozwój skutecznych powłok na implanty tytanowe ma kluczowe znaczenie dla medycyny, ponieważ niezmodyfikowane metale (np. tytan) są biologicznie obojętne i nie tworzą trwałych połączeń z kością, co ogranicza integrację implantu z tkanką kostną. W literaturze podkreśla się, że opracowanie powłok na implanty tytanowe o ulepszonych właściwościach chemicznych powierzchni stanowi obecnie jedno z głównych wyzwań w nauce o biomateriałach. Niemodyfikowane powierzchnie tytanu pełnią w organizmie jedynie pasywną funkcję mechaniczną i nie sprzyjają regeneracji kości; brak bioaktywności skutkuje często powstaniem torebki włóknistej zamiast zrostu kostnego. Uświadomienie tych ograniczeń doprowadziło do dynamicznego rozwoju koncepcji powłok implantologicznych, które z jednej strony zapewniają mechaniczne zakotwiczenie implantu, z drugiej zaś aktywnie wspierają proces osteointegracji. W rozprawie, jako metodę rozwiązania problemu, zastosowano technikę PEO, pozwalającą na uzyskanie porowatych, trwale związanych z podłożem warstw tlenkowych. Opracowane powłoki PEO wykazują znaczącą wartość użytkową. Z praktycznego punktu widzenia takie powłoki stanowią obiecujące rozwiązanie wytwarzania implantów o zwiększonej osteointegracji i poprawionej długoterminowej trwałości. Innymi słowy, rezultaty pracy mogą przyczynić się do poprawy skuteczności wszczepów (m.in. szybszego i trwalszego zespolenia implantu z kością) oraz wydłużenia bezpiecznego czasu ich użytkowania w organizmie.

Rozprawa doktorska mgr Vladlensa Grebnevsa została wykonana pod opieką prof. dr hab. inż. Wojciecha Simki oraz prof. Artursa Viksny. Obaj promotorzy zapewнили Doktorantowi wsparcie merytoryczne w zakresie badań nad bioaktywnymi powłokami tytanu. Praca doktorska ma układ typowy dla prac eksperymentalnych z zakresu nauk ścisłych i przyrodniczych. Całość rozprawy obejmuje 176 stron maszynopisu i została podzielona na siedem głównych rozdziałów: wstęp, cel pracy, materiały i metody, wyniki badań i dyskusja, podsumowanie, literatura oraz upublicznienie wyników. Rozdziały te poprzedza wykaz skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy, natomiast na końcu zamieszczono informację o dorobku naukowym Doktoranta. W pracy umieszczono kilkanaście tabel oraz liczne, kolorowe rysunki i schematy, które istotnie ułatwiają zrozumienie przedstawionych wyników.

Spis piśmiennictwa obejmuje 589 pozycji; około 40% stanowią odniesienia do publikacji z ostatnich pięciu lat, co wskazuje na nowatorski charakter podjętej tematyki oraz jej duże zainteresowanie w środowisku naukowym. Rozprawa została napisana w języku angielskim; język jest poprawny i przystępny.

Szczególną uwagę zwracają podziękowania skierowane do promotorów, współpracowników i rodziny. Ich treść wskazuje, że Doktorant ma świadomość, iż jego praca powstała dzięki współpracy, pomocy i wsparciu innych osób.

Rozdział pierwszy „Introduction” ma charakter rozbudowanego wprowadzenia o profilu przeglądowym, w którym Autor konsekwentnie prowadzi narrację od ogólnej motywacji klinicznej do sprecyzowania problemu materiałowo-technologicznego z obszaru inżynierii powierzchni implantów. W pierwszej kolejności wskazano na rosnące wyzwania zdrowia publicznego oraz ich związek z patologiami układu kostnego, co stanowi punkt wyjścia do uzasadnienia potrzeby nowych rozwiązań rekonstrukcyjnych. Następnie omówiono implanty jako urządzenia medyczne służące zastępowaniu utraconych lub uszkodzonych tkanek twardych oraz zarysowano podstawowe pojęcia związane z ich integracją z tkanką. W części dotyczącej materiałów zaakcentowano dominującą rolę metali jako bazy konstrukcyjnej implantów oraz powiązano biologiczną „inertność” podłoży metalicznych z potrzebą stosowania powłok funkcjonalnych. Jednocześnie podkreślono, że powłoki stały się integralnym elementem projektowania implantów i ewoluują w kierunku rozwiązań biomimetycznych oraz wielofunkcyjnych. Na tym tle Autor uzasadnia wybór układu kompozytowego CC/HA jako kierunku rozwoju powłok bioaktywnych, wskazując równocześnie na bariery technologiczne wytwarzania powłok węglanowych oraz brak podejścia ustandaryzowanego. Jako rozwiązanie perspektywiczne przedstawiono PEO, akcentując jego potencjał w kontekście modyfikacji chemicznej warstw tlenkowych, oraz sformułowano lukę badawczą dotyczącą kontrolowanego wbudowania fazy CC do powłok PEO na tytanie, z wyróżnieniem podejścia opartego na zawieszinach cząstek. Dalsze podrozdziały porządkują stan wiedzy o węglanach w PEO (wskazując ich incydentalną obecność w powłokach) oraz o syntezie CC (w tym zestawienie metod i identyfikację karbonatyzacji jako preferowanej drogi otrzymywania cząstek do zastosowań w PEO), a także zarysowują rolę charakterystyki struktury powłok i właściwości kąpieli elektrolitycznej. Pozytywnie oceniam logiczną sekwencję argumentacji (od potrzeby klinicznej do luki badawczej i proponowanego kierunku technologicznego).

Następny rozdział pracy doktorskiej, zatytułowany „Materiały i metody”, został podzielony na kilka części, w których Doktorant opisał wszystkie zastosowane materiały i metody badawcze. Metodyki przedstawiono w układzie etapowym, obejmującym przygotowanie kąpieli PEO, charakterystykę i/lub syntezę cząstek, charakterystykę kąpieli, wytwarzanie powłok oraz ich wieloaspektową ocenę materiałową, funkcjonalną i biologiczną. Taki sposób prezentacji ułatwia prześledzenie całego łańcucha postępowania eksperymentalnego – od „bath design” do zestawu metod weryfikacyjnych. Autor jasno rozróżnia kąpiele roztworowe (elektrolity) oraz zawiesziny z cząstkami i opisuje standardowe warunki ich przygotowania oraz postępowanie przedprocesowe (m.in. schładzanie do temperatury operacyjnej i homogenizację zawieszin). W części dotyczącej przygotowania zawieszin podano elementy proceduralne o znaczeniu krytycznym (porcjowanie proszku, równoległe stosowanie ultradźwięków i mieszania mechanicznego, dosalanie do objętości roboczej), a dla układu CC–HA przedstawiono doprecyzowany wariant przygotowania wraz z etapem „maturation” oraz kontrolą parametrów (pH i przewodność), zilustrowany schematycznie. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Autor nie ogranicza się do cząstek komercyjnych, lecz opisuje zarówno wykorzystanie handlowych

proszków (CC i HA), jak i celową syntezę TCP metodą strącania oraz syntezę CC metodą karbonatyzacji, z podaniem kluczowych warunków procesu i elementów aparaturowych układu (w tym schematów). Metodyka charakteryzacji kąpieli obejmuje trzy komplementarne poziomy: parametry układu zawiesiny (m.in. pH, przewodność, potencjał zeta, rozmiar hydrodynamiczny), skład fazy ciekłej (stężenia jonów) oraz właściwości cząstek (morfologia, krystaliczność, skład i grupy funkcyjne). W zakresie analiz chemicznych wprowadzono zestaw technik ilościowych (ICP-OES dla Ca i P, analizę całkowitego węgla z przeliczeniem na frakcję węglanową, chromatografię jonową dla fosforanów i węglanów) wraz z elementami walidacji/metrologii (krzywe kalibracyjne, rozcieńczenia próbek, analiza w powtórzeniach, oszacowanie niepewności i LOQ), co wzmacnia transparentność raportowania procedur analitycznych. Uzupełniając przedstawiono metody fizykochemiczne i strukturalne dla kąpieli/cząstek, obejmujące m.in. pomiary DLS/potencjału zeta, obserwacje TEM/SEM z analizą obrazu, a także XRD i FTIR, z wyspecyfikowaniem aparatury oraz podstawowych parametrów akwizycji. Procedura wytwarzania powłok PEO została opisana jako protokół standaryzowany z możliwością modyfikacji, z wyszczególnieniem geometrii układu, warunków termostatowania i mieszania oraz trybu zasilania (program impulsowy z przejściem na reżim potencjostatyczny po osiągnięciu limitu napięcia), a także ze wskazaniem sposobu rejestracji przebiegów prądowo-napięciowych i zastosowanej metody porównawczej w analizie statystycznej. Na etapie oceny powłok zwraca uwagę szeroki, interdyscyplinarny wachlarz technik analitycznych: od SEM/EDX (w tym ilościowej oceny porowatości/parametrów chropowatości), przez metody identyfikacji faz i wiązań (Raman, XRD, XPS), po testy biologiczne (SBF, cytokompatybilność na fibroblastach, aktywność wobec *E. coli* i *S. aureus*) oraz testy funkcjonalne (zwilżalność, uwalnianie jonów, potencjał elektrokinetyczny, próby zarysowania i badania korozyjne). W mojej ocenie rozdział 3 buduje solidny obraz warsztatu badawczego poprzez konsekwentne podawanie parametrów operacyjnych (temperatura, czasy, program zasilania) oraz świadome połączenie metod chemicznych, fizykochemicznych, mikrostrukturalnych i funkcjonalnych, co daje podstawę do wielokryterialnej kontroli procesu i materiału w ramach przyjętej metodyki.

W kolejnym rozdziale, zatytułowanym „Wyniki i dyskusja”, Doktorant zaprezentował wyniki badań w sposób logicznie uporządkowany i kompleksowy, dzieląc rozdział na trzy wyraźne części odpowiadające celom pracy. Każda z tych części zawiera czytelne podrozdziały poświęcone konkretnym zagadnieniom oraz obejmuje zróżnicowane metody badawcze i szeroki zakres analiz. Część I skupia się na badaniach wstępnych – ocenie wpływu składu elektrolitu (fosforany różnego typu, zawartość jonów węglanowych, dodatki cząstek) na morfologię i skład powłok – ograniczając się celowo do obserwacji SEM i analiz EDX kluczowych parametrów. W części II Doktorant analizuje wpływ krystaliczności cząstek (amorficznych vs krystalicznych) na powłoki, poszerzając zakres wyników o charakterystyki zaawansowane (m.in. rozkład wielkości porów, chropowatość powierzchni, kąty zwilżania, bioaktywność *in vitro* oraz skład fazowy analizowany technikami takimi jak Raman). Badania te przeprowadzono równolegle na podłożach z czystego Ti i stopu Ti6Al4V, w celu oceny powtarzalności. Część III obejmuje finalne opracowanie powłoki kompozytowej CC–HA: opis optymalizacji parametrów procesu (stężenie elektrolitu fosforanowego, zawartość cząstek, napięcie) oraz wszechstronną charakterystykę otrzymanych powłok, uzupełnioną propozycją szczegółowego mechanizmu wzrostu warstwy w warunkach PEO z zawiesziną cząstek.

Rozdział zawiera bogaty materiał ilustracyjny – łącznie kilkadziesiąt rysunków (mikrofotografie SEM obrazujące morfologię powierzchni i przekrojów, wzorce dyfrakcyjne XRD, krzywe rozkładu porów, zależności ilościowe w formie wykresów itp.) oraz tabele z wynikami pomiarów składu chemicznego i właściwości – co ułatwia śledzenie danych i ich

analizę. Ilustracje są czytelne i właściwie opisane, a ich treść została szczegółowo omówiona w tekście. Interpretacja wyników zasługuje na wysoką ocenę. Autor konsekwentnie wyjaśnia obserwowane zjawiska, odwołując się do mechanizmów fizykochemicznych procesu PEO oraz do literatury. Na przykład, na podstawie zdjęć SEM i analiz EDX stwierdzono, że dodatek jonów węglanowych do określonego poziomu nie hamuje wyładowań mikroplazmowych, a jedynie nieznacznie zmniejsza porowatość i zawartość fosforu w powłoce („gaszenie” plazmy). Wniosek ten logicznie powiązano z przebiegiem procesu PEO i poparto odniesieniami do wyników innych autorów. Podobnie, różnice między powłokami wytworzonymi z użyciem cząstek krystalicznych i amorficznych zostały wnikliwie omówione – wykazano, że amorficzne cząstki TCP sprzyjają wyższej zawartości Ca oraz szybszemu tworzeniu warstwy apatytowej w SBF, co Autor tłumaczy ich większą reaktywnością i potwierdza wynikami pomiarów chropowatości oraz bioaktywności.

Istotnym atutem jest powiązanie wyników z celami pracy: każda część rozdziału 4 odpowiada na jedno z postawionych pytań badawczych. Wyniki części I potwierdzają początkową hipotezę o ograniczeniach tradycyjnych elektrolitów węglanowych oraz wskazują, które zmienne (np. rodzaj fosforanu, udział węglanów) należy uwzględnić w dalszych pracach. Część II bezpośrednio weryfikuje hipotezę o znaczeniu krystaliczności cząstek – Autor uzyskał wyraźne różnice we właściwościach powłok w zależności od stopnia uporządkowania fazy CaP i powiązał je z potencjałem aplikacyjnym (osteointegracja). Część III realizuje główny cel rozprawy, przedstawiając zoptymalizowaną metodę otrzymywania powłoki zawierającej jednocześnie CC i HA oraz kompleksowo oceniając jej strukturę, skład (równomierne współinkorporowanie obu faz) i właściwości (m.in. odporność korozyjną i bioaktywność). W ten sposób Autor odnosi się do założeń dotyczących poprawy funkcjonalności powłok dzięki wprowadzeniu wskazanych faz.

Jakość dyskusji jest bardzo dobra – wywód pozostaje rzeczowy, oparty na danych i pozbawiony zbędnych dygresji. Wszystkie istotne wnioski znajdują odzwierciedlenie w wynikach, a interpretacje zostały przedstawione ze zrozumieniem złożoności analizowanych zjawisk. Dyskusja pozostaje spójna z danymi. Konkluzje dotyczące wpływu koncentracji elektrolitu na morfologię są poparte odpowiednimi obrazami mikroskopowymi i wyjaśnione mechanistycznie w oparciu o literaturę. Odwołania do literatury są liczne i trafne. Doktorant konfrontuje swoje obserwacje z wcześniejszymi badaniami, przywołując źródła m.in. przy wyjaśnianiu zjawiska topnienia i rezolidyfikacji tlenku przy wysokich napięciach, oraz wskazuje, w jakim stopniu uzyskane wyniki uzupełniają lub potwierdzają stan wiedzy. Na pochwałę zasługuje również świadoma identyfikacja ograniczeń. Autor wyraźnie zaznacza, jaki jest zakres każdej serii badań i które kwestie pozostają otwarte. Już w części wstępnej wskazano, że badania w części I mają charakter ograniczony (skupiono się na wybranych cechach powłok, odkładając szczegółowe testy funkcjonalne na później), natomiast w części III opisano, które aspekty oceniano dopiero po optymalizacji procesu. Takie podejście świadczy o krytycznym nastawieniu Doktoranta do własnych wyników i o dążeniu do rzetelności – Autor nie unika omówienia ograniczeń metody i badań (np. dotyczących skali cząstek komercyjnych i konieczności prowadzenia własnej syntezy) oraz jasno wskazuje, które obserwacje wymagają dalszej weryfikacji lub pogłębienia. Podsumowując, rozdział ten przygotowano na wysokim poziomie merytorycznym: struktura prezentacji wyników jest przemyślana, analiza danych – wnikliwa i dobrze powiązana z celami rozprawy, a dyskusja – szczegółowa, naukowo uargumentowana oraz świadoma zarówno osiągnięć, jak i ewentualnych ograniczeń badań.

Pytania do Doktoranta:

1. W jaki sposób Doktorant wyjaśni mechanizm jedynie umiarkowanego wpływu jonów węglanowych na morfologię powłoki (zaobserwowanego do ok. 75% udziału anionów w elektrolicie)? Czy efekt „gaszenia” mikrowyładowań przez węglany może nasilać się powyżej tego zakresu lub w innych warunkach procesu?
2. Doktorant wykazał, że amorficzne cząstki TCP powodują większą zawartość wapnia w powłoce i szybsze tworzenie warstwy apatytowej niż cząstki krystaliczne (HA). Jakie właściwości amorficznych cząstek odpowiadają za ten efekt i czy ich niższa stabilność krystaliczna nie stanowi ograniczenia dla długoterminowej trwałości powłoki w warunkach implantu?
3. Doktorant zoptymalizował kluczowe parametry (stężenie Na_2HPO_4 ok. 46 mM, koncentrację cząstek, napięcie) dla wytworzenia powłoki CC–HA. Jakie kompromisy należało uwzględnić przy wyborze tych wartości optymalnych? Proszę wyjaśnić, jak wrażliwy jest proces PEO na odchylenia od tych parametrów i czy opracowana procedura będzie równie skuteczna przy powlekaniu implantów o większej powierzchni lub złożonej geometrii.
4. Doktorant zaproponował szczegółowy mechanizm wzrostu powłoki CC–HA w trakcie PEO. Który etap tego mechanizmu jest kluczowy dla efektywnego jednoczesnego wbudowania fazy węglanowej i fosforanowej w powłokę oraz w jaki sposób przedstawione wyniki (np. analiza przekrojów lub rozkładu wapnia w powłoce) potwierdzają prawidłowość zaproponowanego modelu?
5. Proszę zaproponować model lub modele *in vivo*, które powinny być użyte do testów funkcjonalnych implantów tytanowych.

Rozprawę doktorską mgr Vladlensa Grebnevsa zamyka syntetyczne podsumowanie, które porządkuje uzyskane rezultaty badań oraz formułuje wnioski wynikające z przyjętej metodyki i przeprowadzonych analiz; uzupełnieniem tej części jest zestawienie literatury oraz informacja o upublicznieniu wyników. Taki sposób zakończenia pracy sprzyja jednoznaczemu wskazaniu, które elementy rozwiązania zostały w pracy rozstrzygnięte, a które – zgodnie z krytycznym podejściem Autora do własnych rezultatów – mogą stanowić naturalny kierunek dalszych badań wymagających pogłębienia lub dodatkowej weryfikacji.

Do najważniejszych osiągnięć pracy – stanowiących jednocześnie jej wyraźny wkład poznawczy i użytkowy – zaliczam: systematyczne przeanalizowanie wpływu składu elektrolitu, obecności składników węglanowych oraz dodatku cząstek na morfologię i skład powłok PEO; następnie weryfikację znaczenia krystaliczności cząstek dla kształtowania właściwości otrzymywanych warstw; a w części finalnej opracowanie oraz optymalizację metody uzyskiwania kompozytowej powłoki CC–HA wraz z jej wszechstronną oceną i propozycją mechanizmu wzrostu w warunkach PEO z zawiesiną cząstek. Na podkreślenie zasługuje konsekwentne powiązanie doboru parametrów procesu z wielokryterialną charakterystyką uzyskanych powłok w aspekcie ich struktury, składu i właściwości funkcjonalnych.

W mojej ocenie rozprawa została przygotowana na wysokim poziomie warsztatowym i merytorycznym. Rozdział metodyczny cechuje przejrzysty, etapowy układ oraz transparentność opisu procedur – w tym świadome włączenie elementów walidacji/metrologii w zakresie analiz ilościowych – co wzmacnia wiarygodność i odtwarzalność raportowania. Równie wysoko oceniam rozdział „Wyniki i dyskusja”: przedstawione rezultaty są logicznie uporządkowane, poparte bogatym materiałem ilustracyjnym i konsekwentnie interpretowane w oparciu o dane oraz literaturę, przy jednoczesnym zachowaniu spójności wywodu i wskazaniu ograniczeń badań. Konstrukcja części wynikowej jest bezpośrednio

podporządkowana postawionym pytaniom badawczym, a zasadniczy cel rozprawy został zrealizowany poprzez opracowanie zoptymalizowanej powłoki CC–HA i jej kompleksową ocenę.

Z punktu widzenia znaczenia dla dyscypliny oraz potencjału wdrożeniowego przedstawione w pracy rozwiązania należy uznać za istotne, ponieważ dotyczą opracowania bioaktywnych powłok implantologicznych na bazie tlenku tytanu otrzymywanych metodą PEO, a więc technologii zapewniającej uzyskanie porowatych warstw trwale związanych z podłożem. W recenzowanej rozprawie wykazano znaczącą wartość użytkową opracowanych powłok, które – w perspektywie praktycznej – mogą stanowić obiecujący sposób wytwarzania implantów o zwiększonej osteointegracji i poprawionej długoterminowej trwałości, a tym samym przyczyniać się do poprawy skuteczności wszczepów oraz wydłużenia ich bezpiecznego czasu użytkowania w organizmie.

Biorąc pod uwagę przedstawiony w rozprawie zakres badań, dojrzałość metodyczną, spójność argumentacji oraz jakość analizy i dyskusji wyników, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr (MSc) Vladlensa Grebnevsa pt. „Modification of titanium and its alloys’ surfaces in phosphate and carbonate-based suspensions with use of plasma electrolytic oxidation” (PL: „Modyfikacja powierzchni tytanu i jego stopów metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego w zawiesinach fosforanów i węglanów”) spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr Vladlensa Grebnevsa do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie: nauki chemiczne.

Ponadto, mając na względzie kompleksowość i konsekwencję przeprowadzonych badań – obejmujących zarówno etap projektowania układu procesowego, jak i wszechstronną ocenę materiałową, funkcjonalną i biologiczną powłok – a także wysoki poziom dyskusji opartej na danych i literaturze oraz świadomą identyfikację ograniczeń, zwracam się do Wysokiej Rady z wnioskiem o wyróżnienie tej rozprawy.

Podpisano odręcznie przez autora