



Poznań, 15.12.2025 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Yevheniia Husak pod tytułem

***„BIOAKTYWNE POWŁOKI TLENKOWE WZBOGAĆCONE W Ca, P, Si WYTWARZANE NA
MAGNEZIE POPRZECZ ANODOWE UTLENIANIE WYSOKONAPIĘCIOWE”***

Niniejszą recenzję sporządzono na podstawie zlecenia Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej, przekazanego w piśmie z dnia 15 października 2025 roku, podpisanym przez Przewodniczącą, Prof. dr hab. inż. Agatę Jakóbk-Kolon. Recenzję wykonano zgodnie z Ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku (Dz.U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami), w oparciu o pracę dostarczoną w formie papierowej przez Panią mgr Yevheniię Husak.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Yevhenii Husak, pt. *„Bioaktywne powłoki tlenkowe wzbogacone w Ca, P, Si wytwarzane na magnezie poprzez anodowe utlenianie wysokonapięciowe”*, została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Chemii Analitycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej oraz w Katedrze Materiałoznawstwa Stosowanego i Technologii Materiałów Konstrukcyjnych na Państwowym Uniwersytecie w Sumach. Promotorami rozprawy są Prof. dr hab. inż. Wojciech Simka oraz Prof. dr Maksym Pogorielov. Rozprawa ma formę klasycznej pracy pisemnej, przygotowanej w języku angielskim, bez oparcia jej struktury na publikacjach naukowych.

Tematyka opiniowanej rozprawy doktorskiej obejmuje opracowanie oraz charakterystykę bioaktywnych powłok tlenkowych wytwarzanych na magnezie metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego, co stanowi istotny kierunek rozwoju nowoczesnych biomateriałów przeznaczonych do implantów biodegradowalnych. Pani mgr Yevheniia Husak skoncentrowała się na zagadnieniach związanych z modyfikacją powierzchni magnezu poprzez odpowiednio zaprojektowane składniki elektrolitów, wzbogaconych w Ca, P, Si oraz dodatki naturalnego pochodzenia, w celu poprawy odporności

korozyjnej, bioaktywności i właściwości antybakteryjnych powłok. Podjęta problematyka jest aktualna i istotna z punktu widzenia zastosowań praktycznych, szczególnie w kontekście projektowania biodegradowalnych implantów ortopedycznych o kontrolowanym czasie resorpcji.

Praca doktorska Pani mgr Yevhenii Husak wpisuje się w nurt kluczowych i aktualnych badań dotyczących inżynierii powierzchni biomateriałów i stanowi ważny wkład w rozwój tej problematyki. Pani mgr Yevhenii Husak poszukuje rozwiązań zwiększających funkcjonalność powierzchni materiałów magnezowych, wykorzystując zarówno klasyczne elektrolity, jak i surowce naturalne pochodzenia organicznego oraz nieorganicznego. Przedstawione wyniki badań jednoznacznie wskazują, że rozprawa mieści się w obszarze inżynierii chemicznej powierzchni materiałów, stanowiąc znaczący dorobek w ramach dyscypliny naukowej inżynieria chemiczna.

Rozprawa doktorska rozpoczyna się od *Wprowadzenia*, w którym Pani mgr Yevheniia Husak przedstawia motywację podjęcia badań oraz szczegółowo omawia cel pracy i zadania badawcze zrealizowane w jej ramach. W drugim rozdziale Pani mgr Yevhenii Husak prezentuje aktualny stan wiedzy oparty na literaturze, przedstawiając zagadnienia kluczowe dla zrozumienia tematyki badań. Omówiono tu właściwości magnezu jako biomateriału biodegradowalnego, metody oceny i poprawy jego odporności korozyjnej, zastosowanie procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego PEO (plasma electrolytic oxidation), czyli wysokonapięciowej metody tworzenia ceramicznych powłok tlenkowych na metalach lekkich, analizę parametrów PEO, wpływ składu elektrolitów fosforanowych i krzemianowych oraz dodatku cząstek na skład i morfologię powłok, a także koncepcję powłok „zielonych” opartych na naturalnych surowcach organicznych i nieorganicznych. Rozdział ten został przygotowany w sposób zwięzły i logiczny, bez zbędnych powtórzeń, a przedstawione zagadnienia stanowią właściwe wprowadzenie do dalszej części dysertacji.

W trzecim rozdziale Pani mgr Yevheniia Husak omawia procedury eksperymentalne, obejmujące przygotowanie powłok poprzez obróbkę podłoża, opracowanie składu elektrolitu, przeprowadzenie procesu PEO oraz charakterystykę otrzymanych warstw. Charakterystyka ta obejmuje mikroskopię SEM z analizą EDX, metodę prądów wirowych, pomiary hydrofilowości i chropowatości powierzchni, badania uwalniania jonów oraz testy in vitro dotyczące biokompatybilności i aktywności przeciwadhezyjnej wobec bakterii. W czwartym rozdziale, zawierającym część *Wyniki i Dyskusja*, Pani mgr Yevhenii Husak prezentuje rezultaty badań w czterech obszarach: powłoki PEO wytwarzane w roztworach krzemianowych, powłoki otrzymywane w roztworach krzemianowych z dodatkiem nanocząstek srebra, powłoki otrzymywane w roztworach fosforanowych oraz powłoki otrzymywane w roztworach fosforanowych z dodatkiem cząstek wapniowych. Praca kończy się *Podsumowaniem* oraz przedstawieniem głównych wniosków wynikających

z przeprowadzonych badań. Na końcu dysertacji Pani mgr Yevhenii Husak zamieściła wykaz literatury, spisy rysunków i tabel oraz wykaz swojego dorobku naukowego, w tym publikacji zawierających wyniki opisane w pracy.

Pani mgr Yevheniia Husak wykorzystała bogate i aktualne piśmiennictwo, obejmujące liczne publikacje naukowe z zakresu inżynierii powierzchni, biomateriałów magnezowych oraz procesów PEO. W pracy przedstawiono obszerny i dobrze uporządkowany przegląd literatury, świadczący o szerokiej orientacji Pani mgr Yevhenii Husak w tematyce badawczej oraz o umiejętności krytycznego doboru źródeł. Przegląd ten stanowi solidną podstawę teoretyczną dla podjętych badań i został opracowany przejrzysto, kompletnie i adekwatnie do zakresu rozprawy.

W pierwszej części rozdziału przedstawiającego wyniki badań wraz z dyskusją Pani mgr Yevheniia Husak zaprezentowała rezultaty dotyczące powłok wytwarzanych w elektrolitach krzemianowych o różnych stężeniach Na_2SiO_3 , ukazując, że wraz ze wzrostem stężenia krzemianów oraz wartości napięcia zwiększa się grubość i porowatość powłok, co wynika z bardziej intensywnych wyładowań w trakcie procesu. Badania odporności korozyjnej potwierdziły, że zmiany morfologii istotnie wpływają na właściwości ochronne magnezu, a nadmierna porowatość może je ograniczać. Pani mgr Yevhenii Husak odnotowała również wyraźną zależność między parametrami procesu a zwilżalnością oraz składem chemicznym warstw, co potwierdza kluczowy wpływ warunków PEO na strukturę i funkcjonalność otrzymanych powłok. Wyniki wykazały, że właściwie dobrane parametry procesu umożliwiają wytworzenie powłok o korzystnych właściwościach ochronnych i bardziej jednorodnej strukturze.

W drugiej części, poświęconej powłokom PEO otrzymywanym w roztworach krzemianowych z dodatkiem nanocząstek srebra, przedstawiono wpływ AgNPs na przebieg wyładowań, mikrostrukturę oraz skład chemiczny powłok. Pani mgr Yevheniia Husak wykazała, że nanocząstki srebra mogą zostać skutecznie wbudowane w strukturę warstwy tlenkowej podczas procesu PEO, co powoduje zauważalne zmiany morfologiczne oraz modyfikuje właściwości powierzchni. Analizy elektrochemiczne potwierdziły zachowanie odporności korozyjnej tak zmodyfikowanych warstw, natomiast badania biologiczne wykazały zmniejszoną adhezję bakterii, wynikającą z obecności srebra w powłoce. Wyniki jednoznacznie dowodzą, że modyfikacja powłok PEO nanocząstkami srebra nadaje im dodatkową funkcjonalność przeciwdrobnoustrojową bez pogorszenia właściwości ochronnych.

W trzeciej części, obejmującej powłoki PEO otrzymywane w roztworach fosforanowych oraz krzemianowo-fosforanowych, zaprezentowano proces formowania warstw ceramicznych, ich charakterystyczną morfologię, skład pierwiastkowy oraz właściwości ochronne. Pani mgr Yevhenii Husak wykazała, że elektrolity zawierające fosforany prowadzą do powstawania powłok o odmiennej strukturze

niż w roztworach krzemianowych, z wyraźną obecnością fosforu sprzyjającego bioaktywności. Wyniki potwierdziły dobrą odporność korozyjną otrzymanych warstw oraz kontrolowany charakter uwalniania jonów Mg, P i Si, zależny od proporcji anionów oraz wartości przyłożonego napięcia. Zależność właściwości powłok od składu elektrolitu i parametrów procesu została jednoznacznie udokumentowana.

W czwartej części, dotyczącej powłok PEO wytwarzanych w roztworach fosforanowych z dodatkiem cząstek wapniowych, Pani mgr Yevheniia Husak wykazała, że różne formy wapnia, takie jak CaCO_3 , CaSiO_3 oraz proszek ze skorupki jaj, mogą być skutecznie wbudowywane w strukturę powłoki podczas procesu PEO. Obecność tych cząstek prowadzi do zmian w morfologii, zwiększenia heterogeniczności oraz wzbogacenia powłok w wapń i fosfor, co wyraźnie sprzyja ich bioaktywności. Testy biologiczne potwierdziły korzystny wpływ takich modyfikacji na adhezję i metabolizm komórek osteoblastopodobnych, a otrzymane powłoki wykazały również poprawę właściwości ochronnych przy odpowiednio dobranych parametrach procesu. Wyniki wskazują, że wykorzystanie cząstek wapniowych, zwłaszcza pochodzenia naturalnego, umożliwia otrzymanie warstw najbardziej zbliżonych do mineralnej struktury kości, co czyni je szczególnie obiecującymi dla zastosowań w biodegradowalnych implantach ortopedycznych.

Pani mgr Yevheniia Husak w podsumowaniu pracy zebrała najważniejsze rezultaty badań, ukazując, w jaki sposób kolejne etapy eksperymentów przyczyniły się do opracowania wielofunkcyjnych powłok PEO na magnezie. Pani mgr Yevhenii Husak podkreśliła zależność właściwości powłok od składu elektrolitu i parametrów procesu oraz wykazała możliwość nadawania im zróżnicowanych funkcji, w tym antykorozyjnych, biologicznych i przeciwbakteryjnych. Sformułowane wnioski potwierdzają skuteczność modyfikacji elektrolitów różnymi dodatkami oraz wskazują potencjalne kierunki ich zastosowania w projektowaniu bioaktywnych powłok dla implantów magnezowych.

Poniżej przedstawiam uwagi do pracy:

1. W drugim i trzecim rozdziale znajduje się wiele rysunków i schematów, z których większość pochodzi ze źródeł zewnętrznych, co obniża oryginalność opracowania. Rodzi to także pytanie, czy rysunki pozbawione odniesień źródłowych, takie jak Figure 2.6 czy Figure 3.4, zostały wykonane samodzielnie przez Panią mgr Yevhenię Husak.
2. W pracy brakuje informacji dotyczących zastosowanych metod analizy statystycznej, w tym wskazania, jakie testy statystyczne wykorzystano do opracowania wyników.
3. Mimo formalnego podziału na sekcje *Wyniki* i *Dyskusja*, w części dyskusyjnej pojawiają się nowe wyniki, co zaciera granicę między prezentacją danych a ich analizą.

4. W pracy występują pojedyncze nieprecyzyjne sformułowania, na przykład zdanie: „Jednak po krótkim czasie prąd zmniejszył się do wartości minimalnej”, w którym nie określono skali czasowej, co utrudnia właściwą interpretację zjawiska.
5. Na rysunkach 4.37 i 4.54 brakuje skali, co utrudnia poprawną interpretację przedstawionych danych.
6. Na stronie 104 dwukrotnie powtórzono to samo zdanie: *„Fluorescent staining was used to support the results of the cytotoxicity assays.”*

Poza powyższymi uwagami praca została napisana bardzo dobrze i czyta się ją z dużą łatwością. Recenzent nie odnalazł błędów edycyjnych, technicznych ani językowych, a Pani mgr Yevheniia Husak sprawnie posługuje się specjalistycznym językiem właściwym inżynierii chemicznej. Dysertacja jest opracowana starannie i przejrzysta, a wyniki zaprezentowano w formie czytelnych, estetycznych rysunków i wykresów, co znacząco podnosi jej jakość. Należy podkreślić, że wskazane uwagi mają charakter drugorzędny i nie wpływają na ocenę merytoryczną pracy ani na wartość wykonanych badań.

Poniżej przedstawiam pytania do dyskusji, kierowane do Pani mgr Yevhenii Husak:

1. W punkcie 2.3.4, dotyczącym „zielonej” i zrównoważonej powłoki opartej na materiałach pochodzenia organicznego i nieorganicznego z naturalnych źródeł, Pani mgr Yevhenii Husak omawia zastosowanie heksametafosforanu sodu, co sugeruje jego zaklasyfikowanie jako składnika naturalnego. Z czego wynika takie ujęcie tego związku.
2. W opisie przygotowania podłoża magnezowego wskazano szlifowanie papierem o ziarnistości 1000. Dlaczego zastosowano właśnie taką gradację i czym uzasadniono wybór tej metody obróbki w kontekście dalszego procesu PEO.
3. Pani mgr Yevhenii Husak zastosowała określone kombinacje składów elektrolitów oraz konkretną koncentrację nanocząstek srebra ($0.15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Jakimi kryteriami kierowała się przy wyborze tych parametrów, w szczególności koncentracji jonów i dodatków, oraz w jaki sposób uzasadnia dobór tych wartości w odniesieniu do celów i założeń pracy. Na czym oparto wybór właśnie takiej koncentracji jonów srebra.
4. W procesie PEO zastosowano różne czasy trwania, tj. 180 s dla elektrolitów krzemianowych oraz 300 s dla elektrolitów o innym składzie. Z czego wynikała decyzja o zastosowaniu takich różnic czasowych.

5. Na rysunku 4.16 przedstawiono ewolucję gęstości prądu i napięcia w funkcji czasu procesu PEO dla próbki Si30-Ag-225, jednak w dalszej części pracy nie zaprezentowano żadnych innych wyników dotyczących tej próbki ani nie wyjaśniono ich braku. Z czego wynika pominięcie dalszej analizy tego przypadku.
6. Jaki przedział czasu degradacji implantu magnezowego, odpowiadający typowemu klinicznemu czasowi resorpcji tego typu materiałów, można uznać za optymalny z punktu widzenia procesu gojenia tkanek oraz czy na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że zastosowane powłoki PEO spowalniają korozję magnezu w stopniu, który w warunkach in vivo mógłby istotnie wydłużyć czas degradacji implantu w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym.
7. Czy na podstawie uzyskanych wyników Pani mgr Yevhenii Husak jest w stanie wskazać, który z badanych procesów prowadzi do powstania najbardziej optymalnej powłoki pod kątem przyszłych zastosowań biomedycznych.
8. W pracy wskazano, że stosunek Ca/P w powłokach zbliża się do wartości charakterystycznej dla hydroksyapatytu, jednak nie przeprowadzono analiz fazowych potwierdzających jego rzeczywiste powstanie. Jakie metody badawcze mogłyby posłużyć do jednoznacznego potwierdzenia obecności hydroksyapatytu w otrzymanych powłokach.

Na końcu pracy Pani mgr Yevheniia Husak wskazuje trzy publikacje, w których przedstawiono wyniki badań zaprezentowanych w rozprawie doktorskiej. W pierwszej z nich, mimo że Pani mgr Yevhenii Husak figuruje jako pierwszy autor, publikacja ma charakter wieloautorski, natomiast w trzeciej widnieje jako drugi autor. W związku z tym proszę o wskazanie, które z badań ujętych w rozprawie zostały wykonane samodzielnie przez Panią mgr Yevhenii Husak, a które stanowią rezultat współpracy. Brak takiego doprecyzowania utrudnia jednoznaczną ocenę indywidualnego wkładu Pani mgr Yevhenii Husak rozprawy w realizację badań.

Podsumowując niniejszą recenzję pracy doktorskiej Pani mgr Yevhenii Husak, wysoko oceniam całokształt jej osiągnięć naukowych. Na szczególne podkreślenie zasługują trafny dobór metod badawczych, konsekwentna realizacja zaplanowanych eksperymentów oraz umiejętność formułowania logicznych i uzasadnionych wniosków na podstawie uzyskanych danych. Wskazane wcześniej uwagi mają charakter drugorzędny i nie wpływają na ocenę merytoryczną dysertacji, która cechuje się wysoką wartością naukową. Praca w sposób spójny łączy elementy badań podstawowych i aplikacyjnych, zawiera komponent nowości i stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu badawczego. Pani mgr

Yevheniia Husak wykazała bardzo dobrą znajomość literatury, dogłębne zrozumienie problematyki modyfikacji powierzchni magnezu metodą PEO oraz umiejętność analizy wyników złożonych badań eksperymentalnych. Zrealizowała wszystkie założone cele naukowe, a uzyskane wyniki mają znaczenie zarówno poznawcze, jak i aplikacyjne w obszarze inżynierii chemicznej i nauki o biomateriałach.

Rozprawa jednoznacznie potwierdza, że Pani mgr Yevhenii Husak jest specjalistką w zakresie inżynierii chemicznej, szczególnie w obszarze inżynierii powierzchni materiałów i procesów PEO. Wykazała również umiejętność prowadzenia badań biologicznych *in vitro*, co dowodzi jej kompetencji w realizacji interdyscyplinarnych zadań typowych dla nowoczesnej inżynierii chemicznej i nauki o biomateriałach. Na szczególne wyróżnienie zasługuje innowacyjne wykorzystanie materiału pochodzenia naturalnego jako dodatku do elektrolitu, co nadaje pracy oryginalny charakter i wskazuje nowe kierunki rozwoju badań. Praca jest spójna, logicznie zaplanowana i konsekwentnie zrealizowana, a jej wartość obejmuje zarówno aspekt poznawczy, jak i aplikacyjny.

W związku z powyższym stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 r., poz. 595 z późniejszymi zmianami), a także w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r., poz. 1668 z późniejszymi zmianami). Wniosuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr Yevhenii Husak do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Podpisano odręcznie przez autora

dr hab. inż. Tomasz Buchwald, prof. PP