

Częstochowa, 15.10.2023

Prof. dr hab. inż. Agata Dudek
Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji
i Technologii Materiałów, Katedra Inżynierii Materiałowej
42-202 Częstochowa, ul. Armii Krajowej 19

Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Stróż
pt.: „Anodowe wytwarzanie i biofunkcjonalność warstw nanorurek tlenkowych na
stopie Ti13Nb13Zr”**

Recenzja została sporządzona w odpowiedzi na pismo zastępcy dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych dr hab. Grzegorza Dercza, prof. UŚ, skierowane zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego z dnia 12.07.2023 r.

AKTUALNOŚĆ PODJĘTEGO TEMATU

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt.: „Anodowe wytwarzanie i biofunkcjonalność warstw nanorurek tlenkowych na stopie Ti13Nb13Zr” została wykonana pod opieką promotora dr hab. inż. Bożeny Łosiewicz, prof. UŚ oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Grzegorza Dercza, prof. UŚ. Rozprawa została sporządzona w języku polskim.

Anodowe wytwarzanie warstw nanorurek tlenkowych (nanostrukturalnych materiałów dwuwymiarowych 2D a w szczególności nanoporowatego tlenku tytanu(IV)), mające na celu modyfikację powierzchni biomateriałów w celu poprawy m.in. właściwości biomedycznych, to jedna z zaawansowanych technik z zakresu inżynierii powierzchni. Stop Ti13Nb13Zr jest materiałem, który ze względu na swoją biokompatybilność, wytrzymałość mechaniczną i niską masę jest szeroko stosowany m.in. w implantologii ortopedycznej. Kluczowa zatem jest poprawa interakcji między powierzchnią tego materiału a tkanką dla osiągnięcia jak najlepszych wyników klinicznych w zakresie implantologii.

W ostatnich latach anodowe wytwarzanie warstw tlenkowych na stopach tytanu stanowi obszar intensywnych badań wielu ośrodków naukowych w kraju oraz świecie. Prowadzone badania nad wpływem warstw nanorurek tlenkowych na biofunkcjonalność biomateriałów prowadzą do coraz lepszego zrozumienia mechanizmów działania i optymalizacji technologii anodowania, która w porównaniu do różnych innych metod tworzenia regularnych struktur nanoporów lub nanorurek na powierzchni metalowych substratów, jest metodą stosunkowo prostą, cechującą się wysoką wydajnością, a także niskimi kosztami wytwarzania.

Uwzględniając powyższe informacje uważam, że podjęty przez Panią mgr inż. Agnieszkę Stróż temat jest wyjątkowo aktualny, interesujący oraz istotny z punktu widzenia potrzeb medycyny nie tylko z teoretycznego, ale i praktycznego punktu widzenia.

CEL I ZAKRES RECENZOWANEJ PRACY

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Stróż została przygotowana w oparciu o cykl powiązanych tematycznie recenzowanych artykułów naukowych, znajdujących się w wykazie czasopism określonym przez Ministra Edukacji i Nauki. Rozprawa została oparta na dziesięciu oryginalnych pracach [D1-D10], w których zawarto część wyników uzyskanych przez Doktorantkę w ramach realizacji projektu „Dokto-RIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” oraz programu „Fundament Optymalnego Rozwoju: Staże z Technologii – FORSZT”.

Doktorantka, jak sama podaje w pracy dysertacji, podjęła się próby opracowania innowacyjnego biomateriału na bazie biomedycznego stopu Ti13Nb13Zr do zastosowań na implanty osteointegracyjne o zwiększonej biofunkcjonalności.

Przedstawiona do oceny praca doktorska zawiera 271 stron. Ogólny układ opiniowanej pracy jest klasyczny i poprawny. Na początku opracowania Doktorantka umieściła streszczenie w języku polskim i angielskim. Praca podzielona została na sześć głównych rozdziałów, tj. Wykaz publikacji naukowych będących podstawą rozprawy doktorskiej, Wstęp teoretyczny, Autoreferat, Wykaz osiągnięć naukowych, Publikacje naukowe stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej, Oświadczenia współautorów.

W pierwszym rozdziale Doktorantka zamieściła spis dziesięciu publikacji naukowych będących podstawą rozprawy doktorskiej, których jest współautorem i podała krótkie streszczenie każdego z nich wraz z procentowym wkładem Doktorantki w powstanie każdej publikacji.

Rozdział drugi, Wstęp teoretyczny, podzielony został na sześć podrozdziałów. W rozdziale tym Pani mgr inż. Agnieszka Stróż opisała problemy wynikające z nieprawidłowego dopasowania między implantem a tkanką kostną. Dokonała charakterystyki dwufazowych stopów tytanu nowej generacji, ze szczególnym uwzględnieniem stopu Ti13Nb13Zr. Ponadto Doktorantka opisując metody modyfikacji powierzchni wskazuje na dynamiczny rozwój nanotechnologii, w ramach której poprzez elektrochemiczną modyfikację powierzchni implantu tytanowego wytwarza się warstwy nanorurek tlenkowych. Na końcu tego rozdziału Doktorantka prezentuje spis literatury, który zawiera 87 publikacji. Przeprowadzony przegląd literatury jest trafny i obejmuje liczące się publikacje w zakresie tematyki rozprawy. Wszystkie pozycje literaturowe są istotne dla zagadnienia. Doktorantka w sposób prawidłowy dokonała analizy stanu zagadnienia, czym potwierdziła dobre rozeznanie w literaturze w ramach poruszanej tematyki badawczej.

Rozdział trzeci pracy to Autoreferat, w którym mgr inż. Pani Agnieszka Stróż sformułowała tezę badawczą: „istnieje możliwość poprawy biofunkcjonalności stopu TNZ poprzez wytworzenie na jego powierzchni warstw nanorurek tlenkowych za pomocą anodowania”. Doktorantka zaproponowała cztery cele badawcze polegające m.in. na opracowaniu sposobu anodowego wytwarzania warstw nanorurek tlenkowych pierwszej, drugiej i trzeciej generacji na powierzchni stopu TNZ, charakterystyce właściwości m.in. fizyko-chemicznych, biotribologicznych, bioelektrochemicznych, biologicznych, odporności korozyjnej powierzchni stopu TNZ przed i po procesie anodowania. W rozdziale tym wymieniono ponadto metody badawcze zastosowane do realizacji założonych w pracy celów oraz potwierdzenia tezy rozprawy. W kolejnym podrozdziale Pani Agnieszka Stróż dokonała omówienia prac wchodzących w cykl publikacji i przedstawiła osiągnięte wyniki badań. Podrozdział czwarty zawiera Wnioski z przeprowadzonych badań a następnie zamieszczono spis Literatury zawierający 49 głównie anglojęzycznych artykułów.

Rozdział czwarty to Wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki, gdzie zaprezentowano dane bibliograficzne cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, całkowity wykaz publikacji Doktorantki zawierający 22 artykuły, informacje na temat ogłoszonych pięciu prezentacji ustnych oraz o dziewięciu prezentacji posterowych na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz spis nagród jakie otrzymała Pani mgr inż. Agnieszka Stróż.

Rozdział piąty zawiera kopie opublikowanych dziesięciu prac naukowych Doktorantki stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej.

Rozdział szósty to Oświadczenia współautorów.

OPINIA MERYTORYCZNA ROZPRAWY

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Stróż ma formę spójnego tematycznie cyklu artykułów, które zostały opublikowane w liczących się czasopismach naukowych.

Cykl obejmuje 10 opublikowanych artykułów [D1-D10]. Artykuły ukazały się w takich czasopismach jak: AIP Conference Proceedings (MEiN 20 pkt), Coatings (IF 3,236, MEiN 100pkt), Acta Phys. Pol. (IF 0,530, MNiSW 15pkt), Arch. Metall. Mater. (MNiSW 30 pkt), Materials (IF 3,748, MEiN 140 pkt), Mater. Charact. (IF 2,892, MNiSW 45 pkt), J. Funct. Biomater. (IF 4,8, MNiSW 100 pkt).

Opublikowanie wymienionych prac w renomowanych czasopismach świadczy niezbicie, że artykuły te spełniły wszystkie wymagania stawiane przez edytorów oraz recenzentów. Publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej są pracami wieloautorskimi, niemniej Pani Agnieszka Stróż w ośmiu pracach jest pierwszym autorem a udział w postaniu poszczególnych artykułów, który został potwierdzony przez wszystkich współautorów, jest udziałem większościowym Doktorantki i wynosi od 60-75%.

Przedstawione w pracy doktorskiej publikacje naukowe stanowią bardzo interesujące studium badawcze podejmujące zagadnienie poprawy biofunkcjonalności stopu Ti13Nb13Zr. Tytuł rozprawy doktorskiej w pełni odpowiada tematyce załączonych publikacji.

Na szczególne wyróżnienie, moim zdaniem, zasługuje podrozdział „Omówienie prac wchodzących w cykl publikacyjny oraz przedstawienie osiągniętych wyników”, w którym Pani mgr inż. Agnieszka Stróż w sposób skondensowany i bardzo logiczny omawia uzyskane wyniki badań, które zostały przez nią przeprowadzone i opublikowane w poszczególnych artykułach będących podstawą recenzowanej pracy doktorskiej. Istotny ponadto jest fakt, że analizując wszystkie publikacje Doktorantki można zauważyć wyraźny postęp oraz rozwój zarówno w zakresie proponowanej modyfikacji powierzchni stopu tytanu, metodologii badań jak i analizy otrzymanych wyników.

W artykule 1 pt. „Electrochemical sythesis of oxide nanotubes on biomedical Ti13Nb13Zr alloy with potential use as bone implant” jako główne osiągnięcie Doktorantka wskazuje opracowanie nowatorskiego sposobu otrzymywania warstw NT 1G na powierzchni stopu TZN, przy użyciu metody anodowania, charakteryzujących się ponad 2 krotnie większą długością warstw tlenkowych w porównaniu do opisywanych w literaturze przedmiotu. Chropowatość

powierzchni warstw tlenkowych była ponadto 15 krotnie wyższa niż chropowatość stopu TNZ w stanie wyjściowym.

W artykule 2 pt. „EIS and LEIS study on in vitro corrosion resistance of anodic oxide nanotubes on Ti-13Zr-13Nb alloy in saline solution”, w którym Doktorantka zastosowała metody EIS, LEIS oraz SVET do określenia mechanizmu i kinetyki korozji wżerowej stopu TNZ oraz warstw NT 1G i wykazała ich brak podatności na korozję wżerową tym samym potwierdzając przydatność wytworzonych warstw do zastosowań w implantach długoterminowych.

W artykule 3 pt. „Electrochemical formation of self-organized nanotubular oxide layers on Ti13Zr13Nb alloy for biomedical applications” Doktorantka przedstawiła opracowany nowatorski sposób otrzymywania warstw NT 2G na powierzchni stopu TNZ metodą anodowania oraz uzyskanie 20 krotnego wzrostu chropowatości powierzchni w porównaniu do stopu TNZ w stanie wyjściowym.

W artykule 4 pt. „Evaluation of corrosion resistance of nanotubular oxide layers on the Ti13Zr13Nb alloy in physiological saline solution” Doktorantka wykazała wpływ zastosowanej modyfikacji powierzchni na poprawę odporności korozyjnej stopu TNZ w symulowanym środowisku ciała ludzkiego.

W artykule 5 pt. „Electrochemical formation of second generation TiO₂ nanotubes on Ti13Nb13Zr alloy for biomedical applications” Pani mgr inż. Agnieszka Stróż zastosowała nowy skład elektrolitu o podwyższonej zawartości jonów fluorkowych do wytworzenia warstw NT 2G. Wykazała ona, że wzrost stężenia jonów fluorkowych w elektrolicie wpływa na wzrost parametrów morfologicznych np. powierzchni właściwej otrzymanych warstw tlenkowych.

Artykuł 6 pt. „In vitro bioelectrochemical properties of second-generation oxide nanotubes on Ti-13Zr-13Nb biomedical alloy” zawiera badania i analizy, gdzie wykazano wpływ wytworzonych na stopie TNZ warstw NT 2G na poprawę właściwości bioelektrochemicznych in vitro oraz na poprawę odporności korozyjnej.

Pani mgr inż. Agnieszka Stróż w kolejnym etapie swojej pracy naukowo-badawczej opracowała sposób otrzymania warstw NT 3G na powierzchni stopu TNZ, który przedstawiła i opisała w artykule 7 pt. „Production and characterization of the third - generation oxide nanotubes on Ti-13Zr-13Nb alloy”. W artykule tym zaprezentowano równania liniowe opisujące zmianę średniej średnicy zewnętrznej i wewnętrznej NT 3G w funkcji napięcia anodowania.

Dalsza optymalizacja wytwarzania metodą anodowania warstw NT 3G na stopie TNZ zaprezentowana w formie artykułu 8 pt. „Production, structure and biocompatible properties of oxides nanotubes on Ti13Nb13Zr alloy for medical application” pozwoliła na wyeliminowanie procesu hemolizy.

W artykule 9 pt. "Influence of anodizing conditions on biotribological and micromechanical properties of Ti-13Zr-13Nb alloy" dokonano porównania właściwości biotribologicznych i mikromechanicznych wszystkich otrzymanych warstw NT 1G, 2G oraz 3G na stopie TNZ. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem długości nanorurek maleje odporność na zużycie biotribologiczne oraz mikrotwardość otrzymanych warstw.

Artykuł 10 pt. „ Biological activity and thrombogenic properties of oxide nanotubes on the Ti-13Nb-13Zr biomedical alloy” to kontynuacja badań Doktorantki, w którym wykazano wpływ anodowania stopu TNZ na wzrost chropowatości powierzchni oraz właściwości biologicznych. Zaprezentowano badania trombogenności badanych materiałów, tym samym potwierdzając możliwość zastosowania ich jako nośnik w systemach kontrolowanego uwalniania leków.

Oceniając wartość merytoryczną rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Stróż stwierdzam, że charakteryzuje się ona szczególnymi walorami poznawczymi oraz aplikacyjnymi.

Do najważniejszych osiągnięć Pani mgr inż. Agnieszki Stróż należy zaliczyć:

- opracowanie nowatorskiego sposobu wytwarzania trzech generacji warstw nanorurek tlenkowych 1G, 2G, 3G na stopie TNZ,
- wykazanie wpływu warunków anodowania na poprawę właściwości mikromechanicznych, elektronowych, bioelektrochemicznych otrzymanych warstw,
- udowodnienie, że proponowane warstwy charakteryzują się lepszymi właściwościami hydrofilowymi, większą aktywnością biologiczną, lepszą osteointegracją, hemokompatybilnością oraz brakiem cytotoksyczności.

Reasumując, należy stwierdzić, że przeprowadzone przez Doktorantkę badania niezbicie dowiodły, że zastosowanie anodowania jako elektrochemicznej metody modyfikacji powierzchni stopu tytanu prowadzi do otrzymania warstw nanorurek tlenkowych pierwszej, drugiej i trzeciej generacji o zwiększonej biofunkcjonalności do zastosowań w medycynie.

Pani mgr inż. Agnieszka Stróż do wykazania słuszności postawionej tezy oraz osiągnięcia celów rozprawy zastosowała odpowiedni program realizacji pracy oraz odpowiednie metody badawcze. Postawione cele pracy uważam za osiągnięte, założony zakres prac za zrealizowany a postawioną w pracy tezę za udowodnioną i prawidłowo udokumentowaną.

Praca została napisana poprawnym językiem technicznym, została dopracowana redakcyjnie, edytorsko, językowo i stylistycznie.

Układ rozdziałów zawartych w pracy jest logiczny, a treści przedstawione w poszczególnych częściach dysertacji zostały zaprezentowane w sposób przemyślany. Wyniki

przeprowadzonych doświadczeń w pracy, zostały opisane w sposób jasny i czytelny z wykorzystaniem prawidłowej terminologii.

Dane bibliometryczne cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe w rozprawie doktorskiej są następujące: suma punktów MEiN z 10 opublikowanych artykułów wynosi 745, sumaryczny IF – 24,261 a indeks Hirsch'a – 8. W wyniku swojej pracy naukowej Pani mgr inż. Agnieszka Stróż zgromadziła wartościowy dorobek publikacyjny obejmujący 22 publikacji. Doktorantka jest również Laureatką Nagrody Specjalnej Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz otrzymała złoty medal za wynalazek „Electrochemical production manner and properties of nanoporous gold”.

Opinia końcowa

Na podstawie dokonanej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Stróż pt. „**Anodowe wytwarzanie i biofunkcjonalność warstw nanorurek tlenkowych na stopie Ti13Nb13Zr**”, przygotowanej pod opieką promotora dr hab. inż. Bożeny Łosiewicz, prof. UŚ oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Grzegorza Dercza, prof. UŚ. stwierdzam, że stanowi ona oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Bardzo wysoko oceniam całokształt dokonań Doktorantki, która uzyskała niezwykle wartościowe i nowatorskie wyniki badań o niezmiernie istotnym znaczeniu poznawczym oraz aplikacyjnym. Pani Agnieszka Stróż jest bardzo dobrze zorientowana w poruszanej w literaturze problematyce dotyczącej materiałów stosowanych w implantologii, posiada umiejętność stawiania problemów badawczych, krytyczne podejście do otrzymywanych rezultatów, umiejętność właściwego doboru metod badawczych oraz prawidłowego opracowania wyników badań wraz z ich prezentacją.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określonym wg Ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z późn. zm. i na tej podstawie stawiam **wniosek o dopuszczenie** Pani mgr inż. Agnieszki Stróż do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego.

Dodatkowo, biorąc pod uwagę wysoki poziom opiniowanej pracy doktorskiej, wysoki poziom warsztatu naukowego, oryginalność oraz znaczenie osiągniętych rezultatów, uważam, że praca doktorska stanowi bardzo istotny wkład w rozwój implantologii, inżynierii biomateriałów oraz inżynierii materiałowej, dlatego też wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie recenzowanej pracy.

