doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D.
České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní
Ústav materiálového inženýrství
Karlovo náměstí 13
121 35 Praha 2

OPONENTSKÝ POSUDEK

na disertační práci pro obor - Materiálové inženýrství 3911V011
na Fakultě strojní Technické univerzity v Liberci

Autor práce : **Ing. Lukáš Voleský**

Název práce:

Studium degradačních procesů modifikovaných povrchů implantátů

Tento posudek byl zpracován na základě pověření děkana Fakulty strojní
prof. Dr. Ing. Petra Lenfelda ze dne 25.9.2018.

Posudek má 3 strany textu a byl vyhotoven ve 2 exemplářích.

V Praze 26.10.2018

1. Zhodnocení významu disertační práce pro obor

Předložená disertační práce s názvem **„Studium degradačních procesů modifikovaných povrchů implantátů“** Ing. Lukáše Voleského je rozdělena do pěti kapitol. Práce má celkem 132 stran textu.
Téma disertace odpovídá oboru „Materiálové inženýrství“, je aktuální a vhodně zvolené.
Práce je zaměřena na studium tenkých vrstev používaných v oblasti biomedicínských aplikací. Jako substrát byla použita austenitická korozivzdorná ocel 1.4404. Pro depozici byly použity metody PA CVD, RF PA CVD/MS a Arc – PVD.
Cíle jsou uvedeny v pěti bodech. Jedná se o analýzu vlivu strukturních, mechanických a tribologických vlastností deponovaných vrstev na jejich chování v podmínkách blízkým v lidském organismu a to v souvislosti s jejich degradačním chováním. Důraz je kladen na posouzení vhodnosti a vypovídacího potenciálu velkého množství použitých experimentálních metod pro uvedené analýzy.
Disertační práce má požadovaný význam pro obor materiálového inženýrství.

2. Vyjádření k postupu řešení a splnění stanoveného cíle

V teoretické práci autor na 42 stranách charakterizuje obecně materiály pro medicínské aplikace, metody depozice tenkých vrstev, způsoby jejich degradace a metody hodnocení tenkých vrstev. V této části práce se autor odkazuje celkem na 56 citačních zdrojů.
Experimentální část je rozdělena do kapitol podle použitého způsobu depozice. V každé kapitole jsou pak uvedeny experimentální metody použité pro hodnocení příslušných vrstev a poslední podkapitolu autor věnuje diskuzi dosažených výsledků.
V kapitole Diskuze autor uvádí shrnutí získaných výsledků pro jednotlivé vrstvy z hlediska jejich depozice.
V poslední kapitole jsou správě uvedeny stručně zobecněné závěry vyplývající z provedených a vyhodnocených experimentů.
Ačkoliv diskuze výsledků na dvou místech v práci může být pro čtenáře mírně nepřehledná, použitý postup řešení odpovídá erudovanosti autora v oblasti vědecko-výzkumné práce. Navržený postup řešení vede ke splnění stanoveného cíle práce.

3. Stanovisko k výsledkům disertační práce a významu původního konkrétního přínosu autora

Z předložené práce je patrné, že autor provedl a vyhodnotil rozsáhlý experimentální program, k tomu potřeboval zvládnout technologii depozice tenkých vrstev různými metodami a velké množství experimentálních metod a jejich vyhodnocení.
Ačkoliv nelze pochybovat o významu původního konkrétního přínosu autora, je třeba upozornit na některé skutečnosti:

- Z programu experimentu, konkrétně návrhu podmínek depozice jednotlivých vrstev, není patrné, na základě jakých skutečností byly použity právě uvedené podmínky.
- Je známo, že kvalita tenkých vrstev záleží na celé řadě parametrů, mezi které patří, kromě jiného, chemické složení substrátu a jeho povrchová drsnost před vlastní depozicí. Předložená práce ve většině případů tyto informace neobsahuje.
- Ke způsobu a postupu kultivace buněk na sledovaných vrstvách se nemohu vyjádřit, je to nad rámec mé odbornosti.
- Pouze v případě povlaků PVD TiCN autor na str. 92 uvádí, že v literatuře neexistují žádné informace o mutagenním charakteru těchto povlaků na implantátu. V diskuzi výsledků není v mnoha případech uvedeno, jestli odpovídají předpokladům autora nebo dají-li se porovnat s nějakými výsledky dostupnými v odborné literatuře.
- Na str. 113 autor uvádí, že TiN vrstev bylo dosaženo maximální tvrdosti při použití nejvyššího předpětí (-500 V), naopak nejmenší tvrdost měla vrstva získaná při nejmenším předpětí. Podle

Tabulky 4.19 však bylo předpětí (-200 V) použito i v případě dosažení vyšší než nejmenší tvrdosti (Tabulka 4.25).

4. Vyjádření k systematičnosti, přehlednosti, formální úpravě a jazykové úrovni práce.

Systematičnost a přehlednost práce snižují rozpory v některém značení. Ačkoliv autor práce v teoretické části na str. 24 uvádí zkratku pro chemickou depozici za přítomnosti plasmy (PA CVD nebo PE CVD), v textu pak používá tyto zkratky poměrně chaoticky např. na str. 55. Stejně tak v kapitole 4.3.8 jsou hodnoceny dvě DLC vrstvy, které autor střídavě označuje DLC5 a DLC6 nebo DLC4 a DLC5.
V práci chybí Tabulka 4.16 inzerovaná na str. 53, Tabulka 6.40 zmíněná na str. 77, stejně jako obrázek 4.45 inzerovaný na str. 85, navíc na této stránce došlo k porušení souslednosti čísel obrázků.
V práci se vyskytují překlepy i několik gramatických chyb.
V seznamu použité literatury a publikací není dodržen jednotný citační styl.

5. Vyjádření k publikacím studenta

Ing. Voleský je dle seznamu uvedeného v předložené práci autorem nebo spoluautorem úctyhodného počtu 23 publikací, které vznikly v letech 2014 – 2017. Publikační aktivity doktoranda jsou na velmi dobré úrovni. Je škoda, že z předložené práce není jasné, které výsledky byly kde publikovány.

6. Vyjádření oponenta k disertační práci

Ačkoliv se autor předložené práce nevyhnul některým chybám či nedostatkům, lze konstatovat, že práce je na dobré úrovni.
Práce obsahuje původní výsledky teoretického i aplikačního charakteru. Autor prokázal tvůrčí invenci. Dosažené výsledky jsou teoretickým i praktickým přínosem v oblasti materiálového inženýrství.

Doporučuji, aby po úspěšném obhájení byl panu Ing. Lukáši Voleskému udělen vědecký titul Ph.D. podle platného VŠ zákona.

7. Otázky oponenta

a) Na str. 24 uvádíte, že vrstvy na bázi CrN mají vysokou lomovou houževnatost, můžete vysvětlit, jak se stanovuje lomová houževnatost u vrstev?
b) Vysvětlete, co Vás vedlo k použití v práci definovaných podmínek depozice jednotlivých vrstev.
c) Vysvětlete interpretaci výsledků uvedených v Tabulce 4.12, na str. 52 uvádíte, že z 1 cm^2 nemodifikované austenitické oceli se do zkušebního roztoku po 1 měsíci vylouhuje 0,133 μg niklu.
d) Proč byly při měření drsnosti S_a a S_z použity dvě velikosti hodnocené plochy, vyplývají z těchto výsledků (str. 81-82) nějaká doporučení?
e) Na str. 91 uvádíte, že u některých vrstev došlo k uvolnění částic z povrchu, pokud byla použita depoziční metoda Arc – PVD, je to unikátní výsledek nebo se jedná o známý fakt?
f) Vysvětlete rozdíl v hodnotách tvrdosti v Tabulce 4.42 a 4.50 (před ovlivněním).
g) Uveďte stručně základní aspekty, v čem je Vámi vypracovaná metodika hodnocení biokompatibility a užitných vlastností tenkých vrstev nová.

V Praze dne 26.10.2018

Jana Sobotová

Lodz, 04 December 2018

Łukasz Kaczmarek Ph.D., D.Sc., Eng. Associate Professor

Institute of Materials Science and Engineering

Faculty of Mechanical Engineering

Lodz University of Technology

Review of doctoral thesis of Lukase Voleskeho, Eng., titled "Studium degradaćnich procesu modifikovanych povrchu implantatu"

at the request of Prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld, Dean of the Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Liberec, Czech Republic, dated 25 October 2018.

The reviewed doctoral thesis is part of a trend directly related to improving the quality of life, not only for older people but also for victims of accidents, who suffered numerous fractures. Currently, in such cases interfering in living human tissue through surgical implantation is indispensable. Therefore, apart from functional aspects that must be met, it is extremely important to achieve a high degree of biocompatibility between the living tissue and the implant to eliminate unwanted allergic reactions.

The paper of Lukase Voleskeho, Eng. is part of a worldwide trend implemented in such scientific institutes as the Institute of Materials Science and Engineering, team of prof. P. Niedzielski and Prof. S. Mitura, Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering Materials Engineering Area team of prof. F. Barberis, Department of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario team of Prof. N. Yue Hou or Department of Orthopaedics, Catharina Hospital, 5623 EJ Eindhoven, Netherlands Department of Orthopaedics, Catharina Hospital, 5623 EJ Eindhoven, Netherlands team of Prof. Ruud P. van Hove.

The complexity of conducted research requires an interdisciplinary approach to the extent of material engineering, mechanics, as well as physics and biology. It results from the need to know the processes of modifying existing medical materials in the aspect of their interaction

with the human tissue and the surface of an implant. An in-depth analysis of phenomena at the atomic level will help in designing materials that are virtually 100% tolerated by the human body. This fact will ensure elimination of inflammatory reactions or even rejection of material by the body and, as a consequence, will minimize the need to replace implants.

The approach taken in the thesis falls within the discipline of materials engineering.

The paper is typically divided into two main parts: the first contains an analysis of the current knowledge (literature review), whereas the second presents the original research. It is further organized into 6 chapters, a bibliography of 57 items (most of them published after 2000). The entire thesis comprises 134 pages.

In the reviewer's opinion, the following constitute the most important research findings of the thesis under review:

1. Comparison of properties of various coatings including carbon coatings with and without Ti and TiN interlayer, TiCN, ZrN, CrCN as well as DLC applied with the following methods Arc-PVD, RF PACVD / MS and RF PACVD increasing the biocompatibility of implants. I believe that these studies are a great contribution to medical research. They allow to systematize results of research carried out in various centers around the world in the context of linking the method of coating deposition, their chemical and phase composition, as well as tribological properties in the context of final barrier properties in contact with human tissue.

The author of this dissertation made a thorough literature analysis, on the basis of which he defined the objective, thesis and scope of work. Using such methods as: Arc-PVD, RF PACVD / MS and RF PACVD, he deposited a number of coatings on austenitic steel WNr 1.4404, including carbon coatings with and without Ti and TiN interlayer, TiCN, ZrN, CrCN as well as DLC. The logically planned scheme of the conducted research is worth emphasizing here, which may have caused many problems with such a wide spectrum of applied deposition methods and their chemical diversity. The applied research methods, including: SEM microscopy, nanotest, sctatch test, drop test, in vivo test allow to characterize the produced coatings.

Despite a comprehensive literature review, the author fell victim to minor errors that tend to make moving through the text more difficult but in no adverse manner impact the substantive merit of the dissertation.

The reviewer has the following comments on the content of the work:

1. Why DLC coatings show higher adhesion to the substrate, what does it depend on and what mechanisms are responsible for it? This has not been sufficiently explained in the paper.

2. Why DLC coatings have a slightly higher friction coefficient compared to TiN coatings? What mechanism is responsible for this? This has not been sufficiently explained in the paper.

3. What mechanisms are responsible for the dissolution of deposited coatings and, at the same time, reducing their hardness? What happens to the shell structure at the atomic level? Did the doctoral student notice the differentiation of dissolution mechanisms of even coatings. Of course, these studies were not the subject of this doctoral thesis but please try to assess the phenomena and their elimination at a later stage of research by. The undertaken analyses may form the basis for preparing a scientific publication for a magazine from the JCR list.

The above comments are not to be construed as criticism of the substantive merit of the paper under review. Their sole intention is to inspire its author to conduct further analyses.

In summary, the reviewer herewith states that the thesis in the discipline of materials science by Lukase Voleskeho, Eng., titled "Studium degradaćnich procesu modifikovanych povrchu implantatu" fulfills the requirements specified in the titles and degrees law.

Therefore, the reviewer recommends the Scientific Council of the Faculty of Mechanical Engineering of the Technical University of Liberec to allow the doctoral thesis of Lukase Volesky to its public defense.

Łukasz Kaczmarek Ph.D., D.Sc., Eng. Associate Professor

Łukasz Kaczmarek

Prof. Ing. Peter Palček, PhD., Katedra materiálového inžinierstva,
Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 1, 010 26 Žilina

Oponentský posudok na dizertačnú prácu Ing. Lukáše Voleského
„Studium degradačních procesů modifikovaných povrchů implantátů"

Školiteľ:	prof. Ing. Petr Louda, CSc.
Pracovisko:	Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní
Študijný program:	P2301 Stojní inženýrství
Študijný odbor:	3911V011 Materiálové inženýrství

Zhodnotenie významu dizertačnej práce pre odbor:

Využitie tenkých vrstiev v oblasti medicínskych implantátov je dôležitá súčasť materiálového inžinierstva a dovoľuje širšie využívanie substrátov rôzneho typu pre mnohé aplikácie nielen v biomedicínskej oblasti, ale aj v iných sférach technickej praxi. Z teoretických aj praktických poznatkov je známe, že vlastnosti tenkých vrstiev závisia nielen od vlastností substrátu, ale aj od ich chemického zloženia, hrúbky a technológie (metódy) nanášania. Hodnotenie degradačných procesov, biokompatibility a tiež tribologických vlastností prináša nové poznatky pre materiálové inžinierstvo, biomedicíske inžinierstvo, pre oblasť fyziky materiálov a aj pre odbornú prax.. Z toho dôvodu považujem predloženú prácu za aktuálnu a v plnom rozsahu patrí do oboru „Materiálové inžinierstvo". Zvlášť hodnotím snahu zistiť vplyv metódy depozície na degradačné vlastnosti tenkých vrstiev.

Vyjadrenie k postupu riešenia problému, použitým metódam a splneniu deklarovaných cieľov

Práca je rozdelená do šiestich kapitol, kde na začiatku si vytýčil ciele práce, v nasledujúcej kapitole sa venoval teoretickým základom riešenej problematiky od biokompatibility cez materiály, metódy depozície tenkých vrstiev, ich degradácii a nakoniec metódam hodnotenia ich vlastností, čím získal dostatok informácií pre realizáciu potrebných experimentov. V experimentálnej časti sa postupne venoval tvorbe tenkých vrstiev jednotlivými metódami, hodnoteniu mechanických, fyzikálnych a biologických vlastností analyzovaných tenkých povlakov a posúdeniu ich úžitkových vlastností v oblasti medicíny vrátane skúmaniu degradácie získaných tenkých vrstiev pri "in vitro" po interakcii s fyziologickým roztokom a biologickým materiálom.

Hlavným cieľom práce je získanie teoretických aj praktických skúseností s hodnotením vlastností a degradácie tenkých vrstiev v oblasti biomedicínskeho inžinierstva. Kladne hodnotím rovnaký postup pri posudzovaní vlastností jednotlivých tenkých vrstiev, pričom sa venoval:

- Analýze chemického zloženia tenkých vrstiev
- Meraniu hrúbky tenkých vrstiev
- Hodnoteniu nanotvrdosti
- Hodnoteniu adhézie povlakov k základnému materiálu

- Zisteniu tribologických vlastností a opotrebeniu tenkých vrstiev
- Hodnoteniu morfológie povrchu vrstiev
- Diskusii dosiahnutých výsledkov.

Tento postup mu dovolil nielen vzájomne porovnať hodnotené vrstvy, ale aj optimálne využiť prístrojové vybavenie a jeho čas. Z toho dôvodu hodnotím postup riešenia a použité metódy za správny a získané výsledky za relevantné a originálne. Všetky vytýčené ciele doktorandskej dizertačnej práce splnil.

Stanovisko k výsledkom dizertačnej práce a významu pôvodného konkrétneho prínosu autora dizertačnej práce

Vzhľadom na dobre organizovaný experiment, použitie rôznych podmienok a metód pri nanášaní tenkých vrstiev, využitie rôznych metód hodnotenia vlastností vytvorených tenkých vrstiev môžem konštatovať, že získané výsledky a poznatky sú pre danú oblasť originálne a prijaté závery opodstatnené. V niektorých prípadoch by bola vhodná hlbšia analýza zistených vlastností (napr. vplyv času depozície na hrúbku získanej vrstvy), ale vzhľadom na rozsah a náročnosť experimentov to v danom prípade nebolo možné. Na druhej strane, získané poznatky môžu slúžiť ako základné východisko pre ďalšie doktorandské dizertačné práce, resp. pre určenie ich cieľov.

Medzi zaujímavé prínosy autora patrí zistenie, že:

- Deponované vrstvy aj pri malej hrúbke majú vynikajúce bariérne schopnosti.
- Zlepšenie adhézie DLC vrstiev možno dosiahnuť odlišnou metódou depozície (napr. metódou RF PACVD/MS – vytvorenie tenkej adhéznej vrstvy Ti a potom gradientnej medzivrstvy TiC).
- Adhézia vrstiev deponovaných metódou RF PACVD/MS závisí od predpätia pri depozícii samotnej DLC vrstvy. Pri nižších predpätiach na substráte bola zistená vyššia adhézia vrstvy.
- Všetky zvolené vrstvy sú cytokompatibilné s osteoblasty MG63, pričom najlepšie výsledky dosahovala vrstva TiCN 6.
- So zvyšujúcou sa drsnosťou povrchu proliferácia buniek sa nezvyšuje (bol predpoklad, že sa zvyšuje).
- Morfológia povrchu, povrchová energia a chemické zloženie vrstvy ovplyvňujú proliferáciu buniek osteoblasty MG63, ale všetky hodnotené vrstvy preukázali biokompatibilitu s testovanými bunkami.
- Pri degradácii vrstiev v rôznych prostrediach nastávajú zmeny v morfológii povrchu, tvrdosti a v ich adhézii k substrátu.

Formálne pripomienky

Z formálneho hľadiska t.j. štruktúra práce, čistota jazyka, vysvetlenie skratiek a pojmov, kvalita obrázkov a čitateľnosť tabuliek, nemám vážne pripomienky. Vzhľadom na pomerne široké spektrum experimentov, použitých metód a množstva dosiahnutých výsledkov, by som očakával podstatne vyšší počet literárnych odkazov. Hlbší teoretický prehľad by mu dovolil lepšie interpretovať výsledky. Ako doktorand má pomerne veľký počet publikovaných prác k

danej téme, ale v samotnej práci svoje práce cituje iba jedenkrát. V tomto prípade skromnosť nie je opodstatnená.

Vyjadrenie k publikačnej činnosti

Publikačná činnosť doktoranda je pomerne rozsiahla, úzko súvisí s riešenou problematikou a niektoré výstupy sú publikované v kvalitných periodikách. To sú dôvody, prečo mi chýba citovanie vlastných publikácií pri riešení DDP.

Otázky k riešenej problematike:

- Predpokladám, že degradácia vrstiev prebiehala ponorením do degradačných roztokov pri konštantnej teplote. Nastali by zmeny v degradácii, ak by sa teplota zvýšila na 42°C, resp. hodnotený povrch by kmital s malou frekvenciou (1 až 5 Hz)
- Čo spôsobilo pokles tvrdosti pri degradácii povrchu?
- Prečo so zvyšujúcou sa drsnosťou povrchu proliferácia buniek sa nezvyšuje, keď bol predpoklad, že sa zvyšuje?
- Aký smer vytvárania tenkých vrstiev navrhujete do budúcnosti? (typ vrstiev, metóda nanášania, hrúbka, kombinácia vrstiev a pod.).

Celkové zhodnotenie dizertačnej práce

Prácu považujem za ucelené dielo, ktoré prináša nové poznatky v oblasti vytvárania, hodnotenia vlastností a degradácie tenkých vrstiev pre biomedicínske aplikácie. Porovnáva rôzne typy tenkých vrstiev a metódy ich prípravy, pričom kladie dôraz na kvalitu a stabilitu povrchu a tiež biokompatibilitu s testovanými bunkami. Okrem toho poukazuje na možnosti ďalšieho podrobného výskumu, ktorý pomôže získané poznatky rozšíriť a hlavne zovšeobecniť.

Záver

Dizertačná práca Ing. Lukáše Voleského „***Studium degradačních procesůmodifikovaných povrchů implantátů***“ spĺňa podmienky kladené na dizertačné práce a navrhujem udelenie akademického titulu PhD., v študijnom odbore

3911V011 Materiálové inženýrství

V Žiline 12.11.2018

prof. Ing. Peter Palček, PhD.