

Oponentský posudek na disertační práci

Ing. Zdeňka Toldeho „*Oxidické vrstvy na titanových slitinách pro lékařské aplikace*“.

Předkládaná disertační práce je věnována aktuálnímu tématu přípravy a charakterizace oxidických vrstev slitin titanu s niobem používaných na povlakování základních materiálů jako Ti, TiAlV a Fe pro lékařské aplikace. V práci byly zkoumány vlastnosti oxidických vrstev připravených anodickou a termickou oxidací vrstev slitin titanu s niobem (Ti39Nb) deponovaných na základní materiály metodou magnetronového naprašování. Následně byly na povrchu modifikovaných materiálů provedeny biologické testy s cílem ověření zlepšení biokompatibility. Výsledky uvedené v této disertační práci získal autor během svého působení na Ústavu materiálu Fakulty strojní Českého vysokého učení technického v Praze a ve spolupráci s Fyziologickým ústavem AV ČR..

Disertační práce je formálně koncipována jako ucelená práce s obvyklou strukturou doplněná kopiemi nejvýznamnějších publikací autora práce. První část této práce je věnována obecnému úvodu, následuje rešeršní část práce v rozsahu 52 stran zaměřená na problematiku lékařských implantátů a korozi a oxidaci titanu a jeho slitin. Pozornost autora je zaměřena technologii přípravy oxidických vrstev anodickou a termickou oxidací povrchu povlaků slitin titanu s niobem připravených metodou PVD. V závěru rešeršní části je uveden přehled vhodných metod pro určení mechanických vlastností vrstev, povrchových vlastností a fyzikálně chemických vlastností povrchu modifikovaných materiálů, včetně jednoduchých metod biologických testů. Autor v rešeršní části plně využívá dostupné publikační zdroje, které jsou v disertační práci citovány, autor uvádí odkazy na práce jiných autorů.

V další kapitole 6. jsou definovány čtyři stěžejní cíle práce, v kapitole 7. jsou specifikovány použité materiály, popsána příprava vzorků a uveden popis nejvýznamnějších použitých analytických metod a měřících zařízení. Hlavní a stěžejní částí této práce je následující kapitola 8. obsahující experimentální výsledky předložené práce. V této části jsou uvedeny pro práci stěžejní výsledky v oblasti modifikace povrchů pomocí anodické oxidace pro povlaky z titan-niobové slitiny (Ti39Nb) nanášené na různých substrátech, měření morfologie povrchu těchto vzorků metodou SEM a výsledky měření časových závislostí proudové hustoty v průběhu anodické oxidace. Oxidické vrstvy povlaků (Ti39Nb) byly zkoumány i ve vztahu k základnímu povlakovanému materiálu. V další části práce se autor zabývá modifikací povrchů vzorků titanu a titan-niobových slitin (Ti39Nb) metodou termické oxidace i pro případy, kdy část vzorků byla před termickou oxidací máčena v Piranha roztoku. Morfologie povrchu vzorků byla charakterizována pomocí SEM, drsnost povrchu pomocí konfokálního mikroskopu a AFM, chemická struktura pomocí XPS, Ramanovou spektroskopií, EDS a měřením závislosti zeta potenciálu na pH. Následně byly sledovány změny základních mechanických parametrů, tribologického chování, drsnosti substrátů a jejich povlaků, povrchové vlastnosti povlaků (XRD, SEM a AFM) a vliv změny substrátu na povlakovaný materiál (vrstvy Ti39Nb nanášené technologií PVD – magnetronovým naprašováním). Závěr této kapitoly je věnován výsledkům biologických testů, které byly prováděny za účelem identifikace parametrů (Nb, Nb₂O₅) vedoucích ke zlepšení biokompatibility vzorků s kostní tkání. Poslední kapitola 9. je věnována stručnému a přehlednému shrnutí dosažených výsledků práce. Oceňuji, že autor práce v závěru uvedl i možnosti navazujícího výzkumu a vývoje nových kostních implantátů. Práce obsahuje seznam obrázků a tabulek. Přílohou práce jsou i spektra XPS měření a kopie nejvýznamnějších publikací autora se vztahem k disertační práci (4x).

Seznam použité literatury ve vlastní disertační práci obsahuje 108 odkazů na práce jiných autorů, které jsou v práci bohatě citovány. Součástí disertační práce jsou i publikační výstupy autora vztahující se tematicky k disertační práci (celkem 6x) publikované v mezinárodních imputovaných časopisech (3x), jako kapitola v knize (1x), jako článek v databázi Scopus (1x) a jako článek v mezinárodním recenzovaném časopise (1x). Autor uvádí i dalších 5 jeho publikací v mezinárodních impaktovaných časopisech, které se však

tematicky nevztahují k tématu disertační práce a dalších 11 publikací autora různého charakteru, vesměs ve vztahu k prezentaci výsledků na konferencích a workshopech.

Práce je z pohledu struktury a grafické úpravy na dobré úrovni, po stránce formální jsem však v práci našel řadu překlepů a nepřesností.

Tak např. na str. 24 – 5. řádek odspodu gramatická neshoda pádu v textu „pro laserovou rozrušení“, na str. 30 – 10. řádek odspodu „částice různých tvarů o velikosti 0,1 – 10 m, zřejmě má být správně 10 μm , na str. 33 – 11. řádek shora, gramatická neshoda pádu v textu „prostředí vyvolané bakteriálními filmů a nebo zánětlivých procesů“, na str. 33 – 8 až 9. řádek shora je uveden odkaz na obrázek 9 s názvem obrázku který neodpovídá skutečnému názvu v popisce obr. 9, zřejmě mělo jít o odkaz na obr. 8 an str. 32, str. 35 - 5 řádek odspodu „TiO – oxid titany“, správně má být titanatý, na str. 39 – 4. a 5. řádek odspodu „byla tloušťka oxidické vrstvy 4.5 m“, správně má být zřejmě 4.5 μm , „společná tloušťka oxidické a přechodové vrstvy byla 5.5 m“, správně má být zřejmě 4.5 μm , na téže stránce 1. řádek odspodu „tloušťka přechodové vrstvy 38 m“, správně má být zřejmě 38 μm , na str. 41 autor uvádí tlakový rozsah (0.1 – 1.0 Pa) i v souvislosti s odpařováním materiálu při klasickém odporovém ohřevu. Tento typ depozice vakuového napařování probíhá většinou při nižších tlacích, autorem uvedený tlakový rozsah je typický spíše jen pro magnetronové napařování., na str. 57 je do části 7.3.3 věnované metodice XPS trochu nesystémově zařazena i metodika rentgenové difrakce XRD, u obrázku 29 na str. 68 chybí přiřazení dílčích obrázků k použitým metodám přípravy vrstev, jak autor deklaruje v textu na str. 69, k obrázku 30 na str. 69 chybí interpretace měření, tj. specifikace píků k deklarované přítomnosti oxidů Ti a Nb. U kapitoly 4.3 Povrchová energie by bylo vhodné uvést i několik typických obrázků (např. z literatury) ilustrujících rozdíly kontaktního úhlu pro případy smáčivých a nesmáčivých povrchů. Na str. 74 v 11. řádku odspodu by namísto výrazu „vypumpování“ bylo vhodnější použít výraz „vyčerpání“. Na str. 75 - 1. řádek shora by namísto autorem použité formulace „zápalné napětí“ bylo vhodnější použít výraz „potenciál vzorku“, na stejné straně 6. řádek shora by bylo vhodnější namísto výrazu „síla plasmu“ použít výraz „intenzita plazmového výboje, případně přímo výbojový proud“, na stejném řádku autor uvádí že „plasma current je pulsní napětí 60 A“, správně má být „pulsní **proud**“. Dále na téže stránce na 8. řádku shora by bylo vhodnější namísto výrazu „výkonem **katody**“ použít výraz „výkonem **přiváděným na katodu**“. V Tabulce 12 na str. 75 - 76 a v Tabulce 13 na str. 76 autor u drsnosti povrchu substrátu a povlaku R_a uvádí jednotku metr „m, M“ namísto zřejmě správné jednotky „ μm “. Stejná chyba se objevuje i na str. 92 – 2. řádek odshora“ v případě mikroskopické drsnosti....(rozměr okolo 100 m)“ namísto zřejmě správného „100 μm “ Připomínku mám i k formální nejednotnosti zvoleného značení obrázků a tabulek. Při odkazech na obrázky a tabulky autor většinou volí formu vložení odkazu do textu se závorkami, tj. „(Obrázek XX)“ nebo „(Tabulka YY)“. V řadě odkazů však závorky vynechává a první pád slov Obrázek nebo Tabulka pak není gramaticky v kontextu s textem (např. na str. 12 - 1. a 2. řádek odspodu, na str. 20 na posledním řádku dole, na str. 26 - 2. řádek odspodu a na str. 30 - 3. řádek odspodu. Další nejednotnost ve značení se objevuje u značení β -titanových materiálů. Tak např. na str. 65 – 3. a 8. řádku odspodu autor uvádí „beta titanové materiály“, na str. 71 – 2. řádek odshora „beta titanové slitiny a na str. 79 – 4. řádek odspodu „beta titan“ na rozdíl od dříve zavedeného značení např. na str. 18 „ β – titanové slitiny, β - stabilizátory“, na str. 19 „ β stabilizátory, β - fáze, β - slitiny“, na str. 20 – 5. řádek odspodu „ β stabilizující prvky“, na str. 62 „... fáze α a β ...“.

Obecně v řadě případů u chemických vzorců nejsou číselné údaje uváděny formálně jako index u prvku (např. na str. 34, 35 a 47).

Celkově lze tedy hodnotit předloženou disertační práci následovně:

- a) Disertační práce splnila stanovené cíle.
- b) Na práci pozitivně hodnotím důkladně a přehledně zpracovanou rešeršní část s relativně širokým záběrem vzhledem ke značné interdisciplinaritě tématu práce.
- c) Autor se zabýval vlivem vstupních parametrů při modifikaci materiálů ve vztahu k vlastnostem výsledných vrstev a jejich biokompatibilitě.
- d) Praktický přínos práce je možné očekávat v navazujícím výzkumu a vývoji nových kostních implantátů.
- e) Byly zvoleny adekvátní metody přípravy vzorků, měření jejich vlastností a prováděných biologických testů.
- f) Hlavní výsledky, kterých autor v této práci dosáhl, jsou původní a rozšiřují doposud známé poznatky v oblasti studia modifikací titanových slitin s cílem ověření zlepšení biokompatibility.
- g) Autor prokázal odpovídající znalosti v daném oboru, provedl rozsáhlou řadu časově náročných experimentů a systematických měření, jejich vyhodnocení a výsledky následně publikoval v kvalitních zahraničních imputovaných časopisech. K věcnému vědeckému obsahu předkládané práce nemám připomínek a v dané práci jsem nenašel podstatné a závažné nedostatky
- h) Práce je z pohledu struktury a grafické úpravy na dobré úrovni, po stránce formální vykazuje drobné nedostatky, které však nesnižují její věcnou a odbornou úroveň.

Na dané práci osobně velmi oceňuji nejen rozsah provedených experimentů, ale i aplikační potenciál dosažených výsledků, mimo jiné např. pro aplikace v oblasti zlepšení biokompatibility kostních implantátů.

Z hlediska doplnění prováděných experimentů a obecných tvrzení autora práce mám jen následující doplňující dotazy:

- 1) Na str. 40 zmiňuje autor analytickou metodu GD OES. Může autor vysvětlit stručně obecný princip této metody?
- 2) Autor na str. 59 uvádí jako metody měření drsnosti a vyhodnocení morfologie dotkový profilometr a konfokální mikroskop. V části 8.1.1 na str. 61 jsou v obr. 22 uváděny SEM snímky modifikace povrchů pomocí anodické oxidace, které vykazují v morfologii povrchů objekty řádu 10 – 100 nm (porézní povrch)? Proč např. v tomto případě nebylo pro určení morfologie, případně drsnosti povrchu použito AFM? V rešeršní části 4.2 na str. 48 autor zmiňuje nano-drsnost jako parametr, který má biokompatibilitu buněk specifický vliv.
- 3) Na str. 70 ale naopak autor zmiňuje, že drsnost povrchu modifikovaných termickou oxidací byla měřena pomocí AFM mikroskopu. Může autor případně upřesnit kolik bodů měření výšky reliéfu povrchu odpovídalo lineárnímu rozměru skenovaného vzorku, včetně velikosti tohoto rozměru (např. např. 256 měření – bodů na 100 nm)? Tento parametr může ovlivnit hodnotu takto určované drsnosti povrchu.
- 4) V kapitole 3.3.2 na str. 39 věnované termické oxidaci jsou uváděny tloušťky oxidických vrstev řádu jednotek až desítek μm v odkazu na obr. 13, kde jsou tloušťky oxidových vrstev zřetelně v řádu stovek nm (tedy desetin μm). Může autor komentovat nebo vysvětlit tento rozdíl?
- 5) Na str. 81 autor uvádí, že drsnost povlaků Ti39Nb nanášených magnetronovým naprašováním je až 5x vyšší než drsnost podkladu. To vysvětluje tzv. „buckling“ narušením povrchu, případně rozdílnými koeficienty tepelné roztažnosti substrátu a povlaku, či nepravidelným růstem vrstvy. Bral autor v úvahu i ten fakt, že při

magnetronovém naprašování v plazmatu probíhá mezi plazmatem a povrchem povlaku řada interakcí, při kterých hlavní proces depozice z terče rozprášeného materiálu na substrát je současně i ovlivňován iontovým bombardováním dalších iontů z plazmatu, které vede k destrukci povrchu a v některých případech může vést i k jeho zdrsnění? Byl potenciál vzorku substrátu během procesu naprašování nastaven na pevnou hodnotu, či nikoliv?

Autor předloženou disertační prací prokázal schopnost samostatné vědecké práce. Jeho publikační činnost dokazuje i jeho schopnost referovat o své práci a prezentovat dosažené výsledky.

Domnívám se proto, že předložená práce Ing. Zdeňka Toldeho „*Oxidické vrstvy na titanových slitinách pro lékařské aplikace*“ má standardní úroveň a splňuje tudíž požadavky, které jsou na disertační práci kladeny, doporučuji přijmout disertační práci k obhajobě a po úspěšné obhajobě udělení titulu Ph.D.

V Ústí nad Labem, dne 8. 2. 2019

Doc. RNDr. Jaroslav Pavlík, CSc.
Katedra fyziky PŘF UJEP v Ústí nad Labem