

MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU A
POVRCHOVÉ ENERGIE NA POVRCHU
POVLAKŮ BETA-FOSFOREČNANU
VÁPENATÉHO

MEASUREMENT OF CONTACT ANGLE AND
SURFACE ENERGY ON THE SURFACE OF BETA-
TRICALCIUM PHOSPHATE COATINGS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR THESIS

Ing. ZDENĚK TOLDE, Ph.D.
VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Štyks** Jméno: **Martin** Osobní číslo: **490929**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav fyziky**
Studijní program: **Teoretický základ strojího inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Měření kontaktního úhlu a povrchové energie na povrchu povlaků beta-fosforečnanu vápenatého.

Název bakalářské práce anglicky:

Measurement of contact angle and surface energy on the surface of beta-tricalcium phosphate coatings.

Pokyny pro vypracování:

Seznámit se metodou měření kontaktního úhlu, seznámit se modely pro výpočet povrchové energie, seznámit se chemickou, materiální a fyzikální podstatou povrchu beta-tricalcium phosphate, navrhnout postup čištění vzorků, navrhnout a provést experiment. Vyhodnotit a dát do souvislostí naměřené hodnoty, statistické vyhodnocení.

1. Literární rešerše na téma měření kontaktního úhlu a výpočtu povrchové energie
2. Návrh experimentu
3. Experiment na zařízení „See system“
4. Vyhodnocení, porovnání výsledků
5. Ověření pomocí zařízení od firmy „Krus“
6. Závěry

Seznam doporučené literatury:

- [1] Bursíkova V et al. (2004): Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement. Masaryk University, Brno. ISBN 80-210-3563-3.
[2] H. Yildirim Erbil; Dependency of Contact Angles on Three-Phase Contact Line: A Review; Colloids Interfaces 2021, 5, 8.
[3] R.J. Good, R.R. Stromberg (Eds.), Surfaces and Colloid Science, vol. 11, Plenum Press, New York (1979)

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

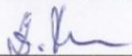
Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D. ústav fyziky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **12.04.2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **15.07.2022**


Platnost zadání bakalářské práce: _____



Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce



Ing. Petr Vičák, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry



doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

17.5.2022

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé práce Ing. Zdeňku Toldemu, Ph.D. za odborné vedení při tvorbě bakalářské práce, za jeho cenné rady a ochotu vysvětlovat. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janu Mikšovskému, Ph.D. za odbornou asistenci při praktickém měření na Fyzikálním ústavu.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma měření kontaktního úhlu a povrchové energie na povrchu povlaků beta-fosforečnanu vápenatého vypracoval samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu zdrojů.

V Praze dne 11. 7. 2022



.....
Martin Štyks

Anotační list

<u>Jméno autora:</u>	Martin
<u>Příjmení autora:</u>	Štyks
<u>Název práce česky:</u>	Měření kontaktního úhlu a povrchové energie na povrchu povlaků beta-fosforečnanu vápenatého
<u>Název práce anglicky:</u>	Measurement of contact angle and surface energy on the surface of beta-tricalcium phosphate coatings
<u>Rozsah práce:</u>	počet stran: 50 počet obrázků: 26 počet tabulek: 9 počet grafů: 7
<u>Akademický rok:</u>	2021/2022
<u>Jazyk práce:</u>	čeština
<u>Ústav:</u>	Ústav fyziky
<u>Studijní program:</u>	Teoretický základ strojního inženýrství
<u>Vedoucí práce:</u>	Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D.
<u>Anotace česky:</u>	Tato práce se zabývá měřením kontaktních úhlů na površích povlaků beta-fosforečnanu vápenatého a porovnáním numerických metod pro výpočet povrchové energie u titanových vzorků.
<u>Klíčová slova:</u>	kontaktní úhel, povrchová energie, beta-fosforečnan vápenatý, metoda staticky přichycené kapky
<u>Anotace anglicky:</u>	This thesis deals with contact angle measurement on the surfaces of beta-tricalcium phosphate coatings. Furthermore it focuses on a comparison of numerical methods used to calculate surface energy on titanium samples.
<u>Key words:</u>	contact angle, surface energy, beta-tricalcium phosphate, sessile drop method

Obsah

Úvod.....	7
1 Teoretická část	8
1.1 Charakteristika fáze a fázového rozhraní	8
1.2 Disperzní systém	9
1.2.1 Klasifikace disperzních systémů.....	9
1.3 Povrchová energie.....	9
1.3.1 Mezimolekulární síly	9
1.3.2 Vznik povrchové energie	10
1.3.3 Teplotní závislost povrchového napětí	11
1.4 Zakřivení fázového rozhraní	12
1.5 Kontaktní úhel.....	13
1.5.1 Youngova rovnice.....	13
1.5.2 Korekce Youngovy rovnice	15
1.5.3 Metody měření kontaktního úhlu.....	15
1.5.3.1 Přímé metody.....	15
1.5.3.2 Nepřímé metody	16
1.5.3.3 Dynamické měření kontaktního úhlu	18
1.6 Výpočet povrchové energie.....	19
1.6.1 Zismanova metoda.....	19
1.6.2 Fowkesova metoda	20
1.6.3 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda (OWRK)	21
1.6.4 Wu teorie.....	22
1.6.5 Využití stavové rovnice	23
1.7 Úprava povrchu materiálu povlakováním.....	24
1.7.1 Physical Vapour Deposition (PVD).....	24
1.7.2 Chemical Vapour Deposition (CVD)	26

1.7.3	Materiály použité v experimentu	26
2	Praktická část	27
2.1	Cíle práce	27
2.2	Příprava před měřením	27
2.2.1	Materiál použitých vzorků	27
2.2.2	Čištění vzorků	28
2.2.3	Použité kapaliny a jejich vlastnosti	28
2.3	Měření kontaktního úhlu	29
2.3.1	Použité přístroje	29
2.3.2	Postup měření	30
2.3.2.1	DSA100E	30
2.3.2.2	SEE System	31
2.4	Výsledky měření	32
2.4.1	Naměřené hodnoty kontaktního úhlu	32
2.4.2	Naměřené hodnoty povrchové energie	34
2.4.2.1	Krüss Advance	35
2.4.2.2	SEE System	36
2.4.2.3	Porovnání výpočtových softwarů pro jednotlivé metody	38
2.5	Diskuze výsledků	40
2.5.1	Kontaktní úhel smáčení	40
2.5.2	Vyhodnocení povrchové energie	42
3	Závěr	43
	Seznam použité literatury	44
	Seznam použitých symbolů a zkratek	46
	Seznam obrázků	48
	Seznam tabulek	49
	Seznam grafů	50

Úvod

Pojem povrchové napětí byl poprvé použit již v 17. století, avšak v té době existovala jen vágní představa o významu této veličiny. K vysvětlení teorie povrchového napětí nejvýznamněji přispěla skupina vědců na počátku 19. století, a to zejména Thomas Young, Pierre Simon de Laplace a Segner Poisson. Na základě jejich poznatků mohou dodnes vědecké ústavy objasňovat problematiku povrchové energie a nacházet pro ni uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu (automobilový průmysl, chemický průmysl, lékařství aj.). [1]

Jelikož neexistují žádné přímé metody pro určení povrchové energie, musíme její hodnoty získávat nepřímě. Využíváme při tom jedné z mála měřitelných vlastností třífázového rozhraní, a to kontaktního úhlu smáčení. Měření kontaktního úhlu je nenáročné, rychlé a při použití vhodných nástrojů poskytuje i velkou přesnost. Výpočet povrchové energie je poté realizován pomocí několika numerických modelů, pojmenovaných dle vědců, kteří je navrhli (Zisman, Fowkes, Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, Wu, Neumann). [2]

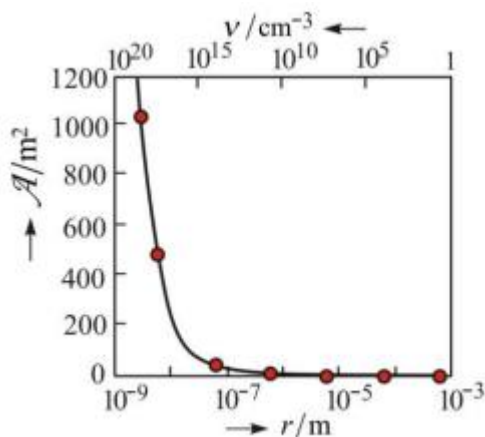
V této práci se budu zabývat popisem problematiky měření kontaktních úhlů a výpočtu povrchové energie. Porovnáám jednotlivé numerické metody na základě provedeného experimentu s titanovými vzorky obsahujícími podíl fosforečnanu vápenatého a na závěr provedu ověření naměřených hodnot pomocí přesnějšího přístroje na Fyzikálním ústavu.

1 Teoretická část

1.1 Charakteristika fáze a fázového rozhraní

Pojmem fáze v termodynamice označujeme určitou část zkoumaného objemu, ve které jsou fyzikální vlastnosti látky konstantní nebo se spojitě mění v prostoru a chemické složení je v zásadě stejné. Typickým příkladem v jednosložkovém systému je například změna skupenství. Různá skupenství dané látky totiž zároveň představují různé fáze. Rozdílné fáze však můžeme nalézt i v jednosložkových systémech o jednom skupenství, například různé krystalografické soustavy u látek tvořících krystalové mřížky.

Jednotlivé fáze jsou v systému odděleny fázovým rozhraním, čímž rozumíme plochu, na které se fyzikální vlastnosti mění skokem. Pokud se však na fázové rozhraní podíváme z mikroskopického hlediska, zjistíme, že má určitou nenulovou tloušťku. Vzniká tedy určitý objem, jehož fyzikální vlastnosti jsou ovlivněny vlastnostmi obou stýkajících se fází. U makroskopických systémů můžeme považovat příspěvek fázových rozhraní k vlastnostem systému za zanedbatelný, jelikož procento molekul ve fázovém rozhraní z celkového počtu molekul v systému je velmi malé. Ovšem budeme-li zmenšovat lineární rozměr částic, poroste plocha fázového rozhraní, tedy i procento molekul v rozhraní a vliv fázového rozhraní na vlastnosti systému již bude znatelný.



Obrázek 1 - Závislost velikosti plochy fázového rozhraní A na poloměru r a počtu částic v vzniklých rozdělením kapky o objemu 1 cm^3 na částice stejné velikosti [3]

Fázová rozhraní rozdělujeme na homogenní a nehomogenní. Mezi homogenní řadíme rozhraní mezi dvěma kapalinami nebo plynem a kapalinou. V těchto případech mají případné nehomogenity jen krátkou životnost. Naopak mezi nehomogenní patří

rozhraní, kde jednou z fází je pevná látka. Pevné látky mají totiž za běžných podmínek relativně nepohyblivé atomy a případné nehomogenity se těžko vyrovnávají. [3]

1.2 Disperzní systém

Disperzním systémem rozumíme soustavu alespoň dvou druhů hmoty, kde jeden druh je rozptýlen ve druhém ve formě drobných částic. Druh hmoty ve formě jemných částic nazýváme disperzním podílem a druhý, spojitý druh disperzním prostředím. Jednotlivé druhy hmoty se od sebe mohou, ale nemusí lišit chemickým složením, podle toho potom mluvíme o disperzní fázi či disperzní složce. Většina disperzních systémů jsou však vícesložkové soustavy.

1.2.1 Klasifikace disperzních systémů

Vlastnosti disperzních systémů ovlivňuje mnoho faktorů, na základě kterých je můžeme klasifikovat.

a) Dle velikosti částic disperzního podílu

- hrubě disperzní ($d > 1 \mu\text{m}$), koloidně disperzní ($1\text{nm} < d < 1 \mu\text{m}$), analyticky disperzní ($d < 1 \text{nm}$)

b) Dle počtu fází

- homogenní (tvoří jednu fázi), heterogenní (odděleny fázovým rozhraním)
- heterogenní soustavy se dále dělí podle skupenství disperzního prostředí a podílu na aerosoly, pěny, emulze, suspenze a další

c) Dle rozdělení velikosti částic

- monodisperzní (s částicemi stejné velikosti), polydisperzní (s částicemi mnoha různých velikostí) [4, 5]

1.3 Povrchová energie

1.3.1 Mezimolekulární síly

Všechny atomy a molekuly na sebe vzájemně působí mezimolekulárními silami, které mohou být dvojího charakteru – odpudivé a přitažlivé. Přitažlivé síly (nebo také kohezní) mají tendenci materiál shlukovat a patří mezi ně van der Waalsovy síly, vodíkové můstky a další. Van der Waalsovy síly jsou tvořeny příspěvky několika druhů:

- **Disperzní síly** – jsou vyvolány nepatrnou polarizací, kterou způsobuje pohyb elektronů. Pokud se k sobě přiblíží dvě molekuly, dochází k indukci elektrického náboje a molekuly na sebe silově působí. Tomuto jevu se říká Londonův efekt. Velikost těchto sil závisí na polarizovatelnosti molekuly, závislost na teplotě je nepatrná.
- **Coulombické síly** – mají původ v přesunu těžiště elektronového páru kovalentní vazby směrem k elektronegativnějším atomu, čímž vzniká permanentní dipól s elektrickým dipólovým momentem. Celkový dipólový moment je dán vektorovým součtem dílčích momentů, přičemž tyto dipóly se vůči sobě navzájem orientují a interagují. Tento jev nazýváme Keesonův efekt a narušuje ho tepelný pohyb, tudíž velikost těchto sil klesá s rostoucí teplotou.
- **Indukční síly** - vznikají působením permanentního dipólu na jinou molekulu, ve které dochází k deformaci elektronového obalu a tím ke vzniku indukovaného dipólového momentu. Indukované dipóly spolu navzájem interagují a zvyšují tím soudržnost materiálu, což nazýváme Debyeův efekt. Tento efekt se uplatňuje i při přiblížení dvou molekul s permanentním dipólem – indukční síly tedy můžeme dělit na dipól-molekulové a dipól-dipólové a jejich velikost závisí na velikosti dipólů a polarizovatelnosti molekuly. [6, 7]

Dalším druhem mezimolekulárních vazeb jsou vodíkové můstky. Ty vznikají, když je atom vodíku současně sdílen dvěma vysoce elektronegativními atomy (kyslík, chlor, fluor) a jejich podstata zahrnuje elektrostatické i kvantově mechanické interakce.

1.3.2 Vznik povrchové energie

Na molekuly ve fázovém rozhraní působí odlišné síly než na molekuly v objemových fázích. Uvnitř fáze jsou působící síly na molekulu ze všech stran stejně velké a jejich výslednice je tedy nulová. Uvažujeme-li rozhraní kapalina-plyn, jsou síly ze strany plynné fáze zanedbatelné vůči příspěvku sil ze strany kapalně fáze a výslednicí je tedy síla směřující do kapaliny. Pokud bychom chtěli zvětšovat povrch kapaliny, museli bychom přesouvat molekuly z kapalně fáze do fázového rozhraní a konat tedy práci proti zmíněné síle. Tato potřebná práce je úměrná počtu molekul převedených do povrchové vrstvy a tedy i ploše nově vytvořeného rozhraní.

$$dW^s = \gamma dA \quad (1)$$

Konstantou úměrnosti γ je povrchová (mezifázová) energie a má význam potřebné práce k jednotkovému zvětšení povrchu.

Pokud uvažujeme mobilní fázová rozhraní, čímž rozumíme pohyblivé a deformovatelné rozhraní vznikající mezi dvěma kapalinami nebo kapalinou a plynem, používáme spíše pojem povrchové napětí. To je definováno jako tečná síla působící ve směru povrchu na jednotku délky a s mezifázovou energií se shoduje jak číselně, tak rozměrově. [5]

1.3.3 Teplotní závislost povrchového napětí

Povrchové napětí s rostoucí teplotou klesá. Při dosažení kritické teploty mizí rozhraní mezi kapalinou a plynem a povrchové napětí klesá na nulu. Pro popis této teplotní závislosti vznikla řada teorií. Jednou z nich Eötvösova diferenciální rovnice, kterou odvodil na základě analogie s plynem. Ta umožňuje například odhad povrchového napětí na základě znalosti kritické teploty a hustoty látky.

Často se také můžeme setkat se vztahem navrženým Van der Waalsem

$$\gamma = A \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^n \quad (2)$$

kde A a n jsou konstanty ($n = 1,23$ pro většinu kapalin). [5]

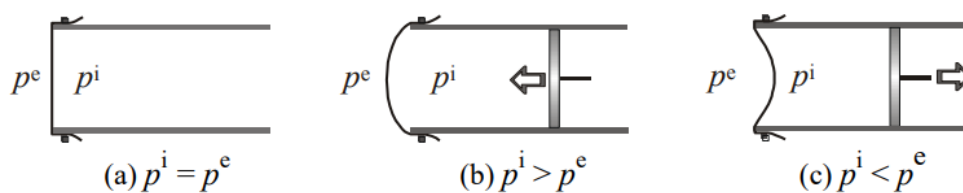
Teplota [°C]	Povrchové napětí [mN/m]
0	75,60
20	72,75
40	69,56
60	66,18
80	62,60
100	58,90

Tabulka 1 – Teplotní závislost povrchového napětí vody [8]

1.4 Zakřivení fázového rozhraní

K zakřivení fázového rozhraní dochází za účelem zmenšení plochy rozhraní a tím i ke snížení energie celého systému. Velké zakřivení je typické pro vysokodisperzní soustavy, kde má významný vliv na termodynamické vlastnosti soustavy a podmiňuje řadu kapilárních jevů.

Vznik zakřivení si můžeme představit jako chování pružné membrány upevněné na válci. Taková membrána může zůstat v rovinném tvaru, pokud jsou tlaky na jejích obou stranách vyrovnané, nebo se deformuje jedním či druhým směrem, pokud tlaky vyrovnané nejsou. (obr. 2)

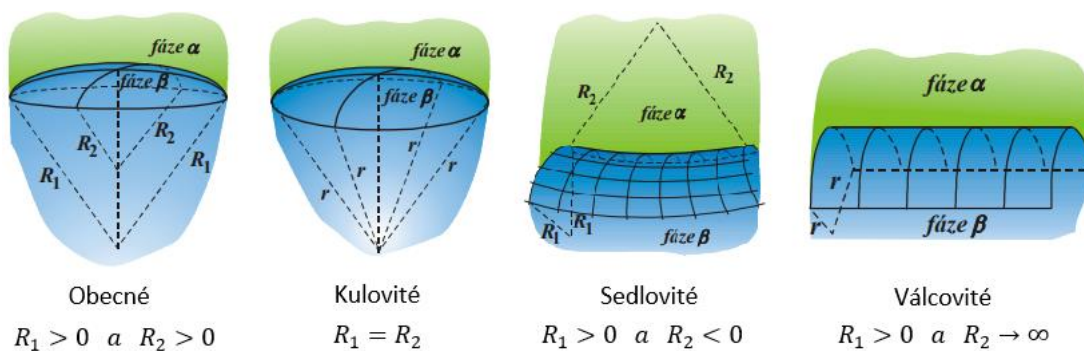


Obrázek 2 – Chování pružné membrány v závislosti na poměru tlaků [9]

Zakřivení se udává pomocí křivosti k nebo poloměru křivosti R , přičemž platí

$$k = \frac{1}{R} \quad (3)$$

a může zaujímat různé tvary v závislosti na velikostech poloměrů křivosti (obr. 3).



Obrázek 3 – Tvary zakřivení fázového rozhraní [10]

Podmínku mechanické rovnováhy na zakřiveném rozhraní při znalosti mezifázového napětí γ a hlavních poloměrů křivosti R_1 a R_2 popisuje Laplaceova-Youngova rovnice:

$$\Delta P = p^i - p^e = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4)$$

kde $\Delta P = p^i - p^e$ je rozdíl tlaků způsobený mezifázovým napětím. [9, 11]

1.5 Kontaktní úhel

Narazíme-li ve zkoumaném systému na rozhraní tří fází (tedy průsečnici tří dvoufázových rozhraní), charakterizujeme ho takzvaným kontaktním úhlem smáčení. Každý třífázový systém vždy zaujme takové uspořádání, aby součet energií všech fázových rozhraní a potenciálních energií všech fází byl minimální [12]:

$$\sum \gamma_{ij} dA_{ij} + \sum dE_p = 0 \quad (5)$$

kde γ_{ij} jsou mezifázové energie, A_{ij} plochy fázových rozhraní a $\sum dE_p$ je součet potenciálních energií všech fází.

Zanedbáme-li vliv gravitace:

$$\sum \gamma_{ij} dA_{ij} = 0 \quad (6)$$

Uvažujeme-li kapku kapaliny umístěnou na rovný povrch tuhé fáze, pak kontaktním úhlem smáčení rozumíme úhel, který svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku pevné a kapalné fáze. Velikost kontaktního úhlu (a tím i tedy tvar samotné kapky) závisí na velikosti mezifázových energií na rozhraní pevná látka – kapalina (γ_{sl}), pevná látka – plyn (γ_{sg}) a kapalina – plyn (γ_{lg}). Hodnoty těchto mezifázových energií a s nimi souvisejících kontaktních úhlů nám umožňují vysvětlit různé jevy, ke kterým u styku kapaliny s povrchem pevné látky dochází (rozestírání, smáčení) a mají i praktické využití při navrhování vodovzdorných povrchů či přípravě ochranných povrchových vrstev. [10]

1.5.1 Youngova rovnice

Podmínku rovnováhy na třífázovém rozhraní – tedy vztah mezi kontaktním úhlem a jednotlivými mezifázovými energiemi – určuje Youngova rovnice:

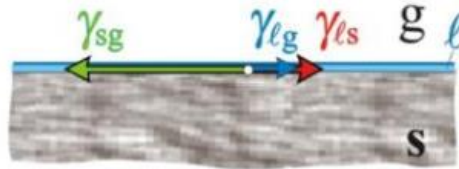
$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (7)$$

Pro kontaktní úhel plyne z Youngovy rovnice vztah:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (8)$$

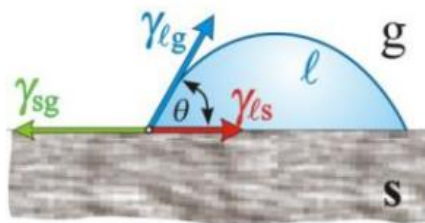
Je-li povrchová energie pevné látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie rozhraní kapalina – pevná látka, pak se kapalina na povrchu pevné látky rozestře do vrstvy o konstantní tloušťce, přičemž výsledná energie systému je nižší.

$$\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \quad (9)$$

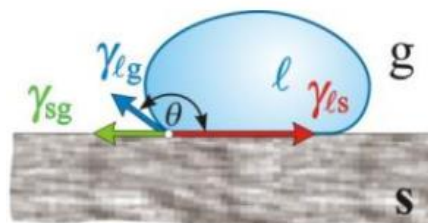


Obrázek 4 – Rozestírání kapaliny [5]

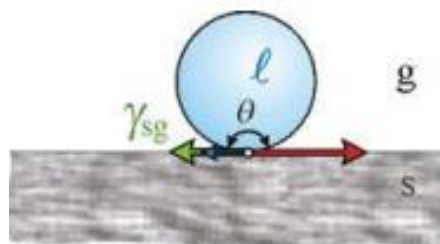
Pokud dojde k meznímu případu, kdy se tyto energie rovnají, nazýváme tuto situaci *dokonalé smáčení* a pro kontaktní úhel platí $\theta = 0$. Platí-li naopak $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, zaujme kapka kapaliny na povrchu látky rovnovážný tvar, charakterizovaný kontaktním úhlem (8). Podle velikosti kontaktního úhlu potom kapaliny rozdělujeme na takové, které povrch smáčejí ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) či nesmáčejí ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) - případně dokonale nesmáčejí ($\theta = 180^\circ$). [9]



Obrázek 5 – Dobré smáčení [5]



Obrázek 6 – Nesmáčení [5]



Obrázek 7 – Dokonalé nesmáčení [5]

1.5.2 Korekce Youngovy rovnice

Vztah uvedený výše (7) předpokládá ideálně hladký a homogenní povrch, kterého je v praxi téměř nemožné dosáhnout. Každá nerovnost povrchu umožňuje kapalině stoupat či klesat jako v kapiláře (v závislosti na kontaktním úhlu) a smáčejší kapaliny budou tedy lépe smáčet drsnější povrch a nesmáčivé kapaliny se zase budou lépe rozestírat na hladkém povrchu. Drsnost povrchu lze v Youngově rovnici korigovat zavedením koeficientu β , jehož hodnota je větší než 1, jelikož velikost drsného povrchu je větší než u ideálního povrchu. Rovnice je potom tedy ve tvaru:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \beta \cdot \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (10)$$

Dále můžeme korigovat chemickou heterogenitu povrchu, v případě, že jsou na povrchu dvě chemicky rozdílné složky, zastoupené zlomky φ_1 a φ_2 . Korigovaná Youngova rovnice má potom výsledný tvar [10]:

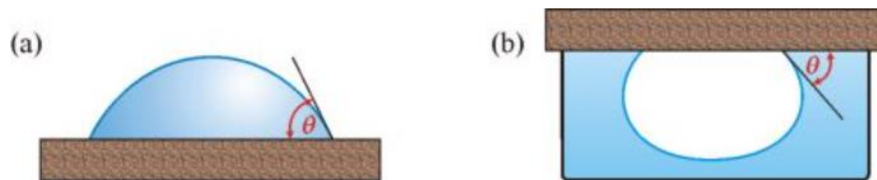
$$\beta \cdot \gamma_{lg} \cdot \cos \theta = \varphi_1 \cdot (\gamma_{s1g} - \gamma_{s1l}) + \varphi_2 \cdot (\gamma_{s2g} - \gamma_{s2l}) \quad (11)$$

1.5.3 Metody měření kontaktního úhlu

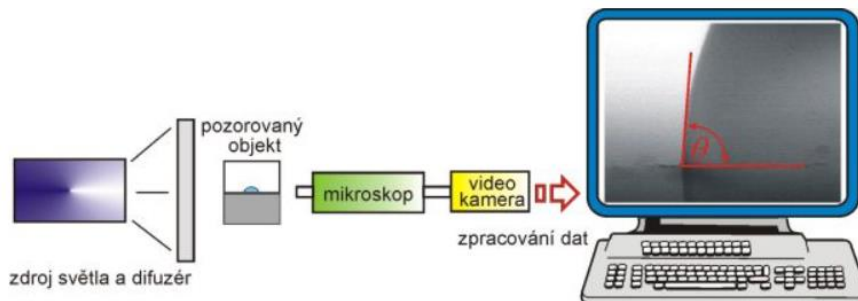
Měření kontaktního úhlu s dostatečnou přesností může být značně obtížné. Není-li povrch materiálu řádně připraven nebo není-li použita kapalina bez jakékoliv nežádoucí příměsi, můžeme naměřit výrazně zkreslené hodnoty. Existuje několik přímých i nepřímých metod měření kontaktního úhlu a využívají se v závislosti na dostupném vybavení a potřebné přesnosti měření.

1.5.3.1 Přímé metody

- **Staticky přichycená kapka (přilnaví bublina)** – tato metoda využívá přímé určení kontaktního úhlu přisedlé kapky na pevném hladkém povrchu. Úhel je určen tečnou k povrchu kapky v místě dotyku s pevnou látkou. K vyhodnocení je potřeba videokamera a počítačový software, přičemž přesnost měření závisí na pečlivosti obsluhy a kvalitě obrazu videokamery. Jedná se o jednu z nejpoužívanějších metod pro určování kontaktního úhlu.

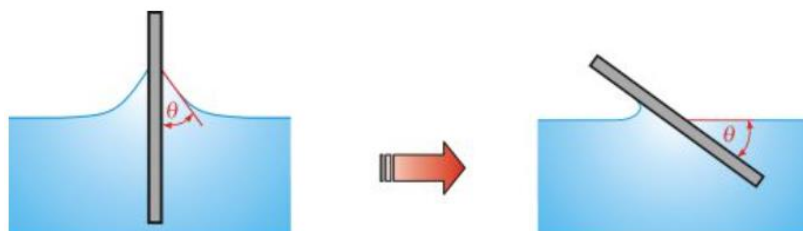


Obrázek 8 – Kontaktní úhel na přichycené kapce (a) a přilnavající bublině (b) [13]



Obrázek 9 – Schéma měření u kapkové metody [13]

- **Naklánějící se destička** – jedná se o jednu z nejstarších a nejjednodušších metod. Destička ze zkoumaného materiálu je vnořena do kapaliny a je nakláněna až do té doby, než je povrch kapaliny rovný až k čáře styku mezi destičkou a kapalinou. Potom svírá hladina s rovinou destičky hledaný kontaktní úhel. Tato metoda se používala zejména pro kontaktní úhly menší než 10° a je značně nepřesná. Zároveň vyžaduje dokonale hladký povrch kapaliny i měřené destičky.



Obrázek 10 – Kontaktní úhel na naklánějící se destičce [13]

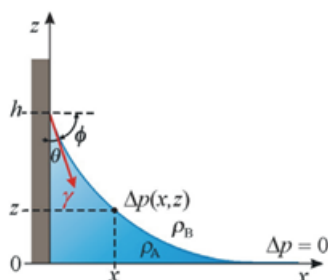
1.5.3.2 Nepřímé metody

- **Kapilární elevace na svislé destičce** – destička je svisle ponořena do kapaliny a měříme, do jaké výšky vystoupá kapalina na svislé stěně destičky. Tuto metodu lze použít pro měření kontaktního úhlu mezi kapalinou a pevnou látkou, povrch pevné látky však musí být hladký a homogenní. Pro vypočtení úhlu musíme znát hodnotu mezifázového napětí pro dané fázové rozhraní a hustoty kapalně a plynné fáze. Po integraci Laplaceovy-Youngovy rovnice dostáváme vztah:

$$\sin \theta = 1 - \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot h^2}{2\gamma} \tag{12}$$

kde $\Delta\rho$ je rozdíl hustot kapalné a plynné fáze, h je výška, do které vystoupá kapalina a γ je mezifázové napětí.

Přesnost této metody závisí zejména na přesnosti určení výšky h .



Obrázek 11 – Kapilární elevace na svislé destičce [11]

- **Stanovení rozměrů kapky** – u přichycené kapky lze kontaktní úhel určit také nepřímou. Uvažujeme velmi malé kapky, u kterých je zanedbatelný vliv gravitace, tudíž zaujímají kulovitý tvar. Potom platí vztah:

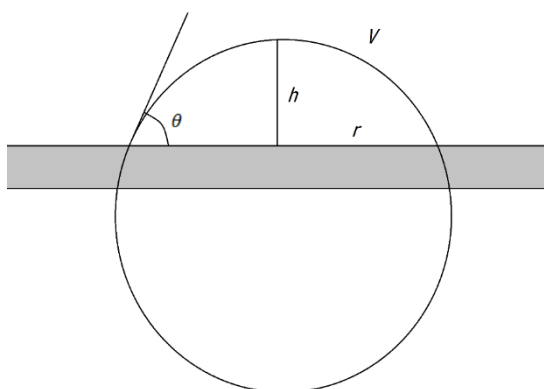
$$\frac{h}{r} = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (13)$$

kde h je výška kapky a r je poloměr kapky v místě dotyku.

Pokud jsme schopni naměřit výšku a poloměr s dostatečnou přesností, můžeme pro výpočet kontaktního úhlu využít vztah (13). Výška kapky je však obvykle menší než její poloměr a zároveň je obtížně měřitelná. Za předpokladu, že známe objem kapky V , lze však určit kontaktní úhel i bez znalosti výšky kapky. V takovém případě můžeme využít vztah:

$$\frac{r^3}{V} = \frac{3 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \quad (14)$$

Oba vztahy (13) a (14) předpokládají kulovitý tvar kapky, kterého ovšem často nejsme schopni dosáhnout a tím je způsobena značná nepřesnost této metody.

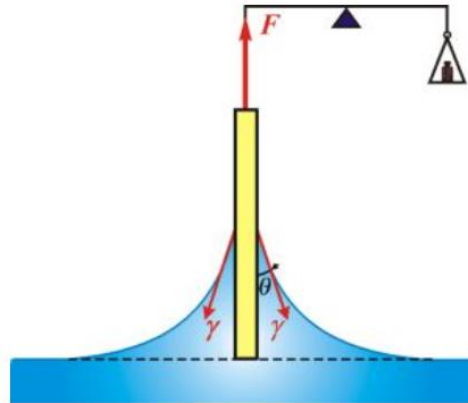


Obrázek 12 – Rozměry kapky

- **Vyvažování Wilhelmyho destičky** – základním principem této metody je měření síly, potřebné k vyvážení svislé hladké destičky ponořené do kapaliny. Jestliže destičku ponoříme do takové hloubky, že vytlačí kapalinu o objemu V , platí mezi potřebnou silou a kontaktním úhlem vztah:

$$F = p \cdot \gamma \cdot \cos \theta - \rho \cdot g \cdot V \quad (15)$$

kde p je obvod destičky, ρ je hustota kapaliny a γ je povrchové napětí kapaliny.



Obrázek 13 – Vyvažování Wilhelmyho destičky [13]

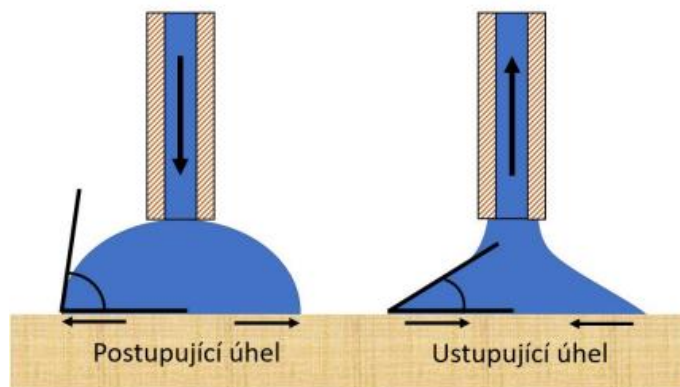
Síla F musí být měřena vahami o vysoké citlivosti a je důležité, aby byl obvod destičky konstantní po celé její výšce. Nepřesnost do měření vnáší jakékoliv nehomogenity povrchu nebo také absorpce par kapaliny. [7, 13]

1.5.3.3 Dynamické měření kontaktního úhlu

Statická měření kontaktního úhlu nám poskytují informace o smáčivosti povrchu, ovšem nelze jimi určit dynamické vlastnosti systému jako například ochotu kapaliny pohybovat se po daném materiálu. K tomu je zapotřebí využít dynamického měření.

Zvětšujeme-li objem sedící kapky, mění se velikost jejího poloměru a kontaktního úhlu. Kapalina v takovém případě po povrchu postupuje a mluvíme o postupujícím úhlu θ_A (advancing). Naopak při zmenšování objemu kapky kapalina po materiálu ustupuje a měříme tedy ustupující úhel θ_R (receding).

Rozdíl mezi velikostí postupujícího a ustupujícího úhlu nazýváme hystereze a čím je hystereze menší, tím je povrch materiálu kluzčí a kapalina má větší tendenci stéci. [14]



Obrázek 14 – Znázornění postupujícího a ustupujícího úhlu při dynamickém měření [14]

Dynamické měření můžeme provést také využitím Wilhelmyho metody. Při pohybu destičky směrem do kapaliny měříme postupující kontaktní úhel a při zpětném pohybu zase ustupující úhel. Hystereze kontaktního úhlu je potom opět dána rozdílem těchto dvou hodnot. [7]

1.6 Výpočet povrchové energie

Existují různé přístupy, které lze využít pro výpočet povrchové energie. Touto problematikou se zabývalo mnoho vědeckých pracovníků a jejich teorie se liší v počtu parametrů, které ve svých výpočtech zohledňují. V této kapitole uvedu několik těchto využívaných teorií.

1.6.1 Zismanova metoda

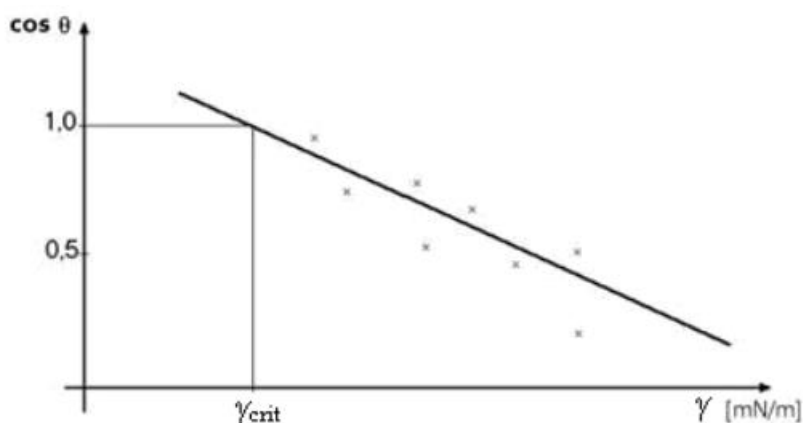
Základem této teorie je měření kontaktních úhlů pro sérii kapalin na jednom pevném vzorku. Zisman si všiml, že závislost $\cos \theta$ na celkovém povrchovém napětí kapaliny γ je často lineární. Potom lze z matematické funkce $\cos \theta = f(\gamma)$ lineární extrapolací pro $\cos \theta \rightarrow 1$ získat hodnotu kritického povrchového napětí γ_{krit} , což odpovídá situaci, kdy kapalina ideálně smáčí povrch pevné látky a pro kontaktní úhel tedy platí $\theta = 0$.

Po zavedení kritického napětí má Zismanova rovnice tvar [2, 7]:

$$\cos \theta = 1 + b \cdot (\gamma_{krit} - \gamma) \quad (16)$$

kde b je konstanta zavedená pro použitou sadu kapalin.

Tato metoda může být ovšem značně chybná, jelikož závislost $\cos \theta = f(\gamma)$ není obecně lineární a výrazně se mění dle použité sady kapalin.



Obrázek 15 – Příklad využití Zismanovy teorie [7]

1.6.2 Fowkesova metoda

Jedná se o jednu z nejpoužívanějších metod pro určování povrchového napětí. Při kontaktu libovolných dvou fází se uplatňuje Lifshitz - van der Waalsova složka povrchového napětí γ^{LW} , která obsahuje příspěvky trojího druhu [6]:

- I. Coulombická složka povrchové energie γ^C**
 - významná zejména u molekul s výrazným dipólem (voda, alkoholy)
 - uplatňuje se při kontaktu povrchů obsahujících permanentní dipóly
- II. Indukční složka povrchové energie γ^I**
 - Indukované dipóly se opět poutají elektrostatickými silami
- III. Disperzní složka povrchové energie γ^D**

Tyto složky obsahují všechny elektromagnetické interakce založené na permanentních a indukovaných dipólech a lze je všechny nezávisle stanovit:

$$\gamma^{LW} = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D \quad (17)$$

Fowkes navrhl, že mezipovrchové interakce mezi dvěma objemovými fázemi se mohou vyskytovat pouze mezi silami stejného typu, tj. disperzní-disperzní, polární-polární, vodíkové můstky-vodíkové můstky. Celková volná povrchová energie je potom určena sumou příspěvků všech mezimolekulárních sil na povrchu: [10]

$$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D + \gamma^{AB} + \gamma^H \quad (18)$$

kde γ^H představuje vodíkovou vazbu a γ^{AB} interakce kyselin a zásad.

Ve skutečnosti lze však rozdělit volnou povrchovou energii na dvě části, a to disperzní γ^D a polární γ^P [7]:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad (19)$$

1.6.3 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda (OWRK)

Metoda OWRK vychází z principů Fowkesovy teorie, avšak k výpočtu povrchové energie je zde zapotřebí dvou kapalin se známými komponentami polární a disperzní složky. Předpokládáme, že nepolární kapalina by měla mít vyšší povrchové napětí než očekávaná hodnota γ_s . Dále tato metoda uvažuje, že povrchové napětí je složeno z disperzní γ^d a polární γ^p složky.

Pro kapalinu tedy můžeme psát:

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (20)$$

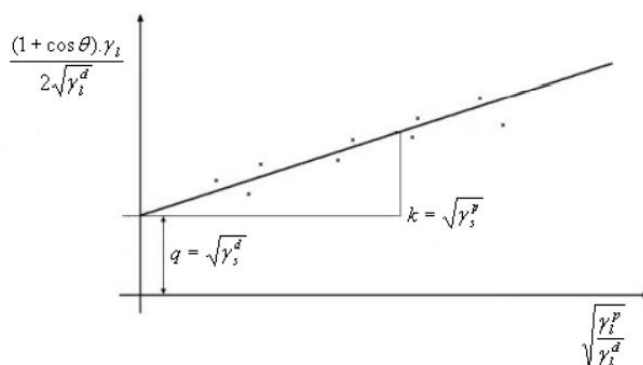
A pro pevnou látku:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (21)$$

Pokud dáme dohromady Youngovu rovnici a rovnici vycházející z Fowkesovy teorie pro polární složku, dostaneme vztah [2]:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \quad (22)$$

Dvě neznámé (γ_s^d , γ_s^p), které se zde vyskytují, můžeme určit pomocí měření kontaktního úhlu na daném povrchu za použití dvou kapalin, u nichž známe hodnoty γ_l^p a γ_l^d . [7]



Obrázek 16 – Znárodnění určení neznámých v OWRK metodě [7]

1.6.4 Wu teorie

Také tato teorie (stejně jako u OWRK) uvažuje povrchovou energii rovnu součtu polární a disperzní složky. Rozdílem je však využití harmonického průměru pro polární polymery oproti geometrickému u OWRK. Využijeme-li Duprého a Young-Duprého rovnice, upraví se vztah pro výpočet povrchové energie následovně:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \cdot \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (23)$$

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 4 \cdot \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (24)$$

V rovnici (24) jsou dvě neznámé γ_s^d a γ_s^p , přičemž hodnoty γ_l^d a γ_l^p jsou tabelovány pro různé kapaliny (tab. 2).

Kapalina	γ_l^d [mN/m]	γ_l^p [mN/m]	γ_l [mN/m]
n-hexan	18,4	0,0	18,4
Cyklohexan	25,5	0,0	25,5
Brombenzen	36,0	0,0	36,3
α -brom naftalen	47,0	0,0	44,6
ethylenglykol	33,8	14,2	48
Voda	21,8	51,0	72,8
Formamid	39,0	19,0	58,2
diiodomethan	48,5	2,3	50,8

Tabulka 2 – Povrchové napětí u vybraných kapalin [10]

Wu naměřil kontaktní úhly pro dvě různé kapaliny a potom za pomoci rovnice (24) určil substituční podmínky pro každou z nich:

$$(b_{12} + c_{12} - a_{12})\gamma_s^d \gamma_s^p + c_{12}(b_{12} - a_{12})\gamma_s^d + b_{12}(c_{12} - a_{12})\gamma_s^p - a_{12}b_{12}c_{12} = 0 \quad (25)$$

Proměnné pro kapalinu 1:

$$a_1 = \frac{1}{4} \gamma_{l,1} \cdot (\cos \theta + 1)$$

$$b_1 = \gamma_{l,1}^d$$

$$c_1 = \gamma_{l,1}^p$$

Proměnné pro kapalinu 2:

$$a_2 = \frac{1}{4} \gamma_{l,2} \cdot (\cos \theta + 1)$$

$$b_2 = \gamma_{l,2}^d$$

$$c_2 = \gamma_{l,2}^p$$

(26)

Řešením těchto rovnic jsou ovšem dvě hodnoty γ_s^d a γ_s^p a pouze jedna z nich představuje skutečnou hledanou povrchovou energii. Je tedy nutné zamyslet se nad fyzikální podstatou a vybrat žádoucí hodnoty. Jestliže je jedno řešení záporné, nemá z fyzikálního hlediska význam a uvažujeme proto řešení s kladným znaménkem. Může však nastat i situace kdy obě nalezená řešení mají smysl a v takovém případě musíme porovnat výsledky z několika teorií pro výpočet povrchové energie nebo opakujeme měření za použití jiných kapalin. [2, 7]

1.6.5 Využití stavové rovnice

Neumann navrhl využít pro výpočet povrchového napětí stavovou rovnici napsanou ve tvaru:

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_l, \gamma_s) \quad (27)$$

kde γ_{sl} závisí pouze na hodnotách γ_l a γ_s , tedy na povrchové energii samotné kapaliny a povrchové energii ideálního povrchu (hladký, homogenní).

Berthelot poté navrhl vztah známý jako Berthelotovo kombinační pravidlo [2]

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_l \cdot \gamma_s} \quad (28)$$

ze kterého po kombinaci s Youngovou rovnicí dostáváme:

$$\cos \theta = -1 + 2 \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_l} \quad (29)$$

Neumann poté sestavil rovnici, která po kombinaci s Youngovou rovnicí umožňuje výpočet povrchové energie pevné látky:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_l + (0,015\gamma_s - 2) \cdot \sqrt{\gamma_l \gamma_s}}{\gamma_l \cdot (0,015\sqrt{\gamma_l \gamma_s} - 1)} \quad (30)$$

Následně je nutné uvažovat odchylky od geometrického průměru, čímž se zabýval Kwok, který formuloval vztah pro korelační faktor:

$$\theta = e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (31)$$

kde β představuje univerzální konstantu $\beta = 0,0001247$.

Využijeme-li sestavené rovnice a zavedeného korelačního faktoru, můžeme stanovit povrchovou energii pevné látky [7]:

$$\cos \theta = 2 \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l} \cdot e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2}} - 1 \quad (32)$$

1.7 Úprava povrchu materiálu povlakováním

Povrch materiálu je žádoucí upravovat, když chceme dosáhnout lepších fyzikálních, chemických, mechanických či jiných vlastností než poskytuje samotný čistý materiál. Povlakování probíhá nanesením tenké vrstvy na očištěný povrch materiálu. Tato vrstva následně tvoří ochranu proti chemickému a mechanickému poškození materiálu a často poskytuje lepší tvrdost i pevnost, což se využívá například u řezných nástrojů.

Významné využití mají tyto procesy také v lékařství, kde tělní implantáty nemusí být vyrobeny z biokompatibilního materiálu, ale stačí jen nanesení povrchové vrstvy takového materiálu. Tím se výrazně sníží cena daného implantátu a současně se zabrání vniknutí nebezpečných látek do těla pacienta.

Na základě způsobu přípravy povrchové vrstvy dělíme povlakování na několik metod, přičemž nejvýznamnějšími jsou metody PVD a CVD.

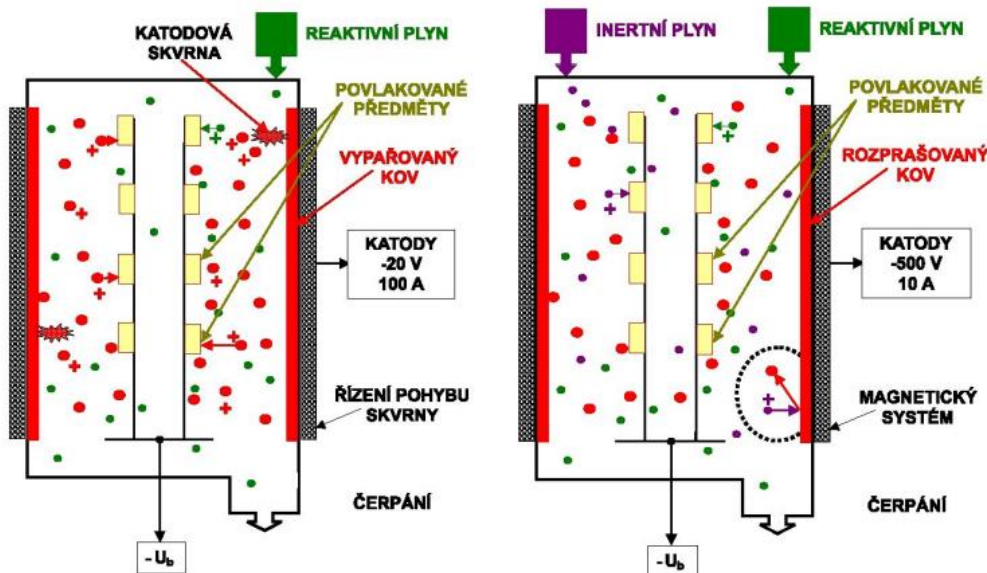
1.7.1 Physical Vapour Deposition (PVD)

Tato metoda je charakteristická nízkou pracovní teplotou (pod 500 °C) a sníženým tlakem (do 1 Pa). Celý proces lze rozdělit do několika fází:

- převedení deponovaného substrátu z pevného zdrojového terče do plynné fáze
- přesun par od zdroje k materiálu
- vytvoření tenké vrstvy na povrchu materiálu

Dle způsobu získání kovových iontů dále rozlišujeme povlakování pomocí:

- a) Napařování – dochází k odpařování čistého kovu (většinou titanu) pomocí elektrického oblouku, svazkem elektronů nebo odporovým ohřevem. Emitované částice potom reagují s atmosférou komory, která je tvořená inertním a reaktivním plynem (například argon a dusík), a dopadají na povrch materiálu, kde se usazují ve formě homogenního povlaku.
- b) Naprašování – využívá se elektrického výboje v plynné atmosféře komory. Při výboji vznikají kladné ionty, které dopadají na katodu s čistého kovu, na níž je připojen záporný pól elektrického napětí. Ionty mají vysokou kinetickou energii, což má za následek uvolnění částic ze zdrojového terče a ty se následně usazují na povrchu materiálu a vytvářejí požadovanou vrstvu.



Obrázek 17 – Schéma PVD metody napařování (nalevo) a naprašování (napravo) [17]

Během tohoto procesu nedochází k uvolňování toxických látek, tudíž se jedná o ekologičtější metodu povlakování. Výhodou je také absence negativních vlivů na vlastnosti podkladu a schopnost povlakování i ostrých hran. Naopak nevýhodou je nutnost důkladnější přípravy povrchu před zahájením procesu (čištění, odmašťování) a směrový účinek povlakování (plochy odvrácené od místa odpařování kovu zůstanou bez povlaku). [15]

1.7.2 Chemical Vapour Deposition (CVD)

Metoda CVD (chemické napařování z plynné fáze) je založena na chemické reakci plynných sloučenin v bezprostřední blízkosti povrchu podkladu a následném zachycení produktů reakce na daném povrchu. Výchozí plyny musí obsahovat stabilní prchavou sloučeninu, která se po ohřevu chemicky rozkládá (např. TiCl_4). Pro proběhnutí reakce je také zapotřebí nekovový reaktivní plyn (N_2 , NH_4 , CH_4) a nosný plyn (Ar , H_2), který umožňuje řízení celého procesu a ovlivňuje rychlost tvorby povlaku.

Chemické napařování probíhá za vysokých teplot (až $1200\text{ }^\circ\text{C}$) a umožňuje nanesení silnějších vrstev než u metody PVD. Dalšími výhodami je možnost povlakování složitých tvarů a výborná přilnavost mezi povlakem a materiálem. Výraznou nevýhodou je snížení ohybové pevnosti součástí. [15, 16, 17]

1.7.3 Materiály použité v experimentu

- **Beta-fosforečnan vápenatý**

Fosforečnany vápenaté (chemický vzorec $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) jsou vápenaté soli kyseliny fosforečné. V přírodě se vyskytují nejčastěji ve formě apatitů, které se liší v barvě v závislosti na chemické příměsi (F, Cl, Mn, Na). Díky nízké rozpustnosti mohou vznikat fosforečnany trivápenaté, které existují ve třech modifikacích. Jednou z těchto modifikací je právě β -fosforečnan trivápenatý (β -TCP), který má vůči ostatním vyšší hustotu a je méně reaktivní. β -TCP má významné využití v biomedicínských aplikacích, kde ho můžeme nalézt jako přídavek do kostních cementů a jiných typů substituční biokeramiky, ať už v ortopedii či stomatologii. [18]

- **Titan Grade 2**

Jedná se o komerčně nejpoužívanější čistý titan, zejména kvůli jeho široké dostupnosti a rozmanité využitelnosti. Poskytuje vhodnou vyváženost mezi pevností a tažností, je houževnatý a snadno svařitelný. Další výhodou je jeho biokompatibilita a korozivzdornost, díky čemuž pro něj můžeme nalézt mnoho aplikací v lékařství, šperkařství či chemických provozech. [19]

2 Praktická část

2.1 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce je popis a měření povrchové energie na napařených povlacích β -TCP u titanových vzorků. Změření hodnot kontaktních úhlů a výpočet povrchové energie je součástí celkového vyhodnocení takto připravených povrchů.

Dalším cílem je porovnání zařízení SEE System (jednoduché stolní zařízení) s komerčním přístrojem DSA100E od firmy Krüss a nalezení vhodné numerické metody výpočtu povrchové energie pro naše účely.

Pro kontrolu byla sada vzorků rozšířena o vzorek s povlakem stříbra a vzorek s 400nm povrchové vrstvy titanu.

2.2 Příprava před měřením

2.2.1 Materiál použitých vzorků

Pro měření kontaktního úhlu a následný výpočet povrchové energie jsem použil titanové vzorky s povlakem beta fosforečnanu vápenatého o různé koncentraci (10-100%). Tyto vzorky byly připraveny napařováním z lisovaného prášku beta fosforečnanu vápenatého za pokojové teploty – princip napařování byl popsán v teoretické části.

Dále jsem měl k dispozici titanový vzorek s povlakem stříbra a vzorek s napařeným povlakem čistého titanu Grade 2.



Obrázek 18 – Sada vzorků

2.2.2 Čištění vzorků

Měření bylo prováděno v laboratoři za pokojové teploty. Vzorky byly před každým měřením očištěny pomocí utěrky z mikrovlákna, následně vloženy do nádoby s ethanolem a pomocí ultrazvukového čištění (5 minut) byly zbaveny veškerých nečistot. Poté byly vzorky usušeny pomocí stlačeného vzduchu a infračervené lampy (2 minuty), čímž byly připraveny k měření.

2.2.3 Použité kapaliny a jejich vlastnosti

Pro měření povrchové energie jsem použil tři testovací kapaliny: destilovaná voda (H_2O), ethylenglykol ($C_2H_6O_2$) a diiodomethan (CH_2I_2). Aby bylo možné měření s danou kapalinou provést, bylo nutné, aby nedocházelo k reakci mezi kapalinou a povrchovou vrstvou materiálu. K narušení povrchové vrstvy materiálu došlo při měření na vzorcích s přidaným beta-fosforečnanem vápenatým za pomoci destilované vody, proto jsem další měření s těmito materiály prováděl pouze se zbývajícími dvěma kapalinami.

Kapalina	Hustota ρ [g·cm ⁻³]	Viskozita η [mPa·s]	Povrchové napětí γ [mN/m]	Disperzní složka γ^d [mN/m]	Polární Složka γ^p [mN/m]
destilovaná voda	0,997	1,001	72,8	21,8	51,0
ethylenglykol	1,113	16,10	47,7	30,9	16,8
diiodomethan	3,321	2,760	50,8	50,8	0,0

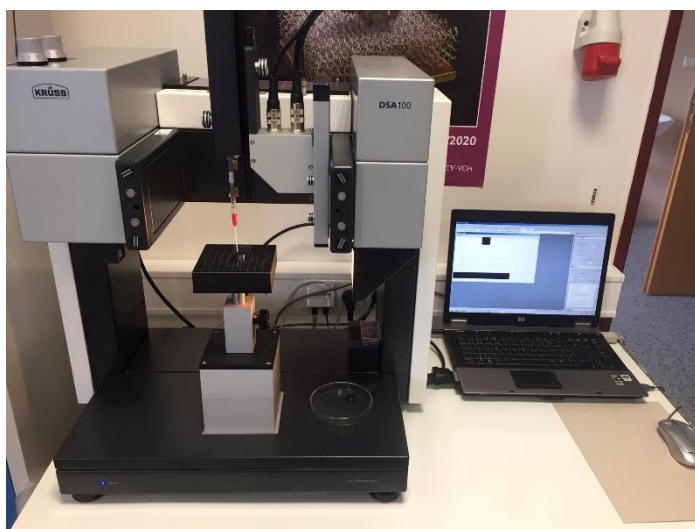
Tabulka 3 – Vlastnosti použitých kapalin [14]

2.3 Měření kontaktního úhlu

2.3.1 Použité přístroje

Měření kontaktního úhlu smáčení probíhalo ve dvou fázích. Nejprve jsem naměřil hodnoty na fyzikálním ústavu pomocí přístroje DSA100E od firmy Krüss (obr. 19) a následně pomocí systému Surface Energy Evaluation System (SEE System) od firmy Advex Instruments (obr. 20).

Zařízení DSA100 je vybaveno pohyblivým podstavcem, vysokorychlostní kamerou s osvětlením a elektrickou mikropipetou s možností nastavení požadovaného objemu kapky a vzdálenosti, ze které bude kapka na povrch zkoumaného materiálu spouštěna. Vše je ovládáno pomocí softwaru Krüss Advance, ve kterém také probíhá vyhodnocení a analýza snímků a výpočet povrchové energie.



Obrázek 19 – Zařízení DSA100E od firmy Krüss

Zařízení SEE System obsahuje UVC kameru pro zachycení tvaru kapky, pohyblivý stolek a software pro následné vyhodnocení snímků a výpočet povrchové energie. Pro nanášení kapek jsem použil digitální pipetu s nastavitelným objemem kapky.

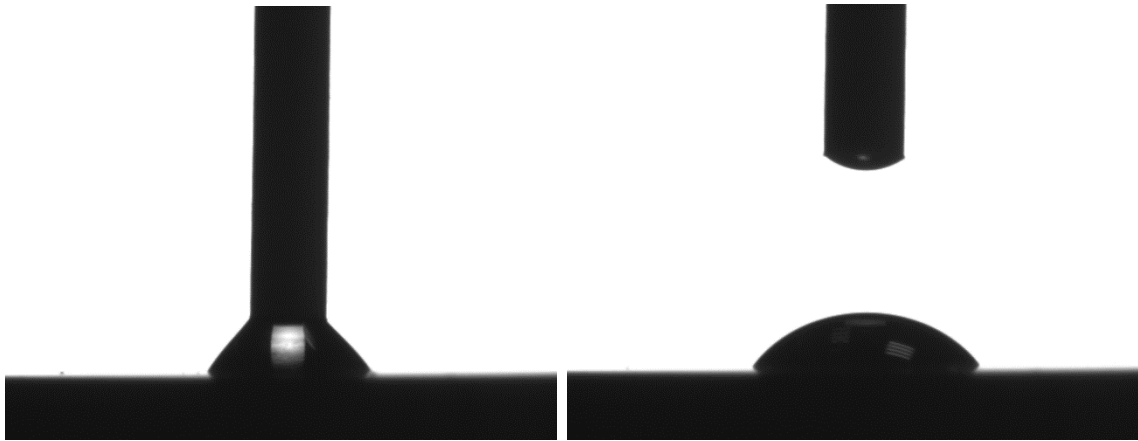


Obrázek 20 – Zařízení SEE System od firmy Advex Instruments [21]

2.3.2 Postup měření

2.3.2.1 DSA100E

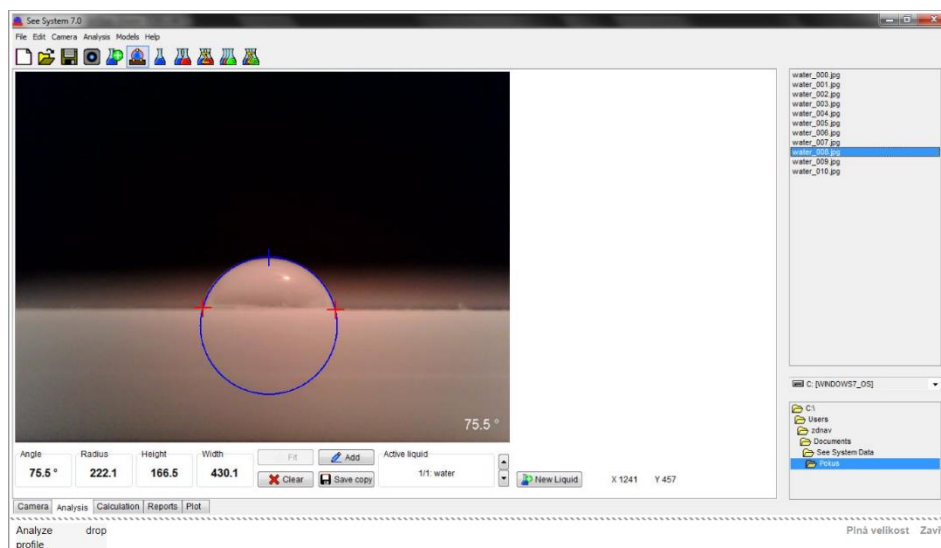
Při měření pomocí přístroje DSA100E byl vzorek umístěn na pohyblivý stolek, který byl následně nastaven tak, aby bylo dosaženo maximálního zaostření obrazu. Pomocí softwaru jsem nastavil objem kapky (po vyzkoušení několika různých hodnot jsem usoudil, že optimální hodnota je 0,5 μl , kterou jsem poté tedy nastavil u všech měření) a vzdálenost pipety při depozici tak, abych minimalizoval nežádoucí vlivy, které by ovlivnily přesnost měření. Tedy aby kapka nepadala na povrch materiálu z výšky, ale zároveň aby pipeta nebyla příliš blízko povrchu a nedeformovala tím tvar kapky. Celý proces depozice byl zaznamenán kamerou a z výsledného videa jsem potom mohl vybrat co nejbližší časový úsek (přibližně 20 snímků), kdy byl tvar kapky ustálený. Tento časový úsek byl následně programem zpracován a metodou staticky přichycené kapky (popsána v kap. 1.5.3.1) určen kontaktní úhel smáčení. Měření bylo opakováno pětkrát pro každou kombinaci vzorek – kapalina.



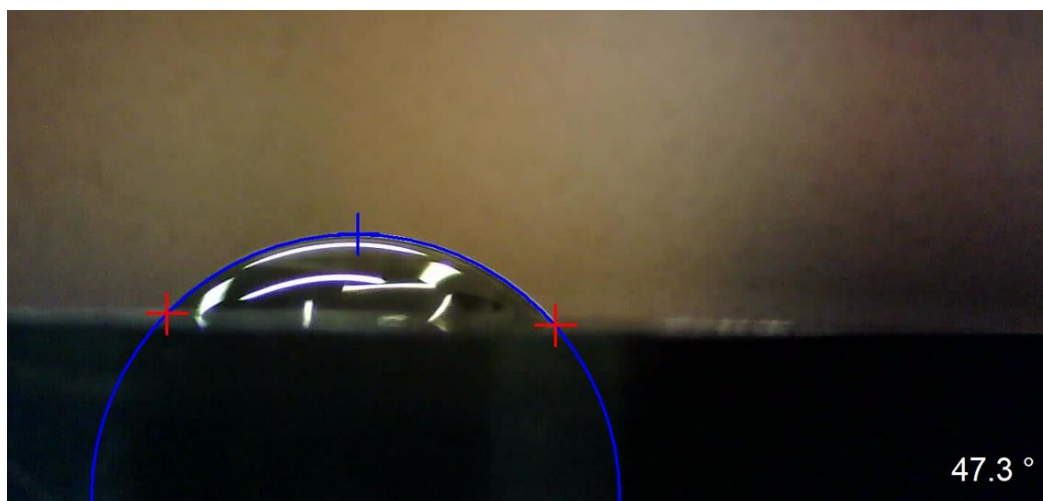
Obrázek 21 – Snímky z kamery při depozici kapky a v ustáleném stavu

2.3.2.2 SEE System

Měření pomocí SEE Systemu probíhá obdobně s tím rozdílem, že depozici kapky je nutno provést ručně pomocí digitální pipety. Kapku nám po celou dobu snímá UVC kamera a obraz se živě promítá na monitoru. Ve chvíli, kdy dojde k ustálení tvaru kapky, vytvoříme snímek, ze kterého následně určíme kontaktní úhel. To provedeme buď metodou tří bodů (dvou stykových bodů a vrcholu kapky) nebo definováním roviny povrchu materiálu a označením několika bodů na povrchu kapky. Metodou nejmenších čtverců se na základě námi zvolených bodů vykreslí přibližný tvar kapky, ze kterého software vyhodnotí kontaktní úhel. Měření bylo z důvodu časové náročnosti opakováno třikrát pro každou kombinaci vzorek – kapalina.



Obrázek 22 – Ukázka softwarového prostředí SEE System [21]



Obrázek 23 – Přichycená kapka vyhodnocená pomocí SEE Systemu

2.4 Výsledky měření

V této kapitole se budu zabývat naměřenými hodnotami kontaktního úhlu smáčení, které byly získány metodou staticky přichycené kapky. Dále budu porovnávat výpočty povrchové energie pomocí softwarů SEE System a Krüss Advance za využití numerických modelů uvedených v kapitole 1.6.

2.4.1 Naměřené hodnoty kontaktního úhlu

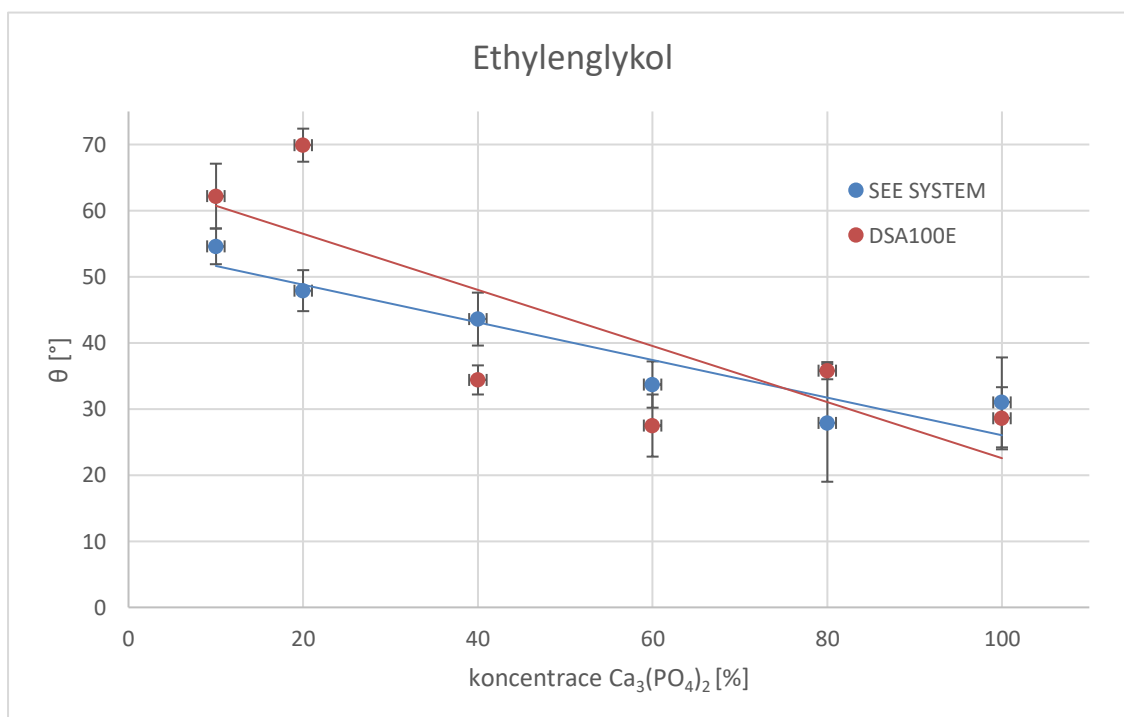
V následujících tabulkách jsou uvedeny průměrné naměřené hodnoty kontaktních úhlů včetně chyby měření. Dále jsem také zobrazil grafickou závislost velikosti kontaktního úhlu na koncentraci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ pro vzorky obsahující fosforečnan vápenatý.

SEE SYSTEM			
Vzorek	Kapalina		
	ethylenglykol	diiodomethan	destilovaná voda
10% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(54,6 \pm 2,7)^\circ$	$(44,5 \pm 2,4)^\circ$	-
20% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(47,9 \pm 3,1)^\circ$	$(41,6 \pm 1,9)^\circ$	-
40% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(43,6 \pm 4,0)^\circ$	$(38,1 \pm 5,5)^\circ$	-
60% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(33,7 \pm 3,5)^\circ$	$(42,6 \pm 8,6)^\circ$	-
80% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(27,9 \pm 8,9)^\circ$	$(29,2 \pm 9,5)^\circ$	-
100% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(31,0 \pm 6,8)^\circ$	$(24,7 \pm 7,5)^\circ$	-
400nm Ti	$(59,2 \pm 3,5)^\circ$	$(43,6 \pm 4,3)^\circ$	$(84,6 \pm 3,7)^\circ$
Ti + Ag	$(45,2 \pm 7,5)^\circ$	$(23,9 \pm 4,2)^\circ$	$(54,7 \pm 4,8)^\circ$

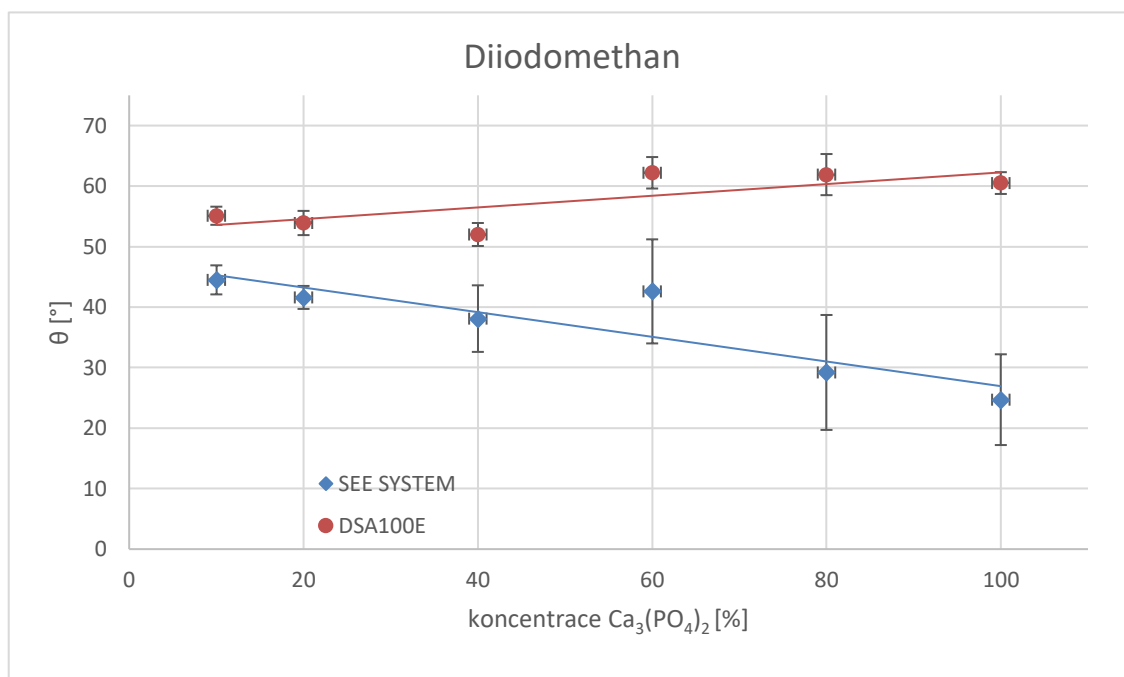
Tabulka 4 – Průměrné hodnoty kontaktních úhlů naměřené zařízením SEE System

DSA100E			
Vzorek	Kapalina		
	ethylenglykol	diiodomethan	destilovaná voda
10% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(62,2 \pm 4,9)^\circ$	$(55,1 \pm 1,5)^\circ$	-
20% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(69,9 \pm 2,5)^\circ$	$(53,9 \pm 2,0)^\circ$	-
40% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(34,4 \pm 2,2)^\circ$	$(52,0 \pm 1,9)^\circ$	-
60% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(27,5 \pm 4,7)^\circ$	$(62,2 \pm 2,6)^\circ$	-
80% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(35,8 \pm 1,3)^\circ$	$(61,9 \pm 3,4)^\circ$	-
100% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$(28,6 \pm 6,8)^\circ$	$(60,5 \pm 1,8)^\circ$	-
400nm Ti	$(75,8 \pm 2,6)^\circ$	$(54,8 \pm 2,0)^\circ$	$(110,4 \pm 3,9)^\circ$
Ti + Ag	$(117,9 \pm 6,1)^\circ$	$(89,0 \pm 3,5)^\circ$	$(120,7 \pm 1,7)^\circ$

Tabulka 5 – Průměrné hodnoty kontaktních úhlů naměřené zařízením DSA100E



Graf 1 – Závislost velikosti kontaktního úhlu na koncentraci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ při použití ethylenglykolu



Graf 2 - Závislost velikosti kontaktního úhlu na koncentraci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ při použití diiodomethanu

2.4.2 Naměřené hodnoty povrchové energie

Pro výpočet povrchové energie jsem využil softwarů Krüss Advance a SEE System. Program Krüss Advance je schopný vypočítat povrchové energie pevných látek z naměřených hodnot kontaktních úhlů pomocí různých metod (Li-Neumann, Wu, OWRK, Acido-bazická) včetně velikostí jejich disperzních a polárních složek. SEE System také využívá několik metod (Li-Neumann, Kwok-Neumann, OWRK, Wu, Zisman), avšak velikosti disperzních a polárních složek poskytuje pouze u metody OWRK. Všechny naměřené hodnoty povrchové energie jsou uvedeny v jednotkách [mN/m].

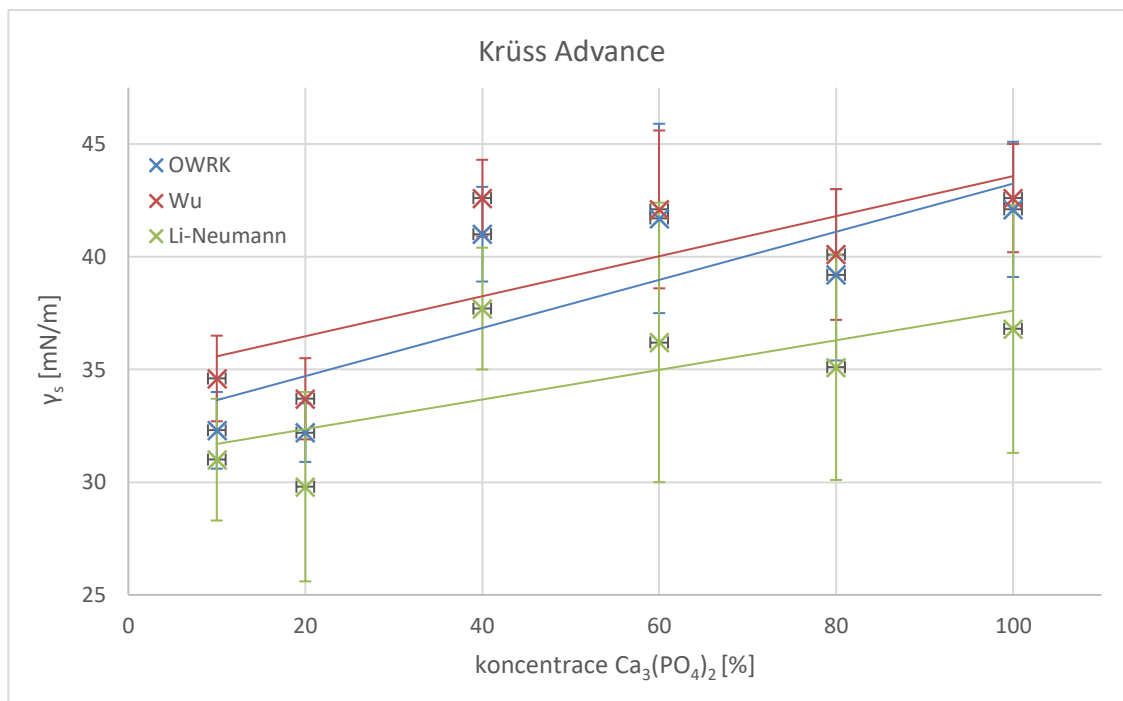
2.4.2.1 Krüss Advance

Vzorek	OWRK metoda			Acido-bazická metoda		
	γ_s	γ^d	γ^p	γ_s	γ^d	γ^p
10% Ca ₃ (PO ₄) ₂	32,3 ± 1,7	31,4	0,9	-	-	-
20% Ca ₃ (PO ₄) ₂	32,2 ± 1,3	32,1	0,1	-	-	-
40% Ca ₃ (PO ₄) ₂	41,0 ± 2,1	33,2	7,8	-	-	-
60% Ca ₃ (PO ₄) ₂	41,7 ± 4,2	27,3	14,4	-	-	-
80% Ca ₃ (PO ₄) ₂	39,2 ± 3,8	27,5	11,7	-	-	-
100% Ca ₃ (PO ₄) ₂	42,1 ± 3,0	28,3	13,8	-	-	-
400nm Ti	31,7 ± 1,3	31,6	0,1	30,8 ± 1,2	30,7	0,1
Ti + Ag	11,5 ± 1,5	11,3	0,2	10,0 ± 1,4	9,8	0,2

Tabulka 6 – Povrchová energie vypočítaná pomocí OWRK a acido-bazické metody

Vzorek	Wu metoda			Li-Neumann metoda
	γ_s	γ^d	γ^p	γ_s
10% Ca ₃ (PO ₄) ₂	34,6 ± 1,9	32,9	1,7	31,0 ± 3,9
20% Ca ₃ (PO ₄) ₂	33,7 ± 1,8	33,5	0,2	29,8 ± 6,4
40% Ca ₃ (PO ₄) ₂	42,6 ± 1,7	34,5	8,1	37,7 ± 3,6
60% Ca ₃ (PO ₄) ₂	42,1 ± 3,5	29,4	12,7	36,2 ± 8,3
80% Ca ₃ (PO ₄) ₂	40,1 ± 2,9	29,5	10,6	35,1 ± 6,6
100% Ca ₃ (PO ₄) ₂	42,6 ± 2,4	30,2	12,4	36,8 ± 8,0
400nm Ti	30,8 ± 2,0	30,7	0,1	24,2 ± 8,9
Ti + Ag	13,9 ± 1,7	13,2	0,7	14,3 ± 4,4

Tabulka 7 - Povrchová energie vypočítaná pomocí Wu a Li-Neumann metody



Graf 3 - Závislost celkové povrchové energie na koncentraci Ca₃(PO₄)₂ (výpočet pomocí programu Krüss Advance)

Naměřené hodnoty jsem pomocí lineární regrese proložil přímkami.

OWRK: $y = 0,107x + 32,6$

Wu: $y = 0,089x + 34,7$

Li-Neumann: $y = 0,066x + 31,0$

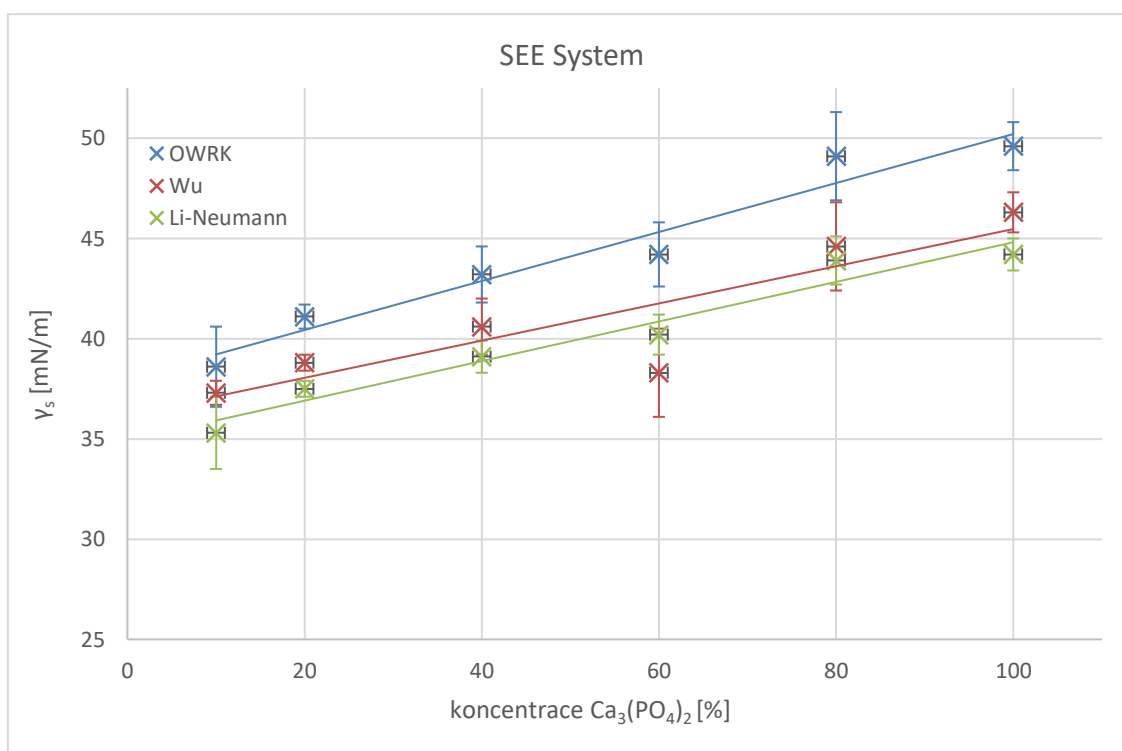
2.4.2.2 SEE System

Vzorek	Wu metoda	Li-Neumann metoda	Kwok-Neumann metoda
	γ_s	γ_s	γ_s
10% Ca ₃ (PO ₄) ₂	37,3 ± 0,6	35,3 ± 1,8	35,1 ± 1,8
20% Ca ₃ (PO ₄) ₂	38,8 ± 0,4	37,5 ± 0,4	37,3 ± 0,4
40% Ca ₃ (PO ₄) ₂	40,6 ± 1,4	39,1 ± 0,8	38,9 ± 0,8
60% Ca ₃ (PO ₄) ₂	38,3 ± 2,2	40,2 ± 1,0	40,0 ± 1,0
80% Ca ₃ (PO ₄) ₂	44,6 ± 2,2	43,9 ± 1,2	43,9 ± 1,2
100% Ca ₃ (PO ₄) ₂	46,3 ± 1,0	44,2 ± 0,8	44,1 ± 0,8
400nm Ti	37,8 ± 1,2	34,4 ± 0,6	34,2 ± 0,6
Ti + Ag	46,5 ± 0,6	41,4 ± 1,0	41,4 ± 1,0

Tabulka 8 – Povrchová energie vypočítaná pomocí metod Wu, Li-Neumann a Kwok-Neumann

Vzorek	OWRK metoda			Zismanova metoda
	γ_s	γ^d	γ^p	γ_s
10% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$38,6 \pm 2,0$	37,3	1,3	56,8
20% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$41,1 \pm 0,6$	38,8	2,3	59,9
40% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$43,2 \pm 1,4$	40,6	2,6	60,2
60% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$44,2 \pm 1,6$	38,3	5,9	43,1
80% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$49,1 \pm 2,2$	44,6	4,5	18,8
100% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$49,6 \pm 1,2$	46,3	3,3	55,8
400nm Ti	$38,3 \pm 1,2$	37,8	0,5	54,4
Ti + Ag	$47,5 \pm 1,2$	46,6	0,9	51,9

Tabulka 9 – Povrchová energie vypočítaná pomocí OWRK a Zismanovy metody



Graf 4 - Závislost celkové povrchové energie na koncentraci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (výpočet pomocí programu SEE System)

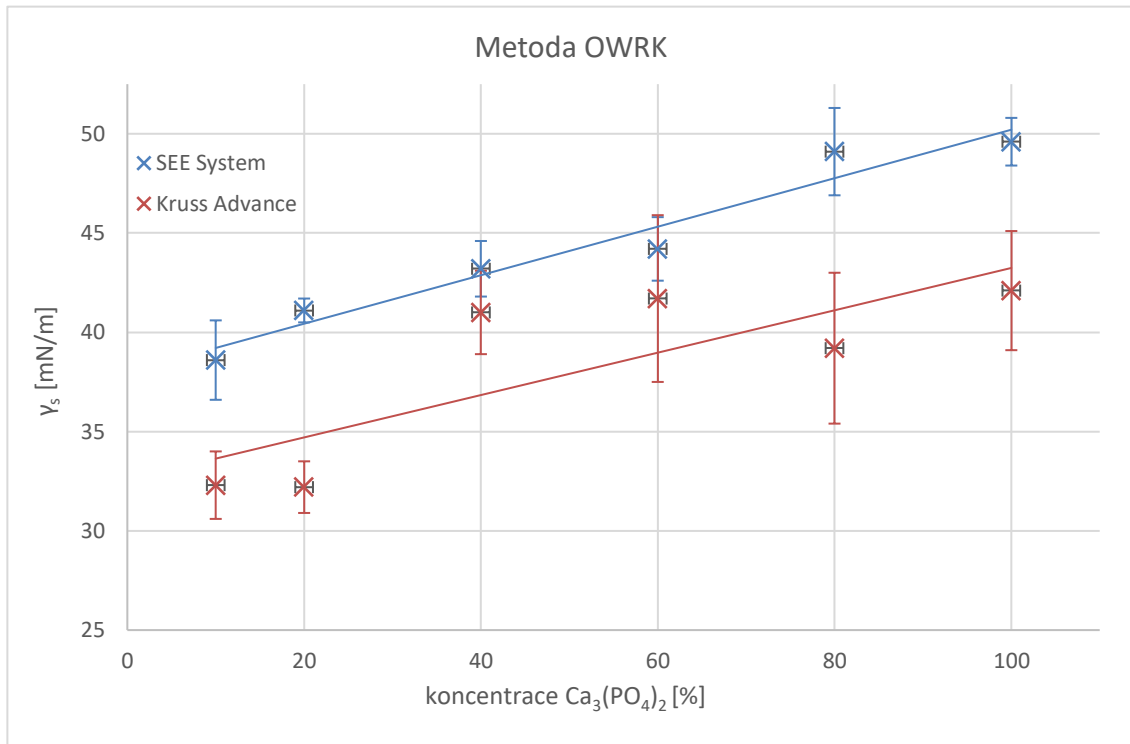
Naměřené hodnoty jsem pomocí lineární regrese proložil přímkami.

$$\text{OWRK: } y = 0,122x + 38,0$$

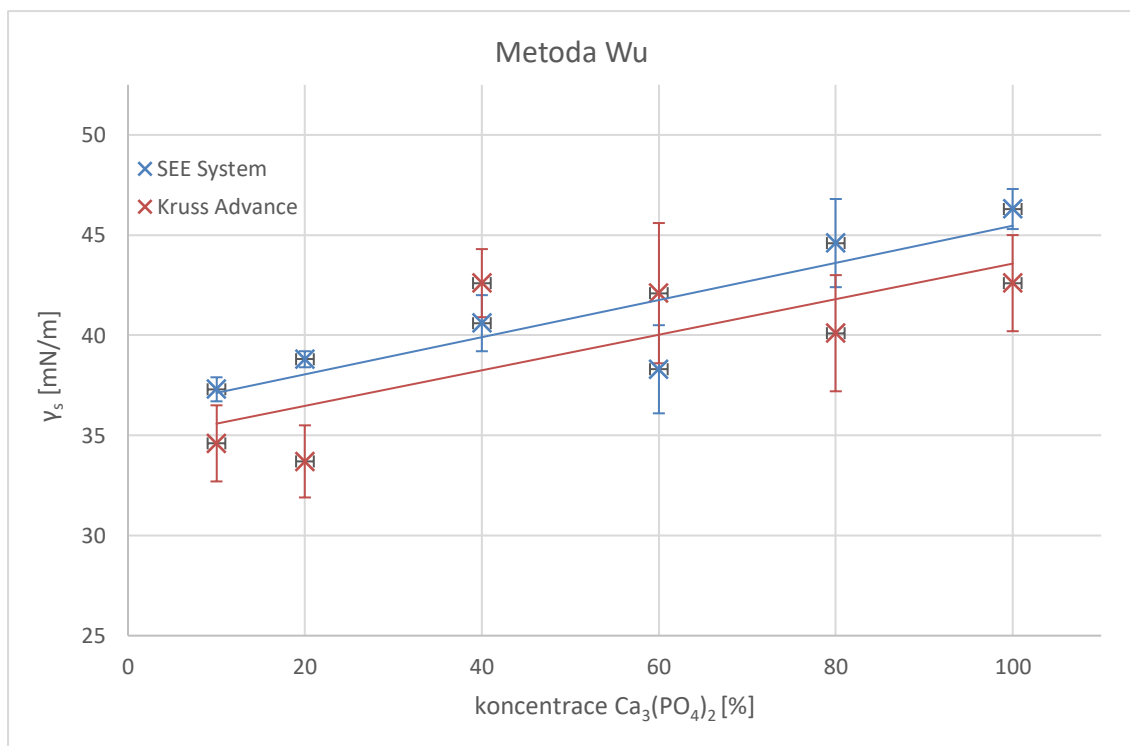
$$\text{Wu: } y = 0,093x + 36,2$$

$$\text{Li-Neumann: } y = 0,099x + 34,9$$

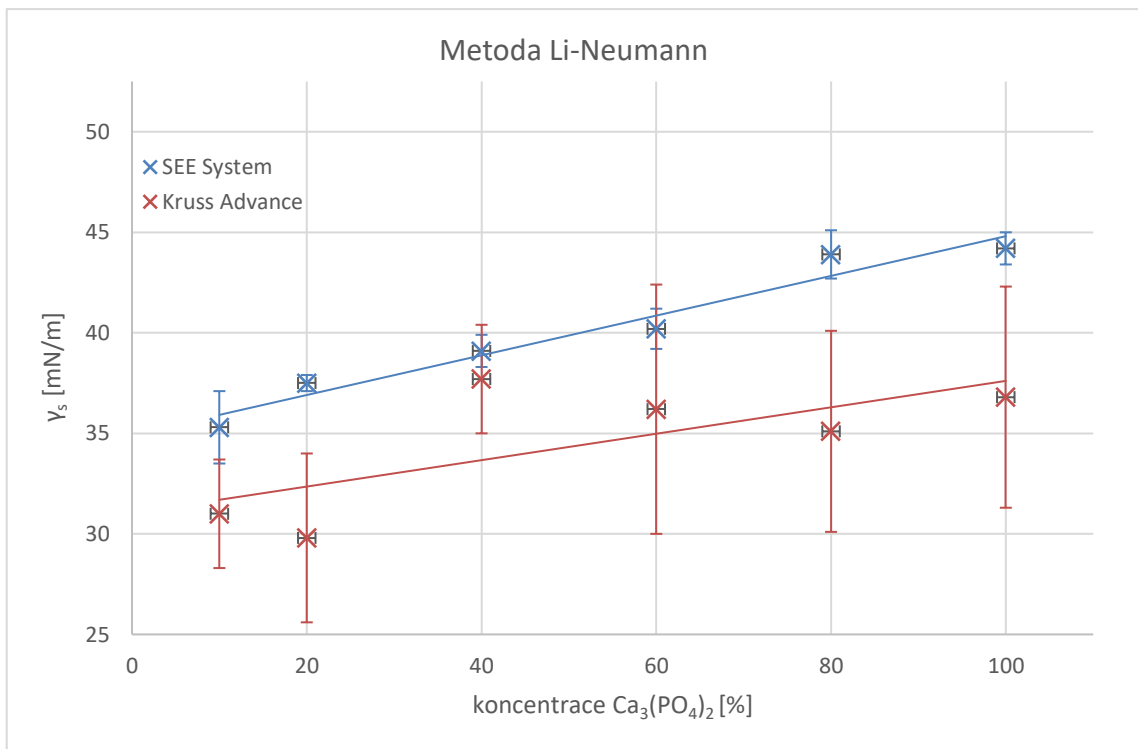
2.4.2.3 Porovnání výpočtových softwarů pro jednotlivé metody



Graf 5 – Porovnání hodnot povrchové energie vypočtené různými programy pro metodu OWRK



Graf 6 – Porovnání hodnot povrchové energie vypočtené různými programy pro metodu Wu



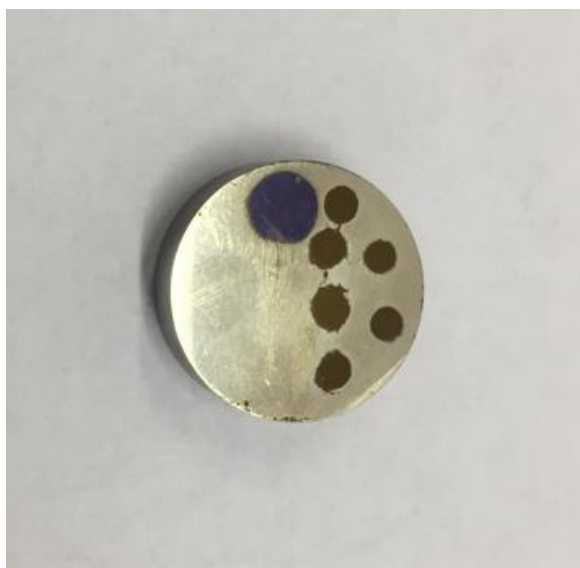
Graf 7 – Porovnání hodnot povrchové energie vypočtené různými programy pro metodu Li-Neumann

2.5 Diskuze výsledků

2.5.1 Kontaktní úhel smáčení

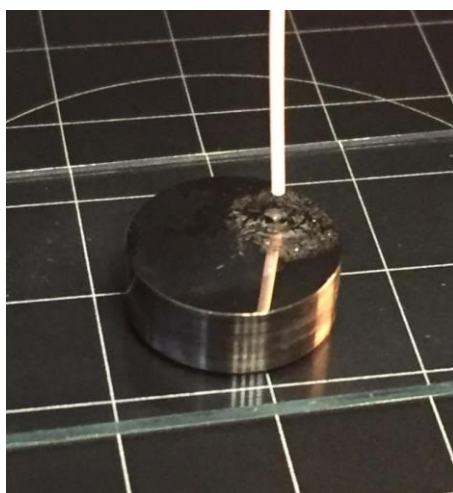
Vyhodnocování kontaktního úhlu smáčení s sebou neslo značnou chybu měření. U zařízení SEE System jsem musel depozici kapek provádět ručně pomocí digitální pipety, tudíž vždy došlo k určité deformaci kapky tím, že pipeta nebyla v klidu. Vzhledem k malému rozměru vzorků a velkému počtu měření bylo nutné opakovat některá měření na místech, kde již probíhaly depozice kapek jiné kapaliny. U většiny vzorků sice nedocházelo k viditelnému poškození povrchové vrstvy materiálu, mohlo však docházet k určité chemické reakci mezi kapalinou a materiálem a následující měření tím tedy mohla být ovlivněna. U přístroje DSA100E byly depozice kapky i její následná analýza provedeny automaticky, chyba měření byla tedy výrazně menší.

Porovná-li výsledné kontaktní úhly určené pomocí SEE Systemu a přístroje DSA100E (tabulka 4 a 5), zjistím, že pro všechny tři použité kapaliny vychází hodnoty úhlů menší u zařízení SEE System. To mohlo být způsobeno odlišnými vlastnostmi použitých zařízení, případně ručním nanášením kapaliny u přístroje SEE System. Největší rozdíl můžeme vidět u vzorku s vrstvou stříbra. U tohoto vzorku došlo během měření na zařízení SEE System k určité chemické reakci mezi diiodomethanem a materiálem, která na povrchu zanechala tmavé skvrny (obrázek 24). Hodnoty kontaktního úhlu byly tedy zcela jistě značně zkreslené.

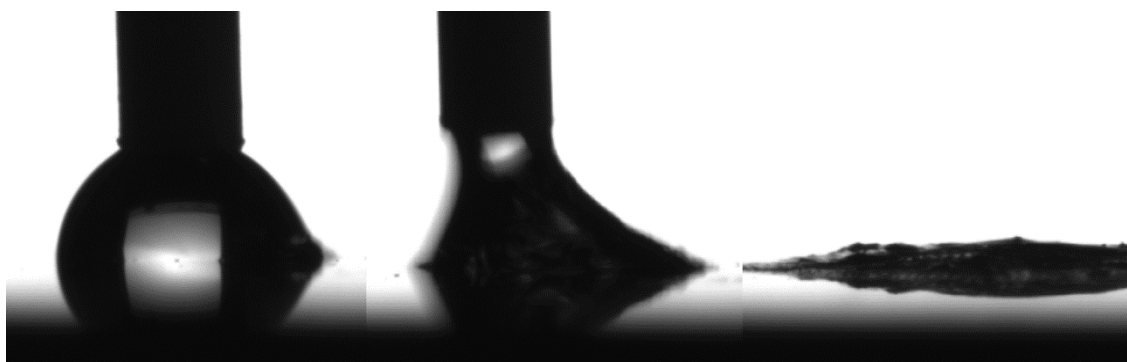


Obrázek 24 – Vzorek s povrchovou vrstvou stříbra po měření s diiodomethanem

Měření vzorků s podílem fosforečnanu vápenatého v povrchové vrstvě pomocí ethylenglykolu a diiodomethanu proběhlo bez potíží. Zjistil jsem, že s rostoucí koncentrací $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ klesá velikost kontaktního úhlu (graf 1 a 2). Jedinou výjimkou bylo měření s diiodomethanem pomocí přístroje DSA100E, při kterém vycházely hodnoty kontaktního úhlu v rámci chyby měření téměř konstantní, a lineární regresí vznikla mírně rostoucí závislost. Problémové však bylo použití destilované vody. Okamžitě po kontaktu kapky vody s povrchem došlo k narušení vrstvy materiálu a rozestření kapaliny (obrázek 25 a 26). U všech vzorků, které obsahovaly fosforečnan vápenatý, jsem tedy následně používal pouze zbývající dvě kapaliny.



Obrázek 25 – Porušená povrchová vrstva vzorku s 10% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



Obrázek 26 – Snímky z kamery zachycující porušení povrchové vrstvy

2.5.2 Vyhodnocení povrchové energie

K výpočtu povrchové energie jsem využíval několik metod vyhodnocení. Pro vzorky s podílem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ v povrchové vrstvě bylo možné provést výpočet metodami Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, Wu, Li-Neumann a Kwok-Neumann. Metody Li-Neumann a Kwok-Neumann se liší pouze úpravou ve tvaru stavové rovnice a jejich výsledné hodnoty povrchové energie jsou téměř totožné. Grafickou závislost jsem tedy z důvodu přehlednosti zobrazil pouze pro metodu Li-Neumann. Poslední uvedenou metodou je metoda acido-bazická, která vyžaduje hodnoty kontaktních úhlů pro tři různé kapaliny, tudíž byla použita pouze u materiálů s povlakem titanu Grade 2 či povrchovou vrstvou stříbra. Pro zajímavost jsou v tabulce 9 uvedeny hodnoty získané pomocí Zismanovy metody, avšak jak již bylo řečeno v kapitole 1.6.1, tento způsob výpočtu je značně nepřesný.

Ze závislostí povrchové energie na koncentraci fosforečnanu vápenatého (graf 3 a 4) vidíme, že vypočtené hodnoty se liší v řádu jednotek procent a s rostoucí koncentrací $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ velikost povrchové energie roste. Z grafů, kde porovnáváme jednotlivé metody výpočtu (graf 5, 6 a 7), zjistíme, že experimentem na zařízení SEE System získáme větší hodnoty povrchové energie než pomocí přesnějšího přístroje od firmy Krüss. Nejvíce se výsledná data přibližují při použití metody Wu, kdy se hodnoty v rámci chyby měření téměř shodují. Pokud bych tedy měl zvolit vhodnou metodu výpočtu povrchové energie pro experiment na zařízení SEE System, vybral bych pro použitou sadu vzorků a kapalin metodu Wu.

U vzorku s povlakem titanu Grade 2 jsem výpočtem zjistil, že jeho povrchová energie je menší než u vzorků obsahujících $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (tabulka 6 - 9). Mezi jednotlivými metodami je rozdíl výsledných hodnot v řádu jednotek procent, přičemž pomocí přístroje SEE System jsem opět naměřil větší hodnoty. Titanový vzorek s povrchovou vrstvou stříbra má na základě mého experimentu nejmenší povrchovou energii ze všech použitých materiálů a to přibližně 12 mN/m. Energie vypočítaná softwarem SEE system u tohoto vzorku neodpovídá realitě, jelikož došlo k poškození povrchu při měření diiododmethanem.

3 Závěr

V teoretické části práce byl popsán úvod do charakteristiky fáze a fázového rozhraní. Dále byl nastíněn vznik povrchové energie a zakřivení fázového rozhraní a důsledně rozebrána problematika měření kontaktního úhlu a metod výpočtu povrchové energie. Krátce byla také zmíněna úprava povrchu materiálů a metody povlakování, které byly využity při přípravě vzorků pro praktickou část.

V první fázi praktické části jsem měřil kontaktní úhel smáčení titanových vzorků s různou koncentrací fosforečnanu vápenatého v povrchové vrstvě. Jako testovací kapaliny byly použity ethylenglykol, diiodomethan a destilovaná voda. Kontaktní úhel jsem měřil na zařízení SEE System od firmy Advex instruments pomocí metody staticky přichycené kapky, která byla snímána UVC kamerou a následně bylo provedeno vyhodnocení pomocí připojeného softwaru.

Ve druhé fázi jsem využil přesnějšího přístroje DSA100E od firmy Krüss na půdě fyzikálního ústavu AV ČR a na stejných vzorcích opět naměřil hodnoty kontaktních úhlů. Ze získaných hodnot jsem následně za využití matematických modelů a metod počítal povrchovou energii materiálů. V rámci výpočtů jsem využil metody Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, Wu, Li-Neumann, Kwok-Neumann a Zismanovu metodu. Vyhodnocení povrchové energie bylo prováděno prostřednictvím přidružených softwarů SEE System a Krüss Advance.

Na závěr byly diskutovány chyby měření při určování kontaktních úhlů, případy porušení povrchové vrstvy u některých kombinací vzorek-kapalina a byly porovnány jednotlivé metody výpočtu povrchové energie. Dle očekávání jsem zjistil, že zařízení Krüss poskytuje přesnější výsledky než stolní zařízení SEE System. Jelikož neznáme teoretickou závislost povrchové energie na koncentraci fosforečnanu vápenatého, byly jednotlivé metody posuzovány dle rozptylu příslušných hodnot od obou softwarů. Na základě této úvahy se jako nejvhodnější metoda výpočtu pro danou kombinaci vzorků a kapalin jeví teorie Wu.

Pro případné pokračování výzkumu bych navrhoval porovnání se sérií vzorků připravených při zvýšené teplotě (500 °C).

Seznam použité literatury

- [1] POMEAU, Yves. *Surface tension: from fundamental principles to applications in liquids and in solids*. Tucson, USA, 2014. University of Arizona, Department of Mathematics, Tucson, USA.
- [2] BURŠÍKOVÁ, Vilma. *Surface energy evaluation of plasma treated materials by contact angle measurement*. Brno: Masaryk University, 2004. ISBN 80-210-3563-3.
- [3] BARTOVSKÁ, Lidmila a Alena RANDOVÁ. *Fázová rozhraní, koloidy a nanosystémy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-050-8.
- [4] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie disperzních soustav* [online]. [cit. 2021-12-26]. Dostupné z: <http://fch-ped.bartovsky.eu/koloidy/18-texty/05-Disperze.pdf>
- [5] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Učební texty - Fázová rozhraní. Fyzikální a koloidní chemie. Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha* [online]. [cit. 2021-12-26]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/08-Fazova-rozhrani.pdf>
- [6] ISRAELACHVILI, J. N.; TABOR, D. *Van der Waals forces: theory and experiment*. In: *Progress in surface and membrane science*. Elsevier, 1973. p. 1-55.
- [7] KRÁSNÝ, Ivo. *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů*. Zlín, 2010. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
- [8] *Povrchové napětí kapalin* [online]. [cit. 2021-12-26]. Dostupné z: <http://kabinet.fyzika.net/studium/tabulky/povrchove-napeti.php>
- [9] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-579-x.
- [10] *Fázové rozhraní* [online]. [cit. 2021-12-26]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/30721741-Fazove-rozhrani-plocha-na-ktete-se-vlastnosti-systemu-meni-skokem-faze-o-urcite-tloustce.html>
- [11] BARTOVSKÁ, Lidmila a Alena RANDOVÁ. *Fázová rozhraní, koloidy a nanosystémy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-050-8.
- [12] ŠIMEK, Lubomír a Josef HRNČIŘÍK. *Fyzikální chemie I*. Vyd. 4. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. ISBN 80-7318324-2.
- [13] *Měření úhlu smáčení* [online]. [cit. 2021-12-26]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html
- [14] PLEMATL, Michal. *Zařízení pro měření kontaktního úhlu*. České Budějovice, 2019. Bakalářská práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.

- [15] BITTNER, Jan. *Metody povlakování řezných nástrojů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [16] *Technologie povlakování* [online]. [cit. 2022-06-29]. Dostupné z: <https://www.cemecon.cz/technologie-povlakovani>
- [17] HUMÁR, Anton. *Technologie I – Technologie obrábění – 1. Část*. Brno, 2003. Vysoké učení technické v Brně. [online]. [cit. 2022-08-08]. Dostupné z: http://ust.fme.vutbr.cz/obrabeni/studijni-opory/TI_TO-1cast.pdf
- [18] KUBĚNOVÁ, Tereza. *Solvothermální syntéza fosforečnanů vápenatých*. Brno, 2018. Diplomová práce. Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- [19] *Titan Grade 2* [online]. [cit. 2022-06-29] Dostupné z: <https://wolften.pl/cs/titan-grade-2/>
- [20] *Surface Tension Components of Selected Liquids* [online]. [cit. 2022-06-29]. Dostupné z: https://www.accudynetest.com/surface_tension_table.html
- [21] *See System* [online]. [cit. 2022-06-29]. Dostupné z: <http://www.advex-instruments.cz/>
- [22] VISHNU, Jithin a Geetha MANIVASAGAM. High-Surface-Energy Nanostructured Surface on Low-Modulus Beta Titanium Alloy for Orthopedic Implant Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2021, 30(6), [cit. 2022-07-09]. ISSN 1059-9495. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-021-05769-2
- [23] HU, Cuifang, Zhiyu XUE, Xin WANG a Dingguo XU. Molecular dynamics exploration of the amorphous surface structures and properties of the biomimetic β -tricalcium phosphate. *Applied Surface Science* [online]. 2019, 484, 72-82 [cit. 2022-07-09]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2019.04.073

Seznam použitých symbolů a zkratek

A	[m ²]	plocha fázového rozhraní
b	[mN ⁻¹ m]	konstanta v Zismanově rovnici
CVD	[-]	chemical vapour deposition
d	[m]	průměr kapky
E_p	[J]	potenciální energie
F	[N]	síla
g	[ms ⁻²]	tíhové zrychlení
h	[m]	výška hladiny
k	[m ⁻¹]	křivost
OWRK	[-]	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
p	[m]	obvod destičky
p^e	[Pa]	vnější tlak
p^i	[Pa]	vnitřní tlak
PVD	[-]	physical vapour deposition
r	[m]	poloměr kapky
R, R_1, R_2	[m]	poloměry křivosti
SEE System	[-]	Surface Energy Evaluation Systém
T	[K]	teplota
T_k	[K]	kritická teplota
UVC	[-]	USB video class
V	[m ³]	objem kapky
W^s	[J]	vykonaná práce při zvětšování povrchu kapaliny
β	[-]	konstanta pro korekci Youngovy rovnice
β	[m ⁴ J ⁻²]	univerzální konstanta ($\beta = 0,0001247$)
β -TCP	[-]	beta-fosforečnan trivápenatý
γ	[mNm ⁻¹]	povrchová (mezifázová) energie
γ^{AB}	[mNm ⁻¹]	acido-bazická složka povrchového napětí
γ^C	[mNm ⁻¹]	coulombická složka povrchového napětí
γ^D, γ^d	[mNm ⁻¹]	disperzní složka povrchového napětí
γ^H	[mNm ⁻¹]	složka povrchového napětí vodíkových vazeb
γ^I	[mNm ⁻¹]	indukční složka povrchového napětí
γ_{krit}	[mNm ⁻¹]	kritické povrchové napětí
γ_l	[mNm ⁻¹]	povrchové napětí kapalná fáze
γ_{lg}	[mNm ⁻¹]	povrchové napětí na rozhraní plyn-kapalina
γ^{LW}	[mNm ⁻¹]	Lifshitz - van der Waalsova složka povrchového napětí
γ^p	[mNm ⁻¹]	polární složka povrchové energie
γ_s	[mNm ⁻¹]	povrchové napětí pevné fáze
γ_{sg}	[mNm ⁻¹]	povrchové napětí na rozhraní pevná látka-plyn

γ_{sl}	[mNm ⁻¹]	povrchové napětí na rozhraní pevná látka-kapalina
η	[Pas]	dynamická viskozita
θ	[°]	kontaktní úhel smáčení
θ_A	[°]	postupující kontaktní úhel
θ_R	[°]	ustupující kontaktní úhel
ρ	[kgm ⁻³]	hustota

Seznam obrázků

Obrázek 1 - Závislost velikosti plochy fázového rozhraní A na poloměru r a počtu částic v vzniklých rozdělením kapky o objemu 1 cm ³ na částice stejné velikosti	8
Obrázek 2 – Chování pružné membrány v závislosti na poměru tlaků	12
Obrázek 3 – Tvary zakřivení fázového rozhraní.....	12
Obrázek 4 – Rozestírání kapaliny	14
Obrázek 5 – Dobré smáčení.....	14
Obrázek 6 – Nesmáčení	14
Obrázek 7 – Dokonalé nesmáčení	14
Obrázek 8 – Kontaktní úhel na přichycené kapce (a) a přilnaví bublině (b)	16
Obrázek 9 – Schéma měření u kapkové metody.....	16
Obrázek 10 – Kontaktní úhel na naklánějící se destičce	16
Obrázek 11 – Kapilární elevace na svislé destičce	17
Obrázek 12 – Rozměry kapky	17
Obrázek 13 – Vyvažování Wilhelmyho destičky	18
Obrázek 14 – Znázornění postupujícího a ustupujícího úhlu při dynamickém měření ..	19
Obrázek 15 – Příklad využití Zismanovy teorie	20
Obrázek 16 – Znázornění určení neznámých v OWRK metodě	21
Obrázek 17 – Schéma PVD metody napařování (nalevo) a naprašování (napravo).....	25
Obrázek 18 – Sada vzorků.....	29
Obrázek 19 – Zařízení DSA100E od firmy Krüss	29
Obrázek 20 – Zařízení SEE System od firmy Advex Instruments	30
Obrázek 21 – Snímky z kamery při depozici kapky a v ustáleném stavu.....	31
Obrázek 22 – Ukázka softwarového prostředí SEE Systém.....	31
Obrázek 23 – Přichycená kapka vyhodnocená pomocí SEE Systemu	32
Obrázek 24 – Vzorek s povrchovou vrstvou stříbra po měření s diiodomethanem.....	40
Obrázek 25 – Porušená povrchová vrstva vzorku s 10% Ca ₃ (PO ₄) ₂	41
Obrázek 26 – Snímky z kamery zachycující porušení povrchové vrstvy.....	41

Seznam tabulek

Tabulka 1 – Teplotní závislost povrchového napětí vody	11
Tabulka 2 – Povrchové napětí včetně disperzní a polární složky u vybraných kapalin .	22
Tabulka 3 – Vlastnosti použitých kapalin.....	29
Tabulka 4 – Průměrné hodnoty kontaktních úhlů naměřené zařízením SEE System	32
Tabulka 5 – Průměrné hodnoty kontaktních úhlů naměřené zařízením DSA100E	33
Tabulka 6 – Povrchová energie vypočítaná pomocí OWRK a acido-bazické metody...	35
Tabulka 7 - Povrchová energie vypočítaná pomocí Wu a Li-Neumann metody.....	35
Tabulka 8 – Povrchová energie vypočítaná pomocí metod Wu, Li-Neumann a Kwok-Neumann	36
Tabulka 9 – Povrchová energie vypočítaná pomocí OWRK a Zismanovy metody	37

Seznam grafů

Graf 1 – Závislost velikosti kontaktního úhlu na koncentraci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ při použití ethylenglykolu	33
Graf 2 - Závislost velikosti kontaktního úhlu na koncentraci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ při použití diiodomethanu	34
Graf 3 - Závislost celkové povrchové energie na koncentraci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (výpočet pomocí programu Krüss Advance).....	36
Graf 4 – Závislost celkové povrchové energie na koncentraci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (výpočet pomocí programu SEE System)	37
Graf 5 – Porovnání hodnot povrchové energie vypočtené různými programy pro metodu OWRK.....	38
Graf 6 – Porovnání hodnot povrchové energie vypočtené různými programy pro metodu Wu	38
Graf 7 – Porovnání hodnot povrchové energie vypočtené různými programy pro metodu Li-Neumann.....	39