



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

---

**FAKULTA BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ**

**Katedra biomedicínské informatiky**

**Mechanické vlastnosti biokompatibilních vrstev pro použití v  
medicině**

**Mechanical properties of biocompatible layers for use in medicine**

Diplomová práce

Studijní program: Biomedicínská a klinická informatika

Specializace: Nanotechnologie

Vedoucí práce: Ing. Petr Písařík, Ph.D.

**Jméno a Příjmení: Bc. Petra Průchová**

---

**Kladno 2023**

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Průchová** Jméno: **Petra** Osobní číslo: **487404**  
Fakulta: **Fakulta biomedicínského inženýrství**  
Garantující katedra: **Katedra biomedicínské informatiky**  
Studijní program: **Biomedicínská a klinická informatika**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Mechanické vlastnosti biokompatibilních vrstev pro použití v medicíně**

Název diplomové práce anglicky:

**Mechanical properties of biocompatible layers for medical applications**

Pokyny pro vypracování:

Zpracujte rešerši vybraných biokompatibilních materiálů používaných pro úpravu povrchu implantátu. Popište jejich základní vlastnosti a zhodnoťte jejich výhody a nevýhody pro použití v medicíně. Poté se zaměřte na diamantu podobný uhlík a možnosti jeho dopace pro zlepšení adheze k biomedicínským slitinám. U připravených vrstev změřte mechanické vlastnosti. Analyzujte výsledky s cílem ohodnotit vliv jednotlivých dopantů na adhezi vrstev k substrátu.

Seznam doporučené literatury:

- [1] DEARNALEY, G., ARPS, J.H., Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review, Surface and Coatings Technology, ročník 200, číslo 7, 2005, pp. 2518-2524, DOI:10.1016/j.surfcoat.2005.07.07
- [2] JASTRZEBSKI, K., JASTRZEBSKA, A., BOCIAGA, A., A review of mechanical properties of diamond-like carbon coatings with various dopants as candidates for biomedical applications, Acta Innovations, ročník 2017, číslo 22, 2017, pp. 40-57
- [3] OLIVEIRA, L.Y.S. de, et al., Wear behavior of Diamond-like Carbon Deposited on Ti6Al4V Prepared with Surface Mechanical Attrition Treatment, Materials Research, ročník 22, číslo 2, 2019, DOI:10.1590/1980-5373-mr-2018-0568

Jméno a příjmení vedoucí(ho) diplomové práce:

**Ing. Petr Písařík, Ph.D.**

Jméno a příjmení konzultanta(ky) diplomové práce:

**Ing. Jan Remsa, Ph.D., Ing. Jan Mikšovský, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: **14.02.2023**

Platnost zadání diplomové práce: **20.09.2024**

doc. Ing. Zoltán Szabó Ph.D.  
vedoucí katedry

prof. MUDr. Jozef Rosina, Ph.D., MBA  
děkan

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem „Mechanické vlastnosti biokompatibilních vrstev pro použití v medicíně“ vypracovala samostatně a použila k tomu úplný výčet citací použitých pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém k diplomové práci.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů.

V Kladně dne 22.4.2023

.....

Bc. Petra Průchová

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu práce panu Ing. Petru Písaříkovi Ph.D., za odborné vedení práce a cenné rady, které mi při psaní poskytoval a dále také konzultantovi panu Ing. Janu Remsovi Ph.D.

## **ABSTRAKT**

### **Mechanické vlastnosti biokompatibilních vrstev pro použití v medicíně:**

Cílem diplomové práce jsou biokompatibilní materiály pro použití v oboru implantologie. Součástí je zpracování jednotlivých materiálů, povrchových úprav konkrétního materiálu pro zlepšení biokompatibility a vysvětlení obecného pojmu biokompatibilita. Součástí je kapitola pojednávající o materiálu Diamantu podobný uhlík (DLC), který je velmi důležitý pro zlepšení celkových vlastností implantovaného materiálu do lidského organismu. Z hlediska mechanických vlastností jsou pro biomedicínské aplikace vhodné vrstvy z tohoto materiálu společně s jiným prvkem „dopantem“. Tři druhy takto dopovaných vrstev jsou předmětem praktické části, kde byla měřena adheze těchto vrstev. Jsou to DLC vrstvy dopované třemi různými prvky (chrom, titan, stříbro). Jejich mechanické vlastnosti byly posuzovány pomocí vrypové zkoušky, tzv.: Scratch testu. Tyto vrypy byly nejdříve analyzovány pomocí mikroskopu Keyence VHX7000 a výsledná adheze byla poloautomaticky spočítána v programu Matlab. V případě chromem dopovaných diamantu podobných uhlíkových vrstev vyšla vrstva s nejlepší adhezí vrstva s obsahem 8,22 at.% chromu. Oba vrypy této vrstvy měly velmi podobné výsledky s kvalitní adhezí. V případě dopace vrstvy stříbrem byla nejlepší hodnota adheze naměřena u vrstev s obsahem stříbra 3,49 at.%, 4,9 at.% a 9,34 at.%. K prodření vrstev docházelo až při hodnotách přibližně 19 N. Oproti tomu vrstvy se stříbrem s koncentrací více než 20 at.% už tak vysoké hodnoty adheze neměly. Vrstvy dopované titanem vykazovaly největší adhezi s obsahem 3,26 at.% a 5,21 at.% titanu. S vyšším obsahem dopantu už nebylo pozorováno velké zlepšení hodnoty adheze. Výsledkem bylo změření mechanických vlastností tří druhů dopovaných DLC vrstev, u kterých jsme zjistili, že hodnota adheze s rostoucím obsahem dopantu sice stoupá, ale s rizikem, že je stále měkkší a po povrchu se při aplikaci vyšších sil spíše odtlačí.

### **Klíčová slova**

Biokompatibilita, titan, stříbro, chrom, implantologie, diamantu podobný uhlík

## **ABSTRACT**

### **Measurement of mechanical properties of biocompatible layers for use in medicine:**

The aim of the thesis is the theoretical development of biocompatible materials for use in the field of implantology. It includes the treatment of individual materials, surface treatments of specific materials to improve biocompatibility and an explanation of the general concept of biocompatibility. Included is a chapter discussing the material Diamond-Like Carbon (DLC) which is very important for improving the overall properties of the material implanted into the human body. In terms of mechanical properties, layers of this material together with another element (dopant) are suitable for biomedical applications and three types of such doped layers are the subject of the practical section where the adhesion of these layers was measured. They are DLC layers doped with three different elements (chromium, titanium, silver). Their mechanical properties were assessed through an indentation test, the so-called: scratch test. These scratches were first analyzed using a Keyence VHX7000 microscope and the resulting adhesion was semi-automatically calculated in Matlab. In the case of chromium-doped DLC layers, the layer with the best adhesion was the layer containing 8.22 at.% chromium. Both indentations of this layer had very similar results with good-quality adhesion. In the case of silver doping of the layer, the best adhesion value was measured for the layers with a silver content of 3.49 at.%, 4.9 at.% and 9.34 at.%. Here, the penetration of the layers occurred only at values of approximately 19 N. In contrast, layers with a silver element of more than 20 at.% did not have such high adhesion values. Titanium-doped layers showed the highest adhesion with 3.26 at.% and 5.21 at.% titanium. With higher dopant content, a large improvement in adhesion values was no longer observed. As a result, the mechanical properties of three types of doped diamond-like layers were measured, where we found that the adhesion value does increase with increasing dopant content, but with the risk of becoming increasingly softer and more likely to push off after the surface when higher forces are applied.

### **Keywords**

Biocompatibility, Titanium, Silver Chromium, Implantology, Diamond like carbons

# Obsah

Seznam symbolů a zkratk.....	9
<b>1 Úvod .....</b>	<b>11</b>
<b>2 Cíle práce.....</b>	<b>12</b>
<b>3 Ortopedické implantáty a jejich vlastnosti.....</b>	<b>13</b>
3.1 Historie využití implantátů.....	13
3.2 Biokompatibilita.....	14
3.3 Mechanické a tribologické vlastnosti.....	15
3.3.1 Tribologie .....	15
3.3.2 Koeficient tření.....	16
3.3.3 Opatření .....	17
3.3.4 Hodnoty tření v lidském organismu .....	17
3.4 Materiály implantátů a úpravy jejich povrchů pomocí biokompatibilních materiálů.....	18
<b>4 Současné úpravy povrchu implantátů pomocí biokompatibilních materiálů..</b>	<b>23</b>
4.1 Hydroxyapatit (HAp) .....	23
4.2 Titanicitan Barnatý (Barium titanát) .....	25
4.3 Diamantu podobný uhlík (DLC) .....	26
4.4 Dopované DLC.....	27
4.4.1 Stříbrem dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy.....	28
4.4.2 Titanem dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy.....	29
4.4.3 Chromem dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy.....	30
<b>5 Metody výroby povrchových vrstev.....</b>	<b>31</b>
5.1 Pulsní laserová depozice (PLD) .....	31
5.2 Magnetronové naprašování (MS).....	33
5.3 Chemická depozice z plynné fáze (CVD) .....	33
<b>6 Použité charakterizační metody .....</b>	<b>35</b>
6.1 Digitální mikroskop Keyence VHX 7000 .....	36
6.2 Scratch test .....	36
6.2.1 Norma ČSN EN ISO 20502.....	39
6.3 Částečná automatizace v programu Matlab.....	40

<b>7</b>	<b>Výsledky a diskuse.....</b>	<b>44</b>
7.1	Charakterizace chromem dopovaných diamantu podobných uhlíkových vrstev 45	
7.2	Charakterizace stříbrem dopovaných diamantu podobných uhlíkových vrstev 53	
7.3	Charakterizace titanem dopovaných diamantu podobných uhlíkových vrstev 63	
<b>8</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>72</b>
	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>74</b>
	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>84</b>
	<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>86</b>



# Seznam symbolů a zkratk

## Seznam zkratk

DLC	Diamond like carbon – diamantu podobný uhlík
PCL	Poly( $\epsilon$ -kaprolaktan)
CHX	Chlorhexidin
PMEDM	Práškové obrábění pomocí smíšeného elektrického výboje
UHMWPE	Ultra height molecular weight polyethylene
PEEK	Polyether ether ketone
HEMA	Polyhydroxyethylmetakrylát
HAp	Hydroxyapatit
nHAp	Nanočástice hydroxiapatitu
SBF	Simulovaná tělesná tekutina
ELP	Elastin-like polypeptides - umělé, geneticky kódovatelné biopolymery, patří k elastomerním proteinům.
CHI	chitosan
CMC	Karboxymetylovaný chitosan
PEO	Plazmová elektrolytická oxidace
BT	Titaničitan barnatý
PLD	Pulsní laserová depozice
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
MS	Magnetronové napařování
PACVD	Plazmou iniciovaná chemická depozice z plynné fáze
DCVAE	Katodové napařování pomocí elektrického stejnosměrného výboje
FCVAE	Katodové napařování pomocí elektrického stejnosměrného výboje s filterm nízkenergetických velkých částic
MBE	Epitaxe z molekulárních svazků
ARE	Aktivované reaktivní napařování
ICBD	Depozice svazkem ionizovaných klastrů
ČVUT	České vysoké učení technické
PFST	Režim progresivní normálové síly

CFST	Režim konstantní normálové síly
Cr-DLC	Chromem dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy
Ag-DLC	Stříbrem dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy
Ti-DLC	Titanem dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy
WDS	Vlnově disperzní spektroskopie
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

# 1 Úvod

S každým novým dnem jde lidstvo vpřed. Neustále se vymýšlejí a vynalézají nové technologie, vše se automatizuje, mnoho strojů a zařízení jde ovládat jednoduše díky aplikaci v telefonu. Ve světě medicíny jsou pokroky také a můžeme jen s údivem sledovat, co vše bylo možné objevit, aby jako celek náš složitý organismus fungoval. Vzhledem k tomu, že to všechno jsou věci, které se časem opotřebovávají, je potřeba přijít na to, jak je nahradit nebo dobře opravit. S touto myšlenkou přišlo lidstvo již dávno ať už u náhrad zubů, kloubů či celých končetin. [1]

S pokročilejším vývojem jsme schopni stále více snižovat rizika, která byla poměrně dost výrazná, a to zejména infekce, která se do organismu přes implantovanou část dostala. Nyní je téma nahrazování nemocných či zničených částí lidského těla stále více aktuální. Průměrný lidský věk se zvyšuje, a proto je stále větší potřeba zdokonalovat tyto náhrady a implantáty, na které poptávka stále roste. Naše tělo ovšem není stavěné pro příjem cizích materiálů a předmětů, a proto tento implantát musí být z materiálu, které naše tělo přijme, aniž by spustilo alergickou reakci, odhojení implantátu nebo jeho nevhojení jako důsledek na přítomné infekce, které se do těla přes implantovanou náhradu mohou snadněji dostat. [1, 2]

V současné době výběr materiálu pro vhodný implantát závisí na místě aplikace a účelu, ke kterému bude sloužit, popřípadě jakou mechanickou sílu bude muset vydržet. Používají se kovy a jejich slitiny, biokeramika, polymery nebo kompozity. [1]

V této práci je popsána důležitost výběru implantovaného materiálu společně s jeho možnými úpravami, aby byla životnost výsledného implantátu co nejdelší a co nejvíce podobná vlastnostem lidského organismu. Důraz je kladen na povrchové vrstvy tvořené vrstvy diamantu podobného uhlíku (DLC) a jeho dopace, protože čistá vrstva DLC má nedostatečnou adhezi k materiálu implantátu (biomedicínským slitinám). Je vhodný k použití zejména díky jeho vysoké tvrdosti a biokompatibilním vlastnostem, kdy s obsahem dalšího dopovaného prvku můžeme zvýšit počet jeho pozitivních vlastností (jakou je právě již zmiňovaná adheze) pro nanesení jako povrchové vrstvy na implantáty. [1, 3]

## 2 Cíle práce

Cílem diplomové práce je zhodnotit a popsat povrchové vrstvy na implantátech, které jsou svými vlastnostmi nejvhodnější pro biomedicínskou aplikaci. Dnes hojně používaný materiál, jakým je DLC je vhodný pro biomedicínské aplikace v mnoha ohledech, ale nedostačující je z hlediska slabé adheze vrstvy na substrát. Proto je cílem této práce najít vhodné parametry dopovaného DLC, kde by hodnota adheze byla pro biomedicínské aplikace vhodnější.

## 3 Ortopedické implantáty a jejich vlastnosti

Volba druhu implantovaného materiálu je velmi důležitá v závislosti na tom, co od materiálu očekáváme a jak se bude chovat ve spojení v okolní živou tkáň. Důležité tedy je, pro jakou aplikaci chceme daný materiál zvolit. V některých případech pro nahrazení kostní tkáně může být rozhodující mechanická odolnost, dále pro materiál, který se bude nacházet v kombinaci s krví zase snížení tvorby krevních sraženin spoustu dalších rozhodujících vlastností, kterými může být třeba elasticita či průhlednost materiálu. Aby byl materiál úspěšně zaveden do lidského organismu je potřeba vzít v úvahu jeho obtížnost při zpracování, fyzikální a chemická odolnost a sterilizovatelnost. Právě úpravou materiálu, sterilizací, můžeme ovlivnit celkovou strukturu materiálu a tím jeho biokompatibilitu. [4]

Jedním z dalších mnoha kritérií je čas. Je to časové období, po které je důležité, aby materiál v lidském organismu působil v nezměněné podobě a plné funkčnosti. Některé materiály mohou po určité době oxidovat, deformovat se, nebo se úplně rozpadat vlivem velkého mechanického zatížení, a proto je velmi důležitá znalost toho, jak se změní vlastnosti materiálu po delší době v organismu. Časové měřítko může být v řádech sekund, jako například u injekční jehly nebo lžičky na stlačení jazyka, až po několik let což může být právě třeba náhrada kyčelního kloubu nebo nitrooční čočky. [4, 5, 6]

Nyní se potvrdilo, že výběr vhodného materiálu pro úspěšnou implantaci není jednoduchý a závisí na velkém množství kritérií nejenom samotného materiálu, ale i na úpravách, které materiál podstupuje.

### 3.1 Historie využití implantátů

Historie dentální implantologie sahá do dob starého Egypta, kdy lze snad jen hovořit o počátcích myšlenek na náhradu chybějícího zubu. Tehdejší stabilita zavedených trnů z drahých kovů nebyla nijak dlouhodobá. Naproti tomu u Mayských kmenů máme důkazy o existenci lukových vrtáků, kterými dělali otvory do přirozených zubů na živých jedincích a z estetického hlediska do nich vkládali kameny. Z této doby je nalezena mandibula se třemi implantovanými skořepinovými chlopněmi. Po výzkumech těchto implantátů se skutečně potvrdilo, že s implantáty osoba ještě několik let žila, protože byla přítomná osteointegrace. [7, 8]

V 5. století př.n.l. psal Hippokrates o možnosti ukotvení umělých zubů k dásním pomocí zlaté nebo hedvábné nitě a doporučoval zuby z poraněných čelistí vracet a přišít. Během Renesance se rozšířila praxe v zasazování náhodně vyloučených zubů zpět do lůžka, přišít a ponechat je přišité až do stabilizace. Tento způsob replantace zubů se rozšiřoval, protože myšlenka, že by někomu vysoce postavenému chyběl přední zub

nebyla v některých sférách přípustná, a tak se zdravé zuby nahrazovali zubem od někoho jiného, komu se chvíli před replantací vytrhl. Ke konci 18. století stomatologie počítala mezi své hlavní úspěchy vynález umělých zubů, což se ukázalo jako velmi důležité pro budoucí rozvoj implantologie. Posun v oboru dentální implantologie nastal v roce 1938, kdy Strock upřednostnil šroubovitý tvar implantátu, který uznáváme jako stabilní dodnes. Tyto implantáty byly z chromkobaltmolybdenové slitiny, o které nemůžeme hovořit jako o bioinertním materiálu. Na dlouhý čas se usídlila ve stomatologii myšlenka a realizace subperiostálních implantátů, které byly zaváděny mezi kost a periost, známe je pod názvem čepelkové implantáty. Do praxe se rozšířily v 60. a 70. letech 20. století. Nevýhodou byly jejich indikace na rozsáhlé bezzubé úseky a také omezená životnost. Čepelkový implantát pomohl ve své době mnoha pacientům, ale nebyl tak pevně spojen s kostními strukturami, jako je tomu u dnešních šroubovitých nitrokostních implantátů. Častěji docházelo k vazivovému propojení tzv. fibrointegraci, která byla právě jednou z příčin zkrácené životnosti. Zásadním objevem a posunem v dentální implantologii byl objev Pera Ingvara Brånemarka, který pojmenoval jev osseointegrace, tedy vhojení implantátu do kosti bez mezivrstvy vazivové tkáně viditelné v optickém mikroskopu. V roce 1977 publikoval rozsáhlou desetiletou klinickou studii, v níž prokázal dlouhodobé výsledky svých implantátů, a tím byl položen základ novodobé dentální implantologie.

Implantologie není pouze o zubních náhradách, ale z hlediska historie se zubní náhrady vyskytovaly nejčastěji. [7, 8]

## 3.2 Biokompatibilita

Biokompatibilitu lze popsat také jako schopnost materiálu fungovat v hostiteli v harmonii [9], bez vyvolání škodlivých systémových, alergických, zánětlivých nebo lokálních reakcí v těle. Protože biokompatibilními materiály označujeme různé druhy implantátů vpravované do lidského těla, ať už za účelem úplné náhrady části lidského těla nebo jeho funkce, je důležité, aby byly tyto materiály biologicky funkční a stabilní [10]. Tyto materiály musí po celou dobu přítomnosti v organismu plnit funkci, pro kterou byly implantovány, ale i tento materiál se časem opotřebovává, degraduje a může měnit svoje vlastnosti.

Závislá je biokompatibilita především na typu aplikace. Mezi základní faktory, které biokompatibilitu ovlivňují, patří [10]:

- Interakce s okolím – Zda implantát způsobil toxikologické či alergické reakce nebo zánětlivé procesy.
- Doba aplikace implantátu – Implantáty rozlišujeme na krátkodobé a dlouhodobé.
- Povrchová biokompatibilita – Zda je povrch implantátu vhodný pro hostitelskou tkáň. Úpravy povrchu implantátů pomocí biokompatibilních materiálů budeme dále podrobněji zkoumat v kapitole 3.3

- Strukturální biokompatibilita – Optimální adaptabilita mechanických vlastností implantátu na mechanické vlastnosti hostitelské tkáně.
- Funkce – Jaký je optimální koeficient tření a požadované mechanické vlastnosti.
- Proporce – Velikost a tvar musejí být přizpůsobeny místu aplikace v hostiteli, ale nesmí to ovlivnit dodržení požadavků na mechanické vlastnosti.
- Materiál – Použitý materiál nesmí být agresivní k hostitelské tkáni, stejně tak jako hostitelská tkáň nesmí vyvolávat žádnou odezvu na materiál implantátu. [10]

Cíl, aby byl materiál biokompatibilní a nezpůsoboval žádné negativní účinky na okolní tkáň je velmi důležitý, ale tento materiál musí také podporovat interakci s živou hmotou, která tvoří jeho okolí. To, jakým způsobem může biokompatibilní materiál interagovat s okolní živou tkání můžeme klasifikovat jako [4]:

- Nekompatibilita – Takový povrch implantátu uvolňuje látky ze svého povrchu v toxických koncentracích, a to má za následek negativní účinky na živý organismus. Tato interakce může vést až k odmítnutí implantátu živou tkání. [4]
- Biotolerance – Materiál neuvolňuje látky v toxických koncentracích, ale v malém množství, a to může vést k zapouzdření implantátu do pojivové tkáně. [4]
- Bioinertnost – Bioinertní materiály jsou netoxické pro své okolí, ale ani nepodporují interakci s okolní živou tkání. Můžeme o nich říct, že jsou neživotaschopné právě proto, že neinicují žádnou reakci. [4, 11]
- Bioaktivita – Nejlepšího výsledku, kterého můžeme po implantaci dosáhnout je, že bude bioaktivní vůči svému okolí. Takový materiál není toxický, nezpůsobuje žádné negativní dopady vůči tkáni a podporuje interakci s tkání a těsnou adhezi na rozhraní mezi tkání a implantátem. [4]

### **3.3 Mechanické a tribologické vlastnosti**

#### **3.3.1 Tribologie**

Již dávno předtím, než se lidé začali zabývat vědním oborem „Tribologie“ intuitivně sami zjistili, že některé postupy a metody lze dělat lépe. Ve starověku, cca 500 000 let př.n.l., lidé zjistili, že třením konkrétních dvou materiálů lze rozdělávat oheň. Kola se točila rychleji a stačila nižší síla k pohonu celého vozu v případě, že byla kola namazaná živočišným tukem. Neopotřebovaly se tak rychle a vydržela delší dobu. Pochopení těchto lidí postupně vedlo ke zvýšení zájmu o materiály, jejich povrchy a vlastnosti při tření. [12]

Pochopení tohoto oboru je zde tedy velmi dlouho, ale kdo se tribologií zajímal spíše z vědeckého hlediska byl Leonardo da Vinci. Na znalostech základních tribologických principů definoval princip mechanických problémů některých strojů, protože chápal důležitost tření a to, jak tření omezuje účinnost a zvyšuje namáhání některých částí stroje. Jeho myšlenky se zabývaly tím, že tření je výsledkem drsnosti materiálu. Pomocí experimentů využívajících systému strun, kol a kladek zkoumal, zda tření hladších materiálů bude nižší. Na těchto experimentech analyzoval chování jednoduchých strojů, náprav, šroubovitých závitů a kol. Díky jeho nákresům a zjištěním bylo možné stroje vylepšit. [13]

Hlavním, kdo je zcela nejdůležitějším představitelem tohoto vědního oboru je Peter Jost, který je považován za zakladatele tribologie. V roce 1966 vypracoval studii pro Spojené království, ve které zdůraznil vysoké náklady do technologií právě z důvodu vysokého tření, častého opotřebení a korozi materiálu. Po představení konceptu zlepšení technologie a výroby byl požádán tehdejšími ministrem vědy o zavedení výboru, který by se zabýval zlepšením mazání a tření pro potřeby průmyslu. Byl tedy zaveden vědní obor Tribologie a postupně se ukázalo, že nejde jen o nové druhy mazání a tření, ale zahrnoval i odvětví jako je fyzika, chemie, nebo materiálové technologie. [14]

Tribologie, je věda o kontaktu povrchů, která zahrnuje studium několika vědních oborů, a především aplikaci principů tření, mazání a opotřebení. Zatímco třecí síla brání skluzu dvou povrchů proti sobě, opotřebení je opotřebení materiálu povrchů, které jsou proti sobě ve skluzu. Ke snížení třecí síly a minimalizaci ztráty povrchu materiálů se využívá právě vhodného maziva. [15] Ve vývoji energeticky účinných technologií dokáže znalost tribologických vlastností zlepšit výkon, ušetřit čas i vynaložené finance. [16] K významným vlivům, které působí na tribologické opotřebení patří nejen tvrdost, ale i drsnost povrchu. Od ortopedických implantátů přes zubní implantáty až po oftalmologická zařízení mají zásadní význam opotřebení a tření materiálů spolu s biokompatibilitou. Konečným cílem těchto implantátů je, aby vydržela co nejdéle a byla bezpečná pro každého uživatele. [17]

Termín, který zohledňuje kombinovaný účinek třecí síly a koroze se nazývá „Tribokoroze“. Tato vědní disciplína je velice důležitá u mnoha komponentů, které jsou denně potřebné, jako jsou ventily, čerpadla nebo lékařské implantáty. [15]

### **3.3.2 Koeficient tření**

Bezrozměrnou veličinu, jakou je koeficient tření, označujeme jako poměr mezi třecí a normálovou silou, která brání dvěma povrchům v kontaktu. V případě, že jsou dva povrchy k sobě stlačovány normálovou silou, a pohybují se, pohyb je obtížný právě kvůli koeficientu tření. [18] Materiály, které mohou pomoci snižovat hodnotu tření, mazací materiály, mají koeficient tření nižší než 0.1. [19]



Výše koeficientu tření závisí na materiálu a drsnosti jeho povrchu. Přesnou hodnotu lze změřit pomocí normy ASTM D1894-14 [19], kterou je možné určit statický i kinetický koeficient tření pomocí velmi přesného testovacího systému. [20]

### 3.3.3 Opotřebení

Jedná se o ztrátu materiálu na povrchu nebo změna tvaru povrchu způsobená jiným materiálem. Ve všech případech se jedná o mechanické poškození povrchu, v důsledku, kterého došlo k odstranění materiálu. [21] Při mechanickém kontaktu dvou a více látek dochází právě k úbytku materiálu, ale při použití v různých aplikacích může být přítomnost opotřebení dobrá i špatná. [22]

Opotřebení povrchů implantátů je ovšem vysoce nežádoucí, a proto lze kvantifikovat míru opotřebení, kterou vyjadřujeme jako koeficient opotřebení. Je to hmotnost nebo objem materiálu, který odebereme po aplikaci jedné posuvné dráhy. [21]

### 3.3.4 Hodnoty tření v lidském organismu

Aniž bychom si to museli denně uvědomovat, tak tření, opotřebení a kontakty dvou povrchů jsou součástí dějů, které denně probíhají v našem lidském těle. Místo, kde může docházet k největšímu a někdy i nejbolestivějšímu tření může být kloub. V kloubním pouzdře je několik nosných ploch a kloubních chrupavek, které se o sebe mohou třít, ale díky přítomnosti synoviální tekutiny nedochází ve zdravém kloubu k přítomnosti bolestivého tření kostí a chrupavek o sebe. [23, 25]

Uvnitř kloubního pouzdra se nachází kloubní chrupavka, jejíž povrch je hladký pro usnadnění klouzání konců kostí při pohybu o sebe. Synoviální tekutina je vylučována synoviální membránou, která obklopuje kloub, snižuje tření a promazává povrch kloubních chrupavek, aby mohly být při pohybu v těsném kontaktu. Rozlišujeme dva typy tření, statické a kinetické. V případě, že jsou předměty (resp. kosti) v klidu, dochází ke statickému tření. To musí být překonáno svalovým napětím nebo gravitací. V případě, že se předměty pohybují (př.: při chůzi) mluvíme o kinetickém tření, které působí proti pohybu a způsobuje opotřebení kloubních ploch. Čím nižší hodnota koeficientu tření je, tím lépe a snáz se po sobě předměty pohybují a kloužou. [23, 24]

Naměřené hodnoty statického tření se nejčastěji pohybují kolem hodnoty 0,01 a u kinetického tření kolem hodnoty 0,003. [23] Záleží samozřejmě na stavu kloubu, tloušťce chrupavky a jak dokazuje například studie Caligaris [26], tak koeficient tření závisí nejen na přítomnosti synoviální tekutiny, ale i na natlakování intersticiální tekutiny, které velmi účinně koeficient tření snižuje. V jedné z dalších studií [27] se Caligaris zajímal o to, zda osteoartróza vede ke zvýšení koeficientu tření v lidských kloubech, ale u všech kloubů,

na kterých své hypotézy testovat toto nepotvrdil a dokonce potvrdil, že zdravá synoviální tekutina může zmírnit koeficient tření při každém stádiu osteoartrózy, které byly ve výzkumu na kloubech přítomny (úroveň 1-3). A potvrdil a rozšířil výsledky předchozích studií, že synoviální tekutina výborně lubrikuje chrupavku i v případě, že je přítomná osteoartróza. [27]

### **3.4 Materiály implantátů a úpravy jejich povrchů pomocí biokompatibilních materiálů**

Dobrý výběr je základ úspěchu a u materiálů, které chceme jakýmkoli způsobem vložit do lidského organismu to platí dvojnásob. Dostat se k dnes používaným materiálům, trvalo již od dob Starého Egypta. Od té doby stále zlepšujeme veškeré vlastnosti, které se jen trochu zlepšit dají, aby byl výsledný produkt – implantát co nejméně odlišný od nahrazované části lidského těla. Nyní víme, že zlepšovat samotný materiál ne vždy stačí, a proto jsou předmětem výzkumů i tenké vrstvy nanášené na materiál implantátu, které dále jeho vlastnosti zlepšují. [28]

#### **TITAN**

Titan a jeho slitiny představují důležité materiály, které se používají při konstrukci dentálních a ortopedických implantátů. Pro řadu aplikací, nejsou mechanické vlastnosti titanu dostačující, a proto se hojně používá slitina Ti6Al4V. Ovšem stále mají kombinaci vlastností vhodnou pro mnohé implantáty, jako jsou vysoká pevnost, nízká hmotnost a vysoká korozní odolnost. Po aplikaci implantátu z tohoto materiálu dochází ke spojení s kostí, která se formuje bezprostředně na povrchu kovu a tento jev označujeme jako kontaktní osteogeneze.[29]

Postupem času se i u titanu mohou objevit nepříznivé efekty, které omezují životnost implantátu. Mezi ně řadíme infekci, záněty nebo uvolnění implantátu v důsledku řídnutí kostí hostitele. [30]

Vhodnými úpravami povrchu implantátu je možné zvýšit osteointegraci, zkrátit dobu vhojení do kosti a umožňuje pacientovi dřívější zatěžování implantátu. [29]

#### **ÚPRAVA POVRCHU TITANU**

Povrchová úprava kovových implantátů zvětšuje naději ve zlepšení tkáňové tolerance, osseointegrace a odolnosti materiálu vůči korozi. Na následujících řádcích budu popisovat různé metody úpravy kovových implantátů.

Catauro [31] například popisoval úpravu povrchu bioaktivních a biokompatibilních organicko-anorganických hybridních povlaků na kovových materiálech pomocí metody sol-gel dip povlakování. Tato metoda využívá anorganickou matici  $\text{TiO}_2$ , do které byla začleněna různá procenta poly( $\epsilon$ -kaprolaktonu) (PCL), biodegradabilního a biokompatibilního polymeru. Povlaky byly použity k úpravě povrchu substrátů  $\text{Ti6Al4V}$  za účelem zlepšení jejich odolnosti proti opotřebení a korozi. Nano-indentací testy odhalily, že jak se očekávalo, povrchová tvrdost a modul pružnosti klesají se zvyšujícím se procentem polymerní matrice, ale testování poškrábání prokázalo, že povlaky účinně zabraňují poškrábání podkladového kovového substrátu. Elektrochemické testy (polarizační křivky získané za účelem vyhodnocení korozní odolnosti) umožnily posoudit, že povlaky mají významný vliv z hlediska korozního potenciálu, ale významně neovlivňují pasivační proces, kterým titan prochází při styku s použitým testovacím roztokem, kterým byl modifikovaný Dulbeccův fosfátem pufovaný fyziologický roztok. [31]

Matos [32] se ve své publikaci snažil vytvořit bio-funkční tenké filmy dopované chlorhexidinem na čistých titanových discích pomocí přístupu plazmatu s doutnavým výbojem. Různé doby plazmové depozice (50, 35 a 20 minut) byly použity k vytvoření bio-funkčních povrchů na bázi silikonových filmů s chlorhexidinem, které byly porovnány s kontrolními skupinami. Fyzikálně-chemické a biologické charakterizace zahrnovaly morfologii, drsnost, elementární chemické složení, tloušťku filmu, kontaktní úhel, rychlost uvolňování chlorhexidinu, antibakteriální účinek na biofilmy *Streptococcus sanguinis*, cytotoxicita a metabolická a aktivita s použitím fibroblastové buněčné kultury a test společné kultivace buněk fibroblastů a *Streptococcus sanguinis* pro hodnocení živých a mrtvých buněk pomocí konfokální laserové skenovací mikroskopie a analýza dat ukázala, že křemíkové filmy, s nebo bez disků potažených chlorhexidinem, zvýšily smáčivost povrchu a volnou energii bez ovlivnění drsnosti povrchu. Uvolňování chlorhexidinu bylo udržováno po dobu 22 dnů a vedlo k významné inhibici růstu biofilmu. Celkově zjištění současné studie podporují závěr, že křemíkové filmy přidané s CHX (Chlorhexidin) lze úspěšně vytvářet na titanových discích a mají potenciál ovlivnit bakteriální růst a zánětlivé markery, aniž by ovlivnily životaschopnost/proliferaci buněk. [32]

Dalšími, kdo se zabýval zlepšením povrchových vlastností implantátu byl Chander Prakash [33], který ve své studii použil algoritmus k predikci optimálních podmínek parametrů práškového obrábění pomocí smíšeného elektrického výboje (PMEDM) k výrobě biokompatibilního povrchu na slitině titanu, aby maximalizoval mikrotvrdotu povrchu. Ve své studii chtěl potvrdit, že úspěch implantátu závisí na vlastnostech povrchu, jako je drsnost, topografie, chemie a tvrdost. [33]

Konkrétně v oboru stomatologie, kde jsou zubní implantáty vystaveny velkým žvýkacím tlakům vyhovují těmto požadavkům právě kovy a jejich slitiny. Některé ovšem nesplňují tolik už ty chemické vlastnosti. Titanové implantáty mohou korodovat

a uvolňovat ionty do tkání hostitele, které mohou hostiteli způsobit potíže, ale přesto je to stále biokompatibilní materiál. Kromě kovových implantátů v tomto oboru existují samozřejmě také keramické, které splňují lepší hojení a rychlejší integraci do kosti, ale jsou křehké a neustojí takový mechanický tlak. [32, 33]

## **KERAMIKA**

Keramickými materiály rozumíme anorganické nekovové sloučeniny s různou kombinací iontové a kovalentní vazby. Celosvětově se používají v různých dentálních a ortopedických aplikacích a při výrobě chirurgických a diagnostických nástrojů. Na základě použitých materiálů lze tuto keramiku rozdělit do tří skupin: bioinertní, bioaktivní a bioresorbovatelná. Bioinertní keramika, jako je oxid hlinitý, oxid zirkoničitý, oxid křemičitý a oxid titaničitý, jsou nejběžněji používanou keramikou v lékařském sektoru a vyznačují se především tím, že vhojování probíhá pomocí prostřednictvím vazivového pouzdra a nevytvořením chemické nebo biologické vazby s živou tkání [34].

V posledních letech se však výrobci přiklánějí k bioaktivní keramice. U bioaktivních materiálů dochází k tvorbě přímé vazby mezi implantátem a kostní tkání. Dochází zde k tvorbě přímé vazby mezi kostí a implantátem a přilehlé měkké tkáně jsou schopné do pórů materiálu vrůst a zajišťovat fixaci. Do této skupiny bioaktivních materiálů, které jsou v posledních několika letech více využívány lze zařadit: bio-sklo, hydroxyapatit, bioresorbovatelná keramika, trikalciem a tetrakalcium fosfátová keramika. [35, 34] Z těchto materiálů se uvolňují kalciové a fosfátové ionty a podporují vznik osekondučným procesům. [36] Například díky nukleaci a růstu hydroxyapatitu na titanových implantátech lze zvýšit bioaktivitu daného implantátu, který podporuje buněčnou aktivitu a může být využit jako nosič biologicky aktivních látek. [37]

## **POLYMERY**

Polymerní materiály lze použít pro náhradu kostní tkáně nebo měkkých tkání jakými mohou být: silikonové prsní implantáty, polymerní bradové, lící a retní implantáty, nebo pro náhradu tvrdých, mechanicky odolnějších tkání jako např.: meziobratlové ploténky, náhrady chybějících částí dlouhých kostí, syntetické menisky, šlachy nebo je lze použít jako výplňový materiál, který nahrazuje kostní štěp. Mezi hlavní výhody polymerů patří jejich poddajnost, která je vyšší než u titanu a je více podobná poddajnosti lidské kosti. Proto příznivější rozložení zatížení kostní tkáně je na rozhraní s implantátem a tím je menší riziko destrukce kosti. Dobrých kluzných vlastností např. UHMWPE (Ultra Height

Molecular Weight Polyethylene) je využito v náhradách kloubů při realizaci pohybu. [38, 40, 41]

Mezi hlavní aplikace polyethylenu můžeme zařadit umělou kloubní plochu kolenního a kyčelního kloubu. Takové náhrady jsou vystaveny velkému mechanickému zatížení na což není polyethylen bez úprav povrchu dostatečně odolný, a proto se jeho mechanická odolnost povrchu neustále vylepšuje. [5]

V posledních letech se začíná kombinovat materiál PEEK (Polyether Ether Ketone) a to především v kombinaci se slitinami Titanu. Tato kombinace však bez dalších úprav není dostatečně odolná, a proto musí být na povrch materiálu nanесena funkční tenká vrstva DLC, pro lepší mechanickou odolnost a biokompatibilitu. S vrstvou DLC se vyznačuje materiál výhodnějším rozložením namáhání v kostní tkáni obratlového těla, snižuje riziko penetrací a nutnost reoperací. [38]

Rizikem v oblasti polymerních materiálů mohou být transformace polymerního implantátu v důsledku fyzikálních změn. Změny, jako například: botnání, deformace nebo ztráta hmotnosti vlivem bioerozního chování materiálu může být způsobena chemickým štěpením hlavního řetězce nebo štěpením postranních řetězců. Také může docházet k erozi vlivem velkého mechanického zatížení, pro které není implantát určen nebo jako reakce na změny okolí, což může být například změna pH. Vlivem toho dojde k erozím v materiálu a následně k rozpadu na menší části. V některých případech může být tato reakce žádoucí, v opačném případě je materiál dále upravován, aby k takové situaci nedošlo. [39]

## **HYDROGELY**

Využití hydrogelových materiálů je v medicíně již několik desítek let běžné. Od vynálezu polyhydroxyethylmethakrylátu (HEMA) profesorem Otto Wichterlem se tento materiál stále zkoumá pro další využití. Na Ústavu makromolekulární chemie, který profesor Wichterle založil, se dalším zkoumáním polymerních materiálů zabývají.

Polymer, který používal Wichterle pro kontaktní čočky byl využit jako základ při vývoji přípravku HemaGel, který urychluje hojení ran. [42] Polymery mohou ale být také nosiči léčiv nebo mohou mít funkci diagnostiky. Na stejnojmenném ústavu pracují například na tom, aby polymery s fluorescenční značkou uměly navést chirurga k nádoru, který má být vyoperován. [42]

Již několik let jsou hydrogely používány k výrobě náhradní duhovky, nitrooční čočky a intrakapsulárních kroužků. Je to individuálně zhotovený zdravotní prostředek, který lze již pacientovi vyrobit a aplikovat. [43] Co je ve vědecké fázi v posledních několika málo letech, je z oboru oftalmologie například léčba retinoblastomu. Proti nejčastějšímu zhoubnému nádoru, který se vyskytuje u dětí, by mohl pomoci hydrogelový implantát.

[44] Pomocí tohoto implantátu by se přes zadní oční segment dostala na postižené místo účinná chemoterapeutika, která by proti nádoru mohla velice rychle začít působit. Pacientovi by se tak nemusela podávat nitrožilně a snížil by se tím také výskyt nežádoucích vedlejších účinků chemoterapie. Nyní proběhlo úspěšné testování této studie na králících, ale hlavním problémem je financování celého projektu, protože počet pacientů s tímto onemocněním se ročně pohybuje v řádech jednotek maximálně desítek. Není to tedy komerčně zajímavé pro potenciální investory. [44, 45]

## 4 Současné úpravy povrchu implantátů pomocí biokompatibilních materiálů

Aby byla umělá kloubní náhrada nebo šroub pro zpevnění v lidském těle prospěšná, musí mít ty nejlepší vlastnosti. Nesmí vyvolávat žádné nepříznivé reakce organismu, musí být lehká, zároveň velmi pevná a odolná, biokompatibilní a nepodléhající korozi. Těch důležitých vlastností je samozřejmě mnohem více, a proto je nemožné, aby to všechno na 100 % splňoval jen jeden materiál, který by se dal použít pro všechny aplikace. Z toho důvodu se používá celá řada materiálů, které jsou dále upravovány rozdílnými metodami nanášení nebo povrchovými vrstvami, které jsou poté na tyto materiály nanášeny.

### 4.1 Hydroxyapatit (HAp)

Hydroxyapatit je hlavní anorganická složka kostí a zubů a z toho důvodu je studován jako umělá kostní náhrada a patří do skupiny apatických keramik. Lze ho získávat biologicky nebo z minerálů jako fosfátová ruda nebo fosforit. Kompozity (neboli kombinace více druhů materiálů spojených v jeden) připravené z uměle vyrobeného hydroxyapatitu mají velký potenciál napodobit a nahradit kost a jsou široce používány v biomedicínských aplikacích kvůli jejich biokompatibilitě, bioaktivitě a osteokonduktivitě. Vývoj průmyslově škálovatelných nanokompozitů tvořených nanočásticemi HAp má velký potenciál pro nová specifická použití a má velký dopad například na aplikace kostního inženýrství nebo jako systémy pro podávání léků. [46, 47]

Využití tohoto materiálu je zkoumáno také jako povrchová úprava na kovových biomateriálech. Běžné metody výroby HAp vyžadují běžně několik desítek hodin a vyžadují speciální podmínky zpracování, jako je vysoké pH nebo teplota, a navíc je obvykle vyráběn bez iontů, které se běžně v kostech vyskytují ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Aby metoda výroby byla méně nákladná byl navržen přístup k vytvoření konkrétně simulované tělesné tekutině (SBF), pomocí biomimetického přístupu, která má podobné složení solí jako lidská krevní plazma a několikanásobně zvýšenou koncentraci prekurzorů (iontů:  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Hlavním přínosem této studie [48] bylo, že HAp lze syntetizovat biomimeticky jen 3 hodiny a za tuto krátkou dobu se v roztoku vytvořily krystaly s jednotným tvarem tyčinek o rozměrech 27 nm × 7 nm. To je důležité pro další vývoje povrchových úprav biomateriálů pomocí SBF. [46, 48]

Polymery obsahující částice nHAp (nanočástice hydroxyapatitu) lze uvažovat uvnitř skupiny bionanokompozitů, což odpovídá nové třídě nanostrukturovaných hybridních materiálů. Obecně do této skupiny patří vícefázové materiály, které by měly obsahovat alespoň jednu fázi biologického původu a částice s alespoň jedním rozměrem

v nanometrovém měřítku. Vývoj bionanokompozitů otevírá další možnosti vylepšení povrchu nejen implantátů, ale i v oblasti inženýrství tvrdých tkání. [46]

Wang ve své publikaci [49] namísto použití přírodních komponent vytvořil biomimetické matrice s použitím geneticky upravených polypeptidů podobných elastinu (ELP) a následně je použil ke konstrukci mechanicky robustních kompozitů ELP-hydroxyapatit. ELP bylo použito pro jejich schopnost specificky interagovat s ionty, vázat HAp a tyto nanočástice dispergovat. ELP byl zvolen proto, že je to elastický, odolný a biokompatibilní materiál, který lze vyčistit na požadovanou hodnotu za nízkou cenu. ELP-hydroxyapatit bylo začleněno do kalciumfosfátových cementů, což vedlo k materiálům se zlepšenou mechanickou pevností a vlastnostmi proti vymývání. [49]

Několik výzkumů se soustředí na kombinaci HAp s chitosanem nebo s karboxymethylovaným chitosanem. (CMC) Chitosan (CHI) lze získat deacetylací chitinu a tkáně založené na CHI by měly napodobovat chování nahrazované tkáně, protože jsou ideálním systémem s prakticky nerozpustným vnějším povrchem a vnitřním povrchem (tj. v kontaktu s tkání) schopným progresivní degradace a úplné resorpce po dokončení regeneračního procesu. Je to biologicky odbouratelný a biokompatibilní materiál, který má antimikrobiální vlastnosti, díky kterým je vhodný pro použití v medicíně, výživě potravin a farmacii [46]. Zajímavější je ovšem použití CMC, který má vyšší rozpustnost, je schopný adsorbovat vápenaté ionty a podporuje regeneraci kostí. Ve studii [50] byly monohydroxyapatitové částice vložené do matrice chitosanu a karboxymethylchitosanu a pomocí světelné, rastrovací a transmisní elektronové mikroskopie, rentgenové difrakce a dalších metod byly charakterizovány. Výsledkem bylo, že při použití CMC ligandů byla průměrná velikost nanočástic HAp snižena, ve srovnání s chitosanovými ligandy. Oba tyto hybridní systémy byly netoxické pro lidskou modelovou buněčnou linii v případě in vitro testů. Výrazné zlepšení odezvy na životaschopnost buněk prokázal biokompozit CMC-nHAp, za což je odpovědný mnohonásobně větší povrch, který byl způsobený zjemněním nanočástic. Tyto bionanokompozitní membrány mohou být velmi slibnou perspektivou jako náhrada chrupavky a kostní tkáně. [50]

Využití nanočástic HAp pro vývoj nových biodegradabilních a biokompatibilních systémů je bohatou a aktivní oblastí výzkumu. Schopnost HAp adsorpce a enkapsulace iontů, molekul a biopolymerů je nanejvýš zajímavá, protože HAp je vysoce biokompatibilní substrát. Na druhou stranu může být HAp sám o sobě součástí biodegradabilních a biokompatibilních systémů, které působí jako sekundární činidlo, které rozhodujícím způsobem přispívá k poskytnutí některých vlastností. Kromě toho může působit jako „trojský kůň“ při dodávání léků nebo genů do buněk, díky jeho schopnosti maskovat biomolekuly. Biokompatibilní nanosubstráty, jako je HAp, v kombinaci s biomarkery jsou dobrými kandidáty pro zkoumání hlavní příčiny a rozvoje nemocí [46].



## 4.2 Titaničitan Barnatý (Barium titanát)

Zajímavých a velmi těžko napodobitelných vlastností našeho lidského těla bychom mohli vyjmenovat mnoho, ale v souvislosti s biomateriály jsme se ještě nepozastavili nad piezoelektrickými vlastnostmi kostní tkáně [51]. Dá se říct, že kost je komplexní biomateriál, který z mechanického hlediska vykazuje různé mechanické vlastnosti podle své struktury, směru zátěže atd. Je tvořena kostní tkání, která je složená z buněk a mezibuněčnou hmotou s minerály. Biomechanické vlastnosti však především závisí na kolagenu a minerálech. Kolagenní vlákna odolávají tahu a minerální látky dodávají kosti tvrdost a křehkost. Kostní tkáň je neustále remodelována a je to i díky tzv. piezoelektrickému jevu, který vykazují krystalky hydroxyapatitu. [52] Piezoelektrický jev je vlastnost materiálu vyvolat na mechanickou stimulaci elektrickou odezvu, což je nejdůležitější vlastností pro hojení zlomeniny kosti, neboť díky tomuto impulzu začnou buňky růst. [51, 53]

Tohoto jevu a biomateriálu s těmito vlastnostmi lze dosáhnout právě pomocí titaničitanu barnatého (BT). Je to oxid s perovskitovou krystalickou strukturou, který je již díky svým vlastnostem využívám aplikacemi v piezoelektrickém získávání energie a senzorech. Již při pokusech kontaktu s živou tkání neprokázaly částice BT žádnou zánětlivou reakci, ale naopak vysoký stupeň biokompatibility a pozitivní ovlivnění buněčného růstu díky produkci elektrické stimulace.[54]

Mao [54] se ve své studii zabýval technologií plazmové elektrolytické oxidace (PEO) a odolností takto nanesených vrstev proti opotřebení a korozi. Z důvodu dlouhé doby hojení umělého implantátu po aplikaci do lidského těla byl aplikována tenká vrstva BT na umělé kovové implantáty právě k tomu, aby pomocí piezoelektrického jevu byly stimulovány buňky v okolí implantátu a vedlo to k rychlejší regeneraci celé tkáně. Takto aplikovaná vrstva BT ve výsledku vykazovala vysokou odolnost proti korozi a opotřebení, což má za následek nízký koeficient tření, nicméně i substrát potažený vrstvou BT známky opotřebení vykazoval. Ne ovšem tak vysoké, jako bez povrchové vrstvy BT. Výsledky ukázaly také zrychlení tvorby apatitové vrstvy důležité pro vazbu živé kosti na implantát a přítomnost feroelektrických vlastností na vrstvě BT. U těchto vlastností se však také ukázalo, že svodový proud by mohl být důležitým faktorem, který ovlivňuje piezoelektrické vlastnosti vrstvy BT a proto je důležitý ještě další výzkum. Nicméně každé zjištění tohoto výzkumu potvrdilo, že přítomnost BT jako povlaku na povrchu biomateriálu je vhodné pro regeneraci tkáně po aplikaci implantátu. [54]

Sikder [53] se zaměřil na vývoj piezo-biokompozitů nosných ortopedických implantátů právě ve snaze co nejvíce napodobit vlastnosti lidské kosti. Jako metodu použil „konvenční slinování“ pro konsolidaci hydroxyapatitu, který je primární složkou savčí kosti a titaničitan barnatý (BT) právě kvůli jeho piezoelektrickým vlastnostem. Piezoelektrická povaha a biokompatibilita byla sledována in vivo a in vitro v souvislosti

se sledováním zlepšení buněčných aktivit, prorůstáním tkání a s růstem kosti, a tedy potvrdila proveditelnost piezo-biokompozitů poměrně dostupnou metodou konvenčního slinování i když ne osově symetrických tvarů implantátů. [53]

Zajímavou metodou využití BT je výroba porézní BT keramiky, kterou popisuje ve svém článku Schult [55]. Popisuje 3D tisk keramiky z titaničitanu barnatého, který byl upraven třemi různými způsoby. První způsob byl prášek, prášek s tekutými přísadami a třetí byl kalcinovaný prášek s tekutými přísadami. Ke všem vzorkům byl přidán polymer a následně byl proveden 3D tisk metodou slinování. Výsledný porézní materiál se vykazuje pórovitostí, která je vhodná pro buněčný růst a tato technika může být využita jako řešení pro tvorbu kostní tkáně, kde piezoelektrické vlastnosti podpoří tvorbu kostní tkáně a díky biokompatibilitě materiálu může být materiál použit jako náhrada kostních tkání. Výroba metodou slinování má však za následek smrštění materiálu po slinování, lze to ovlivnit použitím tepelně upraveným či neupraveným práškem, kdy v případě použití tepelně upraveného je proces smrštění malý. Náklady jsou nicméně velmi vysoké, a proto je předmětem dalšího vývoje a zkoumání nalézt více dostupnou metodu výroby pórovitého materiálu stejné nebo ještě lepší kvality. [55]

### 4.3 Diamantu podobný uhlík (DLC)

DLC je amorfni uhlík, jehož vlastnosti se blíží vlastnostem diamantu. Je to kombinace charakteristických dvoudimenzionálních vazeb pro grafit ( $sp^2$ ) a třídimeziionálních vazeb pro diamant ( $sp^3$ ), kdy velmi záleží právě na poměru výskytu těchto vazeb. Pro DLC vrstvy je charakteristické, že třídimeziionální vazby  $sp^3$  jsou dominantní vazby, ale v některých případech tomu takto být nemusí a mohou naopak převládat vazby  $sp^2$ . DLC vrstvy jsou uhlíkové vrstvy, které mají své vlastnosti vymezené vlastnostmi grafitu a diamantu, a proto mohou být také nazývány tvrdými vrstvami právě v případě, kdy dominantními vazbami jsou třídimeziionální vazby, díky nimž je výsledná vrstva tvrdší. Vlastnosti povrchových vrstev DLC jsou odlišné i v závislosti na druhu depozičního procesu. Často používaná metoda pro přípravu DLC je fyzikální depoziice z plynné fáze (PVD), kam patří metody pulsní laserové depoziice (PLD) a magnetronového naprašování (MS), a chemická depoziice z plynné fáze (CVD). Některé používané technologie, mohou vyžadovat přítomnost vodíku jako katalyzátoru při přípravě a ten je poté částečně zabudován ve výsledné vrstvě. Ty jsou označovány jako vazby a-C:H, a tedy vazby hydrogenující amorfni uhlík. [1, 56]

Využití této pevné a odolné vrstvy lze použít nejen pro zlepšení povrchu implantátů, ale má široké využití například ve strojírenství, optice, jako anti-erozivní uhlíková vrstva

na materiálech, pro odvod tepla z výkonových elektrických součástek nebo pro výrobu diamantových čipů pro extrémní rychlost přenosu informace atd. V těchto vědních oborech jsou především díky svým jedinečným vlastnostem jako je extrémní tvrdost, chemická inertnost, optická transparentnost, vysoká dielektrická konstanta a elektrický odpor. [1, 57]

Výroba implantátů z materiálu polymethylmethakrylát (PMMA) začala být díky DLC vrstvě vhodnější, protože implantát má delší životnost, větší tvrdost a menší opotřebitelnost. Tato metoda byla publikována již v roce 1965 a dochází při ní k ablaci materiálu a vytvoření plazmového obláčku, který je tvořený z materiálu terče, který je ozařován impulsním laserem. [57] Materiál lze zachytit na podložku, kde vzniká tenká vrstva v řádech nanometrů až desítek mikrometrů. [57, 58, 59]

Mezi další možnosti nanosení vrstev patří metoda PACVD neboli plazmou iniciovaná chemická depozice z plynné fáze, která využívá radiofrekvenčního výboje a používá se k přípravě vrstev obohacených o vodík. Vhodná aplikace této metody je na kalibrační nástroje, protože vzhledem k vysokým požadavkům na přesnost a oválnost lze díky této metodě dosáhnout povlaku s tloušťkou 2-2,4  $\mu\text{m}$  a klesnout koeficientem tření pod 0,1. [60] Další metodou je například katodové naprašování pomocí elektrického stejnosměrného výboje (DCVAE) a termín „diamond like carbon“ byl poprvé použit s vylepšenou metodou DCVAE, která používala filtr „nízkoenergetických velkých částic“, která je označována jako FCVAE a připravovala vrstvy obsahující vodík. [59]

## 4.4 Dopované DLC

Modifikace amorfního uhlíku jsme si již popsali v kapitole výše, ale to vše bylo o DLC bez dalších přísad jiných prvků. Díky velkému množství kombinací vlastností DLC s jinými prvky, lze upravit výsledné vlastnosti vrstev tak, aby byly například více mechanicky odolné, biokompatibilní, netoxické nebo antibakteriální pro lidský organismus. Charakteristiky DLC filmů mohou být změněny začleněním různých prvků jako H, N, F, Si a některých kovů (např. Ti, V, Ag, Cr) do filmů DLC. [61] V posledních letech je výzkum stále více směřován k začleňování kovů do pevných DLC filmů pro dosažení synergické kombinace vlastností.

Například Ionita [62] ve svém článku popisuje zvýšení antikoročních a antimikrobiálních vlastností kompozitu pomocí povlaku, ve kterém jsou obsaženy nanočástice stříbra. Je účinné proti široké škále hub, virů a gramnegativních nebo grampozitivních bakterií a má protizánětlivé vlastnosti. Lékařský implantát potažený filmem obsahujícím stříbro může tedy velmi dobře zabránit infekci. [62] Mezi nejzávažnější příčinu selhání implantátu je výskyt infekcí, které vyžadují

dodatečnou antimikrobiální léčbu, nebo v horším případě nový chirurgický zákrok, protože voperovaný implantát nebyl organismem přijat. Alternativní „prevence“ proti takovému řešení může být použití stříbra právě do vrstvy na povrch implantabilního materiálu. [63]

Pro zlepšení biokompatibility zdravotnických prostředků, které přijdou do styku s krví ať už v podobě voperovaného implantátu nebo při operaci popisuje Chan v publikaci [64] použití hydrogenovaného DLC. Díky biokompatibilitě, hemokompatibilitě a chemické inertnosti jsou tyto vrstvy používány na povrchu srdečních chlopní nebo koronárních stentů. Nejčastějším typem výroby těchto povrchových filmů je kombinace radiofrekvenčního, plazmového a magnetronového naprašování, při kterých jsou do amorfni uhlíkové matrice distribuovány nanočástice kovu nebo karbidu. Příměsí Cu, tažného kovu, dosáhneme slabých meziatomových vazeb měď-uhlík, ale zvýšení odolnosti proti opotřebení, a proto se používá tato povrchová vrstva pro kardiovaskulární aplikace. [64]

Koroze materiálů vzniká kvůli nedokonalostem povrchu materiálu nebo na místech s vysokým napětím, a proto je potřeba obzvláště u biokompatibilních materiálů zajistit co největší ochranu před korozi. Khun [61] popisuje zavedení Si do DLC filmů, což vede k výraznému zlepšení korozní odolnosti vytvořením hustšího povlaku, a tím ztížení pronikání molekul vody do materiálu. Hustota pórovitosti je jedním z nejdůležitějších parametrů při posuzování účinnosti antikorozi ochrany DLC filmů. [61]

#### **4.4.1 Stříbrem dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy**

Povrchy implantátů jsou náchylné k tvorbě bakteriálních kolonií, které mohou způsobit nejen infekci, ale i odhojení celého vsazeného implantátu. Vznik infekce nebo dokonce nutnost reoperace je velmi náročná nejen pro pacienta, ale i pro zdravotní péči. Už jsme zmínili, že vhodný materiál pro biomedicínské aplikace je DLC, ale kvůli přizpůsobení se bakteriím na nynější používaná antibiotika je potřeba i tento materiál neustále vylepšovat. Stříbro je již dlouho používané k hojení ran a popálenin, a proto se v mnoha studiích začal používat jako povrchová vrstva biomateriálu a některé studie potvrdily, že jeho přítomnost brání bakteriím přichytit se na materiál anebo tyto bakterie přímo zabije díky tomu, že se ionty stříbra dokážou navázat na proteiny a enzymy bakterie a způsobí tím nevratné a smrtelné změny, které vedou k buněčnému rozpadu a smrti bakterie. [65, 66]

McArdle ve své publikaci [67] například potvrdil, že infekci močových cest, která je spojená s katetrem a představuje velkou hrozbu pro starší populaci lze výrazně omezit díky použití katetru potaženého stříbrem. Výsledky odhalily, že pozitivní není jen snížení výskytu infekce, ale i z celkového počtu organismů v kulturách moči nebyl identifikován

žádný rezistentní organismus na tento katetr potažený stříbrem a tím především zvyšují bezpečnost pacienta. [67]

Stříbro má výborné antimikrobiální vlastnosti jako dopant DLC vrstev, ale Patnaik [68] použil stříbrem dopovanou vrstvu DLC s chromovou mezivrstvou, které společně zajistily zlepšení tvrdosti, modulu pružnosti substrátu i adheze. Také zde docházelo k tvorbě Ag shluků na horní vrstvě, které fungovaly jako mazadlo a snižovaly koeficient tření. [68]

#### 4.4.2 Titanem dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy

Důvodem, proč se začalo uvažovat o možnosti dopace materiálu DLC je jeho špatná adheze ke kovovým substrátům a nízká elektrická vodivost. Titan je lehký, elekticky i tepelně vodivý a mechanicky pevný materiál, který byl pro tyto výhodné vlastnosti zvolen nejen ve výzkumu Yeong [69]. Substrát byl v tomto výzkumu zvolen z titanu a pro nanášení dopované vrstvy Ti-DLC byla použita hybridní technika PVD/PECVD, díky které je možné za nízké teploty nanášet rovnoměrnou depozici. Zde bylo zjištěno, že materiál dopovaný Ti vykazoval lepší adhezi k substrátu. Zatímco k odlupování materiálu u čistého DLC na Ti substrátu byla přibližně 1 N, u dopované vrstvy 2,8 at.% titanu docházelo k odlupování při síle 8 N a při dopaci 5,8 at.% titanem docházelo k odlupování vrstvy dokonce až při síle 10 N. [69]

V článku Jinfeng [70] byl titan nanášen v různých koncentracích pomocí magnetronového naprašování Ti dvojitého terče. Když se nanasla velmi malá vrstva Ti (0,41 at.%), nanesený film měl stále vysokou tvrdost a nízké napětí. S vyšší koncentrací Ti se tvrdost snižovala a rostlo vnitřní napětí. V tomto výzkumu se tedy potvrdilo, že dopace o velmi malé koncentraci Ti snižuje vnitřní pnutí, stále zachovává svoji tvrdost a má vynikající odolnost proti opotřebení. Naopak pokud je dopace titanem vysoká, zhoršuje se i odolnost proti opotřebení. [70]

To popisuje Yefei ve svém článku [71], kde popisoval mechanické a tribologické chování povlaku Ti-DLC. Jeho výsledky ukázaly, že pokud je dopace Ti do 1,82 hm.%, vykazuje vrstva lepší výkon než čisté DLC, zatímco při následném zvyšování obsahu Ti dochází ke snižování hodnoty adheze. Důležité tedy je dopovat materiál pomalu a jen v malém množství. [71]

V článku popisuje Jelínek [72] zvýšení hodnoty adheze na hodnotu 11 N, při 25 at.% Ti v DLC. Hodnota adheze čistého DLC může být kolem 4 N, a tedy pomocí dopace titanem došlo k pozitivnímu zvýšení adheze vrstvy. [72]

### 4.4.3 Chromem dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy

Další možností, jak zlepšit vlastnosti vrstev DLC je dopace chromem. Chrom je tvrdý kov, který je důležitý svými využitelnými vlastnostmi jako je odolnost proti korozi a vysoká tvrdost. Přidáním tohoto prvku do povlaku DLC vrstvy můžeme zlepšit adhezi povrchové vrstvy k substrátu. Stejně jako dopací titanem, i chromem je sníženo vnitřní pnutí vrstvy a tím i sníženo riziko praskání výsledných vrstev. Samozřejmě výsledná adheze vrstvy a její pevnost souvisí i s tloušťkou vrstev, kdy silnější vrstvy mohou mít rychlejší tendenci praskat a následně se odlupovat. [73]

Využití chromu jako dopovaného materiálu do povrchových vrstev implantátu může být ovšem rizikové, jak zjistil Costa [74] ve svém výzkumu. Potvrdil, že přítomnost šestimocného chromu může s větší pravděpodobností a rychlostí vyvolat nejen rakovinu dýchacích cest, jak bylo prokázáno již dříve, ale i rakovinu kostí, prostaty, lymfomů, Hodgkinsových nádorů, leukémie, žaludku, genitálií, ledvin a močového měchýře. Tento výzkum potvrzuje skutečnost, že šestimocný chrom dokáže pronikat téměř do všech tkání v těle a v případě výskytu takového chromu na povrchu implantátu by výsledkem bylo spíše ohrožení života pacienta. [74] mohl být chrom použitý jako dopant, ale zároveň nebyl toxický pro použití v lidském organismu, používá se jeho trojmocná forma [75]

Ne vždy musí vrstva šestimocný chrom obsahovat, jak potvrdil výzkum Jelínek [73], kde nebyla přítomnost šestimocného chromu potvrzena. Respektive byl rozpoznán na povrchu vzorku s velmi nízkou intenzitou, ale při dalším měření, které bylo provedeno po prodlouženém rentgenovém ozařování vzorku nebyl nalezen v žádné, ani minimální koncentraci. Taková vrstva by se mohla následně využít při potahování implantátů pro lidský organismus i s jeho aplikací. [73]

## 5 Metody výroby povrchových vrstev

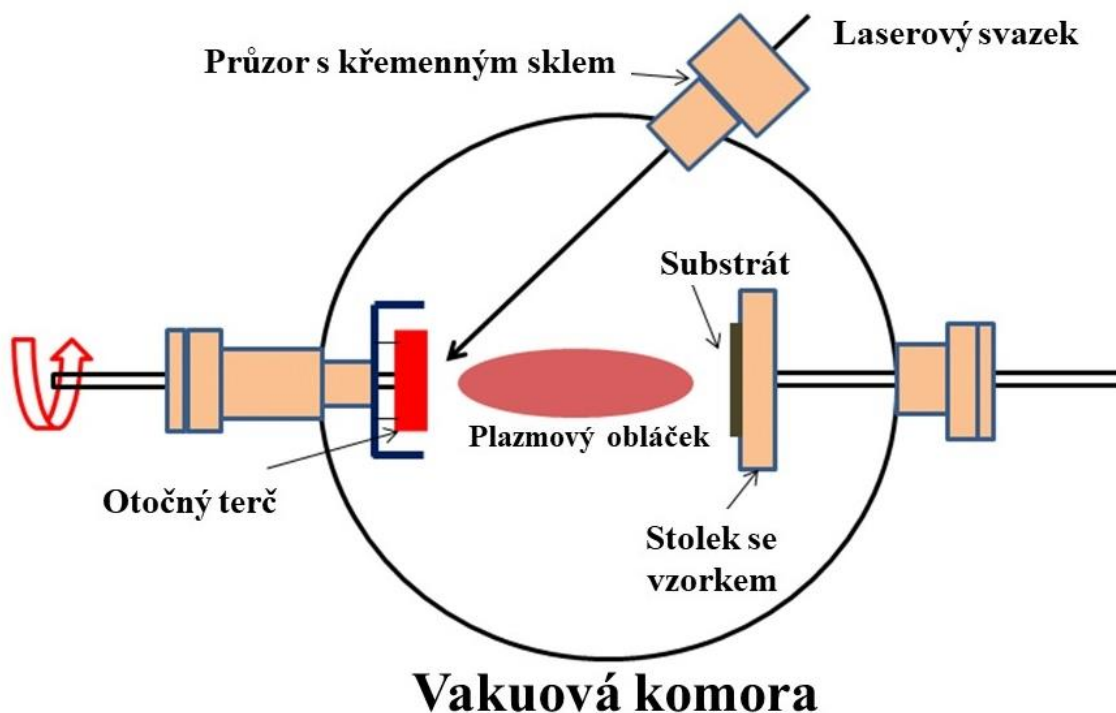
Principů a metod, jakými se dají vytvářet tenké vrstvy je mnoho a stále se tyto metody vylepšují a upravují v závislosti na výsledných požadovaných vlastnostech výsledné tenké vrstvy. Hlavní rozdělení těchto metod je podle způsobu depozice na fyzikální a chemické. [76]

Metody depozice tenkých vrstev dělíme na:

- Fyzikální metody
  - Tepelné metody
    - Vakuové napařování
    - Epitaxe z molekulárních svazků (MBE)
    - Iontové nanášení
    - Aktivované reaktivní napařování (ARE)
    - Depozice svazkem ionizovaných klastrů (ICBD)
  - Naprašování
  - Laserová ablace
- Chemické metody
  - Plazmová chemická depozice z plynné fáze
  - Laserová chemická depozice z plynné fáze
  - Termální chemická depozice z plynné fáze
  - Chemická depozice z roztoku

### 5.1 Pulsní laserová depozice (PLD)

Principem PLD metody přípravy tenkých vrstev je použití vysoko energetických laserů, jejichž pulzy dopadají na povrch ozářeného materiálu (terče) a dojde k tvorbě plazmatického oblaku, který kondenzuje na podložce (substrátu). Jednodušeji bychom mohli říct, že energie laseru, která ozáří terč, předá svoji energii do materiálu terče. Částice mají nyní tak vysokou energii, že vytvoří ablační plazmatický oblak, jehož součástí je ablovaný materiál – ionty a elektrony, které vznikly disociací materiálu v místě ozáření terče. Plazmatický oblak díky ochlazení kondenzuje na substrát a tvoří velmi tenkou vrstvu (od monovrstev po desítky mikrometrů). [77]



Obrázek 1: Princip pulsní laserové depozice [78]

Díky několika výzkumným skupinám, které na počátku 80. let 20. století studovali výrobu tenkovrstvých struktur, byl nanesen na substrát velmi tenký, supravodivý a kvalitní materiál, který v této kvalitě do té doby nikdo jiný na substrát nenesl. [79] V roce 1987 byl o této metodě publikován článek, jehož autor (Dijkkamp a kol.) spustil řetězovou reakci enormního zájmu o pulsní laserovou depozici. [79, 80]

Od té doby se metoda nanášení tenkých vrstev stále více rozvíjí k výrobě velmi kvalitních vrstev, jakými mohou být: nitridové filmy, kovové multivrstvy, keramické oxidy a spousta dalších. [79]

Důležitým aspektem pro PLD je tzv. práh ablace. Je to stav, kdy je hustota energie laserového záření tak velká, že nastane změna rychlosti růstu vrstvy. Pokud nedosáhneme prahu ablace pro konkrétní chemické složení, depozice bude stále probíhat, ale pomaleji, než by probíhala po překročení prahu ablace. Navýšení hustoty energie, které bude značně hodnotu ablace převyšovat také není vhodné, protože i když depozice bude rychlejší, je zde větší riziko rozštěpení přenášených molekul. [77]

Výhodou této metody je, že můžeme relativně snadno a v určitém rozmezí měnit parametry, kterými pak samozřejmě ovlivníme i výslednou vrstvu. Je to například vlnová délka, doba trvání a opakovací frekvence pulsů nebo hustota energie laserového záření díky tomu, že laser můžeme snadno vyměnit a upravit, protože je umístěn mimo komoru.



[77] Tímto způsobem lze vyrobit spoustu povlaků DLC, které mohou být i dopované jinými prvky, které vylepší výsledné vlastnosti vrstvy. Významným případem je zlepšení adheze k substrátu, protože čisté DLC má špatnou adhezi k substrátu způsobenou vysokým zbytkovým napětím a slabou meziatomovou vazbou. Omezením metody PLD je pokrytí velkých ploch. [77, 81]

## 5.2 Magnetronové naprašování (MS)

Principem naprašování je rozprašování atomů a molekul pomocí bombardování vysokoenergetickými částicemi. [82] Je to další cesta, jak nanést tenkou vrstvu na substrát [83], která se komerčně začala používat již ve 40. letech 20. století, tehdy ještě jako diodové naprašování. Přibližně o 30 let později došlo k vylepšení a dnes známému magnetronovému naprašování. [82] Důvodem neustálého vývoje byla velká poptávka po vysoce funkčních fóliích, vrstvách a povlacích, které se mohou vyznačovat vlastnostmi jako je odolnost proti opotřebení, proti korozi nebo nízký koeficient tření. [82, 84]

Touto technikou lze vyrobit vysoce čisté filmy, které jsou vysoce přílnavé, lze pokrýt i velkoplošné substráty jakéhokoli kovu, sloučeniny nebo slitiny a nanášet kovy, slitiny, kompozitní textilie a další materiály o tloušťce až milimetr. [82] Nevýhodou procesu je jeho finanční a technická nákladnost. [83]

Princip této metody, je založený na rozprašování pevného terče – katody, která je v magnetickém poli, ve kterém se zachycují elektrony, které jsou v této oblasti lokalizované do nekonečné „dráhy“. Čím více je zde elektronů, tím častěji dochází k ionizujícím srážkám s atomem plynu, který je kolem terče, a zvyšuje se účinnost ionizace a hustota plazmatu. Kladné ionty jsou přitahovány k terči a částice rozprášené z terče procházejí plazmatem k substrátu a vytvářejí na něm vrstvu. [85, 86]

## 5.3 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Hlavní rozdíl, který je mezi PVD a CVD je, je způsob, jakým se vrstva na substrát připravuje. Zatímco u PVD docházelo k odtržení pevných částic z pevného terče, které byly odtrženy a poté vytvořily vrstvu na substrátu, v případě chemické metody depozice vrstev (CVD) je nová vrstva na substrátu tvořena z plynu. [86] Vrstva vzniká z reakce substrátu s těkavými prekurzory (plyny), kterým je vystaven při vysoké teplotě. [87]

Nevýhodou této metody přípravy tenkých vrstev je nutnost vysoké teploty plynů i substrátu při deponování, protože může být potřebná teplota vyšší, než je teplota, při které začíná degradovat substrát, na které tenkou vrstvu chceme nanést. Dále dlouhý

pracovní cyklus, který je v rozmezí 8-10 hodin a použití ekologicky problematických vysoce toxických chloridů kovů. Na druhou stranu jsou vrstvy vyrobené touto metodou vysoce odolné vůči opotřebení i vystavení vysokým teplotám, dají se povlakovat hůře přístupné dutiny a drážky a je možné vyrábět i poměrně složité vrstvy. [86, 87, 88]

## 6 Použité charakterizační metody

V praktické části svojí diplomové práce jsem se zabývala měřením adheze dopovaných DLC vrstev (Ag-DLC, Ti-DLC, Cr-DLC) nanesených pomocí metody duální pulsní laserové depozice na substrát Ti6Al4V. Tento typ pulsní laserové depozice je založen na principu pulsní laserové depozice, která je popsána v kapitole 5.1 s rozdílem, že jsou zde dva terče a dva lasery. Na každý terč je fokusován jeden laserový pulz, který terčový materiál abluje ve formě plazmového obláčku. V našem případě výroby vrstev byly použité dva excimerové lasery (Lumonics PM 842- LightMachinery a Compex 205F - Coherent, Inc.) s vlnovou délkou 248 nm (krypton-fluorová náplň). Jeden laser abloval materiál pro DLC vrstvu z grafitického terče, který obsahoval 99,99 % uhlíku a druhý laser abloval materiál, který byl určený jako dopant pro vrstvu DLC a zvolené prvky byly Ti, Ag a Cr. Každý terč jednoho prvku obsahoval 99,99 % daného prvku.

Všechny vrstvy byly připraveny na Fyzikálním ústavu akademie věd v Praze a podrobné informace do diplomové práce byly poskytnuty vedoucím práce. Na každý typ vrstvy byl za stejných laboratorních podmínek vytvořen tzv. scratch test. Je to vryp s definovanými parametry, pomocí kterého je měřená míra přilnavosti tenkých vrstev k substrátu – adheze. Podrobné informace o Scratch testu jsou v kapitole 6.2.

Hodnoty adheze byly počítány ve třech kritických místech, které definuje norma ČSN EN ISO 20502, která je popsána v kapitole 6.2, a tedy:  $L_{c1}$  – praskání vrstvy,  $L_{c2}$  – první delaminace a odlupování,  $L_{c3}$  – odlupování filmu a jeho prodření.

V první části jsem používala mikroskop Keyence VHX 7000 pomocí kterého jsem podrobně zdokumentovala vrypy na všech typech vrstev. Nejdříve jsem vyfotila celý vryp od počáteční ke koncové části se zvětšením 500× při plném osvětlení, a následně jsem vryp podrobně prohlédla a našla tři kritická místa. Tato místa jsem vyfotila každé jako samostatnou fotografii s větším zvětšením (700×) a v poslední části fotografování jsem pomocí měřítek na digitálním mikroskopu naměřila jednotlivé vzdálenosti kritických míst od začátku vrypu.

Nástrojem pro vypočítání adheze v jednotlivých kritických místech, která byla nalezena nejdříve pomocí mikroskopu, byla v programu Matlab. Pro tento účel jsem sestavila for-cykly, který vypočítá nejen velikost adheze jednotlivých kritických míst, ale i vzdálenost, v jaké od počátku vrypu ke kritickému místu došlo. Vrypy vyfocené na mikroskopu Keyence jsem nahrála a otevřela v knihovně ImageLabeler, která je knihovou programem Matlab pro práci s obrazovými daty. V této knihovně je možné vytvořit si několik značek tzv. labelů, které jsou od sebe barevně odlišené, a kterými jsem označila kritická místa na vrypu. Každá značka má defaultně nastavenou jinou barvu, aby

od sebe byla na první pohled snadno rozlišitelná, popřípadě lze jednotlivé barvy měnit libovolně.

Metoda je semiautomatická a proto stále potřebuje prvotní činnost uživatele v knihovně tohoto programu. Na každém vrypu je nutné najít všechna tři kritická místa a označit jejich vzdálenost k začátku vrypu vytvořením labelů. Fotografie jednotlivých vrypů lze libovolně v knihovně přibližovat a oddalovat pro vhodnější nalezení kritických míst, která jsou potřebná označit a takto je nutné označit všemi typy labelů všechny dostupné vrypy.

## 6.1 Digitální mikroskop Keyence VHX 7000

Fotografie vrypů do zkoumaných vrstev dopovaného DLC byly pořízeny a pozorovány pomocí digitálního mikroskopu Keyence VHX 7000 v laboratoři Českého vysokého učení technického (ČVUT) na Fakultě biomedicínského inženýrství na Kladně. Díky funkci Focus View, kterou je tento digitální mikroskop vybavený, umožňuje snadno proostřit všechny roviny pozorovaného objektu, v případě, že je objekt trojrozměrný. Pro tuto práci bylo velmi důležité, že mikroskop dokáže zaostřit i nerovný povrch díky tomu, že tento ostrý obraz dokáže složit z několika snímků, které pořídí v několika různých polohách zaostření a v několika jednotlivých rovinách, které samostatně zaostří. [89]

Lze pozorovat hloubku vrypu, drsnost povrchu, velikosti zrn, výškové změny vrypu a mnoho dalšího. Všechny fotografie uvedené v práci jsou pořízené pomocí funkce 3D spojitého fotografování, kdy mikroskop fotil vryp po menších úsecích a zároveň každý úsek v několika rovinách do kterých se automaticky posouval samostatným pohybem stolku a tyto fotografie následně spojil do jedné výsledné fotografie. [90] Díky tomu bylo možné pozorovat celý vryp na jedné výsledné fotografii proostřený v každém bodě.

Každá fotografie vrypu v celé jeho délce je fotografována se zvětšením 500×, při plném osvětlení. Následné detaily jednotlivých kritických míst byly pozorované a fotografované se zvětšením 700x, také při plném osvětlení vzorku.

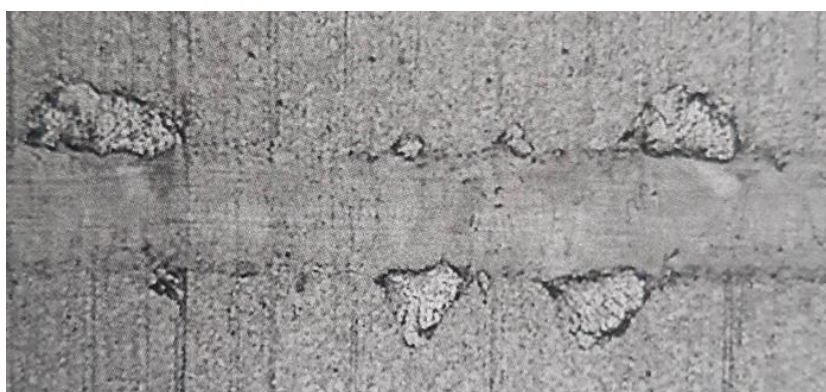
## 6.2 Scratch test

Metoda, která byla použita pro zkoumání a posuzování vlastností povrchových vrstev je nazývána jako test vrypové zkoušky (scratch test). Podstatou metody je tvorba vrypů = scratchů, které jsou pomocí mikroskopických metod analyzovány a vyhodnoceny. Jednoduše je možné poměrně rychle povlak charakterizovat, i když výsledky získané z tohoto testu jsou u každého individuálního povlaku ovlivněny mnoha faktory jako například celkovou tloušťkou povlaku, mechanickými vlastnostmi povlaku a konkrétními podmínkami, za jakých byl scratch test proveden. [91]

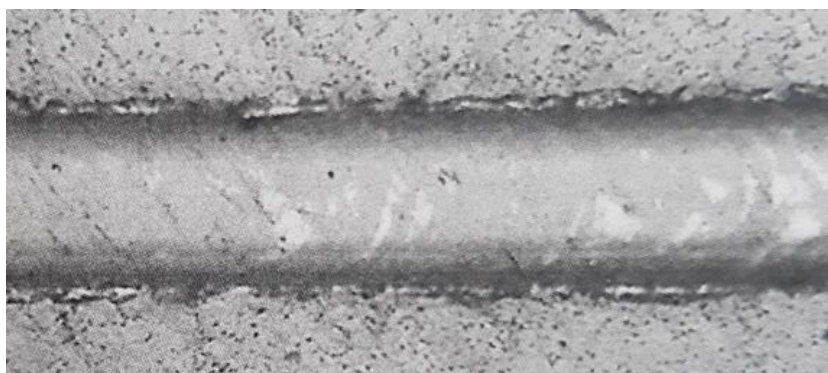
Výsledkem je zjištěná hodnota kritického zatížení, při které dojde k odlupování zkoumaného povlaku od substrátu. Je to zatížení, při kterém se předpokládá, že povlak generuje různé typy poruch přilnavosti na substrát. Obecně jsou známy různé způsoby selhání, ale v praktické části budeme pomocí normy ČSN EN ISO 20502 popisovat tři druhy kritických míst jakými jsou  $L_{c1}$  – praskání vrstvy,  $L_{c2}$  – první delaminace,  $L_{c3}$  – odlupování filmu. V závislosti na umístění a hloubce vzniklých trhlin lze způsoby porušení zařadit také do tří kategorií.  $L_{c1}$  lze označit jako kohezní porušení v povlaku, protože díky relativně nízkému napětí trhlina vzniká pouze v nanesené vrstvě. U  $L_{c2}$  již dochází k šíření trhliny do substrátu jako reakce na zvyšující se adhezní sílu. Vizually toto porušení vrstvy připomíná tvar „rybích šupin“. V případě  $L_{c3}$  dochází k oddělení nanesené vrstvy od substrátu, a tedy k selhání adheziva. [92]



**Obrázek 2: Kritické místo  $L_{c1}$  [93]**



**Obrázek 3: Kritické místo  $L_{c2}$  [93]**

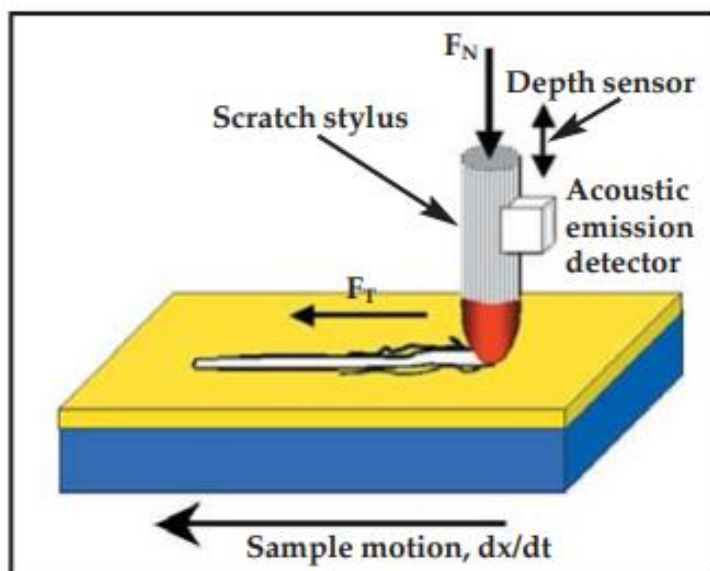


**Obrázek 4: Kritické místo  $L_{c3}$  [93]**

Princip tvorby scratch testů spočívá v pohybu podložního stolku pod diamantovým hrotem, na kterém je pevně připevněn substrát s naneseným povlakem. Ten se pohybuje po předem dané trajektorii, s kontinuálně se zvyšující silou proti hrotu. [94] V této diplomové práci byly scratch testy pozorovány a hodnoceny pomocí digitálního mikroskopu Keyence VHX 7000. [95]

Pro tvorbu Scratch testů, pomocí kterých byla adheze měřena, byl použit makro scratch tester – Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Švýcarsko) vybavený hrotem Rockwell-C o velikosti 200  $\mu\text{m}$ . Při testu poškrábání byl stylus tažen po povrchu vrstvy konstantní rychlostí, ale s progresivně rostoucím zatížením.

Počáteční normální zatížení u všech měřených scratch testů bylo:  $F_{N,0} = 1 \text{ N}$  (kde N značí normálovou sílu a 0 značí počátek normálové síly); konečné zatížení  $F_N = 30 \text{ N}$ ; Rychlost zatížení (normální zatížení)  $F_{v_F} = 10 \text{ N/min}$ . Rychlost posuvu  $v = 2,76 \text{ mm/min}$ . Tyto podmínky vedou k celkové délce vrypu  $L = 8 \text{ mm}$ . Pouze v případě vrypu Ti-DLC7 byla rychlost posuvu  $v = 3,45 \text{ mm/min}$  a jeho celková délka  $L = 10 \text{ mm}$ . V závislosti na materiálu substrátu, materiálu vrstvy, tloušťce vrstvy, znečištění povrchu vrstvy, procentuálnímu zastoupení jiného prvku ve vrstvě a mnoha dalších parametrech dosáhne po určité době napětí ve vrstvě určité hodnoty a dojde k praskání vrstvy, poté k jednotlivým odlupujícím se shlukům a při vysokém napětí může dojít až k prodření vrstvy, a tedy ke kritickým místům definovaným výše.



**Obrázek 5: Znárodnění tvorby Scratch testu hrotem [95]**

Na obrázku 5 můžeme vidět, že současně s tvorbou vrypu může být měřena akustická emise, a tedy zvukový signál, který tvorbu vrypu způsobuje. U několika vrstev v následujících kapitolách je signál z akustické emise zobrazen.

### 6.2.1 Norma ČSN EN ISO 20502

Norma, podle které se bude sledovat kvalita a pevnost nanesené vrstvy na substrátu je norma ČSN EN ISO 20502. Zkušební metoda, kterou norma popisuje, postup škrábání povlaků diamantovým hrotem, se běžně používá pro povrchové vrstvy o tloušťce do 30  $\mu\text{m}$ . Hrot aplikuje buď konstantní nebo progresivní normálovou sílu, která je k povrchu kolmá. Tím je podpořena přilnavost (adheze) nebo soudržnost (koheze) mezi zkoušeným povlakem a substrátem. Při tvorbě vrypu progresivní normálovou silou v rozmezí

1–100 N je podporováno porušení systému substrát – povrchová vrstva kombinací vlačovacích a třecích napětí a zbytkového vnitřního napětí přítomného v povlaku, protože odezva materiálu na sílu poškrábání je reakcí na podmínky, kterým jsme materiál vystavili. Progrese selhání dojde až do bodu, který označujeme jako kritická normálová síla, což je protržení povlaku až na samotný substrát. [93]

Potřebným vybavením je samozřejmě „Scratch tester“ neboli přístroj, který drží substrát s nanesenou vrstvou. Nad uchyceným substrátem je diamantový hrot, který vytvoří vryp o předem známé délce s danou silou. V naší metodě testování byla normálová síla progresivně rostoucí. Je tedy vytvořen vryp, který má podle diamantového hrotu, který je v souladu s ISO 6508-2, danou velikost a kvůli progresivně rostoucí

normálové síle se vryp stále prohlubuje a tvoří se poškození, které je výsledkem kombinace vlačovací a třecí síly a vnitřního pnutí. [93]

Pro co nejpřesnější výsledky, by měl mít připravený vzorek co nejvíce homogenní strukturu povlaku i substrátu včetně mikrostruktury, hustoty a tloušťky po celé délce vrypu. Hodnota drsnosti povrchu je specifikovaná podle ISO 4288 a nesmí překročit hodnotu 0,5  $\mu\text{m}$ , protože kritická normálová síla je redukována se zvyšující se drsností povrchu. Dalším důležitým kritériem pro co nejpřesnější výsledky je čistota připravovaného vzorku. Jakákoli kontaminace povrchu od mastnot či vlhkosti se před testováním musí očistit pomocí ultrazvukové lázně v čistém petroletheru analytické kvality a poté je důležité nedotýkat se diamantového hrotu a vzorku rukou, ale manipulovat s ním pomocí pinzety. [93]

Jak již bylo zmíněno výše, testování vrstvy je možné provádět v režimu progresivní normálové síly (PFST), kdy se síla hrotu aplikovaná na vrstvu lineárně zvyšuje nebo konstantním režimu (CFST), kdy se síla pohybuje po celém vrypu konstantní rychlostí. Zde se aplikovaná síla zvyšuje u každého následujícího vrypu, dokud nedojde k selhání testované vrstvy. V praktické části diplomové práce budeme posuzovat vrypy, které byly vytvořené v PFST režimu. Doporučená hodnota rychlosti nárůstu normálové síly je 10 N/min s rychlostí indentoru 10 mm/min. [93]

Pro vyhodnocení vrypů a stanovení kritických normálových sil je vhodné použít mikroskopické pozorování. K různým typům poškození je přiřazena hodnota  $L_c$ . Hlavními typy selhání byly klasifikovány z hlediska plastické deformace ( $L_{c1}$ ), praskání a odlupování materiálu ( $L_{c2}$ ) a pronikání povlaku do substrátu ( $L_{c3}$ ). [93]

Tvorba vzorku může být vybavena snímači akustické emise a třecí síly. Akustická emise vzniká generováním akustických vln, které vznikají uvolněním energie v důsledku tvorby a šíření trhlin a můžeme díky nim mapovat závažnost poškození vrstvy. U všech vrstev, u kterých jsme měřili adheze nebylo zřetelně vidět, při jak velké síle začala vrstva praskat, a proto nebylo možné měření adheze z těchto výsledků. [93]

### 6.3 Částečná automatizace v programu Matlab

Všechny Scratch testy byly nejdříve pozorovány pomocí mikroskopu Keyence (kapitola 6.1) ve kterém byly i podrobně nafoceny, ale výpočetní část byla provedena pomocí programu Matlab v jeho knihovně imageLabeler.

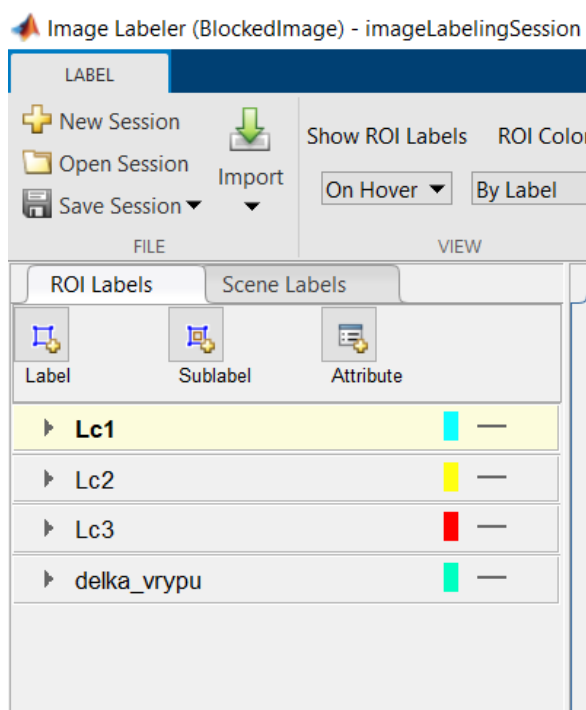
Matlab je interaktivní program s programovacím skriptovacím jazykem, která je k dispozici pro operační systémy Linux, Mac OS a Windows s jedinou nucenou podmínkou a tou je platba licence. Pomocí tohoto programu je možné počítat s maticemi, vykreslovat 2D i 3D funkce, analyzovat data, zpracovávat signály, pracovat s neuronovými sítěmi nebo vytvářet aplikace včetně jejich uživatelského rozhraní.



Program Matlab má mnoho knihoven, kdy každá knihovna slouží k práci s konkrétním druhem dat a ke konkrétní činnosti s nimi. [96]

V diplomové práci jsem využila pro zpracování dat Matlab knihovnu imageLabeler, pomocí které lze pracovat s obrázky jako se vstupními daty. Práce s knihovnou je poměrně jednoduchá a vstupní data se do knihovny dají jednoduše nahrát z jakékoli vybrané složky.

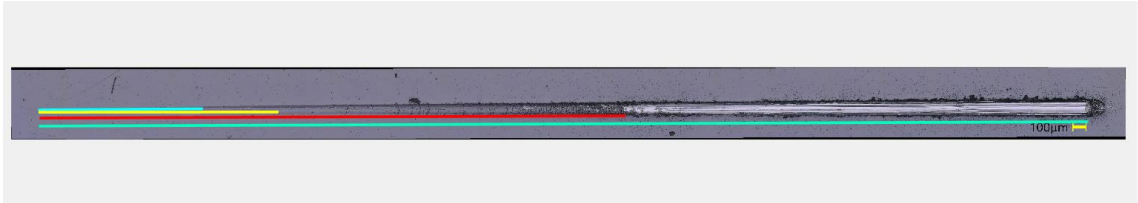
Mým záměrem bylo, vytvořit co nejvíce automatickou metodu měření adheze jakýchkoli vrstev a nalezení tří konkrétních kritických míst na jednotlivých vrypech. Knihovnu imageLabeler nelze naučit taková místa vyhledat automaticky, ručně je ale můžeme připravit pro automatický výpočet. Tímto postupem byla data také vyhodnocena. Po načtení vstupních dat je nutné vytvořit si libovolný počet „labelů“, které se automaticky při vytvoření označí odlišnou barvou od labelů předchozích pro snadné rozlišení mezi sebou. V našem případě došlo k vytvoření čtyř druhů labelů. Tyto labely jsou znázorněny na obrázku 6.



**Obrázek 6: Vytvoření tří druhů labelů v programu Matlab v knihovně imageLabeler [vlastní zdroj]**

První představoval kritické místo  $Lc_1$ , které znázorňuje začátek praskání vrstvy, druhý  $Lc_2$  představuje začátek odlupování vrstvy a třetí label  $Lc_3$  znázorňuje prodření

vrstvy na substrát. Čtvrtý label s názvem „delka\_vrypu“ je linie, která slouží k naměření celkové délky vrypu a je využita k následnému dopočítání velikosti adheze. Každý z těchto labelů byl vytvořen jako linie, pomocí kterých jsem označila vzdálenost od začátku vrypu k začátku příslušného kritického místa. Vryp se všemi 4 labely je znázorněný na obrázku 7.



**Obrázek 7: Vryp označený všemi druhy labelů [vlastní zdroj]**

Po označení všech labelů je nutné si data v každém případě uložit, ale pokud s nimi budeme pracovat ihned, je možné si data ihned stáhnout do části „Workspace“ v Matlabu pomocí tlačítka „Export → to Workspace“ v horní liště knihovny imageLabeler. Hodnoty jsou uloženy v tabulce, v mém případě s názvem „gTruth“, jejíž počet řádků odpovídá počtu vrypů, které jsem označila. Takto uložená data je nutné pouze pojmenovat stejně, jako je ve for-cyklu, který vypočítá hodnoty adheze a vzdáleností a výsledky exportuje do přehledné tabulky s názvem „vysledky\_adheze“, kde jsou hodnoty adheze a vzdáleností kritických míst přiřazeny k příslušnému názvu vrypu. Náhled tabulky je na obrázku 8.

Editor - vykresleni\_grafu.m Variables - vysledky\_adheze

gTruth gTruth.LabelData gTruth.LabelDefinitions gTruth.DataSource gTruth.DataSource.Source vysledky\_adheze

38x7 table

	1 obrazek	2 adheze_c1	3 adheze_c2	4 adheze_c3	5 delka_c1	6 delka_c2	7 delka_c3	8
1	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC15_0_1.jpg'	5.5515	7.6361	17.1999	1.2556	1.8306	4.4689	
2	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC15_0_2.jpg'	3.9890	5.7280	24.9255	0.8245	1.3043	6.6001	
3	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC16_10_61_1.jpg'	4.0657	6.3836	19.7585	0.8457	1.4851	5.1748	
4	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC16_10_61_2.jpg'	2.2414	6.0834	16.6185	0.3425	1.4023	4.3085	
5	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC17_4_9_1.jpg'	5.0997	10.5462	18.9588	1.1309	2.6334	4.9541	
6	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC17_4_9_2.jpg'	5.1136	9.9383	19.4746	1.1348	2.4657	5.0965	
7	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC18_3_49_1.jpg'	5.6354	10.4790	19.2551	1.2787	2.6149	5.0359	
8	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC18_3_49_2.jpg'	6.0832	10.6508	20.3944	1.4023	2.6623	5.3502	
9	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC19_2_44_1.jpg'	3.9758	4.8561	13.0310	0.8209	1.0638	3.3189	
10	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC19_2_44_2.jpg'	1.6123	3.4952	12.4217	0.1689	0.6883	3.1508	
11	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC20_1_07_1.jpg'	1.2151	6.2758	11.4906	0.0593	1.4554	2.8939	
12	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC20_1_07_2.jpg'	3.8801	5.0742	20.4814	0.7945	1.1239	5.3742	
13	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC21_100_1.jpg'	1.4671	5.2850	29.9594	0.1289	1.1821	7.9888	
14	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC21_100_2.jpg'	1.3496	4.8872	29.8766	0.0965	1.0723	7.9660	
15	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC22_20_1.jpg'	2.1228	4.8396	14.1550	0.3097	1.0592	3.6290	
16	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\AgDLC22_20_2.jpg'	2.3297	2.9527	13.9336	0.3668	0.5387	3.5679	
17	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC15_1.jpg'	1.6360	2.5289	5.3911	0.1755	0.4218	1.2113	
18	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC15_2.jpg'	1.7907	3.2115	6.0489	0.2181	0.6101	1.3928	
19	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC16_1.jpg'	3.9858	7.2621	9.1367	0.8237	1.7275	2.2446	
20	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC16_2.jpg'	4.1828	6.1453	12.7717	0.8780	1.4194	3.2474	
21	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC18_1.jpg'	2.1055	4.5684	14.4390	0.3050	0.9844	3.7073	
22	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC18_2.jpg'	2.3937	3.1308	13.3433	0.3845	0.5878	3.4050	
23	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC19_1.jpg'	1.3542	4.0881	12.7517	0.0977	0.8519	3.2418	
24	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC19_2.jpg'	1.3650	6.2519	9.5298	0.1007	1.4488	2.3530	
25	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC20_1.jpg'	1.5472	5.0024	29.9462	0.1509	1.1041	7.9852	
26	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\CrDLC20_2.jpg'	1.3515	1.4854	29.8517	0.0970	0.1339	7.9591	
27	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC7_1.jpg'	2.1503	5.5897	10.3650	0.3173	1.2661	2.5834	
28	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC7_2.jpg'	1.0963	4.2691	5.7758	0.0266	0.9018	1.3175	
29	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC8_1.jpg'	1.3076	2.0050	4.6711	0.0849	0.2772	1.0127	
30	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC8_2.jpg'	1.8416	2.7990	10.3328	0.2322	0.4963	2.5746	
31	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC9_1.jpg'	2.0004	2.5703	15.7163	0.2760	0.4332	4.0597	
32	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC9_2.jpg'	2.5827	4.4922	13.2824	0.4366	0.9634	3.3883	
33	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC10_1.jpg'	1.4324	2.5174	18.4701	0.1193	0.4186	4.8193	
34	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC10_2.jpg'	1.9664	2.7717	12.5379	0.2666	0.4887	3.1829	
35	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC11_1.jpg'	3.4210	5.6204	7.3566	0.6679	1.2746	1.7535	
36	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC11_2.jpg'	2.8452	4.1819	8.5744	0.5090	0.8778	2.0895	
37	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC12_1.jpg'	1.8562	2.3944	17.5827	0.2362	0.3847	4.5745	
38	'C:\Users\petra\Desktop\cele_vrypy_s_meritkem\TiDLC12_2.jpg'	1.3126	2.5184	29.9589	0.0862	0.4189	7.9887	

**Obrázek 8: Vyexportovaná tabulka s výsledky v programu Matlab [vlastní zdroj]**

## 7 Výsledky a diskuse

V teoretické části jsem představila metodu „Scratch test“, která slouží k určení kvality a pevnosti vrstvy nanesené na substrát. U všech dopovaných DLC vrstev, které jsem měřila (Ag-DLC, Ti-DLC a Cr-DLC) byla prováděna vrypová zkouška. Tvorba vrypů neboli „scratch testů“ byla provedena vrypovým testerem Rockwell s diamantovým hrotem s poloměrem 200  $\mu\text{m}$  a sériovým číslem G-232, který je popsán v kapitole 6.3.

Síla, která byla vyvíjena na vrstvu při provádění vrypů, byla progresivně rostoucí, a to od minimálního k maximálnímu poškrábání od 1 N až do 30 N. Délka každého vrypu je 8 mm a rychlost diamantového hrotu byla 2,76 mm/min. Pouze v případě vrypu Ti-DLC7 byla rychlost posuvu  $v = 3,45$  mm/min a jeho celková délka  $L = 10$  mm. Kritická místa, která jsem pozorovala a používala pro měření adheze jsem stanovila podle normy ČSN EN ISO 20502, která je popsána v kapitole 6.2.1. Kritické zatížení  $Lc_1$  (praskání vrstvy),  $Lc_2$  (odlupování vrstvy v podobě odlupků) a  $Lc_3$  (úplné odlupování stopy a její následné prodření) jsem stanovila nejdříve pomocí optického mikroskopu, pomocí kterého jsem si každý vryp vyfotila včetně všech jeho detailů.

Fotografie celých vrypů jsem fotila pomocí spojené metody fotografování, při které si mikroskop sám posouvá se stolem, na kterém je vzorek ve všech třech osách ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), aby došlo k celkovému proostření každého místa na fotografii. Při této metodě jsem nastavovala dolní a horní hranici osy  $z$ , jako informaci pro mikroskop, v jaké vzdálenosti nad a pod fokusovaným bodem je nutné ještě roviny proostřit. Dále jsem nastavovala hranice pro osu  $x$  a  $y$  a tedy, odkud kam až musí mikroskop se stolem hýbat, aby nafotil celkovou délku a šířku vrypu a nebyly zde chybějící části. Fotografování celého vrypu bylo se zvětšením  $500\times$  s plným světlem. Jednotlivé detaily kritických míst byly poté vyfotografovány se zvětšením  $700\times$ .

V první metodě byla použita pouze optická mikroskopie. Tento přístup spočíval v použití pouze optického mikroskopu Keyence VHX 7000, který je blíže popsán v kapitole 6.1. Pomocí tohoto mikroskopu došlo k naměření vrypu, zaznamenání vzdáleností mezi začátkem vrypu a kritickými místy a následné ruční zpracování. Pro nynější výzkumy je tento postup nejběžnější, protože je důležité pečlivě prohlédnout každý celý vryp a správně určit kritická místa  $Lc_1$ ,  $Lc_2$  a  $Lc_3$ .

Vzhledem k tomu, jak každý jednotlivý vryp vypadá a jak vypadá jeho okolní část vrstvy, je poměrně těžké přesně najít tři kritická místa na vrypu a naměřit. Aby byla metoda co nejpřesnější, je nutné detailně každý vryp prostudovat. V některých případech je vrstva porušena již v začátcích, ale to může být z důvodu přítomnosti větší prachové částice nebo defektu substrátu, a ne kvůli slabé adhezi. Z toho důvodu může být za částí prodřené vrstvy opět vrstva celistvá a neporušená, a proto je nutné pečlivě každý vryp prohlédnout a takovou možnost ověřit.

V kapitole 4.4 jsem popisovala možné aplikace a využití druhů vrstev, výběrem dopantu stejných, jako bylo zkoumáno v této práci. Každá vrstva může být vhodná pro jiný druh aplikace a mohou od ní být vyžadovány jiné reakce chování a interakce s buněčnou tkání, a to je důležité si při jejím zvolení pro biomedicínskou aplikaci uvědomit a zjistit, jaké reakce vrstva musí splňovat. Přítomnost nežádoucích reakcí může znamenat špatný výběr vrstvy pro dané biologické prostředí.

Tloušťky vrstev, jejichž konkrétní hodnoty jsou uvedené v tabulkách u každé kapitoly dopované diamantu podobné uhlíkové vrstvy, byly měřeny alfa step mechanickým profilometrem (Alpha-Step IQ Profiler) od firmy KLA Tencor.

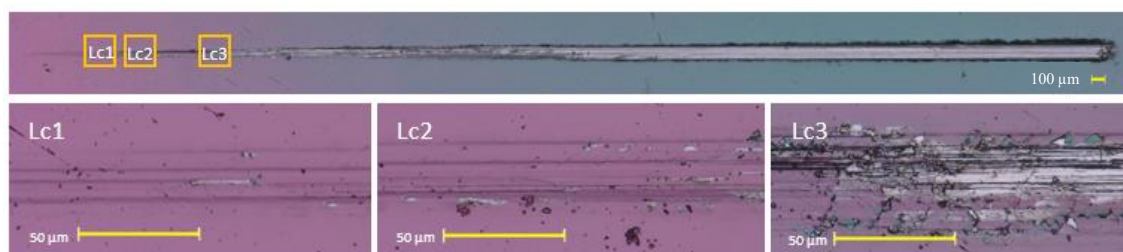
Dále bylo také měřeno množství dopantu (v atomárních procentech) prvku ve všech vrstvách pomocí vlnově disperzní spektroskopie (WDS). Pomocí této analytické metody byla analyzována chemická složení jednotlivých vrstev (Cr-DLC a Ag-DLC) a díky tomu je možné znát konkrétní procentuální zastoupení prvku. Princip metody spočívá v detekci rentgenového záření, které je vysílané atomy v měřeném vzorku. Tyto atomy jsou vybuzeny proudem elektronů a po excitaci jsou měřeny charakteristické vlnové délky pro každý prvek. K detekci je využíván analyzační monokrystal a detektor iontů, s kterými se v průběhu měření posouvá a zaznamenávají se signály pro jednotlivé vlnové délky, díky čemuž je získáno WDS spektrum. U každého druhu vrstvy je tabulka s hodnotami atomárních procent, které jsou právě výsledkem měření pomocí vlnově disperzní spektroskopie. [97] V případě Ti-DLC byl obsah atomárních procent měřen pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) ve fotoelektronovém spektru AXIS-Supra s ultra vysokým vakuem (Kratos Analytical Ltd., UK). Obsah prvků získaný z XPS spekter, které se měří po odprašení povrchové vrstvy je srovnatelný s obsahem prvků získaný metodou WDS. [100]

## **7.1 Charakterizace chromem dopovaných diamantu podobných uhlíkových vrstev**

První vrstva, u které jsem měřila hodnotu adheze, byla vrstva Cr-DLC. Jak bylo popsáno v kapitole 4.4.3, chrom je prvek, který je velmi mechanicky a korozně odolný, a i pro tuto funkci je přidáván do vrstev použitých v diplomové práci. Vrstvy byly připraveny duální pulsní laserovou depozicí. V závislosti na podmínkách depozice se koncentrace Cr ve vrstvách DLC pohybovala od nuly do 17,88 at.%. Konkrétně jsem měřila adhezi u pěti jednotlivých vrstev s obsahem 0,0; 2,15; 4,11; 8,22; a 17,88 at.%, na substrátu Ti6Al4V.

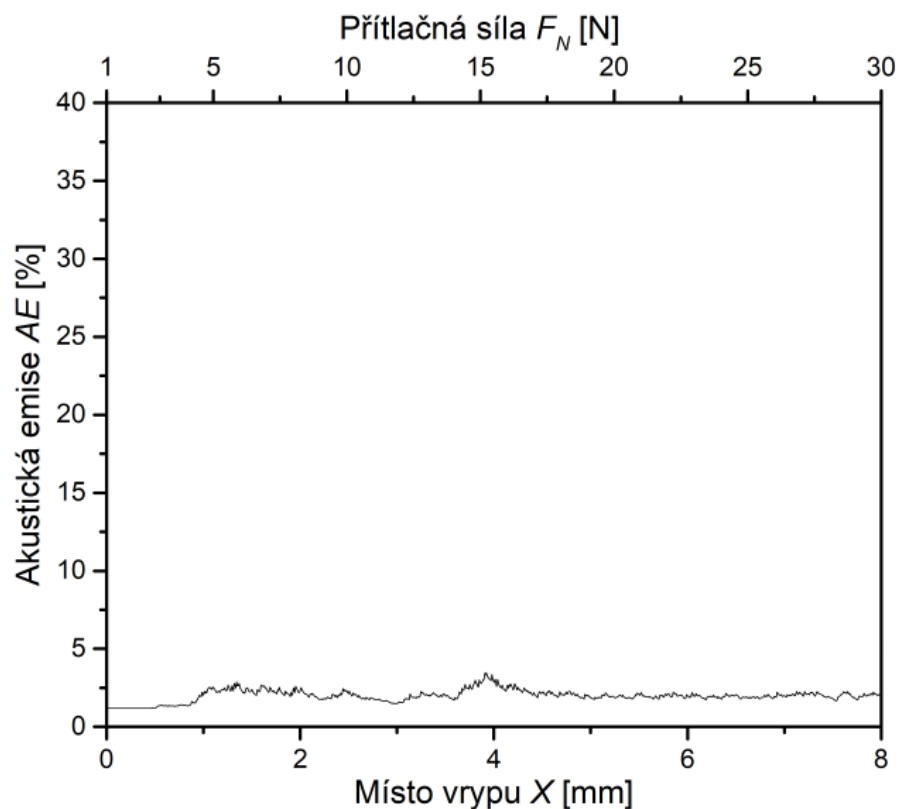
Na každé připravené vrstvě byly provedeny dva vrypy za stejných podmínek, které by dle předpokladů měli mít podobnou hodnotou velikosti adheze vrstvy na substrátu.

Na následujícím obrázku je vryp Cr-DLC15 s nulovým obsahem dopantu chromu. Na třech zvětšených snímcích můžeme detailněji pozorovat místa, kde došlo k prvotnímu praskání vrstvy (obrázek Lc1) následně k počátku odlupování vrstvy (obrázek Lc2) a na třetím snímku (obrázek Lc3) je vidět úplné prodření vrstvy na substrát. U všech vrypů bylo měřeno místo Lc3 již tam, kde k prodření vrstvy začíná docházet.



**Obrázek 9: Scratch test Cr-DLC15\_2 s detaily kritických míst [vlastní zdroj]**

Na následujícím obrázku je graf naměřené akustické emise, která je měřena a při tvorbě vrypu Cr-DLC15\_2. U některých vrstev je možné vidět shodu na grafu akustické emise s jednotlivými kritickými místy na vrypu, ale v případě vrstev měřených v diplomové práci se na toto zobrazení nedá spolehnout. Jak je vidět, na obrázku 10, kde je zobrazen graf scratch testu Cr-DLC15\_2, nejsou zde vidět žádné vysoké hodnoty, u kterých by bylo možné říct, že dochází ke kritickému místu. Naopak v porovnání s grafem na obrázku 12 můžeme usoudit, že čisté DLC je křehčí, a tedy signál z akustické emise je silnější, než u dopované vrstvy Cr-DLC20\_1 na obrázku 12.



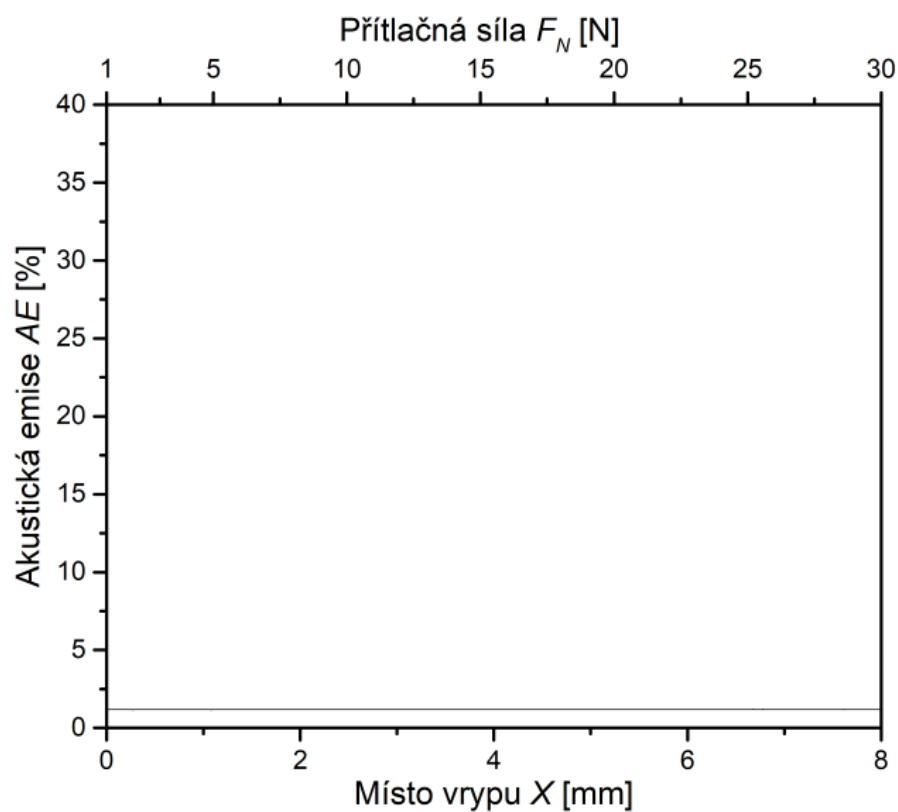
**Obrázek 10: Graf akustické emise scratch testu Cr-DLC15\_2 [vlastní zdroj]**

Scratch test Cr-DLC15\_2 je jeden z typu vrstev, kde dojde k postupnému prodření vrstvy a kde lze jednotlivá kritická místa pozorovat. S rozdílným obsahem dopantu se vlastnosti jednotlivých vrstev liší, a proto u některých Scratch testů nebylo možné některá kritická místa pozorovat, protože zde k prodření nedošlo.

Takovým Scratch testem je vryp Cr-DLC20\_1, který je znázorněn na obrázku 11. Je zde vidět, že kritické místo  $Lc_1$  na začátku vrypu je, poté dochází i k tvorbě malých odloupených shluků materiálu po okrajích vrypu, ale nedojde k jeho prodření na hranici se substrátem. Signál z akustické emise, který je zobrazen na grafu na obrázku 12 je tak malý, že zde není vidět žádná odezva, pomocí které by se kritická místa dala určit.



**Obrázek 11: Scratch test Cr-DLC20\_1 [vlastní zdroj]**



**Obrázek 12: Graf akustické emise scratch testu Cr-DLC20\_1 [vlastní zdroj]**

Podrobné informace o jednotlivých vrstvách, jejich obsahu dopantu, velikosti tloušťky jednotlivých vrstev a výsledky adheze jsou zapsány v následujících třech tabulkách.

**Tabulka 1: Hodnoty tloušťky jednotlivých vrstev Cr-DLC [98]**

Typ vrstvy	Tloušťka [nm]	Obsah chromu at. %
Cr-DLC-15	716	0,01
Cr-DLC-16	359	2,15
Cr-DLC-19	311	4,11
Cr-DLC-18	309	8,22
Cr-DLC-20	329	17,88

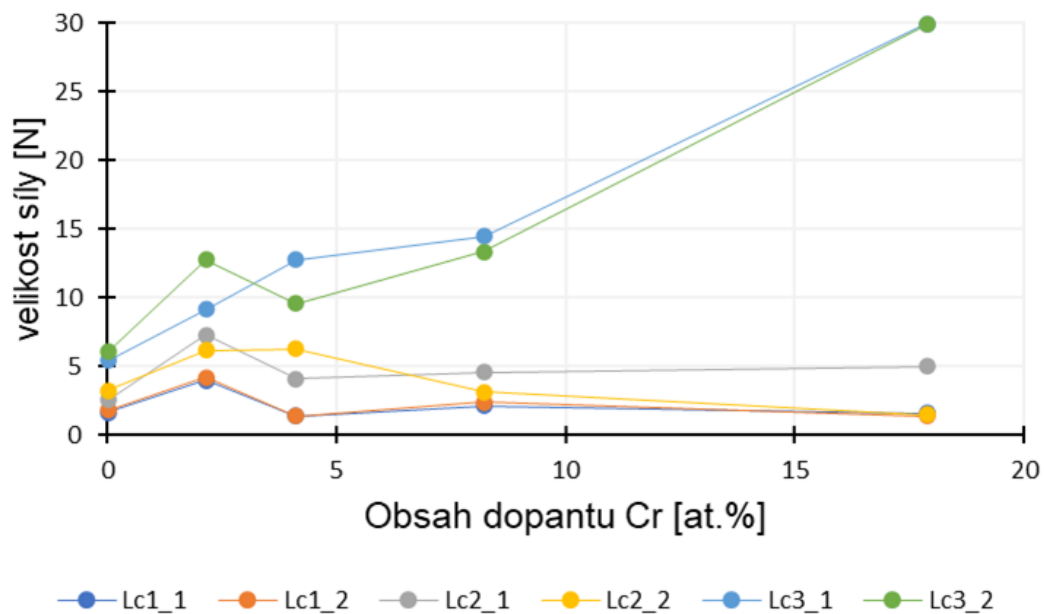


**Tabulka 2:** Velikost adheze při dosažení kritických míst  $Lc_1$ ,  $Lc_2$  a  $Lc_3$  na vrypech ve vrstvě Cr-DLC

Název vrstvy	Pořadí vrypu	Velikost síly, jaká je potřebná k dosažení $Lc_1$ [N]	Velikost síly, jaká je potřebná k dosažení $Lc_2$ [N]	Velikost síly, jaká je potřebná k dosažení $Lc_3$ [N]
Cr-DLC15 0,01 at.%	1. vryp	1,6360	2,5289	5,3911
	2. vryp	1,7907	3,2115	6,0489
Cr-DLC16 2,15 at.%	1. vryp	3,9858	7,2621	9,1367
	2. vryp	4,1828	6,1453	12,7717
Cr-DLC19 4,11 at.%	1. vryp	1,3542	4,0881	12,7517
	2. vryp	1,3650	6,2519	9,5289
Cr-DLC18 8,22 at.%	1. vryp	2,1055	4,5684	14,4390
	2. vryp	2,3937	3,1308	13,3433
Cr-DLC20 17,88 at.%	1. vryp	1,5472	5,0024	29,9462*
	2. vryp	1.3515	1,4854	29,8517*

\* Kritické místo  $Lc_3$  nebylo možné detekovat, protože nedošlo k prodření vrstvy na hranici se substrátem. Hodnota byla vyšší, než byla maximální měřená síla (30 N).

Následující graf na obrázku 13 znázorňuje, jak souvisí obsah dopantu se zvyšující se hodnotou adheze. Vyznačené body jsou naměřené hodnoty ze všech vrstev a všech vzorků Cr-DLC, které jsem měřila. Spojnice mezi body neslouží k zobrazení trendu, ale pouze k lepší orientaci v grafu a lepší zobrazení naměřených a vizualizovaných bodů. Je vidět, že hodnota adheze se zvyšuje s vyšším obsahem dopantu přítomného ve vrstvě. Zajímavé je, že kritické body  $Lc_1$  a  $Lc_2$  se pohybují stále v poměrně podobném rozsahu sil, při kterých nastávají. Ke konečnému prodření vrstvy na substrát, a tedy ke kritickému místu  $Lc_3$ , dochází až po aplikaci stále větších sil. Z naměřených výsledků vyplývá, že se hodnota adheze zvyšuje se zvyšujícím se obsahem dopantu.



**Obrázek 13: Znázornění velikosti adheze vrstvy k substrátu se zvyšujícím se obsahem dopantu**

**Tabulka 3: Vzdálenost jednotlivých kritických míst na vrstvě Cr-DLC od počátku vrypu**

Název vrstvy	Pořadí vrypu	Vzdálenost bodu $Lc_1$ od počátku vrypu [mm]	Vzdálenost bodu $Lc_2$ od počátku vrypu [mm]	Vzdálenost bodu $Lc_3$ od počátku vrypu [mm]
Cr-DLC15 0,01 at.%	1. vryp	0,1755	0,4218	1,2113
	2. vryp	0,2181	0,6101	1,3928
Cr-DLC16 2,15 at.%	1. vryp	0,8237	1,7275	2,2446
	2. vryp	0,8780	1,4194	3,2474
Cr-DLC19 4,11 at.%	1. vryp	0,0977	0,8519	3,2418
	2. vryp	0,1007	1,4488	2,3530
Cr-DLC18 8,22 at.%	1. vryp	0,3050	0,9844	3,7073
	2. vryp	0,3845	0,5878	3,4050
Cr-DLC20 17,88 at.%	1. vryp	0,1509	1,1041	7,9852
	2. vryp	0,0970	0,1339	7,9591

Při zavedení dopantu Cr do vrstvy DLC je požadovanou změnou zlepšení adheze tenké vrstvy.

V případě vzorku Cr-DLC15, který obsahuje jen 0,01 at.% chromu nedošlo podle naměřených hodnot k vysoké hodnotě adheze, protože jak můžeme vidět v tabulce 2, v případě obou vrypů na této vrstvě došlo k počátkům poškození již při síle působení 1,63 N v případě prvního vrypu a při síle 1,79 N v případě vrypu druhého. Progrese kritického místa  $Lc_2$  nastává v případě prvního vrypu při síle 2,52 N ve vzdálenosti 0,42 mm od počátku vrypu a u druhého vrypu při síle 3,21 N ve vzdálenosti 0,61 mm. K prodření vrstvy na substrát došlo již ve vzdálenosti 1,21 mm, v případě prvního vrypu, od počátku působení síly, která v těchto místech u prvního vrypu dosáhla hodnoty 5,39 N a v případě druhého vrypu došlo k prodření vrstvy při síle 6,04 N ve vzdálenosti 1,39 mm od počátku vrypu. Podle naměřených hodnot můžeme usuzovat, že adheze těchto dvou vrypů je bez větších rozdílů, ale příměs takto malého obsahu dopantu nemá na výslednou adhezi velký vliv.

V případě vzorku Cr-DLC16 bylo přidáno 2,15 at.% chromu a s tímto obsahem příměsi jsem zaznamenala podle očekávání zvýšené hodnoty adheze. V případě prvního vrypu došlo ke kritickému místu  $Lc_1$  při síle 3,98 N ve vzdálenosti 0,82 mm, k  $Lc_2$  došlo ve vzdálenosti 1,73 mm při síle 7,26 N a k místu  $Lc_3$  došlo při aplikované síle 9,13 N ve vzdálenosti 2,24 mm. U druhého vrypu došlo ke kritickému místu  $Lc_1$  při poměrně podobné hodnotě síly a to 4,18 N ve vzdálenosti 0,87 mm a k  $Lc_2$  místu došlo také v porovnání s prvním vrypem při podobné velikosti síly 6,14 N. K prodření vrstvy na substrát, a tedy k místu  $Lc_3$  došlo ale až při síle 12,77 N. Tento rozdíl byl pravděpodobně způsoben nečistotou, o kterou diamantový hrot zavadil a došlo k narušení vrstvy v případě prvního vrypu dříve, než by došlo bez jeho přítomnosti. Z těchto údajů můžeme usuzovat, že bez přítomnosti nečistoty by adheze dosahovala stejných, ne-li lepších hodnot, protože jak můžeme vidět na obrázku 14, prodření vrstvy za nečistotou síle hrotu krátký úsek odolává. Rozdíl je vidět na následujících obrázcích.



**Obrázek 14: Cr-DLC16 1. vryp [vlastní zdroj]**



**Obrázek 15: Cr-DLC16 2.vryp [vlastní zdroj]**

Téměř dvojnásobný obsah vzhledem k vrstvě Cr-DLC16 má vrstva Cr-DLC19 a to konkrétně 4,11 at.%. V případě velikosti síly v kritickém místě  $Lc_1$  je síla u prvního vrypu 1,35 N ve vzdálenosti 0,09 mm a u druhého vrypu 1,36 N ve vzdálenosti 0,10 mm. Kritické místo  $Lc_2$  nastalo v případě prvního vrypu už při hodnotě 4,08 N ve vzdálenosti 0,85 mm, což by znamenalo nižší hodnotu adheze v porovnání s vrstvou Cr-DLC16, jejíž obsah chromu je nižší. Kritického místa  $Lc_3$  je dosaženo v případě prvního vrypu při síle 12,75 N ve vzdálenosti 3,24 mm, ale u druhého vrypu bylo dosaženo bodu  $Lc_3$  už ve vzdálenosti 2,35 mm při síle 9,52 N. Dřívější progresse 2. vrypu můžeme vidět názorně na obrázku 17.



**Obrázek 16: Cr-DLC19 1. vryp [vlastní zdroj]**



**Obrázek 17: Cr-DLC19 2.vryp [vlastní zdroj]**

U vrypu Cr-DLC18 s obsahem 8,22 at.% chromu byla naměřena nejvyšší hodnota adheze u obou vrypů s velmi podobnými hodnotami a z toho lze usuzovat, že tato hodnota dopace může být vhodná z hlediska mechanických vlastností pro některé biomedicínské aplikace. Bod  $Lc_1$  byl dosažen u prvního vrypu s hodnotou síly 2,10 N ve vzdálenosti 0,30 mm a velmi podobně tomu bylo i u druhého vrypu, kde se dosáhlo  $Lc_1$  při síle 2,39 N ve vzdálenosti 0,38 mm. Kritické místo  $Lc_2$  bylo u prvního vrypu ve vzdálenosti 0,98 mm při síle 4,56 N a u druhého vrypu ve vzdálenosti 0,58 mm při síle 3,13 N. Hodnota adheze u  $Lc_1$  i  $Lc_2$  tedy dosahovala velmi podobných hodnot a podobně tomu bylo i u kritického místa  $Lc_3$ . To bylo dosaženo prvního vrypu ve vzdálenosti 3,70 mm při síle 14,43 N a u druhého vrypu ve vzdálenosti 3,40 mm se silou 13,34 N.

Poslední vrstva, ve které je jako přidaný prvek chrom, je vrstva Cr-DLC20 s obsahem 17,88 at.% Cr. V případě prvního vrypu začalo docházet ke kritickému místu  $Lc_1$  už při síle 1,54 N ve vzdálenosti 0,15 mm a u druhého vrypu při síle 1,35 N ve vzdálenosti 0,09 mm od počátku vrypu. Druhé kritické místo  $Lc_2$  nastalo u prvního vrypu až při poměrně

vysoké síle v porovnání s vrypem Cr-DLC18, a to při 5,0 N ve vzdálenosti 1,0 mm a u druhého vrypu při síle 1,48 N ve vzdálenosti 0,13 mm.  $Lc_3$  již nebylo možné detekovat, protože jak můžeme vidět na následujících obrázcích, vrstva nepopraskala, i když k jejímu porušení rozhodně došlo. K praskání ale nedošlo na rozhraní mezi vrstvou a substrátem, ale v místě, kdy na substrátu stále malá zůstala malá vrstva Cr-DLC20.



**Obrázek 18: Cr-DLC20 1.vryp [vlastní zdroj]**



**Obrázek 19: Cr-DLC20 2.vryp [vlastní zdroj]**

## **7.2 Charakterizace stříbrem dopovaných diamantu podobných uhlíkových vrstev**

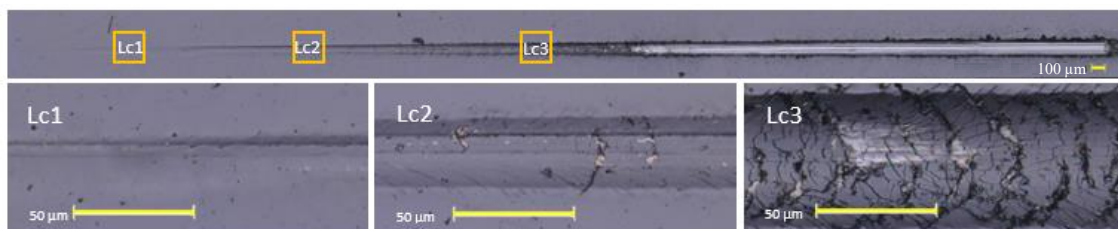
Pro úspěšnou aplikaci implantátů ať už náhradních kloubních hlavic nebo celých kostí je důležitá jak mechanická odolnost, tak i antimikrobiálnost a sterilita, kterou implantáty musejí splňovat. Aby těchto zásad bylo dosaženo, je možné dopovat vrstvu DLC prvky stříbra, které dokážou bránit tvorbě a rozvoje bakteriálních kolonií a následnému odhojení implantátu s nutností reoperace, která je pro pacienta velmi náročná.

Vrstva Ag-DLC byla vytvořena metodou duální pulsní laserové depozice. Celkem bylo měřeno 8 tenkých vrstev Ag-DLC na substrátu Ti6Al4V. [99]

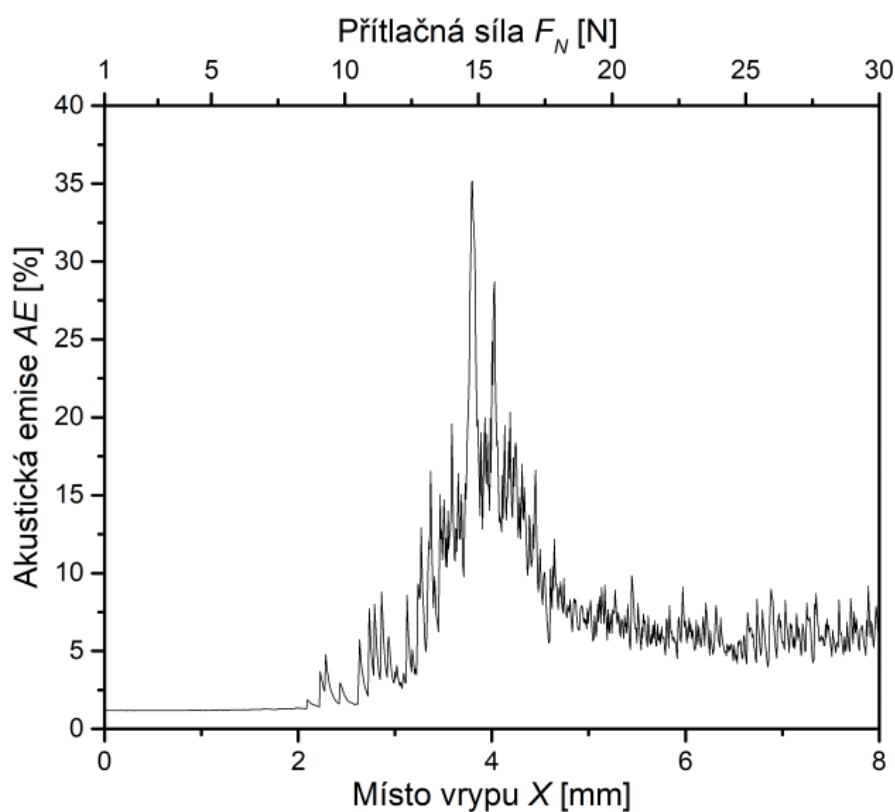
Vrstvy Ag-DLC byly připraveny duální pulsní laserovou depozicí. Každá vrstva obsahovala jiná procentuální zastoupení stříbra, a proto byla hodnota adheze u každé vrstvy rozdílná. V závislosti na podmínkách depozice se koncentrace Ag ve vrstvách DLC pohybovala od nuly do 100 at.%. Konkrétně byly jednotlivé vrstvy s obsahem 0,0; 1,07; 2,44; 3,49; 4,9; 9,34,  $\approx$  20, a 100 at.%. [99]

Na následujícím obrázku 20 je zobrazený vryp Ag-DLC15\_1 s nulovým obsahem dopantu stříbra, kde můžeme na zvětšených snímcích detailněji pozorovat místa, kde došlo k prvotnímu praskání vrstvy (obrázek Lc1) následně k počátku odlupování vrstvy (obrázek Lc2) a na třetím snímku je vidět úplné prodření vrstvy na substrát. U všech vrypů

bylo měřeno místo *Lc3* již tam, kde k prodření vrstvy začíná docházet. Následující graf na obrázku 21 znázorňuje velikost akustické emise, která je měřena při tvorbě Scratch testu Ag-DLC15\_1.



**Obrázek 20: Scratch test Ag-DLC15 1. vryp s detaily kritických míst [vlastní zdroj]**



**Obrázek 21: Graf akustické emise scratch testu Ag-DLC15\_1 [vlastní zdroj]**

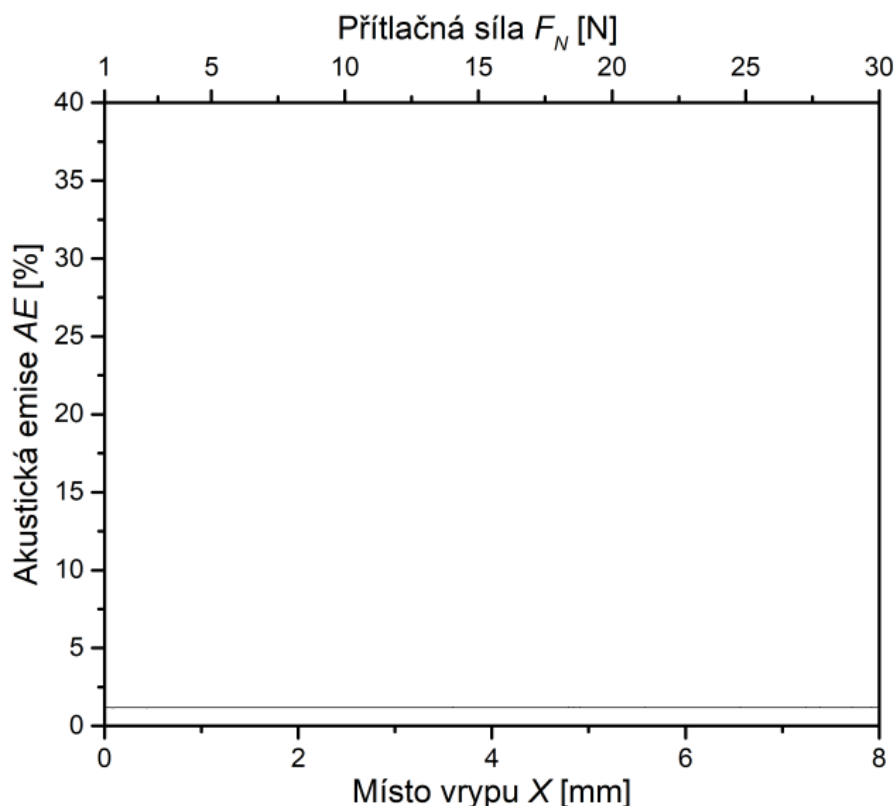
Jak je vidět, na grafu scratch testu Ag-DLC15\_1, je větší odezva signálu, než tomu bylo například u vrypu Cr-DLC15\_2. Přesto zde nevidíme tak vysoké hodnoty, u kterých by bylo možné říct, že při konkrétní síle dochází ke kritickému místu.

Jak bylo již zmíněno, stříbro je výborný prvek k zachování antimikrobiálních vlastností, ale z hlediska mechanických vlastností není pevné jako některé jiné prvky, třeba titan, jehož mechanické vlastnosti jsou měřeny v následující kapitole.

V případě scratch testu Ag-DLC21\_1, kde je velmi vysoký obsah dopantu pozorujeme spíše adhezi stříbra než adhezi vrstvy DLC, protože obsah prvku uhlíku je zde velmi malý. Ani na obrázku 22 nelze na vrypu rozpoznat jednotlivá kritická místa a stejné je to s grafem akustické emise stejného vrypu na obrázku 23, kde nelze pozorovat téměř žádnou signálovou odezvu. Naopak je tím potvrzeno, že čisté DLC je křehčí, a tedy signál z akustické emise je silnější, než je signál u vrstev dopovaných. Proto jsme hodnotily jednotlivá kritická místa pomocí mikroskopu a následným měřením, protože podle akustické emise by nebylo možné kritická místa na vrstvách správně určit.



**Obrázek 22: Scratch test Ag-DLC21 1. vryp [vlastní zdroj]**



**Obrázek 23: Graf akustické emise scratch testu Ag-DLC21\_1 [vlastní zdroj]**

Podrobné informace o jednotlivých vrstvách, jejich obsahu dopantu, velikosti tloušťky jednotlivých vrstev a výsledky adheze jsou zapsány v následujících třech tabulkách. Jak můžeme vidět, v případě vrstev Ag-DLC je mezi tloušťkami vrstev rozdíl 200 až 430 nm rozdíl. V práci byl důležitý především obsah dopantu v jednotlivých vrstvách, ale je jisté, že tloušťka má na výslednou adhezi také vliv.

**Tabulka 4:** Hodnoty tloušťky jednotlivých vrstev Ag-DLC [99]

Typ vrstvy	Tloušťka vrstvy [nm]	Obsah stříbra at. %
Ag-DLC-15	860	0,00
Ag-DLC-20	632,1	1,07
Ag-DLC-19	703	2,44
Ag-DLC-18	734,6	3,49
Ag-DLC-17	681	4,90
Ag-DLC-16	731,1	9,34
Ag-DLC-22	658	≈ 20
Ag-DLC-21	426,2	100

Následující tabulka obsahuje výsledky velikostí adheze pro všechny vrstvy vypočítané v programu Matlab.

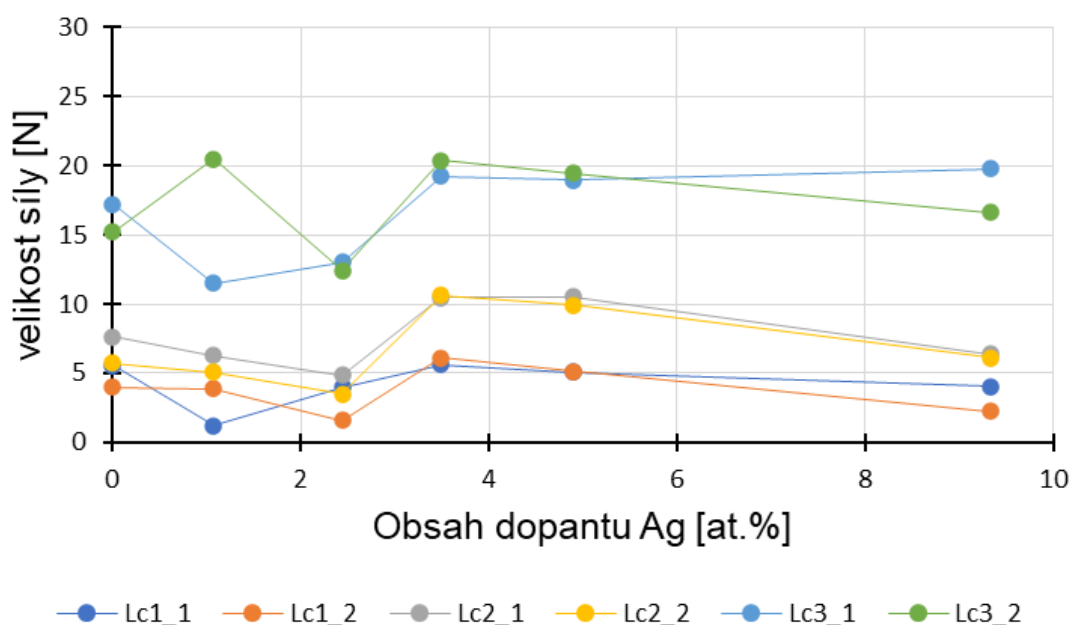


**Tabulka 5:** Velikost adheze při dosažení kritických míst  $Lc_1$ ,  $Lc_2$  a  $Lc_3$  na vrypu ve vrstvě Ag-DLC

Název vrstvy	Pořadí vrypu	Velikost síly, jaká je potřebná k dosažení $Lc_1$ [N]	Velikost síly, jaká je potřebná k dosažení $Lc_2$ [N]	Velikost síly, jaká je potřebná k dosažení $Lc_3$ [N]
Ag-DLC15 0 at.%	1. vryp	5,5612	7,6502	17,1999
	2. vryp	3,9890	5,7280	15,2267
Ag-DLC20 1,07 at.%	1. vryp	1,2151	6,2758	11,4906
	2. vryp	3,8801	5,0741	20,4814
Ag-DLC19 2,44 at.%	1. vryp	3,9758	4,8561	13,0310
	2. vryp	1,6123	3,4952	12,4217
Ag-DLC18 3,49 at.%	1. vryp	5,6354	10,4790	19,2551
	2. vryp	6,0832	10,6508	20,3944
Ag-DLC17 4,9 at.%	1. vryp	5,0997	10,5462	18,9588
	2. vryp	5,1136	9,9383	19,4746
Ag-DLC16 9,34 at.%	1. vryp	4,0657	6,3836	19,7585
	2. vryp	2,2414	6,0834	16,6185
Ag-DLC22 $\approx 20$ at.%	1. vryp	2,1228	4,8396	14,1550
	2. vryp	2,3297	2,9527	13,9336
Ag-DLC21 100 at.%	1. vryp	1,4671	5,2850	29,9594*
	2. vryp	1,3496	4,8872	29,8766*

\* Kritické místo  $Lc_3$  nebylo možné detekovat, protože nedošlo k prodření vrstvy na hranici se substrátem. Hodnota byla vyšší, než byla maximální měřená síla (30 N).

Následující graf znázorňuje, jak souvisí obsah dopantu se zvyšující se hodnotou adheze. Vyznačené body jsou naměřené hodnoty pouze z prvních šesti vrstev (počítáno vzestupně podle obsahu dopantu) a nezahrnuje to tedy vrstvu Ag-DLC22 a Ag-DLC21. Tyto dvě vrstvy, které v grafu nejsou zahrnuty mají příliš vysoký obsah dopantu a jejich hodnoty vyjadřují spíše velikost adheze stříbra než vrstvy DLC. Spojnice mezi body neslouží k zobrazení trendu, ale pouze k lepší orientaci v grafu a lepší zobrazení naměřených a vizualizovaných bodů. Je vidět, že hodnota adheze se zvyšuje s vyšším obsahem dopantu přítomného ve vrstvě. Zajímavé je, že kritický bod  $Lc_3$  se pohybuje od procentuálního obsahu dopantu přibližně o velikosti 3 % v hodnotách adheze cca 20 N. Z naměřených výsledků vyplývá, že se hodnota adheze zvyšuje se zvyšujícím se obsahem dopantu.



**Obrázek 24: Znázornění velikosti adheze vrstvy k substrátu se zvyšujícím se obsahem dopantu**

**Tabulka 6:** Vzdálenost jednotlivých kritických míst na vrstvě Ag-DLC od počátku vrypu

Název vrstvy	Pořadí vrypu	Vzdálenost bodu $Lc_1$ od počátku vrypu [mm]	Vzdálenost bodu $Lc_2$ od počátku vrypu [mm]	Vzdálenost bodu $Lc_3$ od počátku vrypu [mm]
Ag-DLC15 0 at.%	1. vryp	1,2556	1,8306	4,4689
	2. vryp	0,8245	1,3043	4,1001
Ag-DLC20 1,07 at.%	1. vryp	0.0593	1.4554	2.8939
	2. vryp	0.7945	1.1239	5.3742
Ag-DLC19 2,44 at.%	1. vryp	0,8209	1,0638	3.3189
	2. vryp	0,1689	0,6883	3,1508
Ag-DLC18 3,49 at.%	1. vryp	1,2787	2,6149	5,0359
	2. vryp	1,4023	2,6623	5,3502
Ag-DLC17 4,9 at.%	1. vryp	1,1309	2,6334	4,9541
	2. vryp	1,1348	2,4657	5,0965
Ag-DLC16 9,34 at.%	1. vryp	0,8457	1,4851	5,1748
	2. vryp	0,3425	1,4023	4,3085
Ag-DLC22 ≈ 20 at.%	1. vryp	0,3097	1,0592	3,6290
	2. vryp	0,3668	0,5387	3,5679
Ag-DLC21 100 at.%	1. vryp	0,1289	1,1821	7,9888
	2. vryp	0,0965	1,0723	7,9660

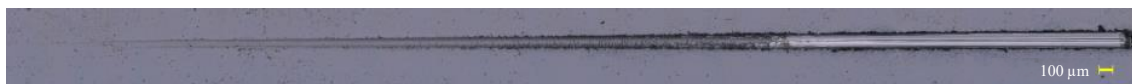
Stejně jako v případě vrstev Cr-DLC byla jako první měřena adheze u vrstvy, která obsahovala 0 at.% dopantu. Vrstva Ag-DLC15 i přesto vykazovala poměrně vysokou hodnotu adheze v porovnání s vrstvou Cr-DLC15, která také neobsahovala žádné procento dopantu. Zde došlo k prvnímu kritickému místu  $Lc_1$  u prvního vrypu při síle 5,56 N ve vzdálenosti 1,25 mm a u druhého vrypu při síle 3,98 N ve vzdálenosti 0,82 mm. Druhé kritické místo  $Lc_2$  bylo dosaženo u obou vrypů při podobných hodnotách síly a to 7,65 N ve vzdálenosti 1,83 mm u prvního vrypu a 5,72 N ve vzdálenosti 1,30 mm u druhého vrypu. Je vidět, že první dvě kritická místa dosahovala u obou vrypů podobných hodnot,  $Lc_3$  bylo u prvního vrypu dosaženo až při síle 17,19 N ve vzdálenosti

4,46 mm a u druhého vrypu to bylo již při síle 15,22 N ve vzdálenosti 4,01 mm od počátku vrypu. Dřívější prodření u druhého vrypu mohlo být způsobeno defektem na vrstvě nebo nedokonalým vyleštěním povrchu, kvůli kterému zde mohly zůstat nečistoty. V tomto případě měla vrstva silnější hodnotu tloušťky a to 860 nm a to mohlo mít na dřívější praskání vrstvy také vliv.

U druhého typu vrstvy Ag-DLC20 s obsahem stříbra 1,07 at.% došlo k dosažení bodu  $Lc_1$  už při síle 1,21 N ve vzdálenosti 0,05 mm, ale u druhého vrypu až při síle 3,88 N ve vzdálenosti 0,79 mm. Už tento rozdíl je větší, a i když bod  $Lc_2$  byl u prvního vrypu dosažený při síle 6,27 N a u druhého při podobně velké síle 5,07 N, tak kritické místo  $Lc_3$  je u každého vrypu ve zcela odlišné vzdálenosti od začátku vrypu. U prvního vrypu je ve vzdálenosti 2,89 mm při síle 11,49 N, tak u druhého vrypu je ve vzdálenosti 5,37 mm při síle 20,48 N. Jak můžeme vidět na následujících obrázcích, k  $Lc_3$  došlo u prvního vrypu mnohem dříve než u druhého, ale tento fakt mohl být způsobený znečištěním povrchu, který je na obrázku zjevný.



**Obrázek 25: Ag-DLC20 1. vryp [vlastní zdroj]**



**Obrázek 26: Ag-DLC20 2. vryp [vlastní zdroj]**

V případě třetí vrstvy Ag-DLC19, s vyšším obsahem dopantu a to konkrétně 2,44 at.% se adheze začíná projevovat rovnoměrně u obou vrypů. K  $Lc_1$  došlo u prvního vrypu při síle 3,97 ve vzdálenosti 0,82 mm a u druhého vrypu při síle 1,61 ve vzdálenosti 0,16 mm. V případě sil a míst  $Lc_2$  a  $Lc_3$  je rozdíl menší než u  $Lc_1$ , a tedy k  $Lc_2$  došlo u prvního vrypu při síle 4,85 N ve vzdálenosti 1,06 mm a u druhého vrypu při síle 3,49 N ve vzdálenosti 0,68 mm. Ke kritickému prodření vrstvy došlo u prvního vrypu ve vzdálenosti 3,31 mm pod silou 13,03 N a u druhého vrypu ve vzdálenosti 3,15 mm pod silou 12,42 N.

U vrstvy Ag-DLC18 je obsah dopantu 3,49 at.%. Se stále vyšším obsahem dopovaného prvku se prodlužuje část vrypu před úplným prodřením, a tedy před dosažením kritického bodu  $Lc_3$  a přesně to zde můžeme na základě naměřených dat vidět. U prvního vrypu došlo k dosažení  $Lc_1$  při síle 5,63 N ve vzdálenosti 1,27 mm, k  $Lc_2$  při síle 10,47 N ve vzdálenosti 2,62 mm a k  $Lc_3$  při síle 19,25 n ve vzdálenosti 5,03 mm.

U druhého vrypu jsou dosažené hodnoty síly u každého kritického místa přibližně o 0,5 N vyšší, a tedy hodnoty vzdálenosti jsou také u každého dosaženého místa přibližně o 0,15 mm delší.

Velmi podobné hodnoty jsem naměřila také u vrstvy Ag-DLC17 s obsahem stříbra 4,9 at.%. Velmi malý rozdíl mezi prvním a druhým vrypem jen ukazuje, že velikost naměřené adheze není výjimkou pro vrstvu s takovými parametry a že hodnota adheze má s těmito parametry dobré výsledky. Kritického bodu  $L_{C1}$  u prvního vrypu bylo dosaženo při síle 5,09 N ve vzdálenosti 1,13 mm,  $L_{C2}$  při síle 5,11 N ve vzdálenosti 2,63 mm a  $L_{C3}$  při 18,95 N ve vzdálenosti 4,95 mm od začátku vrypu. Jak jsem již zmínila, u druhého vrypu jsou hodnoty velmi podobné a bodu  $L_{C1}$  bylo dosaženo při síle 5,11 N ve vzdálenosti 1,13 mm,  $L_{C2}$  při síle 9,93 N ve vzdálenosti 2,46 mm a  $L_{C3}$  se silou 19,47 N ve vzdálenosti 5,09 mm od počátku vrypu. Jak můžeme vidět na obrázku 28, k prodření vrstvy zde nedochází tak rapidně, jako například u druhého vrypu vrstvy Ag-DLC20, ale jen v malé míře po okrajích vrypu. Z těchto hodnot můžeme usuzovat, že adheze, a tedy přilnavost vrstvy na substrát je pevnější, než je tomu například u druhého vrypu vrstvy Ag-DLC20.



**Obrázek 27: Ag-DLC17 1. vryp [vlastní zdroj]**



**Obrázek 28: Ag-DLC17 2. vryp [vlastní zdroj]**

Třetí nejlepší výsledky hodnoty adheze v porovnání s vrstvami dopovanými prvky stříbra jsem naměřila u vrstvy Ag-DLC16 s obsahem stříbra 9,34 at.%. K prvotnímu praskání, a tedy k dosažení kritického bodu  $L_{C1}$  u prvního vrypu došlo až při síle 4,06 N ve vzdálenosti 0,84 mm. Oproti vrstvě Ag-DLC17 však u obou vrypů došlo k  $L_{C2}$  v případě obou vrypů již při síle 6,38 N ve vzdálenosti 1,48 mm a u druhého vrypu při síle 6,08 N ve vzdálenosti 1,40 mm. Je to přibližně o 3 N méně než u vrstvy Ag-DLC17. Jak můžeme vidět na obrázcích 29 a 30, k bodu  $L_{C3}$  došlo u druhého vrypu dříve, a to již při síle 16,61 N ve vzdálenosti 4,30 mm, zatímco u prvního vrypu při síle 19,75 N ve vzdálenosti 5,17 mm.



**Obrázek 29: Ag-DLC16 1.vryp [vlastní zdroj]**



**Obrázek 30: Ag-DLC16 2.vryp [vlastní zdroj]**

Pokud je přesáhnuta pomyslná úroveň odpovídajícího procentuálního obsahu dopantu, která může být rozdílná pro každou biomedicínskou aplikaci, začne hodnota adheze klesat a vrstva je natolik měkká, že se z povrchu substrátu začne spíše odtlačovat. Klesající adhezi po pomyslném peaku nejvyšší adheze jsem naměřila u vrstvy Ag-DLC22 jejíž obsah dopantu je přibližně 20 at.%. Oproti předchozí vrstvě Ag-DLC16 bylo dosaženo například kritického místa  $Lc_3$  již při síle 14,15 N v případě prvního vrypu a při síle 13,93 N u druhého vrypu.

Poslední vrstva, ve které byl jako dopant použitý prvek stříbra byla vrstva Ag-DLC21, která obsahovala 100 at.% stříbra. Zde došlo právě k již zmíněnému jevu, kdy vrstva na substrátu pouze nepraská, ale je tak měkká, že dojde k jejímu vytlačení a rozetření po povrchu substrátu. Nedojde k oddělení vrstvy na hranici se substrátem. Hodnoty, které jsou v tabulce 6 nám v tomto případě upřesňují, při jaké síle a při jaké vzdálenosti dojde k vytlačení vrstvy ze substrátu.



**Obrázek 31: Ag-DLC21 1.vryp [vlastní zdroj]**

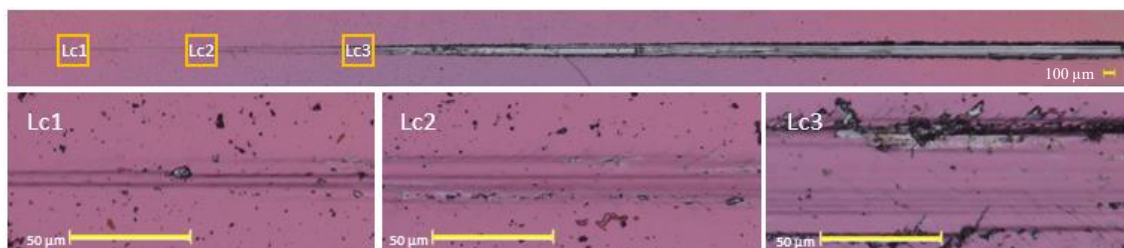


**Obrázek 32: Ag-DLC21 2.vryp [vlastní zdroj]**

### 7.3 Charakterizace titanem dopovaných diamantu podobných uhlíkových vrstev

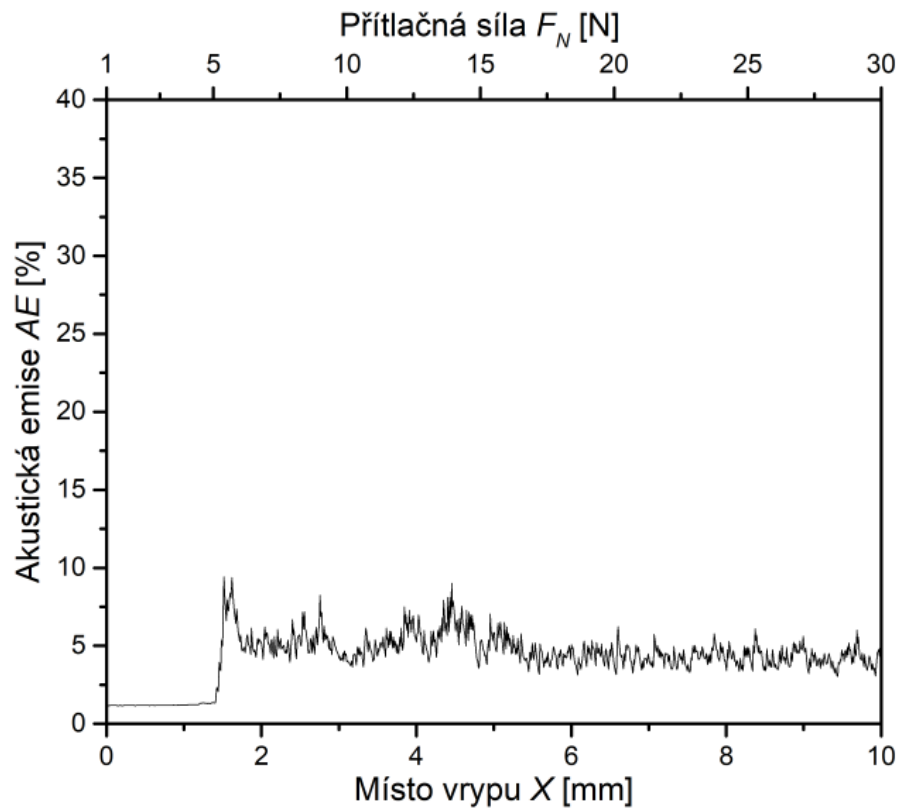
Vrstvy Ti-DLC byly připraveny duální pulsní laserovou depozicí. V závislosti na podmínkách depozice se koncentrace Ti ve vrstvách DLC pohybovala od nuly do 24,48 at.%. Procentuální zastoupení dopantu bylo v případě vrstvy Ti-DLC měřeno pomocí XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie). Konkrétně to jsem měřila 6 jednotlivých vrstev s obsahem 0,0; 0,67; 3,26; 5,21; 10,07 a 24,48 at.%, které byly na substrátu Ti6Al4V. Všechny typy Ti-DLC vrstev s velikostí obsaženého množství titanu jsou znázorněny v následující tabulce včetně informace, jakou tloušťku daná vrstva má. [100]

Na následujícím obrázku 33 je vyobrazený vryp Ti-DLC7\_1 s nulovým obsahem dopantu titanu, kde můžeme na zvětšených snímcích detailněji pozorovat místa, kde došlo k prvotnímu praskání vrstvy (obrázek Lc1) následně k počátku odlupování vrstvy (obrázek Lc2) a na třetím snímku je vidět úplné prodření vrstvy na substrát. U všech vrypů bylo měřeno místo  $Lc_3$  již tam, kde k prodření vrstvy začíná docházet. Graf na obrázku 34 znázorňuje velikost akustické emise, která je měřena při tvorbě Scratch testu Ti-DLC7\_1.



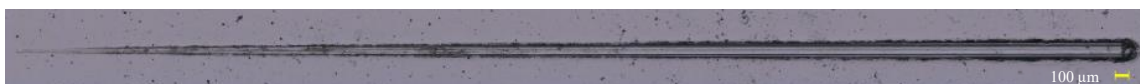
**Obrázek 33: Scratch test Ti-DLC7 1. vryp s detaily kritických míst [vlastní zdroj]**

Jak je vidět, na grafu scratch testu Ti-DLC7\_1, v porovnání s naměřenými hodnotami adheze můžeme pozorovat podobnost výsledků pouze s kritickým místem  $Lc_2$  na grafu akustické emise. Pro kritické místo  $Lc_3$  zde ale není možné pozorovat žádnou vysokou odezvu, která by přítomnost tohoto místa potvrdzovala a pomocí kterého by došlo snadněji k jeho určení z grafu. Naopak můžeme vidět, že čisté DLC je křehčí, a tedy signál z akustické emise je silnější, než u dopované vrstvy Ti-DLC12\_2 na obrázku 36.



**Obrázek 34: Graf akustické emise scratch testu Ti-DLC7\_1 [vlastní zdroj]**

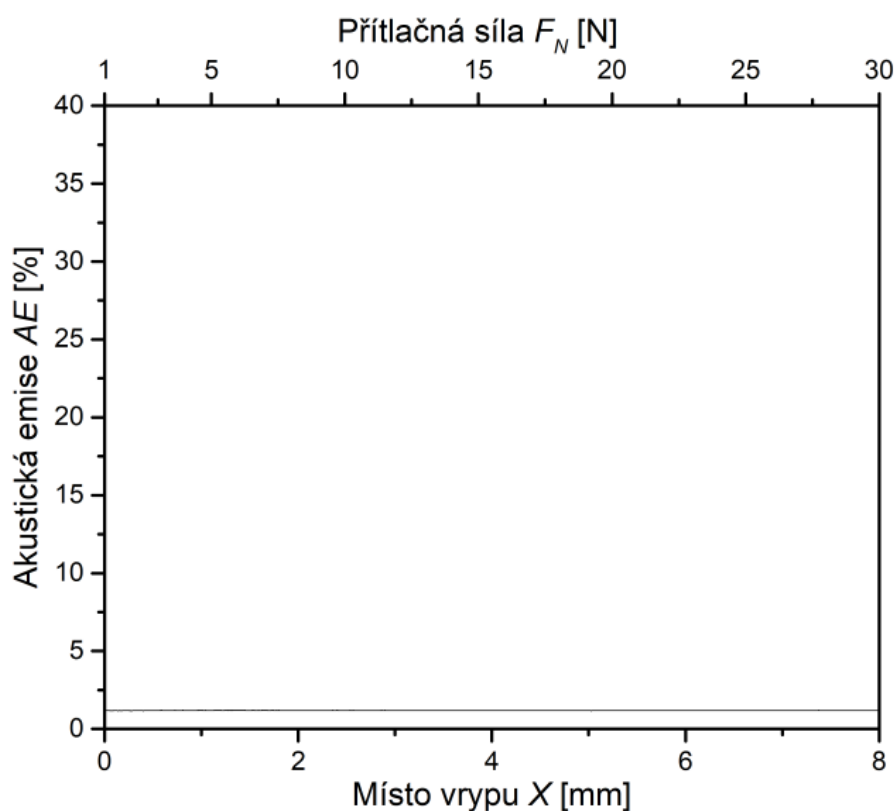
Přestože je titan prvek s výbornými mechanickými vlastnostmi, ukázalo se, že v případě vysokého procentuálního zastoupení tohoto prvku nemusejí být jeho mechanické vlastnosti nejlepší. Na následujícím obrázku můžeme vidět, že nedošlo k typickému popraskání a prodření vrstvy na substrát, ale došlo pouze k jejímu vytlačení.



**Obrázek 35: Scratch test Ti-DLC12\_2 [vlastní zdroj]**



V případě scratch testu Ti-DLC12\_2, kde je vysoký obsah dopantu pozorujeme spíše adhezi titanu než adhezi vrstvy DLC, protože obsah prvku uhlíku je zde malý. Ani na obrázku 34 nelze na grafu akustické emise v porovnání s vrypem rozpoznat jednotlivá kritická místa. Nelze pozorovat téměř žádnou odezvu. Proto hodnocení jednotlivých kritických míst pomocí mikroskopu s následným měřením bylo pro vrstvy vhodnější.



**Obrázek 36: Graf akustické emise scratch testu Ti-DLC12\_2 [vlastní zdroj]**

Oproti tomu u stejného typu vrstvy na prvním vrypu došlo alespoň k náznakům praskání vrstvy, jak můžeme vidět na obrázku 37. Odlišné výsledky mohou být způsobeny například nehomogenitou vrstvy, nerovným povrchem a tedy rozdílné tloušťce vrstvy v různých místech nebo přítomností nečistoty na povrchu.



**Obrázek 37: Scratch test Ti-DLC12\_1 [vlastní zdroj]**

**Tabulka 7:** Hodnoty tloušťky jednotlivých vrstev Ti-DLC [100]

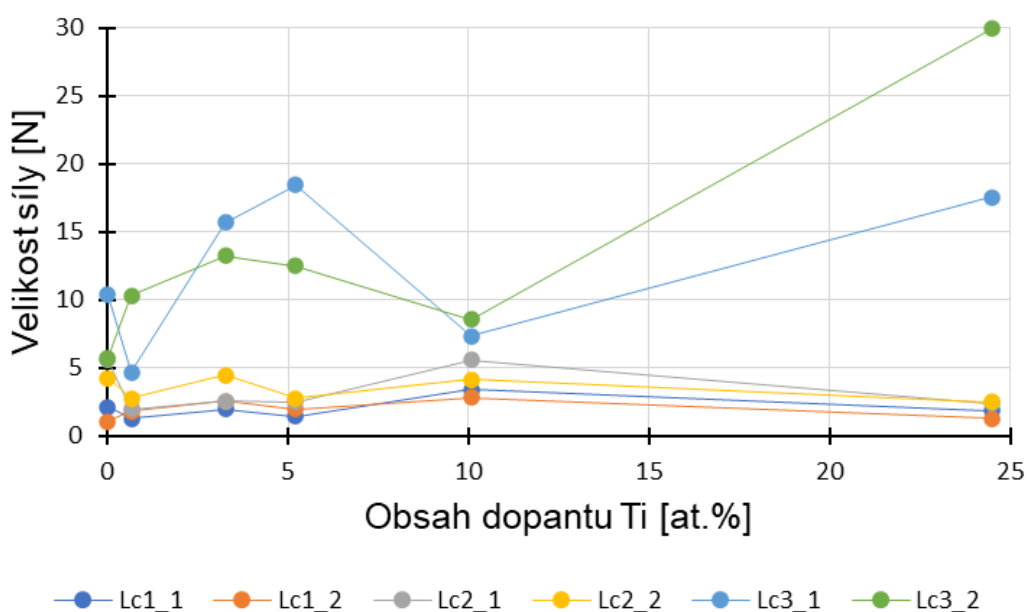
Typ vrstvy	Tloušťka [nm]	Obsah titanu at. %
Ti-DLC-07	375	0,0
Ti-DLC-08	451	0,67
Ti-DLC-09	332	3,26
Ti-DLC-10	350	5,21
Ti-DLC-11	319	10,07
Ti-DLC-12	276	24,48

**Tabulka 8:** Velikost adheze při dosažení kritických míst  $Lc_1$ ,  $Lc_2$  a  $Lc_3$  na vrypu ve vrstvě Ti-DLC

Název vrstvy	Pořadí vrypu	Velikost síly, jaká je potřebná k dosažení $Lc_1$ [N]	Velikost síly, jaká je potřebná k dosažení $Lc_2$ [N]	Velikost síly, jaká je potřebná k dosažení $Lc_3$ [N]
Ti-DLC-7 0 at. %	1. vryp	2,1503	5,5897	10,3650
	2. vryp	1,0963	4,2691	5,7758
Ti-DLC-8 0,67 at. %	1. vryp	1,3076	2,0050	4,6711
	2. vryp	1,8416	2,7990	10,3328
Ti-DLC-9 3,26 at. %	1. vryp	2,0004	2,5703	15,7163
	2. vryp	2,5827	4,4922	13,2824
Ti-DLC-10 5,21 at. %	1. vryp	1,4324	2,5174	18,4701
	2. vryp	1,9664	2,7717	12,5379
Ti-DLC-11 10,07 at. %	1. vryp	3,4210	5,6204	7,3566
	2. vryp	2,8452	4,1819	8,5744
Ti-DLC-12 24,48 at. %	1. vryp	1,8562	2,3944	17,5827
	2. vryp	1,3126	2,5184	29,9589*

\* Kritické místo  $Lc_3$  nebylo možné detekovat, protože nedošlo k prodření vrstvy na hranici se substrátem. Hodnota byla vyšší, než byla maximální měřená síla (30 N).

Následující graf znázorňuje, jak souvisí obsah dopantu se zvyšující se hodnotou adheze. Vyznačené body jsou naměřené hodnoty ze všech vrstev a všech vzorků Ti-DLC, které byly měřeny. Spojnice mezi body neslouží k zobrazení trendu, ale pouze k lepší orientaci v grafu a zobrazení naměřených a vizualizovaných bodů. Je vidět, že hodnota adheze se zvyšuje s vyšším obsahem dopantu přítomného ve vrstvě. I když kritické body  $Lc_1$  a  $Lc_2$  se pohybují v poměrně podobném rozsahu sil, při kterých nastávají, konečné prodření vrstvy na substrát dochází až po aplikaci stále větších sil. Kritické místo  $Lc_3$  je oddalováno k vyšším hodnotám adheze se zvyšujícím se obsahem dopantu. V případě vrstvy s obsahem 10,07 at.% je však zvláštní, že hodnota adheze tak rapidně klesla v případě kritického bodu  $Lc_3$  a můžeme se domnívat, že to souvisí například nejen s kvalitou vrstvy, ale i s kvalitou substrátu.



**Obrázek 38: Znázornění velikosti adheze vrstvy k substrátu se zvyšujícím se obsahem dopantu**

**Tabulka 9:** Vzdálenost jednotlivých kritických míst na vrstvě Ti-DLC od počátku vrypu [vlastní zdroj]

Název vrstvy	Pořadí vrypu	Vzdálenost bodu $Lc_1$ od počátku vrypu [mm]	Vzdálenost bodu $Lc_2$ od počátku vrypu [mm]	Vzdálenost bodu $Lc_3$ od počátku vrypu [mm]
Ti-DLC-7 0 at.%	1. vryp	0,3967	1,5827	3,2293
	2. vryp	0,0332	1,1273	1,6468
Ti-DLC-8 0,67 at.%	1. vryp	0,0849	0,2772	1,0127
	2. vryp	0,2322	0,4963	2,5746
Ti-DLC-9 3,26 at.%	1. vryp	0,2760	0,4332	4,0597
	2. vryp	0,4366	0,9634	3,3883
Ti-DLC-10 5,21 at.%	1. vryp	0,1193	0,4186	4,8193
	2. vryp	0,2666	0,4887	3,1829
Ti-DLC-11 10,07 at.%	1. vryp	0,6679	1,2746	1,7535
	2. vryp	0,5090	0,8778	2,0895
Ti-DLC-12 24,48 at.%	1. vryp	0,2362	0,3847	4,5745
	2. vryp	0,0862	0,4189	7,9887

Podobně jako v případě Ag-DLC15 a Cr-DLC15 jsem očekávala i u Ti-DLC7 velmi nízkou hodnotu adheze, protože jak bylo již zmíněno, čistá vrstva DLC má hodnotu adheze malou. Vrstva je poměrně křehká, což zde potvrdily i výsledky, kdy ke kritickému bodu  $L_{c3}$  došlo u prvního vrypu při síle 10,36 N už ve vzdálenosti 3,22 mm, zatímco u druhého vrypu došlo ke stejnému kritickému místu už při síle 5,77 N ve vzdálenosti 1,64 mm. Vrypy jsou zobrazené na obrázku 39 a 40.



**Obrázek 39: Scratch test Ti-DLC7\_1 [vlastní zdroj]**



**Obrázek 40: Scratch test Ti-DLC7\_2 [vlastní zdroj]**

V případě vrstvy Ti-DLC8 došlo ke kritickému místu  $L_{c1}$  při poměrně podobných hodnotách, a to u prvního vrypu při síle 1,30 N ve vzdálenosti 0,08 mm a u druhého vrypu při síle 1,84 N ve vzdálenosti 0,23 mm. K  $L_{c2}$  došlo u obou vrypů při síle přibližně o 1 N více, ale hodnoty  $L_{c3}$  jsou mezi vrypy rozdílné. U prvního vrypu došlo ke kritickému bodu již při síle 4,67 N, což je o 5,66 N méně, než je hodnota síly u druhého vrypu, při které došlo k  $L_{c3}$ . Jak můžeme vidět na následujících obrázcích, tak u prvního vrypu nejspíše došlo k zachycení částice na hrot a následnému dřívějšímu poškození vrstvy. Je to podobné, jako tomu bylo u prvního vrypu vrstvy Ag-DLC20.



**Obrázek 42: Scratch test Ti-DLC8\_1 [vlastní zdroj]**



**Obrázek 41: Scratch test Ti-DLC8\_2 [vlastní zdroj]**

První zlepšení hodnoty adheze u vrstev dopovaných titanem jsem naměřila u vrstvy Ti-DLC9. K hodnotě  $L_{c1}$  dochází u obou vrypů přibližně stejně při síle 2 N. Hodnoty se začínají trochu lišit u kritického bodu  $L_{c2}$ , kterému dochází u prvního vrypu při síle 2,57 N ve vzdálenosti 0,43 mm, zatímco u druhého vrypu až při síle 4,49 N ve vzdálenosti 0,96 mm. Podobně rozdílné jsou i body  $L_{c3}$  u obou vrypů, kterých je dosaženo u prvního vrypu při síle 15,71 N ve vzdálenosti 4,05 mm a u druhého vrypu při 13,28 N ve vzdálenosti 3,38 mm.

Vrstva Ti-DLC10, která obsahuje 5,21 at.% prvku titanu nevykazuje takovou pevnost jako vrstva Ag-DLC17 s 4,9 at.% stříbra. Již z toho můžeme usuzovat, že tím, že je titan pevnější, může docházet k většímu pnutí mezi vrstvou a substrátem, a tedy k dřívějšímu praskání, než je tomu u vrstev dopovaných stříbrem. Pokud ji ale porovnáme pouze s vrstvami dopovanými titanem, má vrstva velmi podobné výsledky jako předchozí Ti-DLC9 a obě vykazují lepší výsledky, než popsal Yeong [69] ve své publikaci. Bod  $L_{c1}$  je dosažen u prvního vrypu při síle 1,49 N ve vzdálenosti 0,11 mm a u druhé vrstvy při 1,96 N ve vzdálenosti 0,26 mm. Ke kritickému bodu  $L_{c2}$  došlo u obou vrypů shodně u přibližné hodnoty 2,6 N, ale podstatný rozdíl nastal u dosažení kritického místa  $L_{c3}$ . První vryp dosáhl až při síle 18,47 N ve vzdálenosti 4,81 mm, zatímco druhý vryp už při síle 12,53 N ve vzdálenosti 3,81 mm. Jak můžeme vidět na následujících obrázcích, u druhého vrypu dochází ke zřetelným poškozením vrstvy dříve.



**Obrázek 43: Scratch test Ti-DLC10\_1 [vlastní zdroj]**



**Obrázek 44: Scratch test Ti-DLC10\_2 [vlastní zdroj]**

Se zvyšujícím se obsahem dopantu dochází k poklesu hodnoty adheze, jak jsme viděli u vrstev dopovaných chromem a stříbrem, je tomu i zde. K poklesu dochází u vrstvy Ti-DLC11, která obsahuje 10 at.% dopantu. Hodnoty jsou zde velmi podobné s hodnotami vrstvy Ti-DLC7, kdy k dosažení  $L_{c1}$  dojde již při síle 3,42 N u prvního vrypu a 2,84 N u druhého vrypu. K  $L_{c2}$  bodu došlo v případě obou vrypů při téměř stejných hodnotách jako u vrstvy Ti-DLC7 a k celkovému prodření vrstvy došlo u prvního vrypu při síle 7,35 N ve vzdálenosti 1,75 mm a u druhého vrypu při síle 8,57 N ve vzdálenosti

2,08 mm. Na následujících obrázcích můžeme vidět, že vrstva vykazuje velmi brzy známky porušení.



**Obrázek 46: Ti-DLC11 1. vryp [vlastní zdroj]**



**Obrázek 45: Ti-DLC11 2.vryp [vlastní zdroj]**

U posledního vrypu Ti-DLC12 s nejvyšším obsahem titanu byl očekávám pokles hodnoty adheze, který se podle naměřených výsledků potvrdil. I když u prvního vrypu jsou hodnoty podobné jako u prvního vrypu vrstvy Ti-DLC10, u druhého vrypu došlo k vytlačování měkké vrstvy a jak můžeme vidět na obrázku 48, nelze přesně říct, kde se jednotlivá kritická místa nacházejí. To může být způsobeno například nedostatečně kvalitní vrstvou.



**Obrázek 47: Ti-DLC12 1. vryp [vlastní zdroj]**



**Obrázek 48: Ti-DLC12 2. vryp [vlastní zdroj]**

## 8 Závěr

Cílem diplomové práce bylo naměřit a porovnat mechanické vlastnosti chromem, stříbrem a titanem dopovaných diamantu podobných uhlíkových vrstev. Chtěla jsem potvrdit, že ať už je implantát z toho nejlepšího materiálu, záleží nejen na jeho samotných mechanických vlastnostech, ale i na vlastnostech jeho povrchu, a tedy části implantátu, která bude v kontaktu s lidskou tkání. První kapitola popisuje historii implantátů, biokompatibilitu a možné materiály, ze kterých se implantáty dají vyrobit. V druhé kapitole jsem se věnovala současným nejčastějším úpravám, které se pro implantáty používají. Předposlední kapitola popisuje nejčastější metody výroby povrchových vrstev, a poslední kapitola popisuje metody a přístroje, které byly k měření mechanických vlastností použity.

V první kapitole jsem se zabývala historií využití implantátů a důležitou vlastností, jakou je pro implantáty biokompatibilita. Zdůraznila jsem i důležitost znalosti tribologie a mechanických vlastností implantátů a jejich povrchových úprav.

Druhá kapitola je věnována nejčastějším povrchovým úpravám implantátů, jejich výhodám, nevýhodám a použití v medicíně. Popsala jsem zde hydroxyapatit, titaničitan barnatý a diamantu podobný uhlík, který je pro diplomovou práci stěžejní. Dopované DLC vrstvy byly předmětem praktické části, u kterých byla měřena adheze jednotlivých vrstev na substrátu. Vrstvy byly dopované chromem, stříbrem a titanem a jejich jednotlivé výsledky jsem diskutovala v kapitole 7.

Tyto vrstvy mohou být nanášeny na povrch substrátu několika způsoby, kdy nejčastěji používané metody jsou popsány ve třetí kapitole, která je podrobně rozebírá.

K měření velikost adheze jsem využila Scratch testy, kdy výsledky Scratch testů (vrypy) byly následně podrobně zanalyzovány na mikroskopu Keyence VHX7000 dle normy ČSN EN ISO 20502. Vrypy jsem pak s pomocí naprogramovaného kódu v Matlabu analyzovala dle vzdáleností, ve kterých u vrypů dochází ke zkoumaným kritickým poškozením.

V měření bylo nejlépe možné sledovat změnu hodnoty adheze se zvyšujícím se obsahem dopantu ve vrstvě a Ag-DLC, protože vrstev zde bylo nejvíce. Se zvyšujícím se obsahem dopantu jsem naměřila zvyšující se hodnotu adheze, a to až do hodnoty 9,34 at.%. V případě Ti-DLC jsem naměřila lepší hodnotu adheze do obsahu 10,07 at.% titanu. Stříbro je měkčí prvek než titan a možná právě to je vysvětlení pro nižší hodnoty adheze, které byly naměřeny u vrstev dopovaných titanem, protože tvrdší titanové vrstvy mohly být zároveň křehčí. U titanových vrstev jsem naměřila kritická místa dříve, tedy vrstva začala dříve praskat, než v případě většiny vrstev Ag-DLC. V případě Cr-DLC vrstev jsem naměřila nejlepší hodnotu adheze u vrstvy s obsahem 8,22 at.% chromu, ale hodnota adheze stále nebyla tak vysoká, jako u nejlepších výsledků vrstev Ag-DLC.



Předmětem dalšího výzkumu by mohlo být porovnání hodnoty tloušťky vrstev. A to například, jak moc souvisí tloušťka vrstvy s hodnotou adheze, kdy můžeme přistoupit k porovnání více druhů vrstev, přičemž každá by měla jinou tloušťku. Takto by se mohla najít ještě více mechanicky odolná vrstva, protože by se mohla tvořit jen s obsahem dopantu, který měl po mých výpočtech nejlepší hodnoty adheze.

## Seznam použité literatury

[1] VAŇKOVÁ, Renáta. TENKÉ VRSTVY V LÉKAŘSTVÍ A V BIOLOGII 1. BIOMATERIÁLY 2. IMPLANTÁTY 3. ZUBNÍ NÁHRADY TV HA 4. DLC PRO IMPLANTÁTY. *Anzdoc* [online]. online: anzdoc, 2020 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://adoc.pub/tenke-vrstvy-v-lekastvi-a-v-biologii-1-biomaterialy-2-implan.html>

[2] ., Thomas a Saber Amin YAVARI. Combating Implant Infections: Shifting Focus from Bacteria to Host. *Advanced Materials* [online]. 2020, **32**(43), 1-30 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202002962

[3] CATLEDGE, SA a Thomas V. Nanostructured diamond coatings for orthopaedic applications. *Woodhead Publ Ser Biomater* [online]. 2013, **1**(1), 105-150 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1533/9780857093516.2.105

[4] BAUER, Sebastian. Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces. *Progress in Materials Science* [online]. 2013, **58**(3), 261-326 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2012.09.001

[5] DEVANE, Peter A a James Geoffrey HORNE. Highly Cross-Linked Polyethylene Reduces Wear and Revision Rates in Total Hip Arthroplasty: A 10-Year Double-Blinded Randomized Controlled Trial. *J Bone Joint Surg Am* [online]. 2017, **99**(20), 1703-1714 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.2106/JBJS.16.00878

[6] RIES, M D. Fatigue strength of polyethylene after sterilization by gamma irradiation or ethylene oxide. *Clin Orthop Relat Res.* [online]. 1996, **333**(1), 87-95 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:8981884

[7] The history of dentistry: from the ancient Egyptians to the Renaissance. *Tenodent* [online]. online: Tecnodent S.R.L., 2018 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://www.tecnodent.com/the-history-of-dentistry-from-the-ancient-egyptians-to-the-renaissance/>

[8] PASQUALINI, Ugo a Marko PASQUALINI. In: *Treatise of Implant Dentistry: The Italian Tribute to Modern Implantology.*. Carimate: Ariesdue, 2009, s. 19-41. ISBN 13: 9788890382116.

[9] ANDERSON, J.M. 9.19 - Biocompatibility. *Polymer Science: A Comprehensive Reference* [online]. 2012, 2012, **9**(9), 363-383 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00229-6

[10] CVRČEK, Ladislav. Plasma Modified Polymeric Materials for Implant Applications. *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials* [online]. 2019,

2012, **1**(1), 367-407 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813152-7.00014-7

[11] Bioinert Materials. *IOMC* [online]. online: Journal of Biology and Today's World, 2018 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://www.iomcworld.org/medical-journals/bioinert-materials-51536.html>

[12] CARNES, Kathryn. The Ten Greatest Events in Tribology History. *ProQuest* [online]. online: ProQuest, 2005 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: [https://www.proquest.com/openview/111f8e7034bab24e5442b8e0916f27c2/1?casa\\_token=WakZG5UwWPoAAAAA:qAaIqyBFt-S\\_1WiasqzWDrD99BOwSiwdkwcYoSHrg\\_3AsRuL3utBVNWkqi9R7Y8-34YWcS1Bz08&cbl=44644&pq-origsite=gscholar&parentSessionId=%2BAz5qrPPP4adeV8yq4RmWV14QbhJMOOyP3c3EuTCUpc%3D](https://www.proquest.com/openview/111f8e7034bab24e5442b8e0916f27c2/1?casa_token=WakZG5UwWPoAAAAA:qAaIqyBFt-S_1WiasqzWDrD99BOwSiwdkwcYoSHrg_3AsRuL3utBVNWkqi9R7Y8-34YWcS1Bz08&cbl=44644&pq-origsite=gscholar&parentSessionId=%2BAz5qrPPP4adeV8yq4RmWV14QbhJMOOyP3c3EuTCUpc%3D)

[13] Leonardo da Vinci as a Tribologist. *Tribonet about tribology* [online]. online: Tribonet, 2015 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://www.tribonet.org/tag/leonardo-da-vinci/>

[14] FITCH, Jim. Interview with Luminary Professor H. Peter Jost - The Man who Gave Birth to the Word "Tribology". *Machinery* [online]. online: Machinery, 2006 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.machinerylubrication.com/Read/834/tribology-jost>

[15] SAHOO, Prasanta. Tribology of materials for biomedical applications. *Metals for Biomedical Devices* [online]. 2019, **1**(1), 1-45 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102174-3.00001-2

[16] Some Challenges to Tribology Posed by Energy Efficient Technology. *Tribology Series* [online]. 2007, **34**(1), 35-47 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-8922(98)80060-6

[17] YAN, Y. Tribology and tribo-corrosion testing and analysis of metallic biomaterials. *Metals for Biomedical Devices* [online]. 2014, **1**(1), 178-201 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1533/9781845699246.2.178

[18] Coefficient of friction. *Britannica* [online]. online: The Editors of Encyclopaedia, 2020 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/coefficient-of-friction>

[19] ZHANG, H. Surface characterization techniques for polyurethane biomaterials. *Advances in Polyurethane Biomaterials* [online]. 2016, **1**(1), 23-73 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100614-6.00002-0

[20] ASTM D1894-14 Coefficient of Friction of Plastic Film. *Instron* [online]. online: Illinois Tool Works, 2019 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://www.instron.com/en/testing-solutions/astm-standards/astm-d1894>

[21] What is Wear. In: *Material-properties* [online]. online: material properties, 2020 [cit. 2023-05-12]. Dostupné z: <https://material-properties.org/what-is-wear-definition/>

[22] Wear. *Britannica* [online]. Encyclopedia Britannica: The Editors of Encyclopaedia, 1998, s. 1037-1040 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2009.05.050

[23] ELERT, Glen. Coefficients of Friction of Human Joints. *The Physics Factbook* [online]. online: Connie Qiu, 2007 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://hypertextbook.com/facts/2007/ConnieQiu.shtml>

[24] DAVIS, Lawrence. *Body Physics: Motion to Metabolism* [online]. Open Oregon: Open Oregon Educational Resources, 2018 [cit. 2023-03-15]. ISBN 978-1-63635-046-2. Dostupné z: <https://openoregon.pressbooks.pub/bodyphysics/>

[25] JIN, Zhongmin. Bio-friction. *Friction* [online]. Springerlink, 2013, **1**(2), 100-113 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1007/s40544-013-0004-4

[26] CALIGARIS, Matteo. Effects of Sustained Interstitial Fluid Pressurization Under Migrating Contact Area, and Boundary Lubrication by Synovial Fluid, on Cartilage Friction. *Osteoarthritis Cartilage* [online]. manuscript, 2009, **16**(10), 1220-1227 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.joca.2008.02.020

[27] CALIGARIS, Matteo. Investigation of the frictional response of osteoarthritic human tibiofemoral joints and the potential beneficial tribological effect of healthy synovial fluid. *Osteoarthritis and Cartilage* [online]. Elsevier, 2009, **17**(10), 1327-1332 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.joca.2009.03.020

[28] SAINI, Monika. Implant biomaterials: A comprehensive review. *World J Clin Cases* [online]. 2015, **3**(1), 52-57 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.12998/wjcc.v3.i1.52

[29] EHRENFEST, David M Dohan. Plasma Modified Polymeric Materials for Implant Applications. *Trends Biotechnol* [online]. 2010, 2010, **28**(4), 198-206 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.tibtech.2009.12.003

[30] E ANINWENE, George. Enhanced osteoblast adhesion to drug-coated anodized nanotubular titanium surfaces. *Int J Nanomedicine*. [online]. 2008, 2008, **3**(2), 257–264 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.2147/ijn.s2552

[31] Catauro, Michelina; Bollino, Flavia; Giovanardi, Roberto; Veronesi, Paolo. **Materials Science & Engineering: C**. May2017, Vol. 74, p501-507. 7p. DOI: 10.1016/j.msec.2016.12.046. , Database: Academic Search Complete

[32] MATOS, Adaias Oliviera a Amanda Bandeira DE ALMEDIA. Synthesis of multifunctional chlorhexidine-doped thin films for titanium-based implant materials. *Materials Science & Engineering: C*. [online]. 2020, **2020**(117), pN.PAG-N.PAG [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2020.111289

[33] PRAKASH, Chander a H. KANSAL. Multi-objective optimization of powder mixed electric discharge machining parameters for fabrication of biocompatible layer on  $\beta$ -Ti alloy using NSGA-II coupled with Taguchi based response surface methodology. *Journal of Mechanical Science & Technology*. [online]. 2020, **30**(9), 4195-4204 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1007/s12206-016-0831-0

[34] OVČAČÍKOVÁ, Hana. *SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY* [online]. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2023-02-27]. ISBN 978-80-248-3365-1. Dostupné z: [http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin\\_Animace/Opory/02\\_Metalurgicke\\_inzenyrstvi/17\\_Specialni\\_keramicke\\_materialy/Ovcacikova\\_Specialni\\_keramicke\\_materialy.pdf](http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/02_Metalurgicke_inzenyrstvi/17_Specialni_keramicke_materialy/Ovcacikova_Specialni_keramicke_materialy.pdf)

[35] Global Medical Ceramics Market 2015-2019. *Cision* [online]. online: Copyright © 2023 Cision US, 2015 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-medical-ceramics-market-2015-2019-300070372.html>

[36] Biomateriály ve stomatologii. *Wikiskripta* [online]. online: MEFANET, 2016 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Biomateri%C3%A1ly\\_ve\\_stomatologii](https://www.wikiskripta.eu/w/Biomateri%C3%A1ly_ve_stomatologii)

[37] MODIFIKACE POVRCHU TITANU PRO MEDICÍNSKÉ APLIKACE. *Chemické listy* [online]. online: chemické listy, 2014 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014\\_01\\_40-45.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_40-45.pdf)

[38] Biokompatibilní materiály. *Průmyslové spektrum* [online]. online: mmspektrum, 2012 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/biokompatibilni-materialy>

[39] HAROLD, Alexander a John B. BRUNSKI. Classes of Materials Used in Medicine. *Biomaterials Science* [online]. 1996, **1**(1), 37-130 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-050014-0.50007-9

[40] DANG, Tram T. a Mehdi NIKKHAH. Polymeric Biomaterials for Implantable Prostheses. *Natural and Synthetic Biomedical Polymers* [online]. 2014, **1**(1), 309-331 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-396983-5.00020-X

[41] KASHI, A. a S. SAHA. Mechanisms of failure of medical implants during long-term use. *Biointegration of Medical Implant Materials* [online]. 2010, **1**(1), 326-348 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1533/9781845699802.3.326

[42] HYDROGEL UMOŽNIL KONTAKTNÍ ČOČKY, NYNÍ HOJÍ RÁNY. *Inspirante* [online]. online: inspirante, 2021 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://inspirante.cz/hydrogel-umoznil-kontaktni-cocky-nyni-hoji-rany/>

[43] Hydrogelový intrakapsulární implantát pro náhradu duhovky. *Wilens* [online]. online: Wilens, 2015 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.wilens.cz/sites/WILENS.cz/repository/File/letak-wilens-iris.pdf>

[44] Vývoj hydrogelových implantátů pro léčbu očního nádoru. *ÚSTAV MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE AV ČR* [online]. online: ÚSTAV MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE AV ČR, 2015 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.imc.cas.cz/cs/aktuality-publikace/vyvoj-hydrogelovych-implantatu-pro-lecbu-ocniho-nadoru>

[45] HOBZOVÁ, Radka. Hydrogel implants for transscleral diffusion delivery of topotecan: In vivo proof of concept in a rabbit eye model. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. International Journal of Pharmaceutics, 2021, **1**(606), 1 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2021.120832

[46] TURON, Pau. Biodegradable and Biocompatible Systems Based on Hydroxyapatite Nanoparticles. *Biodegradable and Biocompatible Nanoparticles* [online]. 2016, **7**(1), 10-14 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.3390/app7010060

[47] HABRAKEN, Wouter. Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future?. *Materials today* [online]. 2016, **19**(2), 69-87 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2015.10.008

[48] LEENA, Maria. Accelerated synthesis of biomimetic nano hydroxyapatite using simulated body fluid. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2016, **180**(1), 166-172 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2016.05.060

[49] WANG, Eddie. Elastin-like polypeptide based hydroxyapatite bionanocomposites. *Biomacromolecules* [online]. 2011, **12**(3), 672-680 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1021/bm101322m

[50] C DUMONT, Vitor. Chitosan and carboxymethyl-chitosan capping ligands: Effects on the nucleation and growth of hydroxyapatite nanoparticles for producing biocomposite membranes. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* [online]. 2016, **59**(1), 265-277 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2015.10.018

[51] SMIEŠKOVÁ, Jana. *Vícefázové biokeramické porézní náhrady kostní tkáně na bázi fosforečnanů vápenatých*. Brno, 2018. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.

[52] Mikroskopická anatomie kostní tkáně. In: *Is.muni.cz* [online]. online: Masarykova univerzita, 2013 [cit. 2023-05-12]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/el/1431/jaro2013/Bi5120/um/kosterni\\_soustava.pdf](https://is.muni.cz/el/1431/jaro2013/Bi5120/um/kosterni_soustava.pdf)

[53] SIKDER, Prabaha. Conventionally Sintered Hydroxyapatite–Barium Titanate Piezo-Biocomposites. *Transactions of the Indian Institute of Metals* [online]. Springer Nature, 2019, **1**(1), 72 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1007/s12666-018-1533-3

[54] MAO, Yifan. Formation and properties of bioactive barium titanate coatings produced by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International* [online]. Natural Science Foundation, 2018, **44**(11), 12978-12986 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2018.04.115

[55] SCHULT, Mark. Experimental studies on 3D printing of barium titanate ceramics for medical applications. *Current Directions in Biomedical Engineering* [online]. De Gruyter, 2016, **1**(1), 16-24 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1515/cdbme-2016-0024

[56] SU, Zhijun. Effect of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate and a Ti/TiN/TiCN interlayer on the structure, mechanical and tribological properties of a-C:H films deposited using a hybrid PVD/PECVD process with an anode-layer ion source. *Vacuum* [online]. 2023, **209**(1), 17-53 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111753

[57] Pulsní laserová depozice. *NCK MATCA* [online]. online: matca, 2019 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/plazmaticke-technologie/pulsni-laserova-depozice/>

[58] Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 21, N° 1, 2001, Pulsed laser deposition (PLD) of diamond-like carbon (DLC) thin film on Polymethylmethacrylate (PMMA) and tool steels. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* [online]. online: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2001 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: [https://www.rlmm.org/archivos/21\(1\)/RLMM%20Art-01V21N1-p30.pdf](https://www.rlmm.org/archivos/21(1)/RLMM%20Art-01V21N1-p30.pdf)

[59] HUBÁČEK, Tomáš a Václav ŠVORČÍK. PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI TENKÝCH UHLÍKOVÝCH VRSTEV. *Chemické listy* [online]. online: chemické listy, 2016 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016\\_06\\_430-439.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016_06_430-439.pdf)

[60] Povlakování nástrojů metodou PACVD. *Mmspektrum* [online]. online: mmspektrum, 2008 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/povlakovani-nastroju-metodou-pacvd>

[61] KHUN, N.W. Corrosion behavior of nitrogen doped diamond-like carbon thin films in NaCl solutions. *Corrosion Science* [online]. Elsevier, 2009, **51**(9), 2158-2164 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2009.05.050

[62] IONITA, Daniela. Modifying the TiAlZr biomaterial surface with coating, for a better anticorrosive and antibacterial performance. *Applied Surface Science* [online]. CNCSIS – UEFISCSU, 2011, **257**(21), 9164-9168 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.125

[63] MAZARE, Anca. Silver doped diamond-like carbon antibacterial and corrosion resistance coatings on titanium. *Thin Solid Films* [online]. Elsevier, 2018, **657**(1), 16-23 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2018.04.036

[64] CHAN, Yu-Hao. Mechanical properties and antibacterial activity of copper doped diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology* [online]. Elsevier, 2011, **206**(6), 1037-1040 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2011.07.034

[65] BOCIAGA, Dorota. Silver-doped nanocomposite carbon coatings (Ag-DLC) for biomedical applications – Physiochemical and biological evaluation. *Applied Surface Science* [online]. Elsevier: National Centre for Research and Development, 2015, **355**(1), 388-397 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.117

[66] SHAO, Wei. Influence of reducers on nanostructure and surface energy of silver coatings and bacterial adhesion. *Surface and Coatings Technology* [online]. Elsevier: Scottish Executive Chief Scientist, 2009, **204**(8), 1288-1294 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2009.10.015

[67] MCARDLE, P. Increasing patient safety through the use of silver-coated 100% silicone Foley catheter system. *American Journal of Infection Control* [online]. Elsevier: Association for Professionals in Infection Control and Epidemiology, 2005, **33**(5), 130-131 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ajic.2005.04.164

[68] PATNAIK, Lokeswar. Comprehensive structural, nanomechanical and tribological evaluation of silver doped DLC thin film coating with chromium interlayer (Ag-DLC/Cr) for biomedical application. *Ceramics International* [online]. 2020, **46**(13), 22805-22818 [cit. 2023-03-05]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.048

[69] YEONG, Ju Jo. Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. *Applied Surface Science* [online]. Elsevier: Global Frontier R&D, 2018, **433**(1), 1184-1191 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.151

[70] CUI, Jinfeng. Mechanical and tribological properties of Ti-DLC films with different Ti content by magnetron sputtering technique. *Applied Surface Science* [online]. Elsevier: National Natural Science Foundation of China, 2012, **258**(12), 5025-5030 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.072

[71] ZHOU, Yefei. Mechanical and tribological behaviors of Ti-DLC films deposited on 304 stainless steel: Exploration with Ti doping from micro to macro. *Diamond and Related Materials* [online]. Elsevier: National Natural Science Foundation of China,



2020, **107**(1), 107-870 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2020.107870

[72] JELÍNEK, Miroslav. Dual laser deposition of Ti:DLC composite for implants. *Laser Physics* [online]. 2016, **26**(10), 1 [cit. 2023-03-05]. Dostupné z: doi:10.1088/1054-660X/26/10/105605

[73] JELÍNEK, Miroslav. Chromium-doped DLC for implants prepared by laser-magnetron deposition. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2015, **46**(1), 381-386 [cit. 2023-03-05]. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2014.10.035

[74] COSTA, M. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Crit Rev Toxicol* [online]. 1997, **27**(5), 431-432 [cit. 2023-03-05]. Dostupné z: doi:10.3109/10408449709078442.

[75] FILOVA, Elena. Adhesion and differentiation of Saos-2 osteoblast-like cells on chromium-doped diamond-like carbon coatings. *Tissue Engineering Constructs and Cell Substrates* [online]. 2017, **17**(1), 17 [cit. 2023-03-05]. Dostupné z: doi:10.1007/s10856-016-5830-2

[76] MEHR, Ali Kosari. Classification of thin film deposition methods. *KasarTech* [online]. online: Copyright, 2020, 2021 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://kosartech.com/en/journal/posts/Classification-of-thin-film-deposition-methods>

[77] KOPECKÝ, Dušan. LASEREM INDUKOVANÁ DEPOZICE ORGANICKÝCH MATERIÁLŮ. *Chemické listy* [online]. online: chemické listy, 2015, 2015 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015\\_03\\_183-190.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_03_183-190.pdf)

[78] SOONMIN, Ho. A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection. *Mediterranean Journal of Chemistry* [online]. 2018, **7**(6), 433-451 [cit. 2023-02-02]. Dostupné z: doi:10.13171/mjc7618111916hs

[79] Pulsed laser deposition. *Wikipedia* [online]. online: MediaWiki, 2022 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Pulsed\\_laser\\_deposition#History](https://en.wikipedia.org/wiki/Pulsed_laser_deposition#History)

[80] GREER, James A. History and current status of commercial pulsed laser deposition equipment. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. Publishing, 2014, **47**(1), 34-35 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/47/3/034005

[81] LU, Yimin. A review on diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* [online]. Wuhan: Elsevier, 2021, **541**(1), 148-573 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2020.148573

[82] TUDOSE, Ioan Valentin. Chemical and physical methods for multifunctional nanostructured interface fabrication. *Functional Nanostructured Interfaces for*

*Environmental and Biomedical Applications* [online]. Micro and Nano Technologies, 2021, **1**(1), 15-26 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814401-5.00002-5

[83] AWASTHI, Kamendra. Nanostructured Zinc Oxide. *Metal Oxides* [online]. Elsevier, 2021, **1**(1), 11-19 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/C2018-0-04680-0

[84] KELLY, P.J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* [online]. Elsevier, 2000, **56**(3), 159-172 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X

[85] SWANN, S. Magnetron sputtering. *Physics in Technology* [online]. Physics in Technology, 1988, **19**(67), 1-10 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1088/0305-4624/19/2/304

[86] Tenké vrstvy. In: *Opi.zcu* [online]. online: Oddělení Povrchového inženýrství na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni, 2020 [cit. 2023-05-12]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)

[87] Chemical vapor deposition. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_vapor\\_deposition](https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition)

[88] Chemical Vapor Deposition. *Surface Physics Group* [online]. online: Department of Surface and Plasma MFF UK, 2000 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/method/cvd-principles>

[89] Keyence VHX 7000 digital microscope features expanded memory, one-click focus. *ASM International* [online]. online: ASM International, 2019 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: [https://www.asminternational.org/home-/journal\\_content/56/10180/37484758/NEWS](https://www.asminternational.org/home-/journal_content/56/10180/37484758/NEWS)

[90] New Keyence VHX-7000 4K Microscope enhances view, capture and measure tasks. *Engineering design show* [online]. online: Engineering design show, 2015 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: <https://engineeringdesignshow.co.uk/show-news/new-keyence-vhx-7000-4k-microscope-enhances-view-capture-and-measure-tasks>

[91] KALIDINDI, Ramachandra S.R. Sol-gel nanocomposite hard coatings. *Anti-Abrasive Nanocoatings* [online]. Centre for Powder Metallurgy and New Materials, 2015, **1**(1), 105-136 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-85709-211-3.00005-4

[92] WU, Guizhi. Understanding of fracture conditions and material response in a model TiN film/stainless steel substrate system – A cross-sectional scratch test study. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2022, **422**(1), 128-340 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2022.128340

[93] *Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) - Stanovení přílnavosti keramických povlaků zkouškou vrypem*. 72 7525. Praha: úřad prot. echnickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.

[94] BEN-NISAN, B. Adhesion of hydroxyapatite on titanium medical implants. *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications* [online]. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2015, **1**(1), 21-51 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-78242-033-0.00002-X

[95] Scratch Testing of Coatings. *TECH SPOTLIGHT* [online]. Massachusetts: CSM Instruments, 2006 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://www.asminternational.org/documents/10192/1886015/amp16404p041.pdf/f5f271c2-6ed5-43b8-a841-fa31f5912b7a>

[96] Matlab. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2023-04-26]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/MATLAB>

[97] WDS. *Enpedie* [online]. online: MediaWiki, 2013 [cit. 2023-04-05]. Dostupné z: <http://enpedie.cz/wiki/WDS>

[98] JELÍNEK, M. a P. PÍSAŘÍK. Preliminary comparative study of laser-prepared DLC and Cr-doped DLC for bacteria adhesion. *Applied Physics A* [online]. 2014, **114**(3), 1437-1443 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-014-8256-z

[99] PÍSAŘÍK, P. a M. JELÍNEK. Antibacterial, mechanical and surface properties of Ag-DLC films prepared by dual PLD for medical applications. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2017, **77**(1), 955-962 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2017.04.005

[100] JELÍNEK, Miroslav, Petr PÍSAŘÍK a Josef ZEMEK. Hybrid laser technology and doped biomaterials. *Applied Surface Science* 417 [online]. 2017, **1**(1), 73-83 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.103

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Princip pulsní laserové depozice [78] .....	32
Obrázek 2: Kritické místo <i>Lc1</i> [93] .....	37
Obrázek 3: Kritické místo <i>Lc2</i> [93] .....	37
Obrázek 4: Kritické místo <i>Lc3</i> [93] .....	38
Obrázek 5: Znázornění tvorby Scratch testu hrotem [95].....	39
Obrázek 6: Vytvoření tří druhů labelů v programu Matlab v knihovně imageLabeler [vlastní zdroj].....	41
Obrázek 7: Vryp označený všemi druhy labelů [vlastní zdroj] .....	42
Obrázek 8: Vyexportovaná tabulka s výsledky v programu Matlab [vlastní zdroj] .....	43
Obrázek 9: Scratch test Cr-DLC15_2 s detaily kritických míst [vlastní zdroj] .....	46
Obrázek 10: Graf akustické emise scratch testu Cr-DLC15_2 [vlastní zdroj] .....	47
Obrázek 11: Scratch test Cr-DLC20_1 [vlastní zdroj].....	47
Obrázek 12: Graf akustické emise scratch testu Cr-DLC20_1 [vlastní zdroj] .....	48
Obrázek 13: Znázornění velikosti adheze vrstvy k substrátu se zvyšujícím se obsahem dopantu.....	50
Obrázek 14: Cr-DLC16 1. vryp [vlastní zdroj].....	51
Obrázek 15: Cr-DLC16 2.vryp [vlastní zdroj].....	51
Obrázek 16: Cr-DLC19 1. vryp [vlastní zdroj].....	52
Obrázek 17: Cr-DLC19 2.vryp [vlastní zdroj].....	52
Obrázek 18: Cr-DLC20 1.vryp [vlastní zdroj].....	53
Obrázek 19: Cr-DLC20 2.vryp [vlastní zdroj].....	53
Obrázek 20: Scratch test Ag-DLC15 1. vryp s detaily kritických míst [vlastní zdroj] .....	54
Obrázek 21: Graf akustické emise scratch testu Ag-DLC15_1 [vlastní zdroj].....	54
Obrázek 22: Scratch test Ag-DLC21 1. vryp [vlastní zdroj] .....	55
Obrázek 23: Graf akustické emise scratch testu Ag-DLC21_1 [vlastní zdroj].....	55
Obrázek 24: Znázornění velikosti adheze vrstvy k substrátu se zvyšujícím se obsahem dopantu.....	58
Obrázek 25: Ag-DLC20 1. vryp [vlastní zdroj].....	60

Obrázek 26: Ag-DLC20 2. vryp [vlastní zdroj].....	60
Obrázek 27: Ag-DLC17 1. vryp [vlastní zdroj].....	61
Obrázek 28: Ag-DLC17 2. vryp [vlastní zdroj].....	61
Obrázek 29: Ag-DLC16 1.vryp [vlastní zdroj].....	62
Obrázek 30: Ag-DLC16 2.vryp [vlastní zdroj].....	62
Obrázek 31: Ag-DLC21 1.vryp [vlastní zdroj].....	62
Obrázek 32: Ag-DLC21 2.vryp [vlastní zdroj].....	62
Obrázek 33: Scratch test Ti-DLC7 1. vryp s detaily kritických míst [vlastní zdroj]	63
Obrázek 34: Graf akustické emise scratch testu Ti-DLC7_1 [vlastní zdroj].....	64
Obrázek 35: Scratch test Ti-DLC12_2 [vlastní zdroj].....	64
Obrázek 36: Graf akustické emise scratch testu Ti-DLC12_2 [vlastní zdroj].....	65
Obrázek 37: Scratch test Ti-DLC12_1 [vlastní zdroj].....	65
Obrázek 38: Znárodnění velikosti adheze vrstvy k substrátu se zvyšujícím se obsahem dopantu.....	67
Obrázek 39: Scratch test Ti-DLC7_1 [vlastní zdroj].....	69
Obrázek 40: Scratch test Ti-DLC7_2 [vlastní zdroj].....	69
Obrázek 41: Scratch test Ti-DLC8_2 [vlastní zdroj].....	69
Obrázek 42: Scratch test Ti-DLC8_1 [vlastní zdroj].....	69
Obrázek 43: Scratch test Ti-DLC10_1 [vlastní zdroj].....	70
Obrázek 44: Scratch test Ti-DLC10_2 [vlastní zdroj].....	70
Obrázek 45: Ti-DLC11 2.vryp [vlastní zdroj].....	71
Obrázek 46: Ti-DLC11 1. vryp [vlastní zdroj].....	71
Obrázek 47: Ti-DLC12 1. vryp [vlastní zdroj].....	71
Obrázek 48: Ti-DLC12 2. vryp [vlastní zdroj].....	71

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Hodnoty tloušťky jednotlivých vrstev Cr-DLC [98] .....	48
Tabulka 2: Velikost adheze při dosažení kritických míst <i>Lc1</i> , <i>Lc2</i> a <i>Lc3</i> na vrypech ve vrstvě Cr-DLC.....	49
Tabulka 3: Vzdálenost jednotlivých kritických míst na vrstvě Cr-DLC od počátku vrypu .....	50
Tabulka 4: Hodnoty tloušťky jednotlivých vrstev Ag-DLC [99] .....	56
Tabulka 5: Velikost adheze při dosažení kritických míst <i>Lc1</i> , <i>Lc2</i> a <i>Lc3</i> na vrypu ve vrstvě Ag-DLC.....	57
Tabulka 6: Vzdálenost jednotlivých kritických míst na vrstvě Ag-DLC od počátku vrypu .....	59
Tabulka 7: Hodnoty tloušťky jednotlivých vrstev Ti-DLC [100].....	66
Tabulka 8: Velikost adheze při dosažení kritických míst <i>Lc1</i> , <i>Lc2</i> a <i>Lc3</i> na vrypu ve vrstvě Ti-DLC .....	66
Tabulka 9: Vzdálenost jednotlivých kritických míst na vrstvě Ti-DLC od počátku vrypu [vlastní zdroj].....	68