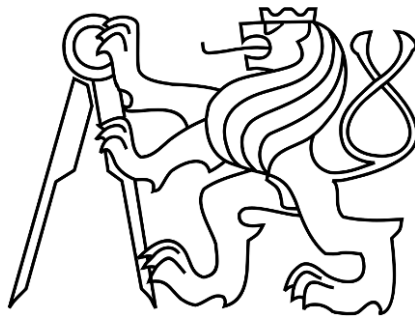


**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

**FAKULTA STROJNÍ**

**ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ**



**VYTVÁŘENÍ OXIDOVÝCH VRSTEV NA SLITINÁCH TiNb PRO  
APLIKACE V ZUBNÍM LÉKAŘSTVÍ**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Dagmara PONDELOVÁ

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Vytváření oxidových vrstev na slitinách TiNb pro aplikace v zubním lékařství jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujícího 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, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Praze dne .....

.....

Dagmara Pondelová

Chtěla bych poděkovat doc. RNDr. Vladimíru Starému, CSc. za konzultace, užitečné rady, pomoc při vedení mé bakalářské práce a v neposlední řadě také za trpělivost a ochotu, s jakou se mi věnoval. Dále děkuji své rodině za podporu při zpracování této práce a za cenné rady. Poděkování: GA ČR za podporu grantu 107-15-01558S, „Elektroaktivní vrstvy na titanových slitinách pro povrchovou úpravu kostních implantátů“, ing. Zdeňkovi Toldemu z Ústavu materiálového inženýrství a panu ing. Leoši Polívkovi z FzU AV ČR za mikrofotografie vzorků z elektronového mikroskopu.

## ANOTACE

V práci byly studovány vlastnosti oxidové vrstvy biokompatibilní slitiny Ti připravené anodickou oxidací. Slitina Ti39Nb je perspektivní biokompatibilní materiál a jeho oxidace slouží jako základ pro úpravy povrchu vytvořením bioaktivní vrstvy hydroxyapatitu a optimalizaci povrchových vlastností kovových slitin zvláště pro zubní lékařství.

V našich experimentech byla slitina Ti39Nb oxidována nejdříve v 1M elektrolytu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při stejnosměrném napětí 10, 20 a 100 V po dobu 1 hodiny a poté v 1M elektrolytu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  při stejnosměrném napětí 10, 20 a 40 V po dobu 1 hodiny. U vzniklých oxidových vrstev byla sledována barva a morfologie povrchu pomocí elektronové mikroskopie a měřena drsnost povrchu a smáčivost (povrchová energie) pomocí měření kontaktního úhlu.

Připravené vrstvy měly výrazné barvy. Drsnost povrchu oxidových vrstev v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve srovnání se základním materiálem se snížila přibližně na polovinu. Smáčivost povrchu se po cca 1 měsíci výrazně změnila, což ukázalo, že připravené oxidové vrstvy nejsou zřejmě stabilní. Vrstvy vytvořené oxidací v  $\text{H}_3\text{PO}_4$  měly odlišný charakter a po vaření ve vodě s přídavkem se na povrchu objevil vápník, což by mohl být základ hydroxyapatitu.

## ANNOTATION

We studied oxidic films on biocompatible Ti alloy. The films were prepared by anodic oxidation of Ti39Nb, which could be used as substrate for preparation of bioactive films of hydroxyapatite and for optimization of surfaces for dental applications. In our experiments we oxidized the alloy in 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  using the DC voltage 10, 20 and 100 V for 1 hour and then in 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  using the DC voltage 10, 2, and 40 V for 1 hour. At the layers we followed the color and measured the surface roughness and surface wetting angle of prepared films and also followed the morphology by electron microscopy.

The prepared films were pronounced colors which can be used for estimation of their thickness. The roughness of oxidic layers in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was approximately one half of substrate roughness. The value of wetting angle depended on time after preparation

which point out on the instability of prepared layers. Unfortunate, no noticeable creation of pores on the surface by electron microscopy was not observed. Layer formed by oxidation of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  had a different character. After boiling in water with the addition, the calcium appeared on the sample surface, which could be the base of hydroxyapatite.

# OBSAH

1	ÚVOD A CÍL PRÁCE	8
2	BIOMATERIÁLY	10
2.1	Biomateriály.....	10
2.1.1	Historie biomateriálů .....	10
2.1.2	Základní pojmy .....	12
2.1.3	Rozdělení biomateriálů .....	12
2.2	Kovové biomateriály.....	13
2.2.1	Historie kovových biomateriálů.....	13
2.2.2	Stručný přehled kovových biomateriálů .....	14
2.2.3	Koroze kovových implantátů .....	15
2.3	Titan a jeho slitiny .....	16
2.3.1	Titan .....	16
2.3.2	Vlastnosti titanu .....	16
2.3.3	Slitiny titanu.....	17
2.3.4	Vlastnosti slitin titanu .....	18
2.3.5	Titanové implantáty .....	18
2.4	Anodická oxidace titanu a jeho slitin.....	19
2.4	Barvy při anodické oxidaci .....	20
2.5	Hydroxyapatit .....	21
2.6	Vlastnosti a složení hydroxyapatitu .....	21
2.6.1	Vytváření hydroxyapatitu na oxidové vrstvě na Ti .....	22
3	POPIS POUŽITÝCH METOD	24
3.1	Elektronová mikroskopie.....	24
3.2	Metoda kontaktního úhlu .....	26
3.3	Měření drsnosti .....	28
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31

4.1	Příprava vzorků.....	31
4.2	Anodická oxidace .....	31
4.3	Vaření vzorků v destilované vodě .....	32
4.4	Měření vzorků.....	32
4.4.1	Elektronová mikroskopie.....	32
4.4.2	Kontaktní úhel (WCA).....	32
4.4.3	Měření drsnosti .....	33
5	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE	34
5.1	Měřené vzorky .....	34
5.2	Anodizované vzorky .....	34
5.3	Průběh oxidačního proudu .....	35
5.4	Výsledky měření kontaktního úhlu.....	36
5.5	Výsledky měření drsnosti .....	38
5.6	Výsledky pozorování pomocí SEM.....	38
5.7	Vaření vzorků v destilované vodě .....	42
5.8	Výsledky pozorování vařených vzorků pomocí SEM .....	42
5.9	Prvková analýza vařených vzorků .....	44
6	DISKUZE A ZÁVĚR	46
7	PŘÍLOHY	48
7.1	Měření kontaktního úhlu.....	48
7.2	Dodatek .....	52
8	LITERATURA A ZDROJE INFORMACÍ	53
9	SEZNAMY OBRÁZKŮ A TABULEK	56
9.1	Seznam obrázků.....	56
9.2	Seznam tabulek a grafů.....	58

# 1 ÚVOD A CÍL PRÁCE

Bakalářská práce je rozdělena do pěti hlavních kapitol – úvod a cíl práce; biomateriály; popis použitých metod; experimentální část; výsledky měření, diskuze a závěr.

Každá kapitola obsahuje v úvodu krátkou charakteristiku dané kapitoly. V druhé kapitole je obecný popis biomateriálů a základních pojmů pro lepší přehlednost a orientaci v dané problematice. V další části této kapitoly je uveden přehled kovových biomateriálů. Dále jsou uvedeny informace o titanu a jeho slitinách a jeho vlastnostech, titanových implantátech a anodické oxidaci titanu. Nakonec jsou uvedeny informace o hydroxyapatitu a jeho vlastnostech, zdroji hydroxyapatitu a technikách jeho přípravy. Na konci je popsán stručný cíl práce. Třetí kapitola se zabývá popisem použitých metod při uskutečnění experimentu. Čtvrtá a pátá kapitola se zaměřuje na experimentální část, výsledky měření a diskuzi naměřených výsledků.

S rostoucí průměrnou délkou věku člověka, se stárnutím populace a s rozvojem civilizace se zvyšuje potřeba náhrad různých částí lidského organismu. Se zvyšující se životní úrovní velké části obyvatelstva roste také ochota lidí vydávat více peněz na lékařskou péči. Zdravotnický průmysl patří k jedním z nejrychleji se rozvíjejícím sektorům ekonomiky s vysokou přidanou hodnotou. Totéž platí i o výrobě biomateriálů. Náklady spojené s výrobou biomateriálů tvoří jen 1 až 5% celkových výdajů souvisejících s léčbou. Rozvoj biomateriálů a zdravotnického průmyslu vůbec je náročný na vědu a výzkum a neobejde se bez rozsáhlé státní podpory. Proto je mu věnována velká pozornost ve vědeckých ústavech i na školách.

Na Ústavu materiálů FS ČVUT se tématu biomateriálů věnuje skupina povrchů a povlaků, kde se studují možnosti optimalizace povrchu titanových slitin, především jejich vhodnou oxidací. S pomocí Grantové agentury ČR byly a jsou řešeny projekty P108-10-1858, „Stabilita a biokompatibilita povrchu oxidické vrstvy jednofázové slitiny TiNb“ a 107-15-01558S, „Elektroaktivní vrstvy na titanových slitinách pro povrchovou úpravu kostních implantátů“, které se zabývaly, příp. zabývají také studiem přípravy a optimalizace vlastností povrchu titanových slitin. Příprava optimálního povrchu biomateriálů na bázi titanu a jeho slitin je významná jak pro aloplastiku v ortopedii, tak pro přípravu povrchů náhrad v zubním lékařství i pro další lékařské obory.

Cílem práce je poskytnout jednak ucelený a přehledný souhrn vlastností oxidových vrstev na biokompatibilních slitinách Ti, konkrétně připravit bioaktivní vrstvy oxidu na slitinách Ti pomocí anodické oxidace a změřit vlastnosti jejich povrchu, především smáčivost. Smáčivost



závisí samozřejmě na povrchové energii, morfologii a též na drsnosti povrchu, takže je důležité sledovat jejich vzájemné vztahy. S těmito vlastnostmi pak souvisí i bioaktivita, která vzniká, pokud se na povrchu vytvoří hydroxyapatit. Vytváření hydroxyapatitu je poměrně složitý proces, který začíná vytvořením oxidové vrstvy s vhodným povrchem a posléze nukleací a růstem hydroxyapatitových krystalů.

## 2 BIOMATERIÁLY

V první podkapitola kapitoly „Biomateriály“ je definován stručný popis biomateriálů, historie biomateriálů, základní pojmy a rozdělení biomateriálů. V druhé podkapitole „Kovové implantáty“ popsána historie kovových biomateriálů, stručný přehled kovových biomateriálů a koroze kovových implantátů. Třetí podkapitola „Titan a jeho slitiny“ se zabývá charakteristikou a vlastnostmi titanu a jeho slitin, titanovými implantáty. Čtvrtá, pátá a šestá podkapitola se zabývá anodickou oxidací titanu a jeho slitin, barvami při oxidaci, hydroxyapatitem, vlastnosti a složením hydroxyapatitu a vytvářením hydroxyapatitu na oxidové vrstvě na Ti. Cílem této kapitoly je seznámit se s obecnými pojmy dané problematiky.

### 2.1 Biomateriály

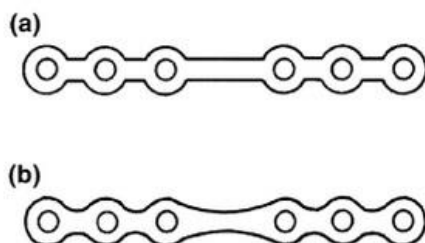
Biomateriál lze popsat jako kombinaci látek pocházejících z přírodních, anorganických nebo organických materiálů, které jsou biologicky kompatibilní v přesném nebo částečném kontaktu s tělem po dobu hojení.

Prvními biomateriály byly zlato a slonová kost pro náhrady vad lebky v období starého Egypta a Říma. Biologické materiály, jako placenta začaly být používány od roku 1900. Celuloid byl prvním ručně vyráběným plastem používaným pro lebeční vady a polymetylmetakrylát (PMMA) byl jedním z prvních polymerů přijatých od druhé světové války. Biomateriály jsou používány v mnoha dnešních zdravotnických prostředcích, včetně umělé kůže, umělých cév, umělého srdce, kardiostimulátorů, zubní výplně, kolíků pro opravy kostí, celkových umělých kloubních náhrad atd. Úspěch biomateriálu nebo implantátu je vysoce závislý na třech hlavních faktorech: vlastnostech a biokompatibilitě implantátu, zdravotním stavu příjemce a kompetenci chirurga, který implantuje a sleduje jeho průběh [1], [2].

#### 2.1.1 Historie biomateriálů

Základy současné chirurgie položil Dr. J. Lister, když v roce 1860 vyvinul aseptickou operační techniku, která výrazně snížila výskyt infekcí po implantaci. Další vývoj implantátů se zaměřil na opravy dlouhých kostí a kloubů. V roce 1900 W. A. Lane navrhl plátovou desku s použitím oceli, kterou později upravil Shermann tak, že eliminoval ostré vruby a tím snížil

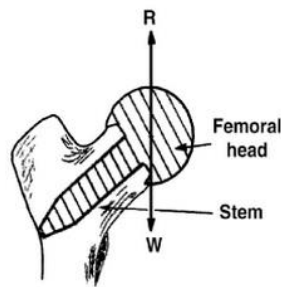
koncentraci napětí. Použil vanadiovou ocel pro svou houževnatost a tvárnost. V roce 1924 Zierold došel ke zjištění, že Stellite® se základem Co-Cr je nejvíce inertní materiál pro implantaci. Následně byly zavedeny korozivzdorné oceli 18-8 (18% Cr, 8% Ni) a 18- Mo (2-4% Mo) zvláště odolné proti korozi ve slaném roztoku. Později byla zavedena do lékařské praxe slitina nerezové oceli Vittalium® (19% Cr, 9% Ni).



Obr. 1: a) Laneův plát; b) Shermanův plát [1]

Oprava krčku stehenní kosti byla zahájena v roce 1926, kdy Hey-Groves použil pro fixaci vruty (závrtné šrouby). Později v roce 1931, Smith-Petersen navrhl první hřebík, který využil na zabránění protáčení hlavice stehenní kosti. Původně byl vyroben z korozivzdorné oceli, ale časem jej Smith-Petersen nahradil Vittalium®. Petersen později vytvořil návrh hlavice stehenní kosti, pro kterou použil sklo (Pyrex®), plast (Bakelit®) a korozivzdornou ocel (Vittalium®). Později vyvinuli bratři Judetové první biomechanicky použitelnou protézu kyčelního kloubu vyrobenou z akrylového polymeru. Akrylový polymer byl také použit v roce 1940 a 1950 pro náhradu oční rohovky pro své vynikající vlastnosti transparentnosti a biokompatibility.

Od roku 1950 se setkáváme s prvními pokusy o kardiovaskulární implantáty. V roce 1950 přišli vědci s významným pokrokem v oblasti cévních implantátů v podobě tuhých trubiček vyrobených z polyethylenu, akrylátového polymeru, zlata, stříbra či hliníku, docházelo však ke vzniku krevních sraženin. Vědci byly nuceni proto dále experimentovat a vyvíjet nové materiály – jako jsou polyamid (nylon), polyetylentereftalát (Dacron®) a polytetrafluoretylen (Teflon®). Tyto materiály byly více kompatibilní s krví a zabraňovaly dalšímu srážení krve, díky čemuž umožnily v roce 1960 Starrovi a Edwardsovi vytvořit první komerčně využitelnou umělou srdeční chlopuň [1].



Obr. 2: Protéza bratří Judetů [1]

### 2.1.2 Základní pojmy

**Biomateriál:** neživý materiál použitý v lékařských přípravcích určený k interakci s biologickými systémy.

**Biologický materiál:** materiál vyrobený pomocí živého organismu.

**Biokompatibilita:** snášenlivost látek, zejména materiálů v biologickém prostředí; biokompatibilní materiál se posuzuje podle interakce s prostředím, nevznikají žádné negativní vzájemné interakce mezi biosystémem a biomateriálem; přijetí umělého implantátu od okolních tkání a v těle jako celku.

**Biodegradace:** postupné poškozování materiálu v důsledku specifické biologické aktivity.

**Bioresorbce:** odstraňování materiálu díky buněčné aktivitě nebo rozpouštění materiálu v biologickém prostředí [1], [3].

### 2.1.3 Rozdělení biomateriálů

V závislosti na reakci tkáně s biomateriálem, jsou biomateriály řazeny do 3 odlišných kategorií:

- **biotolerantní materiály:** jsou odděleny od kostní tkáně vrstvou fibrózní tkáně;
- **bioaktivní materiály:** mají schopnost vytvářet chemické vazby s kostní tkání, kolagen a minerální fáze přilehlé kosti jsou uloženy přímo na povrchu implantátu;
- **bioinertní materiály:** umožňují za určitých podmínek přímý kontakt s přilehlou kostní tkání, nevyskytují se žádné chemické reakce mezi implantátem a tkání [2]

Základní rozdělení biomateriálů:

- a) **kovy**
- b) **keramika**
- c) **plasty**
- d) **kompozity [1]**

Materials	Advantages	Disadvantages	Examples
<b>Polymers</b> (nylon, silicone rubber, polyester, polytetrafluoroethylene, etc)	Resilient Easy to fabricate	Not strong Deforms with time May degrade	Sutures, blood vessels other soft tissues, sutures, hip socket, ear, nose
<b>Metals</b> (Ti and its alloys, Co-Cr alloys, Au, Ag stainless steels, etc.)	Strong, tough ductile	May corrode Dense Difficult to make	Joint replacements, dental root implants, pacer and suture wires, bone plates and screws
<b>Ceramics</b> (alumina zirconia, calcium phosphates including hydroxyapatite, carbon)	Very bio-compatible	Brittle Not resilient Weak in tension	Dental and orthopedic implants
<b>Composites</b> (carbon-carbon, wire- or fiber- reinforced bone cement)	Strong, tailor-made	Difficult to make	Bone cement, Dental resin

Tab. 1: Rozdělení biomateriálů a jejich vlastnosti [1]

## 2.2 Kovové biomateriály

### 2.2.1 Historie kovových biomateriálů

V moderní historii se kovy používají jako implantáty od té doby, když Lane před více než 100 lety poprvé představil kovové desky pro fixaci zlomenin v roce 1895. Na počátku vývoje čelily kovové implantáty problémům s korozi a nedostatečné pevnosti (Lambotte, 1909, Sherman, 1912). Krátce po zavedení nerezové oceli 18-8 v roce 1920, která měla daleko lepší odolnost proti korozi, než jiné biomateriály, začal prudký vývoj kovových implantátů a jejich klinické použití.

## 2.2.2 Stručný přehled kovových biomateriálů

Zpracování kovů určuje mikrostrukturu, která určuje jeho vlastnosti. Pochopení vlastností materiálů a postupů používaných pro dosažení požadovaných vlastností při výrobě kovových dílů je velmi důležité pro zajištění požadovaného výkonu implantátů v provozu.

Mechanická porucha je nepřijatelná pro většinu upravených konstrukcí, zejména pro chirurgické implantáty, kde porucha může způsobit bolest pacienta a v některých případech smrt nebo komplikované a život ohrožující operace.

Typ kovu použitého biomedicínské účely závisí na konkrétních aplikacích implantátů. Příklad kovových implantátů můžete vidět na obrázku 3.

K významným kovovým biomateriálům patří korozivzdorné oceli, především ocel AISI 316L, která se využívá v ortopedii, ortodoncii atd. Jedná se o austenitickou ocel s vysokým obsahem chromu (17 až 19 %) a niklu (12 až 14 %). Typickými výrobky z této oceli jsou přípravky sloužící k fixaci páteře, fixaci kostí a na výrobu umělých kloubů. Korozivzdorná ocel 316L SS je nejpoužívanější slitina ve všech implantátů. Implantáty vyžadují vysokou odolnost proti opotřebení.

K dalším kovovým biomateriálům patří kobaltové slitiny legované chromem, niklem a molybdenem. Tyto materiály se používají na výrobu umělých kloubů, na stomatologická protetika či ortodontické dráty. Ve srovnání s austenitickými korozivzdornými ocelmi mají kobaltové slitiny podstatně vyšší pevnostní parametry a vyšší modul pružnosti při snížené houževnatosti a také vyšší korozivzdornost. Oproti korozivzdornými ocelím jsou také dražší a hůře obrobitelné.

Asi nejvýznamnějším kovovým biomateriálem je titan a jeho slitiny. K nejvýznamnějším titanovým slitinám patří slitiny Ti6Al4V. Čistý titan, na rozdíl od titanových slitin, nemá dostatečnou pevnost, aby mohl přenášet větší zatížení [4], [7].

Náhrada  
ramenního kloubu

Totální  
náhrada kolena



Náhrada  
dlouhé kosti

Náhrada  
kyčelního kloubu

Obr. 3: Příklady kovových implantátů [5]

### 2.2.3 Koroze kovových implantátů

K tomu, aby lidé mohli používat kovy, musí k jejich výrobě a úpravě dodat energii. Vzniká tak energeticky bohatý produkt - kov, který zpravidla není v prostředí stabilní a podléhá samovolně korozi. Energie vynaložená na výrobu kovu se uvolňuje do okolního prostředí. Kov přechází během koroze do stabilnějšího stavu s menším obsahem energie a méně uspořádanou strukturou.

U většiny z kovů (s výjimkou zlata) dochází při styku s prostředím k samovolné přeměně na korozní produkty. U nejběžnějšího kovu, železa, je to nejznámější korozní produkt, a tím je rez. Koroze kovů byla vždy chápána jako nežádoucí proces, co vystihuje také její definice: "Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami" [6].

Korozi nepodléhají pouze kovové materiály, ale také i materiály keramické a polymerní. Ve většině případů se ale pod pojmem koroze představuje jen fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí. Je to postupný a samovolný proces, který vede ke snížení primárních užitných vlastností materiálů, jako například snížení pevnostních a plastických hodnot, lomových charakteristik, zhoršení přestupu tepla, zhoršení estetických vlastností. V některých případech může také dojít k vzhledovému znehodnocení. V mnoha případech se navíc koroze může také podílet na nepříjemném znečištění biologického prostředí korozními produkty [6].

## 2.3 Titan a jeho slitiny

### 2.3.1 Titan

V přírodě se vyskytují minerály obsahující titan velmi často a mnohé z nich jsou na tento prvek dokonce velmi bohaté. Hlavní význam pro výrobu titanu mají rutil, obsahující až 90 %  $\text{TiO}_2$ , a ilmenit se 40 až 60 %  $\text{TiO}_2$  a se zbytkem, v němž je převážně  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Odstraněním železa lze z ilmenitu vyrobit bohatou titanovou strusku. Příprava čistého titanu je obtížná pro jeho vysokou slučivost s kyslíkem, dusíkem i jinými prvky. Proto se vyrábí nejprve chlorid titaničitý v šachtové elektrické peci, a to přímou chlorací kalcinovaných briket ze směsi rutilu a práškového uhlíku. Pro rafinaci se chlorid titaničitý redukuje ve zvláštní peci hořčíkem nebo sodíkem v ochranné atmosféře na titanovou houbu, která se upravuje pro další zpracování vakuovou destilací nebo loužením.

Velmi čistý titan lze připravit rafinací jodidovým způsobem, podobně jako u zirkonia. Také tavení titanu je obtížné a k výrobě ingotů určených ke zpracování nelze použít běžných pecí. K těmto účelům slouží dnes zvláštní elektrické obloukové pece s odtavující se elektrodou. Tavení probíhá buď ve vakuu, nebo v čistém argonu o tlaku 26,6 kPa. Protože požadavky na čistotu kovu jsou při odlévání titanu menší než při jiných způsobech tváření, lze v tomto případě volit i jiné způsoby tavení. Čistý titan má dvě alotropické modifikace:  $\alpha$  a  $\beta$ . Hexagonální fáze modifikace  $\alpha$  je při 882°C mění na fázi  $\beta$  s krychlovou, tělesně středěnou mřížkou. Poněvadž pevnost čistého titanu zpravidla nevyhovuje kladeným požadavkům, pozornost se soustředila na výzkum jeho slitin [7].

### 2.3.2 Vlastnosti titanu

Ve srovnání s ostatními kovy lze o titanu říci úhrnně toto:

- titan má vysoký bod tání – 1665 °C,
- poměrně velké měrné teplo – 0,130 cal/g °C,
- velký měrný elektrický odpor  $45 \times 10^{-6} \mu\Omega \text{ cm}$ ,
- malou měrnou váhu – 4,5 g/cm<sup>3</sup>,
- malou tepelnou vodivost – 0,045 cal/cm,
- malou tepelnou roztažnost  $8,15 \times 10^{-6} \text{ cm/cm } ^\circ\text{C}$ .



Mechanické vlastnosti titanu závisí značně na obsahu nečistot, zejména kyslíku, dusíku a uhlíku. Pevností se čistý titan vyrovná běžným konstrukčním ocelím, má však nižší modul pružnosti, a to asi 110 GPa. Jeho charakteristickou vlastností je velký poměr meze kluzu a meze pevnosti, což má vliv na tváření za studena. Vodík v titanu má vliv zejména na jeho vrubovou houževnatost a je citlivým ukazatelem jeho jakosti. Hodnota meze únavy bývá u hladkých tyčí asi 50 % meze pevnosti, vrubem se zmenšuje. Předností titanu je to, že si zachovává poměrně velkou hodnotu meze únavy i v korozních prostředích. Odolnost proti tečení je závislá na rychlosti zatěžování. Za vyšších teplot ztrácí titan poměrně rychle pevnost, takže jeho příznivých vlastností lze využít jen do 300 °C. Pro vyšší teploty je titan vhodný jen při malých zatíženích. Naproti tomu při nízkých teplotách se u titanu zvyšuje pevnost, mez kluzu i modul pružnosti. Zmenšuje se však tažnost, kontrakce i vrubová houževnatost. Tvářením za studena se titan zpevňuje, průběh i celková schopnosti tváření závisí na obsahu nečistot. Také rekrytalizace závisí na čistotě, při žhání na vzduchu nenastává však zhrubnutí zrna ani při vyšších teplotách. Na některé mechanické vlastnosti působí nepříznivě ohřev na teploty nad bodem transformace, tj. v oblasti fáze  $\beta$ .

Z technologických vlastností je nepříznivě vysoký součinitel tření, spojený s velkým otěrem a náchylností k zadírání. Velká odolnost proti korozi je jednou z hlavních předností titanu. Na povrchu se vytvářejí pasivační vrstvy, které rychle zvyšují standardní potenciál. V přírodních podmínkách je titan prakticky stálý. Proti ostatním látkám má titan vesměs dobrou odolnost, často mnohem lepší než klasické materiály, z nichž se chemická zařízení dosud konstruuje. Významná je zejména odolnost proti vlhkému chlóru a chloridům vůbec, proti alkalickému prostředí i proti většině organických sloučenin v potravinářském průmyslu, při výrobě léčiv a jinde. Velmi příznivé vlastnosti má titan také vzhledem k erozi a kavitaci [7].

### **2.3.3 Slitiny titanu**

Slitiny titanu se dělí nejčastěji podle struktury v rovnovážném stavu. Počet jednofázových slitin  $\alpha$  je poměrně malý, avšak tyto slitiny patří mezi nejvýznamnější, zejména pro své výhodné mechanické vlastnosti za vyšších teplot, dobrou svařitelnost a jednoduché zpracování.

Nejčtenější vyráběné a vyvíjené slitiny jsou slitiny dvoufázové, které se vyznačují vyšší pevností. Má-li se u nich dosáhnout optimálních vlastností, musí se zpravidla tepelně zpracovat způsobem, který se volí podle slitiny, zejména podle obsahu prvků stabilizujících fázi  $\beta$  [7].

### 2.3.4 Vlastnosti slitin titanu

U slitin titanu jsou zpravidla rozhodující mechanické vlastnosti, hlavně za vyšších teplot. Fyzikální vlastnosti slitin se ve srovnání s čistým titanem mění jen málo, pouze tepelná a elektrická vodivost rychle klesají. Jednofázové slitiny  $\beta$  mají vysokou pevnost a navíc ještě dobrou tvářitelnost. Dvoufázové slitiny mají vysokou pevnost i ve vyžíhaném stavu. Hodnoty meze tečení jsou zejména u slitin  $\alpha$  příznivé a poměr meze únavy k mezi pevnosti je lepší než u ocelí. Slitiny mají však horší svařitelnost než čistý titan, většina dvoufázových slitin vyžaduje po svařování zvláštní tepelné zpracování, což je někdy obtížné. Jednofázové slitiny  $\beta$  se od ostatních slitiny liší zejména velkým obsahem legujících prvků, jejich předností je velmi dobrá tvářitelnost, vysoká pevnost, poměrně dobrá svařitelnost, dobrá korozní odolnost a také to, že lze z nich vyrábět různé druhy polotovarů. Značnou nevýhodou je však jejich citlivost na nečistoty [7].

### 2.3.5 Titanové implantáty

Titan a jeho slitiny tvoří významnou část materiálů používaných při konstrukci mnoha typů implantátů. Pro řadu aplikací nejsou mechanické vlastnosti čistého titanu dostačující, proto se často používá slitina Ti6Al4V. Navzdory obsahu vanadu se tento materiál, původně vyvinutý pro letecký a kosmický průmysl, od 70. let minulého století stále častěji používá v medicínských aplikacích.

Používané slitiny titanu se vyznačují dobrými mechanickými vlastnostmi (kombinace vysoké pevnosti s nízkou hmotností) a velmi dobrou korozní odolností danou snadnou tvorbou odolné pasivní vrstvy oxidů titanu. Implantát se po určitém čase většinou spojí s kostí, která se formuje bezprostředně na povrchu kovu. Tento jev je v literatuře označován jako kontaktní osteogeneze nebo osteointegrace. V praxi se můžeme setkat s řadou nepříznivých efektů, které limitují životnost implantovaného materiálu. S odstupem času se mohou objevit nežádoucí problémy jako infekce, popřípadě záněty různého původu, nedostatečné hojení implantátu a aseptické uvolnění [8].



Obr. 4: Zubní implantáty (Lasak s.r.o) [9]

## 2.4 Anodická oxidace titanu a jeho slitin

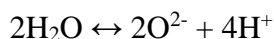
Anodická oxidace je elektrochemická reakce, která je kombinací jevu difuze kyslíku a kovových iontů. Kovové i kyslíkové ionty jsou uvedeny do pohybu elektrickým polem. Tento jev vede k tvorbě oxidové vrstvy na povrchu anody. Anodická oxidace může být použita pro výrobu různých typů ochranných oxidových vrstev na různých kovech. Běžné elektrolyty použité v procesu jsou různé zředěné kyseliny, jako je  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , kyselina octová apod. nebo zásady. Hlavní výhodou anodické oxidace ve srovnání s jinými metodami oxidace je její schopnost tvořit bioaktivní vrstvy oxidu na povrchu titanu a jeho slitin. Anodickou oxidací se zvyšuje tloušťka ochranné oxidové vrstvy k snížení další koroze. Zlepšuje se také ochrana proti korozi. Změnou parametrů anodické oxidace, jako je proud, procesní teplota, složení elektrolytu a anodového potenciálu mohou být změněny vlastnosti oxidových filmů.

Hlavní reakce způsobující oxidaci na anodě, jsou následující: [9]

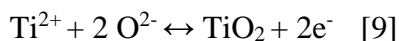
Na rozhraní Ti / oxidy Ti:



Na rozhraní oxid / elektrolyt:



Na obou rozhraních:



Výsledky výzkumu Ishizawy, Ogina a kol. [8] ukázaly, že elektrolyt může obsahovat některé nečistoty (např. sodík), které snižují tloušťku oxidové vrstvy.

Anodická oxidace je jednoduchý a účinný způsob modifikace povrchu pro zlepšení bioaktivity povrchu titanových slitin. Nicméně, tvoření bioaktivního apatitu na titanové slitině prostřednictvím této metody vyžaduje následnou úpravu, jako je hydrotermální tepelné zpracování. Vrstvy oxidu vyrobené anodickou oxidací s touto úpravou vykazují různé vlastnosti, jako je lepší biokompatibilita, odolnost proti korozi atd. Tyto vlastnosti se závisí na mikrostruktuře a složení použitých materiálů, jakož i parametrech anodické oxidace, jako je proud, teplota, potenciál anody a složení elektrolytu.

Zkoumání vlivu podmínek anodické oxidace na oxidovou vrstvu bylo provedeno ve studii [17], kde byly vzorky připraveny galvanostatickým způsobem při různých podmínkách. Cílem této studie bylo charakterizovat chování růstu galvanostaticky připravených anodických oxidu filmů na čistém titanu a lépe pochopit elektrochemické chování růstu anodického oxidu na čistém titane po změnách elektrochemických parametrů v kyselině octové, kyselině fosforečné, hydroxidu vápenatém a hydroxidu sodném. V této studii bylo prokázáno, že interferenční barvy jsou užitečné pro identifikaci tloušťky oxidu titaničitého. Bylo také zjištěno, že napětí v anodicky vytvořené vrstvě v kyselém elektrolytu bylo vyšší než v alkalických elektrolytech. Zvýšení koncentrace a teploty elektrolytu snižuje napětí ve vrstvě, zatímco zvýšení proudové hustoty a povrchového poměru anody ke katodě zvyšuje vytvořené napětí.

## 2.4 Barvy při anodické oxidaci

Color	Copper	Dark Purple	Dark Blue	Light Blue	Yellow	Fuchsia	Blurple	Teal	Green
Voltage range	8 to 10 V	15 to 16 V	18 to 20 V	27 to 30 V	48 to 50 V	62 to 63 V	72 to 75 (up to 79) V	81 to 85 (up to 89) V	91 to 92 (up to 95) V

Obr. 5: Zabarvení titanu v závislosti na napětí [20]

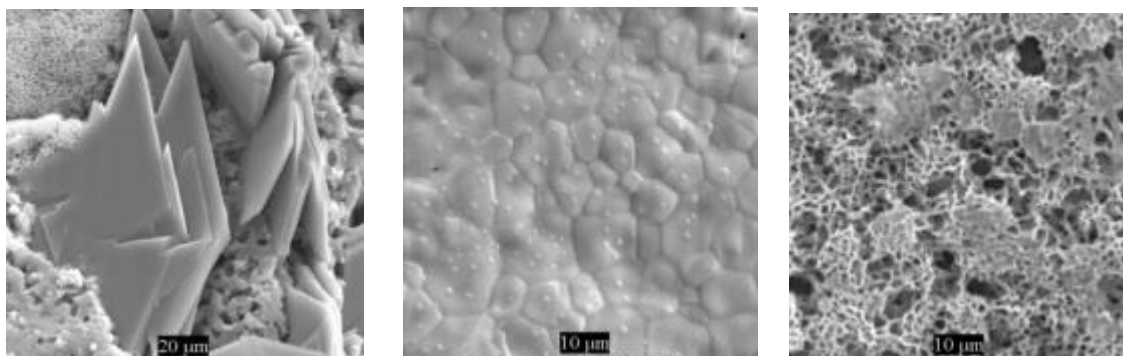
Stupnice na obrázku představuje závislost barvy na rozsahu použitého napětí. Změnu jedné barvy na jinou barvu můžete změnit docílit pomocí změny napětí. Je možné, například, zbarvit tmavě modrý anodizovaný kus na světlé modré, žluté, nebo na některou z barev vyššího napětí. Není však možné změnit tmavě modrý kus na fialový nebo měděný. Pokud bychom to chtěli udělat, vrstva oxidu by musela být odstraněna přešetřením nebo chemickým čištěním. Kvalita a

konzistence vytvořené oxidové vrstvy závisí do značné míry na kvalitě povrchové úpravy. Zabarvení vzorků je způsobeno interferencí světla na rozhraní [21].

Zabarvení titanu závisí na tloušťce oxidové vrstvy. Čím vyšší napětí je aplikováno v průběhu procesu, tím je dosažená silnější vrstva oxidu. Rozsah napětí používaných při anodické oxidaci je obvykle mezi 10-120V. Barvy na obrázku jsou v přibližných rozmezích. Je vždy dobré začít co nejnižším napětím [20], [21].

## 2.5 Hydroxyapatit

Jedním z několika typů ortofosfátů vápenatých je hydroxyapatit. Hydroxyapatit, chybně nazývaný někdy hydroxylapatit (zkratka Ha, resp. HAP) je minerál a jeden z nejvýznamnějších biokeramických materiálů. Hydroxyapatit patří do skupiny apatitických keramik [14].



Obr. 6: Hydroxyapatit s řízenou mikrostrukturou pro různé klinické aplikace [22]

## 2.6 Vlastnosti a složení hydroxyapatitu

Hydroxyapatit je hlavní neorganickou složkou kostí a zubů. Má významní schopnost podporovat růst kostí podél jeho povrchu. Složení a krystalová struktura HA je podobná s minerální složkou kosti. Jeho mechanické vlastnosti jsou však nedostatečné pro hlavní nosné zařízení, proto se používá v kombinaci s jinými materiály, jako je polyethylen, yttrium-dopovaný oxid zirkoničitý a biosklo [23], [24].

Krystaly HA mohou mít monoklinické nebo hexagonální základní buňky. V stabilnější monoklinické formě se řady fosfátových iontů nachází podél osy a spolu s vápníkem a hydroxidovými ionty jsou umístěny mezi fosforečnanovými skupinami. Hydroxidové ionty jsou umístěny nad nebo pod rovinami vápníkových iontů. Řady hydroxidových iontů jsou orientovány střídavě nahoru nebo dolů [23].

HA je rozpustný v kyselých roztocích, nerozpustný v zásaditých a lehce rozpustný v destilované vodě. Rozpustnost v destilované vodě stoupá s přidáním elektrolytů. Rozpustnost HA se dále mění s přítomností aminokyselin, proteinů, enzymů a dalších organických látek. Tyto podmínky rozpustnosti úzce souvisí s biokompatibilitou HA s tkáněmi a jeho chemickými reakcemi s jinými látkami. Rychlost rozpustnosti závisí na rozdílech v tvaru, pórovitosti, velikosti krystalů, krystaličnosti a velikosti krystalitů. HA reaguje aktivně s proteiny, tuky a dalšími organickými látkami [13].

HA byl zkoumán a použit v klinických aplikacích pro úpravu kostních defektů po dobu více než 25 let. V dnešní době se HA používá v chirurgii jako náhrada a imitátor kostí [14].

### **2.6.1 Vytváření hydroxyapatitu na oxidové vrstvě na Ti**

Titan a jeho slitiny byly intenzivně studovány pro aplikace dentálních implantátů z důvodu jejich vynikající biokompatibilitě a odolnosti proti korozi. Titanové implantáty mají tenkou povrchovou vrstvu oxidu, která je obvykle 2 až 5 nm silná. Tato vrstva se spontánně tvoří, když je povrch vystaven vzduchu nebo jiným prostředím obsahujících kyslík.

Navzdory tomu, že je titan bio-inertní, čistý titan a implantáty titanových slitin nejsou schopné přilnout ke kosti bezprostředně po implantaci do těla hostitele. Pro dosažení lepší oseointegrace je proto výhodné změnit složení a topografii těchto povrchů implantátů. Biokompatibilitu anodizovaného titanu je možné zlepšit nanesením elektrochemické vrstvy fosforečnanu vápenatého. Vrstva fosforečnanu vápenatého se často vytváří na anodizovanom povrchu titanu v modifikované simulované tělesné tekutině při 85°C [19]. Fáze a morfologie vrstvy fosforečnanu vápenatého může být také ovlivněna koncentrací elektrolytu.

V práci [8] bylo zjištěno, že žádoucí buněčné chování, jako je růst a adheze buněk, atd. lze získat u tenké vrstvy hydroxyapatitu (HA) na povrchu CP-Ti, který byl vyroben anodizací a následným hydrotermálním ošetřením. Autoři zjistili, že tenká vrstva HA na povrchu titanu vykazuje více osteokonduktivní tendenci k ulpívání buněk ve srovnání s čistou CP-Ti vrstvou.

V práci [23] byly zkoumány nové elektrolyty složené z glycerofosfátu vápníku a octanu vápenatého pro výrobu anodických oxidových vrstev obsahujících Ca a P na titanových implantátech. Anodické oxidové vrstvy na titanu získané využitím této metody jsou vysoce krystalické s porézní strukturou a bohaté na Ca a P. Přitom byl dosažen poměr Ca a P v blízkosti 1,67. Pozitivní biologické reakce jsou také pozorovatelné z vlastností povrchu anodické oxidové vrstvy.

Anodická oxidace je jednoduchý a účinný způsob modifikace povrchu pro zlepšení bioaktivity povrchu titanových slitin. Nicméně, tvoření bioaktivního apatitu na titanové slitině prostřednictvím této metody vyžaduje následnou úpravu, jako je hydrotermální tepelné zpracování. Vrstvy oxidu vyrobené anodickou oxidací s touto úpravou vykazují různé vlastnosti, jako je lepší biokompatibilita, odolnost proti korozi atd. Tyto vlastnosti se závisí na mikrostruktuře a složení použitých materiálů, jakož i parametrech anodické oxidace, jako je proud, teplota, potenciál anody a složení elektrolytu.

Yang a jeho kolegové [25] uvádějí, že spojení anodické oxidace v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  roztoku s následným tepelným zpracováním je účinnou metodou pro získání titanové slitiny s bioaktivním povrchem. Naopak apatit nemůže být vytvořen bez vytvoření jiskrového výboje na povrchu anatasu, i když byl vyroben z anodicky oxidovaného titanu. Z tohoto důvodu je nutná kombinace anodické oxidace s tepelným zpracováním pro tvorbu apatitu na povrchu. Yang a kol. [23] došli také k zajímavému zjištění, že apatit může být vytvořen na titanové slitině anodickou oxidací v simulované tělní tekutině.

Elektrochemická metoda byla vyvinuta pro vytvoření nano-fázových a mikro-fázových usazenin hydroxyapatitu na anodizovaném povrchu titanu pro biomedicínské aplikace. Ca a P ionty v porézních vrstvách  $\text{TiO}_2$  mají důležitou úlohu při nukleaci vrstvy hydroxyapatitu v průběhu elektrochemické depozice. Fázi a morfologii vrstvy hydroxyapatitu je možné ovlivnit koncentrací elektrolytu a frekvencí elektrochemických cyklů [24], [26].

## 3 POPIS POUŽITÝCH METOD

V kapitole „Popis použitých metod“ je definován stručný popis použitých metod, které jsme využili při uskutečnění experimentu. Cílem této kapitoly je seznámit se s technikou elektronové mikroskopie, metodou kontaktního úhlu a měřením drsnosti.

### 3.1 Elektronová mikroskopie

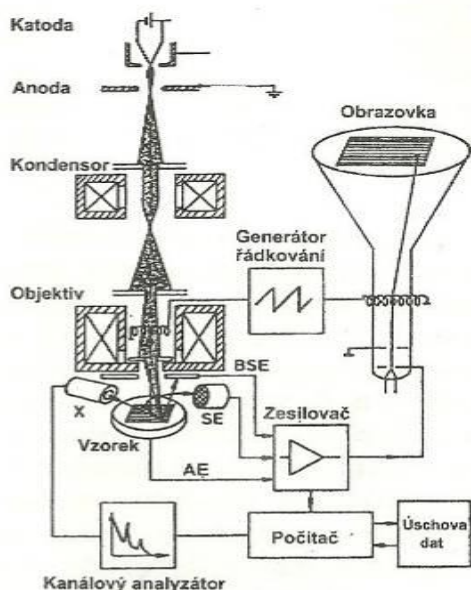
**Elektronové mikroskopy** jsou optické přístroje, které místo světelného svazku používají elektrickým polem urychlené elektrony a místo skleněných čoček jsou použity čočky elektromagnetické. Pozorovaný vzorek i svazek elektronů musí být umístěn ve vakuu, aby nedocházelo k interakcím elektronů s atmosférou. Elektronové mikroskopy se dají rozdělit do dvou kategorií: řádkovací elektronové mikroskopy neboli **SEM** (scanning electron microscope) a prozařovací elektronové mikroskopy označované zkratkou **TEM** (transmission electron microscope) [26].

#### Řádkovací elektronový mikroskop (SEM)

Řádkovací elektronový mikroskop je přístroj určený k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. V literatuře se kromě názvu řádkovací elektronový mikroskop používá i označení skenovací nebo rastrovací, který naznačuje, že při práci mikroskopu se primární svazek pohybuje po určité ploše preparátu v linkách příp. bodech.

Velkou předností SEM v porovnání se světelným mikroskopem je jeho velká hloubka ostrosti. Další předností těchto mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku ještě řada dalších signálů, např. rtg záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků [26], [27], [28].





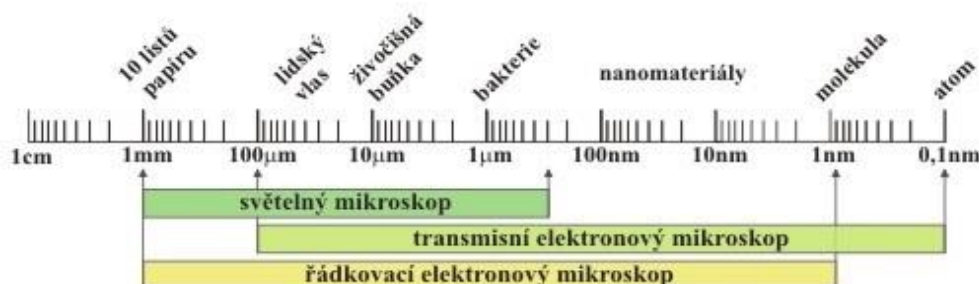
Obr. 7: Schéma řádkovacího elektronového mikroskopu [29]

SEM se liší od transmisního elektronového mikroskopu tím, že vzorek není elektronovým svazkem obvykle prosvícen, tj. že elektronové čočky a další součásti mikroskopu jsou pouze před vzorkem. SEM se skládá z elektronové trysky, kondenzorů (slouží ke zmenšování stopy, mohou měnit intenzitu proudu svazku primárních elektronů změnou průměru svazku), rastrovacích cívek, čočky fokusující svazek elektronů na povrch vzorku.

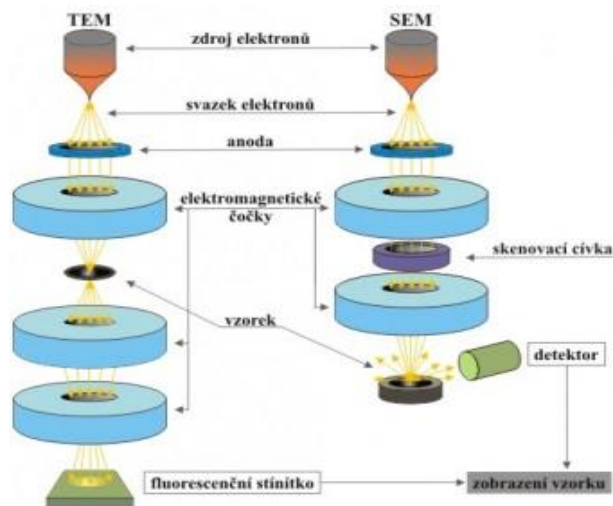
Princip SEM spočívá v tom, že je katodou emitován svazek elektronů, které jsou urychleny potenciálem mezi katodou a anodou. Tento svazek elektronů je zúžen do tenkého svazku (průměr

zaostřené stopy se řídí napětím na Wehneltově válci a proudem protékající kondenzorovou čočkou). Zkoncentrovaný paprsek je před dopadem na povrch rozpořován rastrovacími cívkami, tak že umožňuje dvojitě vychylování ve směru X a Y kolmých na osu paprsku. Následně se detekují signály, které primární svazek elektronů vytvořil v preparátu. Výhodou je, že pro další zpracování není potřeba čoček jako u transmisní elektronové metody.

Obraz je u řádkovacího mikroskopu tvořen pomocí signálu odražených nebo sekundárních elektronů. Emise sekundárních elektronů je citlivá na členitost povrchu (povrchovou topografií), lokální elektrické i magnetické pole a chemické složení tenké povrchové vrstvy. Čím je úhel dopadu svazku primárních elektronů větší, tím je větší emise sekundárních elektronů. Tyto místa se jeví na monitoru jako světlejší. Když je úhel menší, tím je menší emise a místa se jeví jako tmavší. Fyzikální signál zachycený detektorem je přeměněn na elektrický signál a následně zesilovačem zesílen [26], [27], [28], [29].



Obr. 8: Typická velikost objektů pozorovaných elektronovým mikroskopem



Obr. 9: Schématické znázornění principu transmisního a řádkovacího elektronového mikroskopu

### 3.2 Metoda kontaktního úhlu

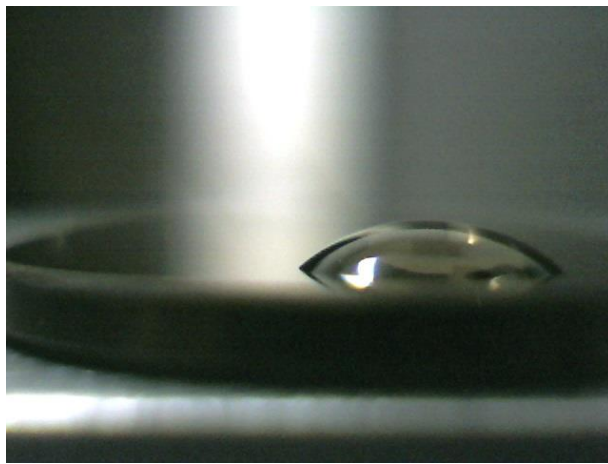
Metoda měření kontaktního úhlu kapky kapaliny na pevném podkladu je poměrně jednoduchou, rychlou a levnou metodou charakterizace pevných materiálů. Kontaktní úhel je hlavní charakteristikou tvaru kapky kapaliny na povrchu nerozpustné tuhé látky. Na základě zjištěného kontaktního úhlu více kapalin (např. vody a ethylenglykolu) lze vypočítat povrchovou energii daného materiálu.

Při měření kontaktního úhlu se stanoví úhel, který svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku kapky s rozhraním. Povrch je smáčivý, pokud je naměřený kontaktní úhel na tomto povrchu menší než  $90^\circ$ . O povrch nesmáčivý se jedná, pokud je kontaktní úhel větší než  $90^\circ$ . V případě použití vody jako testovací kapaliny mluvíme o hydrofilním, případně hydrofobním povrchu. Ruční způsob měření se eliminuje použitím metody snímání kapky kamerou.

Použitím metody měření kontaktního úhlu lze předpovídat chování materiálu například po nanesení tenké ochranné vrstvy. Tato metoda je vhodná pro využití jak v plazmochemických laboratořích, tak i v průmyslu především pro svoji rychlost, finanční nenáročnost a přesnost. Metoda kontaktního úhlu nachází své uplatnění i v oblasti charakterizace vlastností polymerů, ochranných nátěrů, biokompatibilních materiálů, tenkých vrstev se speciálními užitnými vlastnostmi, ale také v chemickém, farmaceutickém, textilním i automobilovém průmyslu i mnohých dalších odvětvích [29].

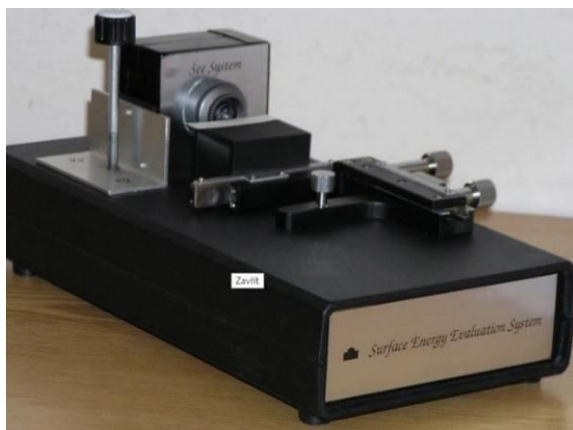


Obr. 10: Ukázka metody kontaktního úhlu na nesmáčivém povrchu



Obr. 11: Ukázka metody kontaktního úhlu na smáčivém povrchu

K měření kontaktního úhlu sedící kapky na zkoumaném vzorku slouží např. přístroj SeeSystem. Zařízení se skládá ze CCD kamery umístěné na stolku s posuvem, připojené pomocí USB portu k počítači. Pro měření je dostačující vzorek o velikosti několika čtverečních centimetrů, který se umístí před čočku kamery. Pomocí mikropipety je na vzorek umístěna kapka testovací kapaliny. Díky SeeSystemu dojde k okamžitému slícování profilu kapky a výpočtu kontaktního úhlu na základě jednoduché interpolace výšky a šířky oblouku opisujícího tvar dané kapky. Přiložený program umožňuje ukládání obrázků, zachycení časového vývoje profilu kapky, provedení výpočtu povrchové energie vzorku na základě různých výpočetních modelů i porovnání získané hodnoty se standardy [28], [29].



Obr. 12: Zařízení pro měření kontaktního úhlu

### 3.3 Měření drsnosti

Jednou z nejdůležitějších vlastností každého materiálu jsou jeho povrchové vlastnosti, mezi nimi je i drsnost povrchu. Drsnost povrchu je zjednodušeně charakterizována menším nebo větším počtem parametrů. V mnoha případech je drsnost charakterizována nejprve střední aritmetickou odchylkou, která je definována:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx; \quad R_a \hat{=} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y(x_i)|,$$

kde  $y(x)$  popisuje odchylku od základní čáry profilu.

Pro strojírenské hodnocení existují i další parametry, ale pro buňky jsou obvykle dostačující první čtyři momenty Gaussova profilu odchylek; nejdůležitější parametry  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{sk}$ , a  $R_{ku}$ . Kromě amplitudových veličin jsou důležité i délkové (frekvenční) charakteristiky  $R_{sm}$  a  $R_{pc}$ .

**Šikmost posuzované profilu  $R_{sk}$**  představuje podíl průměrné hodnoty třetích mocnin pořadnic  $Z(x)$  a třetí mocniny hodnoty  $P_q$ ,  $R_q$  nebo  $W_q$  v rozsahu základní délky.

$$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} \left[ \frac{1}{lr} \int_0^{lr} |Z^3 x| dx \right]$$

**Špičatost posuzované profilu  $R_{ku}$**  představuje podíl průměrné hodnoty čtvrtých mocnin pořadnic  $Z(x)$  a třetí mocniny hodnoty  $P_q$ ,  $R_q$  nebo  $W_q$  v rozsahu základní délky.

$$Rku = \frac{1}{Rq^2} \left[ \frac{1}{lr} \int_0^{lr} |Z^4 x| dx \right]$$

**Hustota vrcholů Rs** je měřená délka od jednoho vrcholu k druhému, průměrná šířka prvků profilu Rsm představuje aritmetický průměr šířek Xs prvků profilu v rozsahu základní délky.

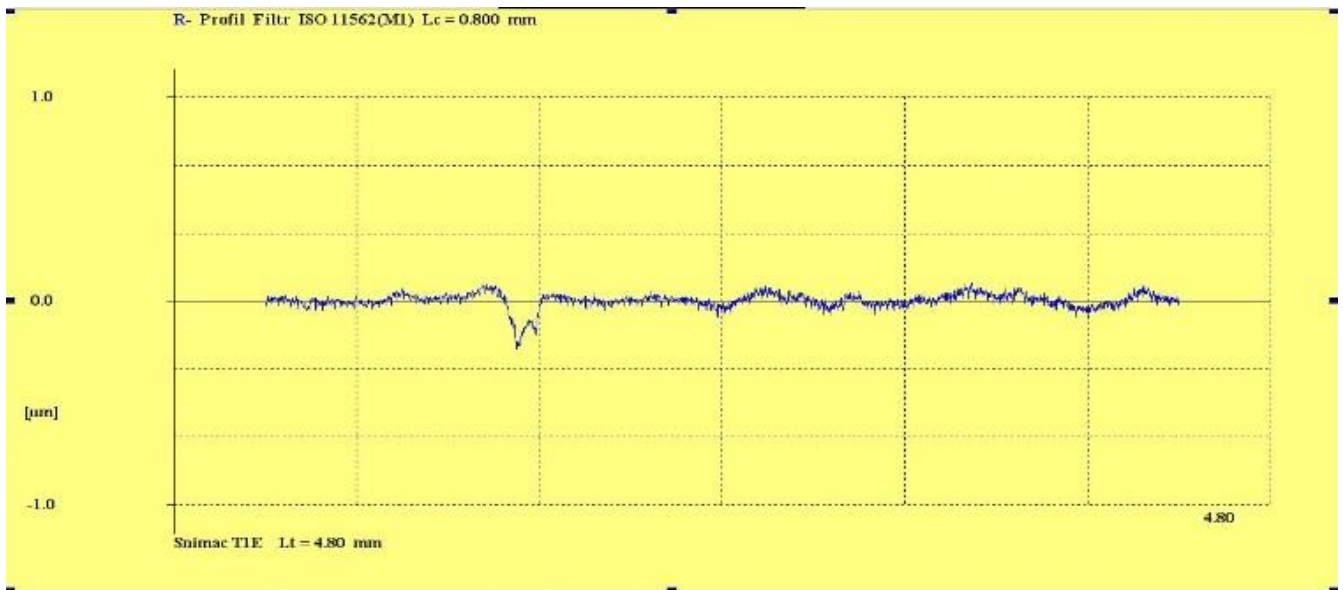
$$PSm, RSm, WSm = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Xs_i$$

**RPC nebo pouze Pc** je normovaný počet špiček, tj. počet špiček a rýh podél vztažné dráhy (přepočítáno na 1 mm), které překračují stanovený horní a dolní práh

Jednou z možností měření drsnosti povrchu je užití liniového profilometru. Profilometr slouží k měření drsnosti plochy a zjištění povrchového profilu. Vyhodnocuje přibližně 40 parametrů dle ČSN EN ISO 4287. Zařízení se umístí na stůl, aby se zabránilo přenosu vibrací z okolního prostředí. Na hrotu snímače je diamantový hrot, který kopíruje povrch vzorku. Diamantový hrot generuje signál, který nese informaci o profilu. Tento signál je zesílen a přenesen do počítače [28], [30].



Obr. 13: Liniový profilometr HOMMEL TESTER T100 pro měření drsnosti



Obr. 14: Ukázka měření drsnosti na profilometru HOMMEL TESTER T100

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V kapitole „Experimentální část“ je obecně definován postup přípravy vzorků, dále podmínky a postup anodické oxidace.

### 4.1 Příprava vzorků

Vzorky TiNb byly připraveny z kulatiny Ti39Nb (UJV, a.s., Zbraslav), obsah Nb 39 %, průměr 15 mm. K oxidaci jsme si připravili 15 vzorků Ti39Nb o tloušťce cca 1-2 mm. Vzorky byly označeny a zalisovány do bakelitové formy. Vzorky v bakelitové formě jsme brousili na brusce LECO GPX 300 brusnými papíry o drsnosti 120, 320, 400, 600, 800, 1000, 2400 a 4000. Doba broušení byla zhruba 5 minut na každý papír. Použité otáčky brusného kotouče byly  $160 \text{ min}^{-1}$ . Chladilo se vodou. Po každém broušení se vzorky omyly vodou, lihem a následně osušily fénem.

Po vybroušení se vzorky leštily leštícím papírem navlhčeným roztokem koloidního křemenného brusiva (částice  $\text{SiO}_2$ ). Leštění trvalo zhruba 35 minut. Následně se bakelitový vzorek rozřízl a kovové vzorky se z něho vyjmuly. Vzorky byly poté umyty v acetonu.

### 4.2 Anodická oxidace

Pro anodickou oxidaci jsme použili zdroj stejnosměrného proudu SZ 20 110/400 – 19 I2 KZ C230 (výrobce NES Nová Dubnica s.r.o., SR). První oxidace probíhala ve vaně s elektrolytem, kterým byl roztok kyseliny sírové o koncentraci 1 M. Druhá oxidace probíhala ve vaně s roztokem kyseliny fosforečné o koncentraci 1 M. Vzorky se pověsily na tenký titanový drát a poté zavěsily na anodu. Jako katodu jsme použili 2 platinové mřížky. Oxidovaly se současně 2 vzorky, elektrolyt byl promícháván probubláváním vzduchem (kromě A3+B3). Závislost proudu na čase se měřila multimetrem UT 804 (TIPA, spol. s.r.o., ČR), ke kterému byl připojený počítač. Proud byl zaznamenáván rychlostí jeden údaj na sekundu.

Vzorky se oxidovaly 1 hodinu při napětích 10 V, 20 V a 40 V. Zvyšování napětí na začátku měření bylo prováděno manuálně tak, aby proud nepřekročil 400 mA.

### 4.3 Vaření vzorků v destilované vodě

Vzorky byly nejdříve anodizovány v 1 M roztoku  $\text{H}_3\text{PO}_4$  s přidáním 0,5 hm. % NaF při napětích 10 V, 20 V a 40 V. Anodizované vzorky byly opláchnuty v deionizované vodě a následně vysušeny na vzduchu. Poté byly vzorky vařeny v 0,05 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  za teploty 80 °C po dobu 20 minut. Následně byly opláchnuty v deionizované vodě po dobu 5 minut. Poté byly opět vařeny v nasyceném roztoku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  při teplotě 100 °C po dobu 20 minut, abychom jsme dosáhli přesyceného roztoku. Následně byly vzorky opět opláchnuty v deionizované vodě po dobu 5 minut a osušeny fénem. Vysušené vzorky byly vloženy do pece na dobu 2 hodin. Teplota pece byla postupně zvyšována rychlostí 10°C za minutu až do teploty 500°C. Vzorky se následně nechaly vychladnout v peci do dalšího dne [19].

### 4.4 Měření vzorků

#### 4.4.1 Elektronová mikroskopie

Neoxidované vzorky byly sledovány na mikroskopu JSM5410, použité zvětšení 1000, po oxidaci byl použit elektronový mikroskop JSM7600F (Jeol, Ltd., Japonsko), použité zvětšení 10 000 a dále elektronový mikroskop s fokusovaným iontovým svazkem FEI Quanta 3D FEG a rozsáhlým příslušenstvím (EDS, EBSD, GIS, atd.). Mikroskop je plně vybaveným systémem pro 2D a 3D mikroskopii a mikroobrábění. Materiálová charakterizace zahrnuje nejpokročilejší metody 3D krystalografického mapování, 3D zobrazování tvaru a distribuce částic a fází v měřítku od několika nanometrů až po stovky mikrometrů. Zdroj elektronů: Schottkyho autoemisní katoda (FEG), rozlišení pro vysoké vakuum 0,8 nm při 30 kV (STEM), 1 nm při 30 kV (SE), 2,5 nm při 30 kV (BSE), 2,9 nm při 1 kV (SE–bez deceleračního módu).

#### 4.4.2 Kontaktní úhel (WCA)

Pro měření byl použit SeeSystem (Surface Energy Evaluation Systém, Masarykova universita, Brno, ČR). Kapky se tvořily pipetou P20 (Gilson PIPETMAN Clasic, Maneko s. r. o., ČR), na které jsme nastavili velikost kapek 5 ml. Každý vzorek jsme čistili v acetonu a následně sušili pod infralampou. Na každý vzorek jsme nakapali 6 kapek kapaliny. Jako kapalinu jsme použili vodu a ethylenglykol. Každou kapku jsme nechali stabilizovat přibližně 5s a následně změřili kontaktní úhel metodou přiložení kružnice.



### **4.4.3 Měření drsnosti**

Měření drsnosti povrchu bylo provedeno na profilometru HOMMEL TESTER T100. Bylo vyhodnocováno několik parametrů, o kterých se předpokládá, že jsou důležité pro adhesi a růst buněk.

## 5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

### 5.1 Měřené vzorky

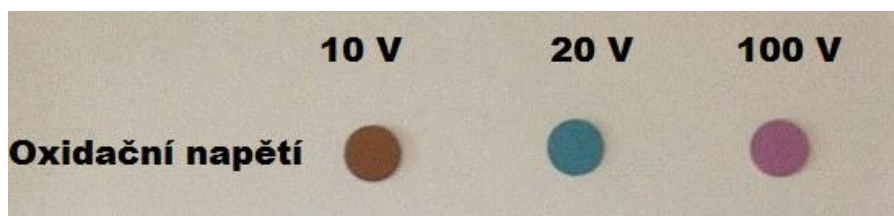
Vzorek	Barva	Rozměry vzorků		Podmínky oxidace		
		Průměr (mm)	Tloušťka (mm)	Plocha (mm <sup>2</sup> )	Napětí (V)	Čas (h)
A2	Zlatá	13,3	0,8	138,93	10	1
B2	Zlatá	13,4	1	141,03	10	1
A1	Modrá	13,2	1	136,85	20	1
B1	Modrá	13,3	0,9	138,93	20	1
A3	Fialová	13,4	2	141,03	100	1
B3	Fialová	13,2	1	136,85	100	1

Tab. 2: Vzorky připravené anodickou oxidací v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Vzorek	Barva	Rozměry vzorků		Podmínky oxidace		
		Průměr (mm)	Tloušťka (mm)	Plocha (mm <sup>2</sup> )	Napětí (V)	Čas (h)
C1	Zlatá	13,8	0,8	149,57	10	1
D1	Zlatá	13,9	1	151,75	10	1
C3	Modrá	14,0	0,9	153,94	20	1
D2	Modrá	13,2	0,9	136,85	20	1
D3	Světle modrá	13,9	1	151,75	40	1
C2	Světle modrá	13,3	0,8	138,93	40	1

Tab. 3: Vzorky připravené anodickou oxidací v H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

### 5.2 Anodizované vzorky



Obr. 15: Vzorky anodizované při různém napětí v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

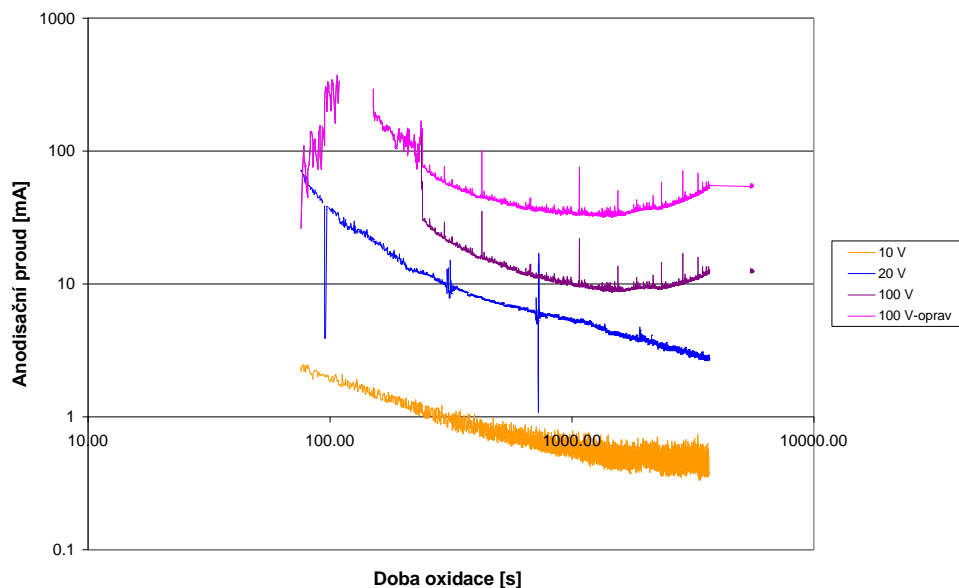


Obr. 16: Vzorky anodizované při různém napětí v  $H_3PO_4$

Na obrázku 15 jsou vyfotografovány vzorky anodizované při napětích 10V, 20V a 100V v kyselině  $H_2SO_4$ . V měření na obrázku 19 byly vzorky anodizované při napětích 10V, 20V a 40V v kyselině  $H_3PO_4$ . Ve srovnání s tabulkou barevného spektra v závislosti na napětí na obrázku 5, barvy přibližně odpovídají dané tabulce. Tabulka barevného spektra na obrázku 5 ukazuje zabarvení čistého titanu. Pro náš experiment jsme však použili slitinu Ti39Nb, což mohlo zapříčinit mírnou změnu zabarvení vzorků.

### 5.3 Průběh oxidačního proudu

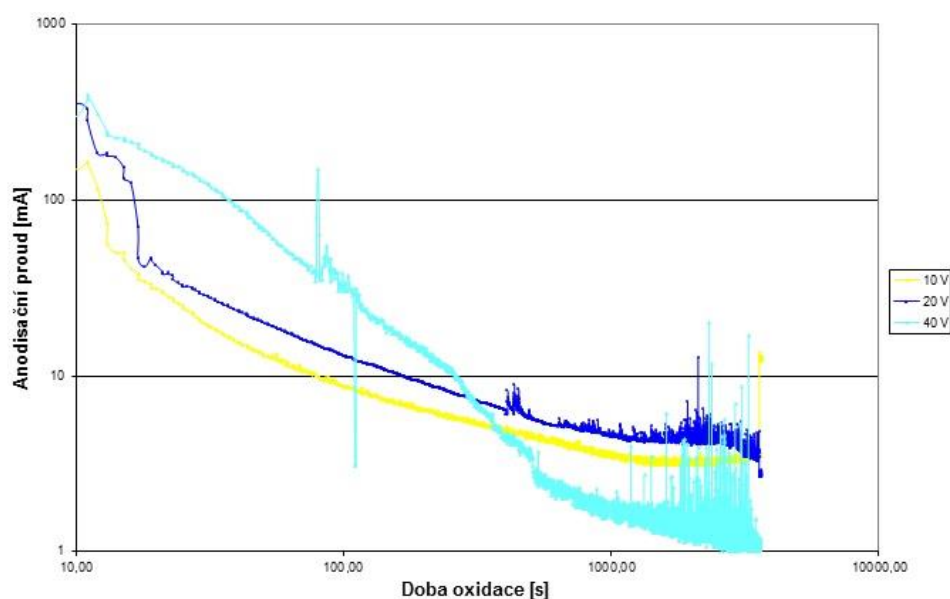
#### Oxidace v $H_2SO_4$



Obr. 17: Závislost anodizačního proudu na čase v  $H_2SO_4$

Průběh proudu při oxidaci v  $H_2SO_4$  je na Obr. 17. Graf znázorňuje závislost anodizačního proudu na čase. Křivky byly upraveny tak, aby jejich tvar znázorňoval pravděpodobný průběh se zanedbaným zakolísáním.

## Oxidace v $H_3PO_4$



Obr. 18: Závislost anodizačního proudu na čase v  $H_3PO_4$

## 5.4 Výsledky měření kontaktního úhlu

### Vzorky oxidované v $H_2SO_4$

Vzorky	Neoxidovaný vzorek	Oxidované vzorky		
	C1	10 V (zlatý)	20 V (modrý)	100 V (fialový)
Kontaktní úhly voda [°]	$57,03 \pm 0,87$	$40,43 \pm 0,87$	$46,67 \pm 1,53$	$40,03 \pm 2,14$
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	$49,07 \pm 0,26$	$39,63 \pm 0,94$	$56,17 \pm 1,82$	$31,9 \pm 1,54$
Volná povrchová energie [J]	46,48	68,04	74,29	63

Tab. 4: Velikost kontaktního úhlu v závislosti na oxidačním napětí v  $H_2SO_4$

Vzorky	Neoxidovaný vzorek	Oxidované vzorky		
	C1	10 V (zlatý)	20 V (modrý)	100 V (fialový)
Kontaktní úhly voda [°]	66,57 ± 2,25	74,20 ± 1,42	73,69 ± 3,45	79,83 ± 0,86
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	51,47 ± 1,44	57,77 ± 1,14	56,63 ± 0,83	59,07 ± 2,38

Tab. 5: Velikosti kontaktního úhlu v závislosti na oxidačním napětí v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> po 5 týdnech

#### Vzorky oxidované v H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Vzorky	Neoxidovaný vzorek	Oxidované vzorky		
	C1	10 V (zlatý)	20 V (tmavě modrý)	40 V (světle modrý)
Kontaktní úhly voda [°]	57,03 ± 0,87	72,59 ± 1,98	60,94 ± 1,09	51,24 ± 1,97
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	49,07 ± 0,26	66,16 ± 0,59	61,51 ± 1,74	53,27 ± 0,76
Volná povrchová energie [J]	46,48	31,20	51,35	64,49

Tab. 6: Velikosti kontaktního úhlu v závislosti na oxidačním napětí v H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

První měření kontaktního úhlu v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jsme uskutečnili pět dní po anodické oxidaci. Další měření jsme uskutečnili po pěti týdnech od ukončení prvního měření. Měření kontaktního úhlu pro jednotlivé vzorky v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jsme opakovali, abychom vyvrátili možnou chybu měření při napětí 20 V. Při druhém měření jsme dospěli k odlišným hodnotám. Z měření vyplývá, že hodnota kontaktního úhlu se mění s časem, což může být způsobeno změnou vlastností vrstvy. Na zlepšení výsledků by bylo potřeba změřit závislost kontaktního úhlu na čase a sledovat změny kontaktního úhlu po přípravě vzorků v čase.

Měření kontaktního úhlu v H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> jsme uskutečnili dva měsíce po anodické oxidaci. Vliv oxidace na WCA má klesající charakter. Při napětí 10 V má WCA tendenci stoupat ale při napětí 40 V opět klesá.

## 5.5 Výsledky měření drsnosti

Měření drsnosti v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

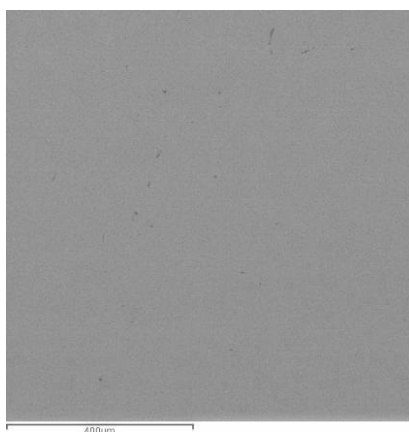
Vzorky	Neoxidovaný vzorek	Oxidované vzorky		
	C1	10 V (B3)	20 V (A1)	100 V (B2)
<b>Ra</b>	0,07	0,03	0,03	0,04
<b>Rsk</b>	-0,40	-1,68	1,12	0,10
<b>Rku</b>	5,43	10,37	11,23	5,01
<b>Rsm</b>	0,04	0,03	0,05	0,03
<b>RPc</b>	310,17	408,67	231,67	323,33

Tab. 7: Závislost parametrů drsnosti na oxidačním napětí

Během anodické oxidace v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dochází zřejmě k elektrolytickému leštění, čímž se snižuje drsnost povrchu. Při změně oxidačního napětí se drsnosti nemění. Záporná hodnota Rsk ukazuje, že povrch má málo výstupků. Při změně záporné hodnoty Rsk na kladnou lze předpokládat více výstupků, které mohou zlepšit přilnavost povrchu.

## 5.6 Výsledky pozorování pomocí SEM

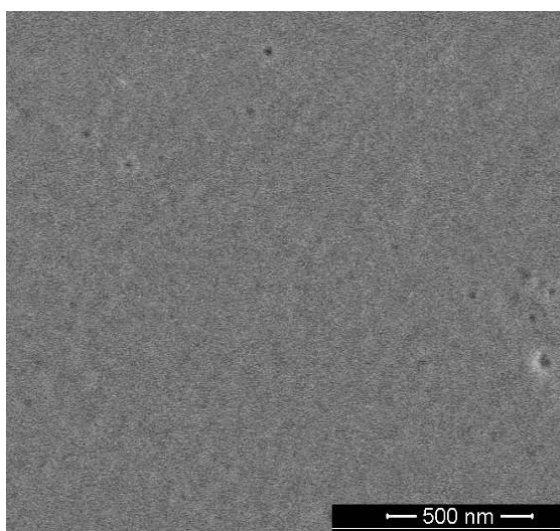
Neoxidované vzorky



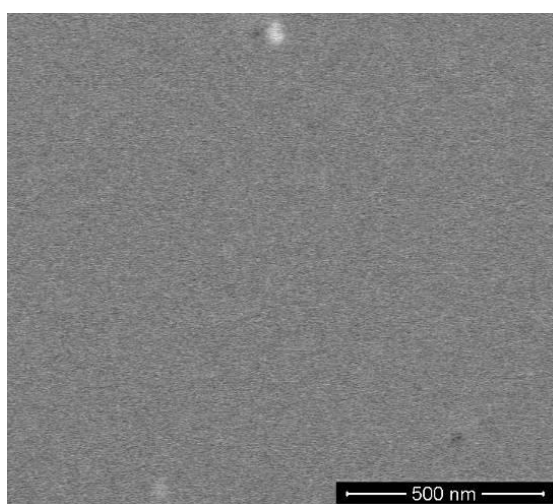
Obr. 19: Vzorky před anodickou oxidací

## Oxidace v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

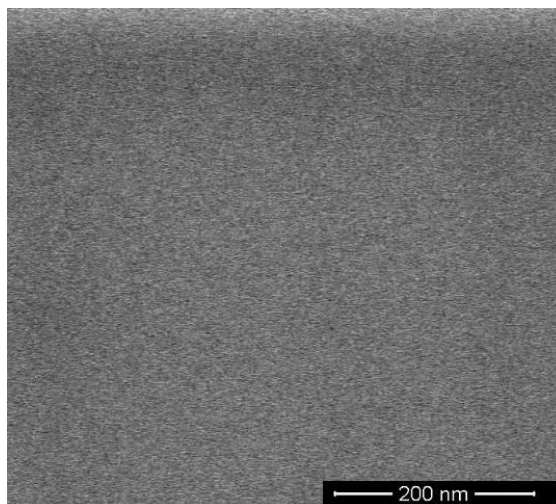
Vzorky Ti39Nb jsme oxidovali v kyselině H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při napětí 10 V, 20 V a 100 V a následně jsme hodnotili přítomnost pórů. Póry se nám nepovedly změřit na školním mikroskopu, proto bylo měření provedeno na elektronovém mikroskopu na Fyzikálním ústavu AV ČR. Použité zvětšení bylo přibližně 100 000, skutečné zvětšení je možné určit z délkových úseček na snímcích.



Obr. 20: Vzorek anodizovaný při 10V (zlatý)



Obr. 21: Vzorek anodizovaný při 20V (modrý)

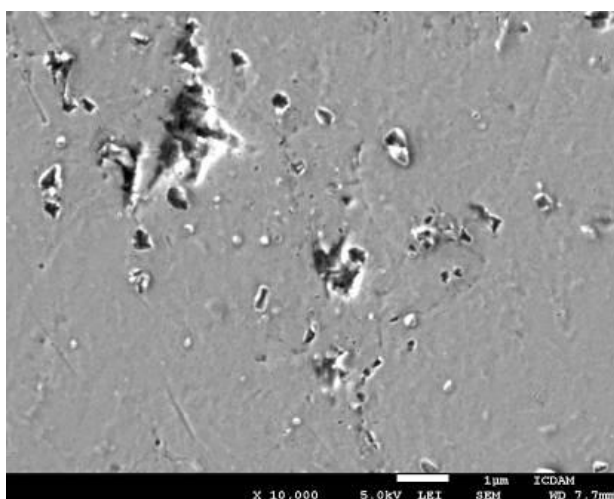


Obr. 22: Vzorek anodizovaný při 100V (fialový)

Při působícím napětí 10 V byly pozorovány poměrně velké póry (přibližně 30 – 50 nm). Tyto póry se vyskytovaly i při napětí 20 V. Při napětí 100 V pak tyto velké póry zmizely, ale zdá se, že se objevily malé póry (~ 5-10 nm). Jejich výskyt však není zcela prokázán. Podle závislosti oxidačního proudu na čase (obr. 17) je vidět, že s rostoucí dobou oxidace vrstva přestává mít izolační schopnosti a začíná se rozpouštět.

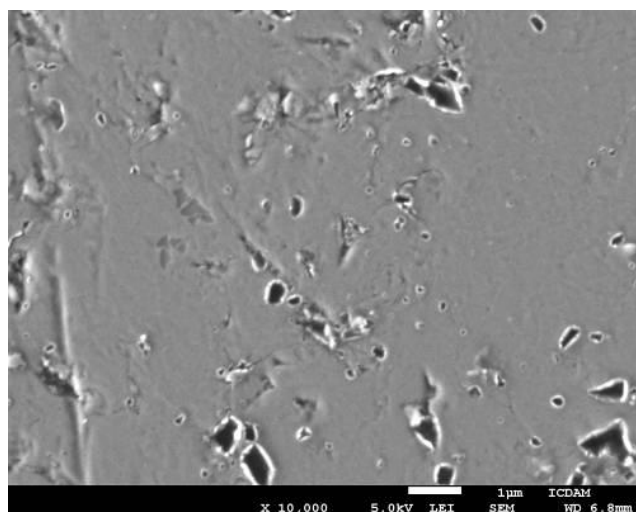
#### Oxidace v $H_3PO_4$

Vzorky Ti39Nb jsme oxidovali v kyselině  $H_3PO_4$  při napětí 10 V, 20 V a 40 V a následně jsme hodnotili přítomnost pórů.

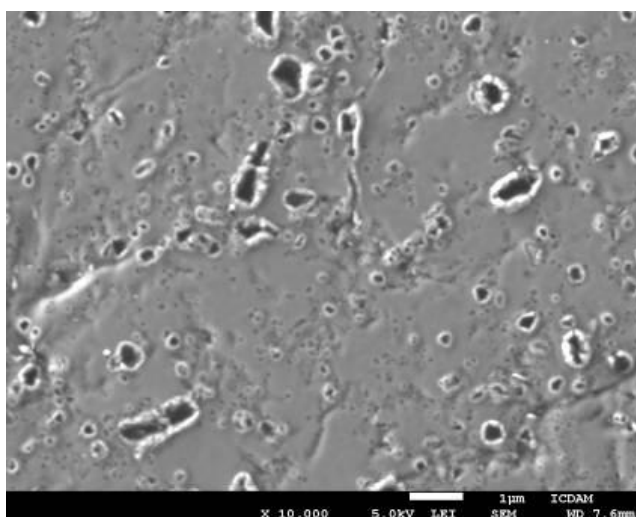


Obr. 23: Vzorek anodizovaný při 10V (zlatý)





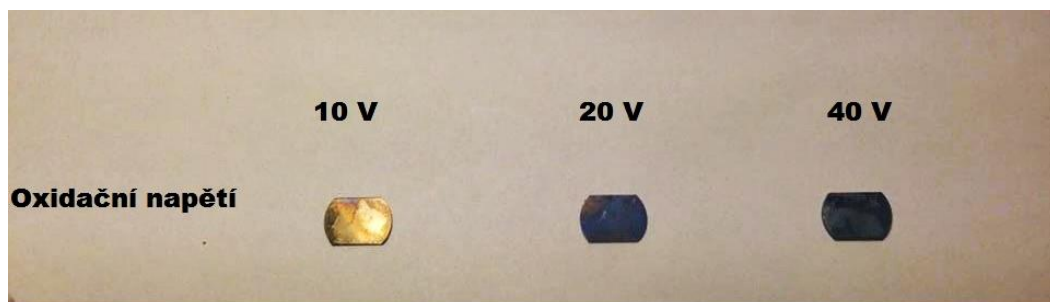
Obr. 24: Vzorek anodizovaný při 20V (tmavě modrý)



Obr. 25: Vzorek anodizovaný při 40V (světle modrý)

Při působícím napětí 10 V byly pozorovány poměrně velké póry. Při napětí 20 V se výskyt póru snížil, ale při napětí 40V se póry začaly opět objevovat ve větší míře. Podle závislosti oxidačního proudu na čase (obr. 18) můžeme konstatovat, že s rostoucí dobou oxidace vrstva nabývá opět izolační schopnosti, což potvrzuje výskyt póru na obrázku 25.

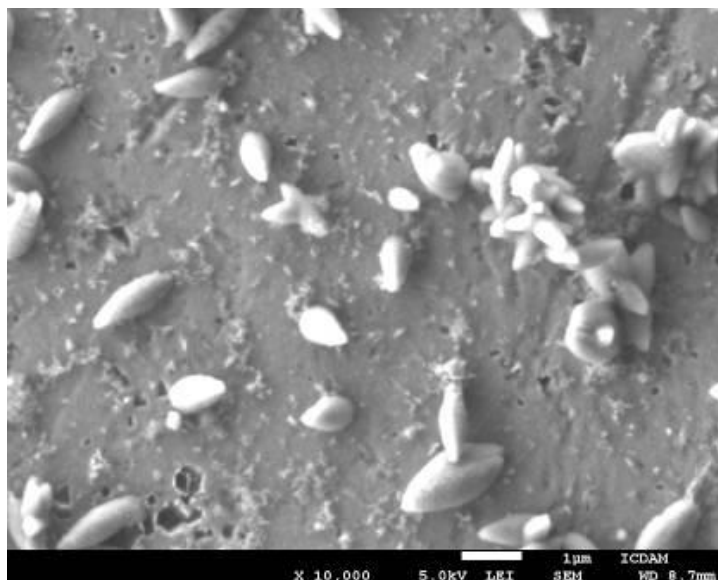
## 5.7 Vaření vzorků v destilované vodě



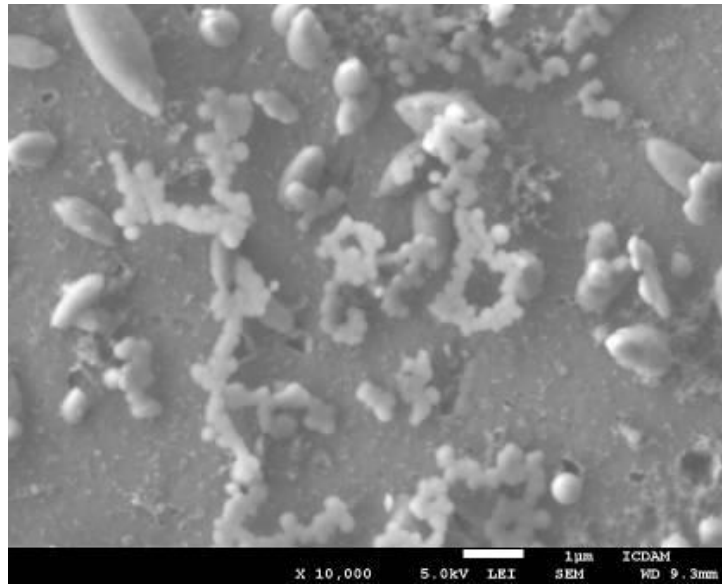
Obr. 26: Vzorky vařené v destilované vodě

Vlivem vaření vzorků došlo ke změně barvy oxidovaných vzorků. Při napětí 10V a 20 V došlo k částečné změně barvy oxidovaných vzorků. K nejvýraznější změně barvy došlo při vzorku oxidovaném při napětí 40 V. Barva se změnila ze světle modré na světle zelenou.

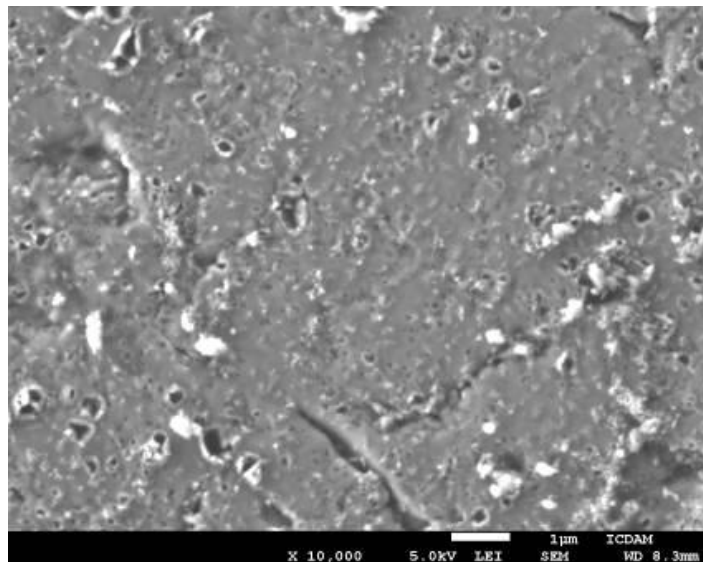
## 5.8 Výsledky pozorování vařených vzorků pomocí SEM



Obr. 27: Vzorek anodizovaný při 10V (zlatý)



Obr. 28: Vzorek anodizovaný při 20V (tmavě modrý)



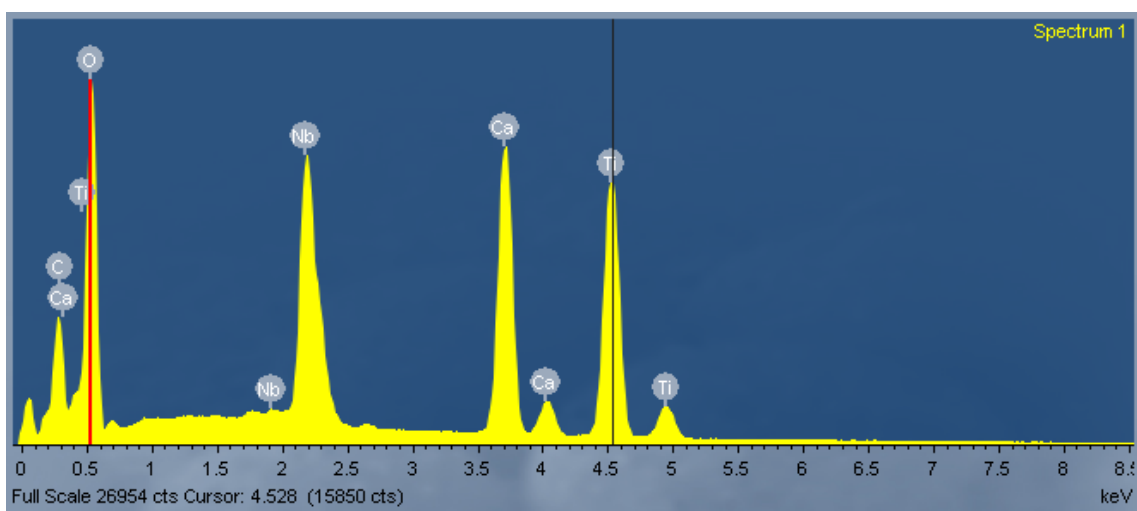
Obr. 29: Vzorek anodizovaný při 40V (světle modrý)

V prvním měření v kyselině  $\text{H}_2\text{SO}_4$  byla křivka pro 100 V upravena tak, aby její tvar znázorňoval pravděpodobný průběh se zanedbaným zakolísáním. Oprava byla provedena tak, že hodnota proudu byla vynásobena hodnotou  $t^b$ , kde  $t$  je čas a  $b$  je konstanta určená tak, aby při hodnotě přeskočtu pokračování křivky navázalo na počáteční průběh.

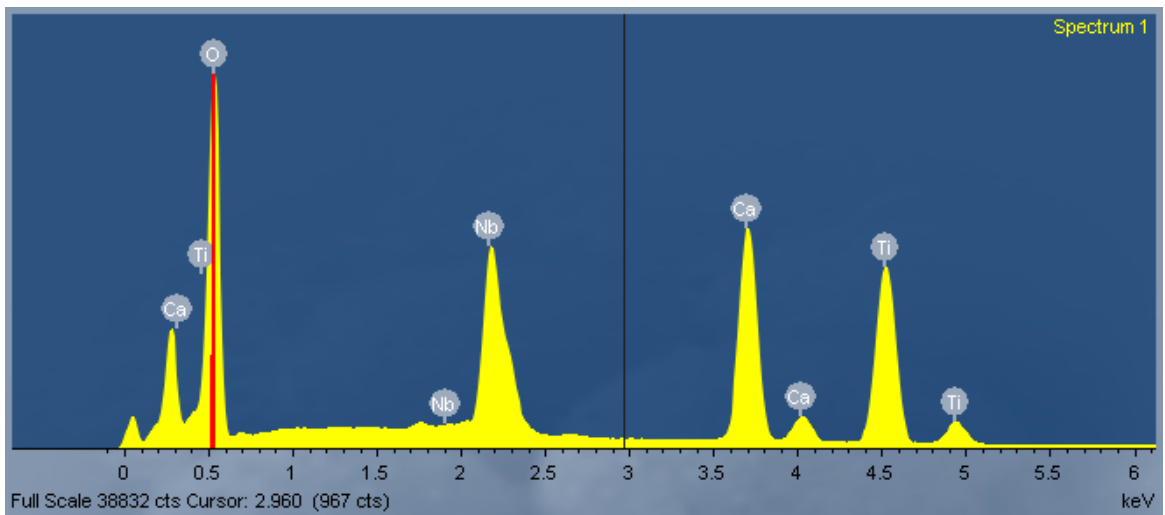
Při nastavení oxidačního napětí 100 V došlo jednak překročení maximálního rozsahu multimetru 400 mA, jednak k zakolísání (skokovému poklesu) měřeného proudu. Tyto výkyvy mohly vzniknout nedostatečným upevněním přívodních drátů ke vzorkům. Dráty by bylo třeba lépe připevnit, případně přišroubovat, aby nedocházelo ke kolísání proudu. Případné skoky proudu mohly vzniknout i jinou chybou obvodu.

. V druhém měření v kyselině  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nebylo potřebné křivky upravovat. Z důvodu překročení maximálního rozsahu multimetru v prvním měření, jsme se rozhodli v druhém měření využít maximální oxidační napětí 40 V. Křivky mají klesající charakter.

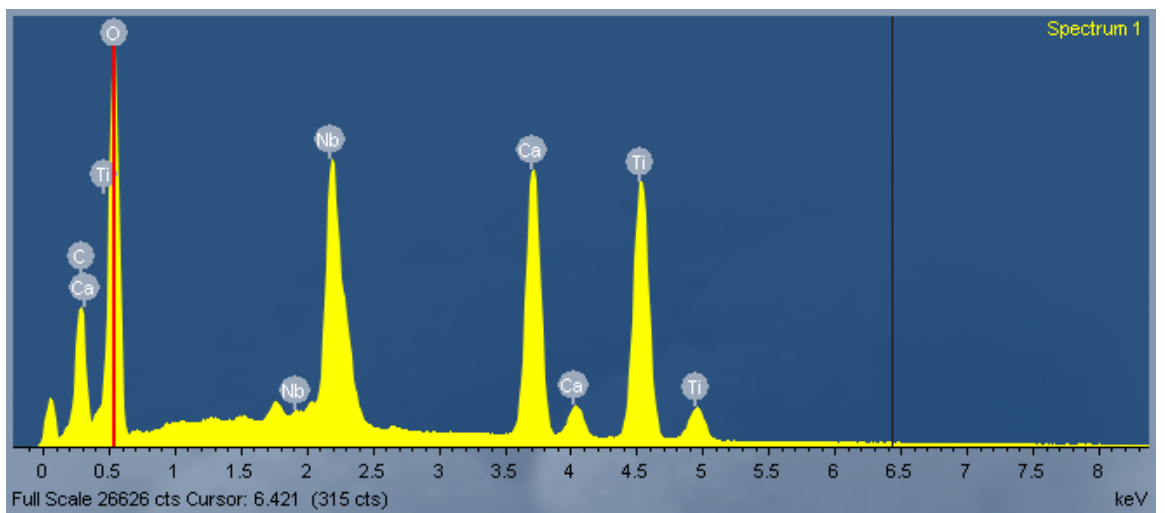
## 5.9 Prvková analýza vařených vzorků



Obr. 30: Příklad spektra s HAP ve vařené vodě při 10V



Obr. 31: Příklad spektra s HAP ve vařené vodě při 20V



Obr. 32: Příklad spektra s HAP ve vařené vodě při 40V

## 6 DISKUZE A ZÁVĚR

Oxidační proud stále klesal za oxidace v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při 10 V a 20 V. Toto klesání probíhalo při napětí 100 V, ale po 1000 sekundách začal proud opět vzrůstat. Předpokládáme, že to bylo způsobeno rozpouštěním vrstvy a vznikem pórů (nanopórů), které byly skutečně nalezeny na elektromikroskopických snímcích. Vznik těchto pórů je důležitý pro vznik nanostruktury povrchu a možnosti přípravy bioaktivního povrchu s hydroxyapatitem. Při oxidaci v  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oxidační proud celkem rovnoměrně klesal při napětí 10V, 20V i 100V.

Měření kontaktních úhlů ukázalo, že tato měření se budou muset opakovat. Bude je třeba opakovat po dokončení přípravy vrstvy v krátkých intervalech a ověřit možnost chemických změn povrchu, případně se věnovat stabilitě povrchu po přípravě. Drsnost povrchu po oxidaci v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  klesá, protože zřejmě dochází k elektrolytickému leštění povrchů. Při větším oxidačním napětí začíná drsnost opět růst. Vzhledem k velikosti měřicího hrotu nepředpokládáme, že se jedná o důsledek přítomnosti rostoucího množství pórů.

Pokles proudu při měření v  $\text{H}_3\text{PO}_4$  je pravděpodobně způsoben zesilováním vrstvy. Při napětí 40 V dochází k rychlejšímu poklesu proudu než při napětí 10V a 20V. Z porovnání křivek v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s EM obrázky vyplývá, že pravděpodobný nárůst křivky při napětí 100 V v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je zapříčiněn rozpouštěním povrchu vzorků, existence pórů však nebyla prokázána. V měření v kyselině  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se póry vyskytovaly ve větší míře.

Anodická vrstva přímo vrůstá do materiálu, je pevně svázaná s povrchem kovu a nemůže být odstraněna bez jeho poškození. Poréznost a hustota pórů by se měla zvyšovat s rostoucím napětím. Velikost póru je ovlivněna také druhem elektrolytu. Kyselina sírová, kterou jsme použili, je v současné době nejpoužívanějším elektrolytem, napětí 100 V však zřejmě pro tvorbu pórů nestačí nebo je třeba použít delší dobu oxidace, Zásadní vliv má také čas expozice, teplota lázně, čistota lázně a způsob její promíchávání.

Bakalářská práce byla zaměřena na vlastnosti oxidových vrstev na biokompatibilních slitinách Ti. Teoretická část bakalářské práce se věnovala titanu a jeho slitinám. Slitiny titanu se vyznačují dobrými mechanickými vlastnostmi a velmi dobrou korozní

odolností. Pro daný experiment se použila slitina Ti39Nb, která se vyznačuje dobrou biokompatibilitou.

Experimentální část bakalářské práce se věnovala především anodické oxidaci slitiny Ti39Nb. Vzorky Ti39Nb se oxidovaly v elektrolytu 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při napětích 10V, 20V a 100V a v elektrolytu 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při napětích 10V, 20V a 40V. Anodickou oxidací titanové slitiny byly připraveny oxidové vrstvy. Vzorky po anodické oxidaci se porovnály s danou tabulkou barevného spektra na obrázku 5. Zabarvení vzorků přibližně souhlasí s tabulkou barevného spektra. Tabulky znázorňují zabarvení čistého titanu. Pro náš experiment byla použita však slitina Ti39Nb. Následně se pozoroval povrch vzorků na elektronovém mikroskopu (SEM). Dále jsme se zaměřili na měření kontaktního úhlu a drsnosti povrchu. Zjištěné výsledky se nakonec vyhodnotily a zaznamenaly do grafu.

Teoretická část bakalářské práce se také hodně zaměřila na hydroxyapatit, avšak z důvodu nedostatku času už nebyly provedeny srovnávací experimenty.

Výsledky našich měření ukázaly směr, kterým by se mělo postupovat při dalším vývoji bioaktivního povrchu s hydroxyapatitem – vyzkoušet jiný typ elektrolytu a vyšší oxidační napětí, využít maceraci v SBF – a dále se věnovat stabilitě vytvořené vrstvy.

# 7 PŘÍLOHY

## 7.1 Měření kontaktního úhlu

### 1. měření

#### Neoxidovaný vzorek

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	56,6°	59,3°	55,2°
Ethylenglykol	49,4°	49,2°	48,6°
Kontaktní úhly voda [°]	57.02 ± 0,87		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	49.04 ± 0,26		
Volná povrchová energie [g]	46,48		

#### Oxidované vzorky H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 10 V (zlatý)

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	39,7°	42,7°	38,9°
Ethylenglykol	40,8°	40,9°	37,2°
Kontaktní úhly voda [°]	40.17 ± 0,87		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	39.68 ± 0,94		
Volná povrchová energie [g]	68,04		



20 V (modrý)

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	42,7°	48,1°	49,2°
Ethylenglykol	60,9°	54,2°	53,4°
Kontaktní úhly voda [°]	46.67 ± 1,53		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	56.15 ± 1,82		
Volná povrchová energie [g]	74.29		

100 V (fialový)

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	35,2°	39,3°	45,6°
Ethylenglykol	34,3°	33,5°	27,9°
Kontaktní úhly voda [°]	40.02 ± 2,14		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	31.87 ± 1,54		
Volná povrchová energie [g]	63		

2. měření

Neoxidovaný vzorek

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	68,8°	60,7°	67,6°
Ethylenglykol	49,0°	55,2°	50,2°
Kontaktní úhly voda [°]	66,57 ± 2,25		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	51,47 ± 1,44		

10 V (zlatý)

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	76,6°	70,5°	75,5°
Ethylenglykol	54,8°	60,6°	57,4°
Kontaktní úhly voda [°]	74,20 ± 1,42		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	57,77 ± 1,14		

20 V (modrý)

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	64,72°	77,02°	79,32°
Ethylenglykol	56,88°	58,53°	54,47°
Kontaktní úhly voda [°]	73,69 ± 3,45		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	56,63 ± 0,83		

100 V (fialový)

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	80,5°	77,6°	81,4°
Ethylenglykol	57,0°	59,4°	60,8°
Kontaktní úhly voda [°]	79,83 ± 0,86		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	59,07 ± 2,38		

Oxidované vzorky v H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

10 V (zlatý)

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	75,06	70,85	71,86
Ethylenglykol	66,12	67,05	65,33
Kontaktní úhly voda [°]	72,59 ± 1,98		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	66,16 ± 0,59		
Volná povrchová energie [g]	31,20		

20 V (tmavo modrý)

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	61,14	59,30	62,38
Ethylenglykol	63,16	58,91	62,47
Kontaktní úhly voda [°]	60,94 ± 1,09		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	61,51 ± 1,74		
Volná povrchová energie [g]	51,35		

40 V (svetlo modrý)

Číslo měření	1. měření	2. měření	3. měření
Voda	50,81	48,72	54,19
Ethylenglykol	52,13	54,13	53,56
Kontaktní úhly voda [°]	51,24 ± 1,97		
Kontaktní úhly ethylenglykol [°]	53,27 ± 0,76		
Volná povrchová energie [g]	64,49		

## **7.2 Dodatek**

Další údaje ohledně měření anodické oxidace a drsnosti jsou k nalezení na přiloženém CD v rámci této bakalářské práce.

## 8 LITERATURA A ZDROJE INFORMACÍ

- [1] *Park, J., Lakes, R.S. Biomaterials An Introduction.* Springer: Science+Business Media, 2007. ISBN 978-0-387-37879-4.
- [2] *Williams, D.F. Williams dictionary of biomaterials.* Liverpool University Press, 1999. ISBN 9781846314438.
- [3] *Přednášky Prof. Ing. Václava Švorčíka, DrSc. Biomateriály na bázi polymymerů.* Dostupné z: [http://old.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/skripta/tyden\\_13.pdf](http://old.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/skripta/tyden_13.pdf)
- [4] *Hendra Hermawan, Dadan Ramdan and Joy R. P. Djuansjah. Metals for Biomedical Applications .* Universiti Teknologi Malaysia, 2011
- [5] *Přednášky Prof. Ing. Václava Švorčíka, DrSc. Biomateriály na bázi kovů. Korozní vlastnosti.* Dostupné z: <http://old.vscht.cz/ipl/ipl/osobni/svorcik/skripta/Kovove%20biomaterialy%202010b.pdf>
- [6] *Kovy a koroze.* Dostupné z: [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/uvod.htm](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/uvod.htm)
- [7] *Sedláček Vladimír. Titan a jeho slitiny. Výroba, zpracování a použití.* SNTL, Praha 1963.
- [8] *A.K.M. Nurul Amin. TITANIUM ALLOYS – TOWARDS ACHIEVING ENHANCED PROPERTIES FOR DIVERSIFIED APPLICATIONS.* Croatia, 2012. ISBN 978-95351-0354-7.
- [9] *Lijun Wang, George H. Nancollas. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution.* Chem. Rev. 108 (11) (2008) 4628-4669
- [10] *PAVLA KOČICOVÁ. Syntéza biokeramických materiálů na bázi hydroxyapatitu. DIPLOMOVÁ PRÁCE.* VUT Brno, 2013.
- [11] *DOROZHUKIN, Sergey V. Nanodimensional and Nanocrystalline Calcium Orthophosphates.* American Journal of Biomedical Engineering, 2(3) (2012) 48-97
- [12] *Ondřejkovičová, J. Horejová, D. Hudecová, A. Kaszonyi, A. Koreňová, P. Kovařík,*

*M. Palou. Spoločná budúcnosť chémie a biológie. Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2006. ISBN 80-227-2456-4.*

[13] *Hydroxyapatit*. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxyapatit>

[14] *Joon Park. Bioceramics; Properties, Characterizations, and Applications* Springer, 2008.

[15] Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. Fyzikální ústav Akademie věd ČR. Dostupné z:

<http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialuaneb-jak-vypada-jejich-struktura>

[16] Elektronová mikroskopie pro biology. Skenovací elektronový mikroskop. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>

[17] MACEK Karel, František HNILICA a Vladimír STARÝ. *Experimentální metody v materiálovém inženýrství*. Česká technika, nakladatelství ČVUT. Praha 2008.

[18] Elektronová mikroskopie. Praha, 2009. Dostupné z:

[https://vscht.cz/nmr/mol\\_model\\_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf](https://vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf). VŠCHT

[19] Il-Song Park and Tae-Sung Bae, The Bioactivity of Enhanced Ti-32Nb5Zr Alloy with Anodic Oxidation and Cyclic Calcification. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 15(8) (2014) 1595-1600.

[20] Anodizace titanu. Dostupné z:

<http://www.valhallaarms.com/wyvern/titanium/anodizing.htm>

[21] Viswanathan S. Saji; Han Cheol Choe; William A. Brantley, Nanotubular oxide layer formation on Ti–13Nb–13Zr alloy as a function of applied potential. *J Mater Sci* (2009) 44:3975–3982

[22] *Hydroxyapatit*. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxyapatit>

[23] PAVLA KOČICOVÁ. *Syntéza biokeramických materiálů na bázi hydroxyapatitu. DIPLOMOVÁ PRÁCE*. VUT Brno, 2013

[24] Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. Fyzikální ústav Akademie věd ČR. Dostupné z:

<http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitramaterialuaneb-jak-vypada-jejich-struktura>

- [25] Lijun Wang, George H. Nancollas. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. Chem. Rev. 108 (11) (2008) 4628-4669
- [26] Elektronová mikroskopie pro biology. Skenovací elektronový mikroskop. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>
- [27] MACEK Karel, František HNILICA a Vladimír STARÝ. Experimentální metody v materiálovém inženýrství. Česká technika, nakladatelství ČVUT. Praha 2008.
- [28] Měření kontaktního uhlu sedící kapky jako metoda charakterizace povrchu. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/mereni-kontaktneho-uhlu-sedici-kapky-jakometoda-charakterizace-povrchu>
- [29] Elektronová mikroskopie. Praha, 2009. Dostupné z: [https://vscht.cz/nmr/mol\\_model\\_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf](https://vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf). VŠCHT
- [30] ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA. ČSN EN ISO 4287. Geometrické požadavky na výrobky. ČESKÝ NORMALISAČNÍ INSTITUT. Praha, 1999.

# 9 SEZNAMY OBRÁZKŮ A TABULEK

## 9.1 Seznam obrázků

Obr. 1: a) Laneův plát; b) Shermanův plát.....	11
Obr. 2: Protéza bratří Judetů [1].....	12
Obr. 3: Příklady kovových implantátů [5].....	15
Obr. 4: Zubní implantáty (Lasak s.r.o) [9].....	19
Obr. 5: Zabarvení titanu v závislosti na napětí [24].....	20
Obr. 6: Hydroxyapatit s řízenou mikrostrukturou pro různé klinické aplikace [15].....	21
Obr. 7: Schéma řádkovacího elektronového mikroskopu [29].....	25
Obr. 8: Typická velikost objektů pozorovaných elektronovým mikroskopem.....	25
Obr. 9: Schématické znázornění principu transmisního a řádkovacího elektronového mikroskopu.....	26
Obr. 10: Ukázka metody kontaktního úhlu na nesmáčivém povrchu.....	27
Obr. 11: Ukázka metody kontaktního úhlu na smáčivém povrchu.....	27
Obr. 12: Zařízení pro měření kontaktního úhlu.....	28
Obr. 13: Liniový profilometr HOMMEL TESTER T100 pro měření drsnosti.....	29
Obr. 14: Ukázka měření drsnosti na profilometru HOMMEL TESTER T100.....	30
Obr. 15: Vzorky anodizované při různém napětí v $H_2SO_4$ .....	34
Obr. 16: Vzorky anodizované při různém napětí v $H_3PO_4$ .....	35
Obr. 17: Závislost anodizačního proudu na čase v $H_2SO_4$ .....	35
Obr. 18: Závislost anodizačního proudu na čase v $H_3PO_4$ .....	36



Obr. 19: Vzorky před anodickou oxidací.....	38
Obr. 20: Vzorek anodizovaný při 10V (zlatý).....	39
Obr. 21: Vzorek anodizovaný při 20V (modrý).....	39
Obr. 22: Vzorek anodizovaný při 100V (fialový).....	40
Obr. 23: Vzorek anodizovaný při 10V (zlatý).....	40
Obr. 24: Vzorek anodizovaný při 20V (tmavě modrý).....	41
Obr. 25: Vzorek anodizovaný při 40V (světle modrý).....	41
Obr. 26: Vzorky vařené v destilované vodě.....	42
Obr. 27: Vzorek anodizovaný při 10V (zlatý).....	42
Obr. 28: Vzorek anodizovaný při 20V (tmavě modrý).....	43
Obr. 29: Vzorek anodizovaný při 40V (světle modrý).....	43
Obr. 30: Příklad spektra s HAP ve vařené vodě při 10V.....	44
Obr. 31: Příklad spektra s HAP ve vařené vodě při 20V.....	45
Obr. 32: Příklad spektra s HAP ve vařené vodě při 40V.....	45

## 9.2 Seznam tabulek a grafů

Tab. 1: Rozdělení biomateriálů a jejich vlastnosti .....	13
Tab. 2: Vzorky připravené anodickou oxidací v $H_2SO_4$ .....	34
Tab. 3: Vzorky připravené anodickou oxidací v $H_3PO_4$ .....	34
Tab. 4: Velikost kontaktního úhlu v závislosti na oxidačním napětí v $H_2SO_4$ .....	36
Tab. 5: Velikost kontaktního úhlu v závislosti na oxidačním napětí v $H_2SO_4$ po 5 týdnech.....	37
Tab. 6: Velikosti kontaktního úhlu v závislosti na oxidačním napětí v $H_3PO_4$ .....	37
Tab. 7: Závislost parametrů drsnosti na oxidačním napětí.....	38