ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

Katedra biomedicínské techniky

Testování tenkých vrstev pro implantáty

Testing of Thin Films for Implants

Bakalářská práce

Studijní program: Biomedicínská a klinická technika

Studijní obor: Biomedicínský technik

Autor bakalářské práce: Adéla Procházková

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jan Mikšovský, Ph.D.

Kladno 2017

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta biomedicínského inženýrství

Katedra biomedicínské techniky | Akademický rok: 2015/2016

Zadání bakalářské práce

Student: **Adéla Procházková**

Obor: Biomedicínský technik

Téma: **Testování tenkých vrstev pro implantáty**

Téma anglicky: Testing of thin films for implants

Zásady pro vypracování:

Zpracujte přehled biomateriálů používaných v lékařství a implantologii z hlediska jejich tribologických vlastností a otěruvzdornosti, včetně jejich závislosti na tvrdosti, morfologii a adhezi. Z hlediska materiálů se jedná o tenké vrstvy z diamantu podobného uhlíku včetně jeho dopací pomocí titanu. Vzorky budou připravené na titanových slitinách nebo oceli 316L pomocí PLD technologie a hybridní PLD/MS technologie. Změřte tribologické vlastnosti na předložených vzorcích s různými obsahy dopantů. Výsledky vyhodnoťte a porovnejte je jak vzájemně, tak i se základními materiály a dostupnou literaturou. Diskutujte dosažené výsledky s ohledem na potencionální využití v klinické praxi a formulujte závěry.

Seznam odborné literatury:

[1] Zhang S., Handbook of Nanostructured Thin Films and Coatings: Mechanical properties, ed. 1, CRC Press, 2010, K dispozici u vedoucího práce., ISBN 978-1-4200-9402-2
[2] Robertson, John, Diamond-like Amorphous Carbon, Materials Science and Engineering, ročník 37, číslo , 2002, 129-281 s.
[3] GAYATHRI, S. et al., Influence of transition metal doping on the tribological properties of pulsed laser deposited DLC films, Ceramics International , ročník 41, číslo 1, 2015, 1797-1805 s., DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.125
[4] Kantesh Balani et al., Biosurfaces, ed. 1., Wiley, 2015, ISBN 978-1-118-29997-5

Zadání platné do: 30.09.2017

Vedoucí: Ing. Jan Mikšovský

.....
vedoucí katedry / pracoviště

.....
děkan

V Kladně dne 20.02.2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem „Testování tenkých vrstev pro implantáty“ vypracovala samostatně a použila k tomu úplný výčet citací použitých pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém k bakalářské 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).

V Kladně 19. 5. 2017 …...……...……...

Adéla Procházková

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především svému vedoucímu práce Ing. Janu Mikšovskému, Ph.D. za vstřícnost, cenné rady a odborné doprovázení. Dále děkuji Bc. Filipovi Kallmünzerovi za spolupráci při měření praktické části práce. V neposlední řadě také rodině a všem, kteří mě podporovali během celého studia.

Název bakalářské práce:

Testování tenkých vrstev pro implantáty

Abstrakt:

Snahou dnešního vývoje materiálů pro implantáty je zvýšení biokompatibility a zajištění delší životnosti používaných materiálů pro implantáty. Jedním z mnoha sledovaných materiálů pro biomedicínské využití je diamant podobný uhlíku (DLC). Jedná se o tenké vrstvy, které zlepšují vlastnosti materiálů. Tato práce je zaměřena na DLC tenké vrstvy. Další, pozitivně ovlivňující vlastnosti materiálu mohou být doplněny pomocí dopantů, kterými se tato práce také zabývá. Teoretická část práce seznámí čtenáře s problematikou biomateriálů a popisuje tenké vrstvy, konkrétně DLC a jejich způsob přípravy, aplikace a jejich tribologické a mechanické vlastnosti. Praktická část práce je zaměřena na tribologické testování tenkých vrstev DLC a dopovaných vrstev DLC o různé koncentraci titanu (0; 1; 3; 5; 10 a 25 at.% Ti). Zabývá se porovnáváním koeficientů tření a opotřebení podle způsobu přípravy vrstvy, pomocí technologie duální pulsní laserové depozice (PLD) a technologie hybridní PLD kombinované s magnetronovým naprašováním (MS). Testované tenké vrstvy byly aplikovány na substrát titanové slitiny Ti6Al4V a tribologické hodnoty byly zjišťovány pomocí tribometru metodou PIN-on-DISC. Vzniklé opotřebení bylo zkoumáno pomocí profilometru. Měření probíhalo bez použití maziv. Výsledky potvrzují snížení koeficientů tření a opotřebení u DLC vrstev s dopací titanu. Naměřené koeficienty tření předložených vzorků se blíží hodnotám tření keramických materiálů pro implantáty, které jsou využívány např. pro totální náhrady kloubů.

Klíčová slova:

biomateriály, DLC, depozice tenkých vrstev, tenké vrstvy, tření, opotřebení, TiDLC

Bachelor's Thesis Title:

Testing of Thin Films for Implants

Abstract:

The aim of today's development of materials for the implants is to increase biocompatibility and longer service life of the materials used for implants. One of the many materials studied for biomedical use is a diamond-like carbon (DLC). Thin layers of DLC are discussed in this thesis. Further, positively affecting the properties of the material can be supplemented using dopants, which are also mentioned in this work. Theoretical part introduces to the reader the issues of biomaterials and describes a thin film, specifically a DLC, and their methods of preparation, applications, and their tribological and mechanical properties. The practical part is focused on tribological testing of DLC and DLC doped with different concentrations of titanium (0, 1, 3, 5, 10 and 25 at.% Ti). Comparison coefficients of friction and wear by the method of preparing the layer by using the technology of the dual pulsed laser deposition (PLD) and hybrid PLD combination with a magnetron sputtering (MS) technology. Test films were applied to the titanium alloy substrate Ti6Al4V and tribological values were measured using a tribometer by pin-on-disc. The resulting wear by profilometer. Measurements were carried out without the use of lubricants. The results confirm the lower coefficients of friction and wear on the DLC films having a titanium doping. Measured friction coefficients of the submitted samples are approaching values of ceramic materials for implants that are used e.g. for total joint replacements.

Key words:

biomaterials, DLC, deposition of thin films, thin films, friction, wear, TiDLC

Obsah

Seznam symbolů 9
Seznam zkratek 10
Seznam obrázků 12
Seznam tabulek 13
Seznam grafů 15
1 Úvod 16
2 Přehled současného stavu 17
2.1 Materiály pro implantáty 17
2.2 Biomateriály 18
2.2.1 Bioinertní materiály 20
2.2.2 Biotolerantní materiál 20
2.2.3 Bioaktivní materiál 21
2.3 Nejčastěji využívané materiály pro implantáty (endoprotézy) 21
2.4 Tenké vrstvy pro implantáty 22
2.5 Diamantu podobný uhlík 22
2.5.1 Struktura a složení DLC vrstev 23
2.5.2 Vlastnosti DLC vrstev 24
2.5.3 Aplikace DLC vrstev 25
2.5.4 Dopace DLC vrstev 26
2.6 Depozice tenkých vrstev 27
2.6.1 Chemická depozice z plynné fáze (CVD) 28
2.6.2 Fyzikální depozice (PVD) 29
2.6.2.1 Pulzní laserová depozice (PLD) 29
2.6.2.2 Naprašování pomocí magnetronu 31
2.7 Tribologické a mechanické vlastnosti DLC vrstev 32
2.7.1 Tření 33
2.7.2 Opotřebení 35
2.7.3 Drsnost 37
2.7.4 Tvrdost 37

2.7.5 Adheze 37
2.8 Tribometr a způsoby měření 38
2.8.1 Metoda PIN-on-DISC 39
2.8.1.1 Rotační test 40
2.8.1.2 Lineární test 41
3 Cíl práce 43
4 Metody 44
4.1 Použité přístroje a pomůcky 44
4.2 Vzorky 46
4.3 Postup a metoda měření 48
4.3.1 Tribologické testování 49
4.3.2 Měření profilometrem 50
5 Naměřené a zpracované hodnoty 51
5.1 Koeficient tření 51
5.2 Opotřebení 58
6 Diskuze 70
7 Závěr 73
Seznam použité literatury 74
Příloha A: 80
Příloha B: 82
Příloha C: 84
Příloha D: 89

Seznam symbolů

Symbol	Jednotka	Význam
A	mm^2	Plocha vtisku protitělesa
d	m	Šířka stopy opotřebení
Er	GPa	Modul elasticity
F	N	Zatěžovací síla
F_n	N	Normálová síla
F_t	N	Třecí síla
H	GPa	Tvrdost
h	m	Hloubka stopy opotřebení (výška odstraněného materiálu)
h_k	m	Výška odstraněného materiálu z PINu (kuličky)
K	m^2/N	Opotřebení (u vzorků)
K_k	m^2/N	Opotřebení PINu (kuličky
L	N	Nastavovaná zatěžovací síla
l	m	Délka stopy (nastavovaný rozkmit PINu)
L_c	N	Kritická hodnota (adheze)
m	mm	Výška tenké vrstvy
r	m	Poloměr PINu (kuličky)
R	m	Poloměr dráhy stopy (pro rotační test PIN-on-DISC)
s	m	Celková „projetá“ dráha hrotu TRB
S	-	Směrodatná odchylka
t_{n-1}	-	Studentovo rozdělení
V	m^3	Objem opotřebovaného materiálu
V_{disc}	m^3	Ztráta objemu materiálu na DISCu (vzorku)
V_k	m^3	Objem opotřebovaného materiálu PINu (kuličky)
V_{pin}	m^3	Ztráta objemu materiálu na PINu (kuličce)
μ	-	Koeficient tření
$\bar{\mu}$	-	Aritmetický průměr koeficientů tření

Seznam zkratek

Zkratka	Význam
316L AISI	Chirurgická ocel
a-C	Amorfní bezvodíkový uhlík
a-C:H	Amorfní hydrogenovaný uhlík
Ag-DLC	DLC vrstva s dopací stříbra
Al_2O_3	Oxidová keramika
ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály (American Society for Testing and Materials)
Co-Cr-Mo	Korozivzdorná ocel
Cr-DLC	DLC vrstva s dopací chrómu
Cr-Ni-Mo	Korozivzdorná ocel
CVD	Chemická depozice vrstev (Chemical Vapour Deposition)
DISC	Vzorek
DLC	Diamant podobný uhlíku (Diamond Like Carbon)
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
FBMI	Fakulta biomedicínského inženýrství
F-DLC	DLC vrstva s dopací fluoru
GLAD	Široká depozice (Glancing Angle Deposition)
HPPMS	Vysokonapěťové magnetronové naprašování (High Power Pulsed Magnetron Sputtering)
HXPE	Vysoce síťovaný UHMWPE
IIa., IIb., III.	Třídy rizik zdravotnického prostředku
L-P801	Iontová kapalina (mazivo)
MAPLE	Matricová pulzní laserová depozice (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation)
Me-DLC	DLC vrstva s dopací kovem (např. Ag, Ti, Cr)
MRI, MR	Magnetická rezonanzce (Magnetic Resonance Imaging)
N-DLC	DLC vrstva s dopací dusíku
PACVD	Chemická depozice vrstev za asistence plazmatu (Plasma Activated Chemical Vapour Deposition)
P-DLC	DLC vrstva s dopací fosforu
PECVD	Cheimická depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

PIN	Kulička tribometru
PIN-on-DISC	Metoda tribologického testování
PLD	Pulzní laserová depozice (Pulsed Laser Deposition)
PLD/MS; PLD+MS	Hybridní laserová depozice s kombinací magnetronu pro nanášení dopovaných složek
PLD/PLD	Duální laserová depozice
PMMA	Polymethymetakrylát
PVD	Fyzikální proces depozice (Physical Vapour Deposition)
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
Si-DLC	DLC vrstva s dopací křemíku
ta-C	Tetraedrální amorfní uhlík
Ti-DLC	DLC vrstva s dopací titanu
TRB	Tribometr
UHMWPE	Ultravysokomolekulární polyethylen
UK	Univerzita Karlova
ZrO_3	Zirkonová keramika

Seznam obrázků

Obr.2.1: Aplikace biomateriálů na lidském těle 19
Obr.2.2: Schéma možné interakce kovového implantátu s biologickou tkání 20
Obr.2.3: Ternární fázový diagram DLC povlaků 23
Obr.2.4: Aplikace DLC vrstev v biomedicíně 25
Obr.2.5: Nárůst buněk na tenkých vrstvách během čtyř denní kultivace 26
Obr.2.6: Tenké vrstvy aplikované na implantáty, umístěné v kosterním svalstvu králíků 27
Obr.2.7: Schéma depoziční komory a) duální PLD metoda; b) hybridní PLD metoda s magnetronem 30
Obr.2.8: Schéma podmínek ovlivňujících tribologické vlastnosti DLC vrstev 32
Obr.2.9: Základní mechanismy opotřebení 35
Obr.2.10: Tribometr Anton Paar 39
Obr. 2.11: Odolnost materiálů proti opotřebení na PINu a na DISCu; 40
Obr. 2.12: Schéma metody PIN-on-DISC rotačního testu 40
Obr. 2.13: Měření koeficientu tření lineární metodou PIN on DISC 42
Obr. 4.1: a), b) Nastavení parametrů měření koeficientů tření lineární metodu PIN on DISC 45
Obr. 4.2: a) profilometr Alphastep IQ; b) měření profilu vzorku přístrojem Alphastep IQ 46
Obr. 4.3: Testované vzorky 47
Obr. 4.4: Fixace PINu v držáku 49
Obr. 5.1: Výsledky měření zpracované softwarem tribometru Anton Paar 51
Obr. 5.2: Opotřebení TiC12 při zatížení 5 N 62
Obr. 5.3: Opotřebení TiDLC34 při zatížení 5 N 63

Seznam tabulek

Tabulka 2.1: Koeficienty tření nejčastěji využívaných materiálů pro endoprotézy 21

Tabulka 2.2: Porovnání některých vlastností tetraedrálního DLC (ta-C), hydrogenovaného DLC (a-C:H) a diamantu 24

Tabulka 2.3: Technické specifikace použitého tribometru 39

Tabulka 4.1: Nastavované parametry měření koeficientů tření lineární metodu PIN-on-DISC 44

Tabulka 4.2: Nastavované parametry měření drsnosti profilometrem 46

Tabulka 4.3: Vzorky připravované PLD/PLD a jejich vlastnosti 48

Tabulka 4.4: Vzorky připravované PLD + MS a jejich vlastnosti 48

Tabulka 5.1: Vlastnosti vzorků a naměřené hodnoty koeficientů tření pro vzorky připravované PLD/PLD 53

Tabulka 5.2: Vlastnosti vzorků a naměřené hodnoty koeficientů tření pro vzorky připravované PLD + MS 53

Tabulka 5.3: Naměřené a vypočtené statistické hodnoty koeficientů tření pro vzorky TiC a Ti6Al4V při zatížení 1 N 54

Tabulka 5.4: Porovnání koeficientů tření dle koncentrace Ti ve vrstvě a podle aplikace nanesené vrstvy na vzorky, při testovaném zatížení 1 N 55

Tabulka 5.5: Porovnání koeficientů tření dle koncentrace Ti ve vrstvě a podle aplikace nanesené vrstvy na vzorky, při testovaném zatížení 2 N 55

Tabulka 5.6: Porovnání koeficientů tření dle koncentrace Ti ve vrstvě a podle aplikace nanesené vrstvy na vzorky, při testovaném zatížení 5 N 56

Tabulka 5.7: Změřená hloubka stopy opotřebení *h* pro vzorky TiC 58

Tabulka 5.8: Hloubka stopy opotřebení *h* pro vzorky TiDLC 60

Tabulka 5.9: Naměřená šířka stopy opotřebení *d* vzorků TiC 62

Tabulka 5.10: Šířka stopy opotřebení *d* vzorků TiDLC 63

Tabulka 5.11: Výpočet objemu opotřebovaného materiálu *V* na vzorcích TiC 63

Tabulka 5.12: Výpočet objemu opotřebovaného materiálu *V* na vzorcích TiDLC 63

Tabulka 5.13: Vypočtené hodnoty opotřebení *K* na vzorcích TiC 64

Tabulka 5.14: Vypočtené hodnoty opotřebení K na vzorcích TiDLC 64

Tabulka 5.15: Naměřený průměr rýhy opotřebení kuličky d použité na pro vzorky TiC 65

Tabulka 5.16: Naměřený průměr rýhy opotřebení kuličky d použité na pro vzorky TiDLC 65

Tabulka 5.17: Vypočtená výška odstraněného materiálu z kuličky h_k pro vzorky TiC 65

Tabulka 5.18: Vypočtená výška odstraněného materiálu z kuličky h_k pro vzorky TiDLC 65

Tabulka 5.19: Výpočet objemu opotřebovaného materiálu z kuličky V_k pro vzorky TiC 66

Tabulka 5.20: Výpočet objemu opotřebovaného materiálu z kuličky V_k pro vzorky TiDLC 66

Tabulka 5.21: Výpočty opotřebení K_k na kuličce pro vzorky TiC 66

Tabulka 5.22: Výpočty opotřebení K_k na kuličce pro vzorky TiDLC 67

Seznam grafů

Graf 5.1: Závislost koeficientů tření na testované délce pro vzorky TiC12 52

Graf 5.2: Závislost koeficientů tření na testované délce pro vzorky TiDLC34 52

Graf 5.3: Závislost koeficientů tření na koncentraci titanu pro testovanou zátěž 1 N 56

Graf 5.4: Závislost koeficientů tření na koncentraci titanu pro testovanou zátěž 2 N 57

Graf 5.5: Závislost koeficientů tření na koncentraci titanu pro testovanou zátěž 5 N 57

Graf 5.6: Profil testovaného vzorku Ti6Al4V při aplikovaném zatížení 1 N 58

Graf 5.7: Profil testovaného vzorku Ti6Al4V při aplikovaném zatížení 2 N 59

Graf 5.8: Profil testovaného vzorku Ti6Al4V při aplikovaném zatížení 5 N 59

Graf 5.9: Profil testovaného vzorku TiC12 při aplikovaném zatížení 1 N 59

Graf 5.10: Profil testovaného vzorku TiC12 při aplikovaném zatížení 2 N 60

Graf 5.11: Profil testovaného vzorku TiC12 při aplikovaném zatížení 5 N 60

Graf 5.12: Profil testovaného vzorku TiDLC34 při aplikovaném zatížení 1 N 61

Graf 5.13: Profil testovaného vzorku TiDLC34 při aplikovaném zatížení 2 N 61

Graf 5.14: Profil testovaného vzorku TiDLC34 při aplikovaném zatížení 5 N 61

Graf 5.15: Porovnání opotřebení kuličky pro testované vzorky připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 1 N 67

Graf 5.16: Porovnání opotřebení vzorků připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 2 N 68

Graf 5.17: Porovnání opotřebení kuličky pro testované vzorky připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 2 N 68

Graf 5.18: Porovnání opotřebení vzorků připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 5 N 69

Graf 5.19: Porovnání opotřebení kuličky pro testované vzorky připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 5 N 69

1 Úvod

Hlavním požadovaným parametrem pro materiály využívané nejen v lékařství a implantologii je dlouhá životnost materiálu. Dlouhou životnost materiálu ovlivňuje zásadně opotřebení a koeficient tření. Tribologické a mechanické vlastnosti materiálů mohou být zlepšovány pomocí aplikace tenkých vrstev. Aktuálně zkoumaným materiálem pro zlepšování těchto vlastností je materiál diamant podobný uhlíku (DLC), který vyniká především svými výbornými mechanickými a tribologickými vlastnostmi, chemickou stabilitou a nízkým koeficientem tření. Handicapem DLC vrstev je vysoké vnitřní pnutí, čímž se snižuje adheze k substrátu. Vnitřní pnutí je možné upravovat pomocí dopantů (např. Ag, Cr, Ti), které jsou začleňovány do DLC tenkých vrstev a v závislosti na použitém prvku ovlivňují i další vlastnosti materiálu. [1]

Cílem práce je zpracovat přehled biomateriálů používaných v implantologii a testování tribologických vlastností a otěruvzdornosti čistých a dopovaných DLC tenkých vrstev připravovaných na titanové slitině Ti6Al4V pomocí PLD technologie a hybridní PLD/MS technologie. Přínosem této práce je uvedení koeficientů tření a opotřebení pro konkrétní testované materiály a na základě výsledných parametrů možnost jejich využití pro biomedicínské účely.

2 Přehled současného stavu

2.1 Materiály pro implantáty

Implantát je tělu nevlastní látka, využívána za účelem částečné nebo plné náhrady tkáně, orgánu a pro zajištění funkčnosti těla, a především pro zachování nebo zlepšení kvality života pacienta. Dnes jsou implantáty hojně využívány a jejich portfolio je široké. Uvést můžeme některé z implantátů, jako jsou např.: kochleární, spinální, nervové, kloubní náhrady, zubní implantáty, stenty, defibrilátory, kardiostimulátory a implantáty pro traumatologii. Zajímavostí je, že největší poptávka je neustále po kosmetických implantátech. Složení a materiál implantátu závisí na umístění v těle, okolní tkáni, a především na požadované funkci implantátu. Základními materiály implantátů jsou kovy, keramika polymery. Implantáty zajišťují stabilitu, obnovují původní kosterní mechanismus a urychlují proces hojení. Nejvyužívanějším materiálem jsou kovy a jejich slitiny např. nerezová ocel, titan, slitiny titanu. [2, 3, 4]

Pro výběr materiálu implantátu je nutné vědět přesnou anatomickou polohu a požadovanou funkčnost implantátu. Na základě stanovených specifických podmínek se vybírají materiály s vyhovujícími vlastnostmi. Mezi sledované vlastnosti materiálů pro implantáty patří pevnost, tažnost, biologická snášenlivost a korozní vlastnosti. Pevnost a tažnost je prioritní vlastností u implantátů v traumatologii a ortopedii. Biologická snášenlivost (biokompatibilita) je vlastnost, do jaké míry má implantát (biomateriál) tkáňovou odezvu. Podle umístění a funkčnosti implantátu je nutné většinou udělat kompromis mezi mechanickými vlastnostmi a biokompatibilitou. Je-li implantát biokompatibilní snižuje se riziko odmítnutí implantátu organismem a možného vzniku zánětu. V případě, že implantát není biokompatibilní, popřípadě tuto vlastnost během své životnosti ztratí (může být poškozená plocha implantátu; neopatrná manipulace s implantátem), může dojít k chronickému zánětu a dále vlivem tohoto zánětu může docházet až k chemické reakci. Mohou se uvolňovat ionty, které mohou eventuálně způsobovat alergenní nebo toxické reakce. Další sledovanou vlastností materiálů je koroze, ke které dochází při porušení pasivační (ochranné-oxidační) vrstvy na kovových implantátech, důsledkem elektrochemického procesu. Koroze může ovlivňovat bezpečnost implantátů (např. uvolňování erozních částic do tkáně) a spolehlivost implantátů (např. mechanická porucha). Zvýšením rizika vzniku koroze je i špatná manipulace s implantátem, např. vzniknou-li na povrchu škrábance. Mezi další okrajové materiálové vlastnosti může patřit i schopnost kompatibility materiálů se zobrazovacími systémy. Kovové implantáty při vyšetření MRI mohou vyvolávat artefakty, mohou se zahřívat a hrozí nebezpečí pohybu implantátu. Vyšetření pro kovové implantáty pomocí MRI se dělí na bezpečné,

přístupné za určitých podmínek (dále se dělících na 7 podskupin v závislosti na míře nebezpečnosti) a nebezpečné. Možné kontraindikace kovových implantátu s MRI uvádí metodický list pro vyšetřování pacientů s kovovými implantáty, který je vydán MR sekcí radiologické společnosti ČLS JEP. U pacientů s polytraumaty je proto vhodnější využít materiál kompatibilní s MRI. [3, 4, 5]

Kde užít jaký typ materiálu záleží na anatomickém umístění a funkčnosti implantátu, na stupni biokompatibility a na možnosti vynětí (odstranění) implantátu. Jedná se o zdravotnický prostředek, který spadá do skupiny IIa, IIb nebo III v závislosti na invazivitě, míře rizika a na dodávce elektrické energie. [3]

2.2 Biomateriály

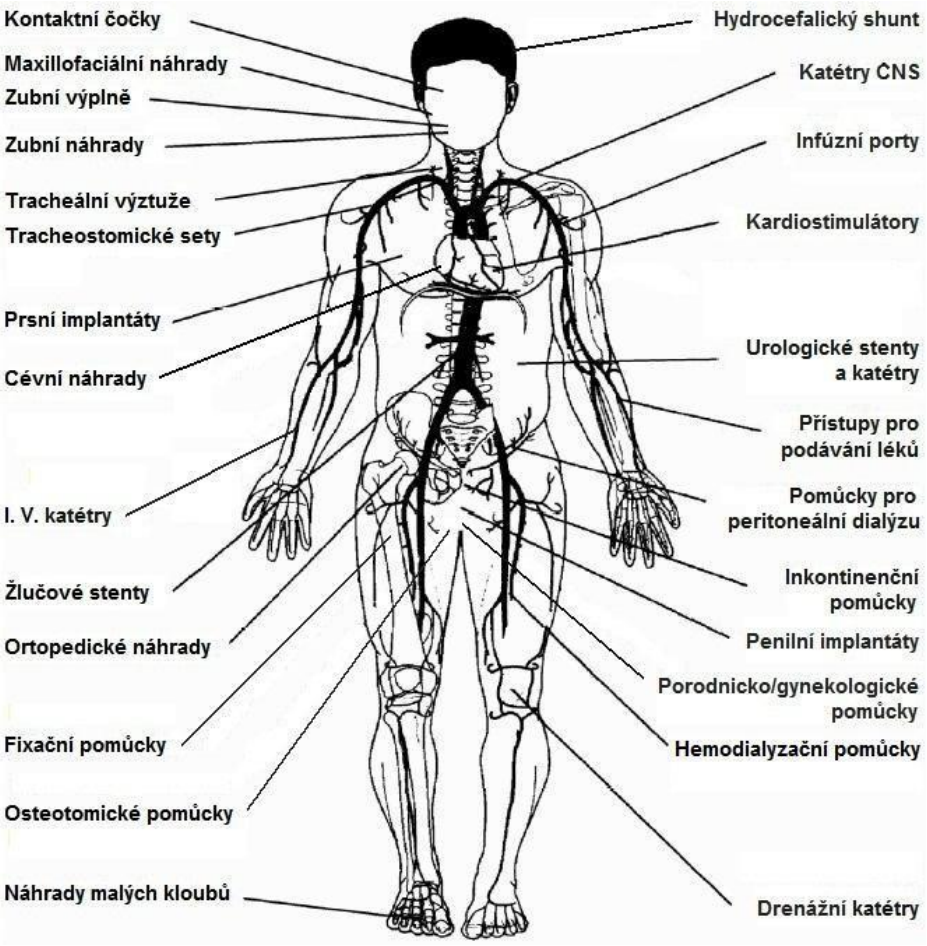
Materiál, který je používán pro implantáty, je v přímém kontaktu s tkání nebo s biologickou tekutinou, a proto je označován jako biomateriál, jehož zásadní podmínkou je biokompatibilita. Důležité je neplést si dva pojmy: biomateriál a biologický materiál. Biomateriál je syntetický materiál, který je v přímém kontaktu s tkání a je využívaný k náhradě živých částí systému, popřípadě k náhradě určité funkce. Biologickým materiálem jsou tělní tekutiny a tkáně obsahují DNA informace. [6, 7, 8, 9]

Prvním použitým biomateriálem bylo zlato a slonovina, který použili Egypťané a Římané, pro výměnu poškozené části lebky. První uměle vyrobený materiál, který byl využit pro kraniální implantát během druhé světové války, byl polymethylmethakrylát (PMMA). Velkým skokem vpřed, byla definice biokompatibility, kterou popsal David Franklyn Williams ve své knize The Williams Dictionary of Biomaterials v roce 1999. Biokompatibilita je schopnost materiálu příslušně reagovat na hostitelskou odezvu v určitých situacích. Na základě několika myšlenek, že tělo vyvolává reakci na materiál, že rozhraní materiál a tkáň je dynamické, že záleží do jaké tkáně je implantát usazován, že se stále jedná o cizí těleso na které tělo reaguje a že jsme schopni upravit interakci mezi materiálem a živou tkání, upravil v roce 2008 Williams svou definici biokompatibility: "jedná se o schopnost materiálu vykonávat svou funkci s ohledem na lékařskou léčbu, bez vyvolání nežádoucích lokálních nebo systémových jevů na příjemci této léčby, ale generuje nejvhodnější buněčnou nebo tkáňovou reakci na danou konkrétní situaci, a optimalizuje klinicky podstatné výkony této léčby." [4]

Nejen pouze biokompatibilita ale i jiné faktory jsou důležité pro adaptaci a dlouhou životnost materiálu. Důležitý je použitý materiál, aplikované zatížení, věk, pohyb pacienta, použitá technika atd. S vývojem technologii je nezbytný i vývoj nových biokompatibilních materiálů tak, aby vyhovovaly novým požadavkům a aplikacím.

K dosažení úspěšného a vyhovujícího biomateriálu v konečných aplikacích je velmi důležitá spolupráce oborů materiálového inženýrství a medicíny. [4, 7]

Biomateriály se rozdělují podle použitého materiálu na: kovové materiály, biopolymery, biokeramiku a bioskla. Dále se dělí podle interakce s živou tkání: biotolerantní, bioinertní a bioaktivní. Rozsah využití biomateriálů je obrovský (např. kontaktní čočky, cévní protézy, zubní implantáty, kloubní náhrady, srdeční chlopně, umělé vazy a šlachy, kostní dlahy, kostní cement) a s vyvíjejícími se novými technologiemi má problematika biomateriálů zcela jistou budoucnost. Na obrázku 2.1 jsou znázorněny některé aplikace a využití biomateriálů na lidském těle. [7, 8, 11]



Obr.2.1: Aplikace biomateriálů na lidském těle [10]

Čím lepší je biokompatibilita, tím méně dochází ke tkáňové reakci. V některých případech je oseointegrace žádoucí a v případě, kdy jsou implantáty nutné odstranit (v traumatologii) jsou preferovány materiály s nižší oseointegrací. Na obrázku 2.2 je schéma interakce kovového materiálu s biologickou tkání, kde v bodě 1 se buňka připojuje k hrubému povrchu a materiál je bioaktivní nebo biotolerantní a v případě v bodě 2 je buňka spojena s hladkým povrchem a nedochází k žádným reakcím, materiál je bioinertní. [3]

Obr.2.2: Schéma možné interakce kovového implantátu s biologickou tkání [3]

2.2.1 Bioinertní materiály

Bioinertní materiál je v přímém kontaktu s tkání, která materiál zcela akceptuje a nedochází k žádným chemickým reakcím a nevznikají žádné vazivové vrstvy. Zda je materiál inertní záleží také na fyziologickém stavu organismu. Dochází ke kontaktní oseogenezi (oseointegraci). Do bioinertního materiálu zahrnujeme titan, titanové slitiny, tantal, aluminiumoxidovou keramiku, zirkoniumoxidovou keramiku, uhlíkové materiály. Tento materiál vyhovuje jak biokompatibilitou, tak mechanickými vlastnostmi. [6, 7, 11]

2.2.2 Biotolerantní materiál

U biotolerantních materiálů dochází k distanční osteogenezi (fibriogenezi). Z dlouhodobého hlediska jsou tyto materiály nevhodné, jelikož materiál může podléhat korozi, kde vlivem elektrochemické interakce dochází k povrchové dezintegraci. Ionty se mohou uvolňovat a postupně přecházet do tkáně, kde mohou působit toxicky, iritačně, senzibilizačně a mohou vznikat metalózy. Biotolerantní materiály jsou zhotovovány především z kobaltových slitin a korozivzdorné ocele. [4, 7, 11]

2.2.3 Bioaktivní materiál

Bioaktivní materiál má schopnost se spojovat s tkání. Z materiálu se uvolňují fosfátové a kalciové ionty, a díky nim dochází k osteogenezi a ke kompletní biointegraci. Pro tento materiál se nejčastěji používá hydroxyapatitová keramika, tri a tetrakalcium fosfátová keramika, bioaktivní sklokeramika a bioaktivní titan. [7, 11]

2.3 Nejčastěji využívané materiály pro implantáty (endoprotézy)

Materiály implantátů musí splňovat již zmiňovaná kritéria viz kapitola 2.1, tj. odolnost proti opotřebení, biokompatibilitu. K nejstarším a nejčastěji využívaným materiálům využívaných pro implantáty především v ortopedii jsou kovy. Používanými kovy jsou korozivzdorná ocel typu Cr-Ni-Mo, slitiny typu Co-Cr-Mo, a nejpoužívanějším materiálem jsou slitiny kovu, především Ti6Al4V, Ti6Al4Nb. Běžným kovem je také chirurgická ocel 316L (AISI), která je kvůli odolnosti proti korozi hojně využívaná nejen v medicíně. Tribologické vlastnosti jsou lepší u kovových slitin, v porovnání s čistými kovy. Z plastových materiálů pro kloubní náhrady se využívá ultravysokomolekulární polyetylen (UHMWPE), vysoce síťovaný polyetylen (HXPE), který vykazuje menší opotřebení než UHMWPE. Další rozšířenou skupinou materiálů pro implantáty je keramika. Využívá se především v ortopedii pro totální náhrady kloubů. Výhodou je, že je chemicky inertní a velice odolná proti korozi, i v případě, že je v kontaktu s měkkým materiálem. V porovnání s kovovým materiálem má nižší koeficient tření. To je dáno slabými Van der Waalsovými, iontovými nebo kovalentními silami. Nedostatkem těchto materiálů je křehkost a vysoké riziko vzniku trhlin. Keramické materiály se dělí na Al_2O_3 (oxidová keramika) a ZrO_2 (zirkonová keramika). [48, 49, 50]

Kvalitu použitého materiálu určuje životnost a opotřebení, což souvisí s koeficientem tření. V následující tabulce 2.1 jsou uvedeny koeficienty tření pro nejčastěji využívané materiálové kombinace využívané pro endoprotézy. [48]

Tabulka 2.1: Koeficienty tření nejčastěji využívaných materiálů pro endoprotézy [48]

kontaktní materiály	koeficient tření μ (-)
lidský kloub	0,005-0,02
Al_2O_3-UHMWPE	0,05
Al_2O_3- Al_2O_3	0,09
kov -UHMWPE	0,2
kov-kov	0,4

Opotřebení je ovlivňováno koeficientem tření. Velikost opotřebení záleží i na podmínkách zatížení, prostředí a rychlosti pohybu. [48,50]

Známým postupem, jak zlepšit opotřebení a jiné vlastnosti vrstev jsou povrchové úpravy pomocí tenkých vrstev, které zvyšují tvrdost a snižují koeficient tření. Testovány jsou tenké vrstvy DLC, které se pohybují v rozsahu koeficientů tření od 0,001 až 0,2. [50]

2.4 Tenké vrstvy pro implantáty

Tenké vrstvy v rozsahu od několika desítek nanometrů až po mikrometry jsou materiály, které tvoří potahovou vrstvu na základním materiálu (substrátu). Využívají se k povrchovým úpravám a cílem je, aby tenká vrstva zlepšila co nejvíce vlastnosti samotného substrátu. [12, 13]

Nejvyšší nároky na tenké vrstvy jsou kladeny především v biomedicíně. Velice důležité je, aby používaná vrstva pro implantáty byla biokompatibilní a došlo tak k dokonalému zhojení mezi implantátem a okolní tkání. Implantáty jsou ve většině případů určeny pro dlouhodobé využití, hraje tedy důležitou roli jejich odolnost vůči mechanickým a chemickým vlivům. [1]

K nejznámějším tenkým povlakovým vrstvám v biomedicíně patří hydroxyapatit a vrstvy podobné uhlíku. [1]

2.5 Diamantu podobný uhlík

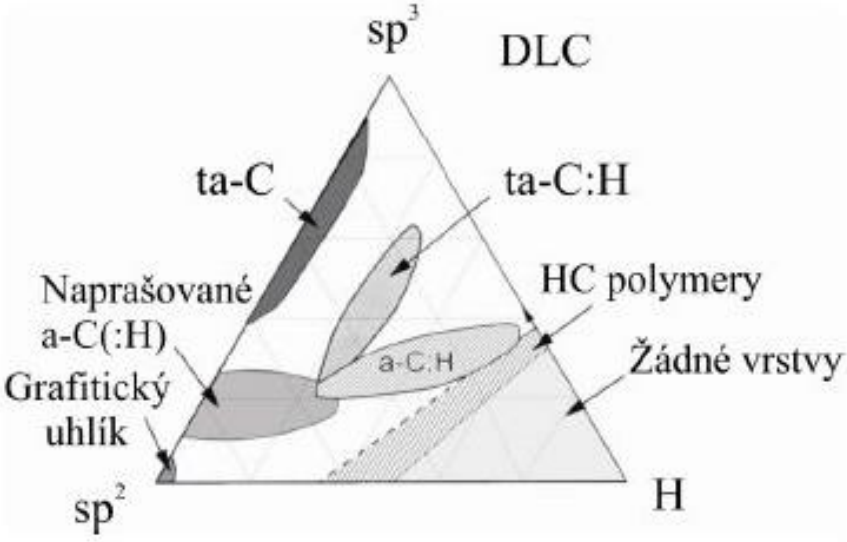
Neustále se vyvíjející technologie a požadavky na zvyšující se kvalitu ženou i vývoj povlakovacích materiálů. Mezi tento materiál, který má chránit potahovaný předmět, spadá tenká vrstva diamantu podobného uhlíku. Jedná se o tenkou uhlíkovou vrstvu, která je tenká od několika desítek nanometrů, a může dosahovat až po několik mikrometrů. Vrstva je nanášena na základní substrát a tvoří tak povrchovou vrstvu. Často používaná zkratka pro diamant podobný uhlíku DLC je z anglického překladu Diamond Like Carbon. [14]

Uhlíkaté vrstvy byly studovány od roku 1971, kdy Aisenberg a Chabot poprvé představili DLC připravované iontovým paprskem (Iont Beam Deposition). Nejvíce studií probíhalo od poloviny roku 1970 až do roku 1990, od té doby jsou DLC vrstvy na vysoké úrovni. V průběhu vývoje vrstev došlo také k rozvoji depozičních metod a modifikaci amorfních vrstev diamantu podobného uhlíku. V současné době jsou vrstvy na bázi uhlíku cíleně využívány jako ochranný materiál v mnoha odvětví. [15, 16]

2.5.1 Struktura a složení DLC vrstev

Diamant podobný uhlíku, je tvořen amorfním metastabilním uhlíkem složeným z diamantového uhlíku a grafického uhlíku. Pro mnoho metod přípravy je ve vrstvách přítomen také vodík v různých poměrech. DLC tenké filmy mají různé mechanické i chemické vlastnosti v důsledku poměrů sp^2 a sp^3 vazeb, koncentrací vodíku nebo jiných obsažených prvků. Možné vznikající skupiny DLC vrstev podle obsahu vodíku a podle vazby uhlíkových atomů (sp^1, sp^2, sp^3) shrnuje ternární fázový diagram na obrázku 2.3, kde levý cíp sp^2 hybridizace je alotropickou modifikací grafitu, sp^3 hybridizace odpovídá diamantovému typu uhlíku, pravý cíp je tvořen vodíkem. Diamant se odlišuje silnými σ vazbami. Vlastnosti jako je tvrdost, vysoká atomová hustota, malá tepelná roztažnost, vysoká tepelná vodivost diamantu, jsou dány uspořádáním σ vazeb. Grafit obsahuje σ vazbu a π vazbu, které dohromady tvoří Van der Waalsovu interakci. Poměr sp^3 a sp^2 hybridizace udává vlastnosti DLC vrstev, které jsou úzce spjaty i s depoziční metodou. Vrstvy obsahující převážně sp^3 hybridizaci jsou kvůli svým vlastnostem obdobným diamantu jednotně označovány jako DLC. [17, 18, 19, 20]

Dvě základní formy DLC vrstev jsou obecně amorfní bezvodíkový uhlík (a-C, označován i jako tetraedrální amorfní uhlík ta-C) a amorfní hydrogenovaný uhlík (a-C:H). Strukturu hydrogenovaných vrstev lze popsat jako nepravidelnou síť kovalentně vázaného uhlíku v různých koordinacích. [18, 19, 21]



Obr.2.3: Ternární fázový diagram DLC povlaků [22]

2.5.2 Vlastnosti DLC vrstev

Vlastnosti DLC vrstev jsou určovány hybridizací vazeb atomů a relativní hustotou vazeb (sp^3, sp^2, sp^1) dále podle obsahu vodíku. Do značné míry hraje roli i typ a způsob nanášení povlaku a také substrát a okolní podmínky. [21]

Materiál diamant podobný uhlíku je znám a využíván především pro své vynikající vlastnosti, které jsou ovlivněny především depoziční technikou. DLC filmy vynikají velmi nízkým koeficientem tření, v závislosti na metodě přípravy mohou dosahovat vysoké tvrdosti, mají vysokou odolnost proti opotřebení, propustnost infračerveného záření, podle metody přípravy mají různou variabilitu měrného odporu, jsou chemicky netečné, biokompatibilní, jsou odolné proti korozi. Jak už vyplývá z názvu DLC jde o vrstvu, která se svými vlastnostmi blíží vlastnostem diamantu, avšak cenově je přijatelnější. V tabulce 2.2. jsou uvedené vybrané vlastnosti pro bezvodíkovou a hydrogenovanou formu DLC a pro porovnání diamant. [1, 14, 20, 21, 23]

Tabulka 2.2: Porovnání některých vlastností tetraedrálního DLC (ta-C), hydrogenovaného DLC (a-C:H) a diamantu [24]

Vlastnosti	**(a-C:H)**	**(ta-C)**	**Diamant**
obsah vodíku H (atomová %)	30	0	<0,1
sp^3 frakce	<0,5	> 0,8	~ 1,0
hustota (kg/m^{-3})	2350	3260	3515
Youngův modul *E* (GPa)	300	757	1050
tvrdost *H* (GPa)	<15	> 20	45
zbytkové napětí (GPa)	1-2	8-10	0

Nevýhodou je, že třecí vlastnosti DLC vrstev jsou především závislé na okolní atmosféře a okolních podmínkách prostředí. Další nevýhodou DLC vrstev je nízká přilnavost k biomedicínským slitinám jako je ocel, titan a slitiny kobaltu, což může být příčinou následné delaminace vrstev. Použitím mezivrstvy nebo dopací je možné snížit toto riziko. Dopací DLC vrstev můžeme upravit jejich třecí koeficienty, tvrdost, drsnost povrchu, přilnavost i biokompatibilitu, která je důležitá pro využití v biomedicíně. Například hemokompatibilita implantátů může být zlepšena dopací DLC vrstev fosforem, fluorem, dusíkem, křemíkem i stříbrem. Adheze a drsnost vrstvy záleží na tloušťce vrstvy a na způsobu depozice. [20, 21]

Tribologickým a mechanickým vlastnostem je věnována samostatná kapitola 2.7.

2.5.3 Aplikace DLC vrstev

Pro co nejdokonalejší využití vrstev je potřeba znát podmínky aplikace. Díky svým vlastnostem zlepšují celkové vlastnosti potahovaného substrátu a tím zvyšují i jeho životnost. Uplatnění mají v mnoha odvětví např. v automobilovém průmyslu (části motorů, části pro vstřikování paliva, díly s podmínkou pro nízké tření), ve strojírenství (vstřikovací formy, textilní stroje, obráběcí nástroje), v lékařství (implantáty, nástroje), v optice (lasery, architektonická skla) a v elektronice (ochranné povlaky pevných disků, izolační vrstvy). [21]

Nejrozšířenější aplikací DLC vrstvy z důvodu korozní ochrany a ochrany proti opotřebení je využití na magnetických záznamových discích. Vrstva musí být odolná a zároveň tenká, aby nezabraňovala vysoké hustotě nahrávání. Barva vrstvy a-C:H se mění s délkou depozice, tedy s tloušťkou nanášené vrstvy, z tohoto důvodu je hydrogenovaná forma využívána i pro dekorativní účely. [21, 25]

V biomedicíně DLC vrstvy mají potenciální využití pro kardiovaskulární náhrady, stenty, ortopedické implantáty (kyčelní a kolenní náhrady), povrchové úpravy přístrojů nahrazující srdce a plíce, v oblasti oftalmologie, dentální implantologie. Dále se využívá i k povlakování chirurgických nástrojů. Obrázek 2.4 uvádí aplikace DLC vrstev zleva pro anastomické štíty a cévní náhrady, vpravo je vidět potažená kloubní hlavice kyčelního kloubu DLC vrstvou. [20]

Obr.2.4: Aplikace DLC vrstev v biomedicíně. Vlevo: anastomické štíty, cévní náhrady, příchytky [26]; vpravo: hlavice kyčelního kloubu [27]

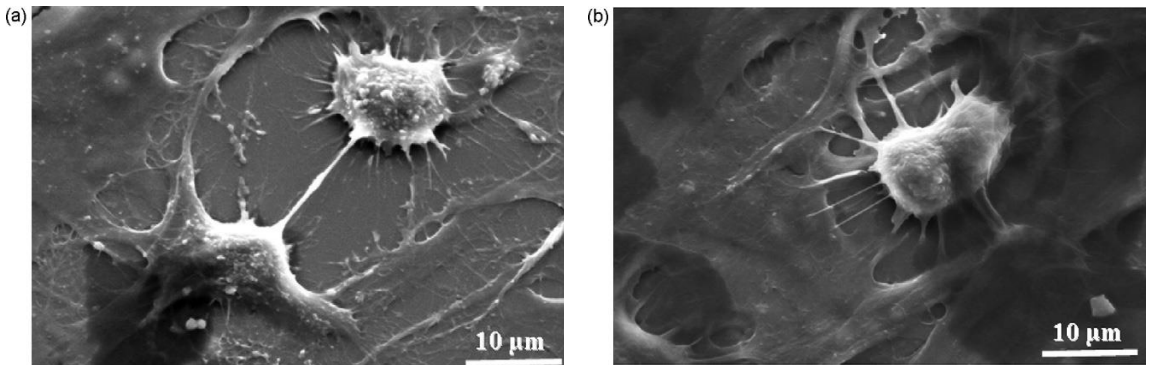
2.5.4 Dopace DLC vrstev

Dopace je začleňování určitých prvků do struktury diamantu podobného uhlíku, za účelem zlepšování adhezivních vlastností, snížení vnitřního pnutí a zlepšení biokompatibility. Například pro snížení vnitřního pnutí a snížení koeficientu tření se požívá dopace dusíkem (N-DLC), křemíkem (Si-DLC), fluorem (F-DLC) anebo pomocí různých kovů (Me-DLC) z nichž jsou pro biomedicínu nejvyužívanější kovy Ag, Ti, Cr. Bylo zjištěno, že přidáním dusíku a křemíku do vrstev a-C:H dojde ke zlepšení adheze a zvýšení tvrdosti vrstvy. [20, 21, 25]

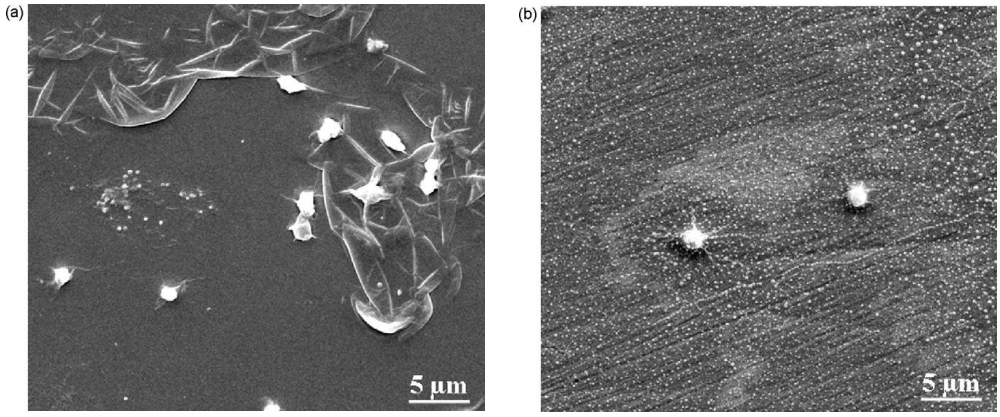
Stříbro samo o sobě má vynikající antibakteriální účinky a dopované DLC vrstvy stříbrem (Ag-DLC) mají také tuto vlastnost. DLC vrstva obohacená o fosfor (P-DLC) příznivě ovlivňuje růst kortikálních neuronů, proto se využívá při výrobě neuronových sítí. Lepší přilnavost vykazují DLC vrstvy deponované křemíkem (Si-DLC), které jsou hydrofilní a mají malou drsnost povrchu, stejně jako u F-DLC. Dopované DLC povlaky prvky Ag, Ar, N, F vykazují pokles sp^3 hybridizované uhlíkové vazby. Naopak je tomu u Si-DLC, u kterého dochází k nárůstu sp^3 vazeb. [20]

Dopované DLC vrstvy titanem Ti-DLC je biokompatibilní materiál, díky němuž dochází k absorpci různých proteinů a zlepšuje uchycení buněk na povrchu vrstvy a umožňuje lepší proliferaci a diferenciaci buněk. Předpokládá se, že dopací DLC vrstev titanem, je podpořena nejen fixace implantátu, ale i oseointegrace. Kromě zlepšení přilnavosti mezi vrstvou a substrátem, dopovaná vrstva Ti-DLC zlepšuje i tepelnou stabilitu a hydrofobicitu. [28, 29]

Na obrázku 2.5 a 2.6 je znázorněno chování buněk na povrchu Ti a Ti-DLC vrstev, které bylo pozorována pomocí rastrového elektronového mikroskopu (SEM) po čtyřdenní kultivaci v daném prostředí. U povlaků Ti vykazují buňky dobrou přilnavost a diferenciaci. U vzorků Ti-DLC je povrch kompletně pokrytý buňkami. Výrazně vyšší diferenciace a proliferace buněk byla na vrstvě Ti-DLC, na obrázku 2.6 vpravo. [28]



Obr.2.5: Nárůst buněk na tenkých vrstvách během čtyřdenní kultivace; vlevo (a) vrstva Ti, vpravo (b) vrstva Ti-DLC [28]



Obr.2.6: Tenké vrstvy aplikované na implantáty, umístěné v kosterním svalstvu králíků; vlevo (a) vrstva Ti, vpravo (b) vrstva Ti-DLC [28]

Dopace DLC vrstvy chromem snižuje více vnitřní pnutí vrstvy oproti jiným kovům (Ag, Ti, Ni) a snižuje tak riziko praskání a delaminace vrstev ze substrátu. Na kovových podkladech mají Cr-DLC vrstvy nižší odolnost proti opotřebení a mohou se drolit. Nicméně bylo zjištěno, že chrom je v některých konfiguracích toxický a pro buňky mutagenní. [20, 30, 31]

2.6 Depozice tenkých vrstev

Depozice vrstev je konečnou úpravou tepelně zpracovaných materiálů. Vliv na vlastnosti tenké vrstvy mají technologické postupy a způsob nanášení vrstvy. Aplikací tenké vrstvy jsme schopni ovlivnit i vlastnosti podkladového materiálu (substrátu). V souvislosti s materiálem substrátu se volí i způsob technologického nanášení tenké vrstvy. [1,12]

Před depozicí je nutné očistit povrch od anorganických a organických nečistot pro zlepšení adhezivních vlastností. Provádí se také mechanické a chemické čištění. U některých depozic se provádí čištění připravovaného podkladu pomocí iontového bombardování. [12]

Metody nanášení tenkých vrstev mají podstatu v kondenzaci plynné fáze. Záleží, zda se je při tvorbě vrstvy použit chemický nebo fyzikální postup nanášení. [32]

Dnes nejpoužívanější metody pro nanášení tenkých vrstev jsou vakuové procesy. Vrstvy mohou být připravovány metodami:

a) metodami CVD, při kterých dochází k depozici chemickou cestou (Chemical Vapour Deposition)

b) metodami PVD, využívající fyzikální procesy pro depozice (Physical Vapour Deposition), které se dále dělí na: naprašování, napařováním, iontová implantace atd.

Nanášecí metody se mohou kombinovat a dávají tak vznik zcela unikátním vrstvám. [33]

Pro tuto bakalářskou práci byly vyrobeny vzorky metodami PVD, konkrétně duální PLD a hybridní PLD/MS technologii. Protože metod a variant pro nanášení tenkých vrstev existuje celá řada a dal by se této problematice věnovat rozsah samostatné bakalářské práce, uvedu jen použité metody nanášení tenkých vrstev, kterými byly připravovány vzorky pro měření praktické části práce a metodu CVD k porovnání.

2.6.1 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Depozice je založená na chemické reakci, ke které dochází na povrchu substrátu. Podstatou metody jsou chemické procesy plynů, z nichž se za vysoké teploty vytvářejí tenké vrstvy. Klíčová je stabilita nanášených sloučenin. Chemická depozice není samovolná a je nutná aktivace. K aktivaci chemické reakce musí činidla okolo substrátu přijmout dostačující množství energie. Podmětem pro dodání energie může být vysoká teplota (Thermal CVD), obloukový výboj nebo laser. Na depozici se zúčastní i reaktivní plyn např. N_2, NH_4, CH_4. Tloušťka nanesené vrstvy metodou CVD je v rozsahu od 0,1 μm až 10 μm. [32, 33]

Mezi klady CVD metody patří ekonomická výhodnost, možnost vytváření silnějších vrstev, vzniklé vrstvy jsou čisté a splňují vyžadované stechiometrické vlastnosti a výhodou je i možnost vytváření vrstev na substrátech, které mají nepřístupné dutinky a drážky. Další výhodou jsou nízké náklady na zařízení a řízení procesu, což je vhodné pro velkovýrobu. [12, 33]

Nevýhodou je omezenost prvků a sloučenin, které neexistují v plynném skupenství. Proces je energeticky i časově (8–10 hodin) náročný. Chemickou metodou depozice mohou vznikat ve vrstvách tahová pnutí. [12, 32, 33]

CVD metoda používaná za nižších teplot se pak nazývá plazmou asistované povlakování (Plasma Activated CVD-PACVD), popřípadě PECVD (Plasma Enhanced CVD). K vyvolání plazmatu se využívá stejnosměrný proud a u substrátů, které jsou izolanty, střídavý proud o frekvencích v rozsahu od několika MHz do jednotek GHz. Uplatnění PACVD mají tvrdé vrstvy povlakované na ocel a pro výrobu elektronických prvků. [32,33]

2.6.2 Fyzikální depozice (PVD)

Druhou skupinou jsou fyzikální depozice, u kterých je proces založen na principu tepelného odpařování materiálu nebo napřašováním materiálu za nízkých tlaků (<100 Pa). Metody mají možnost pracovat s větší materiálovou variabilitou, ale obvykle vyžadují složitější postup přípravy a jsou dražší. [1, 32, 33]

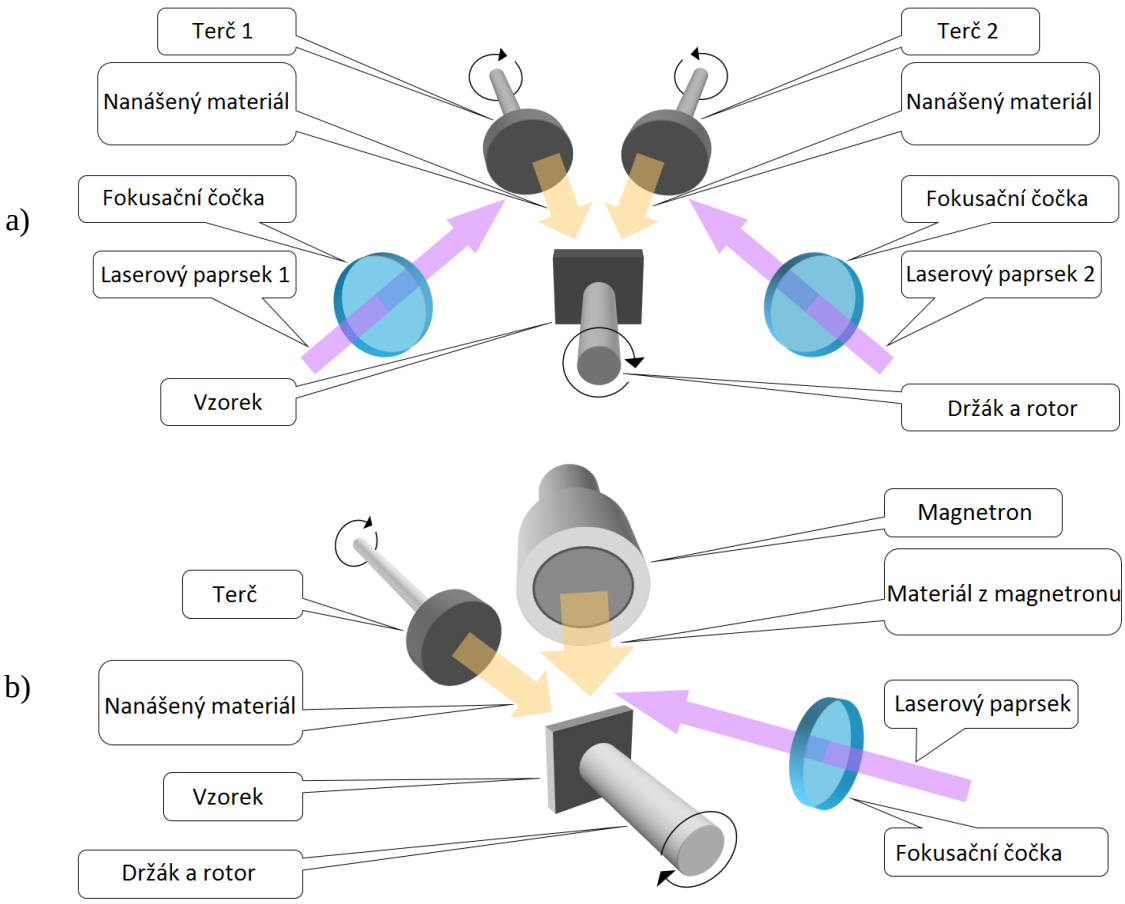
Proces PVD lze rozdělit do tří fází: nejdříve dochází k převedení nanášeného materiálu do plynné fáze a následuje přechod par od terče k substrátu. V poslední fázi se vytváří na povrchu substrátu tenká vrstva na podkladovém materiálu (substrátu). Zvolená látka k potahování, která slouží jako terč, je v pevném skupenství. U metody PVD (Physical Vapour Deposition) je možné získat tenčí vrstvu než u CVD (od jednotek 0,001–10 μm) a v porovnání s metodou CVD probíhá PVD za nižších tlaků a nižších teplot, což zvyšuje možnosti využití k povlakování dalších materiálů. Fyzikální metodou depozice mohou vznikat vrstvy z anorganických i organických látek. [1, 32, 33]

Depozice z terče, tedy fyzikální metodou rozlišujeme na reaktivní naprašování, napařování a reaktivní iontové plátování. Pod PVD metody spadá ještě několik metod založených na podobném principu. [32]

2.6.2.1 Pulzní laserová depozice (PLD)

Jedná se o relativně novější a principiálně jednoduchou fyzikální metodu depozice. PLD metodou je možné vytvářet vícesložkové a dopované materiály, které mají přínos především pro rychlé ověření vlastností nových materiálů včetně materiálů pro medicínu. Díky více složkové tenké vrstvě je možné zajistit lepší biokompatibilitu, resp. ovlivňovat různé vlastnosti. [1]

Principem metody PLD je ablace materiálu umístěného na terčíku pomocí laseru. Terč je společně s podložkou (místo pro nanesení) umístěn ve vakuované depoziční komoře, popřípadě naplněné reaktivním plynem. Materiál, který se pomocí laseru změní na plasmu, kondenzuje na předem připravené podložce a požadovaná tenká vrstva roste. Složení vrstvy je stejné jako je nanášecí materiál. Nanášení dopantů (přidáním dalších prvků do vrstvy) a ovlivnění koncentrace těchto prvků lze docílit pomocí segmentovaných terčů (terč rozdělen na dvě části) nebo pomocí kombinace dvou laserů (duální PLD) nebo kombinací PLD a magnetronového naprašování. Schéma depozičních komor pro duální laserovou depozici je patrné na obrázku 2.7 a) a schéma depoziční komory pro pulzní laserovou depozici s magnetronem je na obrázku 2.7 b). [1, 23, 51, 52]



Obr.2.7: Schéma depoziční komory a) duální PLD metoda (převzato a upraveno z [53]); b) hybridní PLD metoda s magnetronem (převzato a upraveno z [54])

Pro složení aparatury pro PLD technologii je nutná vakuová depoziční komora, držák pro umístění terče a pro podložky, materiál terče a laser. Jak bude výsledná nanesená vrstva kvalitní, tlustá, a to jaké bude mít parametry, ovlivňuje celá řada depozičních podmínek. V první řadě jsou důležité parametry laseru. Vlnová délka ovlivňuje tloušťku vrstvy, délka impulsu určuje objem zahřátého materiálu a opakovací frekvence laseru zajišťuje nukleaci a růst vrstvy. V druhé řadě je důležitá interakce laserového záření a terče. Musíme znát přesné materiálové vlastnosti terče (tj. tepelná vodivost, objemová hustota terče, elektrická vodivost), dále hustotu výkonu laserového svazku (určující plochu a homogenitu vrstvy, růst vrstvy). Dalšími parametry ovlivňující depozici jsou interakce plasmového obláčku s plynným prostředím a s podložkou (tlak v depoziční komoře, vzdálenost terče a podložky), jaké jsou parametry podložky (mřížkové parametry, tepelná vodivost, teplota podložky a koeficient tepelné vodivosti) a v neposlední řadě je potřeba sledovat depoziční rychlost, tloušťku vrstvy a frekvenci opakovaných pulsů. [1, 23, 51]

Nežádoucím jevem je depozice materiálu na vstupním okně vakuové komory, kterými prochází laserový paprsek. To je příčinou snižování energie procházejícího

laserového paprsku. Tento problém je možné vyřešit pomocí nastavení vhodných rozměrů depoziční komory a geometrií depozice. [1, 23]

Od roku 1999, kdy byla odprezentována metoda MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation), je možné vytvářet tenké vrstvy kromě anorganických pevných materiálů i vrstvy z organických materiálů a tekutin. [23]

2.6.2.2 Naprašování pomocí magnetronu

Principem naprašovací metody je odprášení nanášeného materiálu z terče účinkem elektrického výboje (nejčastěji použit doutnavý výboj). Materiál, který byl odprášen následně začne kondenzovat na ploše substrátu. [12,13, 33]

Metoda magnetronového naprašování využívá k naprašování pevného terče doutnavého výboje. Terč je zapojen jako katoda a na substrát dopadají kladné ionty. Využitím magnetronu se vytvoří magnetické pole, které doutnavý výboj usměrní do blízkosti terče (katoda) a substrátu (anoda). V elektrickém a magnetickém poli se částice pohybují po spirále a vzniká zde toroidní oblast koncentrované plazmy. Kladné ionty dopadnou z plazmatu na terč. Rozprášené částice z terče projdou plazmatem k substrátu, kde je záporné předpětí a dojde k intenzivnímu naprašování. Díky magnetronu a vzniku magnetického pole, lze dosáhnout koncentrovanějšího naprašování a usměrnit pohyb částic v plazmatu a omezit nežádoucí pohyb částic v depoziční komoře. [12, 13, 33]

Výhodou magnetronového naprašování je depozice i z těžko tavitelných látek, rychlost, rovnoměrné nanesení vrstvy i na větší plochy. Je-li terč z feromagnetického materiálu, musí být terč tenký a bez dutin, aby nedocházelo k natavení nebo praskání v okolí dutin. [33]

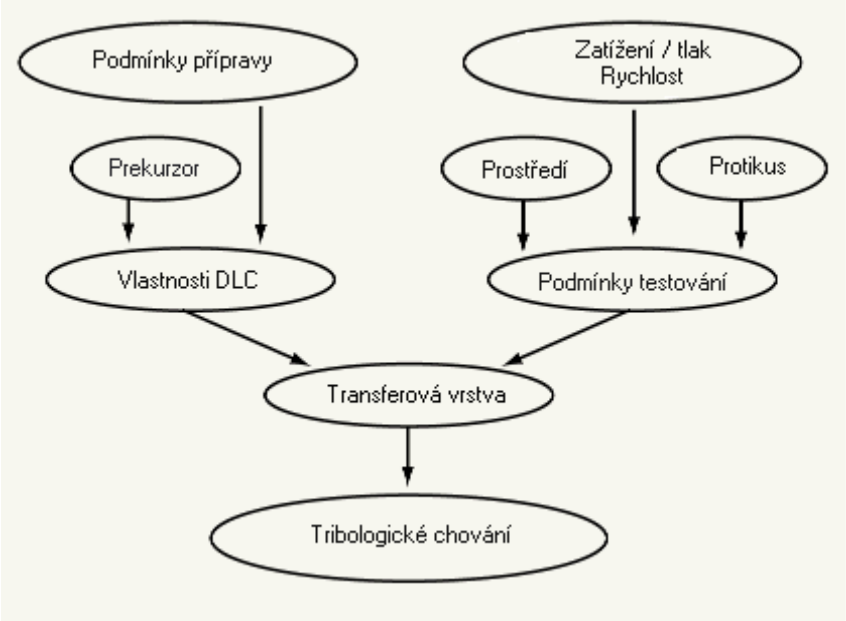
Dnes jsou planární magnetrony jedny z nejúčinnějších zařízení pro vytváření tenkých vrstev. Mezi další moderní nanášecí technologie patří vysokonapěťové pulzní magnetronové naprašování (HPPMS) vytvářející tenké vrstvy o vysoké hustotě a mající výbornou přilnavost k substrátu. Tím jsou vrstvy odolnější vůči korozi a mají lepší tribologické vlastnosti. Mezi další moderní metody patří depozice stíněným katodovým obloukem nebo šikmá depozice (GLAD-Glancing Angle Deposition) pomocí které jsou vytvářeny unikátní vrstvy, které jinou metodou nelze dosáhnout. [33]

2.7 Tribologické a mechanické vlastnosti DLC vrstev

Pomocí tribologických testů zkoumáme chování dotýkajících se povrchů při vzájemném pohybu, který může být nárazový, kmitavý, valivý nebo kluzný. Tribologickým testováním zjišťujeme koeficient tření a opotřebení. Sledováním povrchu lze určit i adhezivně kohezivní vlastnosti materiálu. Vlastnosti se odvíjí od typu vrstvy. Záleží na nanášecích technikách, na prostředí a na podmínkách, ve kterých jsou testy prováděny. Obrázek 2.8 shrnuje podmínky, ovlivňující tribologické vlastnosti. V závislosti na těchto faktorech DLC vrstvy nabízejí nejširší škálu koeficientů tření (0,001–0,2) ze všech možných materiálů. DLC povlaky mají velmi nízké hodnoty opotřebení (~10–11 $mm^3 \cdot N \cdot m^{-1}$). [14, 17, 34]

Pro biomateriály jsou kromě biokompatibility také klíčové mechanické vlastnosti, které se snaží přiblížit vlastnostem nahrazované části. Problémem kovových i keramických implantátů je, že Youngův modul pružnosti kovových implantátů přesahuje desetkrát až dvacetkrát Youngův modul pružnosti kosti (kortikální kost 20 GPa). Zmiňovaný problém může být příčinou mechanického namáhání a deformací mezi kostí a implantátem. [8]

Nezbytné pro studování těchto vrstev je, aby prostředí, ve kterém je výzkum uskutečňován, nejvíce odpovídalo reálným podmínkám, které jsou stejné v prostředí konečné aplikace nanášené vrstvy. [21]



Obr.2.8: Schéma podmínek ovlivňujících tribologické vlastnosti DLC vrstev [21]

2.7.1 Tření

Třecí síla může být definována jako odpor s nímž se jedno těleso pohybuje vůči druhému. Tato široká definice zahrnuje dva typy pohybů: valivý a posuvný. [35]

Třecí síla F_t je rovna součinu koeficientu tření μ a normálové síly F_n, jak znázorňuje vzorec (2.1):

$$F_t = \mu \cdot F_n \tag{2.1}$$

Úpravou předchozího vzorce (2.1) získáme vzorec (2.2) pro koeficient tření μ (Amontonsův zákon):

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \tag{2.2}$$

Velikost třecí síly je většinou popisována pomocí koeficientu tření. Ze vzorců je patrné, že třecí koeficient je poměr třecích sil dvou povrchů k síle (zatížení) působící kolmo na povrch. [35, 36]

Mezi důvody aplikace DLC vrstev patří snižování koeficientu tření. Údaje o třecích vlastnostech DLC vrstev ukazují, že koeficient tření je v rozsahu od 0,001 až po 0,2. V přirozeném prostředí, kde relativní vlhkost dosahuje 30–60 %, je koeficient tření vyšší, přibližně 0,2. V porovnání s ostatními materiály, jsou tyto hodnoty tření stále nízké. [18, 21]

Nízké třecí koeficienty u vrstvy a-C:H jsou zapříčiněny vznikající tzv. transferovou (kluznou) vrstvou, která vzniká na povrchu opotřebované smýkající se dvojice povrchů. Grafitická vrstva vzniká u ta-C a vrstva uhlovodíková vzniká u a-C:H. [18, 21]

Velmi nízkého koeficientu tření (0,04–0,006), může být docíleno pomocí vakua nebo inertní atmosféry během depozice. Je-li vrstva a-C:H v atmosféře a relativní vlhkost se zvětšuje, třecí vlastnosti se zhoršují. Naopak je tomu u vrstev a-C (ta-C) u kterých se třecí koeficient snižuje za zvyšující se relativní vlhkosti. [17, 21]

Podle experimentů lze ovlivnit tření obsahem vodíku ve vrstvě. Je-li koncentrace vodíku ve vrstvě nižší než 34 at.% tření je vyšší. Dosahuje-li koncentrace vodíku ve vrstvě alespoň 40 at.% je možné získat velmi nízké koeficienty tření. [17, 19]

U vrstev Ti-DLC nízká koncentrace titanu přináší dobré tribologické vlastnosti. Má nižší koeficient tření než u DLC vrstev. Při nanášecí technice PLD/MS je obtížná kontrola obsažené koncentrace titanu ve vrstvě. Přesto však vnáší Ti-DLC nový nadhled na tyto tenké vrstvy a rozšiřuje pole působnosti. [37]

Tření je možné ovlivnit vrstvou lubrikantu. U většiny implantovaných materiálů je lubrikant přítomen. Lubrikace (mazání) mohou být kapalné nebo hraniční. Kapalný lubrikant může být ve formě kapalné i plynné vrstvy, která odděluje od sebe dva pevné

povrchy. Vznikající tření je pak ovlivněno i vlastnostmi a složením lubrikantu. Hraniční mazání využívá tenkého filmu (vrstvy), nebo měkkého materiálu, který je aplikován mezi kluzné plochy. Hraniční lubrikace je více využívána, jelikož snižuje výrazně tření a opotřebení. [37,38, 39]

DLC povlaky jsou využívány častěji v aplikacích pod vyšším zatížením, při vyšším napětí a také se testují při použití mazání olejem. Některé výsledky tribologických testů uvádí, že při mazání vrstev DLC mohou být výsledky testů neuspokojivé, a dokonce může docházet i ke zhoršení tribologického výkonu. Hlavním problémem mazání DLC vrstev je skutečnost, že současné průmyslové oleje a aditiva jsou vyvinuty a přizpůsobeny pro mazání kovů a ocelových povrchů. DLC povrchy jsou známé jako inertní povlaky, které mají nízkou povrchovou energii, a proto nemají tendenci přitahovat polární skupiny od olejů nebo přísad. Naopak je to u kovů. To vede k hypotéze, aby se změnilo složení olejů nebo přidat do DLC vrstvy kov ("metal-like"). Za předpokladu, že by DLC vrstvy byly dopovány dalšími prvky, mohlo by se využít běžně používaných průmyslových maziv. Možná interakce dopovaných prvků na DLC vrstvu by mohla vést ke zlepšení kontaktu při mazání. [38, 39]

Pro biomedicínské studie, testování tribologických vlastností DLC vrstev v kapalinách, jsou využívána maziva, která jsou složením obdobná fyziologickým tekutinám. K takovým to mazivům patří: voda, Ringerův roztok a roztok NaCl, přírodní synoviální tekutina, fetální sérum koz a skotu. [16, 48]

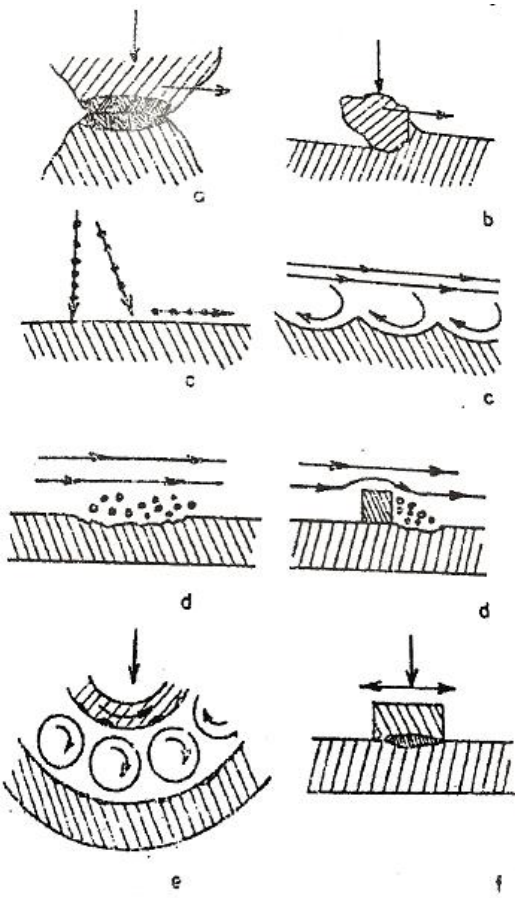
Protože povrch kloubů nedosahuje tak malých koeficientů tření jako DLC vrstvy, je zapotřebí mazivo. Synoviální tekutina (kloubní maz) je přítomna ve zdravém kloubu, jedná se o dialyzát z krevní plasmy, doplněný mucinem. Mucin byl identifikován jako vysoce polymerovaná kyselina hyaluronová, která zajišťuje viskositu kloubního mazu a lepší skluznost. Složení synoviální tekutiny ovlivňuje skluznost povrchů a existují rozdíly mezi zdravou a nemocnou synoviální tekutinou. [40, 48]

Hodnoty koeficientů tření, při testování Ti-DLC vrstev za použití mazání (hovězího séra) z předešlých studii, byli vyšší než bez použití maziv. Jak uvádí zdroj [48], koeficienty tření jsou ovlivněny použitým materiálem, způsoben mazání a kinematickými podmínkami. [16, 48]

2.7.2 Opotřebení

Definice opotřebení je uváděna jako trvalá nežádoucí změna povrchu materiálu vlivem mechanických účinků, které mohou být doprovázeny současně s účinky chemickými, fyzikálními, popřípadě elektrickými. [41]

Opotřebením může docházet ke změně povrchových vrstev např. mikroplastické deformace, únavové poškození, vznik oxidů, změna mikrostruktury nebo aktivaci povrchové vrstvy. Z hlediska vznikajícího opotřebení, které může být vyvoláno vzájemnou interakcí dvou funkčních povrchů nebo funkčního povrchu a media a dále pak podle mechanismu opotřebení, jsou rozdělovány typy opotřebení na: adhezivní, abrazivní, kavitační, erozivní, únavové a vibrační. Na obrázku 2.9 jsou znázorněny principy uváděných typů opotřebení. [41]



Obr.2.9: Základní mechanismy opotřebení (a-adhezivní, b-abrazivní, c-erozivní, d-kavitační, e-únavové, f-vibrační) [41]

Adhezivní opotřebení se vytváří při relativním pohybu dvou těles během kluzu a je jedním z nejdůležitějších opotřebení, které se analyzuje. Kontakt dvou těles není na celé jejich ploše, ale pouze lokálně na dotykových místech, kde účinkují adhezivní síly. Vytlačované částečky na jednom povrchu těsně přilehají na povrch druhý.

Následně se mohou částečky uvolnit anebo ztratit. Dojde-li ke ztrátě těchto částeček v těle, mohou se částečky vazivově zapouzdřit, v horším případě dochází k zánětlivým reakcím. Ochranným opatřením proti vznikajícím částečkám je hladký povrch a zamezení, aby se částečky nedostali do oblasti kluzu. [38, 41]

Abrazivní opotřebení je oddělování částic a poškozování funkční vrstvy tělesa, které podléhá opotřebení rýhováním a řezáním těmito částicemi nebo tvrdým a drsným povrchem druhého tělesa, ke kterému dochází při relativním pohybu dvou těles, kdy proniká tvrdší těleso do povrchu tělesa měkčího. Příkladem abrazivního opotřebení jsou rýhy. Pro zabránění toho opotřebení je doporučené zvýšit tvrdost nebo snížit zatížení. U kovových materiálů je možné zamezit abrazivnímu opotřebení legováním, tepelným zpracováním nebo povrchovou úpravou. [36, 41]

Únavové opotřebení se vytváří tam, kde působí na povrch kontaktní (stykové) namáhání, které je zapříčiněno valivým pohybem. Projevem únavového opotřebení jsou povrchové důlky (pitting). Při opotřebení se mohou vytvářet podpovrchové trhlinky, které mají za následek odrolování nebo vytrhávání kusů materiálu z funkčního povrchu. [41]

Opotřebení je velmi sledovaným parametrem především u implantátů, které jsou namáhány většími zatěžovacími silami to jsou např. kloubní náhrady. [38]

Výsledky rázového (erozivního) opotřebení ukazují jako výhodnější vrstvu hydrogenovaných vzorků zhruba 10krát oproti vrstvě ta-C. U vrstev DLC deponovaných titanem (Ti-DLC) potahovaných na substrát z ocele byla míra opotřebení zhruba padesátkrát nižší než u čistého DLC povlaku. Nižší rozsah opotřebení u Ti-DLC byl prokázán i při použití maziv (iontové kapaliny L-P801). Vrstvy Cr-DLC mají nižší odolnost proti opotřebení a na ocelovém podkladu se mohou drolit. [19, 30, 42]

Opotřebení K můžeme vypočítat podle vzorce (2.3):

$$K = \frac{V}{L \cdot s}, \tag{2.3}$$

kde V je objem opotřebovaného materiálu, L je nastavená zatěžovací síla a s je dráha hrotu. Dalším možným postupem, jak zjistit objem opotřebení je zvážením úbytku hmotnosti. Ztráta hmoty je převedena na ztrátu objemu, za předpokladu známe-li hustotu vzorku. [19, 30, 42]

2.7.3 Drsnost

Pro vyhodnocování vlastností tenkých vrstev se měří také drsnost (profil), která nás informuje o nerovnostech povrchu vrstvy. Trhliny, škrábance, důlky atd. mohou být zapříčiněny na povrchu vrstvy následkem použití nekvalitního materiálu, špatného zacházení a manipulací, popřípadě nevhodně zvolenou nanášecí metodou. Čím vyšší drsnost povrch má, tím vyšší má opotřebení a koeficient tření. [1,12, 43]

Profil je možné pozorovat mikroskopem, kterým zkoumáme vzhled a rozměry, případné zanechané stopy na vrstvě. Hloubku stopy a poškození povrchu měříme profilometrem, který snímá pomocí velmi citlivé ostré jehly (hrotu) povrch a zaznamenané hodnoty jsou vynášeny do grafu. Profilometry mohou být horizontální nebo vertikální. [1, 12, 43]

2.7.4 Tvrdost

Mezi hlavní mechanické vlastnosti vrstev řadíme tvrdost, která je popisována jako odolnost materiálu proti vnikání zkušebního tělesa. Je možné ji spočítat jako podíl maximální zatěžovací síly F a jednotku plochy vtisku A, kde výslednou jednotkou tvrdosti je Pascal. Vzoreček pro výpočet tvrdosti je uveden ve vzorci (2.4). [1, 34, 38]

$$H = \frac{F\ (N)}{A(mm^2)} \tag{2.4}$$

Testy pro tvrdost jsou dle Brinella, Vickerse, Knoopa a Rockwella a případně dalších. Liší se od sebe materiálem tělíska, konfigurací a aplikovaným zatížením. Tvrdost dle Vickerse, kde indentor (vnikající hrot) má tvar pravidelného jehlanu (s vrcholovým uhlem 136°). Brinellova tvrdost používá tvar indentoru kuličku (nejčastěji ocelová kulička, pro tvrdší materiály kulička z karbidu wolframu). Rockwellova tvrdost používá jako indentor ocelovou kuličku nebo diamantový kužel, princip měření je odlišný od předchozích dvou zmíněných měřeních, před testem proběhne předzatížení a až následně zatěžovací síla vzroste. Tohoto měření se využívá často pro měření adheze. [1, 34, 38, 44]

2.7.5 Adheze

Adheze je velmi podstatnou vlastností systému tenké vrstvy a podkladového materiálu, která charakterizuje i vedlejší vlastnosti celého systému. Špatné adhezivní vlastnosti vedou k degradaci systému. [1, 12, 44]

Principem měření adhezivních vlastností je překonání vazebných sil na rozhraní vrstva substrát a odtržení části vrstvy. Adheze se testuje pomocí vrypové, odtrhávající nebo vnikající zkoušky. [1, 12, 44]

Vnikající metoda (Mercedes test) je založena na principu, kde pnutí na vrstvě-substrát vzniká vtiskem při statickém vtlačování indentoru. To zapříčiňuje vznik trhlin, které se projevují na povrchu vrstvy. Vyhodnocování se provádí pomocí optického mikroskopu, popř. pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu a akustického senzoru. [1, 12, 44]

Další metodou pro vyhodnocování adhezivních vlastností je scratch test (vrypová zkouška), při kterém se následkem zatížení a pohybem vytváří vryp a vytváří se pnutí systému vrstvy-substrát. Pro velmi tenké vrstvy (pod 5 μm), se využívá mikroscratch test. Kritická hodnota L_c je taková hodnota, kdy je překročena hodnota maximálního pnutí a dochází k odtržení vrstvy od substrátu. Kritická hodnota L_c je používána jako míra adheze. [1, 12, 44]

Adhezy je možné ovlivnit předdepoziční úpravou substrátu chemickým čištěním nebo iontovým bombardováním, které probíhá přímo v depoziční komoře. Pokud se substrát redeponuje, předchází ještě procesu čištění proces odpovlakování (stripping). [12]

2.8 Tribometr a způsoby měření

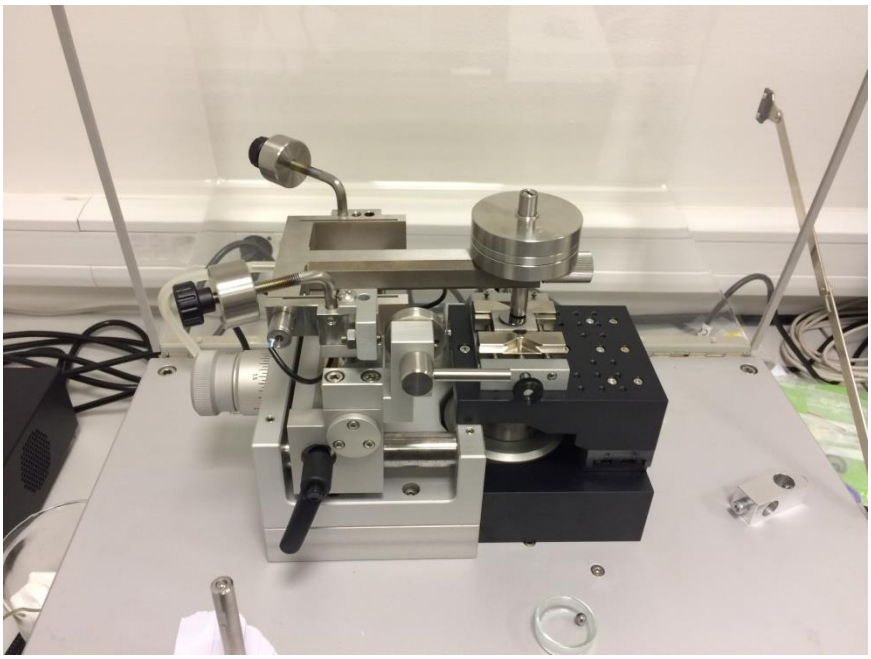
K měření tribologických vlastností se využívá přístroj tribometr. Mezi nejdůležitější laboratorní testy pro zjišťování charakteru a oblasti využití zkoumaného materiálu, patří metoda "PIN-on-DISC", kterou získáváme hodnoty koeficientů tření a hodnoty opotřebení. [21, 45]

Tribometr umožňuje nastavovat různé podmínky pro testování tribologických parametrů. Je důležité dbát, aby během přípravy nedošlo k poškození vrstvy. V případě poškození vrstvy, špatné nebo nevhodně použité metody nanášení vrstvy, mohou být testy tímto stavem ovlivněny. [35, 46]

Pro zpracování praktické části je použit tribometr od firmy Anton Paar (uvedený na obrázku 2.10.). Technické parametry použitého tribometru jsou uvedeny v tabulce 2.3.

Tabulka 2.3: Technické specifikace použitého tribometru [35]

typ specifikace	rozsah
normální zatížení (celková síla)	do 60 N
třecí síla	do 10 N, nastavitelná 20 N
rychlost rotace (PIN-on-DISC)	0,3 až 500 rpm, nastavitelná 1500 rpm
lineární rychlost	100 mm/s
lineární zdvih	60 mm
průměr vzorku	do ⌀ 60 mm



Obr. 2.10: Tribometr Anton Paar

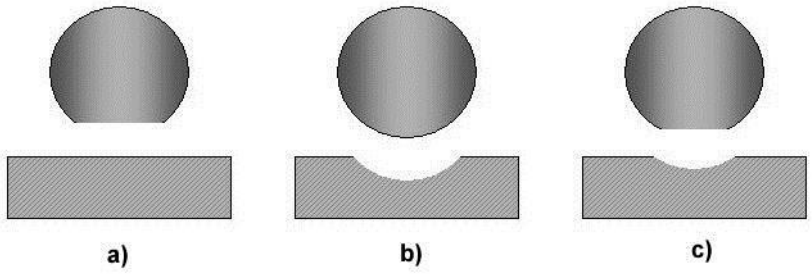
2.8.1 Metoda PIN-on-DISC

Pro zjišťování nejen třecích vlastností se využívá metoda PIN-on-DISC. Principem této metody je vtlačování PINu (pevně ukotveného tělíska v různých tvarech, nejčastěji ve tvaru kuličky nebo hrotu), které je ze zvoleného materiálu, do zkušebního vzorku (DISC), který se otáčí danou rychlostí a působí na něj definovaná síla. [12, 34]

Výsledky testů PIN-on-DISC jsou ovlivňovány např. geometrii PIN tělíska a styčné plochy, teplotou povrchu vzorku, vlastnosti materiálu, počtem cyklů, okolním prostředím (teplota, vlhkost), relativní rychlostí pohybu PIN tělíska a vzorku a také na zatěžující síle. Okolní vliv teploty nebo vlhkosti je možné zmírnit pomocí konstrukce tribometru. [34]

Aplikované materiály pro testování mohou být různé. Jediným požadavkem je, aby vzorky splňovaly rozměrové parametry pro testování v tribometru. U drsnějších povrchu jsou tribologické vlastnosti měřeny obtížněji. [46]

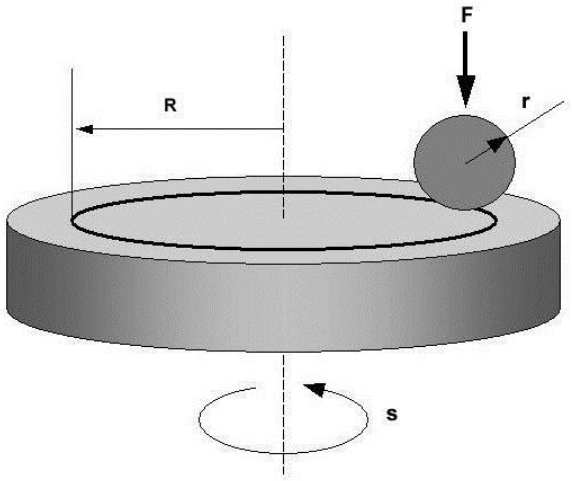
Pro výsledky opotřebení je doporučováno určovat výsledky při tribologickém testování a metodě PIN-on-DISC, nejen z DISCu, ale i z PINu. Jak shrnuje obrázek 2.11., může docházet k opotřebení jen na DISCu, jen na PINu anebo na obojím. [34, 46]



Obr. 2.11: Odolnost materiálů proti opotřebení na PINu a na DISCu; a) opotřebení je pouze na PINu, b) opotřebené je pouze na DISCu, c) opotřebení je na PINu i DISCu[35]

2.8.1.1 Rotační test

U rotačního testu je na pozorovaný vzorek, o známé hmotnosti, přitlačována kulička nebo plochý kolík. Vzorek je umístěn na otáčecí destičku. Třecí koeficient je určován už během testu přímo snímačem zatížení. Schéma rotačního testu je znázorněno na obrázku 2.12. Velikost opotřebení na PINu a na DISCu je vypočítáváno na základě úbytku materiálu PINu. [35, 47]



Obr. 2.12: Schéma metody PIN-on-DISC rotačního testu, kde *F* je normálová síla působící na kuličku, *r* je průměr kuličky (PINu), *R* je poloměr dráhy opotřebení a *s* je rychlost otáčení DISCu[35]

Výpočet ztráty objemu na DISCu pro rotační test uvádí vzoreček (2.5):

$$V_{disk} = 2\pi R\left[r^2 \sin^{-1}(d/2r) - (d/4)(4r^2 - d^2)^{1/2}\right], \quad (2.5)$$

kde R je poloměr stopy opotřebení a d je šířka stopy opotřebení, r je poloměr kuličky (PINu). [35]

Pro výpočet ztráty objemu na PINu jsou uvedeny vzorce (2.6) a (2.7).:

$$V_{pin} = (\pi h/6)[3d^2/4 + h^2] \quad (2.6)$$

$$h = r - [r^2 - d^2/4]^{1/2}, \quad (2.7)$$

kde h je výška odstraněného materiálu, d je průměr rýhy opotřebení a r je poloměr kuličky (PINu). [35]

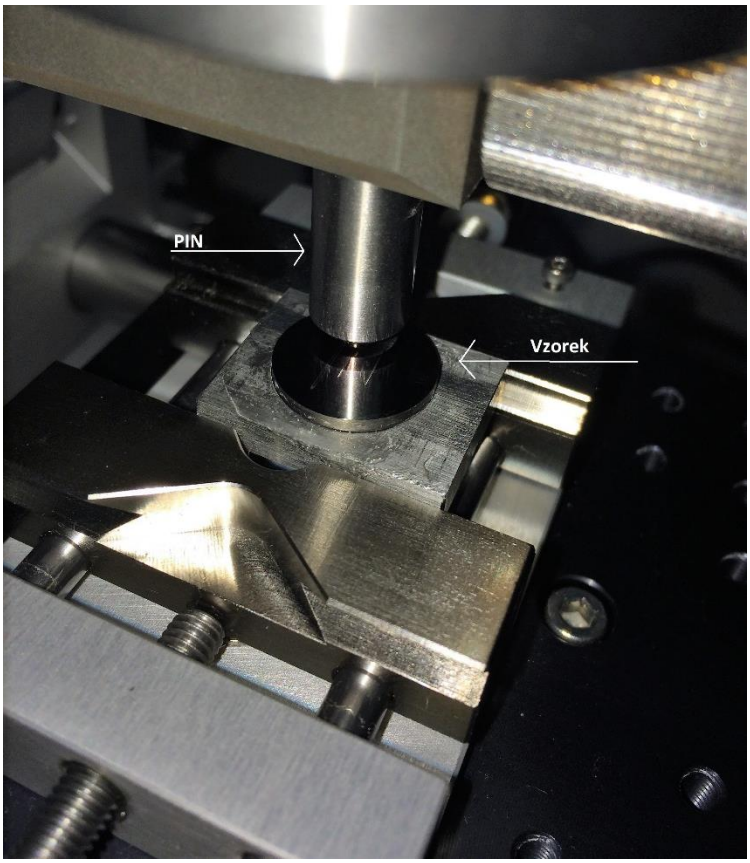
Motorové vybavení, které je potřeba pro otáčení DISCu (popřípadě PINu) musí udržovat konstantní rychlost při zatížení (±1°) jmenovitých otáček při plném zatížení. Motor musí být instalován tak, aby jeho vibrace neměli vliv na test. Typická rotační rychlost je od 0,3 až 3 rad/s (což je 60–600 ot/min). Pro zamezení vibračních pohybu je nutné, aby držák PINu a rameno mělo fixní konstrukci. [46]

Tribometr by měl být vybaven otáčkoměrem, nebo jinou alternativou která zaznamenává počet otáček na DISCu. Výhodou je, pokud se sám přístroj vypne po uplynutí předem stanoveného počtu otáček. [46]

2.8.1.2 Lineární test

U lineárního testu je pohyb protitělesa a zkoumaného vzorku lineární. Jedná se o vratný pohyb, se kterým se v reálných mechanizmech setkáváme mnohem častěji než u pohybů kruhových. Koeficienty tření jsou vytvářeny pro pohyb dopředu i dozadu. Metodou PIN-on-DISC získáváme pouze kinetický koeficient tření, u lineárního testu získáváme hodnoty statistického koeficientu tření v průběhu času. Lineární metoda testování je patrná na obrázku 2.13 a 4.1 a). [47]

Podle normy ASTM (American Society for Testing and Materials) je možné určovat velikost opotřebení měřením lineárních rozměrů vzorku a kuličky před a po zkoušce nebo je možné měřit hmotnost vzorku a kuličky před a po zkoušce. Kombinace materiálů na PINu a na DISCu budou určovat, zda bude docházet k opotřebení jen na DISCu, jen na PINua nebo bude vznikat opotřebení na obou površích, jak je patrné na obrázku 2.11. Ztráta materiálu může být vypočtena za předpokladu, že nedošlo k velkému opotřebení. [35]



Obr. 2.13: Měření koeficientu tření lineární metodou PIN on DISC

Pro výpočet ztráty objemu na DISCu pro lineární test, musíme znát hloubku h, šířku d a délku l stopy, popřípadě poškození. Výpočet ztráty objemu bude stejný jako výpočet objemu kvádru, tedy stejně jak uvádí vzoreček 2.8):

$$V_{disc} = h \cdot d \cdot l \tag{2.8}$$

Za předpokladu nepatrného opotřebení, může být ztráta na PINu pro lineární test vypočtena stejně jako pro rotační test. [35]

3 Cíl práce

Cílem praktické části práce je testování tribologických vlastností a otěruvzdornosti čistých a dopovaných DLC tenkých vrstev připravovaných na titanové slitině Ti6Al4V pomocí PLD technologie a hybridní PLD/MS technologie. Přínosem této práce je uvedení koeficientů tření a opotřebení pro konkrétní testované materiály a porovnání tribologických vlastností na základě nanášení testovaných vrstev.

4 Metody

V experimentální části jsme se věnovali testování tribologických vlastností a otěruvzdornosti tenkých vrstev, především diamantu podobnému uhlíku s různou koncentrací titanu ve vrstvě, aplikovaných na titanovou slitinu používanou pro výrobu implantátů Ti6Al4V ELI grade 5. Pro srovnání byly provedeny testy tribologických vlastností a otěruvzdornosti na základních materiálech Ti6Al4V bez aplikace tenké vrstvy. Cílem experimentální práce bylo vyhodnotit a porovnat mezi sebou předložené vzorky o různém obsahu dopantů ve vrstvě a zároveň srovnat dvě metody přípravy těchto vzorků.

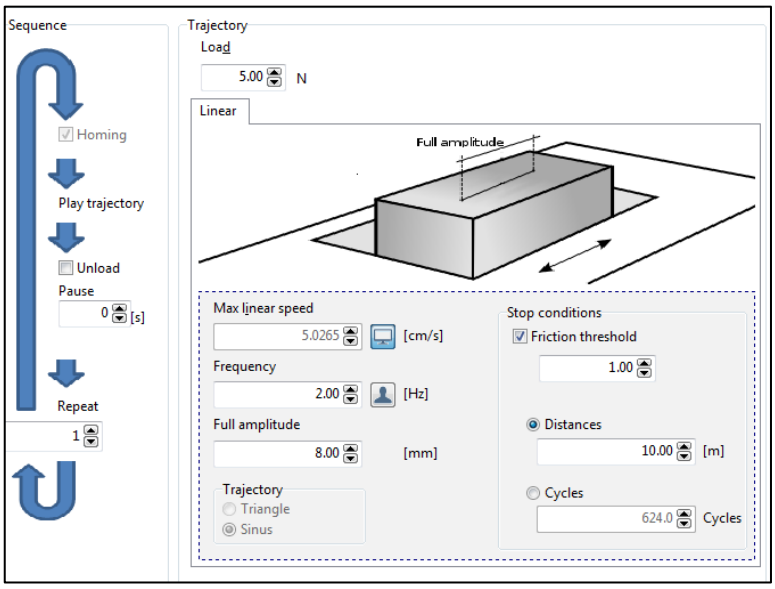
Samostatné měření probíhalo v Laboratoři excimerového laseru na Společném pracovišti FBMI a 1. Lékařské fakulty UK, Studničková 7, Praha 2, Albertov, a dále na fakultě FBMI v Kladně, v laboratoři A14.

4.1 Použité přístroje a pomůcky

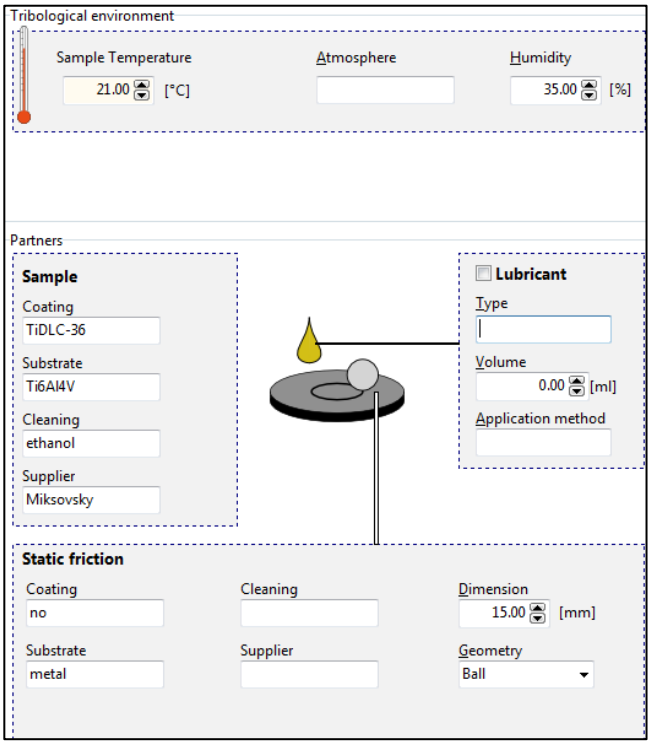
Pro zpracování praktické části byl použit tribometr Anton Paar TRN (uvedený na obrázku 2.10.) pomocí kterého jsme zjišťovali koeficienty tření a prováděli testy opotřebení pro různé zátěže. Technické parametry použitého tribometru jsou uvedeny v tabulce 2.3. v praktické části, v kapitole 2.8. Nastavované parametry pro měření koeficientů tření shrnuje tabulka 4.1. Softwarové pracovní prostředí je patrné na obrázku 4.1.

Tabulka 4.1: Nastavované parametry měření koeficientů tření lineární metodu PIN on DISC

anglický název	**český název**	**nastavovaná hodnota**
sample dimension	rozměr vzorku	15 mm
sample temperature	teplota vzorku (v okolí vzorku)	21 °C
humidity	vlhkost	35 %
load	testované zatížení	1 N; 2 N; 5 N
frequency	frekvence	2 Hz
full amplitude	celkový rozkmit	8 mm
friction threshold	prahová hodnota tření	1
distance	testovaná vzdálenost	10 m



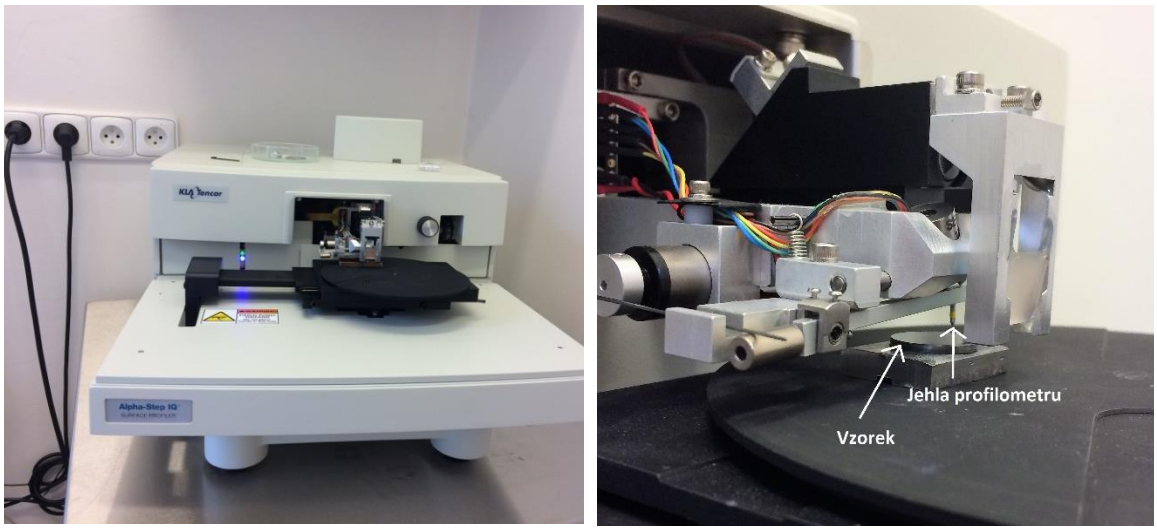
Obr. 4.1: a) Nastavení parametrů měření koeficientů tření lineární metodu PIN on DISC



Obr. 4.1: b) Nastavení parametrů měření koeficientů tření lineární metodu PIN on DISC

Pro vyhodnocování a zkoumání vzniklého poškození byl použit laboratorní mikroskop Olympus BX51, se kterým jsme mohli pomocí 10. a 20. násobného zvětšení vyfotografovat a zaznamenat hodnoty poškození na vzorcích i na částech testovacího PINu tribometru.

K měření tloušťky a drsnosti vrstev jsme použili přístroj profilometr Alphastep IQ (KIA Tencor), který je uveden na obrázku 4.2. a nastavované parametry měření jsou uvedeny v tabulce 4.2.



a) b)

Obr. 4.2: a) profilometr Alphastep IQ; b) měření profilu vzorku přístrojem Alphastep IQ

Tabulka 4.2: Nastavované parametry měření drsnosti profilometrem

anglický název	**český název**	**nastavovaná hodnota**
scan length	délka snímání	1500 µm
scan speed	rychlost snímání	50 µm/s
sampling rate	vzorkovací frekvence	50 Hz
scan time	doba snímání	1 min 30 s
sensor range	rozsah snímače do	20 µm
analysis	analýza	measured profiles (měření profilu)
required stylus force	požadovaná síla zatěžující hrot	2-3 mikrogram (µg)
contact speed	kontaktní rychlost	3
required radius	požadovaný poloměr hrotu	5,0 µm

K očištění a přípravě vzorků pro měřením byl použit etanol a vatové tampónky.

4.2 Vzorky

Ke zpracování praktické části bylo předloženo 13 vzorků. Vzorky byly kruhového tvaru s rozměry: průměr 15 mm, tloušťka 1,5 mm. Vzorky byly přilepeny pomocí vteřinového lepidla (mohou být připevňovány i pomocí pryskyřice) na upevňovací destičku. Upevňovací destička je použita z důvodu uchycení do tribometru. Dvanáct vzorků bylo upevněno na destičku z nerezové oceli a jeden vzorek na sololitové destičce. Upevňovací destička by neměla mít vliv na testovaní, avšak při aplikaci většího zatížení je potřeba počítat i s mechanickými vlastnostmi destičky. Podkladovým materiálem všech vzorků byla titanová slitina Ti6Al4V. Šest vzorků bylo potahováno vrstvami DLC a dopovanými vrstvami DLC. Použitá depoziční technika byla duální laserová depozice a další sada šesti vzorků byla potahována

metodou hybridní PLD/MS, kde dopant titanu byl nanášen magnetronem. Dopantem DLC vrstev byl titan a jednotlivé vzorky se od sebe liší jednak metodou přípravy, a hlavně koncentrací obsaženého titanu ve vrstvě. Vzorky připravované duální PLD byly označovány TiC7, TiC8, TiC9, TiC10, TiC11 a TiC12. Vzorky připravené pomocí PLD a magnetronu byly označovány jako TiDLC33, TiDLC34, TiDLC35, TiDLC36, TiDLC37 a TiDLC38. K porovnání byl do řady vzorků zařazen i vzorek bez ochranné vrstvy, tedy čistý Ti6Al4V. Ukázka vzorků je na obrázku 4.3, na kterém je patrná interference vzorků TiC7 a TiDLC38 potažených čistou vrstvou DLC (0 at.% Ti). Metoda a podmínky nanášení tenkých vrstev má zásadní vliv na tribologické vlastnosti vrstev, což bylo zmíněno v teoretické části. Podmínky a parametry duální laserové depozice a laserové depozice s magnetronem uvádí tabulka A.1 a A.2, která je z důvodu velkého množství dat zahrnuta do příloh A.

Obr. 4.3: Testované vzorky

Vzorky připravované PLD/PLD jsou označovány vzestupně, stejně jako je jejich koncentrace Ti ve vrstvě, tj. první vzorek má 0 at.% a následující koncentrace jsou 1; 3; 5; 10; a 25 atomárních procent titanu. Vzorky označovány TiDLC (připravované PLD+MS) nejsou seřazeny dle jejich vzestupné koncentrace Ti. Metodou PLD/PLD je koncentrace Ti ve vrstvě lépe kontrolovatelná a jsme schopni lépe adaptovat tyto vrstvy potřebným požadavkům, oproti PLD+MS. Odpovídající koncentrace vzorků a mechanické vlastnosti vzorků uvádí tabulka 4.3 (připravené PLD/PLD) a tabulka 4.4 (připravené PLD+MS). Tloušťka vrstvy uvedená v tabulce byla zjištěna pomocí mechanického profilometru Alphastep IQ. Pro zjištění tloušťky vrstvy byla při depozici zakryta malá část deponovaného vzorku a po nanesení vrstvy byla tato část odkryta. Vzniklý "schod" mezi nanesenou vrstvou a substrátem byl měřen pomocí profilometru. Tvrdost a modul elasticity je určen pomocí nanoindentoru.

Tabulka 4.3: Vzorky připravované PLD/PLD a jejich vlastnosti

Vzorek	Předpokládaná koncentrace Ti (at.%)	Tvrdost *H* (GPa)	Modul elasticity *Er* (GPa)	Výška vrstvy *m* (nm)
Ti6Al4V	-	3,4	114	-
TiC7	-	31,2	263	~375
TiC8	1	30,1	245	~451
TiC9	3	26,7	219	~332
TiC10	5	25,1	209	~350
TiC11	10	14,6	163	~319
TiC12	25	10,4	134	~276

Tabulka 4.4: Vzorky připravované PLD + MS a jejich vlastnosti

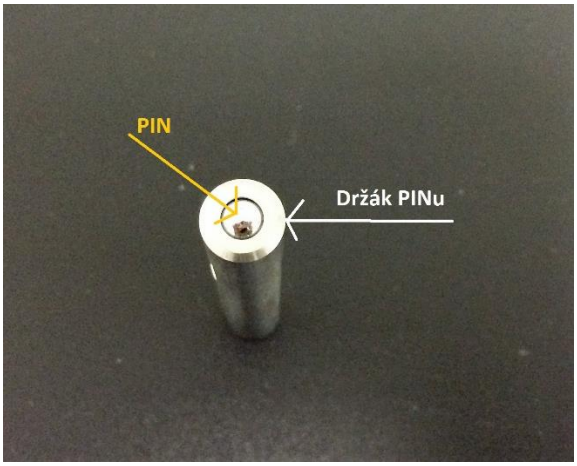
Vzorek	Předpokládaná koncentrace Ti (at.%)	Tvrdost *H* (GPa)	Modul elasticity *Er* (GPa)	Výška vrstvy *m* (nm)
Ti6Al4V	-	3,4	114	-
TiDLC38	-	29,6	234	~420
TiDLC35	1	28,3	238	~430
TiDLC36	3	20,5	200	~420
TiDLC37	5	18,7	187	~430
TiDLC33	10	14,1	164	~500
TiDLC34	25	14,2	152	~420

4.3 Postup a metoda měření

Z důvodu omezeného množství poskytnutých vzorků byla zvolena pouze metoda PIN-on-DISC lineárního testování tribologických vlastností. Jedná se o metodu, která je pro plánované využití vrstev v medicínské praxi požadovanější, protože svým pohybem v porovnání s rotačním testem napodobuje dráhu pohybu kloubních náhrad. Vzorky byly dále sledovány laboratorním mikroskopem a hodnoceny profilometrem. Pro vyhodnocování této metody je důležité znát opotřebení, jak ze vzorků umístěných na kruhovém plochém kotouči "DISCu" tak ze vzorků "PINu", které jsou umisťovány kolmo na DISC (kulička).

4.3.1 Tribologické testování

Zvolená lineární metoda PIN-on-DISC, kde DISCem pro naše testování jsou uvedené vzorky TiC, TiDLC a samostatný nepotahovaný vzorek. Jako PIN byla zvolena kulička z nerezové oceli typu Ac100Cr6 o průměru 6 mm. Uchycení kuličky je patrné na obrázku 4.4. Testování probíhalo při teplotě v rozmezí 20–22 °C a relativní vlhkost byla 31-34 %.



Obr. 4.4: Fixace PINu v držáku

Následujícím postupem byly testovány tribologické vlastnosti všech 13 vzorků pro aplikované zatížení 1 N, 2 N, 5 N. Postup měření shrnují následné kroky:

1. Před samotným testování byly všechny vzorky i samotná kulička očištěny ethanolem (C_2H_5OH), z důvodu odstranění veškerých cizích látek a částeček, které by mohli ovlivnit měření.

2. Kulička byla umístěna a fixována do držáku (patrné na obrázku 4.4). Držák pro PIN byl nastaven tak, aby byl PIN ke vzorku kolmý a vzájemně se povrchy skoro dotýkaly (1 mm nad vzorkem). Vzorek byl upevněn do tribometru pomocí upevňujících šroubů, tak aby byl stabilizován svisle k ose PINu.

3. Přístroj byl nastaven do stabilizované polohy, tak aby při možném "drknutí" o stůl tribometru došlo k odklopení držáku PINu a zamezilo se poškození přístroje a vzorků. Dále bylo potřeba sledovat, aby byl vzorek v tribometru správně umístěn, aby při jeho testování PIN nepřesahoval okraje vzorku a bylo testování provedeno na povrchu vzorku.

4. V dalším kroku bylo přidáno potřebné zatížení, kterým PIN bude zatěžovat vzorky.

5. Zapnutí a nastavení potřebných testovacích hodnot (nastavované parametry testování jsou uvedeny v tabulce 4.1 a na obrázku 4.1)

6. Spuštění testu. Nejdříve je proveden zkušební cyklus, zdali jsou povrchy ve vzájemném kontaktu a je aplikováno nastavené zatížení. Pokud je vše v pořádku, zapne se testovací režim. Pokud ne, program upozorní na chybu a test se nespustí. Během testování by nemělo docházet k přerušování, restartování ani k žádné manipulaci s tribometrem. Pokud je překročena nastavovaná prahová hodnota tření (v našem případě 1), je test automaticky ukončen.

7. Po ukončení testu, byl vzorek i PIN vyjmuty a následně zkoumány pomocí laboratorního mikroskopu. Hodnoty patrných stop byly zaznamenány a použity pro výpočty opotřebení. Hodnoty koeficientů tření byly automaticky vygenerovány programem tribometru.

8. Pro následující měření vzorku, bylo nutné pootočit kuličku v držáku tak, aby testování probíhalo pro nový povrch testovací kuličky.

4.3.2 Měření profilometrem

Pro výpočet hloubky vzniklé stopy a pro výpočty opotřebení byly vzorky zkoumány profilometrem (obrázek 4.2). Postup měření profilometrem je uveden v následujících krocích:

1. Vzorek byl umístěn na otáčející se plošinu, pomocí které byl opatrně pootočen pod hrot profilometru, tak aby hrot byl přibližně nad sledovanou stopu ("rýhou").

2. V příslušném programu pro použitý profilometr (drsnoměr) byly nastaveny požadované hodnoty testování (viz. tabulka 4.2.). Pomocí snímající kamery a šroubů pro posuv s otáčející se destičkou, byly vzorky umístěny kolmo poblíž testovacího hrotu, tak aby testovací hrot mohl snímat povrch zleva doprava.

3. Po spuštění testu se stolek se vzorkem horizontálně posune k snímacímu hrotu a následuje vyhodnocování povrchu.

4. Pro dosažení přesnějších výsledků je v našem testovacím režimu nastaveno snímání vzorku dvakrát na stejném místě.

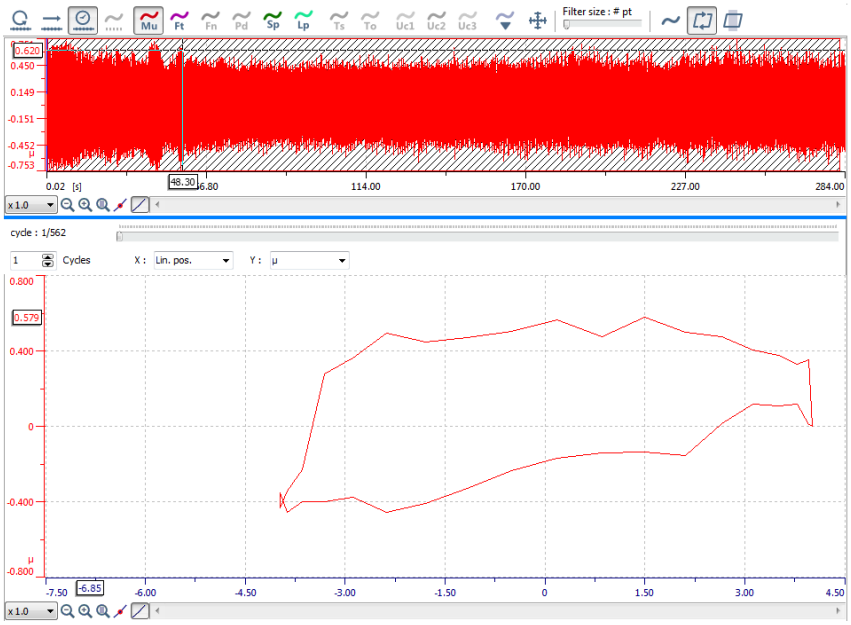
5. Po uplynutí snímané doby, získáme přehled o profilu vzorku a jejich nerovnostech.

6. Hodnoty získávané profilometrem zjišťujeme minimálně na třech místech pozorované stopy. Výsledné hodnoty hloubky *h* vzniklé stopy jsou odměřeny z grafu profilometru.

5 Naměřené a zpracované hodnoty

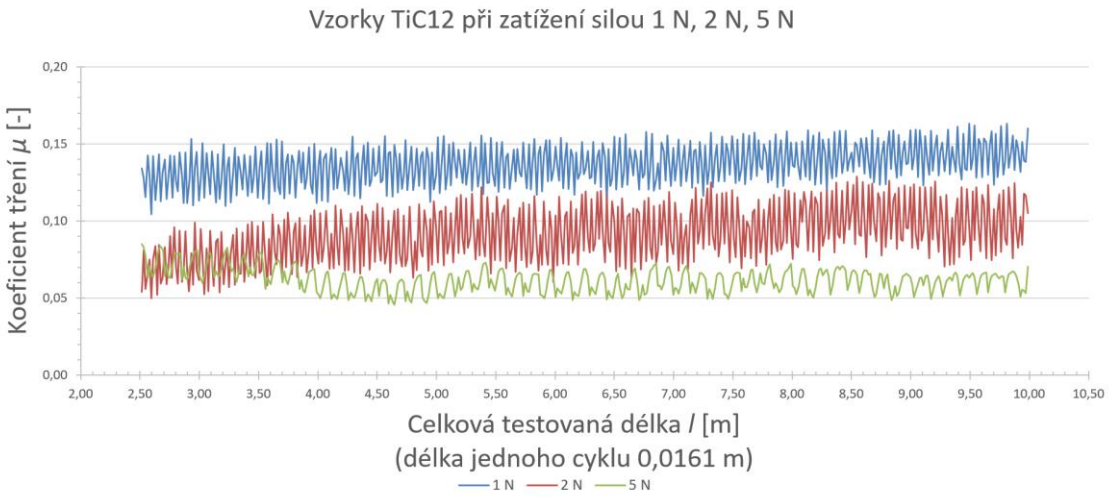
5.1 Koeficient tření

Příslušný program k použitému tribometru uvádí rovnou výsledky koeficientů tření, (automaticky vypočtené z Amontsonova vztahu, vzoreček 2.2 v teoretické části práce), tak jako jsou patrné na obrázku 5.1. Graf na následujícím obrázku znázorňuje výsledné hodnoty, kde na ose y jsou koeficienty tření a na ose x je celková testovaná délka. Pro další zpracování byly výsledky z programu Anton Paar exportovány do textového souboru a následně zpracovávány v programu Microsoft Excel.

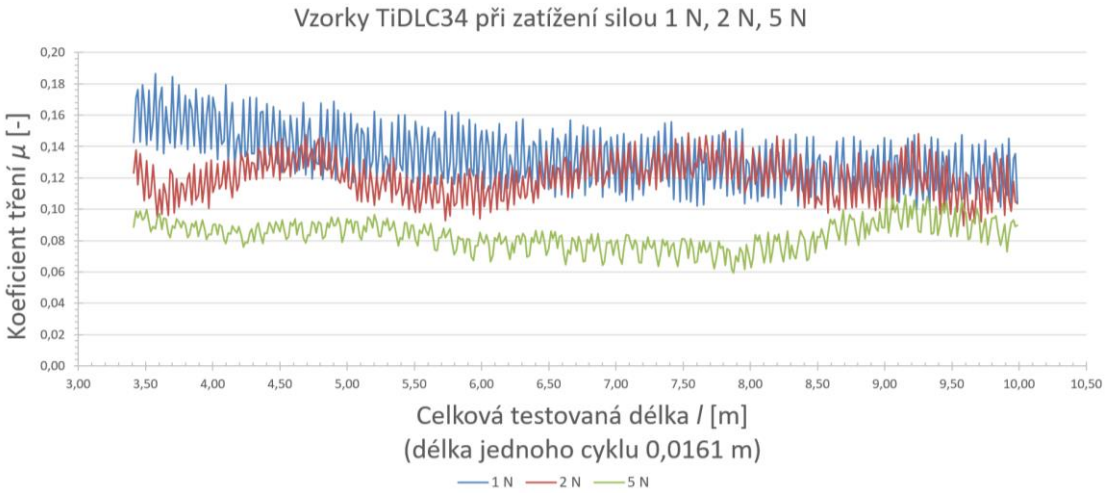


Obr. 5.1: Výsledky měření zpracované softwarem tribometru Anton Paar

U většiny potahovaných vzorků byl počet cyklů při všech zatíženích 624 a u nepotaženého vzorku Ti6Al4V byl počet cyklů menší, a to z toho důvodu, že u této vrstvy bylo tak vysoké tření, že se měření ukončilo předčasně na nastaveném bezpečnostním limitu. Uváděné koeficienty tření jsou zpracovávány jako průměrná hodnota koeficientů tření, bez záběhové fáze, tedy od ustálených hodnot tření, ve většině měření od 24. cyklu testování. Výsledky koeficientů tření pro vzorky potahované metodou duální laserovou depozicí jsou uvedeny v tabulce 5.1 a pro vzorky připravované hybridní laserovou depozicí s magnetronem jsou uváděny v tabulce 5.2. V následujících grafech 5.1 a 5.2 jsou uvedeny závislosti koeficientů tření na celkové testované délce *l* (10 m) pro vzorky TiC12 a TiDLC34 (oba s 25 at.% koncentrací Ti). Tyto vzorky měly nejnižší průměrné koeficienty tření při nejvyšším zatížení 5 N. Grafy koeficientů tření pro zbylé vzorky jsou uvedeny v příloze C.



Graf 5.1: Závislost koeficientů tření na testované délce pro vzorky TiC12



Graf 5.2: Závislost koeficientů tření na testované délce pro vzorky TiDLC34

Pro statistické vyhodnocování a přesnější výsledky by bylo potřeba udělat opakované měření pro každý vzorek a pro každé zatížení minimálně třikrát. Opakované měření na vzorcích nebylo možné z důvodu malé plochy vzorku a bylo potřeba počítat i s tím, že by se mohla nastat chyba měření a muselo se testování vzorku opakovat. Tomu tak bylo u vzorku TiC10 při zatížení 5 N, kdy se při 1. měření hodnoty tření blížily hodnotám nepotahovaného vzorku Ti6Al4V. Proto bylo měření opakováno. Ve 2. měření vzorku TiC10 při zatížení 5 N byla způsobena hrubá chyba měření, kde vzorek nebyl pevně dotažen do upevňovacího zařízení tribometru a PIN nebyl pevně fixovaný v úchytném držáku pro PIN. Proto byly výsledky z 2. měření vyškrtnuty. Třetí měření vzorku TiC10 při zatížení 5 N bylo provedeno správně a hodnoty měření byly adekvátní. Další opakované měření bylo u vzorku TiDLC38, kdy se měření muselo opakovat z důvodu nezměření a nemikroskopování stopy na PINu.

Tabulka 5.1: Vlastnosti vzorků a naměřené hodnoty koeficientů tření pro vzorky připravované PLD/PLD

Vzorek	Předpokládaná koncentrace Ti (at.%)	Tvrdost *H* (GPa)	Modul elasticity *Er* (GPa)	Výška vrstvy *m* (nm)	Průměrný Koeficient tření μ (-)		
					Při zatížení 1 N	Při zatížení 2 N	Při zatížení 5 N
Ti6Al4V	-	3,4	114	-	0,1921	0,3467	0,3617
TiC7	-	31,2	263	~375	0,1747	0,1245	0,0855
TiC8	1	30,1	245	~451	0,1108	0,1348	0,0924
TiC9	3	26,7	219	~332	0,1411	0,1252	0,1018
TiC10	5	25,1	209	~350	0,1161	0,1194	0,2707
TiC11	10	14,6	163	~319	0,1820	0,1056	0,1403
TiC12	25	10,4	134	~276	0,1347	0,0874	0,0725

Tabulka 5.2: Vlastnosti vzorků a naměřené hodnoty koeficientů tření pro vzorky připravované PLD + MS

Vzorek	Předpokládaná koncentrace Ti (at.%)	Tvrdost *H* (GPa)	Modul elasticity *Er* (GPa)	Výška vrstvy *m* (nm)	Koeficient tření μ (-)		
					Při zatížení 1 N	Při zatížení 2 N	Při zatížení 5 N
Ti6Al4V	-	3,4	114	-	0,1921	0,3467	0,3617
TiDLC38	-	29,6	234	~420	0,1543	0,1333	0,1113
TiDLC35	1	28,3	238	~430	0,2007	0,1494	0,1296
TiDLC36	3	20,5	200	~420	0,2078	0,1352	0,1764
TiDLC37	5	18,7	187	~430	0,1389	0,1741	0,2008
TiDLC33	10	14,1	164	~500	0,2143	0,1513	0,2005
TiDLC34	25	14,2	152	~420	0,1425	0,1546	0,0998

Pro zpracovávání koeficientů tření jednotlivých měření byl určován aritmetický průměr, směrodatná odchylka, minimální a maximální hodnota tření a interval spolehlivosti. Zmíněné statistické hodnoty koeficientů tření pro vzorky TiC a vzorek Ti6Al4V při testovaném zatížení 1 N jsou uvedeny v tabulce 5.3. Další zbylé statistické hodnoty pro zbylé vzorky a jejich zatížení jsou uvedeny v příloze B.

Tabulka 5.3: Naměřené a vypočtené statistické hodnoty koeficientů tření pro vzorky TiC a Ti6Al4V při zatížení 1 N

Vzorek	Průměr μ (-)	Minimum μ (-)	Maximum μ (-)	Směrodatná odchylka μ (-)	Interval spolehlivosti μ (-)
Ti6Al4V	0,1921	0,0905	0,3640	0,0540	0,0087
TiC7	0,1747	0,1321	0,2110	0,0151	0,0012
TiC8	0,1108	0,0793	0,2074	0,0207	0,0017
TiC9	0,1411	0,0954	0,2090	0,0286	0,0023
TiC10	0,1161	0,0918	0,1410	0,0104	0,0008
TiC11	0,1820	0,1492	0,2199	0,0154	0,0012
TiC12	0,1347	0,1041	0,1634	0,0137	0,0011

Ukázka výpočtů pro tabulku 5.3 a tabulky uvedené v příloze B:

Průměr koeficientů tření je vypočítán dle obecného vzorce (5.1) pro aritmetický průměr:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\,(x_1 + \; x_2 + x_3 + \; \ldots x_n) \tag{5.1}$$

$$\bar{\mu} = \frac{1}{147} \cdot \; (\mu_{25} + \; \mu_{26} + \mu_{27} + \; \ldots \mu_{171})$$

$$[\bar{\mu}] = \frac{1}{147} \cdot (28{,}23551)$$

$$\bar{\mu} = \; 0{,}1921$$

Směrodatná odchylka byla vypočtena dle vzorce (5.2):

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \tag{5.2}$$

$$[S] = \sqrt{\frac{1}{147-1} \cdot \sum_{i=1}^{147} (\mu_i - \bar{\mu})^2}$$

$$S = 0{,}0540$$

Interval spolehlivosti byl vypočítán dle vzorce (5.3) s hladinou významnosti α = 0,05:

$$(\bar{x} - \frac{S}{\sqrt{n}} t_{n-1,\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)};\ \bar{x} + \frac{S}{\sqrt{n}} t_{n-1,\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)}) \quad (5.3)$$

$$(\bar{\mu} - \frac{0{,}054046}{\sqrt{147}} t_{146,\left(1-\frac{0{,}05}{2}\right)};\ \bar{\mu} + \frac{0{,}054046}{\sqrt{147}} t_{146,\left(1-\frac{0{,}05}{2}\right)})$$

(0,1921-0,0087; 0,1921+0,0087)

V následujících tabulkách 5.4 až 5.6 a grafech 5.3 až 5.5 jsou porovnávány hodnoty koeficientů tření podle předpokládané koncentrace Ti ve vrstvě. Dále je možné porovnávat koeficienty tření vzorků připravované PLD/PLD a PLD+MS metodou.

Tabulka 5.4: Porovnání koeficientů tření dle koncentrace Ti ve vrstvě a podle aplikace nanesené vrstvy na vzorky, při testovaném zatížení 1 N

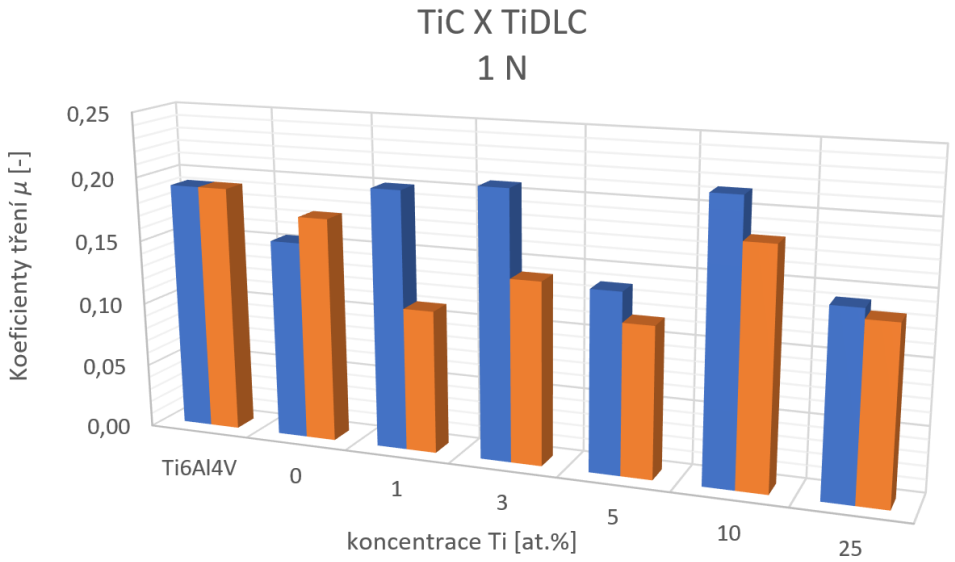
Při zatížení 1 N								
	koncentrace Ti (at.%)	**-**	**-**	**1**	**3**	**5**	**10**	**25**
	Vzorek	**Ti6Al4V**	**TiC7**	**TiC8**	**TiC9**	**TiC10**	**TiC11**	**TiC12**
	Koeficient tření μ (-)	0,1921	0,1747	0,1108	0,1411	0,1161	0,1820	0,1347
	Vzorek	**Ti6Al4V**	**TiDLC38**	**TiDLC35**	**TiDLC36**	**TiDLC37**	**TiDLC33**	**TiDLC34**
	Koeficient tření μ (-)	0,1921	0,1543	0,2007	0,2078	0,1389	0,2143	0,1425

Tabulka 5.5: Porovnání koeficientů tření dle koncentrace Ti ve vrstvě a podle aplikace nanesené vrstvy na vzorky, při testovaném zatížení 2 N

Při zatížení 2 N								
	koncentrace Ti (at.%)	**-**	**-**	**1**	**3**	**5**	**10**	**25**
	Vzorek	**Ti6Al4V**	**TiC7**	**TiC8**	**TiC9**	**TiC10**	**TiC11**	**TiC12**
	Koeficient tření μ (-)	0,3467	0,1245	0,1348	0,1252	0,1194	0,1056	0,0874
	Vzorek	**Ti6Al4V**	**TiDLC38**	**TiDLC35**	**TiDLC36**	**TiDLC37**	**TiDLC33**	**TiDLC34**
	Koeficient tření μ (-)	0,3467	0,1333	0,1494	0,1352	0,1741	0,1513	0,1546

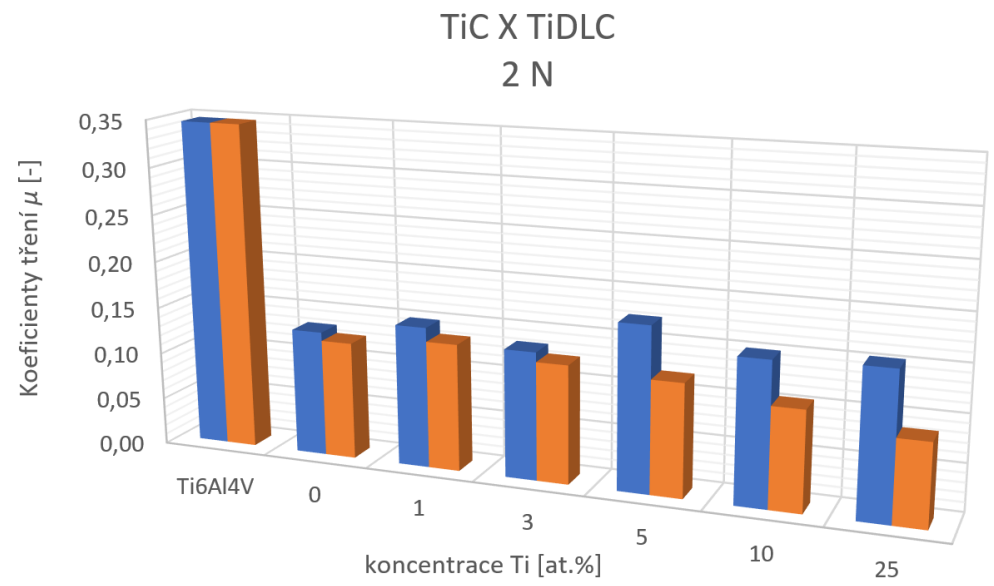
Tabulka 5.6: Porovnání koeficientů tření dle koncentrace Ti ve vrstvě a podle aplikace nanesené vrstvy na vzorky, při testovaném zatížení 5 N

Při zatížení 5 N								
	koncentrace Ti (at.%)	**-**	**-**	**1**	**3**	**5**	**10**	**25**
	Vzorek	**Ti6Al4V**	**TiC7**	**TiC8**	**TiC9**	**TiC10**	**TiC11**	**TiC12**
	Koeficient tření μ (-)	0,3617	0,0855	0,0924	0,1018	0,2707	0,1403	0,0725
	Vzorek	**Ti6Al4V**	**TiDLC38**	**TiDLC35**	**TiDLC36**	**TiDLC37**	**TiDLC33**	**TiDLC34**
	Koeficient tření μ (-)	0,3617	0,1113	0,1296	0,1764	0,2008	0,2005	0,0998



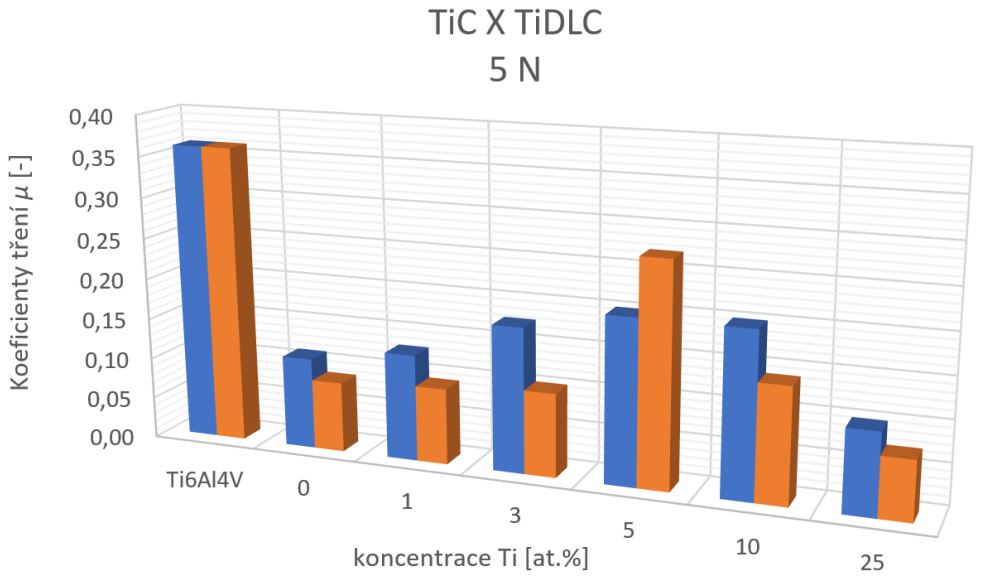
	Ti6Al4V	0	1	3	5	10	25
TiDLC	0,1921	0,1543	0,2007	0,2078	0,1389	0,2143	0,1425
TiC	0,1921	0,1747	0,1108	0,1411	0,1161	0,1820	0,1347

Graf 5.3: Závislost koeficientů tření na koncentraci titanu pro testovanou zátěž 1 N



	Ti6Al4V	0	1	3	5	10	25
TiDLC	0,3467	0,1333	0,1494	0,1352	0,1741	0,1513	0,1546
TiC	0,3467	0,1245	0,1348	0,1252	0,1194	0,1056	0,0874

Graf 5.4: Závislost koeficientů tření na koncentraci titanu pro testovanou zátěž 2 N



	Ti6Al4V	0	1	3	5	10	25
TiDLC	0,3617	0,1113	0,1296	0,1764	0,2008	0,2005	0,0998
TiC	0,3617	0,0855	0,0924	0,1018	0,2707	0,1403	0,0725

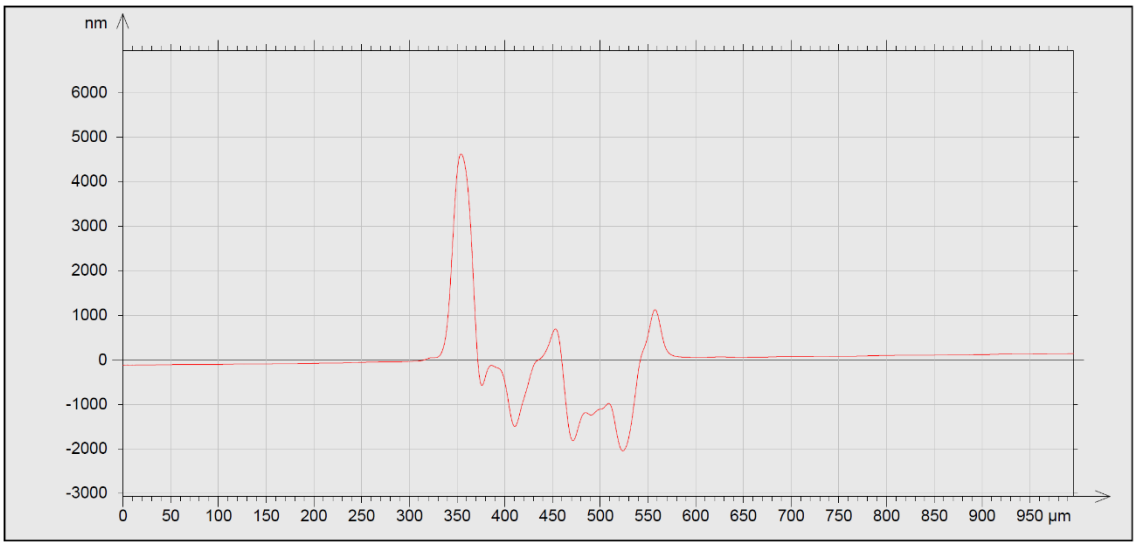
Graf 5.5: Závislost koeficientů tření na koncentraci titanu pro testovanou zátěž 5 N

5.2 Opotřebení

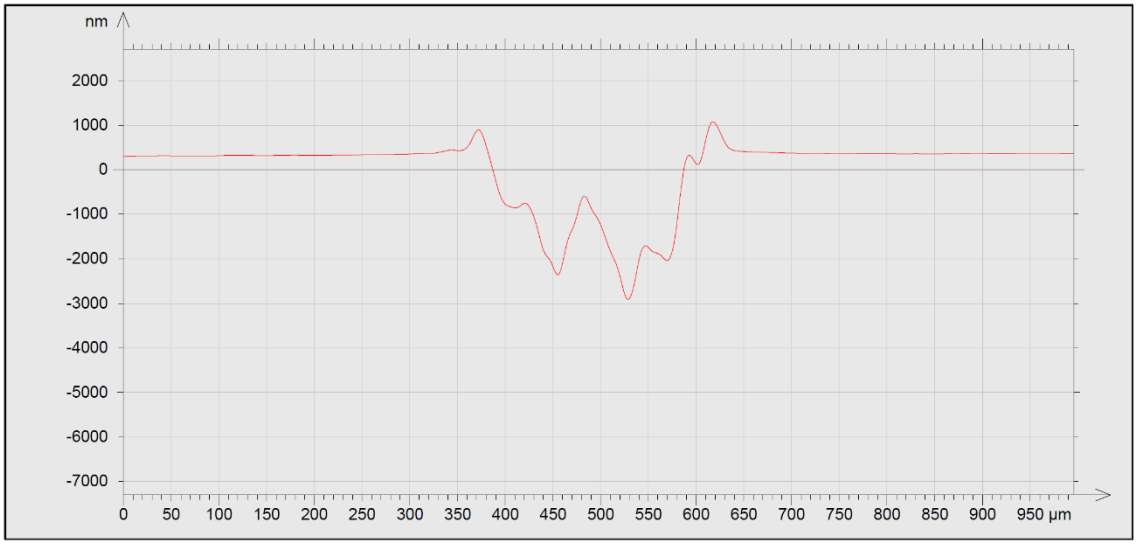
Pro výpočet opotřebení bylo potřeba znát hloubku "rýhy" opotřebení, která případně mohla vzniknout během testování pomocí tribometru. Všechny vzorky i PIN pro daný vzorek byly po tribologickém testování zkoumány pod mikroskopem, pod kterým jsme spatřili ve většině případů pouze viditelnou stopu dráhy PINu na vzorku. Hloubku možného poškození jsme měřili profilometrem na více místech pro konkrétní zatížení a naměřené hodnoty zprůměrovali. Výsledky zprůměrovaných hodnot hloubkového profilu pro TiC a TiDLC jsou uvedeny v následující tabulce 5.7 a 5.8. Ve většině případů, zvlášť při zatížení 1 N a 2 N, byla patrná jen stopa dráhy PINu a hloubkový profil byl nulový. Z toho vyplývá, že u vzorků, které neměly žádný hloubkový profil, nevznikalo opotřebení. Ukázka hloubkových profilů pro vzorky Ti6Al4V, TiC12 a TiDLC34 jsou uvedeny v grafech 5.6 až 5.14.

Tabulka 5.7: Změřená hloubka stopy opotřebení *h* pro vzorky TiC

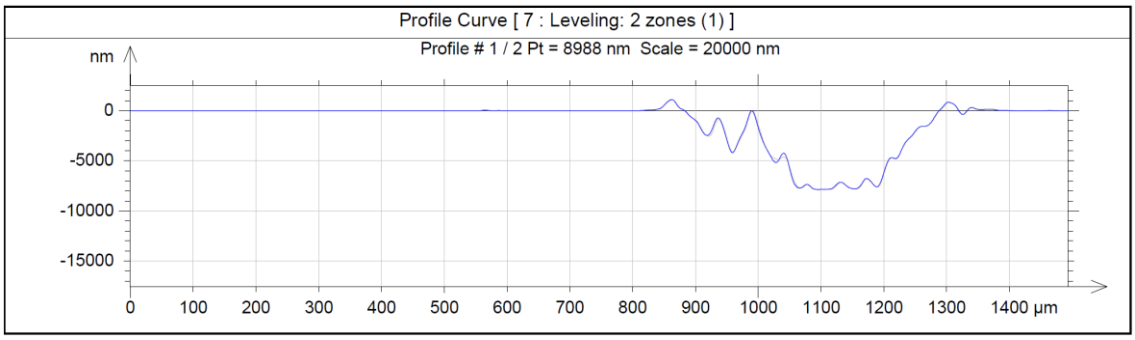
Vzorek	*h* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-6}$ m)	*h* při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-7}$ m)	*h* při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-7}$ m)
Ti6Al4V	1,54	20,50	73,78
TiC7	-	0,68	1,25
TiC8	-	4,10	3,76
TiC9	-	-	1,57
TiC10	-	-	-
TiC11	-	1,90	0,68
TiC12	-	0,69	0,51



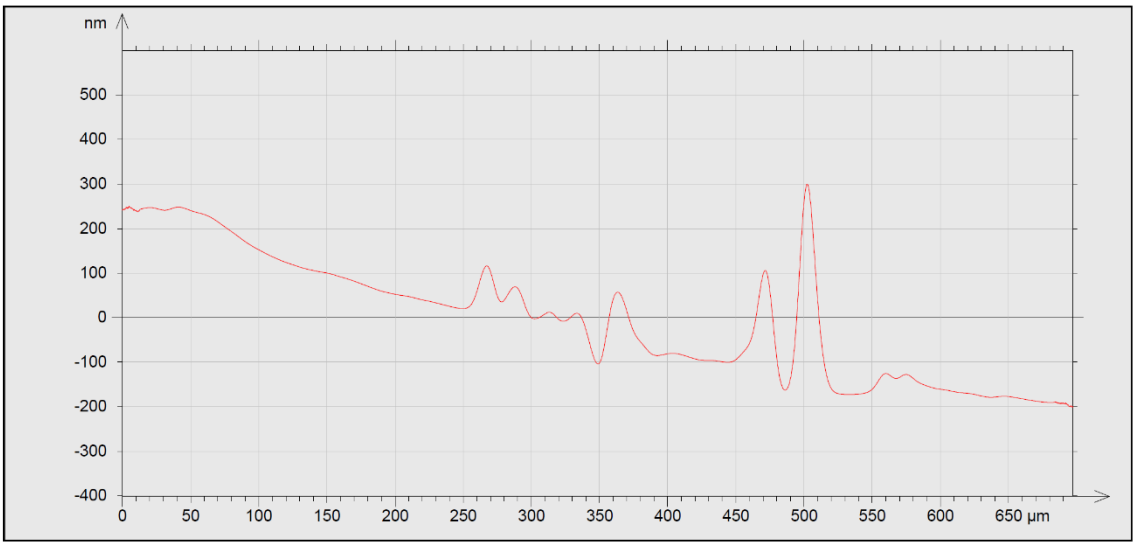
Graf 5.6: Profil testovaného vzorku Ti6Al4V při aplikovaném zatížení 1 N



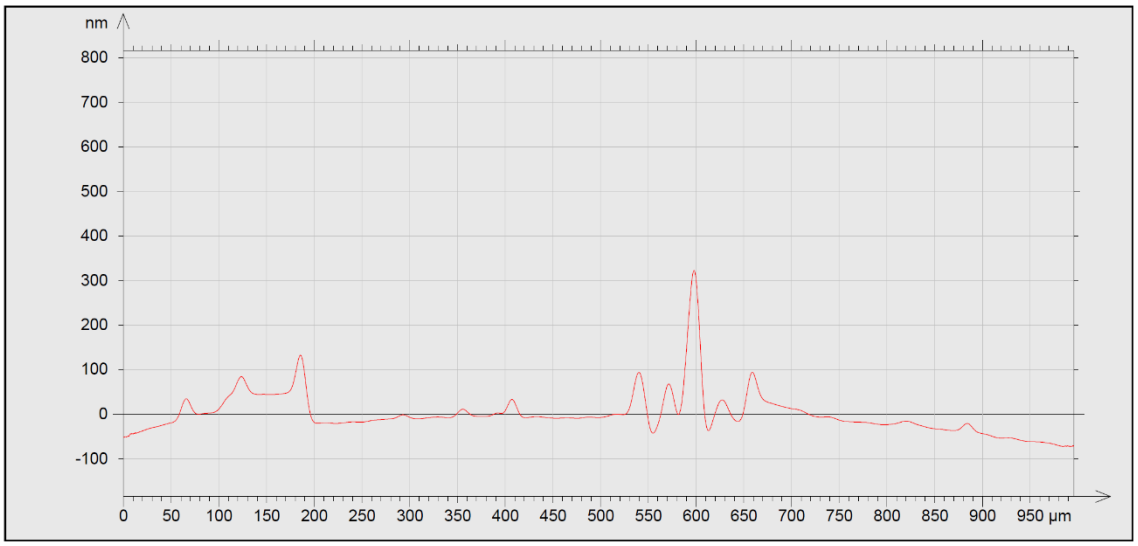
Graf 5.7: Profil testovaného vzorku Ti6Al4V při aplikovaném zatížení 2 N



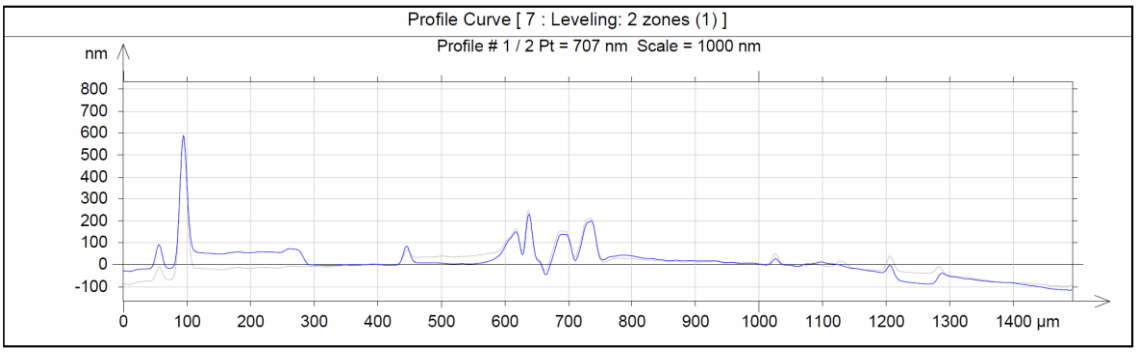
Graf 5.8: Profil testovaného vzorku Ti6Al4V při aplikovaném zatížení 5 N



Graf 5.9: Profil testovaného vzorku TiC12 při aplikovaném zatížení 1 N



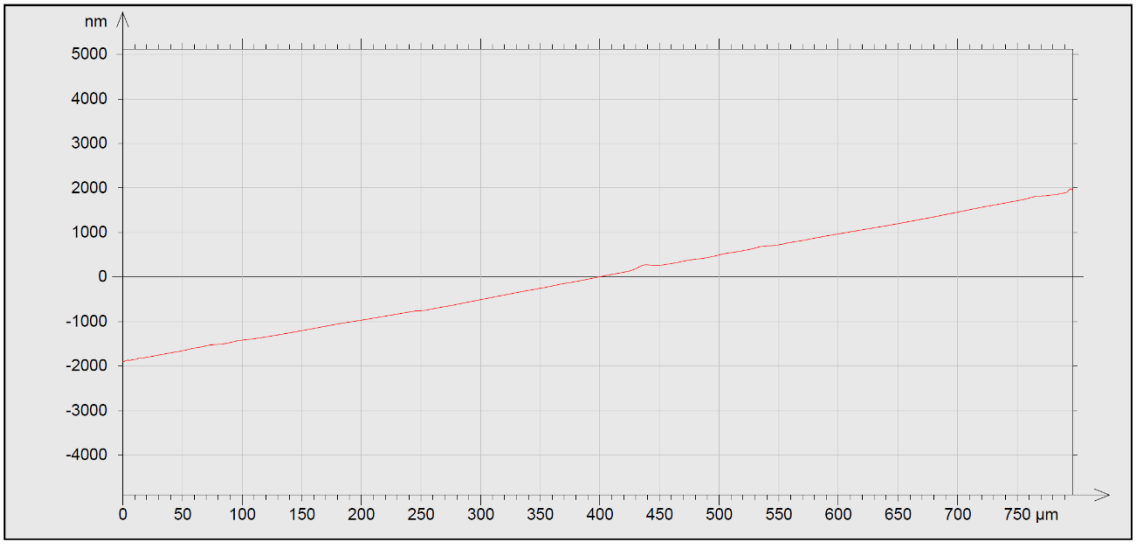
Graf 5.10: Profil testovaného vzorku TiC12 při aplikovaném zatížení 2 N



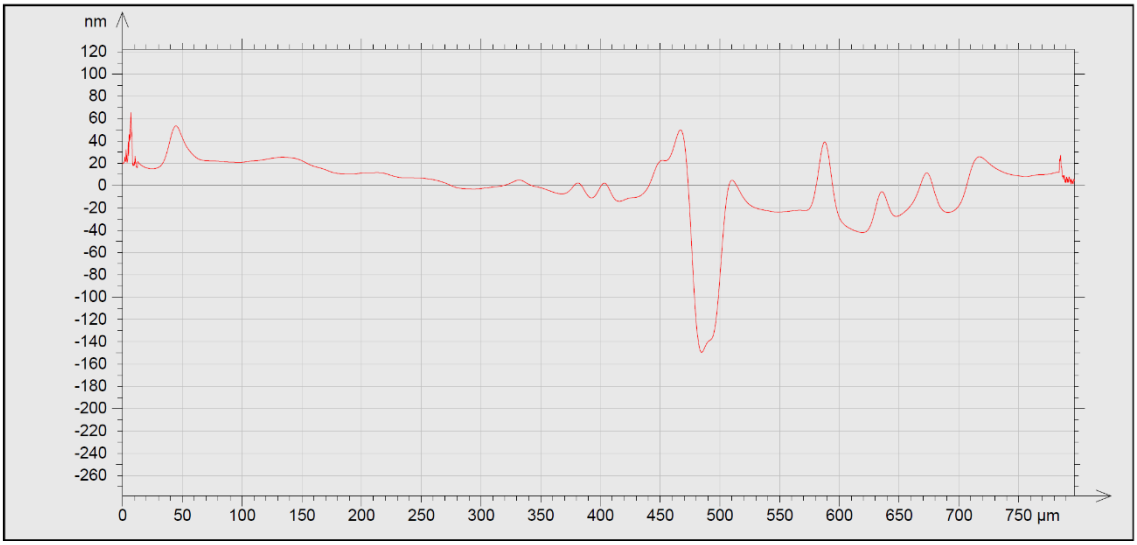
Graf 5.11: Profil testovaného vzorku TiC12 při aplikovaném zatížení 5 N

Tabulka 5.8: Hloubka stopy opotřebení *h* pro vzorky TiDLC

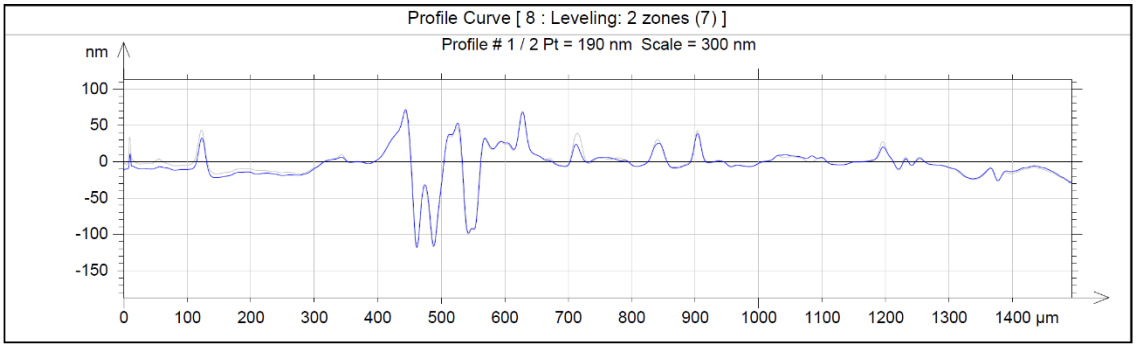
Vzorek	***h* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-6}$ m)**	***h* při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-7}$ m)**	***h* při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-7}$ m)**
Ti6Al4V	1,54	20,50	73,78
TiDLC33	-	-	1,46
TiDLC34	-	1,30	1,08
TiDLC35	-	-	0,48
TiDLC36	-	-	0,27
TiDLC37	-	-	0,26
TiDLC38	-	-	-



Graf 5.12: Profil testovaného vzorku TiDLC34 při aplikovaném zatížení 1 N



Graf 5.13: Profil testovaného vzorku TiDLC34 při aplikovaném zatížení 2 N



Graf 5.14: Profil testovaného vzorku TiDLC34 při aplikovaném zatížení 5 N

Pro výpočet opotřebení byl použit vzoreček (2.3):

$$K = \frac{V}{L \cdot s} \ , \tag{2.3}$$

kde V je objem opotřebovaného materiálu, L je nastavená zatěžovací síla a s je dráha hrotu. K výpočtu objemu materiálu na vzorku (DISCu) jsme potřebovali znát šířku d stopy opotřebení, hloubku h a délku l stopy opotřebení. Objem opotřebovaného materiálu pro DISC byl počítán jako objem kvádru, který shrnuje vzoreček (5.4):

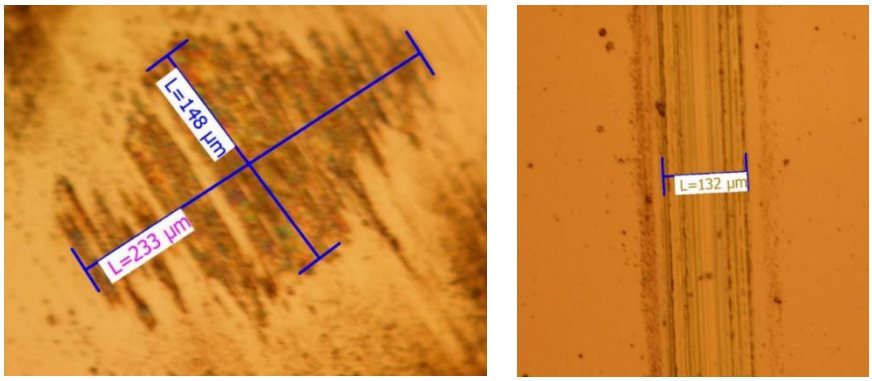
$$V_{disc} = h \cdot d \cdot l \tag{5.4}$$

Délka l stopy opotřebení byla pro všechny vzorky 8 mm (nastavovaný celkový rozkmit). Hloubka h případného opotřebení byla měřena profilometrem a je uvedena výše v tabulkách 5.7 proTiC a 5.8 pro vzorky TiDLC. Šířku d stopy opotřebení jsme měřili pomocí mikroskopu a hodnoty uvádí tabulky 5.9 a 5.10.

Tabulka 5.9: Naměřená šířka stopy opotřebení *d* vzorků TiC

Vzorek	*d* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-4}$ m)	*d* při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-4}$ m)	*d* při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-4}$ m)
Ti6Al4V	2,03	2,94	5,24
TiC7	4,11	3,59	3,42
TiC8	2,93	3,26	3,62
TiC9	2,05	1,70	2,89
TiC10	1,74	1,93	2,22
TiC11	0,71	0,79	2,20
TiC12	1,24	1,26	1,32

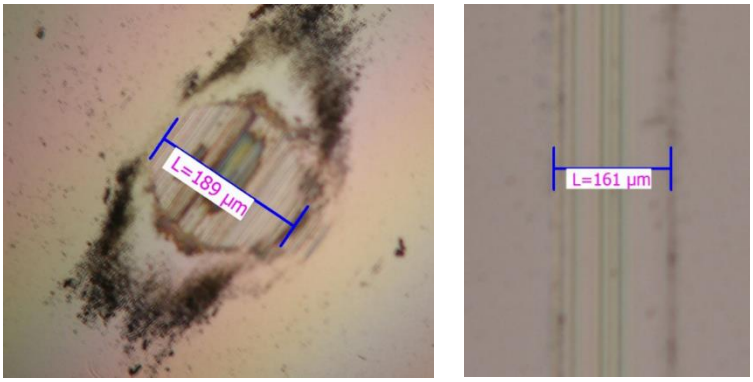
Na obrázku 5.2 a 5.3 jsou uvedeny fotografie z používaného laboratorního mikroskopu. Vlevo je opotřebení a průměr stopy PINu (kuličky Ac100Cr6; průměr 6 mm) pro testovaný vzorek TiC12 (obr. 5.2) a TiDCL34 (obr. 5.3) při zatížení 5 N, na pravé straně obrázku jsou stopy po tribologickém testování těchto vzorků. Zbylé naměřené hodnoty šířky a průměru opotřebení jsou umístěny do příloh D.



Obr. 5.2: TiC12 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

Tabulka 5.10: Šířka stopy opotřebení *d* vzorků TiDLC

Vzorek	*d* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-4}$ m)	*d* při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-4}$ m)	*d* při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-4}$ m)
Ti6Al4V	2,03	2,94	5,24
TiDLC33	3,47	1,02	1,78
TiDLC34	1,39	1,36	1,61
TiDLC35	1,66	1,83	2,00
TiDLC36	2,11	2,04	2,18
TiDLC37	2,11	1,52	2,46
TiDLC38	2,43	-	2,37



Obr. 5.3: TiDLC34 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

Dosazením všech známých hodnot *l*, *d*, *h*, do vzorce 5.4 získáme hodnoty opotřebovaného materiálu pro testované vzorky (DISC). Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 5.11 a 5.12.

Tabulka 5.11: Výpočet objemu opotřebovaného materiálu *V* na vzorcích TiC

Vzorek	*V* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-12}$ m³)	*V* při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-13}$ m³)	*V* při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-13}$ m³)
Ti6Al4V	2,50	48,20	309,00
TiC7	-	1,96	3,42
TiC8	-	10,80	10,90
TiC9	-	-	3,62
TiC10	-	-	-
TiC11	-	1,20	1,20
TiC12	-	0,70	0,54

Tabulka 5.12: Výpočet objemu opotřebovaného materiálu *V* na vzorcích TiDLC

Vzorek	*V* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-12}$ m³)	*V* při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-12}$ m³)	*V* při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-14}$ m³)
Ti6Al4V	2,50	4,82	3090,00
TiDLC33	-	-	20,80
TiDLC34	-	0,14	14,00
TiDLC35	-	-	7,60
TiDLC36	-	-	4,71
TiDLC37	-	-	5,12
TiDLC38	-	-	-

Celková nastavovaná délka testování *s* byla 10 m a nastavovaná zatěžovací síla byla 1 N, 2 N a 5 N. Opotřebení pro testované vzorky TiC, TiDLC a k porovnání Ti6Al4V bylo počítáno dle uvedeného vzorce (2.3). Výsledné hodnoty opotřebení DISCu uvádí tabulka 5.13; 5.14.

Tabulka 5.13: Vypočtené hodnoty opotřebení *K* na vzorcích TiC

Vzorek	***K* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-13}$ m²/N)**	***K*při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-15}$ m²/N)**	***K*při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-15}$ m²/N)**
Ti6Al4V	2,50	241,00	619,00
TiC7	-	9,81	6,84
TiC8	-	54,00	21,80
TiC9	-	-	7,25
TiC10	-	-	-
TiC11	-	6,00	2,39
TiC12	-	3,51	1,08

Tabulka 5.14: Vypočtené hodnoty opotřebení *K* na vzorcích TiDLC

Vzorek	***K* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-13}$ m²/N)**	***K* při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-13}$ m²/N)**	***K*při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-15}$ m²/N)**
Ti6Al4V	2,50	2,41	619,00
TiDLC33	-	-	4,16
TiDLC34	-	0,07	2,79
TiDLC35	-	-	1,52
TiDLC36	-	-	0,94
TiDLC37	-	-	1,02
TiDLC38	-	-	-

K uvedení celkových výsledků je zapotřebí počítat i opotřebení na PINu, jak bylo zmíněno v teoretické části práce. Opotřebení kuličky je počítáno dle základního vzorečku 2.3 pro výpočet opotřebení. K výpočtu ztráty objemu na PINu jsou vzorce (2.6) a (2.7) uváděny také v teoretické části práce:

$$V_{pin} = (\pi h/6)[3d^2/4 + h^2] \tag{2.6}$$

$$h = r - [r^2 - d^2/4]^{1/2}\,, \tag{2.7}$$

kde h je výška odstraněného materiálu z kuličky, d je průměr rýhy opotřebení a r je poloměr kuličky (PINu). [35]

Poloměr použité kuličky r byl 3 mm, průměr rýhy opotřebení d jsme změřili pomocí mikroskopu a tyto hodnoty obsahuje tabulka 5.15 a 5.16.

Tabulka 5.15: Naměřený průměr rýhy opotřebení kuličky *d* použité na pro vzorky TiC

Vzorek	*d* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-4}$ m)	*d* při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-4}$ m)	*d* při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-4}$ m)
Ti6Al4V	2,78	3,23	5,82
TiC7	3,91	3,48	3,14
TiC8	3,27	3,14	6,26
TiC9	2,33	2,17	4,54
TiC10	1,70	1,83	1,89
TiC11	1,40	1,22	2,30
TiC12	1,59	1,26	1,48

Tabulka 5.16: Naměřený průměr rýhy opotřebení kuličky *d* použité na pro vzorky TiDLC

Vzorek	*d* při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-4}$ m)	*d* při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-4}$ m)	*d* při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-4}$ m)
Ti6Al4V	2,78	3,23	5,82
TiDLC33	1,25	1,35	1,89
TiDLC34	1,70	1,69	1,43
TiDLC35	1,57	1,88	1,89
TiDLC36	1,82	1,97	1,90
TiDLC37	1,81	1,64	3,14
TiDLC38	2,27	1,99	2,34

Následující tabulka 5.17 a 5.18 uvádí vypočtené hodnoty výšky h_k odstraněného materiálu z kuličky, počítáno dle vzorce (2.7).

Tabulka 5.17: Vypočtená výška odstraněného materiálu z kuličky h_k pro vzorky TiC

Vzorek	h_k při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-6}$ m)	h_k při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-6}$ m)	h_k při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-6}$ m)
Ti6Al4V	3,22	4,34	14,10
TiC7	6,38	5,05	4,11
TiC8	4,46	4,10	16,30
TiC9	2,26	1,96	8,58
TiC10	1,20	1,40	1,49
TiC11	0,82	0,62	2,20
TiC12	1,05	0,66	0,91

Tabulka 5.18: Vypočtená výška odstraněného materiálu z kuličky h_k pro vzorky TiDLC

Vzorek	h_k při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-6}$ m)	h_k při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-6}$ m)	h_k při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-6}$ m)
Ti6Al4V	3,22	4,34	14,10
TiDLC33	0,65	0,76	1,48
TiDLC34	1,20	1,19	0,85
TiDLC35	1,03	1,47	1,49
TiDLC36	1,38	1,62	1,50
TiDLC37	1,37	1,12	4,12
TiDLC38	2,15	1,65	2,27

Tabulky 5.19 a 5.20 uvádí hodnoty objemu opotřebení na PINu. Hodnoty V_k byly spočítány podle vzorce (2.6).

Tabulka 5.19: Výpočet objemu opotřebovaného materiálu z kuličky V_k pro vzorky TiC

Vzorek	V_k při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-14}$ m³)	V_k při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-14}$ m³)	V_k při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-14}$ m³)
Ti6Al4V	9,78	17,70	188,00
TiC7	38,30	24,00	15,90
TiC8	18,70	15,80	251,00
TiC9	4,82	3,63	69,30
TiC10	1,37	1,84	2,09
TiC11	0,63	0,36	4,54
TiC12	1,05	0,41	0,79

Tabulka 5.20: Výpočet objemu opotřebovaného materiálu z kuličky V_k pro vzorky TiDLC

Vzorek	V_k při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-14}$ m³)	V_k při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-14}$ m³)	V_k při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-14}$ m³)
Ti6Al4V	9,78	17,70	188,00
TiDLC33	0,40	0,54	2,08
TiDLC34	1,37	1,34	0,68
TiDLC35	0,99	2,04	2,09
TiDLC36	1,80	2,47	2,13
TiDLC37	1,76	1,18	16,00
TiDLC38	4,35	2,57	4,87

Opotřebení K_k na PINu uvádí tabulky 5.21 a 5.22. Do vzorce pro výpočet opotřebení byla dosazována celková nastavována dráha s 10 m a zatížení L pro 1 N, 2 N a 5 N.

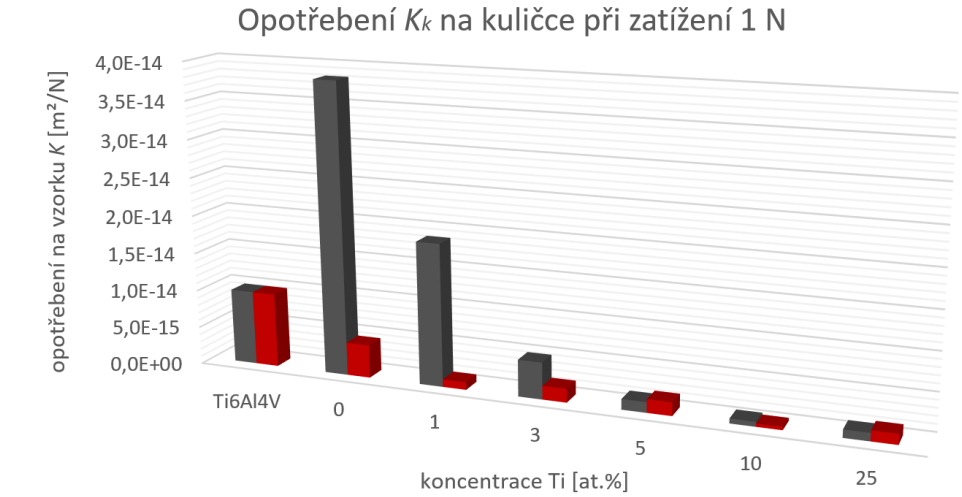
Tabulka 5.21: Výpočty opotřebení K_k na kuličce pro vzorky TiC

Vzorek	K_k při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-15}$ m²/N)	K_k při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-15}$ m²/N)	K_k při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-15}$ m²/N)
Ti6Al4V	9,78	8,86	37,70
TiC7	38,30	12,00	3,18
TiC8	18,70	7,91	50,30
TiC9	4,82	1,81	13,90
TiC10	1,37	0,92	0,42
TiC11	0,63	0,18	0,91
TiC12	1,05	0,21	0,16

Tabulka 5.22: Výpočty opotřebení K_k na kuličce pro vzorky TiDLC

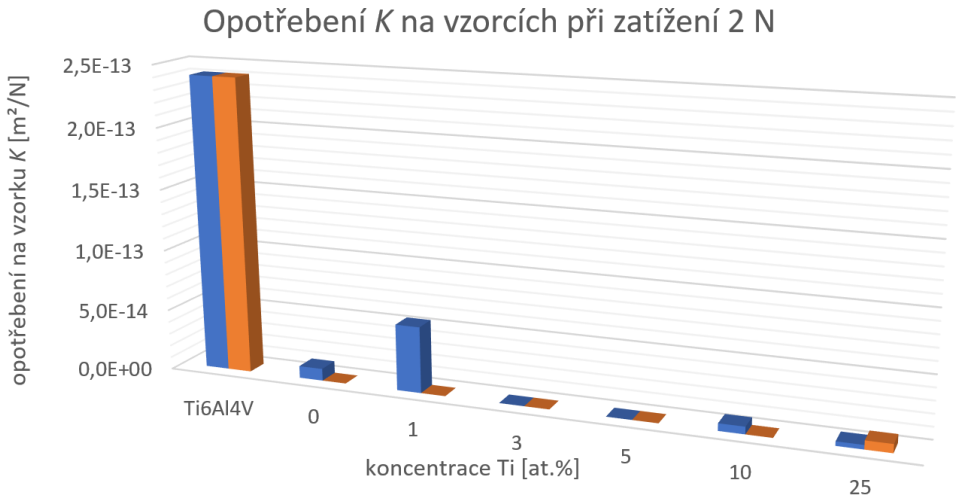
Vzorek	K_k při zatížení 1 N ($\cdot 10^{-16}$ m²/N)	K_k při zatížení 2 N ($\cdot 10^{-16}$ m²/N)	K_k při zatížení 5 N ($\cdot 10^{-16}$ m²/N)
Ti6Al4V	97,80	88,60	377,00
TiDLC33	4,00	2,72	4,15
TiDLC34	13,70	6,68	1,35
TiDLC35	9,94	10,20	4,18
TiDLC36	18,00	12,30	4,27
TiDLC37	17,60	5,92	31,90
TiDLC38	43,50	12,80	9,73

Výsledné opotřebení na vzorcích a kuličce (PINu) přehledněji porovnávají následující grafy 5.15 až 5.19 pro vzorky připravované duální PLD a hybridní PLD/MS technologii. Graf opotřebení pro vzorky při zatížení 1 N není uváděn z důvodu nulového opotřebení. K opotřebení došlo pouze na vzorku nepotahovaném vrstvou (Ti6Al4V) a výsledné opotřebení bylo $2{,}50 \cdot 10^{-13}$ m²/N.



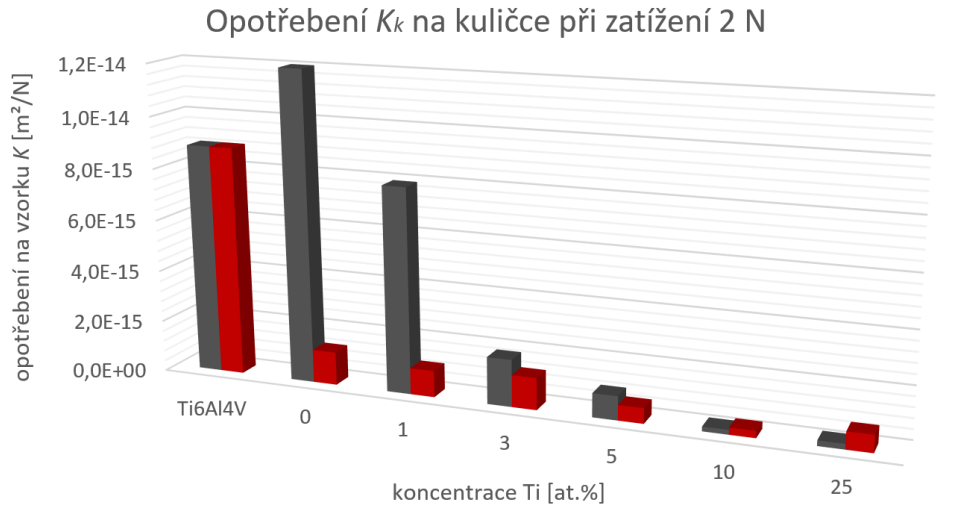
	Ti6Al4V	0	1	3	5	10	25
TiC	9,78E-15	3,83E-14	1,87E-14	4,82E-15	1,37E-15	6,3E-16	1,05E-15
TiDLC	9,78E-15	4,35E-15	9,94E-16	1,8E-15	1,76E-15	4E-16	1,37E-15

Graf 5.15: Porovnání opotřebení kuličky pro testované vzorky připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 1 N



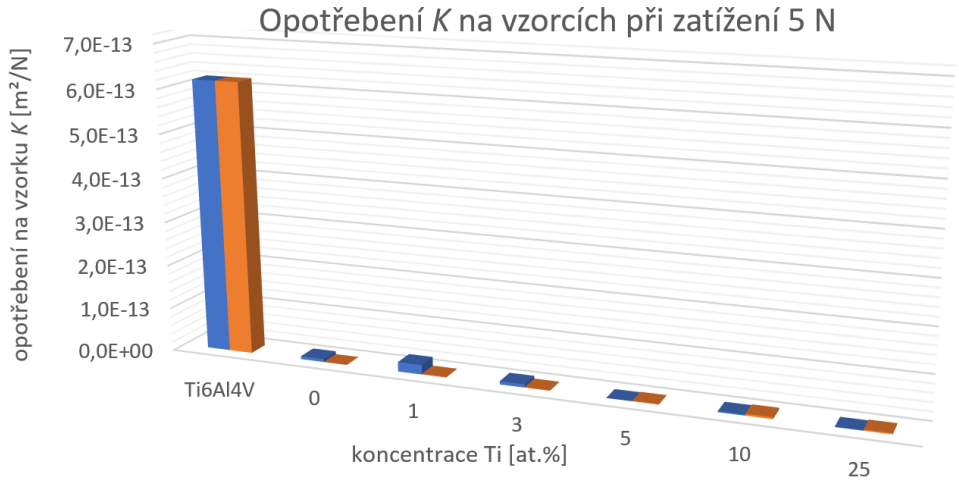
	Ti6Al4V	0	1	3	5	10	25
TiC	2,41E-13	9,81E-15	5,4E-14	0	0	6E-15	3,51E-15
TiDLC	2,41E-13	0	0	0	0	0	7E-15

Graf 5.16: Porovnání opotřebení vzorků připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 2 N



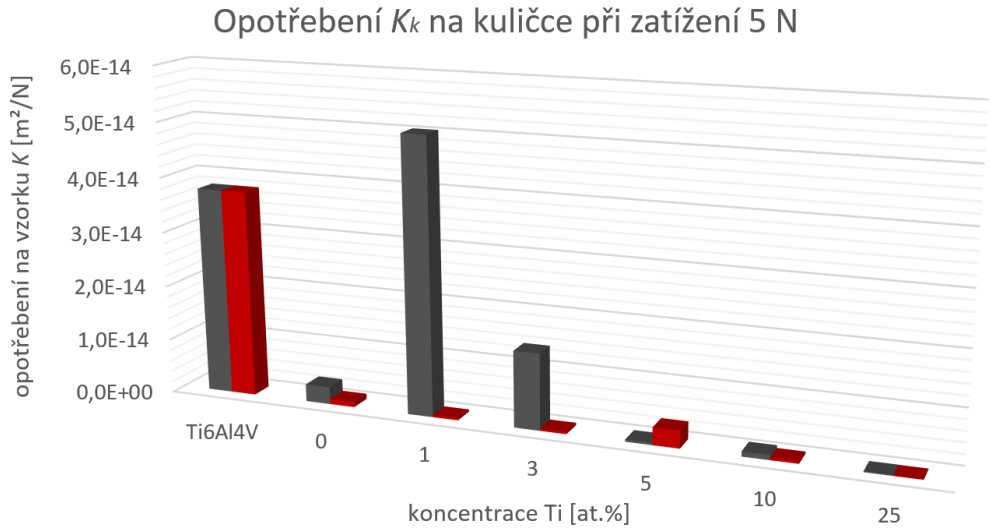
	Ti6Al4V	0	1	3	5	10	25
TiC	8,86E-15	1,2E-14	7,91E-15	1,81E-15	9,2E-16	1,8E-16	2,1E-16
TiDLC	8,86E-15	1,28E-15	1,02E-15	1,23E-15	5,92E-16	2,72E-16	6,68E-16

Graf 5.17: Porovnání opotřebení kuličky pro testované vzorky připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 2 N



	Ti6Al4V	0	1	3	5	10	25
TiC	6,19E-13	6,84E-15	2,18E-14	7,25E-15	0	2,39E-15	1,08E-15
TiDLC	6,19E-13	0	1,52E-15	9,4E-16	1,02E-15	4,16E-15	2,79E-15

Graf 5.18: Porovnání opotřebení vzorků připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 5 N



	Ti6Al4V	0	1	3	5	10	25
TiC	3,77E-14	3,18E-15	5,03E-14	1,39E-14	4,2E-16	9,1E-16	1,6E-16
TiDLC	3,77E-14	9,73E-16	4,18E-16	4,27E-16	3,19E-15	4,15E-16	1,35E-16

Graf 5.19: Porovnání opotřebení kuličky pro testované vzorky připravované duální PLD (TiC vzorky) a hybridní PLD/MS (TiDLC vzorky) pro různé koncentrace obsahu Ti ve vrstvě; při testovaném zatížení 5 N

6 Diskuze

Tribologickým testováním byly zjištěny koeficienty tření pro tenké vrstvy DLC s dopací titanu nanášených na podkladový materiál titanové slitiny Ti6Al4V. Pro nanesení tenké vrstvy byly zvoleny dvě metody. Pro vzorky označované TiC byla zvolena metoda duální PLD. Označované vzorky TiDLC byly připraveny pomocí hybridní PLD technologie s magnetronem. Testovací metoda pro určení koeficientů tření byla zvolena metoda PIN-on-DISC, kde DISCem byly předložené vzorky potahované/nepotahované tenkou vrstvou DLC s dopací titanu a PINem bylo protitěleso tvaru kuličky z materiálu Ac100Cr6. Zvolené testovací zatížení bylo 1, 2 a 5 N.

Čím vyšší koncentrace atomárních procent titanu ve vrstvě byla, tím byla menší tvrdost a modul elasticity u sledovaných vzorků. Hodnoty tvrdosti a modulu elasticity byly zjišťovány z předešlých studií. Při zatížení 1 N byl koeficient tření nejmenší pro vzorek TiC8 (1 at.% Ti) 0,1108 a TiDLC37 (5 at.% Ti) 0,1309. Největší koeficient tření byl při zatížení 1 N pro TiDLC33 (10 at.% Ti) 0,2143 a pro nepotažený vzorek Ti6Al4V byl koeficient tření 0,1921. Z tabulek a grafů pro nejnižší zatížení lze pozorovat vyšší míru neuspořádanosti mezi jednotlivými vzorky, lze usuzovat, že díky nižšímu zatížení se více projevovaly nerovnosti povrchu. Dále pro testovací zatížení 2 a 5 N byl největší koeficient tření u nepotahovaného vzorku Ti6Al4V, jehož hodnoty při zatížení 2 N byly 0,3467 a při 5 N zatížení 0,3617. Vzorek TiC12 s nejvyšším obsahem Ti (25 at.% Ti) s koeficientem tření 0,0874 byl při zatížení 2 N nejmenší. U vzorků připravovaných hybridní depozicí byl koeficient tření nejmenší u vzorku TiDLC38 (0 at. % Ti) 0,1333. Při největším aplikovaném zatížení 5 N byly koeficienty tření nejmenší u vzorků s nejvyšším obsahem atomárních 25% Ti, tedy vzorky TiC12 s koeficientem tření 0,0725 a TiDLC34 jehož koeficient tření byl 0,0998. Porovnáme-li koeficienty tření vzorků v závislosti na jejich způsobu přípravy (duální PLD/hybridní PLD+MS), je patrné (jak uvádí grafy 5.3 až 5.5), že v případě pro zatížení 1 N mají vzorky TiDLC výrazně vyšší koeficienty tření než vzorky TiC (připravované PLD/PLD). U zatížení 2 N a 5 N je rozdíl koeficientů tření vzorků TiC a TiDLC minimální. Absolutně nejvyšší hodnoty jsou pro nepotahované vzorky, což odpovídá našim předpokladům. Přehledné srovnání výsledků koeficientů tření uvádí tabulka 5.1 a 5.2. Pro interpretaci přesnějších výsledků koeficientů tření, pro testované DLC tenké vrstvy, je zapotřebí opakovat tribologické testování alespoň dvakrát. V našem případě testování pomocí tribometru proběhlo jen jednou, pro každou zátěž a jednotlivý vzorek, a to z důvodu malé plochy vzorku. Výjimkou byl vzorek TiC10 a TiDLC38, u kterých se testování opakovalo, z důvodu chyb měření.

Vzorek TiC10 oproti ostatním vzorkům vyčníval a ve většině pozorování se odchyloval od očekávaných hodnot. Příčinou mohly být chyby měření, avšak pravděpodobněji se jeví hypotéza defektního nanesení tenké vrstvy.

Současné koeficienty tření používaných materiálu pro implantáty (endoprotézy) uvádí tabulka 2.1. Pro lidské klouby jsou koeficienty tření, s přítomností synoviální tekutiny, v rozmezí od 0,005 až 0,02. Nejvíce se této hranici blíží vzorek TiC12 (25 at.% Ti), který měl naměřený koeficient tření 0,0725 při zatížení 5 N a bez použití maziv. Potahovaná titanová slitina Ti6Al4V DLC vrstvou s dopací titanu, se svými koeficienty tření velmi blíží hodnotám koeficientů tření např. pro dvojce materiálů využívaných v ortopedii, tj. povrchům Al_2O_3 a UHMWPE, Al_2O_3 a Al_2O_3, kov a UHMWPE. Díky aplikaci DLC tenké vrstvy na kovový materiál, byl rapidně snížen koeficient tření dvou kovových materiálů z 0,4 na 0,0725 (pro vzorek TiC12).

Hodnoty opotřebení byly vypočteny z naměřených hodnot hloubky, měřené profilometrem a rozměrů měřených laboratorním mikroskopem. Ve většině případů (testování při zátěži 1 N a 2 N) bylo patrné mikroskopem a profilometrem, že se jedná pouze o povrchovou stopu bez hloubkového profilu. Při nejmenším aplikovaném zatížení 1 N bylo opotřebení pouze na vzorku bez tenké vrstvy Ti6Al4V, kde opotřebení bylo $2{,}50 \cdot 10^{-13}$ m^2/N. Opotřebení bylo vypočteno i z použité kuličky Ac100Cr6, která měla nejvyšší opotřebení při zatížení 1 N použité pro vzorky TiC7 (0 at.% Ti) $38{,}30 \cdot 10^{-15}$ m^2/N a Ti6Al4V $97{,}80 \cdot 10^{-16}$ m^2/N. Opotřebení kuličky při zatížení 1 N bylo minimální u vzorků TiC11 (10 at.% Ti) $0{,}63 \cdot 10^{-15}$ m^2/N a TiDLC33 (10 at.% Ti) $4{,}00 \cdot 10^{-16}$ m^2/N. U vzorků připravovaných duální PLD metodou a zatížení 2 N bylo opotřebení na DISCu nejvyšší pro TiC8(1 at.% Ti) $54{,}0 \cdot 10^{-15}$ m^2/N a u hybridní metody bylo opotřebení $0{,}07 \cdot 10^{-13}$ m^2/N pro vzorek TiDLC34 (25 at. % Ti). Nejvyšší opotřebení kuličky zatížené 2 N bylo pro vzorek Ti6Al4V $88{,}60 \cdot 10^{-16}$ m^2/N a následně vzorky s nulovou koncentrací Ti (TiDLC38 a TiC7). Naopak nejmenší opotřebení bylo zjištěno pro kuličku použitou u vzorků s 10 at.% Ti u vzorku TiC11 bylo opotřebení kuličky $0{,}18 \cdot 10^{-15}$ m^2/N a u vzorku TiDLC33 $2{,}72 \cdot 10^{-16}$ m^2/N. Při zatěžovací síle 5 N nevznikalo opotřebení na vzorcích TiDLC38 (0 at.% Ti) a TiC10 (5 at.% Ti). Minimální vypočtené opotřebení bylo u vzorků (se zátěží 5 N) s 25 at.% Ti. Jednalo se o vzorky TiC12 s opotřebením vzorku $1{,}08 \cdot 10^{-15}$ m^2/N a TiDLC36 s opotřebením $0{,}94 \cdot 10^{-15}$ m^2/N. Maximální opotřebení bylo kromě vzorku Ti6Al4V ($619 \cdot 10^{-15}$ m^2/N) na vzorcích TiDLC33 (10 at.% Ti) $4{,}16 \cdot 10^{-15}$ m^2/N a TiC8 (0 at.% Ti) $21{,}80 \cdot 10^{-15}$ m^2/N. *K* na kuličce bylo při zatížení 5 N nejvyšší u vzorků Ti6Al4V ($377 \cdot 10^{-16}$ m^2/N) a dále vzorek připravovaný duální PLD metodou TiC8 (1 at.% Ti), jejíž opotřebení bylo $50{,}30 \cdot 10^{-15}$ m^2/N. Vzorek připravovaný PLD+MS metodu TiDLC37 (5 at.% Ti) při zatěžovací síle 5 N způsobil opotřebení kuličky $31{,}90 \cdot 10^{-16}$ m^2/N. Nejmenší opotřebení měla kulička použitá (při zatížení 5 N) u vzorků TiC12 (25 at.% Ti) $0{,}16 \cdot 10^{-15}$ m^2/N a TiDLC34 (25 at.% Ti) $1{,}35 \cdot 10^{-16}$ m^2/N. Přehledné výsledky opotřebení pro testované vzorky jsou uvedeny v tabulkách 5.13 a 5.14 a pro opotřebení použité kuličky uvádí tabulky 5.21 a 5.22.

Na fotografiích pořízených pomocí laboratorního mikroskopu (příloha D) jsou vidět stopy, popřípadě rýhy, opotřebení pro jednotlivé vzorky a jednotlivé zátěže.

U většiny fotografií, především u kuličky Ac100Cr6, jsou patrné odprášené částice transferové vrstvy okolo styčné plochy PIN a DISCu, která vzniká důsledkem třecích sil a snižuje koeficienty tření.

Touto prací **bylo potvrzeno**, že **tenké vrstvy DLC** s dopací titanu připravované pomocí duální metody PLD a metody PLD+MS **i bez použití maziv snižují koeficienty tření a opotřebení** kovových materiálů.

7 Závěr

Ve své práci jsem se věnovala studiu tenkých vrstev z diamantu podobného uhlíku a jeho dopacím pomocí titanu. Soustředila jsem se na tribologické vlastnosti ovlivňující možné využití tohoto materiálu v medicínských aplikacích. V teoretické části jsem se věnovala biomateriálům a jejich vlastnostem a metodám jejich přípravy se zřetelem na tenké vrstvy a pulsní laserovou depozici. Následně jsem se věnovala mechanickým vlastnostem a jejich testům se zaměřením na tribologii a její testování.

Změřila jsem celkem 13 předložených vzorků, které se lišily povrchovou úpravou, a to obsahem dopujícího prvku titanu ve vrstvách a metodou přípravy. Výsledná zjištění jsem srovnala v tabulkách a grafech a diskutovala jsem jednotlivé výsledky a zjištění v diskusi.

Často využívaným materiálem pro implantáty je keramika, která má nejnižší koeficient tření a nejvíce se blíží koeficientům tření zdravých kloubů. V této práci bylo potvrzeno, že tenké vrstvy DLC povlakované na Ti6Al4V, připravovaných duální PLD technologií a hybridní PLD technologii s magnetronem, snižují koeficienty tření a tyto hodnoty jsou obdobné, jako u keramických materiálů. Keramické materiály jsou křehké a mají vyšší riziko vzniku trhlin. Z toho důvodu by bylo lepší využívat titanové slitiny potahované DLC vrstvou (dopovanou Ti), které zmíněná rizika nenesou. Mezi další parametry ovlivňující dlouhou životnost materiálů, určených nejen pro implantáty, je otěruvzdornost. Výsledky tribologického testování vzorků, potahovaných dopovanou vrstvou DLC titanem, vykazují velmi malé hodnoty opotřebení, a to i v případě protitělesa z jiného materiálu (kuličky), u kterého se opotřebení snižovalo se vzrůstající koncentrací titanu ve vrstvě.

Koeficienty tření závisí na konkrétní dvojici materiálů, na povrchu, drsnosti těles a popřípadě použití maziv, mezi nimiž tření probíhá. K uvedení koeficientů tření a hodnot opotřebení tenkých vrstev je nutné uvádět i přípravu a metodu nanášení zkoumaných vrstev, které mají výrazný vliv na výsledné hodnoty a vlastnosti vrstev. Doporučením pro pokračování této bakalářské práce a další výzkum by bylo vhodné zaměřit se na další parametry ovlivňující koeficienty tření a opotřebení, nebo popřípadě testování tenkých vrstev DLC v tekutině obdobné synoviální. Pro pokračování by bylo vhodné zvýšit počet testovaných vzorků a pokračovat s testy při vyšších zátěžích.

Seznam použité literatury

[1] BADALCOVÁ, Michaela. *Testování tenkých vrstev připravovaných Pulzní laserovou depozicí pro využití v medicíně a implantologii: - se zaměřením na mechanické vlastnosti* [online]. Kladno, 2012 [cit. 2017-02-26]. Týmový projekt. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. Vedoucí práce Ing. Jan Mikšovský

[2] BRÁZDILOVÁ, Zuzana. *Materiály pro implantáty a chirurgické nástroje kompatibilní s magnetickou rezonancí* [online]. Zlín, 2015 [cit. 2017-02-21]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/33738/br%C3%A1zdilov%C3%A1_2015_dp.pdf ?sequence=1. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.

[3]AOTRAUMA ORP. *Implantmaterials*. Switzerland. Dostupné také z: https://aotrauma.aofoundation.org/Structure/education/educational-programs/operating-room-personnel/Documents/Handout_Implant%20materials.pdf.

[4] Biomaterials. BERGMANN, Carlos P. a Aisha STUMPF. *DentalCeramics: Microstructure, Properties and Degradation* [online]. 1. Springer-VerlagBerlin Heidelberg, 2013, VII, 84 [cit. 2017-02-21]. ISBN 978-3-642-38223-9. Dostupné z: http://www.springer.com/gp/book/9783642382239

[5]MECHL, Marek, Jan ŽIŽKA, Jaroslav TINTĚRA, Josef VYMAZAL a Ľudovít KLZO. *Kontraindikace a rizika vyšetření pomocí magnetické rezonance* [online]. , 69-75 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://www.crs.cz/cs/dokumenty/doporuceni-prehled/metodicky-list-pro-vysetrovani-pacientu-s-kovovymi-implantaty-na-mr.html

[6] SLANINA, Ondřej. *LANTHANOCENOVÉ KATALYZÁTORY PRO SYNTÉZU POLYMERU S APLIKACÍ V MEDICÍNE* [online]. Brno, 2012 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/4735?locale-attribute=en. Bakalářská práce. VYSOKÉ UCENÍ TECHNICKÉ V BRNE. Vedoucí práce RNDr. LUKÁŠ RICHTERA, Ph.D.

[7] KLUSÁK, Ondřej. *BIOKOMPATIBILNÍ MATERIÁLY NA BÁZI KOVŮ A JEJICH APLIKAČNÍ VYŽÍTÍ* [online]. Brno, 2010 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=30257. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. LENKA KLAKURKOVÁ, Ph. D.

[8] HNÁTKOVÁ, Eva. *Využití biologicky rozložitelných polymerů pro konstrukční prvky v oblasti medicíny* [online]. Zlín, 2010 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/handle/10563/14180. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

[9] KOHOUTEK, Rudolf. Biologický materiál. In: *Scs.abz.cz* [online]. 2017 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://slovnik-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/biologicky-material

[10] KOČICOVÁ, Pavla. *Syntéza biokeramických materiálů na bázi hydroxyapatitu* [online]. Brno, 2013 [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=65558. Diplomová práce.

[11] Základnípojmy a definice_koroze, biokompatibilita, biomateriály. Struktura a vlastnostimateriálů [přednáška] [online]. Praha: ČVUT v Praze, FBMI, 17. března 2017. Dostupné z: https://predmety.fbmi.cvut.cz/cs/17PMBBPK

[12] Tenkévrstvy [přednáška]. [online]. Plzeň, ZČU, 17. března 2017. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf

[13] HRAZDÍRA, Matěj. *MATERIÁLY NA BÁZI UHLÍKU A JEJICH VYUŽITÍ* [online]. Brno, 2010 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29700. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. LENKA KLAKURKOVÁ, Ph.D.

[14]LOUDA, Martin. Použití DLC povlaků (nejen) v automobilovém průmyslu. *Mmspektrum* [online]. 2013, (6), 92 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://www.mmspektrum.com/clanek/pouziti-dlc-povlaku-nejen-v-automobilovem-prumyslu.html

[15] BEWILOGUA, Klaus a Dieter HOFMANN. *Surface and Coatings Technology: Historyofdiamond-likecarbonfilms — Fromfirstexperiments to worldwideapplications* [online]. In: . Germany: Elsevier, 2014, s. 214-225 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897214000474

[16] SANTOS JÚNIOR, Emanuel, Sérgio DE SOUZA CAMARGO JÚNIOR, Glória DE ALMEIDA SOARES a Marie-Paule DELPLANCKE-OGLETREE. *Mechanical and TribologicalPropertiesof Ti-ContainingCarbonNanocompositeCoatingsDeposited on TiAlVAlloys* [online]. Brazil, 2010 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://www.scielo.br/pdf/mr/v13n4/v13n4a16.pdf

[17] SANTOS JÚNIOR, Emanuel, Sérgio DE SOUZA CAMARGO JÚNIOR, Glória DE ALMEIDA SOARES a Marie-Paule DELPLANCKE-OGLETREE. *Mechanical and TribologicalPropertiesof Ti-ContainingCarbonNanocompositeCoatingsDeposited on TiAlVAlloys* [online]. Brazil, 2010 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://www.scielo.br/pdf/mr/v13n4/v13n4a16.pdf

[18] HUBÁČEK, Tomáš a Václav ŠVORČÍK. *PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI TENKÝCH UHLÍKOVÝCH VRSTEV* [online]. In:. Praha, 2016, s. 430-439 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016_06_430-439.pdf

[19] LEDRAPPIERA, F., L. HOUZEA, C. HEAUA a J. GERSTENBERGERB. *TENKÉ POVLAKY PRO SNÍŽENÍ ZTRÁT TŘENÍM: TRIBOLOGIE POVLAKŮ TYPU DLC* [online]. In: . Hradec nad Moravicí, 2008 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://konference.tanger.cz/data/metal2008/sbornik/Lists/Papers/091.pdf

[20]JELÍNEK, Miroslav, Tomáš KOCOUREK, Josef ZEMEK, Jan MIKŠOVSKÝ, Šárka KUBINOVÁ, Jan REMSA, Jaromír KOPEČEK a Karel JUREK. *Materials Science and Engineering: C: Chromium-doped DLC forimplantsprepared by laser-magnetron deposition* [online]. Praha, 2015, , 381-386 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493114006559

[21] SOSNOVÁ, Martina. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování.* [online]. Plzeň, 2006 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf

[22] Ternární diagram DLC vrstev. In: *Tribotechnika* [online]. 2017 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22012/povlaky-reseni-pro-snizovani-nakladu-a-zvysovani-produktivity.html

[23] JELÍNEK, Miroslav. *Laserová depozice tenkých vrstev: Laser thin film deposition*. V Praze: České vysoké učení technické, 2005, 21 s. Habilitační přednášky. ISBN 80-01-03334-1.

[24] SANTRA, T. S., T. K. BHATTACHARYYA, P. PATEL, F. G. TSENG a T. K. BARIK. *Diamond, Diamond-LikeCarbon (DLC) and Diamond-LikeNanocomposite (DLN) ThinFilmsfor MEMS Applications* [online]. In: . NazmulIslam, 2012, s. 459-478 [cit. 2017-02-27]. DOI: 10.5772/29671. ISBN 978-953-51-0306-6. Dostupné z: http://www.intechopen.com/books/microelectromechanical-systems-and-devices/diamond-diamond-like-carbon-dlc-and-diamond-like-nanocomposite-dln-thin-films-for-mems-applications-

[25] JECH, Vladimír. *Vlastnosti tenkých DLC vrstev* [online]. Praha, 2009 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://stc.fs.cvut.cz/history/2009/sbornik/Papers/pdf/JechVladimir-307381.pdf

[26] JELÍNEK, Miroslav. *Aplikace laserových tenkých vrstev v lékařství na FBMI ČVUT* [online]. In:. [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.fbmi.cvut.cz/files/nodes/612/public/FBMI_PhD-Jel%C3%ADnek.pdf

[27] HAUERT, R. DLC films in biomedicalapplications. In: *TribologyofDiamond-LikeCarbonFilms*. Springer US, 2008. p. 494-509

[28] CHENG, Hsin-Chung, Shi-Yung CHIOU, Chung-Ming LIU, Chang-Chih CHEN a Keng-Liang OU. *JournalofAlloys and Compounds: Effectof plasma energy on enhancingbiocompatibility and hemocompatibilityofdiamond-likecarbon film withvaroustitaniumconcentrations* [online]. Taiwan: Elsevier, 2009, s. 931-935 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808019981

[29] MA, Guojia, Shuili GONG, Guoqiang LIN, Lin ZHANG a Gang SUN. *AppliedSurface Science: A study ofstructure and propertiesof Ti-doped DLC film by reactive magnetron sputteringwith ion implantation* [online]. In: . China: Elsevier, 2012, s. 3045-3050 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211017855

[30] WANGA, R, C MERCER, A.G EVANS, C.V COOPER a H.K YOON. *Diamond and RelatedMaterials: Delamination and spallingofdiamond-like-carbontribologicalsurfaces* [online]. In:. USA: Elsevier, 2002, s. 1797-1803 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963502001632

[31] GAYATHRI, S., R. KRISHNAN, T.R. RAVINDRAN, S. TRIPURA SUNDARI, S. DASH, A.K. TYAGI, Baldev RAJ a M. SRIDHARAN. *MaterialsResearch Bulletin: Spectroscopicstudies on DLC/TM (Cr, Ag, Ti, Ni) multilayers* [online]. In: . India: Elsevier, 2012, s. 843-849 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540811005745

[32] MACÁK, Jan, Martina PAZDEROVÁ, Ivo JIŘÍČEK, Pavel MALÝ, Karel OLYŠAR, Ladislav CVRČEK a Jan VOŠTA. *KOROZNÍ VLASTNOSTI FYZIKÁLNĚ NANÁ□ENÝCH TENKÝCH VRSTEV* [online]. In: . Praha, 2007, s. 713-721 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_713-721.pdf

[33] GÚNZEL, Martin. *Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu* [online]. České Budějovice, 2013 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://theses.cz/id/dywyo1/Diplomov_prce.pdf. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Vedoucí práce Doc. RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.

[34] NOVOTNÝ, Tomáš. *Studium mechanických vlastností tenkých vrstev* [online]. Brno, 2012 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/211366/prif_m/Novotny_Diplomova_prace.pdf. Diplomová práce. MASARYKOVA UNIVERZITA. Vedoucí práce RNDr. Vilma Buršíková, PhD.

[35] ANTON PAAR TRITEC SA. *Tribometer User manual: FromTribometer Software version 6.0.x Version: R0.1.5a (July 14)*. 2014.

[36] GERSTENBERGER, Jan. *Tenké povlaky pro snížení ztrát třením: Tribologie povlaků typu DLC* [online]. 2017 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22011/tenke-povlaky-pro-snizeni-ztrat-trenim-tribolo-gie-povlaku-typu-dlc.html

[37] CUI, Jinfeng, Li QIANG, Bin ZHANG, Xiao LING, Tao YANG a Junyan ZHANG. *AppliedSurface Science: Mechanical and tribologicalpropertiesof Ti-DLC filmswithdifferent Ti content by magnetron sputteringtechnique* [online]. 2012, , 5025-5030 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321200102X

[38] Tvrdost, rázová pevnost, tření a vlastnosti opotřebení. *Fbmi.cvut* [online]. [cit. 2017-0-27]. Dostupné z: https://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/105/public/3.4.tvrdost,%20r%C3%A1zov%C3%A1%20pevnost,%20t%C5%99en%C3%AD.pdf

[39] KALIN, M., J. VIŽINTIN, J. BARRIGA, K. VERCAMMEN, K. VAN. ACKER a A. ARNŠEK. *TribologyLetters: Theeffectof doping elements and oiladditives on thetribological performance ofboundary-lubricated DLC/DLC contacts* [online]. 2004, 679-688 [cit. 2017-02-27]. DOI: 10.1007/s11249-004-8073-1. Dostupné z: https://link.springer.com/article/10.1007/s11249-004-8073-1

[40] ČIHÁK, Radomír. *Anatomie 1*. Třetí, upravené a doplněné vydání. Praha: Grada, 2011. ISBN 978-80-247-3817-8.

[41] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, c2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-3.

[42] FENG, Xin a Yanqiu XIA. *AppliedSurface Science: Tribologicalpropertiesof Ti-doped DLC coatingsunderionicliquidslubricatedconditions* [online]. 2012, , 2433-2438 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211016357

[43] Stylus profilometr. In: *Enpedie* [online]. 2013 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://enpedie.cz/wiki/Stylus_profilometr

[44] KELER, Lukáš. *Příprava ochranných vrstev na polymerní materiály metodou plazmochemické depozice*. Brno, 2007. Bakalářská práce.

[45] *Aplikace tenkých vrstev ve strojírenství* [přednáška]. [online]. Plzeň, ZČU, 17. března 2017. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/tz_prednaska.pdf

[46] *ASTM, Standard Test MethodforWear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus1* [online]. UnatedStates 2000, 1-6 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: https://lopezva.files.wordpress.com/2011/09/g99.pdf

[47] *Tribometr Nanovea* [online]. In:. Anamet, 2011 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: http://www.anamet.cz/technika/tribometr_nanovea

[48] BALOUNOVÁ, Hana. *Studium tření náhrad kyčelního kloubu* [online]. Brno, 2013 [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/20137/Balounova_DP.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[49] ŘEHÁK, Kamil. *Vývoj endoprotéz* [online]. Brno, 2008 [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=5856

[50] DEVARAYA REVANKAR, Goutam, Riviraj SHETTY, Shrikantha SRNIVAS RAO a Vinayak NEELAKANTH GAITONDE. *JournalofMaterialsResearch and Technology: Wearresistanceenhancementoftitaniumalloy (Ti–6Al–4V) by ballburnishingprocess* [online]. 2017, 13-32 [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785416300230

[51] *Tenké vrstvy pro lékařství* [online]. Kladno, FBMI [cit. 2017-03-28]. Dostupné z: https://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/30/public/BFT12ANVrstvy,%20lek.%20aplikace.pdf

[52] JELÍNEK, Miroslav. Tecnicall: Antibakteriální nanokompozity pomáhají v lékařství. *Tecnicall* [online]. Praha, 2008, 2008(IV), 11 [cit. 2017-03-28]. Dostupné z: http://www.tecnicall.cz/res/pdf/tecnicall/tecnicall_2008_4.pdf

[53] JELÍNEK, Miroslav, Josef ZEMEK, Tomáš KOCOUREK, et al. Dual laser deposition of Ti: DLC composite for implants. Laser Physics [online]. 2016, 26(10), 105605- [cit. 2017-03-20]. DOI: 10.1088/1054-660X/26/10/105605. ISSN 1054-660x. Dostupné z: http://stacks.iop.org/1555-6611/26/i=10/a=105605?key=crossref.f12329e391b541ed90aff4d18fd92e48

[54] JELINEK, Miroslav, Lucie BACAKOVA, Jan REMSA, et al. Hybrid Laser Technology for Creation of Doped Biomedical Layers. Journal of Materials Science and Chemical Engineering [online]. 2016, 04(01), 98-104 [cit. 2017-03-20]. DOI: 10.4236/msce.2016.41014. ISSN 2327-6045. Dostupné z: http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/msce.2016.41014

Příloha A:

A.1 Parametry podmínek při duální laserové depozici(PLD/PLD)

Podložka	Před depozicí			Při depozici				LASER 1 - COMPEX - nový				LASER 2 - LUMONICS - starý				Předpokl. Koncentr. Ti (at.%)
	Tlak před depozicí ($\cdot 10^{-4}$Pa)	RF čištění 2 min Výkon (W)	Teplota (°C)	Tlak při depozici (Pa)	Plyn	Průtok (sccm)	Teplota (°C)	Hustota energie laseru ($J \cdot cm^{-2}$)	Počet pulsů	Velikost stopy (mm)	Frekv. (Hz)	Hustota energie laseru ($J \cdot cm^{-2}$)	Počet pulsů	Velikost stopa (mm)	Frekv. (Hz)	
TiC–7 (Ti6Al4V)	1	100	< 100	0,25	Ar	10	20	8	20 000	2 x 1	26	-	-	-	-	-
TiC –8 (Ti6Al4V)	5	100	< 100	0,25	Ar	10	20	8	19 734	2 x 1	26	5	759	2 x 1	1	1
TiC –9 (Ti6Al4V)	5	100	< 100	0,25	Ar	10	20	8	18 432	2 x 1	25	5	2212	2 x 1	3	3
TiC –10 (Ti6Al4V)	1	100	< 100	0,25	Ar	10	20	8	17 471	2 x 1	25	5	3494	2 x 1	5	5
TiC –11 (Ti6Al4V)	5	100	< 100	0,25	Ar	10	20	8	15 319	2 x 1	26	5	6481	2 x 1	11	10
TiC–12 (Ti6Al4V)	5	100	< 100	0,25	Ar	10	20	8	10 435	2 x 1	18	5	13333	2 x 1	23	25

(RF = radiofrekvenční výboj pro čištění vzorků; sccm= standardní kubický centimetr za minutu)

A.2 Parametry podmínek při hybridní laserové depozici s magnetronem (PLD/MS)

Podložka	Před depozicí			Při depozici				LASER 1 - COMPEX - nový				Předpoklad koncentrace Ti (at.%)
	Tlak před depozicí ($\cdot 10^{-4}$ Pa)	RF čištění Terč min Výkon (W)	Teplota (°C)	Tlak při depozici (Pa)	Plyn	Průtok (sccm)	Teplota (°C)	Hustota energie laseru ($J \cdot cm^{-2}$)	Počet pulsů	Velikost stopy (mm)	Frekvence (Hz)	
TiDLC –33 (Ti6Al4V)	4	109	RT	0,4	Ar	11	RT	8	80 000	2,65 x 1,15	14,5	10
TiDLC –34 (Ti6Al4V)	4	109	RT	0,4	Ar	11	RT	8	70 000	2,65 x 1,15	13,45	25
TiDLC –35 (Ti6Al4V)	4	112	RT	0,4	Ar	11	RT	8	80 000	2,65 x 1,15	40,1	1
TiDLC –36 (Ti6Al4V)	4	112	RT	0,4	Ar	11	RT	8	75 000	2,65 x 1,15	15,85	3
TiDLC –37 (Ti6Al4V)	4	109	RT	0,4	Ar	11	RT	8	75 000	2,65 x 1,15	9,5	5
TiDLC –38 (Ti6Al4V)	4	108	RT	0,4	Ar	11	RT	8	80 000	2,65 x 1,15	15,1	-

(RF = radiofrekvenční výboj pro čištění vzorků; RT = teplota okolí; sccm = standardní kubický centimetr za minutu)

Příloha B:

B.1 Naměřené a vypočtené statistické hodnoty vzorků TiC

Tabulka B.1.1: Naměřené a vypočtené statistické hodnoty koeficientů tření pro vzorky TiC při zatížení 1 N

Vzorek	Průměr μ (-)	Minimum μ (-)	Maximum μ (-)	Směrodatná odchylka μ (-)	Interval spolehlivosti μ (-)
Ti6Al4V	0,192078	0,090450	0,363990	0,054046	0,008737
TiC7	0,174662	0,132050	0,211010	0,015077	0,001205
TiC8	0,110799	0,079270	0,207350	0,020712	0,001656
TiC9	0,141058	0,095400	0,208980	0,028604	0,002287
TiC10	0,116121	0,091800	0,140970	0,010367	0,000829
TiC11	0,181978	0,149210	0,219910	0,015430	0,001234
TiC12	0,134743	0,104100	0,163380	0,013672	0,001093

Tabulka B.1.2: Naměřené a vypočtené statistické hodnoty koeficientů tření pro vzorky TiC při zatížení 2 N

Vzorek	Průměr μ (-)	Minimum μ (-)	Maximum μ (-)	Směrodatná odchylka μ (-)	Interval spolehlivosti μ (-)
Ti6Al4V	0,346709	0,314770	0,414300	0,015182	0,002488
TiC7	0,124466	0,104080	0,154560	0,010572	0,000845
TiC8	0,134790	0,117340	0,159530	0,008234	0,000658
TiC9	0,125230	0,093840	0,151050	0,012252	0,000980
TiC10	0,119396	0,098480	0,144870	0,010252	0,000820
TiC11	0,105558	0,070950	0,156520	0,017987	0,001438
TiC12	0,087382	0,048190	0,128760	0,019306	0,001543

Tabulka B.1.3: Naměřené a vypočtené statistické hodnoty koeficientů tření pro vzorky TiC při zatížení 5 N

Vzorek	Průměr μ (-)	Minimum μ (-)	Maximum μ (-)	Směrodatná odchylka μ (-)	Interval spolehlivosti μ (-)
Ti6Al4V	0,361691	0,028470	0,583520	0,043996	0,003753
TiC7	0,085462	0,068880	0,101380	0,007714	0,000618
TiC8	0,092434	0,074080	0,232160	0,020008	0,001600
TiC9	0,101762	0,084730	0,132440	0,009342	0,000747
TiC10	0,184827	0,155560	0,205230	0,006928	0,000554
TiC11	0,140263	0,099060	0,172650	0,016480	0,001318
TiC12	0,072514	0,045590	0,155950	0,023669	0,001892

B.2 Naměřené a vypočtené statistické hodnoty vzorků TiDLC

Tabulka B.2.1: Naměřené a vypočtené statistické hodnoty koeficientů tření pro vzorky TiDLC při zatížení 1 N

Vzorek	Průměr μ (-)	Minimum μ (-)	Maximum μ (-)	Směrodatná odchylka μ (-)	Interval spolehlivosti μ (-)
Ti6Al4V	0,192078	0,090450	0,363990	0,054046	0,008737
TiDLC38	0,154253	0,111080	0,222860	0,024574	0,001965
TiDLC35	0,200727	0,169340	0,250020	0,017640	0,001410
TiDLC36	0,207751	0,179120	0,246140	0,014997	0,001199
TiDLC37	0,138871	0,114040	0,244270	0,019054	0,001523
TiDLC33	0,214272	0,162050	0,259000	0,020850	0,001667
TiDLC34	0,142484	0,099600	0,250510	0,024682	0,001973

Tabulka B.2.2: Naměřené a vypočtené statistické hodnoty koeficientů tření pro vzorky TiDLC při zatížení 2 N

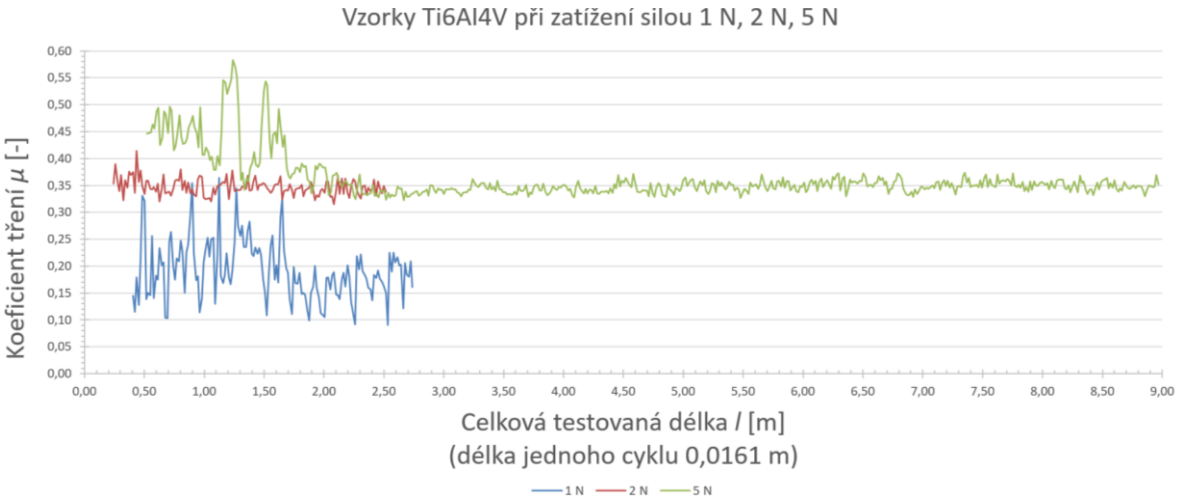
Vzorek	Průměr μ (-)	Minimum μ (-)	Maximum μ (-)	Směrodatná odchylka μ (-)	Interval spolehlivosti μ (-)
Ti6Al4V	0,346709	0,314770	0,414300	0,015182	0,002488
TiDLC38	0,133309	0,110650	0,150800	0,009077	0,000726
TiDLC35	0,149405	0,120850	0,224220	0,019770	0,001581
TiDLC36	0,135248	0,104290	0,196510	0,019743	0,001578
TiDLC37	0,174098	0,148370	0,239290	0,017981	0,001438
TiDLC33	0,151294	0,105890	0,196820	0,021830	0,001745
TiDLC34	0,154636	0,089600	0,287380	0,056741	0,004536

Tabulka B.2.3: Naměřené a vypočtené statistické hodnoty koeficientů tření pro vzorky TiDLC při zatížení 5 N

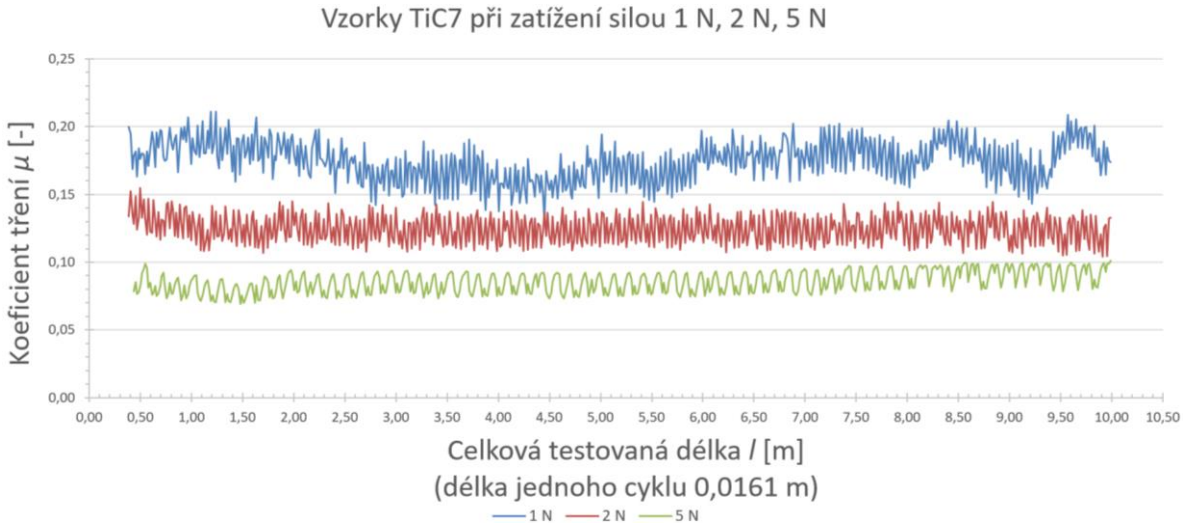
Vzorek	Průměr μ (-)	Minimum μ (-)	Maximum μ (-)	Směrodatná odchylka μ (-)	Interval spolehlivosti μ (-)
Ti6Al4V	0,361691	0,028470	0,583520	0,043996	0,003753
TiDLC38	0,111258	0,087115	0,145730	0,012830	0,001026
TiDLC35	0,129647	0,076520	0,203950	0,025089	0,002006
TiDLC36	0,176445	0,140940	0,209100	0,015488	0,001239
TiDLC37	0,200768	0,168150	0,235390	0,009945	0,000795
TiDLC33	0,200508	0,133580	0,390910	0,032446	0,002594
TiDLC34	0,099800	0,059440	0,193820	0,029240	0,002338

Příloha C:

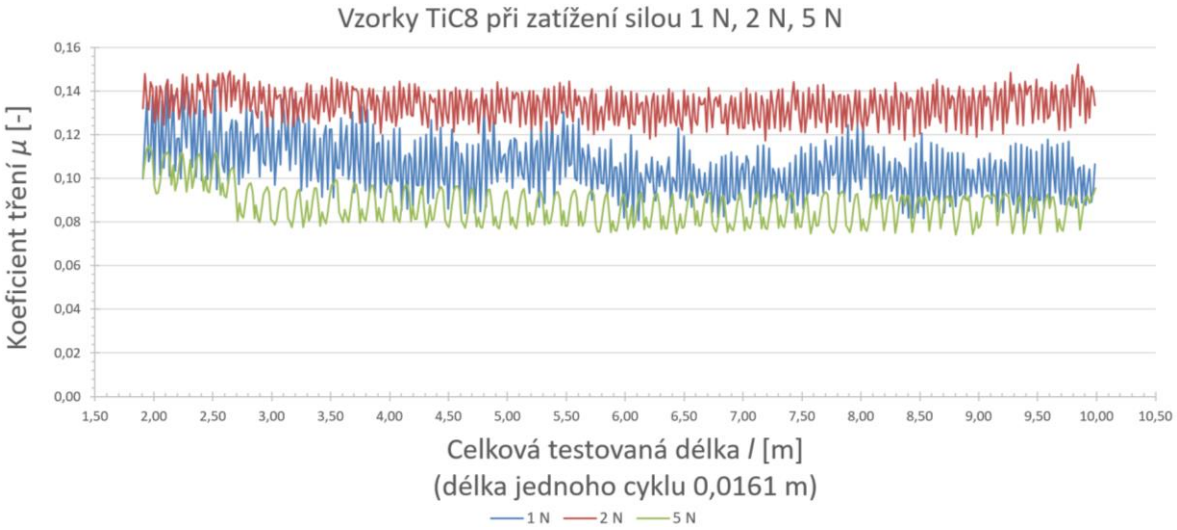
C.1 Koeficienty tření jednotlivých vzorků



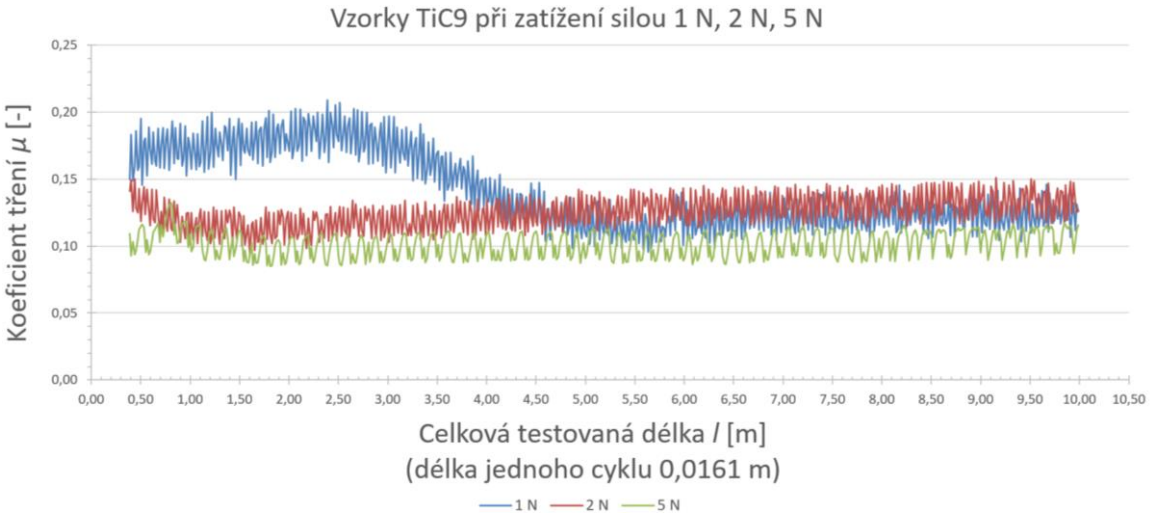
Graf C.1.1: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro nepotahovaný vzorek Ti6Al4V



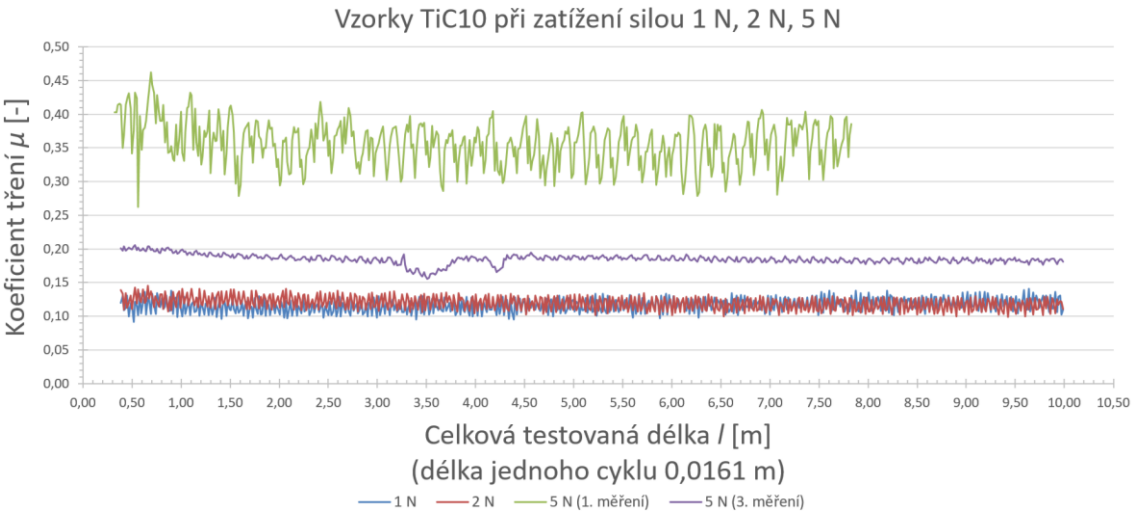
Graf C.1.2: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiC7



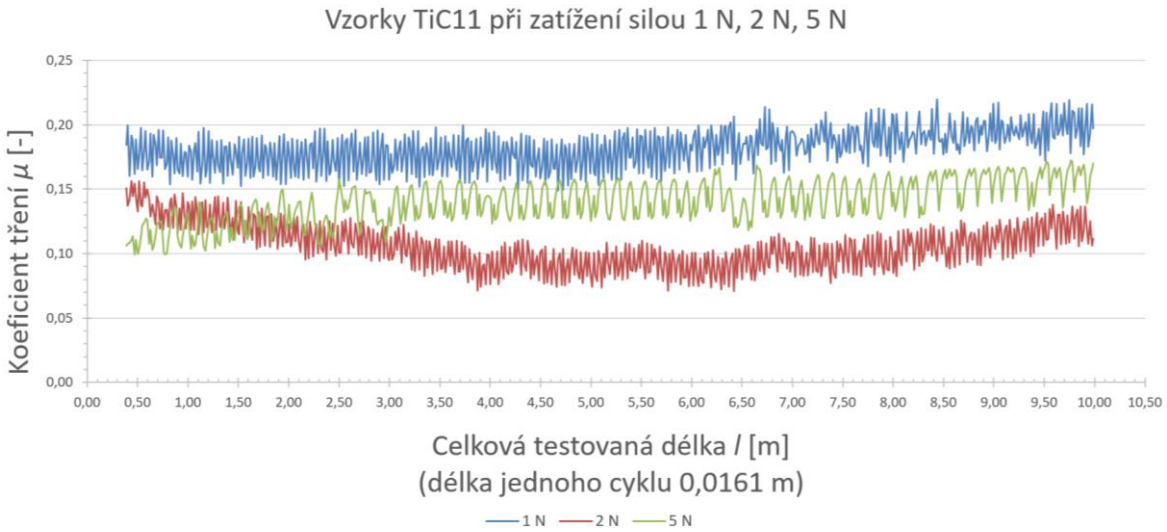
Graf C.1.3: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiC8



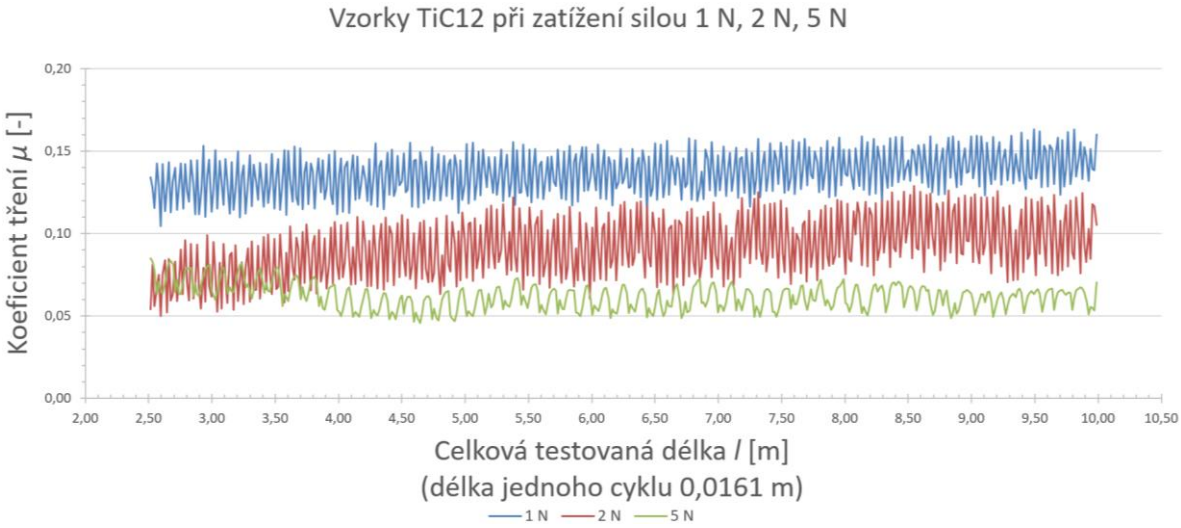
Graf C.1.4: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiC9



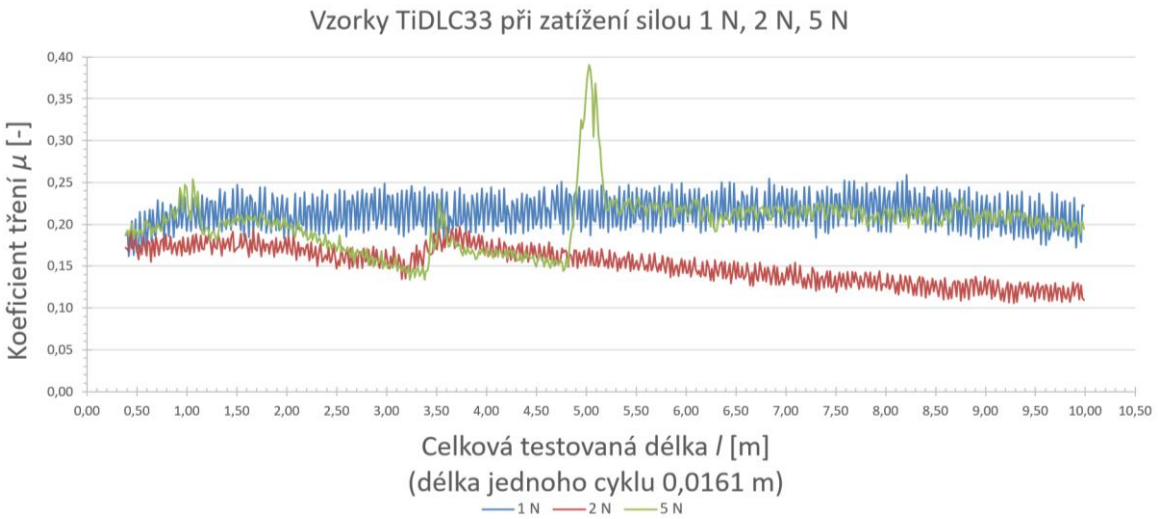
Graf C.1.5: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiC10



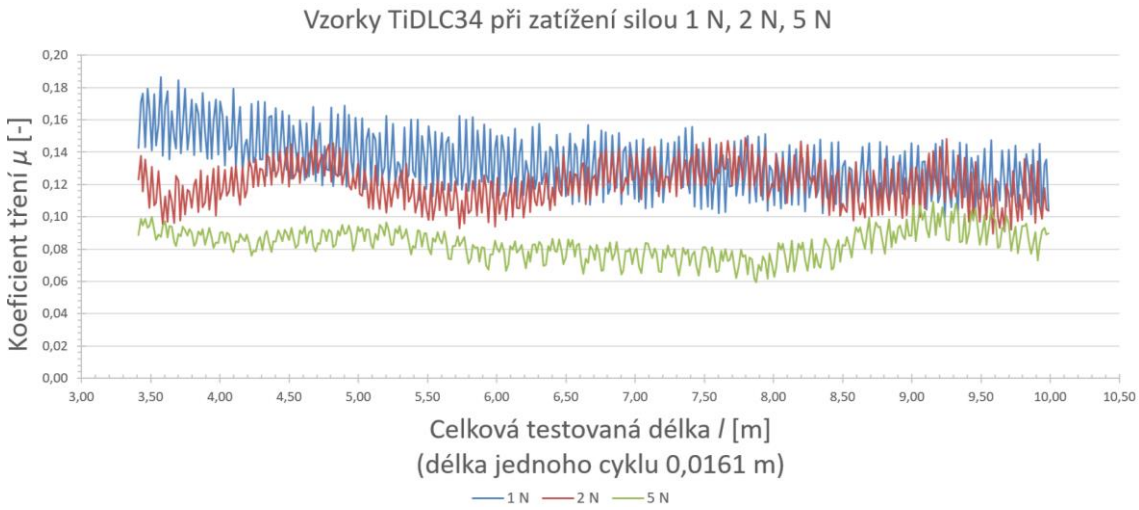
Graf C.1.6: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiC11



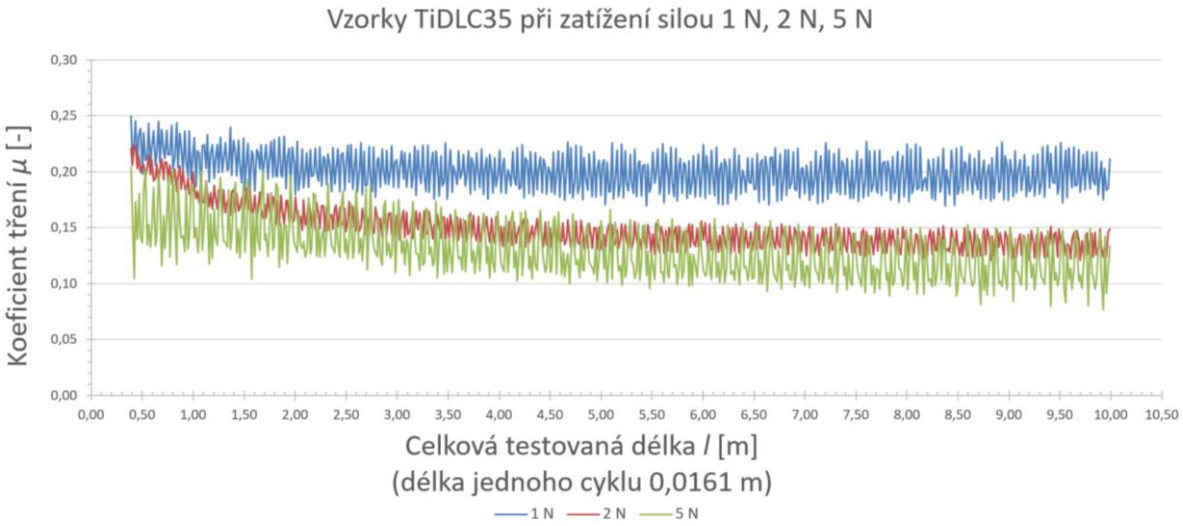
Graf C.1.7: Závislost koeficientů tření n celkové testované délce pro vzorek TiC12



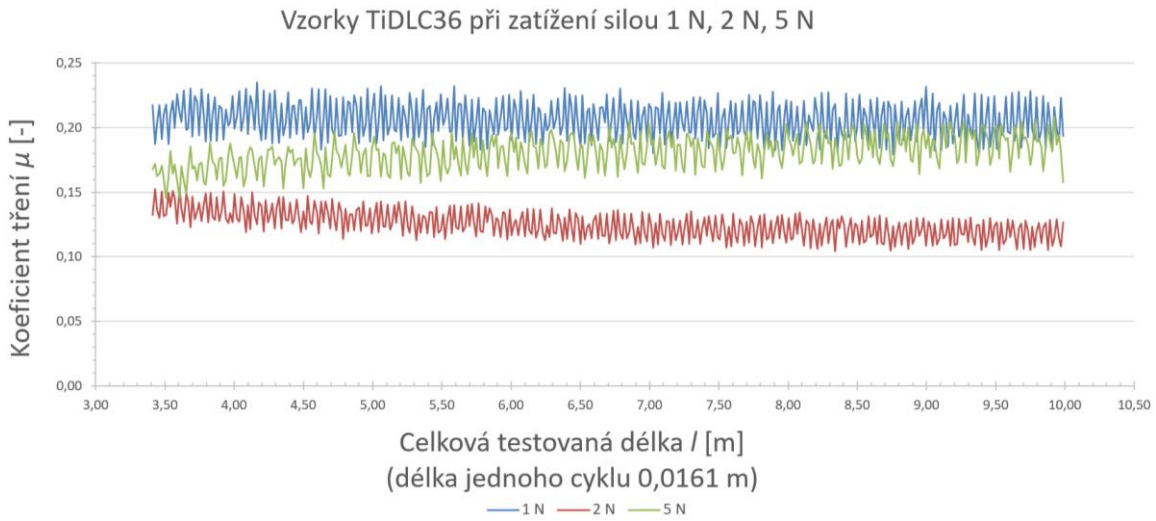
Graf C.1.8: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiDLC33



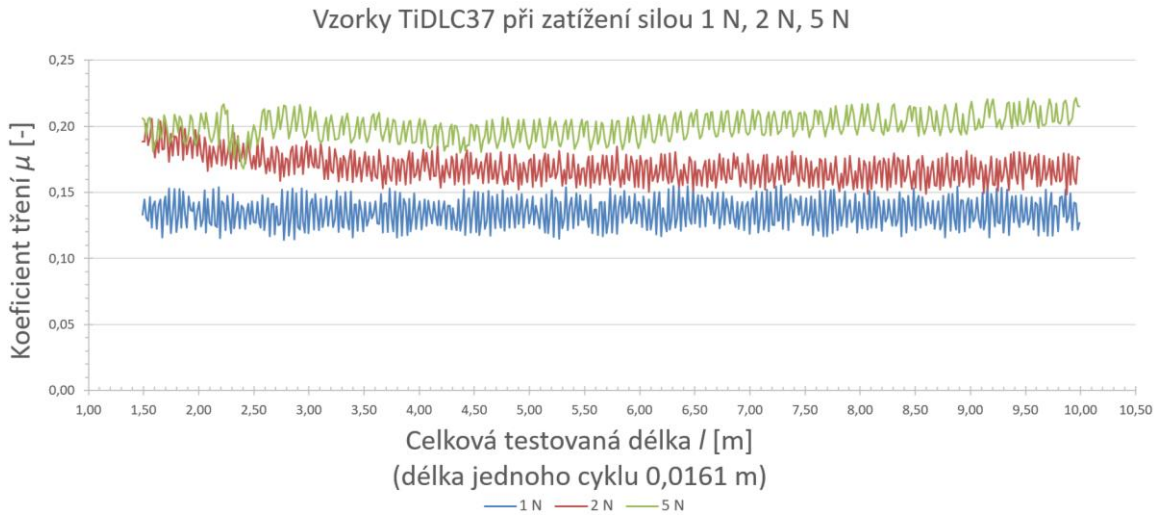
Graf C.1.9: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiDLC34



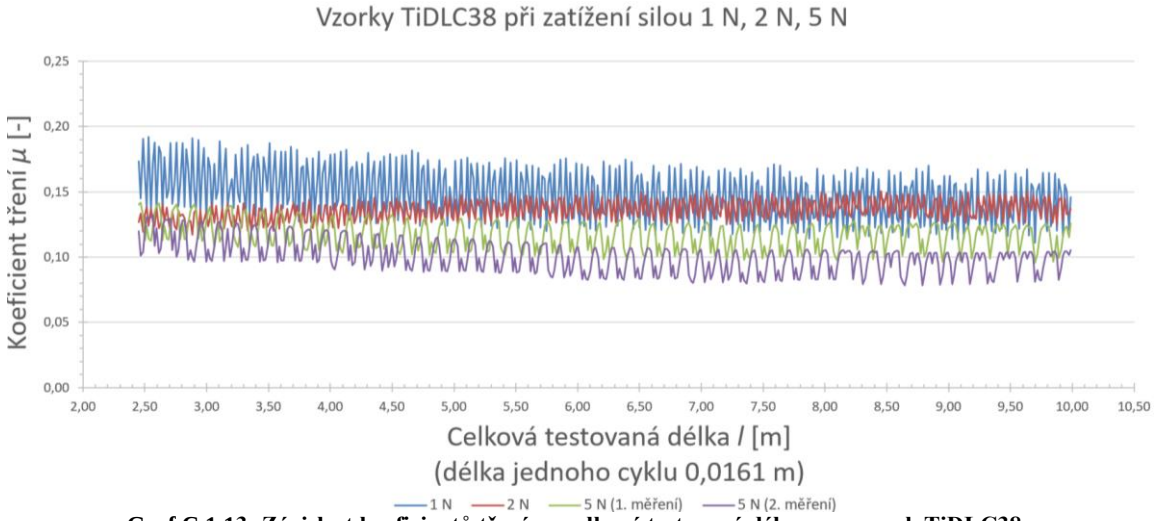
Graf C.1.10: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiDLC35



Graf C.1.11: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiDLC36



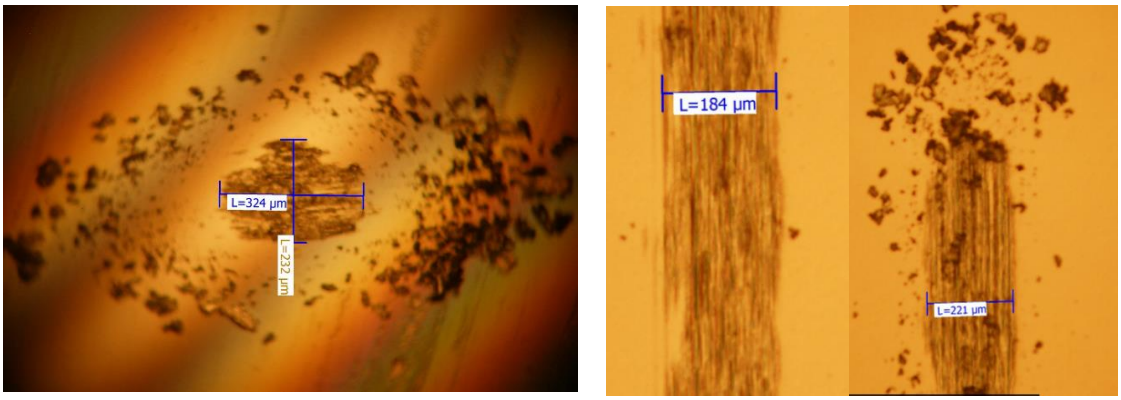
Graf C.1.12: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiDLC37



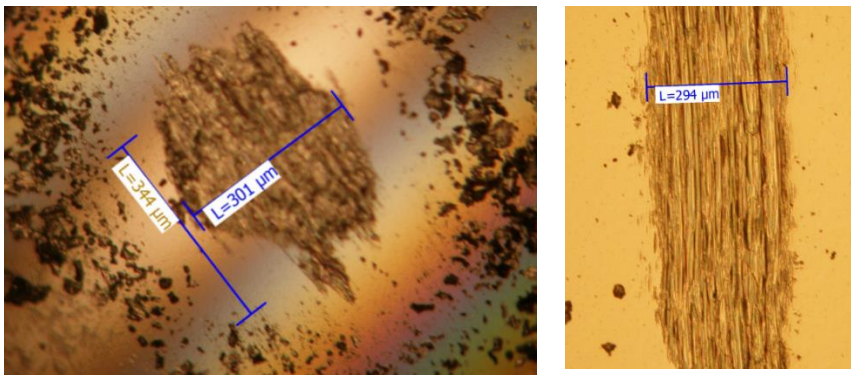
Graf C.1.13: Závislost koeficientů tření na celkové testované délce pro vzorek TiDLC38

Příloha D:

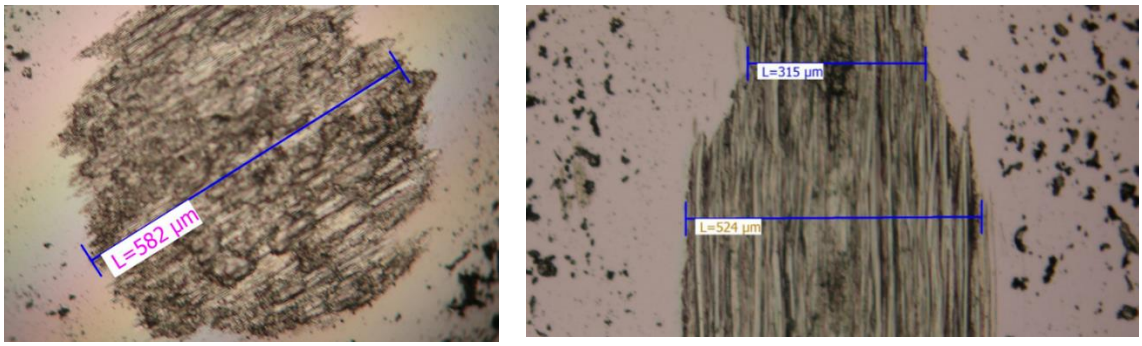
D.1 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku Ti6Al4V



Obr. D.1.1: Ti6Al4V při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

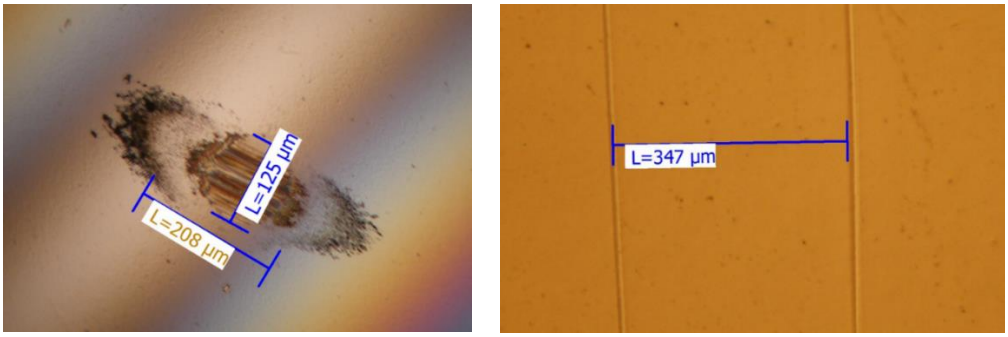


Obr. D.1.2: Ti6Al4V při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

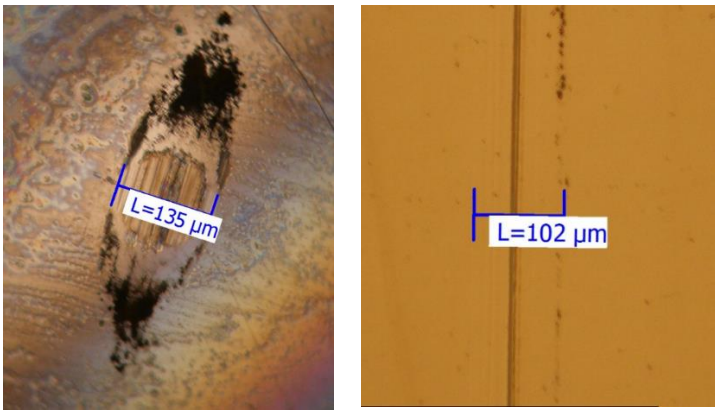


Obr. D.1.3: Ti6Al4V při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

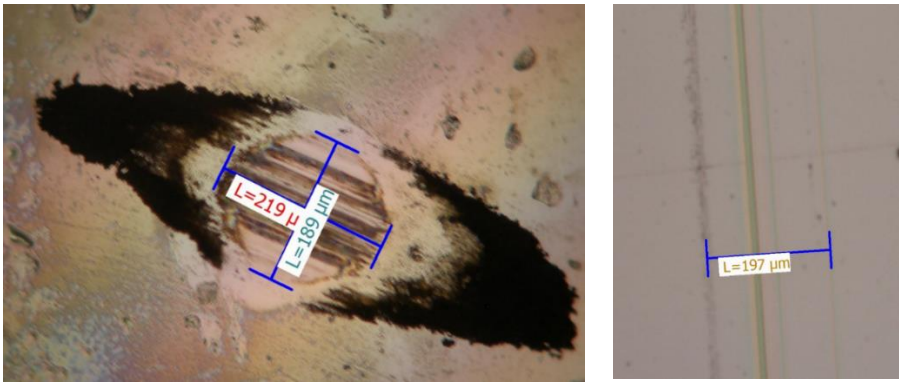
D.2 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiDLC33



Obr. D.2.1: TiDLC33 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

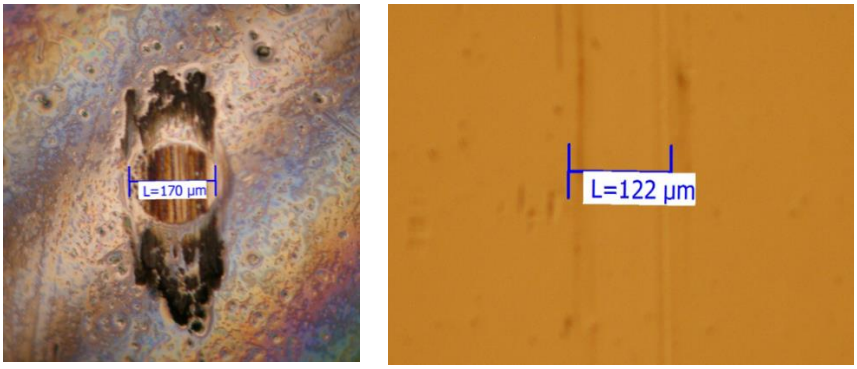


Obr. D.2.2: TiDLC33 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

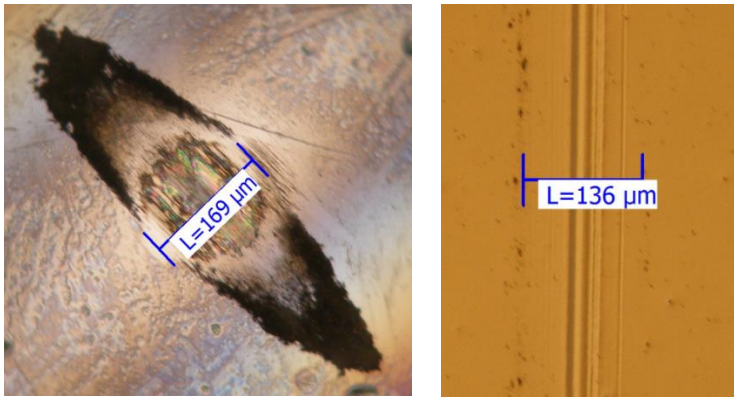


Obr. D.2.3: TiDLC33 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

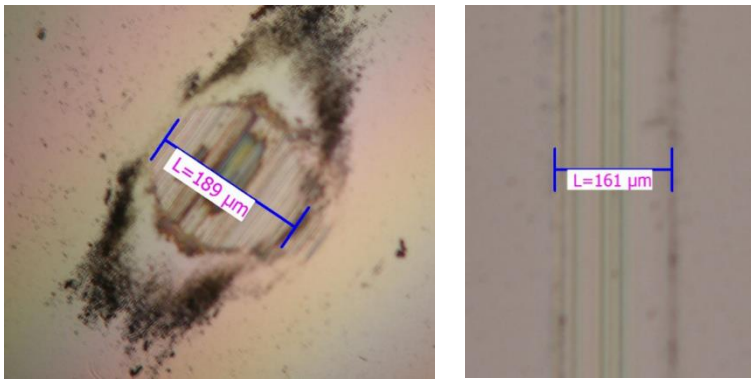
D.3 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiDLC34



Obr. D.3.1: TiDLC34 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

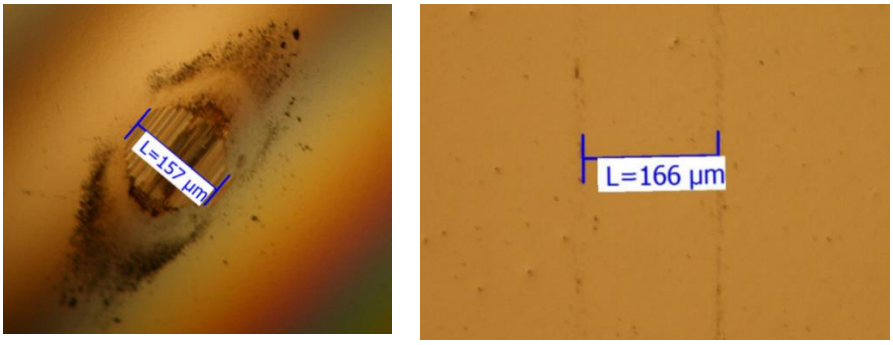


Obr. D.3.2: TiDLC34 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

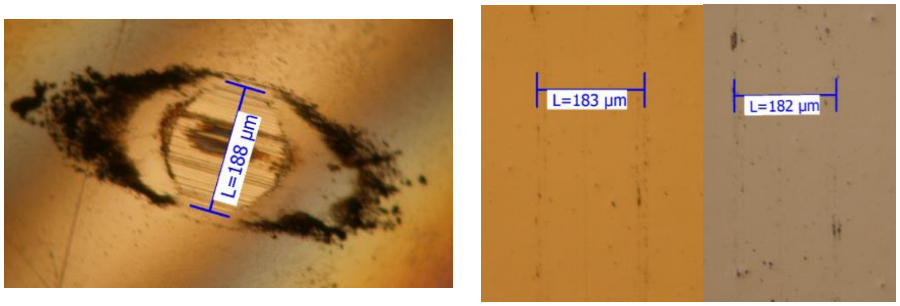


Obr. D.3.3: TiDLC34 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

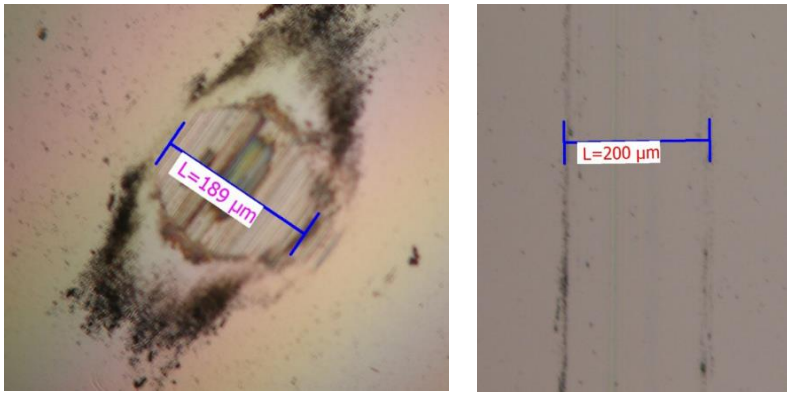
D.4 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiDLC35



Obr. D.4.1: TiDLC35 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

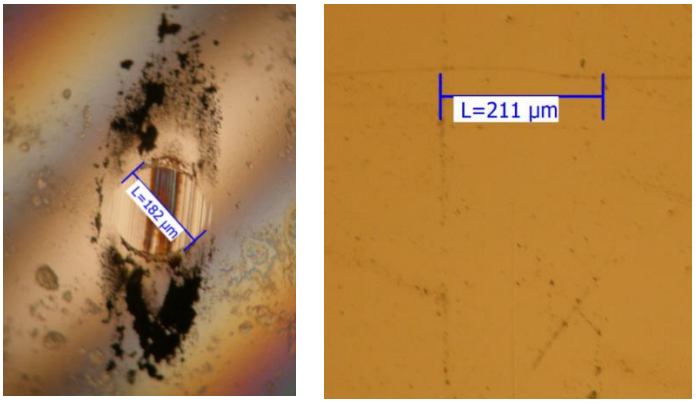


Obr. D.4.2: TiDLC35 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

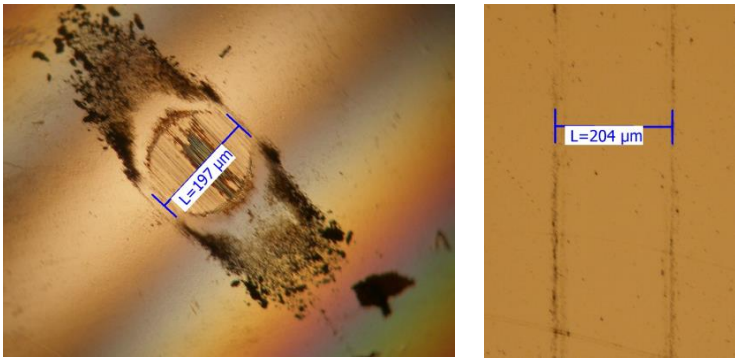


Obr. D.4.3: TiDLC35 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

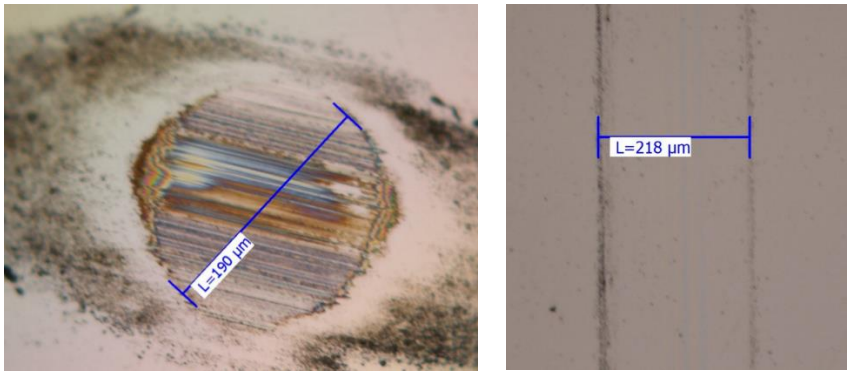
D.5 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiDLC36



Obr. D.5.1: TiDLC36 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

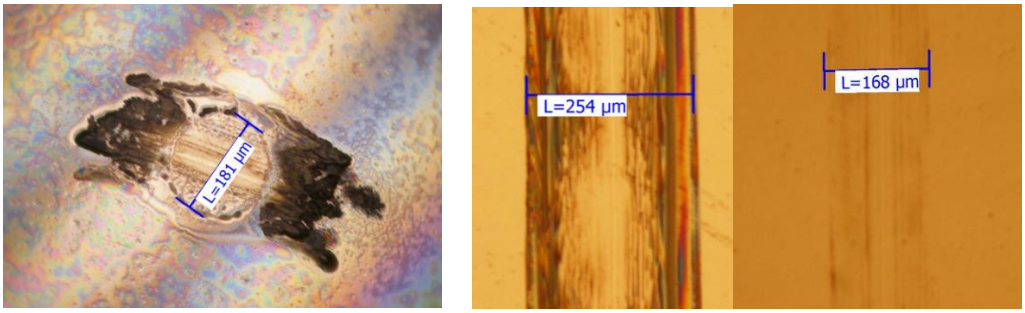


Obr. D.5.2: TiDLC36 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

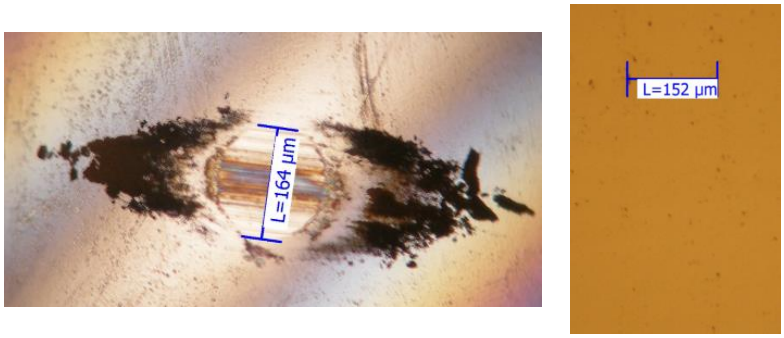


Obr. D.5.3: TiDLC36 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

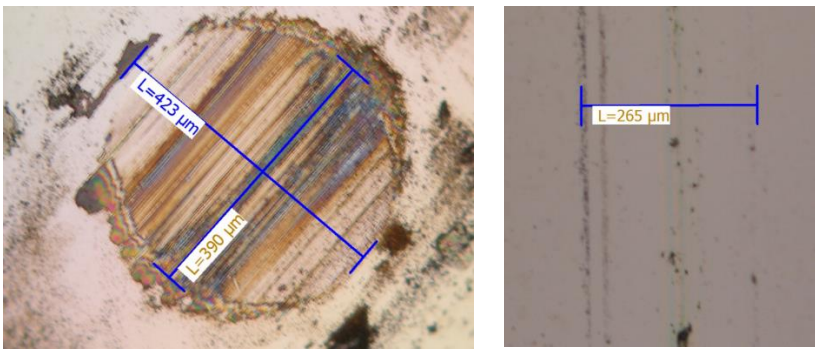
D.6 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiDLC37



Obr. D.6.1: TiDLC37 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

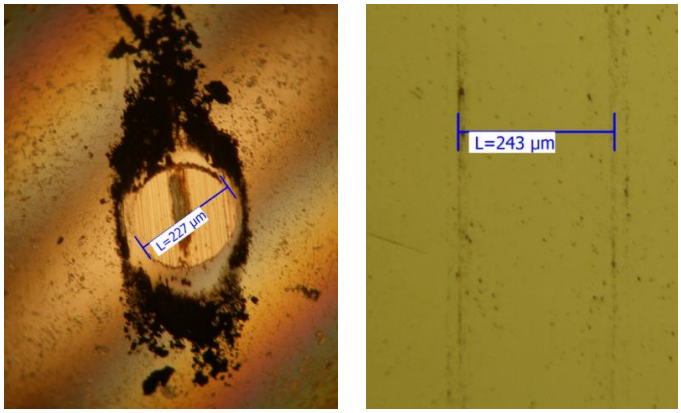


Obr. D.6.2: TiDLC37 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

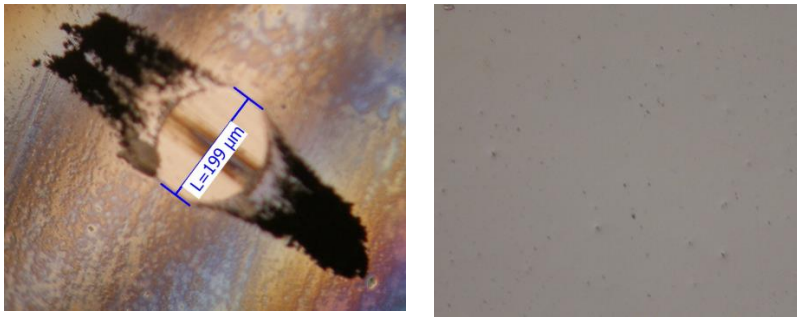


Obr. D.6.3: TiDLC37 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

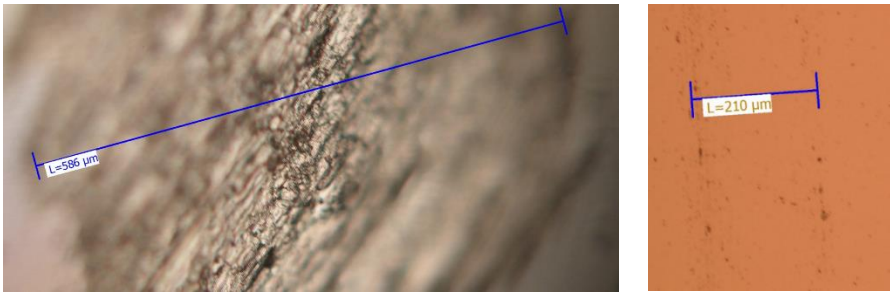
D.7 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiDLC38



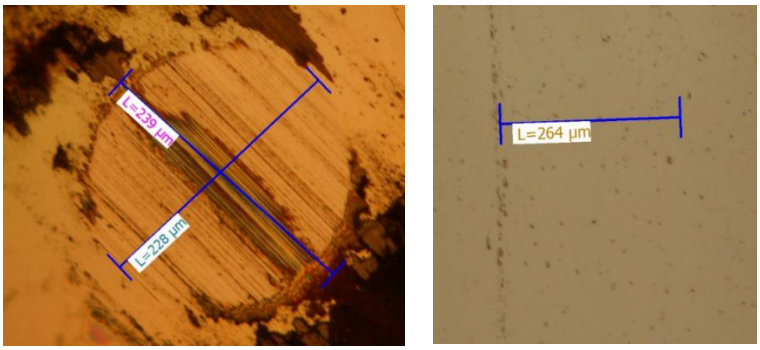
Obr. D.7.1: TiDLC38 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku



Obr. D.7.2: TiDLC38 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

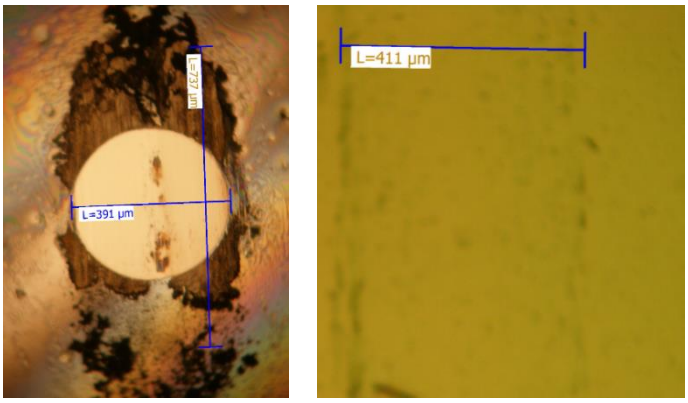


Obr. D.7.3: TiDLC38 při zatížení 5 N (1. měření); vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

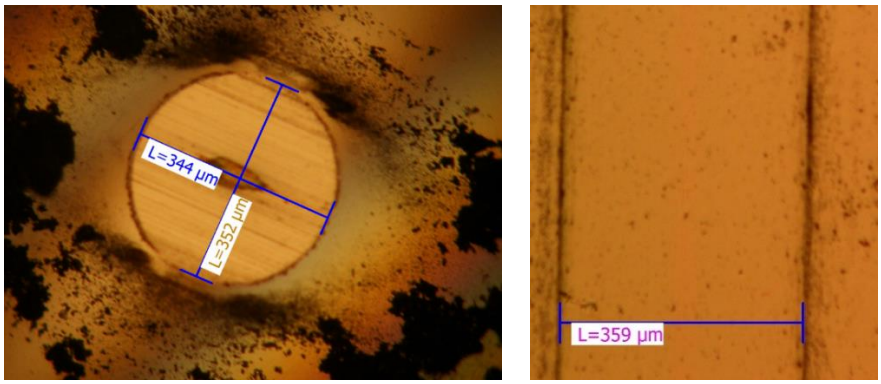


Obr. D.7.4: TiDLC38 při zatížení 5 N (2. měření); vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

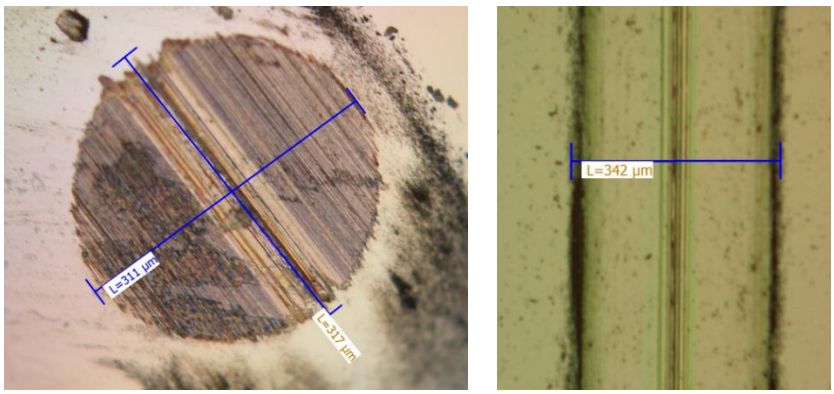
D.8 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiC7



Obr. D.8.1: TiC7 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

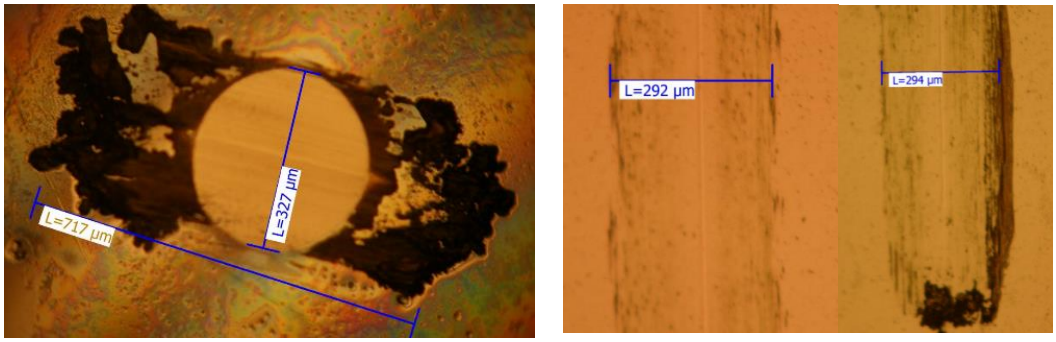


Obr. D.8.2: TiC7 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

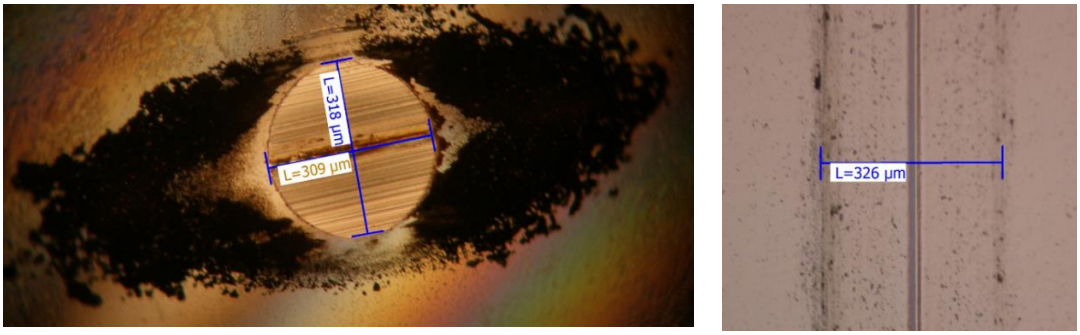


Obr. D.8.3: TiC7 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

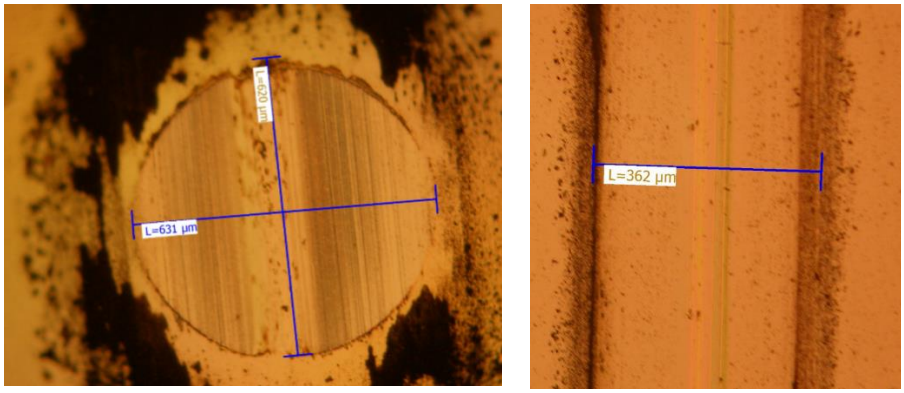
D.9 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiC8



Obr. D.9.1: TiC8 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

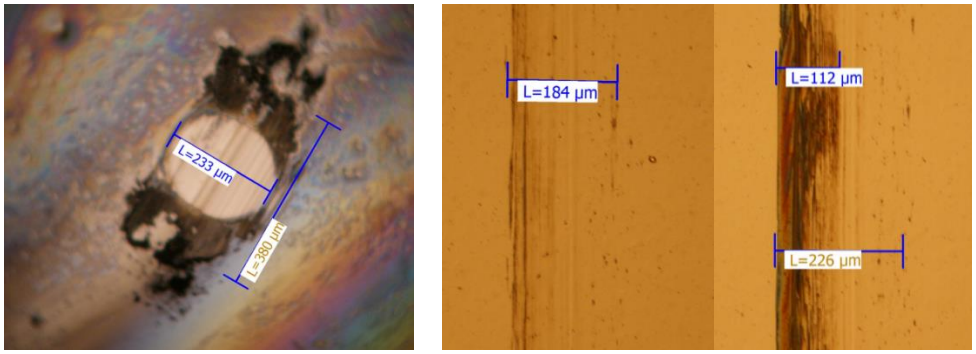


Obr. D.9.2: TiC8 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

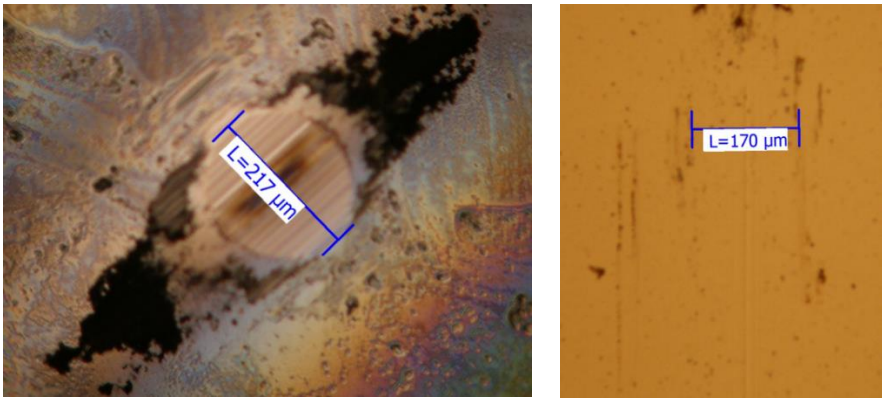


Obr. D.9.3: TiC8 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

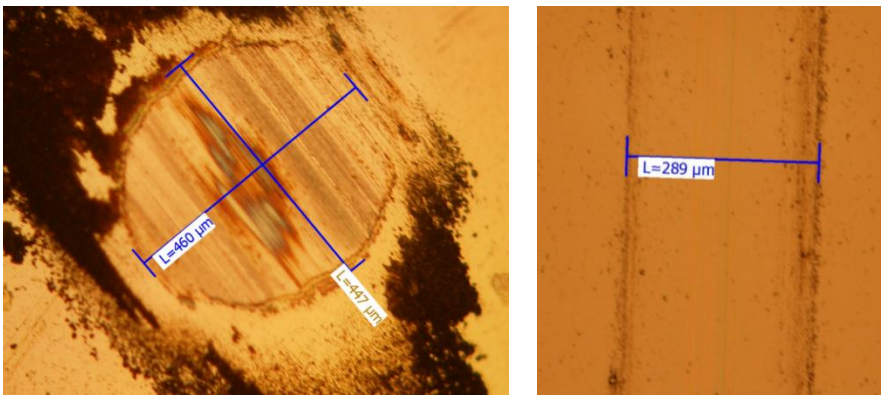
D.10 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiC9



Obr. D.10.1: TiC9 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

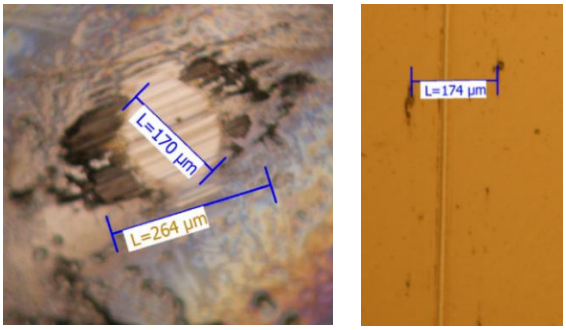


Obr. D.10.2: TiC9 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

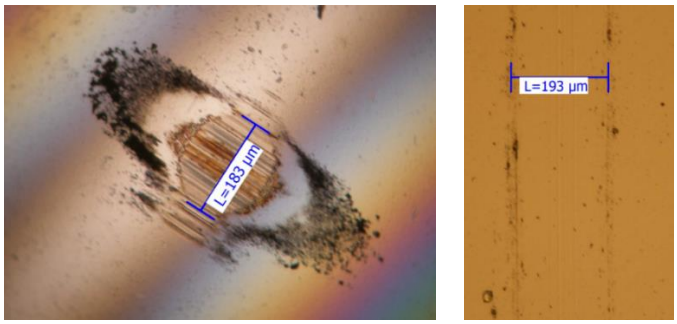


Obr. D.10.3: TiC9 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

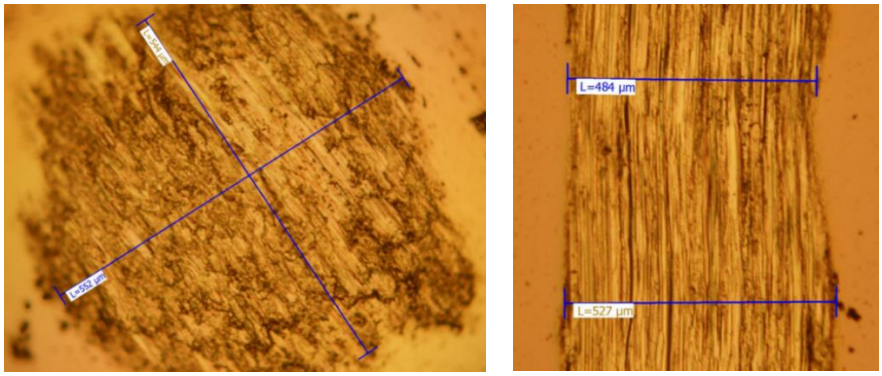
D.11 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiC10



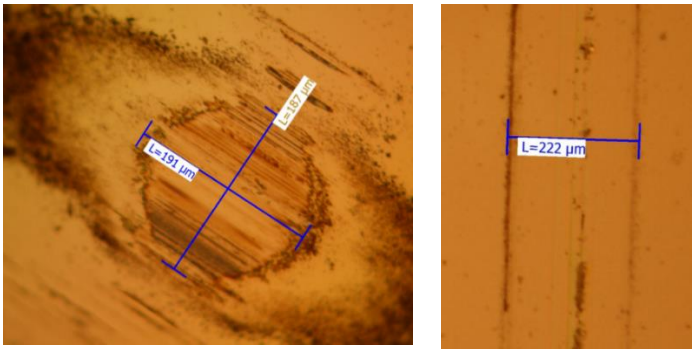
Obr. D.11.1: TiC10 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku



Obr. D.11.2: TiC10 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

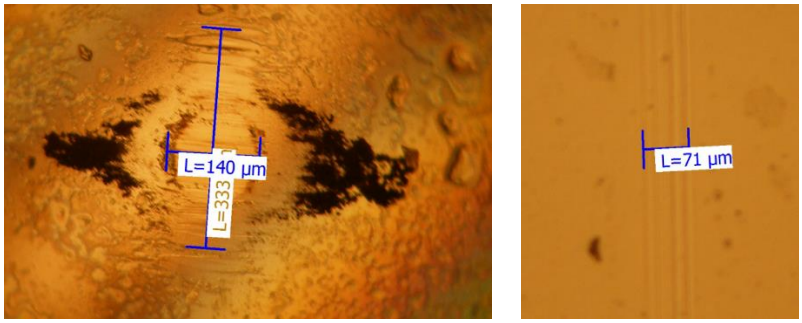


Obr. D.11.3: TiC10 při zatížení 5 N (1. měření); vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

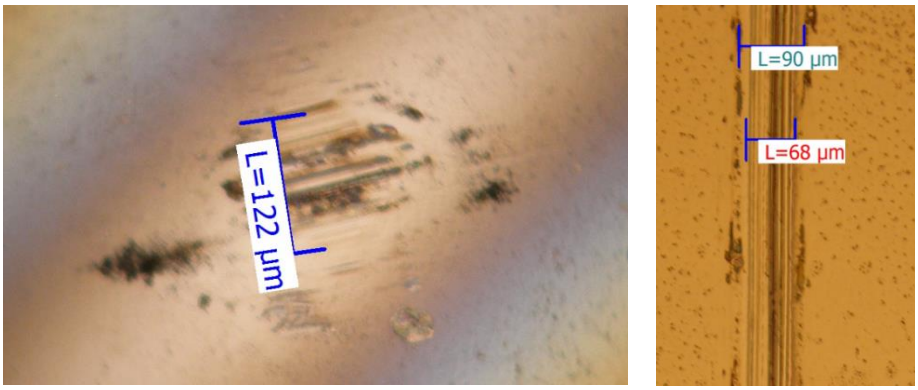


Obr. D.11.4: TiC10 při zatížení 5 N (3. měření); vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

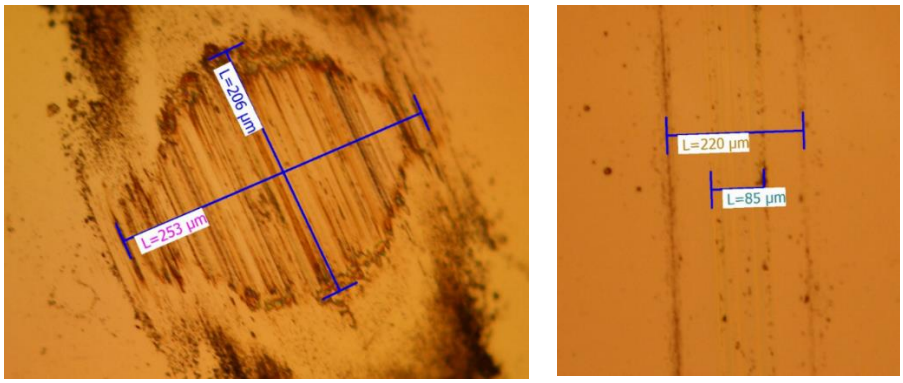
D.12 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiC11



Obr. D.12.1: TiC11 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

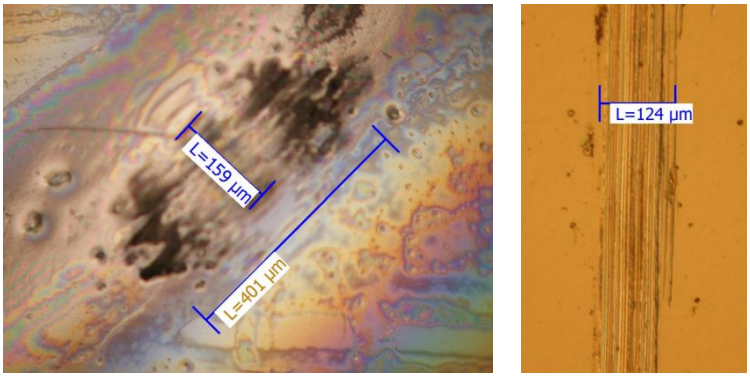


Obr. D.12.2: TiC11 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

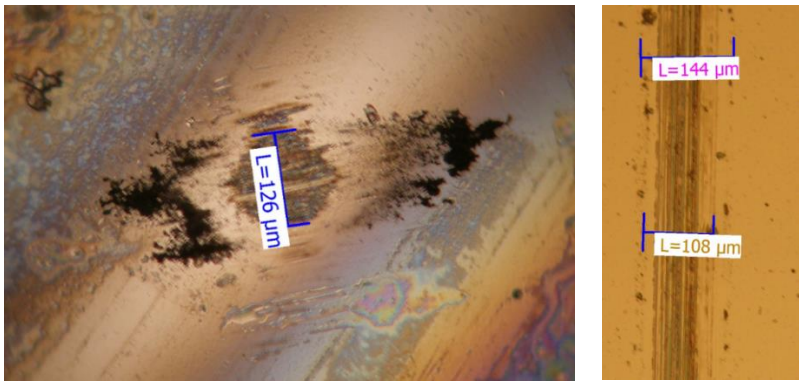


Obr. D.12.3: TiC11 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku

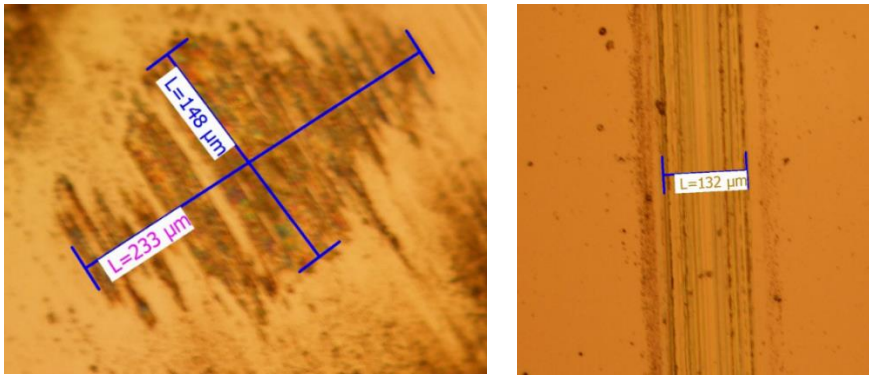
D.13 Opotřebení (fotografie z mikroskopu) vzorku TiC12



Obr. D.13.1: TiC12 při zatížení 1 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku



Obr. D.13.2: TiC12 při zatížení 2 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku



Obr. D.13.3: TiC12 při zatížení 5 N; vlevo opotřebení kuličky; vpravo opotřebení vzorku