

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta strojní

Ústav materiálového inženýrství



Oxidické vrstvy v biomedicínských aplikacích

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí: doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D.

Vypracoval: Zástava Vojtěch

2018



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Zástava** Jméno: **Vojtěch** Osobní číslo: **458454**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Oxidické vrstvy v biomedicínských aplikacích

Název bakalářské práce anglicky:

Oxide layers in biomedical applications

Pokyny pro vypracování:

1. Literární rešerše
2. Experimentální část
 - a. Příprava vzorků
 - b. Anodická oxidace vzorků
 - c. Analýza povrchu oxidovaných vzorků
 - d. Hodnocení tloušťky oxidované vrstvy
3. Vyhodnocení výsledků, závěry, sepsání BP

Seznam doporučené literatury:

- [1] MACEK, K., J. JANOVEC, P. JURČI a P. ZUNA. *Kovové materiály*. Vyd. 1. Praha: Česká technika-nakladatelství ČVUT, 2006. ISBN 80-101-3513-1.
[2] ŠIMŮNEK, A. *Dentální implantologie*. Přeprac. a dopl. vyd. Hradec králové: Nucleus HK, 2008. ISBN 978-80-87009-30-7.
[3] OSCHIDA, Y. *Bioscience and bioengineering of titanium materials*. 2nd ed. Waltham, MA: Elsevier, c2013. ISBN 04-446-2625-5.
[4] KIM, K.-H., R. NARAYANAN a T.R. RAUTRAY. *Surface modification of titanium for biomaterial applications*. New York: Nova Science Publishers, c2010. ISBN 1608765393.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS

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

Datum zadání bakalářské práce: **03.04.2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30.07.2018**

Platnost zadání bakalářské práce: _____

doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

30.4.2018
Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci vypracoval samostatně. Veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal informace, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a citovány v textu podle normy ČSN ISO 690.

V Praze dne 19. 7. 2018

.....
Jméno a příjmení studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval především vedoucí mé bakalářské práce doc. Ing. Janě Sobotové, Ph.D., za cenné rady, připomínky, trpělivost a čas věnovaný konzultacím. Také bych rád poděkoval Ing. Janu Krčilovi za vstřícnost a informace poskytnuté při experimentální části předložené bakalářské práce.

Abstrakt

Předložená bakalářská práce se zabývá vlivem chemického složení slitin na bázi Ti – Nb na oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací. K experimentu byly použity dvě experimentální β – titanové slitiny, Ti₂₅Nb₄Ta₈Sn a Ti₃₅Nb₂Zr.

Tyto slitiny byly podrobeny anodické oxidaci v 1M elektrolytu H₂SO₄ při stejnosměrném napětí 100 V a proudu 400 mA po dobu jedné hodiny. U vzniklé oxidické vrstvy byla vyhodnocena drsnost a zbarvení povrchu. Pomocí světelné mikroskopie byla na metalografickém výbrusu měřena tloušťka oxidické vrstvy. Zjištěné výsledky byly porovnány vzhledem k odlišnostem chemického složení jednotlivých slitin.

Klíčová slova

Biomateriál, titan, slitiny titanu a niobu, biokompatibilita, anodická oxidace, oxidická vrstva, drsnost povrchu

Abstract

Submitted bachelor thesis deals with an influence of chemical composition of Ti – Nb based alloys on oxidic layers prepared by anodic oxidation. Two experimental β – titanium alloys were used for the experiment, Ti₂₅Nb₄Ta₈Sn and Ti₃₅Nb₂Zr.

These alloys were subjected to anodic oxidation in a 1M H₂SO₄ electrolyte at a DC voltage of 100 V and a 400 mA current for one hour. The roughness and coloring of the surface were evaluated for the resulting oxidic layer. Using light microscopy, the thickness of the oxide layer was measured on the metallographic cut. Results of the thesis were evaluated with respect to differences in the chemical composition of the alloys.

Key words

Biomaterial, titanium, titanium and niobium alloy, biocompatibility, anodic oxidation, oxidic layer, surface roughness

Obsah

Úvod	8
Teoretická část	9
1. Biomateriály	9
1.1. Historie implantologie	9
1.2. Současnost	11
1.3. Definice biomateriálu	13
1.4. Vlastnosti biomateriálů	14
1.5. Biologické charakteristiky materiálů pro medicínské aplikace	15
2. Rozdělení biomateriálů	16
2.1. Kovové biomateriály	16
2.1.1. Korozivzdorné oceli	16
2.1.2. Implantáty na bázi kobaltu	18
2.2. Titan a slitiny titanu	18
2.2.1. Přeměny mřížky v titanu a jeho slitinách	19
2.2.2. Vlastnosti titanu a jeho slitin	20
2.2.3. Oxidické vrstvy na titanu a jeho slitinách	23
2.2.4. Anodická oxidace	24
2.2.5. Titan-niobové slitiny	25
Experimentální část	26
3. Průběh experimentu	26
3.1. Příprava vzorků pro anodickou oxidaci	26
3.2. Popis experimentu	29
Výsledky a diskuze	32
4. Analýza oxidických vrstev	32
4.1. Zabarvení oxidické vrstvy	32
4.2. Hodnocení drsnosti oxidické vrstvy	33
4.3. Hodnocení tloušťky vrstvy	34
4.4. Vliv chemického složení slitin na bázi Ti – Nb na oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací	37
Závěry	40
Seznam použité literatury	41
Seznam použitých obrázků	44
Seznam použitých tabulek	45

Seznam symbolů, zkratek a veličin

μm – mikrometr

mm – milimetr

ml – mililitr; l – litr

Pa – pascal; MPa – megapascal; GPa – gigapascal

I [A] – elektrický proud [ampér]; U [V] – elektrické napětí [volt]

J [mA/cm^2] – hustota elektrického proudu [miliampér na centimetr čtverečný]

ρ [kg/m^3] – hustota [kilogram na metr krychlový]

ot/min – otáčky za minutu

R_m – mez pevnosti v tahu

R_e – mez kluzu v tahu

R_a – drsnost povrchu

E – modul pružnosti v tahu

A – tažnost

HV – tvrdost dle Vickerse; $HV_{0,2}$ – tvrdost dle Vickerse měřená při zatížení 0,2 kilpondu

$H12$ – hexagonální mřížka; $K8$ – kubická plošně středěná mřížka

Ti – titan; C – uhlík; Co – kobalt; Cr – chrom; Sn – cín; Si – křemík;

Nb – niob; N – dusík; Ta – tantal; Cu – měď; Mn – mangan; Fe – železo;

Ni – nikl; V – vanad; Zr – zirkonium; W – wolfram; Mo – molybden; O_2 – kyslík;

H – vodík; Al – hliník

HF – fluorovodík; HNO_3 – kyselina dusičná; H_2O – voda

RTG – rentgen

ADA – American Dental Association

SM – světelná mikroskopie

USA – United States of America (Spojené státy Americké)

$SSSR$ – Svaz Sovětských socialistických republik

př.n.l. – před naším letopočtem

CP titan – Commercially pure titanium – komerčně čistý titan

$1M$ – jedno molární

Úvod

Biomateriálem rozumíme takový materiál, který je určen pro použití v lidském těle, ať už jako plnohodnotná náhrada nebo jen jako podpora živé tkáně. Pro výběr biomateriálu existují přísné požadavky, používá se však celá řada materiálů. [1]

Bakalářská práce se věnuje titanu a jeho slitinám. Je známo, že na titanu a jeho slitinách se při kontaktu se vzduchem vytváří tenká vrstva oxidů, která výrazně ovlivňuje užité vlastnosti těchto materiálů. [2] Tato vrstva narůstá velmi pomalu, proto se pro biomedicínské aplikace používají metody, které umožňují rychlejší růst oxidické vrstvy na titanu a jeho slitinách.

V práci jsou hodnoceny oxidické vrstvy nanesené anodickou oxidací na vybraných β titanových slitinách. [1] Bylo použito hodnocení zabarvení vrstvy, měření drsnosti povrchu a světelná mikroskopie.

Cílem bakalářské práce je studium vlivu chemického složení slitin na bázi Ti – Nb na oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací.

Teoretická část

1. Biomateriály

1.1. Historie implantologie

První zmínky o implantaci materiálu do lidského těla lze dle ADA (American Dental Association) datovat do sumerského období - 5000 př.n.l. - už v této době byly položeny základy stomatologie, v rámci které byly v některých případech používány i implantáty. Ve starověkém Egyptě se tato věda dále rozšiřovala, prvním doloženým zubařem byl egyptský písař Hesy-Re, který zemřel roku 2600 př.n.l. [3]

Také v antickém Řecku se Hippokrates a Aristoteles ve svých textech zabývali zubním lékařstvím, ošetřováním zkažených zubů, onemocněním dásní, vytrháváním zubů pomocí kleští a použití drátů ke stabilizaci volných zubů a zlomenin čelistí. [3]

Etruskové žijící na území dnešní Itálie kolem 6. století př.n.l. používali zlaté zubní korunky a můstky, následně na ně pak navázalo mnoho římských lékařů. [3]

Ukázka starověké opravy zubů je na Obr. 1.



Obr. 1 Starověké opravy zubů [4]

V průběhu středověku byly jako zubní náhrady používány implantáty ze slonoviny, z ulit mořských živočichů, kostí a zubů. Na přelomu 16. a 17. století byla vynalezena amalgámová výplň, která však nebyla jako biomateriál vhodná, měla totiž tendenci po implantaci nabývat na objemu a zub se vlivem vnitřního pnutí roztrhl, nebo bránil dobrému skusu. Až ve 20. století

se její složení změnilo tak, jak jej známe dnes. [5]

Historie se však neomezuje pouze na zubní implantáty, například v jihovýchodním Iránu byla objevena kostra mladé ženy s protézou oka z přírodní pryskyřice smíšené se zvířecím tukem a ozdobené zlatými dráty o průměru méně než 0,5 mm. Staří kostry bylo určeno přibližně na 7000 let (Obr. 2). Byla též nalezena mumie egyptské ženy s dřevěným palcem u pravé nohy (1069–664 př.n.l.) (Obr. 3). [4]



Obr. 2 Oční protéza z roku 4800 př.n.l. [4]



Obr. 3 Dřevěný palec egyptské ženy [4]

Většina implantátů aplikovaných před začátkem 20. století měla, vzhledem k nedostatečné znalosti vlastností prvků a materiálů, nežádoucí vliv na lidský organismus. Až s příchodem nových technologií a materiálů mohly být vyvinuty takové implantáty, které byly pro lidské tělo vhodné. Ve stejné době byly charakterizovány kovové slitiny, jež se následně začaly používat pro náhrady kloubů.

První úspěšnou implantaci kovového kyčelního kloubu provedl roku 1940 americký chirurg dr. Austin T. Moore. V 60. letech pak došlo k významnému pokroku v implantologii, byl také poprvé jako biomateriál použit titan, který se používá dodnes (viz kapitola 2.2.). [4]

1.2. Současnost

Nejběžnějšími moderními náhradami živých tkání jsou například: jamky, hlavice a dřívky kyčelního kloubu, celkové náhrady kolenního kloubu, dentální a kožní implantáty, srdeční chlopně, kontaktní čočky, cévy a tepny apod. V České republice je celá řada firem, které se zabývají vývojem a výrobou kloubních a kostních náhrad. Mezi nejznámější patří bývalá kladenská huť Poldi, Beznoska s.r.o., dále také Medin a.s. Firma ProSpon s.r.o. fúzovala a tím i převzala kompletní sortiment ortopedických implantátů firmy Medin Orthopaedics, takže dnes vyrábí kompletní portfolio kloubních náhrad od kyčelních, kolenních, ramenních náhrad až po náhrady malých kloubů. [6]

Dále jsou na Obr. 4, 5, 6 a 7 uvedeny některé produkty této firmy.



NÁHRADY KYČELNÍHO KLOUBU
HIP REPLACEMENTS

OVÁLNÁ, OVÁLNÁ MODULÁRNÍ
OVAL, OVAL MODULAR





Jamka acetabulární Oválná - plášť
Acetabular cup Oval - shell

- Ti6Al4V + HA_p
- ISO 5832-3

POZNÁMKA: Titanový porézní povrch s vrstvou hydroxyapatitu
NOTE: Titanium porous surface with hydroxyapatite coating

OVALITA 6 mm - OVALITY 6 mm

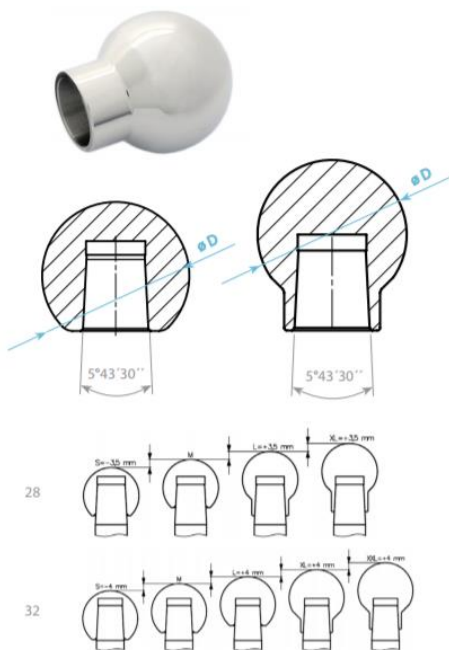
	velikost – size	A	B	H
Z02323-5312-06000	53x59	53 mm	59 mm	23 mm
Z02323-5612-06000	56x62	56 mm	62 mm	24 mm
Z02323-5912-06000	59x65	59 mm	65 mm	25 mm
Z02323-6212-06000	62x68	62 mm	68 mm	26 mm
Z02323-6512-06000	65x71	65 mm	71 mm	27 mm
Z02323-6812-06000	68x74	68 mm	74 mm	28 mm

OVALITA 12 mm - OVALITY 12 mm

	velikost – size	A	B	H
Z02323-5312-12000	53x65	53 mm	65 mm	23 mm
Z02323-5612-12000	56x68	56 mm	68 mm	24 mm
Z02323-5912-12000	59x71	59 mm	71 mm	25 mm
Z02323-6212-12000	62x74	62 mm	74 mm	26 mm
Z02323-6512-12000	65x77	65 mm	77 mm	27 mm
Z02323-6812-12000	68x80	68 mm	80 mm	28 mm

Obr. 4 Jamka z titanové slitiny Ti6Al4V z katalogu firmy ProSpon [7]

HLAVICE
BALL HEADS



Hlavice CoCrMo
Ball head metallic, cobalt-chromium

- CoCrMo
- ISO 5832-12

UPOZORNĚNÍ: Kobalt-chromové hlavice je dovoleno použít pouze v kombinaci s dřívky ze stejné slitiny CoCrMo, případně z titanové slitiny Ti6Al4V, nebo Ti6Al7Nb!

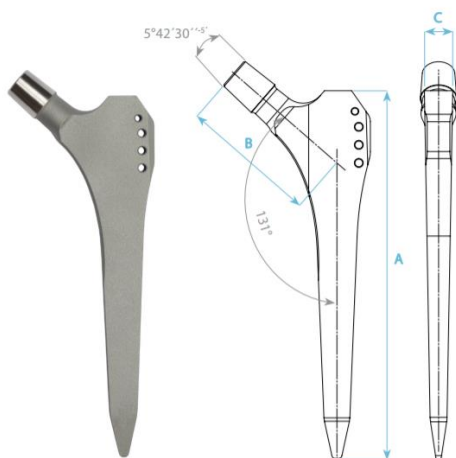
ATTENTION: Cobalt-chromium heads must only be used with CoCrMo stems or with Ti6Al4V and Ti6Al7Nb stems.

	velikost - size	kužel - cone	D
Z02220-2800-12018	28 S	12/14	28
Z02220-2800-12014	28 M	12/14	28
Z02220-2800-12010	28 L	12/14	28
Z02220-2800-12006	28 XL	12/14	28
Z02220-3200-12019	32 S	12/14	32
Z02220-3200-12015	32 M	12/14	32
Z02220-3200-12011	32 L	12/14	32
Z02220-3200-12007	32 XL	12/14	32
Z02220-3200-12003	32 XXL	12/14	32
Z02220-3600-12021	36 S	12/14	36
Z02220-3600-12017	36 M	12/14	36
Z02220-3600-12013	36 L	12/14	36
Z02220-3600-12009	36 XL	12/14	36

Obr. 5 Hlavice z kobalt-chromové slitiny [7]



PZM
PZM



PZM, dřík kyčelní necementovaný
PZM, hip joint stem non-cemented

- Ti6Al4V
- ISO 5832-3

- Kužel 12/14
- Cone 12/14

UPOZORNĚNÍ: Dřívky ze slitiny titanu je možné kombinovat s hlavice z stejného materiálu s protiotěrovou vrstvou (př. DLC), s hlavice z slitiny CoCrMo a s keramickými hlavice. Zásadně nelze použít ocelové, nerezové hlavice!

ATTENTION: Stems made of the titanium alloy are intended to be used with ball heads, made of the same material with antiabrasive layers (such as DLC), with cobalt-chromium ball heads and with ceramic heads. Ball heads made of stainless steel must not be used!

	velikost - size	A	B	C
I0520001	01	127 mm	48 mm	10 mm
I0520002	02	130 mm	49 mm	10 mm
I0520003	03	134 mm	50 mm	10,5 mm
I0520004	04	137 mm	51 mm	11 mm
I0520005	05	143 mm	53 mm	11 mm
I0520006	06	148 mm	55,5 mm	11,5 mm
I0520007	07	154 mm	57,5 mm	12 mm
I0520008	08	159 mm	59 mm	12 mm
I0520009	09	163 mm	60 mm	13 mm
I0520010	10	166 mm	61,5 mm	13,2 mm
I0520011	11	174 mm	63,5 mm	14,2 mm
I0520012	12	181 mm	66,5 mm	14,9 mm

Obr. 6 Necementovaný dřík kyčelní ze slitiny Ti6Al4V [7]



Obr. 7 Ukázka kostního šroubu ze slitiny Ti6Al4V od firmy ProSpon [7]

1.3. Definice biomateriálu

Jak již bylo uvedeno, za biomateriál lze považovat jakýkoliv neživý materiál určený k interakci s biologickými systémy. Účelem těchto materiálů je oprava, podpora či částečná náhrada poškozených tkání. Tato poškození mohou vzniknout při poranění nebo nemoci vedoucí k nevratným změnám těchto tkání, dále také jako následek určité vrozené vady nebo vývojového defektu. [1]

Termín biomateriál nelze snadno definovat, musí se totiž brát v úvahu nejen inženýrský, ale i medicínský přístup. [8] V dostupné odborné literatuře lze nalézt celou řadu definic biomateriálů, dále jsou uvedeny některé z nich:

- 1) Biomateriál může být definován jako jakýkoliv materiál určený k výrobě umělé náhrady určité části těla nebo její funkce bezpečným, spolehlivým, ekonomickým a psychologicky přijatelným způsobem. [9]
- 2) Biomateriál je přírodní nebo syntetický materiál (např.: kov, polymer), který je vhodný pro zavedení do živé tkáně, zvláště jako součást medicínského přípravku (jako je umělý kloub). [10]
- 3) Biomateriálem je jakákoliv látka vytvořená k interakci s biologickými systémy pro lékařské účely – jak terapeutické (léčení, posílení, oprava či náhrada funkce tkáně), tak diagnostické. [11]
- 4) Biomateriál je jakákoliv látka (jiná než lék), syntetická nebo přírodní, která může být použita jako systém či část systému, který léčí, posiluje nebo nahrazuje jakoukoliv tkáň, orgán nebo funkci těla, zvláště materiál vhodný k použití jako protéza, která bude v kontaktu se živou tkání. [12]

1.4. Vlastnosti biomateriálů

Na vlastnosti biomateriálů je kladena celá řada požadavků, měly by se co nejvíce podobat vlastnostem původní živé tkáně. Výběr a užití materiálu závisí také na věku, zdravotním stavu a tělesné stavbě pacienta. [1]

Například chirurgové z ústecké nemocnice jako vůbec první v České republice provedli unikátní náhradu lebky, operaci podstoupil 57letý muž, kterému byla odebrána část lebky z důvodu otoku mozku. Lékaři uchovali odstraněnou lebeční kost, kterou pacientovi po zvládnutí otoku vrátili, jeho tělo ji však nepřijalo a došlo k postupnému vstřebávání. Až po sedmnácti letech byla chybějící lebeční kost nahrazena titanovým implantátem vyrobeným pacientovi na míru. [13]

Důležitými vlastnostmi biomateriálů jsou vlastnosti **mechanické** (houževnatost; odolnost vůči opotřebení; creepu a únavě; elasticita; tvrdost; pevnost), **chemické** (pH faktor; koroziivzdornost), **tepelné** (tepelná roztažnost a vodivost), **optické** (absorpce; lom světla) a také **vlastnosti povrchu** (drsnot; pórovitost; druh povrchové/oxidické vrstvy a povlaku). Každý biomateriál musí být schopen správně přenášet napětí a namáhání vzniklé pohybem lidského těla. [1]

Výše uvedené vlastnosti biomateriálů není snadné napodobit. Například lidská kost má čtyřikrát vyšší pevnost než běžný beton, zároveň je až pětikrát lehčí než běžná konstrukční ocel a odolává zátěži stejně jako hliník. Kost je totiž živý kompozit, skládající se z vnitřní houbovitě kosti a vnější okostice, což poskytuje kosti výborné mechanické vlastnosti. Nejlepších vlastností u většiny moderních implantátů lze dosáhnout právě kombinováním různých druhů materiálu, tyto materiály se nazývají biokompozity. [1] Hodnoty mechanických vlastností vybraných biomateriálů a tkání budou uvedeny v kapitole 2.3.

Biomateriály lze z hlediska materiálového inženýrství dělit do několika hlavních skupin: **kovové, plastové, keramické, skelné a kompozitní**. [1] Podrobnější informace jsou uvedeny v kapitole 2. Z medicínského hlediska jsou také popisovány jako: **bioinertní, biotolerantní, bioaktivní, bioresorpční**. [8] Této problematice je věnována následující kapitola.

1.5. Biologické charakteristiky materiálů pro medicínské aplikace

Nejdůležitější charakteristikou, kterou musí splňovat každý vhodný biomateriál, je **biokompatibilita**, tedy schopnost materiálu být náležitě přijat živým organismem, do kterého je implantován. Implantát musí být chemicky stálý, biologicky nezávadný a konstrukčně řešený tak, aby došlo ke vhodné reakci nejen okolní tkáni, ale i celého biologického systému. [1]

Vhodnou reakcí nemusí být myšlena pouze **bioinertnost**, tedy úplná absence interference mezi daným materiálem a okolní tkání po celou dobu jejich interakce. Ale také **biotolerance**, při které materiál ovlivňuje biologický systém pouze slabě. [8]

Další charakteristikou je **bioaktivita**, kdy implantovaný materiál vyvolává specifickou biologickou aktivitu na rozhraní mezi tkání a implantátem, probíhá zde tedy určitá chemická reakce. Tyto reakce napomáhají například tvoření přirozených vazeb a vývinu nové mineralizované kostní tkáně. [14]

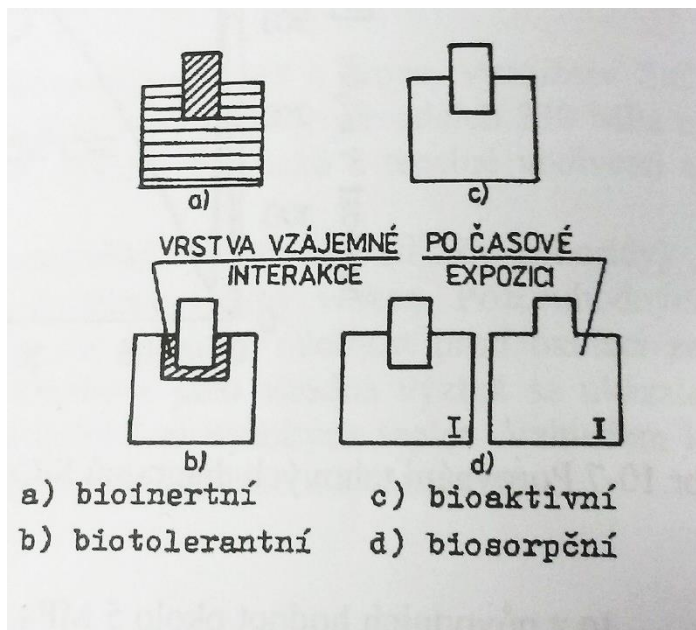
Následkem této aktivity může však být postupné poškozování materiálu, zvané **biodegradace**. Toto poškození je nežádoucí a lze ho eliminovat správným výběrem materiálu nebo vhodnou povrchovou úpravou. [1]

Vstřebávání, nikoli poškozování, materiálu do okolní tkáně díky buněčné aktivitě se nazývá **bioresorpce**, která je v některých případech, na rozdíl od biodegradace, jev žádoucí. Příkladem bioresorpce je osteointegrace, při které titanové zubní implantáty srůstají s okolní kostí, následkem čehož zde dochází ke správnému

přenosu žvýkacího tlaku. [15]

Pokud dochází k negativnímu ovlivňování tkáně, pak materiál není vhodný k biomedicínským aplikacím a tento vliv se nazývá **noxicita**. [1]

Jednotlivé charakteristiky jsou schematicky zobrazeny na Obr. 8.



Obr. 8 Charakteristiky biomateriálů [8]

2. Rozdělení biomateriálů

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.4., biomateriály lze rozdělit podle několika kritérií. Z hlediska materiálového inženýrství jsou děleny na kovové a nekovové. Nekovové biomateriály jsou dále rozlišovány jako polymerní, keramické, skelné a v dnešní době nejvíce využívané biokompatibilní kompozity. Výběr materiálu k implantaci závisí na konkrétním případě a podmínkách, nelze tak určit, který z těchto druhů je nejvhodnější. [1] Tato práce se však zabývá kovovými biomateriály, konkrétně titanem a jeho slitinami. Z tohoto důvodu jsou v následujících kapitolách rozděleny a popisovány pouze kovové biomateriály.

2.1. Kovové biomateriály

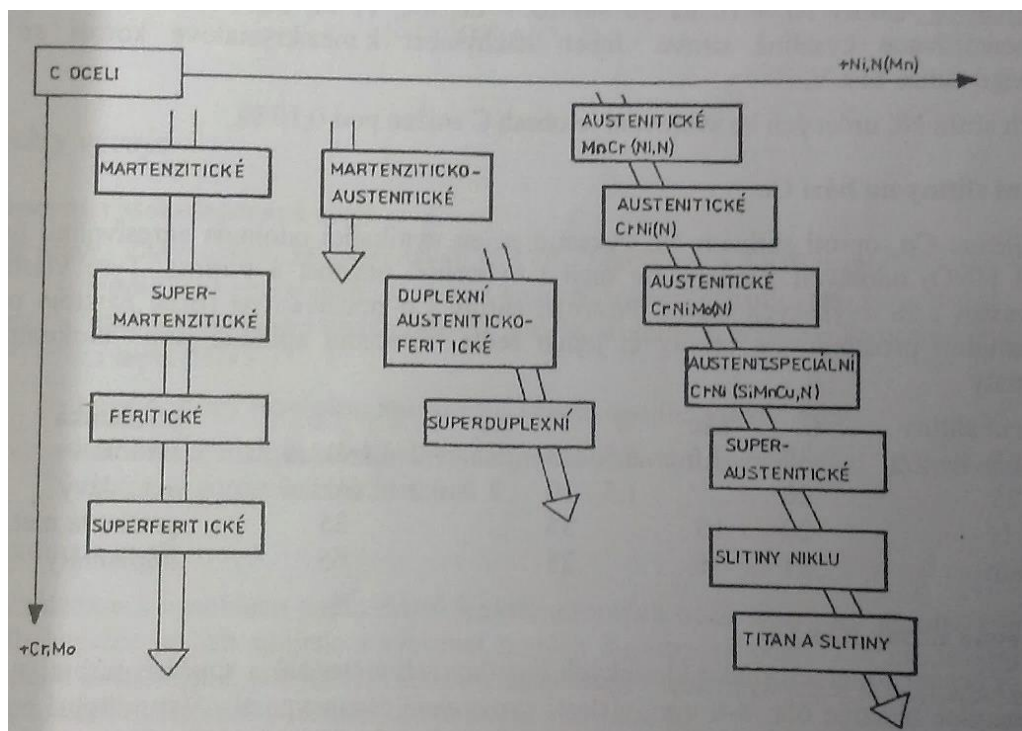
Některé kovy mají vhodné mechanické, tepelné i chemické vlastnosti pro použití jako biomateriály. Každý kov však podléhá korozi, tedy samovolnému rozrušování materiálu vlivem chemické nebo elektrochemické reakce s okolním prostředím. Lidské tělo je pro korozi ideálním prostředím, tudíž je nutné, aby kov tomuto vlivu odolával. [1]

Materiály, které více či méně odolávají korozi, a proto se používají jako biomateriály, jsou uvedeny v následující kapitole.

2.1.1. Korozivzdorné oceli

Odolnosti vůči korozi se u ocelí dosáhne přidáním legujících prvků jako je chrom (Cr), jehož obsah v tuhém roztoku musí být vyšší než 12 %, dále nikl (Ni), kobalt (Co) a molybden (Mo). Nejvyšší korozivzdornosti dosahují oceli, jejichž obsah legujících prvků přesáhne obsah železa – nazývají se superslitinami. [8]

Práce [8] uvádí, že v závislosti na koncentraci legujících prvků, mohou korozivzdorné oceli vykazovat celou řadu mikrostrukturálních alternativ: martenzitické, feritické, austenitické a dvoufázové neboli duplexní. Následující schéma na Obr. 9 znázorňuje strukturální rozdělení korozivzdorných ocelí ve vztahu k legování feritotvornými (Cr, Mo, Ti) nebo austenitotvornými (Ni, N, Mn) prvky. Růst odolnosti proti korozi je podstatně dán nárůstem Cr a Mo, zlepšování mechanických a technologických vlastností souvisí s růstem obsahu Ni, N, Mn a snižováním obsahu C.



Obr. 9 Strukturální rozdělení korozivzdorných ocelí [8]

Použití těchto ocelí je díky jejich vlastnostem široké, od úplných náhrad kostí a kloubů, přes cévní implantáty, až po chirurgické nástroje. [1]

Příkladem korozivzdorné oceli je Austenitická chromniklmolybdenová ocel X 2 CrNiMo 17 13 2 (AISI 316L). [8] Mechanické vlastnosti této oceli, jako například Youngův model pružnosti, pevnost v tahu a pevnost v tlaku jsou několikanásobně vyšší v porovnání s lidskou kostí. Stejně tak je vyšší i její měrná hustota, což sebou nese určitá omezení v použití. Konkrétní hodnoty mechanických vlastností jsou uvedeny v kapitole 2.3. Z oceli 316L se například laserem vyrábí cévní stenty, které je možno expandovat z 2,5 mm až na 4 mm. Stenty se vyrábí v délce 12–15–18–22 mm, mají též nulové smrštění při expanzi, jsou dobře viditelné pod RTG a nejsou feromagnetické. Existuje jich několik druhů a díky těmto vlastnostem se řadí mezi nejlepší světové cévní implantáty. [16]

2.1.2. Implantáty na bázi kobaltu

Minoritní zastoupení mezi biomateriály mají také slitiny na bázi kobaltu. Jejich mechanické vlastnosti jsou podobné vlastnostem oceli, korozní odolnost kobaltových slitin je však vyšší. Jejich největší předností je odolnost vůči opotřebení, kterou mají lepší než ostatní kovové biomateriály. Naopak jejich nedostatkem je nízká plasticita materiálu. Kobaltové slitiny jsou často legovány chromem pro jeho schopnost odolávat korozi. [17] Nejpoužívanější kobalt-chromovou slitinou k biomedicínským aplikacím je Vitallium (CoCr28Mo6). Mechanické vlastnosti této slitiny jsou uvedeny v kapitole 2.3. [8]

Předložená práce se však zabývá především titanem a jeho slitinami, je jim tak věnována následující samostatná kapitola.

2.2. Titan a slitiny titanu

Velkoobjemová výroba titanu byla zahájena v padesátých letech dvacátého století v USA a bývalém SSSR, kdy byl titan převážně využíván konstruktéry leteckých motorů. Ptáček [18] ve své publikaci z roku 2002 uvádí, že se v České republice z ruských surovin v POLDI Kladno vyrábí slitiny titanu POLDI T90 (ruská VT6), POLDI T110 (ruská VT3-1) a titan technické čistoty POLDI T45 (ruský VT1-0), ostatní slitiny nejsou normovány a používá se převzaté označení.

Základem pro průmyslovou výrobu titanu bylo objevení redukce chloridu titaničitého pomocí magnesia. Tento postup, nazývaný Krollův proces, je velmi komplikovaný z důvodu vysoké afinity titanu ke kyslíku a uhlíku. Je nutné ho tak



realizovat v ochranné atmosféře, což vede k vysoké spotřebě energie a zvýšení výrobní ceny titanu. [19]

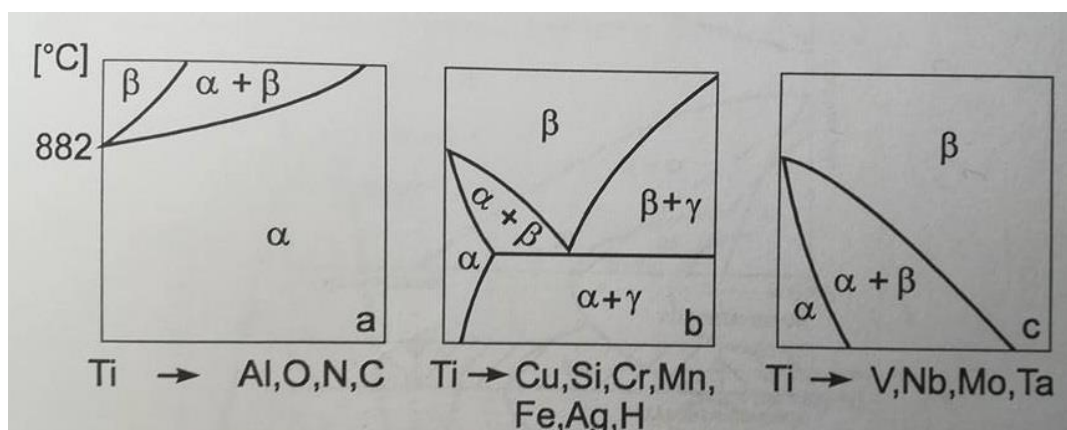
Na Obr. 10 je zobrazena titanová krystalová tyč.

Obr. 10 Titanová krystalová tyč o 99,995 % čistotě [20]

2.2.1. Přeměny mřížky v titanu a jeho slitinách

Titan do teploty 882 °C krystalizuje v mřížce H12 (Ti_α) a nad touto teplotou až do teploty tání 1668 °C má mřížku K8 (Ti_β). Legující prvky se v titanu rozpouští úplně nebo částečně a vytváří tak substituční tuhé roztoky α a β .

Podobně jako u ocelí, mohou ve slitinách titanu vznikat při nerovnovážných podmínkách fázových přeměn metastabilní fáze martenzitického typu. Rovnovážné stavy soustav Ti-legura vyjadřují rovnovážné diagramy, viz Obr. 11. [21]



Obr. 11 Vliv přísad na teplotu polymorfni přeměny titanu [21]

Titanové slitiny se tak podle rovnovážné struktury dělí na: slitiny α , $\alpha+\beta$ a β . Další dělení je podle použití na slitiny pro tváření a slitiny pro odlitky. [18]

Slitiny α obsahují přísady jako Al, Zr a Sn. Mají vysokou houževnatost při nízkých teplotách, dobrou svařitelnost a odolnost proti tečení. Slitiny $\alpha+\beta$ obsahují stabilizátory α a β , které rozhodují o výsledných mechanických vlastnostech. Slitiny β mají sklon k absorpci kyslíku a vodíku, což snižuje jejich houževnatost. Jsou to slitiny s nejvyššími pevnostními vlastnostmi při nejnižších výrobních nákladech. [21]

Přísadové prvky se dělí podle jejich rozpustnosti v jednotlivých modifikacích a podle jejich vlivu na stabilitu fáze. Dělí se na: α stabilizátory (Al, O, N, C); β stabilizátory (V, Nb, Mo, Ta, Cu, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) a prvky neutrální (Sn, Zr).

Jediným důležitým stabilizátorem α je hliník, je použit ve většině dnešních titanových slitin. Nečistoty O, N a C jsou pouze nežádoucí nečistoty, které značně zvyšují tvrdost a křehkost i při velmi nízkém obsahu. [21] [19]

Mezi stabilizátory β , díky kterým zůstává tuhý roztok β zachován i při pokojových teplotách jako fáze stabilní, patří: V, Nb, Mo, Ta. Prvky, které naopak napomáhají eutektoidnímu rozpadu tuhého roztoku β , jsou: Cu, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

Neutrální prvky na teplotu fázové přeměny nemají žádný vliv. [18]

2.2.2. Vlastnosti titanu a jeho slitin

Titan technické čistoty (99,95%) je kov ocelového vzhledu, je velmi tvrdý, křehký a na vzduchu stálý. Má značnou afinitu k uhlíku, kyslíku a křemíku, snadno se slučuje na karbid TiC a silicid TiSi₂, s dusíkem reaguje za vzniku nitridu TiN, s kyslíkem tvoří oxid titaničitý Ti₂O₃ a oxid titaničitý TiO₂, tento oxid má tři krystalické modifikace: brookit, anatas a rutil. Je také dobře rozpustný v kyselině fluorovodíkové. [22]

Příklady některých materiálů na bázi titanu, jejich značení, výskyt alotropických modifikací a mechanické vlastnosti uvádí Tabulka 1. Z tabulky je patrné, že dle očekávání má čistý titan menší pevnost a vyšší tažnost než jeho slitiny. Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.2.1. prvky jako O, N a C značně ovlivňují mechanické vlastnosti technicky čistého titanu. Dále je také patrné, že slitiny $\alpha+\beta$ vykazují vyšší pevnost než slitiny α .

Nicméně je třeba říci, že výsledné vlastnosti titanové slitiny nezávisí jen na chemickém složení, ale i na tepelném zpracování, při kterém dochází k fázovým přeměnám. Titanové slitiny se zpracovávají žíháním, kalením, vytvrzováním a zušlechťováním. V případě žíhání se u titanových slitin setkáváme s celou řadou způsobů žíhání: žíhání na snížení pnutí, žíhání stabilizační, homogenizační žíhání, a především žíhání rekrystalizační. Výsledné vlastnosti zpracování slitiny jsou dané vyšší teplotou žíhání. Žíhání na teplotách 700 – 900 °C, pro slitiny α , vede k vzrůstu tažnosti, lomové houževnatosti, k rozměrové a teplotní stabilitě. Nevhodné tepelné zpracování může vést ke zhrubnutí zrna. Zjemnění zrna lze dosáhnout deformací a následnou rekrystalizací. Titanové slitiny se také chemicko-tepelně zpracovávají, například ke zlepšení odolnosti proti opotřebení se slitiny nitridují, možná je také cementace. [8] [21]

Vysoká pevnost některých slitin z Tab. 1 může být dána vytvrzováním, o kterém se daná citovaná literatura nezmiňuje. Uvedené hodnoty slouží tedy pouze k porovnání teoreticky maximálně dosažitelných hodnot pevnosti uvedených slitin.

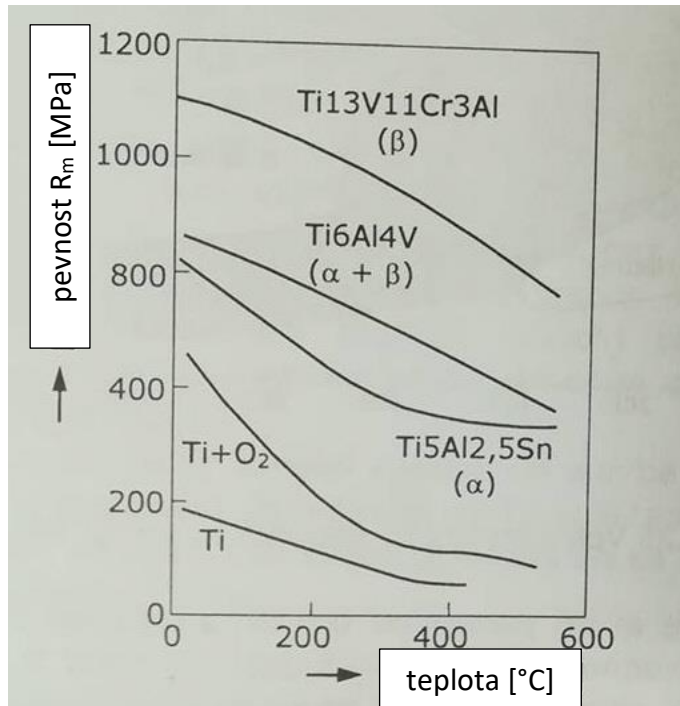
Tab. 1 Chemické složení a mechanické vlastnosti vybraných titanových slitin

Značení	Chemické složení	Alotropická modifikace	R _e [MPa] R _m [MPa]	A [%] E [GPa]	Zdroj
VT1-00	99,95 % Ti	α	- 250	60 -	[18]
VT1-0	99,5 % Ti	α	- 300-550	20-40 -	[19] [18]
VT5-1	Ti-5Al-2,5Sn	α	820 860	>12 -	[21] [8]
VT6, T90	Ti-6Al-4V	α+β	1030 1180	6-16 -	[21]
VT15	Ti-11Cr-8Mo-3Al	α+β	- 900-1500	- -	[21]
ASTM F1713	Ti-13Nb-13Zr	β	- 973-1037	- 79-84	[23]
TNZT	Ti-35Nb-7Zr-5Ta	β	- 596	- 55	[23]
-	Ti-29Nb-13Ta-4Zr	β	- 911	- 65	[23]

Přesné složení TiAl6V4 dle EN 2530 (DIN 17851) je: **Al** (5,5-6,7 %); **V** (3,5- 4,5 %); **N** (0,05 %); **C** (0,08%); **O** (0,2%); **H** (0,01 %); **Fe** (0,3 %); ostatní (0,4 %); **Ti** (zbytek %). [8] Z tohoto materiálu je vyrobena značná část sortimentu firmy ProSpon (viz kapitola 1.2.).

V současné době se vyvíjí další titanové slitiny pro biomedicínské aplikace, např. slitiny legované Nb, Ta, Zr a Sn. Prvky Nb a Ta se řadí mezi β stabilizátory, vyšší obsah těchto prvků ve slitině tedy zajišťuje stabilitu tuhého roztoku β při pokojových teplotách. Prvky Sn a Zr mají na fázové přeměny minimální vliv, jejich přítomnost však ve slitině zaručuje vyšší pevnost, mez kluzu a výborné creepové vlastnosti, viz kapitola 2.2.1. [18] [19] Právě slitiny legované těmito prvky budou sledovány v rámci experimentu předložené bakalářské práce.

K přednostem titanu patří jeho nízká měrná hmotnost (4505 kg/m^3), dobrá svařitelnost, tvářitelnost, a především značná odolnost proti korozi. [8] [18]



Obr. 12 Vliv teploty na pevnost titanových slitin [19]

Jak je patrné z Obr. 12 slitiny titanu vykazují vysokou pevnost za nízkých i vysokých teplot. Je také zřejmé že slitiny β jsou v tomto ohledu lepší než slitiny α a $\alpha+\beta$.

Práce [18] uvádí, že mezi nevýhody titanových slitin patří vysoké náklady na jejich výrobu a zpracování. Ty vyplývají z obtížného obrábění, vysoké reaktivity titanu za teplot nad $700 \text{ }^\circ\text{C}$

s plyny a žárovzdornými hmotami, z nutnosti nákladného tavení a odlévání ve vakuu nebo v ochranné atmosféře argonu. Dále také z obtížného tavného svařování, prováděného hrubnutím zrna a nepříznivými fázovými změnami při chladnutí spoje. Dalšími nedostatky mohou být i nízký modul pružnosti v tahu, špatné třecí vlastnosti a nemožnost zpracování vratného odpadu ve větším množství.

Použití titanu a jeho slitin je velmi široké, v současné době patří mezi nejpoužívanější bioinertní materiály. Díky schopnosti biointegrace a biokompatibility (viz kapitola 1.5.) je hojně využíván v celé řadě moderních medicínských aplikacích. [17]

Titan, ve formě čistého titanu nebo titanové slitiny se používá jako implantát za kostní tkáň v ortopedii, neurochirurgii, stomatologii, nebo v obličejové a plastické chirurgii, dále také na různé chirurgické nástroje. [22] Některé titanové implantáty jsou zobrazeny v kapitole 1.2. Užité vlastnosti titanu a jeho slitin z hlediska biomedicínských aplikací ovlivňuje také oxidická vrstva, které je věnována další kapitola. [2] [24]

2.2.3. Oxidické vrstvy na titanu a jeho slitinách

Oxidická vrstva na titanových slitinách se skládá ze tří oxidů – oxidu titaničitého TiO_2 , oxidu titanitého Ti_2O_3 a oxidu titanatého TiO . Tabulka 2 uvádí teploty tání výše uvedených oxidů titanu.

Tab. 2 Teploty tání oxidů v povrchové vrstvě titanu a jeho slitinách [24]

Oxid	Teplota tání [°C]
TiO_2	1640
TiO	1750
Ti_2O_3	2130

Díky vysoké afinitě titanu ke kyslíku na jeho povrchu rychle vzniká oxid titaničitý TiO_2 , a to už při pokojové teplotě. Tento oxid pasivuje povrch a chrání slitinu před korozí. [21] Složení oxidické vrstvy se s vzdáleností od povrchu mění, a to od TiO_2 (tj. rutil, anatas, brookit), přes Ti_2O_3 , až k TiO na rozhraní oxidická vrstva – kov. Vrstva oxidů je, díky své tloušťce, nezjistitelná vizuálním pozorováním, lze ji však měřit pomocí metody rentgenové, metalografické a interferometrické. [24]

Jak již bylo uvedeno, oxidická vrstva vzniká na povrchu okamžitě při kontaktu se vzduchem, avšak rychlost růstu je velmi malá. Pro rychlejší růst se používají různé metody: chemická metoda (kyselinové a zásadité způsoby), elektrochemická metoda (anodická oxidace), metoda sol-gel, nanášení chemickými a fyzikálními párami, nanášení plasmovým postřikem, ionová implantace a termická oxidace. [24] [25]

Jednou z nejjednodušších metod k vytvoření povrchové vrstvy na titanu je jeho termická oxidace v peci se vzduchovou atmosférou. Takto vzniklá vrstva je pro teplotu oxidace nad 500 °C tvořena především rutilem. Povrchy připravené termickou oxidací, při dodržení teplot do 850 °C, vykazují většinou lepší vlastnosti než povrchy připravené jinými metodami. [24] [25]

Vlastnosti vytvořené povrchové vrstvy na titanu a jeho slitinách se výrazně liší od vlastností základního materiálu. Největší vliv na výsledné vlastnosti při termické oxidaci má teplota a čas oxidace. V Tab. 3 uvádí publikace [25] vliv teploty, při termické oxidaci za dobu 24 hodin, na drsnost a mikrotvrdot povrchu vzorků z CP titanu.

Tab. 3 Drsnost a mikrotvrdot neoxidovaného i oxidovaného CP titanu [25]

Stav	Ra [μm]	Mikrotvrdot povrchu [$\text{HV}_{0,2}$]
Neoxidovaný	0,15	178 \pm 6
Oxidovaný za 500 °C	0,35	200 \pm 7
Oxidovaný za 650 °C	0,39	443 \pm 20
Oxidovaný za 800 °C	0,45	1186 \pm 42

Z tabulky je patrné, že jak drsnost, tak mikrotvrdot povrchu stoupají s teplotou oxidace. V případě vzorku, na kterém nedošlo k oxidaci, byla naměřena drsnost Ra rovna 0,15 μm . Při teplotě oxidace 500 °C vzrostla drsnost na 0,35 μm ; při 650 °C se Ra rovnalo 0,39 μm a při 800 °C byla drsnost povrchu až třikrát vyšší než u neoxidovaného vzorku. Rostoucí drsnost vzorků může být zapříčiněna mechanismem růstu oxidické vrstvy. [24] Práce [24] uvádí, že mikrotvrdot termicky oxidovaných vzorků zaznamenala významný vzrůst díky tvorbě tvrdých oxidických vrstev a vývoji napětí během rozpouštění kyslíku pod oxidickou vrstvou.

V předložené práci jsou však oxidické vrstvy připravovány anodickou oxidací.

2.2.4. Anodická oxidace

Anodická oxidace je elektrochemická reakce využívající difuze kyslíku a kovových iontů, které se pohybují elektrolytickým prostředím za přítomnosti elektrického pole. Tento pohyb molekul vede ke tvorbě oxidické vrstvy na povrchu anody (oxidovaného vzorku). Anodickou oxidací lze využít k tvorbě různých typů ochranných vrstev na různých kovových materiálech.

Mezi nejběžněji používané elektrolyty patří například vodou zředěná kyselina sírová, kyselina fosforečná nebo také kyselina octová. [26] [27]

Hlavní výhodou anodické oxidace je její schopnost tvořit bioaktivní vrstvy oxidu na povrchu materiálu, které podporují antikorozi vlastnosti slitiny, jež jsou důležitou charakteristikou při volbě materiálu pro biomedicínské využití. Změnou hlavních parametrů anodické oxidace, jako jsou proud, proudová hustota, napětí, čas oxidace a chemické složení elektrolytu lze výrazně ovlivnit výsledné vlastnosti oxidické vrstvy. Například přítomnost různých nečistot (sodík apod.) v elektrolytu, způsobuje zpomalení růstu vrstvy a snížení její tloušťky. Dalším ovlivňujícím faktorem je také složení použitých materiálů a jejich mikrostruktura. [26] [27]

Neméně důležitou výhodou tohoto typu oxidace je její jednoduchost, nízká časová náročnost a vysoká účinnost při zvyšování bioaktivity a biokompatibility povrchu titanových slitin. [26]

V následující kapitole 2.2.5. jsou popisovány slitiny titanu s Nb jako hlavním legujícím prvkem. Tyto slitiny jsou předmětem experimentální části předložené bakalářské práce.

2.2.5. Titan-niobové slitiny

Ze studií zabývajících se reakcí tkáně s biomateriály vyplývá, že Ti, Nb, Zr a Ta jsou vysoce netoxické a biokompatibilní prvky, a tedy nevyvolávají žádné nepříznivé reakce v lidském těle. Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.2.1., Nb a v menší míře i Ta působí jako β -stabilizátory titanových fází, kdežto Zr je neutrální legura, nezpůsobující žádné přeměny těchto fází. Nb a Ta navíc v určitém poměru v Ti slitině snižují Youngův modul pružnosti, což může být v určitých aplikacích těchto slitin žádoucí. [28]

Práce [29] uvádí, že slitiny na bázi Ti – Nb kromě vyšší pevnosti zajišťují i vyšší odolnost proti opotřebení. Zr také napomáhá k dosažení vyšší tvrdosti povrchu. Dále všechny tyto prvky vykazují vysokou korozní odolnost, jsou tedy vhodné k použití v biomedicínských aplikacích.

Experimentální část

3. Průběh experimentu

Byly použity dvě experimentální titanové β slitiny, a to Ti25Nb4Ta8Sn a slitina Ti35Nb2Zr, jejichž chemické složení je uvedeno v Tabulce 4.

Tab. 4 Chemické složení použitých titanových slitin

Slitina	Pracovní označení	Obsah prvku [hm. %]			
		Nb	Ta	Sn	Zr
-	-				
Ti25Nb4Ta8Sn	TNTS	25	4	8	-
Ti35Nb2Zr	TNZ	35	-	-	2

3.1. Příprava vzorků pro anodickou oxidaci

Výchozí materiál byl dodán v podobě 15 mm vysoké tyče o průměru 10 mm pro každou slitinu, ze které byly nařezány 2,5 mm vysoké vzorky. Při přípravě vzorků se vychází z předchozích zkušeností z práce [2]. Jednotlivé vzorky byly na zadní straně označeny gravírovací tužkou v závostlosti na druhu materiálu, a to buď označením TNTS nebo TNZ. (Obr. 13) Dělení materiálu bylo provedeno na metalografické pile MTH MIKRON 3000 (Obr. 14).



Obr. 13 Nařezané a označené vzorky



Obr. 14 Metalografická pila MTH MIKRON 3000

Dále byly odstraněny ostré hrany vzorku na dvoukroučkové brusce BKL - 1500 (Obr. 15). Označené vzorky byly zalisovány do fixačního materiálu pomocí metalografického lisu LECO PR-4X (Obr. 16).



Obr. 15 Bruska Proma BKL-1500



Obr. 16 Metalografický lis Leco PR-4X

Fixované vzorky byly broušeny za použití několika tříd brusných papírů na bázi karbidu křemíku (P60, P400, P600, P1000) na víceúčelové brusce Leco GPX 300 (Obr. 17) při 200 ot/min. Vzorky byly leštěny na neoprenovém kotouči za použití 30 % peroxidu vodíku a suspenze na bázi oxidu křemičitého při 140 ot/min po dobu 35 minut. Vzorky byly poté umyty ve vodě a etanolu a následně osušeny horkým vzduchem. Takto připravené vzorky jsou na Obr. 18.

Kontrola správně leštěného povrchu byla provedena na světelném mikroskopu NIKON SMZ1500 v programu NIS ELEMENTS, kde byla sledována absence nečistot a pozůstatků z předešlých operací na leštěné ploše.



Obr. 17 Bruska/leštička Leco GPX



Obr. 18 Leštěné vzorky ve fixačním materiálu

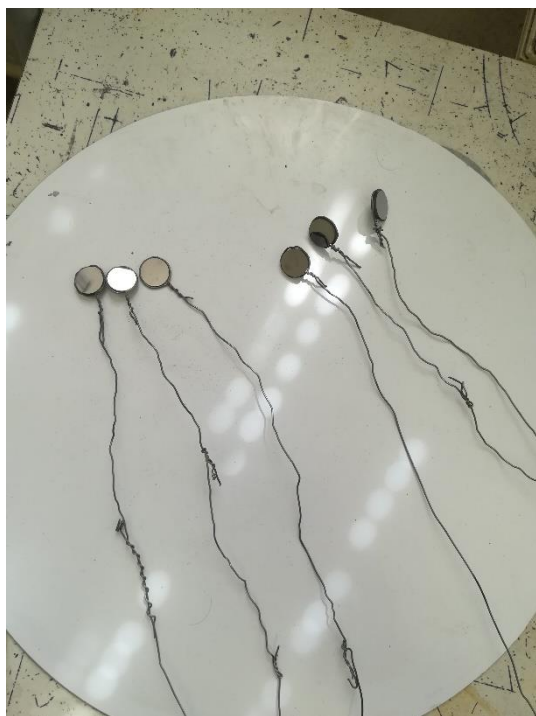
Na vzorkách určených k anodické oxidaci byla měřena drsnost povrchu na drsnoměru HOMMEL TESTER T1000 (Obr. 19). Měření bylo provedeno na každém vzorku pětkrát, z těchto hodnot byl spočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka.



Obr. 19 Drsnoměr HOMMEL TESTER T1000

Drsnost povrchu před oxidací výrazně ovlivňuje některé vlastnosti oxidické vrstvy, jako jsou např.: přilnavost, poréznost a homogenita. [1] Z tohoto důvodu je nutné měřit drsnost povrchu i neoxidovaného vzorku.

Jednou z posledních operací přípravy vzorků bylo jejich vyjmutí z fixačního materiálu. Poté byly vzorky navázány na tenké titanové dráty s příměsí oxidu křemičitého (Obr. 20) a upevněny na konstrukci nádoby určené k anodické oxidaci (Obr. 21).



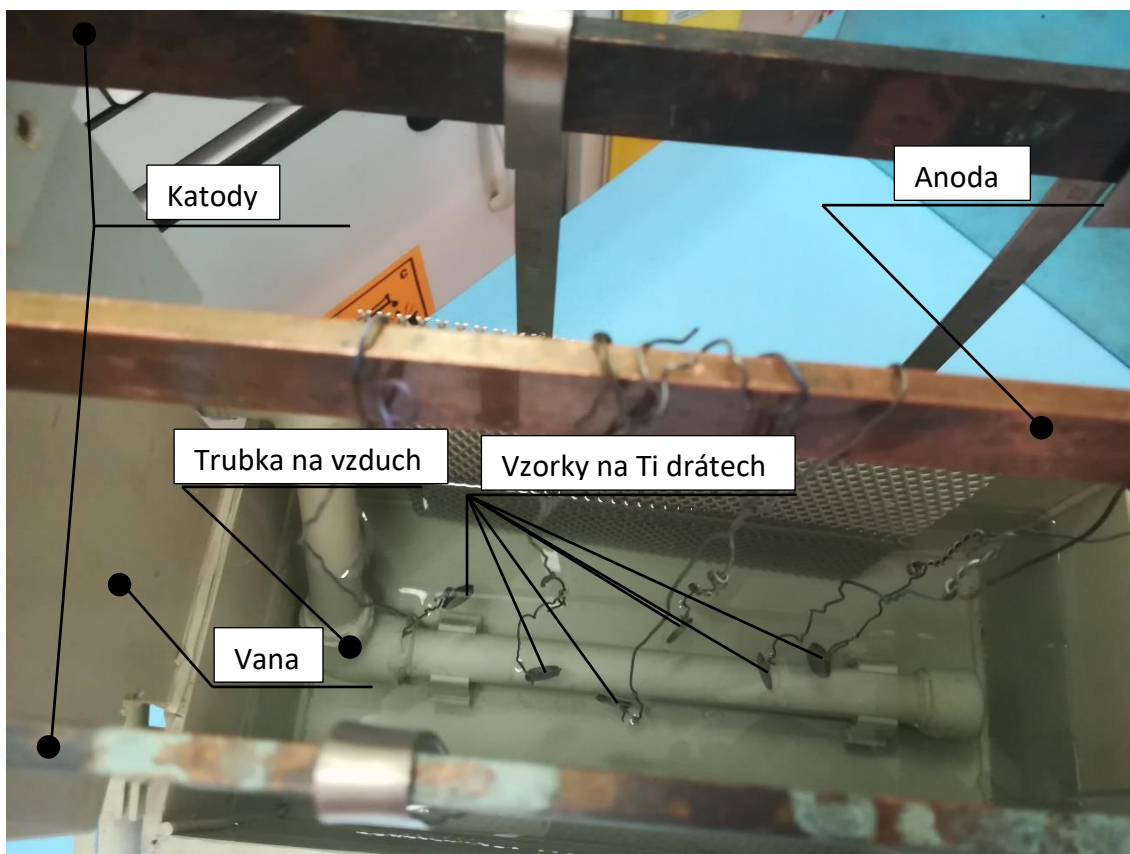
Obr. 20 Vzorky připravené k anodické oxidaci



Obr. 21 Vana pro anodickou oxidaci

3.2. Popis experimentu

Pro tento experiment byl použit zdroj stejnosměrného proudu NES SZ 20 110/400–19 IZZK C230. Samotná anodická oxidace probíhala ve vaně s elektrolytem, kterým byl roztok kyseliny sírové o koncentraci 1M. Vzorky na titanových drátech byly připevněny na anodu a ponořeny do elektrolytu mezi dvě platinové mřížky, jež působily jako katody. Z každé slitiny (viz Tab. 4) byly oxidovány tři vzorky, rozměry vany umožnily oxidaci všech šesti vzorků současně. Elektrolyt byl promícháván bublinami vzduchu, který byl do vany přiváděn z kompresoru plastovou trubicou vedoucí po dně vany. Umístění hlavních komponentů oxidační vany je na Obr. 22.



Obr. 22 Umístění komponentů v oxidační vaně

Vzorky byly oxidovány po jednu hodinu při parametrech uvedených v následující tabulce (Tab.5). Nastavování parametrů na počátku oxidace bylo provedeno manuálně tak, aby hodnoty proudu zůstaly minimální. Čas anodické oxidace byl měřen od dosažení hranice napětí 100 V.

Tab. 5 Parametry zdroje při anodické oxidaci

<i>Parametr</i>	Hustota elektrického proudu J [mA/cm²]	Proud I [mA]	Napětí U [V]	Čas t [hod]
<i>Hodnota</i>	55	400	100	1

Parametry anodické oxidace byly zvoleny na základě předchozích zkušeností a po konzultaci s Ing. Janem Krčilem.

Po uplynutí daného času byly vzorky vyjmuty z elektrolytu, umyty vodou a etanolem a usušeny horkým vzduchem.

Z každé slitiny byl vybrán jeden vzorek pro měření drsnosti povrchu po oxidaci. Drsnost na obou vzorkách byla měřena pětkrát a výsledná hodnota stanovena jako aritmetický průměr. Pro výslednou hodnotu byla vypočítána směrodatná odchylka.

Tloušťka oxidické vrstvy byla hodnocena pomocí světelné mikroskopie. Metalografické vzorky byly obaleny alobalem, aby nedošlo k narušení oxidické vrstvy, uchyceny mezi pomocné svorky, zalisovány do fixačního materiálu, následně příčně zbrušeny, viz Obr. 23, a leštěny k docílení zrcadlového vzhledu plochy.



Obr. 23 Metalografické vzorky

Konečnou operací před měřením tloušťky vrstvy bylo leptání povrchu v roztoku 3 ml HF, 8ml HNO₃ a 100ml H₂O, kterým se dosáhne lepší viditelnosti zrn a oxidické vrstvy pod mikroskopem.



Obr. 24 Světelný mikroskop NIKON SMZ1500

K vyhodnocení tloušťky vrstev byl použit světelný mikroskop (dále SM) NIKON SMZ1500 (Obr. 24) a program NIS ELEMENTS.

Výsledky a diskuze

4. Analýza oxidických vrstev

Anodickou oxidací připravené vrstvy na vybraných titanových slitinách jsou hodnoceny z hlediska jejich zbarvení a drsnosti ve srovnání se stavem před oxidací. Pomocí světelné mikroskopie je hodnocena jejich přilnavost, homogenita a tloušťka.

Dosažené výsledky jsou pak porovnány s výsledky práce [2], kde byla anodickou oxidací při stejných podmínkách připravena oxidická vrstva na slitině Ti39Nb.

4.1. Zbarvení oxidické vrstvy

Pro hodnocení zbarvení oxidické vrstvy po anodické oxidaci byl vybrán jeden vzorek od každé slitiny, tyto vzorky jsou na následujících obrázcích. Na Obr. 25 je vzorek slitiny Ti25Nb4Ta8Sn a na Obr. 26 vzorek slitiny Ti35Nb2Zr.



Obr. 25 Zbarvení slitiny Ti25Nb4Ta8Sn



Obr. 26 Zbarvení slitiny Ti35Nb2Zr

Z těchto fotografií je zřejmé, že zbarvení povrchu obou slitin je po oxidaci velmi podobné. V případě slitiny legované Ta a Sn se původní leskle stříbrný povrch změnil na lesklý světle červený. Slitina legovaná Zr prošla stejnou barevnou proměnou, avšak její povrch je výrazně matný. Rozdíl mezi lesklým a matným povrchem stejné barvy lze dostupnou fotografickou technikou jen těžko rozeznat. Zbarvení obou slitin je na celé ploše povrchu homogenní.

Parametry anodické oxidace byly pro obě slitiny stejné, lze tedy předpokládat, že tento rozdíl je dán chemickým složením slitiny a tloušťkou oxidické vrstvy na povrchu. Otázkou však zůstává, jestli a jak mat či lesk povrchu ovlivňuje chemické složení vlastní oxidické vrstvy a podíl jednotlivých druhů oxidů. Analýza chemického složení vrstvy nebo použití RTG metody je nad rámec přeložené bakalářské práce.

4.2. Hodnocení drsnosti oxidické vrstvy

Výsledky měření drsnosti leštěného a oxidovaného povrchu udává Tab. 6.

V tabulce je vždy uvedena průměrná hodnota z pěti měření.

Tab. 6 Porovnání drsnosti povrchu leštěných a oxidovaných vzorků

Slitina	Povrchová úprava	Průměrná hodnota Ra [μm]	Odchylka σ [μm]
<i>Ti25Nb4Ta8Sn</i>	leštěno	0,0298	0,0038
	oxidováno	0,0364	0,0101
<i>Ti35Nb2Zr</i>	leštěno	0,0318	0,0021
	oxidováno	0,0320	0,0048

Z výsledků v Tab. 6 vyplývá, že drsnost povrchu obou slitin před oxidací je v rámci směrodatné odchylky podobná.

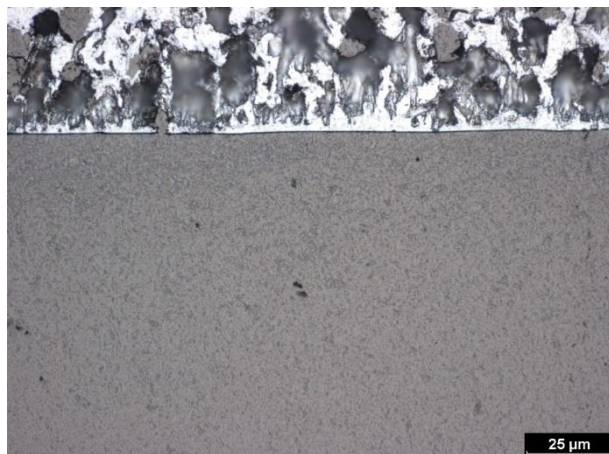
V případě slitiny legované Zr neměla anodická oxidace v rámci přesnosti měření vliv na drsnost povrchu.

Naopak v případě slitiny legované Ta a Sn došlo po anodické oxidaci k nárůstu drsnosti o 22 %.

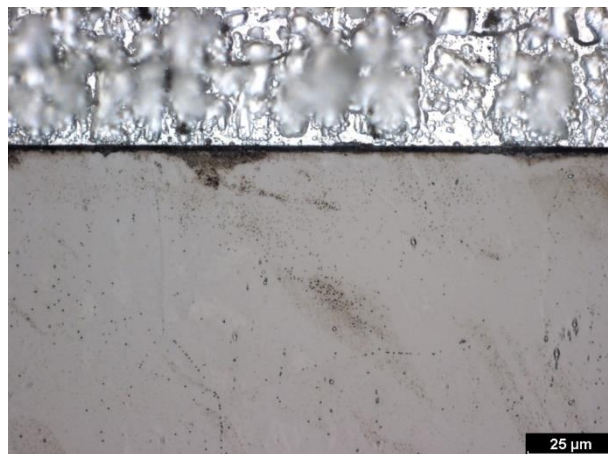
Autor práce si na základě dosažených výsledků vzhledem k různému složení slitin neodvažuje odhadovat vliv chemického složení na drsnost povrchu po anodické oxidaci. Pro toto hodnocení by v další práci bylo vhodné pozorovat více slitin s různým obsahem stejných legujících prvků.

4.3. Hodnocení tloušťky vrstvy

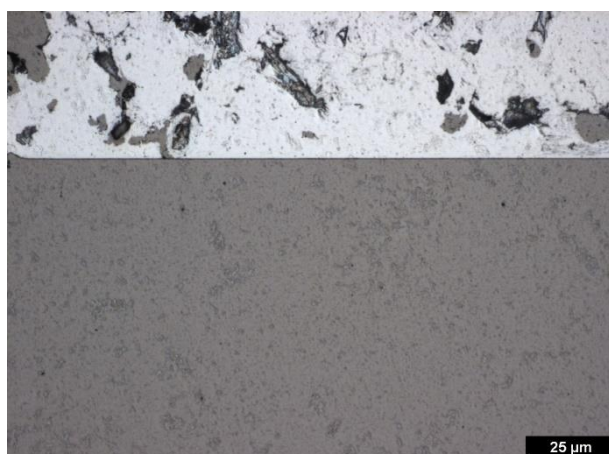
Pozorování oxidické vrstvy na příčné ploše bylo provedeno pomocí SM. Na Obr. 27 je porovnání snímků obou slitin v naleptaném a nenaleptaném stavu při zvětšení 400x.



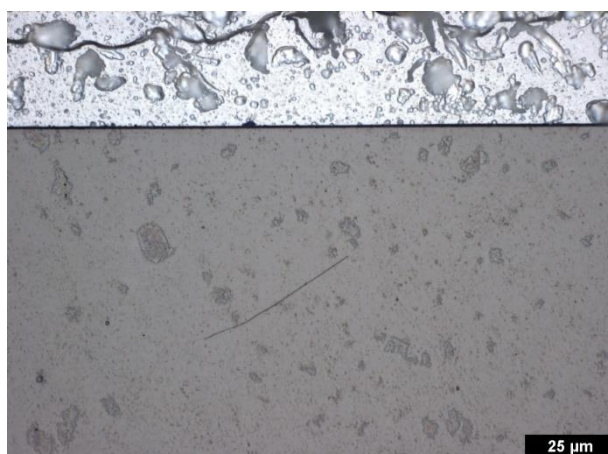
a) Ti25Nb4Ta8Sn leštěno



b) Ti25Nb4Ta8Sn leptáno



c) Ti35Nb2Zr leštěno



d) Ti35Nb2Zr leptáno

Obr. 27 Porovnání metalografických snímků sledovaných slitin po anodické oxidaci, SM

Z Obr. 27 a) a 27 c) je patrné, že v nenaleptaném stavu není oxidická vrstva při použitém zvětšení na sledovaných slitinách viditelná.

Na Obr. 27 b) je zobrazen naleptaný povrch metalografického výbrusu slitiny Ti25Nb4Ta8Sn, kde je již zřetelně vidět kompaktní oxidická vrstva, která má po celém povrchu přibližně stejnou tloušťku. Dále je na snímku zobrazena struktura materiálu, na které lze vidět některé hranice zrn, a také ochranná alobalová vrstva (viz Obr. 24). Pro měření tloušťky oxidické vrstvy je však toto zvětšení nedostatečné.

Na Obr. 27 d) je snímek naleptaného povrchu metalografického výbrusu slitiny Ti35Nb2Zr, jež se od nenaleptaného povrchu taktéž liší viditelnou a celistvou oxidickou vrstvou. Z pozorování Obr. 27 b) a 27 d) je možno konstatovat, že na slitině legované Zr je tloušťka oxidické vrstvy výrazně menší než u slitiny legované Ta a Sn.

Z výše uvedených důvodů bylo pro měření tloušťky oxidické vrstvy na sledovaných slitinách dále použito zvětšení 1000x.

Na Obr. 28 a 29 jsou snímky metalografických výbrusů sledovaných slitin, které byly použity pro měření tloušťky oxidické vrstvy. Je možno konstatovat, že oxidická vrstva na obou slitinách je v rámci snímku homogenní, není porézní a má dobrou přilnavost k základnímu materiálu.

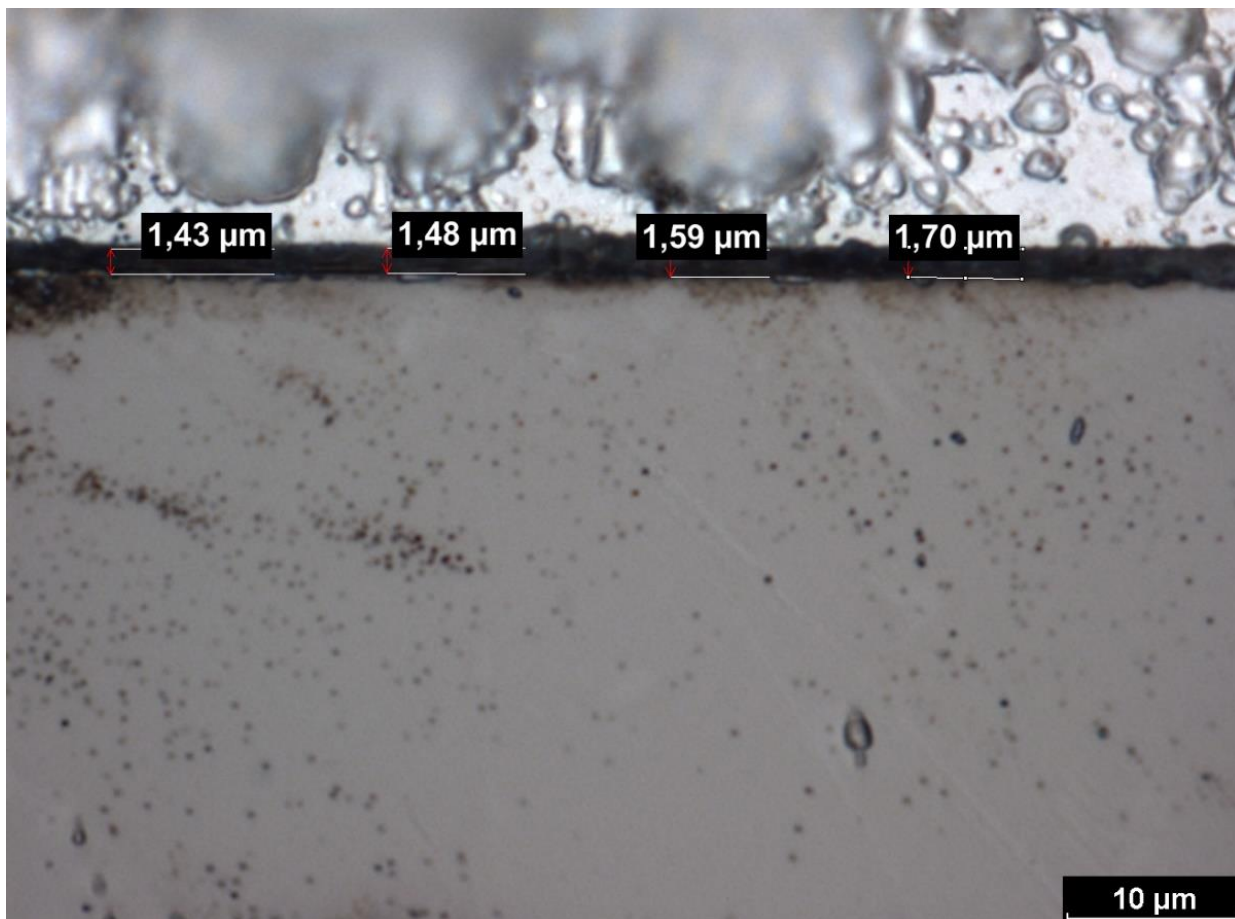
Na slitině Ti25Nb4Ta8Sn (Obr. 28) byla naměřena tloušťka oxidické vrstvy v rozmezí 1,43 μm až 1,70 μm . Použitý snímek dokumentuje jedno místo na analyzovaném vzorku. Autor práce takových míst prohlédl v rámci vzorku více a výsledky měření tloušťky oxidické vrstvy i její kvalita si odpovídaly.

Ve shodě s porovnáváním pomocí SM při menším zvětšení (Obr. 27) byla na slitině Ti35Nb2Zr naměřena výrazně nižší hodnota tloušťky oxidické vrstvy. V rámci použitého snímku (Obr. 29) se naměřená tloušťka oxidické vrstvy pohybuje v rozmezí 0,58 μm až 0,70 μm . Také v tomto případě autor práce analyzoval několik míst na vzorku a tloušťka vrstvy i její kvalita byly odpovídající.

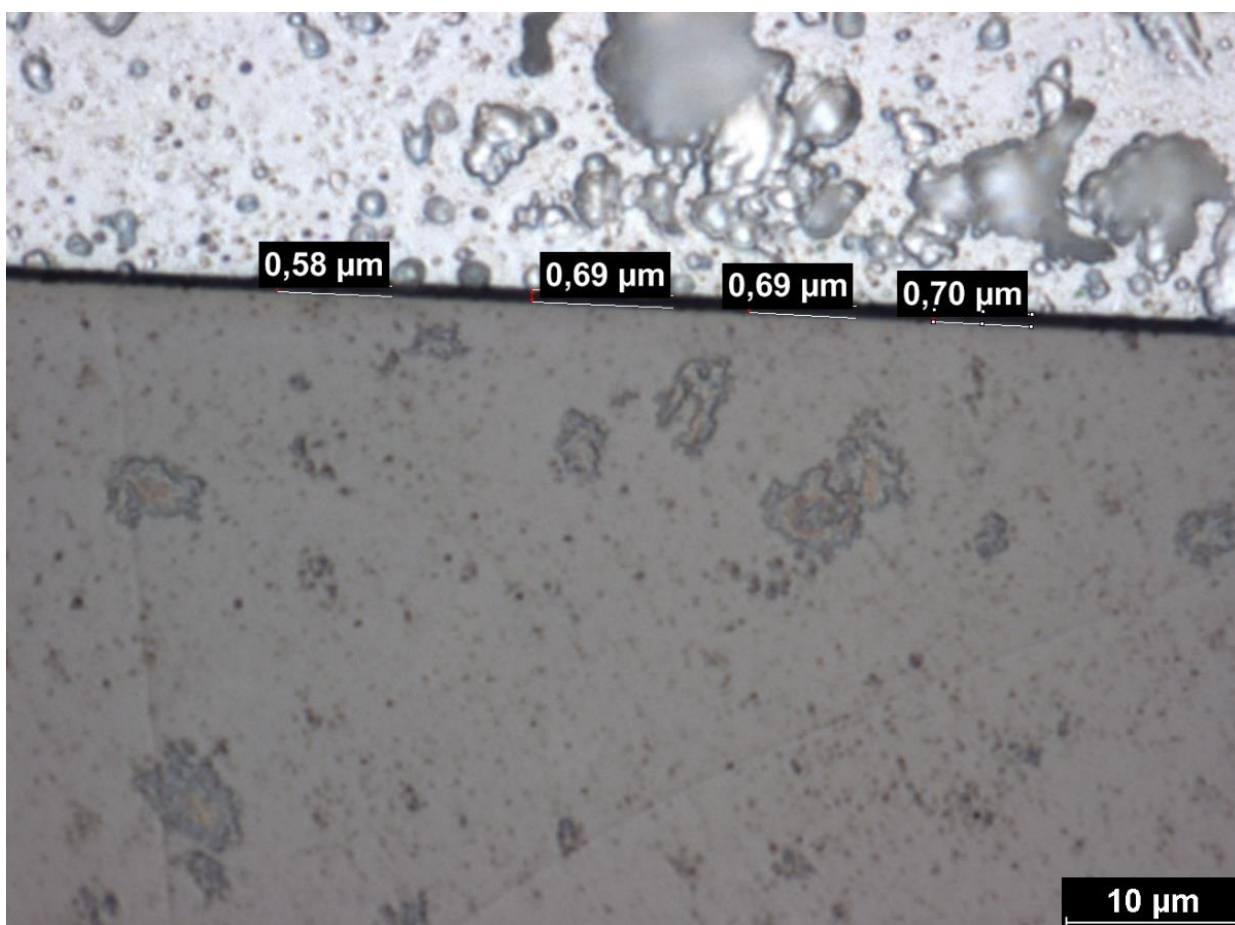
Naměřená tloušťka oxidické vrstvy pro slitinu legovanou Ta a Sn je v průměru o 1 μm větší než pro slitinu legovanou Zr. Vzhledem k tomu, že vzorky byly připraveny společně stejnými operacemi i stejným způsobem oxidace, může být tento rozdíl způsoben pouze různým chemickým složením základního materiálu, popřípadě kvalitou povrchu před samotnou oxidací. V tomto případě však byla kvalita povrchu po leštění kontrolována a sledována za srovnatelnou pro obě slitiny.

Z toho je tedy zřejmé, že při daných parametrech anodické oxidace roste oxidická vrstva na slitině Ti25Nb4Ta8SN přibližně 2,5x rychleji než na slitině Ti35Nb2Zr.

Vysvětlení podstaty uvedeného zjištění je však nad rámec přeložené bakalářské práce.



Obr. 28 Tloušťka oxidické vrstvy na slitině Ti₂₅Nb₄Ta₈Sn, anodická oxidace, SM



Obr. 29 Tloušťka oxidické vrstvy na slitině Ti₃₅Nb₂Zr, anodická oxidace, SM

4.4. Vliv chemického složení slitin na bázi Ti – Nb na oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací

V této kapitole budou přehledně shrnuty výsledky předložené práce a porovnány s výsledky práce Adama Darebníka [2]. Tyto výsledné hodnoty lze porovnávat vzhledem ke stejným podmínkám a parametrům anodické oxidace.

Jak již bylo uvedeno, v práci [2] byla anodickou oxidací na slitině Ti39Nb připravena oxidická vrstva. Při oxidaci byly nastaveny totožné parametry jako v případě předložené práce, lze tedy říci, že rozdíly ve výsledném stavu povrchu budou způsobeny především chemickým složením daných slitin.

V předložené práci, stejně jako v práci [2], byla zkoumána změna zabarvení povrchu po anodické oxidaci. Barva povrchu slitin Ti25Nb4Ta8Sn a Ti35Nb2Zr je velmi podobná, a to světle červená, u slitiny Ti39Nb se barva změnila na leskle fialovou. Hlavním legujícím prvkem těchto slitin je Nb, jeho procentuální obsah uvádí Tab. 7.

Tab. 7 Obsah Nb ve slitinách Ti25Nb4Ta8Sn, Ti35Nb2Zr a Ti39Nb

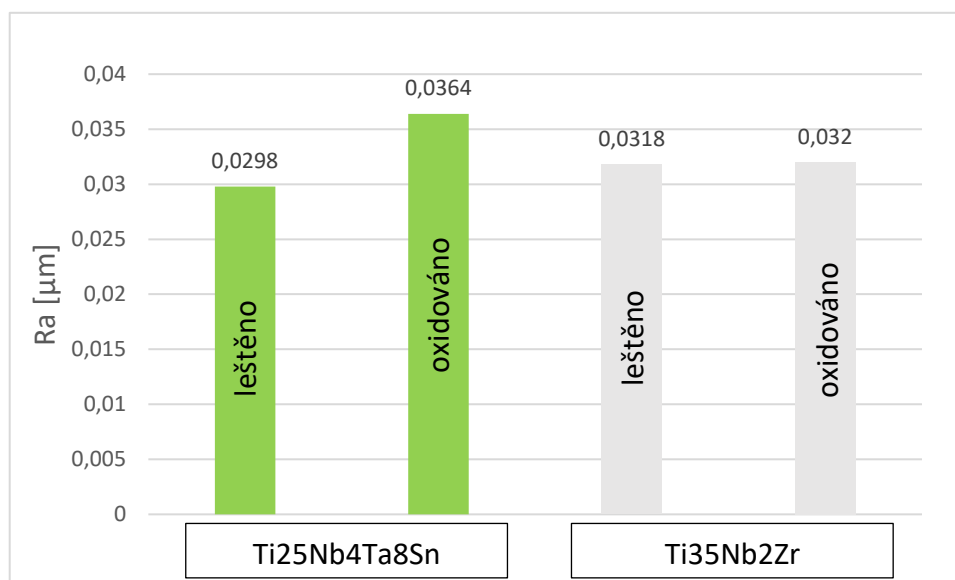
Slitina	Obsah Nb [hm. %]	Barva povrchu
<i>Ti25Nb4Ta8Sn</i>	25	lesklá světle červená
<i>Ti35Nb2Zr</i>	35	matná světle červená
<i>Ti39Nb</i>	39	lesklá fialová

Deseti procentní rozdíl obsahu Nb mezi sledovanými slitinami nemá za následek příliš výraznou změnu zabarvení povrchu. Naopak pouze čtyř procentní rozdíl mezi slitinami Ti35Nb2Zr a Ti39Nb způsobuje změnu barvy z matné světle červené na lesklou fialovou. Lze předpokládat, že pokud slitina obsahuje více než 35 hm. % Nb, může se její zabarvení povrchu po anodické oxidaci lišit od povrchu slitin s obsahem Nb nižším, než je tato hodnota.

Zdá se, že ostatní legující prvky jako jsou Ta, Zr a Sn výrazně neovlivňují výsledné zbarvení povrchu oxidické vrstvy.

Tyto domněnky by bylo vhodné ověřit v následující práci.

V práci [2] nebyla drsnost oxidické vrstvy předmětem zkoumání, z toho důvodu jsou dále uvedeny pouze naměřené hodnoty předložené bakalářské práce. Grafické zpracování těchto hodnot je na Obr. 30.



Obr. 30 Hodnoty drsnosti povrchu leštěných a oxidovaných vzorků

Jak již bylo uvedeno, hodnoty drsnosti vzorků před oxidací jsou velmi podobné, 0,0298 μm pro slitinu Ti25Nb4Ta8Sn a 0,0318 μm pro slitinu Ti35Nb2Zr.

Po anodické oxidaci slitiny legované Ta a Sn vzrostla drsnost povrchu o 22,15 %. V případě slitiny legované Zr tato hodnota po oxidaci vzrostla pouze minimálně, tento jev může být způsoben velmi malou tloušťkou oxidické vrstvy.

Další společnou zkoumanou charakteristikou povrchu byla tloušťka oxidické vrstvy, která byla sledována na leptaném příčném řezu vzorku pomocí světelné mikroskopie. Naměřené hodnoty předložené práce v porovnání s hodnotami z práce [2] udává Tab. 8. Uvedené hodnoty tloušťky oxidické vrstvy jsou aritmetickými průměry ze čtyř hodnot.

Tab. 8 Tloušťky oxidických vrstev na slitinách z předložené práce a práce [2]

Slitina	<i>Ti25Nb4Ta8Sn</i>	<i>Ti35Nb2Zr</i>	<i>Ti39Nb</i>
Tloušťka oxidické vrstvy [μm]	1,55	0,67	1,40
Obsah Nb [hm. %]	25	35	39

Z této tabulky je zřejmé, že výsledná tloušťka oxidické vrstvy nezávisí pouze na obsahu hlavního legujícího prvku, v tomto případě Nb, ale také na obsahu ostatních legur.

Je zajímavé, že slitina s 29 % β – stabilizačních prvků má z pozorovaných slitin největší tloušťku oxidické vrstvy. Je však třeba říci, že v rámci přesnosti měření byla v práci [2] na slitině s 39 % Nb naměřena velmi podobná tloušťka oxidické vrstvy. Z tohoto porovnání lze tedy usuzovat, že rychlost růstu oxidické vrstvy ovlivňuje také obsah Ta a Sn, protože práce [2] uvádí, že vyšší obsah Nb ve slitině způsobuje nárůst tloušťky oxidické vrstvy. Naopak u slitiny *Ti35Nb2Zr* byla zjištěna nejmenší tloušťka oxidické vrstvy. Nabízejí se dvě možná vysvětlení. Buď Zr způsobuje brzdící efekt růstu oxidické vrstvy, nebo závislost tloušťky oxidické vrstvy na obsahu Nb vykazuje v dosud neznámé hodnotě lokální minimum. Ověření těchto domněnek je však nad rozsah předložené bakalářské práce.

V předložené práci byly vyhodnoceny a porovnány pouze některé β – titanové slitiny. Pro lepší představu vlivu chemického složení slitin na bázi Ti – Nb na oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací by bylo vhodné zkoumat vzorky s různým obsahem hlavního legujícího prvku Nb (např.: 20 hm. %, 30 hm. % a 45 hm. %)

Dále by také bylo vhodné měřit mikrotvrdotu a chemické složení oxidické vrstvy.

Závěry

Byla provedena anodická oxidace při stejnosměrném napětí 100 V a proudu 400 mA po dobu jedné hodiny na slitinách Ti₂₅Nb₄Ta₈Sn a Ti₃₅Nb₂Zr, je možno konstatovat:

- 1) Zabarvení oxidické vrstvy je závislé na chemickém složení zkoumané slitiny:
 - Sledované slitiny nevykazovaly po anodické oxidaci výraznou změnu zabarvení povrchu, v obou případech byl povrch světle červený. Slitina Ti₂₅Nb₄Ta₈Sn měla však povrch lesklý a slitina Ti₃₅Nb₂Zr matný.
 - Slitina Ti₃₉Nb [2] prošla při totožných parametrech anodické oxidace změnou zabarvení povrchu na leskle fialovou.
- 2) V případě slitiny legované Ta a Sn došlo po anodické oxidaci k nárůstu drsnosti o 22 %, naopak v případě slitiny legované Zr neměla anodická oxidace v rámci přesnosti měření vliv na drsnost povrchu.
- 3) Výsledná tloušťka oxidické vrstvy po anodické oxidaci nezávisí pouze na obsahu hlavního legujícího prvku, v tomto případě Nb, ale také na obsahu ostatních legur.
- 4) Při daných parametrech anodické oxidace roste oxidická vrstva na slitině Ti₂₅Nb₄Ta₈Sn přibližně 2,5x rychleji než na slitině Ti₃₅Nb₂Zr.
- 5) V následující práci by bylo vhodné měřit mikrotvrdost a chemické složení oxidické vrstvy a pozorovat více slitin s různým obsahem stejných legujících prvků.
- 6) Cíle práce byly splněny.

Seznam použité literatury

- [1] SOBOTOVÁ, Jana. Biomateriály a jejich použití [přednáška]. Praha: České vysoké učení technické v Praze. [11. 11. 2017]
- [2] DAREBNÍK, Adam. Porovnání oxidických vrstev připravených různými metodami na titanu a jeho slitinách. Praha, 2017. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce doc. Ing Jana Sobotová, Ph.D.
- [3] History of Dentistry Timeline. Ada [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://www.ada.org/en/about-the-ada/ada-history-and-presidents-of-the-ada/ada-history-of-dentistry-timeline>
- [4] Kovové biomateriály. VSCHT [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://ipl.vscht.cz/files/uzel/0024309/2015%20Kovove%20biomaterialy%20A.pdf?redirected>
- [5] Historie zubních výplní. Wikiskripta [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/w/Historie_p%C5%99%C3%ADm%C3%BDch_zubn%C3%ADch_v%C3%BDpln%C3%AD
- [6] Ortopedie. Medin [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://medin.cz/ortopedie>
- [7] Katalogy. Medin [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://medin.cz/katalogy>
- [8] JANOVEC, Jiří, Jiří CEJP a Josef STEIDL. Perspektivní materiály. Vyd. 2., přeprac. Praha: České vysoké učení technické, 2001. ISBN 8001023419.
- [9] PARK, Joon Bu. a Roderic S. LAKES. Biomaterials: an introduction. 3rd ed. New York: Springer, c2007. ISBN 978-038-7378-800.
- [10] Dictionary. Merriam-webster [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/biomaterial>
- [11] Biomaterial. Wikipedia [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Biomaterial>
- [12] Biomaterial. Medical dictionary [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://medical-dictionary.thefreedictionary.com/biomaterial>
- [13] KOŠŤÁL, Martin a Ivo CHRÁSTECKÝ. Po 17 letech má pacient opět celou lebku. Deník. 2017, 8.

[14] Tenké vrstvy v lékařství. FBMI [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/30/public/TV%20vrstvy%20v%20lekarstvi.pdf>

[15] Válcový implantát. Wikiskripta [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/w/V%C3%A1lcov%C3%BD_implant%C3%A1t

[16] Stenty. Sab-medical [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://www.sab-medical.com/stenty/>

[17] Biomateriály na bázi kovů. VUTBR [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=132766

[18] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 8072042483.

[19] ŠVEC, Pavol. *Konstrukčné materiály*. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2010. Edícia vysokoškolských učebníc. ISBN 978-80-227-3386-1.

[20] Titan-crystal bar. Wikipedia [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Titan-crystal_bar.JPG

[21] SKOČOVSKÝ, Petr. et al. *Konstrukčné materiály*. 1. vyd. Žilina : EDIS, 2000. 338 s. ISBN 80-7100-608-4

[22] Titan. Prvky [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/22.html#vlastnosti>

[23] GEETHA, M., A.K. SINGH, R. ASOKAMANI a A.K. GOGIA. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants. *Sciencedirect.com* [online]. Elsevier, 2009, , 29 [cit. 2018-04-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>

[24] KRČIL, Jan. *Nanášení a charakterizace oxidových vrstev na titanu*. Praha, 2012. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce doc. Ing Jana Sobotová, Ph.D.

[25] KUMAR, Satendra, T.S.N. SANKARA NARAYANAN, S. GANESH SUNDARA RAMAN a S.K. SESHADRI. Thermal oxidation of CP Ti — An electrochemical and structural characterization. *Sciencedirect.com* [online]. Elsevier, 2010, , 9 [cit. 2018-04-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.03.002>

[26] PONDELOVÁ, Dagmara. *Vytváření oxidických vrstev na slitinách TiNb pro aplikace v zubním lékařství*. Praha, 2016. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Vladimír Starý.

[27] AIRAPETIAN, Levon. *Anodická oxidace hliníku a jeho slitin*. Praha, 2015. Bakalářská práce. ČVUT v Praze. Vedoucí práce Ing. JAN KUDLÁČEK, Ph.D.

[28] HUSSEIN, M.A., C. SURYANARAYANA a N. AL-AQEELI. Fabrication of nano-grained Ti–Nb–Zr biomaterials using spark plasma sintering. Sciencedirect.com [online]. Elsevier, 2015, , 8 [cit. 2018-04-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.082>

[29] ELIAS, L.M., S.G. SCHNEIDER, S. SCHNEIDER, H.M. SILVA a F. MALVIS. Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti–Nb–Zr(–Ta) alloys. Sciencedirect.com [online]. Elsevier, 2006, , 5 [cit. 2018-04-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.013>

Seznam použitých obrázků

- Obr. 1 : Starověké opravy zubů [4]
- Obr. 2 : Oční protéza z roku 4800 př.n.l. [4]
- Obr. 3 : Dřevěný palec egyptské ženy [4]
- Obr. 4 : Jamka z titanové slitiny Ti6Al4V z katalogu firmy ProSpon [7]
- Obr. 5 : Hlavice z kobalt-chromové slitiny [7]
- Obr. 6 : Necementovaný dřík kyčelní ze slitiny Ti6Al4V [7]
- Obr. 7 : Ukázka kostního šroubu ze slitiny Ti6Al4V od firmy ProSpon [7]
- Obr. 8 : Charakteristiky biomateriálů [8]
- Obr. 9 : Strukturální rozdělení korozivzdorných ocelí [8]
- Obr. 10 : Titanová krystalová tyč o 99,995 % čistotě [20]
- Obr. 11 : Vliv přísad na teplotu polymorfní přeměny titanu [21]
- Obr. 12 : Vliv teploty na pevnost titanových slitin [19]
- Obr. 13 : Nařezané a označené vzorky
- Obr. 14 : Metalografická pila MTH MIKRON 3000
- Obr. 15 : Bruska Proma BKL-1500
- Obr. 16 : Metalografický lis Leco PR-4X
- Obr. 17 : Bruska/leštička Leco GPX
- Obr. 18 : Leštěné vzorky ve fixačním materiálu
- Obr. 19 : Drsnoměr HOMMEL TESTER T1000
- Obr. 20 : Vzorky připravené k anodické oxidaci
- Obr. 21 : Vana pro anodickou oxidaci
- Obr. 22 : Umístění komponentů v oxidační vaně
- Obr. 23 : Metalografické vzorky
- Obr. 24 : Světelný mikroskop NIKON SMZ1500
- Obr. 25 : Zbarvení slitiny Ti25Nb4Ta8Sn
- Obr. 26 : Zbarvení slitiny Ti35Nb2Zr
- Obr. 27 : Porovnání metalografických snímků sledovaných slitin po anodické oxidaci, SM
- Obr. 28 : Tloušťka oxidické vrstvy na slitině Ti25Nb4Ta8Sn, anodická oxidace, SM
- Obr. 29 : Tloušťka oxidické vrstvy na slitině Ti35Nb2Zr, anodická oxidace, SM
- Obr. 30 : Hodnoty drsnosti povrchu leštěných a oxidovaných vzorků

Seznam použitých tabulek

Tab. 1 : Chemické složení a mechanické vlastnosti vybraných titanových slitin

Tab. 2 : Teploty tání oxidů v povrchové vrstvě titanu a jeho slitinách [24]

Tab. 3 : Drsnost a mikrotvrdost neoxidovaného i oxidovaného CP titanu [25]

Tab. 4 : Chemické složení použitých titanových slitin

Tab. 5 : Parametry zdroje při anodické oxidaci

Tab. 6 : Porovnání drsnosti povrchu leštěných a oxidovaných vzorků

Tab. 7 : Obsah Nb ve slitinách $Ti_{25}Nb_4Ta_8Sn$, $Ti_{35}Nb_2Zr$ a $Ti_{39}Nb$

Tab. 8 : Tloušťky oxidických vrstev na slitinách z předložené práce a práce [2]