

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vlastnosti oxidových vrstev titanových slitin
Properties of oxidized coatings of Ti alloys

AUTOR: Kateřina Hrubantová

STUDIJNÍ PROGRAM: Výroba a ekonomika ve strojírenství

VEDOUCÍ PRÁCE: RNDr. Vladimír Starý, CSc.

PRAHA 2018

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení:	Hrubančová	Jméno:	Kateřina	Osobní číslo:	434470
Fakulta/ústav:	Fakulta strojní				
Zadávací 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:

Vlastnosti oxidových vrstev titanových slitin

Název bakalářské práce anglicky:

Properties of oxidized coatings of Ti alloys

Pokyny pro vypracování:

Cil. Měřit vlastnosti oxidovaného povrchu TiNb připraveného různými metodami. Vyhodnotit a srovnat měření mechanických a chemických vlastností těchto vrstev a určit možné příčiny rozdílů vlastností těchto vrstev.

1. Příprava vzorků: broušení a leštění povrchu masivních podložek TiNb.
2. Příprava vrstev termickou oxidací (na vzduchu) a metodou PVD.
3. Měření drsnosti, tvrdosti/nanotvrdosti a charakteristika chemického stavu připravených oxidových vrstev pomocí měření kontaktního úhlu.
4. Srovnání vlastností vrstev připravených termickou oxidací a metodou PVD.
5. Statistické hodnocení a závěr.

Seznam doporučené literatury:

[1] Williams D., Essential Biomaterials Science. Cambridge University Press, Cambridge 2014.
[2] Darebník A., Porovnání oxidických vrstev připravených různými metodami. ČVUT, Fakulta strojní, Praha 2017.
[3] Gebert A. et al., Oxidation treatments of beta-type Ti-40Nb for biomedical use. S&C Technology 302 (2016) 88-99.
[4] Sharkeev Y. et al., Struct. and prop. of micro-arc CaP coatings ... Trans. Nonfer.Met.Soc.China 27 (2017) 125-133.
[5] Manuál k zařízení Surface Energy Evaluation System (SEE system) a literatura tam uvedená
[6] BECKER P. et al., Spark Anodization on Titanium Alloys, Proc. 10th Conf. Ti, Hamburg, 13-18 July 2003, p. 3339

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

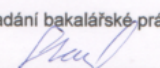
doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc., ústav materiálového inženýrství FS

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

Ing. Jan Krčil, ústav materiálového inženýrství FS

Datum zadání bakalářské práce: **03.04.2018** Termín odevzdání bakalářské práce: **30.07.2018**


Platnost zadání bakalářské práce: _____

 doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc. 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

Studentka bere na vědomí, že je povinna 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.

25.4.18 Datum převzetí zadání

 Podpis studentky

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

.....

Podpis

Anotace

Práce se zabývá studiem vlastností oxidovaných vrstev titanových slitin připravených termickou oxidací a možnému využití těchto vrstev pro bioaplikace.

V první etapě byla měřena časová změna kontaktního úhlu a povrchové energie. Byly použity vzorky ze slitiny Ti39Nb, které jsme nechali stárnout v různých prostředích. Dále bylo zkoumáno složení a struktura vrstvy pomocí Ramanovy spektroskopie a rentgenové difrakce.

V druhé etapě bylo pozorováno stárnutí oxidové vrstvy TiNb připravené oxidací na vzduchu (Ústav materiálového inženýrství FS ČVUT) s chováním oxidové vrstvy připravené oxidací TiNb v kyslíku (Fyzikální ústav AV ČR).

Klíčová slova

Titan, niob, beta slitiny titanu, oxidové vrstvy, anatas, rutil, kontaktní úhel, stárnutí.

Annotation

This thesis concerns about the research of properties of oxidized layers of titanium alloys prepared by thermal oxidation and possible utilization of these layers for bio-applications.

In the first phase I have measured the time changes of contact angles. The samples of the Ti39Nb alloy were aged in different environment. Further the composition and structure of the layers was investigated by Raman spectroscopy and XRD.

In the second phase I have compared ageing of samples prepared by oxidation in air (Institute of Department of Material Engineering FS ČVUT) and samples oxidized in oxygen environment atmosphere (Physical institute AV ČR).

Keywords

Titanium, niobium, oxide layers, anatase, rutile, contact angle, ageing.

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce Doc. RNDr. Vladimíru Starému, CSc., za cenné rady, nápady a připomínky a především za čas a trpělivost, který mi byl ochoten obětovat během konzultací. Dále bych ráda poděkovala Ing. Janu Krčilovi a Ing. Zdeňkovi Toldemu za pomoc s přípravou a měřením vzorků.

Také děkuji RNDr. Přemyslu Vaňkovi z Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR za termickou oxidaci titanu. Ing. Janu Drahoukoupilovi, Ph. D z Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR za změření rentgenových spekter a dále ing. Ivanu Gregorovi, CSc. z Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR za měření Ramanovou spektroskopii.

Poděkování Grantové agentuře ČR, grant 15-01558S Elektroaktivní vrstvy na titanových slitinách pro povrchovou úpravu kostních implantátů se týká jednak poskytnutí materiálu, jednak umožnění použít vyzkoušenou metodiku oxidace titanové slitiny.

Obsah

1	ÚVOD	9
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	Biomateriály	10
2.1.1	Typy biomateriálů	11
2.2	Titan a jeho slitiny	12
2.2.1	Titan	13
2.2.2	Slitiny titanu	14
2.3	Oxidace	16
2.3.1	Oxidace v plynném prostředí	18
2.3.2	Oxidace v kapalném prostředí (anodická)	19
2.3.3	Rychlost oxidace	20
2.4	Oxidové vrstvy na titanu	22
2.4.1	Složení oxidové vrstvy na titanu	22
2.4.2	Metody tvorby oxidových vrstev	24
2.4.3	Měření vlastností oxidových vrstev	29
2.5	Povrchové napětí a energie	33
2.5.1	Povrchové napětí kapalin	33
2.5.2	Povrchová energie pevných látek	35
2.5.3	Povrchová energie na rozhraní	35
2.5.4	Úhel smáčení	36
2.5.5	Faktory ovlivňující velikost úhlu smáčení	37
2.5.6	Výpočet kontaktního úhlu	40
2.6	Metody měření kontaktního úhlu	41
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45
3.1	Příprava vzorků	45
3.1.1	Termická oxidace v prostředí laboratorní atmosféry	46

3.1.2	Termická oxidace v atmosféře O ₂	46
3.2	Měření kontaktního úhlu.....	47
3.2.1	Pokusné měření.....	47
3.2.2	Nulté měření	48
3.2.3	Stárnutí	48
3.3	Měření.....	49
3.3.1	Elektronová mikroskopie.....	49
3.3.2	Měření drsnosti	50
3.3.3	Další měření.....	50
4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	51
4.1	Zkušební měření kontaktního úhlu	51
4.2	Měření časové závislosti kontaktního úhlu oxidovaného TiNb	51
4.3	Měření povrchové energie.....	52
4.4	Elektronová mikroskopie	53
4.5	Měření drsnosti	55
4.6	Ramanova spektroskopie.....	55
4.7	XRD	57
5	DISKUSE.....	58
6	ZÁVĚR	60
7	LITERATURA.....	61
8	SEZNAM ZKRATEK.....	66
9	SEZNAM TABULEK	67
10	SEZNAM OBRÁZKŮ	68
11	SEZNAM PŘÍLOH	70

1 ÚVOD

V posledních letech se titan stal velmi důležitým technickým materiálem, a to jak v podobě čistého kovu tak i jeho slitin. Jeho rostoucí využití jako biomateriálu je způsobeno především výbornou odolností proti korozi a biokompatibilitou dále nízkou hmotností a dobrými mechanickými vlastnostmi. [1]

β -Ti slitiny (např. slitiny TiNb) jsou stále častěji zvažovány pro použití v řadě lékařských aplikací zejména jako náhrady tvrdých tkání (kostí), intramedulární fixace, implantáty nebo v ortodoncii pro dentální fixace. Je to dáno především skutečností, že β -Ti slitiny mohou mít téměř nejnižší elastický modul ze všech titanových slitin. Důležitost nízkého Youngova modulu je především při minimalizování tzv. stress shielding efektu, který vede k přetvoření kosti a snížení kostní hustoty v důsledku nevhodného přenosu zatížení mezi kostí a implantátem. Podobně jako další běžně používané slitiny titanu mají β -Ti slitiny vynikající odolnost proti korozi a jsou biokompatibilní. Těchto vlastností je dosaženo díky tenké vrstvě oxidu titanu, která je vždy přítomna na povrchu titanu.

Standartními metodami (anodická, plazmatická a termická oxidace) je možné připravit i silnější oxidové vrstvy. Tyto vrstvy vedou k nižším pasivním proudům a vyšší korozní odolnosti a dále také zabraňují uvolňování kovových iontů do lidského těla. Kromě toho interakce tkání a buněk s implantáty ze slitin Ti je do značné míry určována několika faktory jako např. drsností, smáčivými vlastnostmi, složením a mikrostrukturou oxidové vrstvy. Dobrá znalost fyzikálních a chemických vlastností oxidové vrstvy umožní lépe řídit tyto interakce tím, že se upraví vlastnosti oxidu.

Jedním z přístupů ke zlepšení integrace kovových slitin v lidském těle je připojení určitých bioaktivních vrstev. Mezi nejrozvinutější patří hydroxyapatit nebo taničitan barnatý – BaTiO_3 . Schopnost růstu bioaktivních vrstev závisí na složení a mikrostruktuře povrchu, je tedy důležité řídit povrchové vlastnosti tak, aby co nejlépe vyhovovaly požadavkům těchto povlaků.

Cílem této práce je analýza oxidických vrstev na vzorcích slitiny Ti39Nb připravených pomocí dvou metod termické oxidace. První metodou je termická oxidace v prostředí laboratorní atmosféry a druhou je termická oxidace v prostředí proudícího O_2 . [2]

2 TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části jsou formou rešerše zpracovány informace, které slouží jako podklad k následující části.

2.1 Biomateriály

Biomateriály jsou syntetické materiály určené k interakci s biologickými systémy. Používají se pro implantaci nebo zabudování do živého organismu za účelem doplnění nebo nahrazení živých tkání nebo orgánů. Pro biologické aplikace jsou požadovány určité fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti, a to na základě zamýšleného použití v živém organismu.

Jedním ze základních požadavků na biomateriály je biokompatibilita, tedy schopnost materiálu být dobře snášen živým systémem pro určitou aplikaci. To znamená, že nesmí vznikat žádné negativní reakce mezi biosystémem a biomateriálem. V závislosti na povaze interakce mezi implantátem a živou tkání lze biomateriály rozdělit do čtyřech skupin:

- **Biotolerantní:** Biomateriál, který ovlivňuje biologický systém během celé doby interakce velmi slabě, a ne podstatným způsobem. Příkladem může být vznik nové tkáně, která se vytváří na povrchu původní tkáně ve styku např. s koroziivzdornou ocelí, kobaltovými slitinami nebo některými plasty (u kostní tkáně se označuje jako distantní osteogeneze).
- **Bioinertní:** Biomateriál, u kterého nedochází k chemické reakci s okolní živou tkání. Příkladem je oxidová keramika, titanové slitiny nebo uhlík.
- **Bioaktivní:** Biomateriál, který vyvolává specifickou biologickou aktivitu na rozhraní implantátu a živého okolí, která vede k vytvoření vazby mezi tkání a materiálem.
- **Biosorpční:** Biomateriál, který se vlivem biologické aktivity rozpouští.

[3,4]

Mezi další požadavky, které jsou kladeny na biokompatibilní materiály patří mechanické vlastnosti. Je to dostatečná mez pevnosti a mez kluzu, vhodný modul pružnosti, odolnost vůči otěru, únavě a tečení. Tyto vlastnosti jsou dány především strukturou a mikrostrukturou, ale i chemickým složením a typem vazeb. Z hlediska chemických vlastností je požadována především dobrá odolnost proti oxidaci, korozi a rozpouštění. [1,5]

2.1.1 Typy biomateriálů

Z hlediska materiálového inženýrství lze materiály rozdělit následovně:

- **Kovy:** Austenitické korozivzdorné oceli, slitiny Co, Ti a jeho slitiny (např. Ti6Al4V, Ti-Ni) a drahé kovy
- **Plastické hmoty:** Např. Polyetylen UHMWPE+C vlákna, epoxydová pryskyřice+C vlákna (CFRP), porézní polysulfon a další
- **Keramika a sklo:** Oxidická, nitridická a sialonová keramika, biosklo atd.

Kovy jsou v dnešní době materiály široce používané pro výrobu implantátů. Důvodem jsou především výborné mechanické vlastnosti (odolnosti proti únavě, lomová houževnatost, vysoké pevnosti a tvrdosti). Avšak z hlediska biokompatibility existuje jen málo materiálů, které jsou odolné proti koroznímu prostředí v lidském těle. Kovové materiály se používají převážně v ortopedii na náhrady tvrdých tkání (kostí), intramedulární fixace, implantáty nebo v ortodontii pro dentální fixace. [1,5]

Mezi prvními implantovanými materiály byla korozivzdorná ocel na bázi chromu a niklu, která se začala používat třicátých letech. Později byla nahrazena slitinami na bázi CoCr (Mo) díky karcinogenním účinkům niklu a nežádoucím reakcím, které může korozivzdorná ocel vyvolat při kontaktu s lidským organismem (např. alergie). [1,5,6]

V následující tabulce jsou porovnány mechanické vlastnosti vybraných kovových biomateriálů a lidské kosti:

Tab. 1: Porovnání mechanických vlastností vybraných biomateriálů a kosti [1,6]

Materiál	Pevnost v tahu	Mez kluzu [MPa]	Tažnost [%]	Tvrdost dle Vickerse	Hustota [g/cm ³]	Youngův modul E [GPa]
AISI 316L	485	170	40	155	8	193
CP titan grade 2	345	276	20	190	4,51	103
Ti6Al4V	897	828	20	349	4,42	114
Ti45Nb	546	480	-	-	5,7	62
Kortikální kost	110	-	2	50	1,6.10 ⁻³	20

Slitiny Ti, slitiny Co a austenitické korozivzdorné oceli jsou materiály široce používané pro výrobu implantátů. Přesto většina těchto materiálů vykazuje relativně vysoký Youngův modul (>70 GPa) v porovnání s kortikální kostí (tj. tenká slupka hutné tkáně na povrchu kosti). Výsledkem vložení náhrady je, že po vložení náhrady je původní zatížení nesené jak kostí, tak implantátem. Rozdíl modulů pružností v tahu vede k nevhodnému přenosu zatížení mezi implantátem a kostí. Tomuto jevu se v angličtině říká Stress Shielding a dochází při tom k přetvoření kosti (změnám v architektuře kosti) a snížení kostní hustoty v důsledku toho, že v méně zatěžované kosti dochází k omezení správného růstu a nedostatečné obnově kosti. Na základě Wolfova zákona kosti vytváří strukturu, která je nejvhodnější, aby odolala síle působící na ni. Tedy oblasti kostí s nižším zatížením budou reagovat snížením kostní hmoty. [7]

2.2 Titan a jeho slitiny

V posledních letech se titan stal velmi důležitým technickým materiálem, a to jak v podobě čistého kovu tak i jeho slitin. Titan byl objeven roku 1791 a je v přírodě desátým nejrozšířenějším prvkem i když jeho širšímu použití brání jeho vysoká afinita ke všem nekovům. Titan a jeho slitiny vykazují výbornou odolnost proti korozi i v prostředí s obsahem chloru nebo chlorových sloučenin. To je způsobeno jevem, kterému říkáme pasivace. Při kontaktu se vzduchem nebo vodou se na povrchu titanu vytvoří tenká oxidová vrstva, která brání dalšímu

dalšímu šíření koroze. Důležitou vlastností této vrstvy je, že se při poškození může jednoduše sama obnovit. [1,8]

2.2.1 Titan

Čistý titan je šedý až stříbrný kov s vysokou pevností a nízkou hustotou a dobrými mechanickými vlastnostmi. Běžně se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích. První je stabilní fáze α s hexagonální krystalovou mřížkou a druhou je stabilní fáze β s kubickou prostorově centrovanou mřížkou. Přeměna v čistém kovu tj. alotropická transformace z fáze α na fázi β nastává při teplotě nad 833°C. Avšak většina legujících prvků stabilizuje buď fázi α při vyšší teplotě, nebo stabilizuje fázi β při nižší teplotě.

Titan a jeho slitiny se vyznačují výbornými mechanickými vlastnostmi, vysokou korozní odolností a biokompatibilitou. Díky těmto vlastnostem je titan vhodný pro výrobu chirurgických nástrojů, prostředků a implantátů dočasně nebo trvale umístěných v lidském těle.

Chemicky čistý titan je obtížné a nákladné vyrobit, proto se používá převážně jen pro laboratorní účely. Mnohem dostupnější je technicky čistý CP (Comercial pure) titan, který obsahuje více jak 99% titanu. V závislosti na obsahu doprovodných prvků (především H, O, Fe) označujeme titan čtyřmi stupni (Grade) od 1 do 4. S rostoucím stupněm klesá čistota a mění se mechanické vlastnosti. Roste pevnost a klesá tažnost. [1,3,4]

Tab. 2: Přehled obsahu nečistot a legujících prvků [1]

	Fe [%]	O [%]	N [%]	C [%]	H [%]	Ti
Gr. 1	0,2 - 0,15	0,18 - 0,12	0,03 - 0,05	0,08 - 0,06	0,015 - 0,013	zbytek
Gr. 2	0,3 - 0,20	0,25 - 0,18	0,03 - 0,05	0,08 - 0,06	0,015 - 0,013	zbytek
Gr. 3	0,3 - 0,25	0,35 - 0,25	0,05 - 0,05	0,08 - 0,06	0,015 - 0,013	zbytek
Gr. 4	0,5 - 0,30	0,40 - 0,35	0,05 - 0,05	0,08 - 0,06	0,015 - 0,013	zbytek

2.2.2 Slitiny titanu

Slitiny titanu dosahují výrazně lepších vlastností než čistý kov. Dochází ke zlepšení mechanických vlastností, výjimečně i ke zlepšení korozní odolnosti a neměně důležitým dopadem je i snížení ceny. Přidáním legujících prvků můžeme docílit různých struktur za běžných teplot. Podle fázového složení dělíme slitiny titanu do třech skupin. Každá třída má své charakteristické vlastnosti. [4,8]

α -slitiny

Al, Sn, C, O, N jsou typické prvky, které stabilizují fázi α . Uvedené prvky brání změně teploty alotropické přeměny, nebo způsobují její růst. Nejdůležitějším legujícím prvkem α -slitin je hliník, který může být až do 8% hm. Zvyšuje pevnost a odolnosti proti oxidaci.

Slitiny na bázi α se podobají čistému titanu, ale mají lepší mechanické vlastnosti a jsou svařitelné. Vyznačují se dobrou strukturní stabilitou jak za vysokých, tak i za nízkých teplot. Proto jsou vhodné pro vysokoteplotní i kryogenní (teploty nižší než 0°C) aplikace. [4,8]

β -slitiny

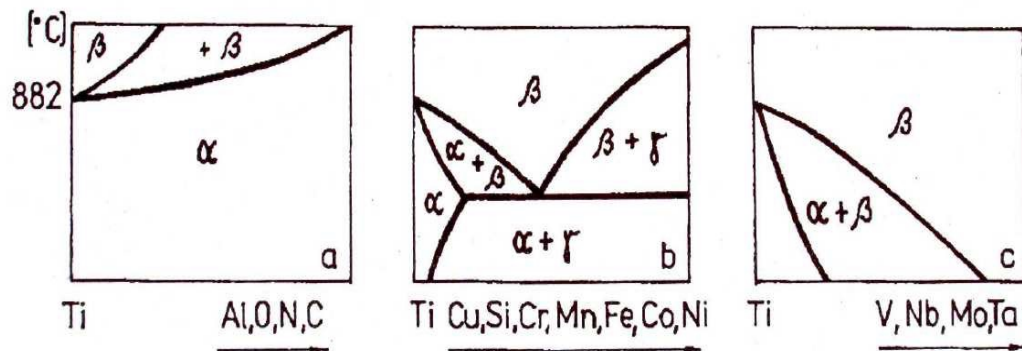
β -slitiny obsahují prvky (Mo, Nb, V, Cr a Fe), které snižují teplotu alotropické přeměny a tím zvyšují stabilitu fáze β . Některé z uvedených prvků jsou schopné stabilizovat vysokoteplotní modifikaci až za pokojové teploty (V, Nb, Ta). Mezi prvky, které nemají žádný výrazný vliv na stabilitu modifikace patří zejména Zr a Sn. [4,8]

β -slitiny mají nižší pevnost a strukturní stabilitu za zvýšených teplot než α -slitiny, ale naopak mají dobrou odolnost proti únavě, nižší modul pružnosti a vysokou pevnost v tahu. Tyto slitiny mohou být tvářeny za studena a také k dosažení vyšší pevnosti mohou být kaleny. Proto jsou β -slitiny jednou z nejslibnějších skupin slitin titanu z hlediska možností tepelného zpracování a potenciální aplikace. [9]

$\alpha+\beta$ slitiny

$\alpha+\beta$ slitiny obsahují prvky stabilizující obě fáze. Samotné vlastnosti jsou závislé na tepelném zpracování a mechanické vlastnosti závisí především na obsahu β

stabilizátorů. Obsah těchto stabilizátorů je mezi 10-50% při pokojové teplotě. Typickým zástupcem je slitina Ti-6Al-4V. $\alpha+\beta$ slitiny jsou široce používány kvůli jejich dobrému poměru pevnosti a houževnatosti. [4,9]



Obr. 1: Vliv legujících prvků a nečistot na typ rovnovážného stavového diagramu s titanem a) prvky stabilizující modifikaci α (Ti) b) prvky stabilizující modifikaci β (Ti) do eutektoidních teplot c) prvky stabilizující modifikaci β (Ti) až do pokojové teploty [10]

Ti-6Al-4V

Ti-6Al-4V je $\alpha+\beta$ slitina. Materiál byl původně vyvinut pro použití v leteckém a vojenském průmyslu. Dnes patří vedle čistého titanu mezi nejrozšířenější tita-nové materiály používané pro implantáty. Materiál se vyznačuje vysokou ko-rozní odolností, dobrými chemickými a mechanickými vlastnostmi. V biomedicíně se využívají na náhrady kyčlí a kolenních kloubů, zubní implantáty a fixaci při zlomeninách.

Tato slitina je také dostupná ve variantě Ti-6Al-4V ELI (extra low interstitial), která se používá častěji díky sníženému obsahu „intersticiálních“ prvků, zejména kyslíku pod 0,13 hm %. Proto má slitina poněkud jiné mechanické vlastnosti než standardní Ti-6Al-4V. Má především sníženou mez pevnosti a mez kluzu, ale zároveň zvýšenou tažnost a lomovou houževnatost. Mechanické vlastnosti slitiny Ti-6Al-4V jsou v tabulce 3.

Některé výzkumy však ukázaly na možnost uvolňování iontů Al a V ze slitiny Ti-6Al-4V, které mohou hypoteticky způsobovat Alzheimerovu chorobu a osteoma-lacii při dlouhodobém kontaktu s lidským tělem. Z tohoto důvodu vzniká ten-dence k vývoji využívání slitin bez toxických prvků. [1,3]

Tab. 3: Základní mechanické vlastnosti slitiny Ti-6Al-4V [11]

Materiál	R _m [MPa]*	R _{p0,2} [MPa]*	Tažnost [%]
Ti-6Al-4V	896	827	8-10
Ti-6Al-4V ELI	862	793	10

*minimální hodnoty

Slitina TiNb

β-slitiny stabilizované niobem jsou slibnými kandidáty jako náhrada výše zmíněné slitiny Ti-6Al-4V. Tento materiál především vyhovuje mechanickými vlastnostmi, a to nízkým Youngovým modulem (~62 GPa), který je bližší modulu kosti než standardní slitiny. Relativně nízký Youngův modul snižuje riziko stress shielding efektu popsanému výše. Navíc se vyznačuje i výbornou korozní odolností a biokompatibilitou.

Vlastnosti binárních slitin TiNb (Ti-45Nb) můžeme dále zlepšovat přidáním dalších legujících prvků jako Zr, Ta, Pt nebo O např. Ti-13Nb-13Zr a Ti-15Nb4Ta4Zr používané na ortopedické implantáty. Složení a mechanické vlastnosti slitiny Ti-45Nb jsou uvedeny v tabulce 4 a 5. [1,3,9]

Tab. 4: Chemické složení slitiny Ti45Nb [11]

Materiál	Ti [%]	Nb [%]	Ostatní
Ti45Nb	54-56%	44-46%	< 1

Tab. 5: Mechanické vlastnosti slitiny Ti45Nb [11]

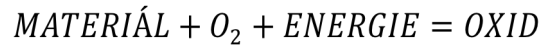
Materiál	R _m [MPa]*	R _{p0,2} [MPa]*	Tažnost [%]	E [GPa]
Ti45Nb	546	480	30	62,05

*minimální hodnoty

2.3 Oxidace

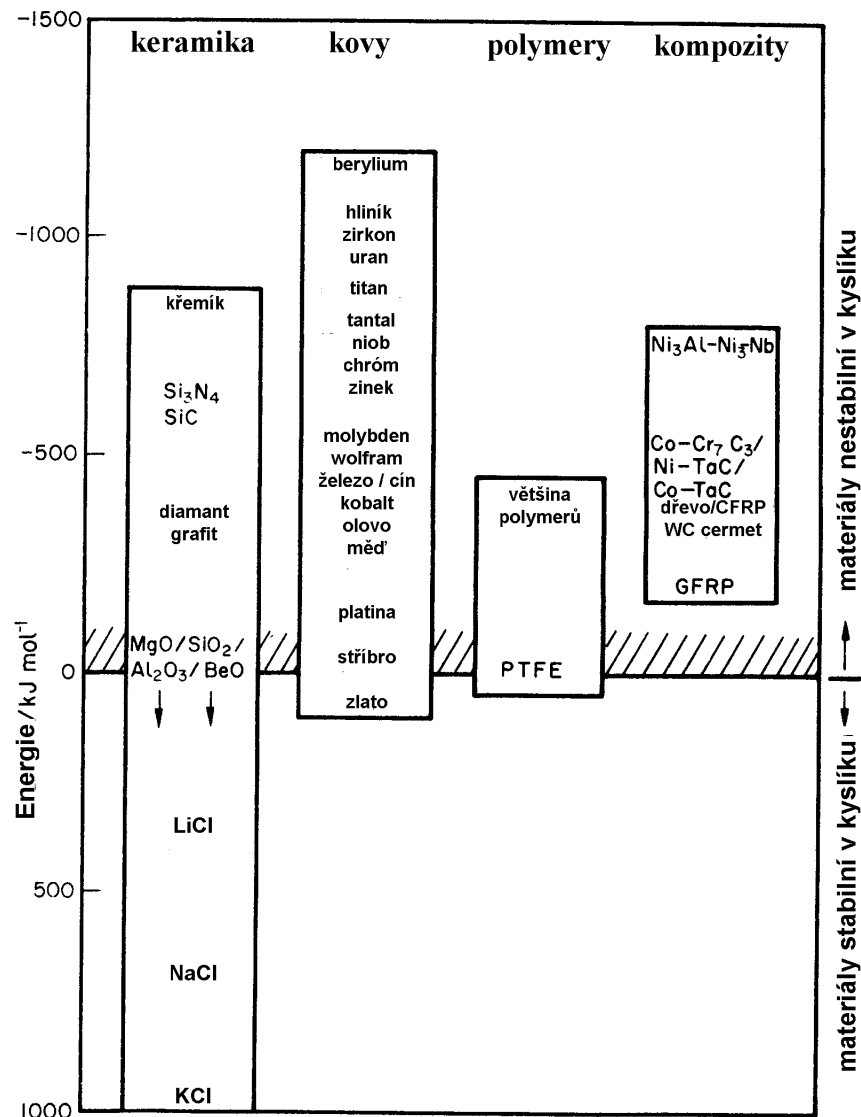
Kovy obecně, kromě zlata nejsou stabilní a při kontaktu s atmosférou dříve nebo později oxidují, aby tohoto stabilního stavu dosáhly. Tuto tendenci mnoha

látek reagovat s kyslíkem můžeme vyjádřit pomocí energie nezbytné pro tuto reakci.



Pokud je tato energie kladná materiál je stabilní a neoxiduje, pokud je tato hodnota záporná bude docházet k samovolné oxidaci.

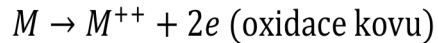
Sloupcový diagram (Obr. 2.) ukazuje energii oxidace pro čtyři skupiny materiálů keramiky, kovy, polymery a kompozity. Intuitivně lze očekávat, že čím větší je energie uvolněná v průběhu oxidace, tím větší bude rychlost oxidace, ale není tomu tak; tato energie vyjadřuje pouze tendenci materiálů k oxidaci. [12]



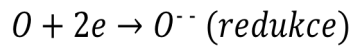
Obr. 2: Energie vzniku oxidů při 273 K (kJ.mol⁻¹ O₂) [12]

2.3.1 Oxidace v plynném prostředí

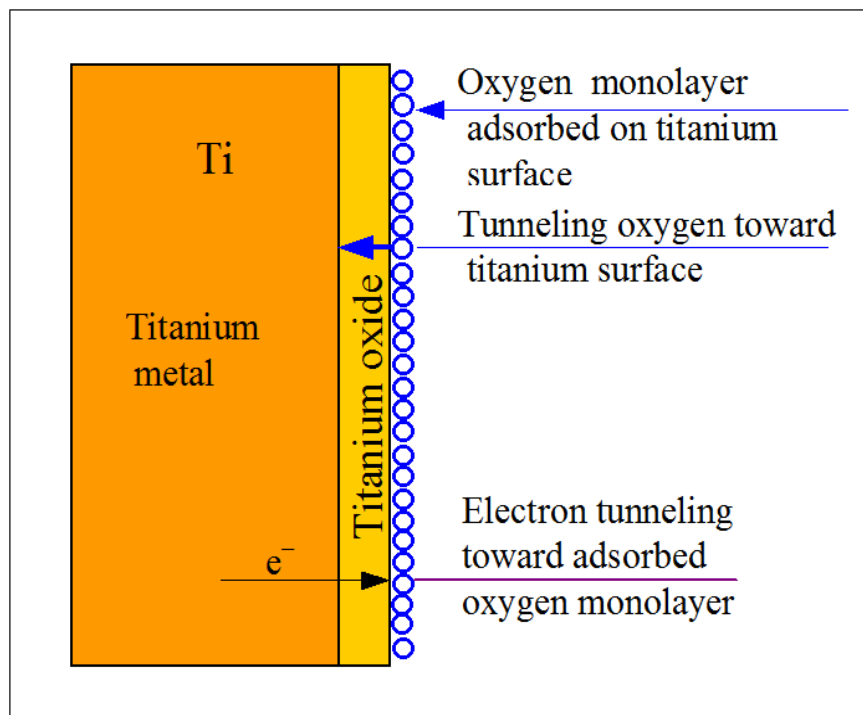
Proces oxidace v plynném prostředí O_2 je druhem redoxní reakce a probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku se na povrchu materiálu vytvoří iont uvolněním elektronů z atomů materiálu.



Tyto elektrony jsou následně absorbovány kyslíkem za vzniku kyslíkového iontu.



Ionty kovu a ionty kyslíku vytvářejí na povrchu oxid. Proces pokračuje, další elektrony z materiálu difundují skrz vrstvu oxidu k povrchu, vytvoří kyslíkové ionty; tyto kyslíkové ionty difundují skrz vrstvu a vytváří na povrchu materiálu oxidovou vrstvu (platí pro titan; např. u železa se oxidová vrstva tvoří na rozhraní oxid-vzduch). [12]

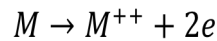


Obr. 3: Mechanismus tvorby oxidové vrstvy u titanu na vzduchu [13]

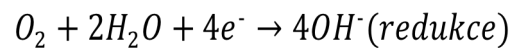
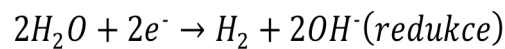
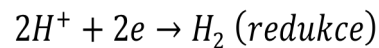
2.3.2 Oxidace v kapalném prostředí (anodická)

Redoxní reakce ve vodném prostředí lze rovněž rozdělit na dvě dílčí reakce.

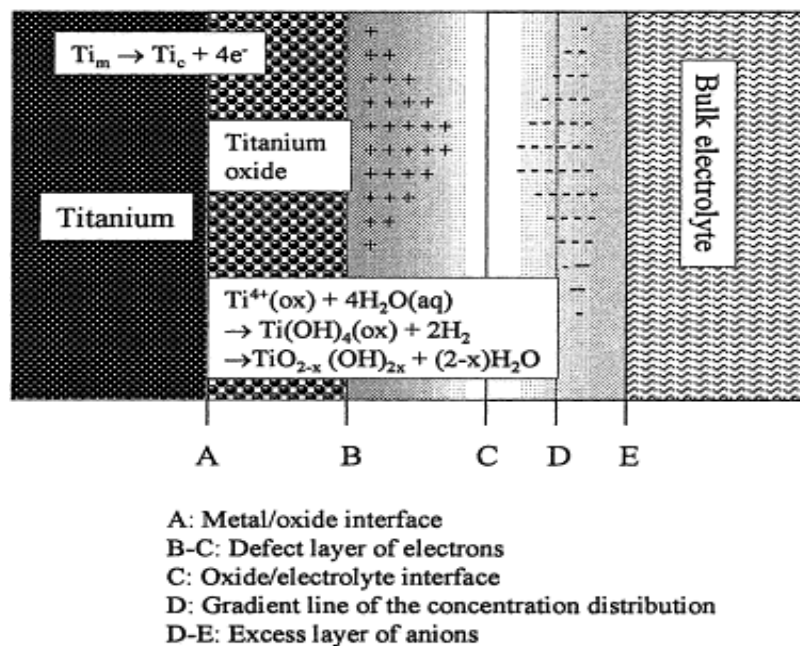
První je jako v předchozím případě oxidace kovu (anodická reakce):



Druhá spočívá v redukci složek prostředí (katodická reakce):



O tom, která z redukčních reakcí se uplatní, rozhoduje typ kovu a vlastnosti roztoku (pH, obsah rozpuštěného kyslíku). Na anodě se vytváří kovové ionty uvolňováním elektronů, zatímco na katodě se kyslík redukuje na OH^- absorbováním elektronů. Pokud jsou anoda s katodou spojeny, difuzí elektronů dochází k růstu kladného náboje na anodě a záporného náboje na katodě. Rozdíl těchto napětí představuje hnací potenciál pro oxidickou reakci. Čím je větší tím spíše bude materiál oxidovat. [4,12]

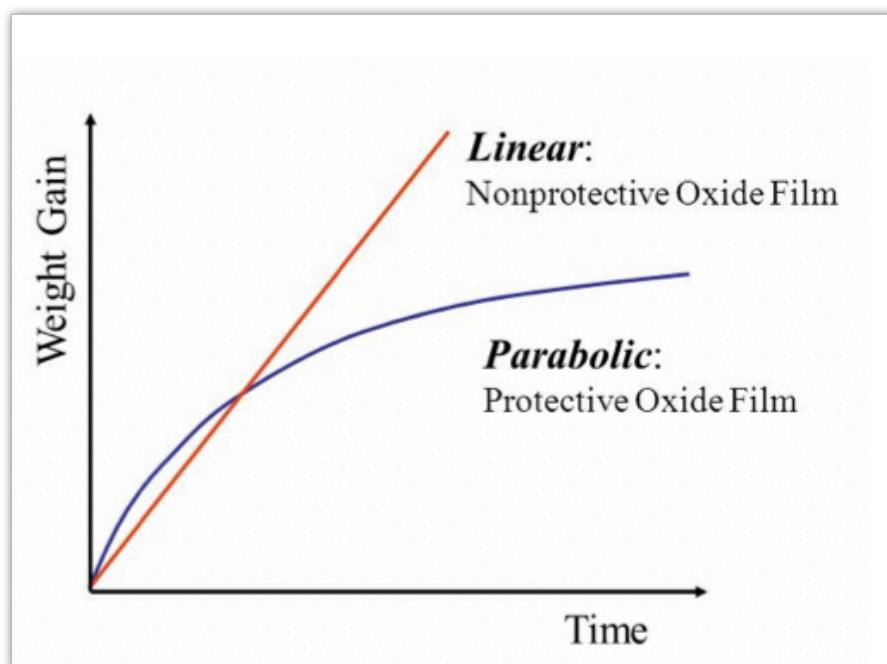


Obr. 4: Model dvojité vrstvy v mezní vrstvě anody při anodické oxidaci [14]

2.3.3 Rychlost oxidace

Oxidová vrstva působí jako bariéra mezi kovem a oxidačním prostředím. Pokud je oxidová vrstva porézní, má špatnou přilnavost k základnímu kovu nebo je oxid těkavý probíhá oxidace přibližně konstantní rychlostí (viz obr. 5, červená křivka). Takový film příliš nechrání proti další oxidaci. Naproti tomu je-li vrstva hutná a kompaktní (dobře chrání povrch kovu) rychlost oxidace se postupně s časem snižuje, neboť transport iontů kyslíku se děje přes stále tlustší vrstvu (viz. obr. 5 modrá křivka). Tvar křivky může být také ovlivněn parciálním tlakem kyslíku.

Vzhledem k tomu, že oxidace způsobuje vázání atomů kyslíku na povrchu materiálu, hmotnost materiálu roste úměrně s množstvím zoxidovaného materiálu. Tento přírůstek hmotnosti Δm v čase můžeme sledovat na obr. 6. [4,8]



Obr. 5: Rychlosti oxidace [15]

Při vysoké teplotě můžeme obvykle pozorovat dva druhy chování:

Lineární oxidace

$$\Delta m = k_L \cdot t,$$

kde k_L je kinetická konstanta. Přirozené k_L je obvykle kladné, jen u několika málo materiálů se oxidy, jakmile vzniknou odpaří a materiál tak ztrácí na váze a k_L je potom záporné.

Parabolická oxidace

$$(\Delta m)^2 = k_p \cdot t$$

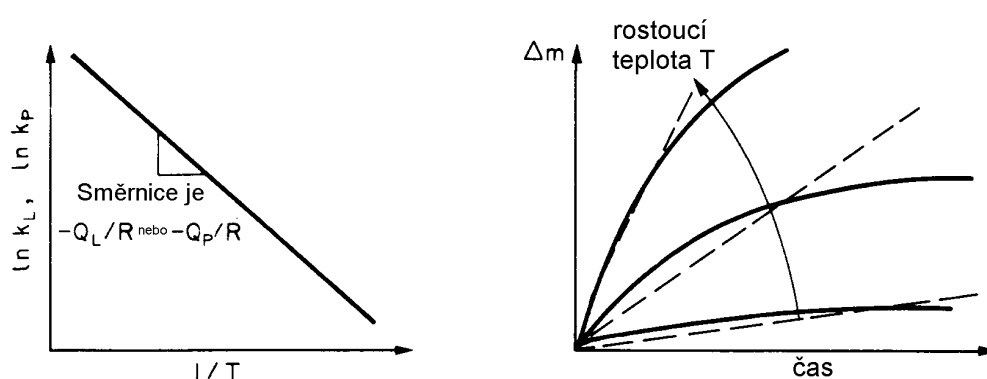
kde k_p je kinetická konstanta. V tomto případě je vždy kladná.

Případně může růst probíhat ještě třetím způsobem a to je logaritmický růst, ale tento průběh můžeme pozorovat jen u velice tenkých filmů.

Rychlost oxidace se řídí Arrheniovým zákonem, kde kinetické konstanty k_L a k_P rostou exponenciálně s teplotou.

$$k_L = A_L \cdot e^{\frac{-Q_L}{RT}} \text{ a } k_P = A_P \cdot e^{\frac{-Q_P}{RT}}$$

kde A_L , A_P , Q_L , Q_P jsou konstanty. Rychlost oxidace tedy exponenciálně roste s rostoucí teplotou, jak můžeme vidět na obr. 6.



Obr. 6: Rychlost oxidace závisí na teplotě podle Arrheniova vztahu [12]

Z Δm můžeme také spočítat kolik materiálu bylo nahrazeno oxidem, což je z konstrukčního hlediska podstatná informace, protože mechanické vlastnosti

oxidové vrstvy jsou obvykle výrazně horší než vlastnosti materiálu, protože oxidy jsou obvykle křehké. Tím je snížen nosný průřez součásti. [12]

2.4 Oxidové vrstvy na titanu

Oxidové vrstvy na titanu vznikají reakcí povrchu s oxidačním prostředím. Na počátku dojde k tvorbě tenké ochranné vrstvy tzv. nativní pasivní vrstvy.

Tato vrstva se vyznačuje několika velice přínosnými vlastnostmi jako je:

- relativně vysoká tvrdost
- výborná odolnost proti otěru
- výborná odolnost proti korozi
- nízký koeficient tření
- chemická inertnost (odolává většině minerálních kyselin i roztoků alkalických hydroxidů)
- polovodičová vodivost
- fotokatalytické vlastnosti a superhydrofilita

Oxidové vrstvy na titanu lze využít v řadě aplikací např. jako dekorační, otěru-vzdorné a mechanicky odolné vrstvy nebo pro povrchovou úpravu implantátů.

Tato vrstva přemění kov na bioinertní a tím zabrání uvolňování kovových iontů z implantátů do okolních tkání, nežádoucím reakcím a degradaci materiálu.

Tuto rychlost můžeme zvýšit např. ohřevem na vyšší teploty, vystavením silnějším oxidantům (HNO_3 , CrO_3 a jiné) či anodickou oxidací v elektrolytu. Rychlost tvorby vrstvy je závislá kromě výše uvedené teploty okolí a chemickém složení prostředí také na čase. [16,17,18]

Oxidové povlaky slouží nejen jako výborná korozní ochrana, ale zároveň napomáhají i k lepšímu přijetí biomateriálu hostitelskou tkání (výše zmíněná osteointegrace) a k zajištění lepší biokompatibility. [16]

2.4.1 Složení oxidové vrstvy na titanu

Během oxidace se na povrchu titanu mohou vytvořit různé druhy oxidů: oxid titaničitý TiO , oxid titaničitý TiO_2 , oxid titanatý Ti_2O_3 ; oxid titaničitý se vyskytuje v největší míře. [16]

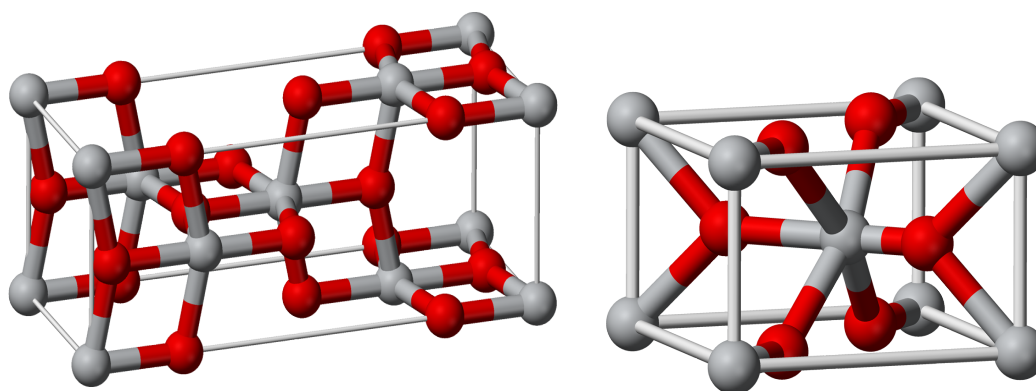
TiO₂

Oxid titaničitý je jedním z nejzákladnějších materiálů v našem denním životě. Je široce používán v rozmanitých barvách, kosmetických přípravcích a potravinových doplňcích. Oxid titaničitý se v přírodě může vyskytovat ve třech krystalických formách (rutil, anatas a brookitu). Všechny tři modifikace jsou chemicky totožné liší se pouze uspořádáním atomů, což má vliv na jejich vlastnosti. [9,10]

Tab. 6: Vybrané fyzikální vlastnosti TiO₂ modifikací [19]

	Rutil	Anatas	Brookit
Mřížka	Tetragonální	Tetragonální	Ortorombická
Hustota [g.cm ³]	4,2743	3,895	4,123
Index lomu	2,6-2,9	2,49-2,55	2,58-2,7

Rutil i anatas mají stejnou krystalickou strukturu. Rutilová modifikace je však nejstabilnější na rozdíl od anatasu a brookitu, které jsou metastabilní, proto při vyšších teplotách přechází na rutil (*brookit*~970°C, *anatas*~500°C).



Obr. 7: Anatas (vlevo), rutil (vpravo) [20]

Oxid titaničitý je základní oxid, který tvoří povrchovou vrstvu na titanu a jeho slitinách. Tento čtyřmocný oxid se vyznačuje velmi zajímavými jak fyzikálními tak chemickými vlastnostmi. Je relativně křehký, je to polovodič a je chemicky aktivován světelnou energií (fotoaktivita). Díky této vlastnosti je široce využíván

jako fotokatalyzátor tzn. rozkládá materiály podle naší volby např. nečistotu špínu, toxické chemikálie nebo hubí bakterie. [19,21]

Během fotokatalytické reakce vrstva tvořená TiO_2 absorbuje UV. Tím dojde na povrchu k excitaci elektronů a vznikne pár elektron - díra. Vzniklé páry mohou následně reagovat s kyslíkem a vzdušnou vlhkostí za vzniku volných radikálů O^{2-} a $\cdot\text{OH}$, které způsobí rozklad přítomných organických látek. Díky tomu jsou všechny předměty s nanosenou vrstvou TiO_2 samosterilizující.

Důsledkem fotokatalytické reakce je kromě výše uvedeného efektu také reakce vedoucí k tvorbě OH skupin na povrchu. Přítomnost OH skupin zvyšuje povrchovou energii což vede k lepší smáčivosti. [22]

TiO

Oxid titanatý je anorganická chemická sloučenina titanu a kyslíku. Je druhým nejčastějším oxidem titanu. Používá se hlavně při výrobě elektronických zařízení díky své supravodivosti. Dále se také používá jako součást keramických skleněných a optických součástí. Oxid titanatý lze nalézt podobně jako jiné oxidy titanu jako TiO_2 v některých minerálech jako ilmenit. [23]

Ti₂O₃

Je třímocný oxid, který má tmavě fialovou barvu. Tato látka má krystalickou strukturu Al_2O_3 korundu. Jako další titanové oxidy je inertní a proto odolává většině minerálních kyselin i roztoků alkalických hydroxidů. [23]

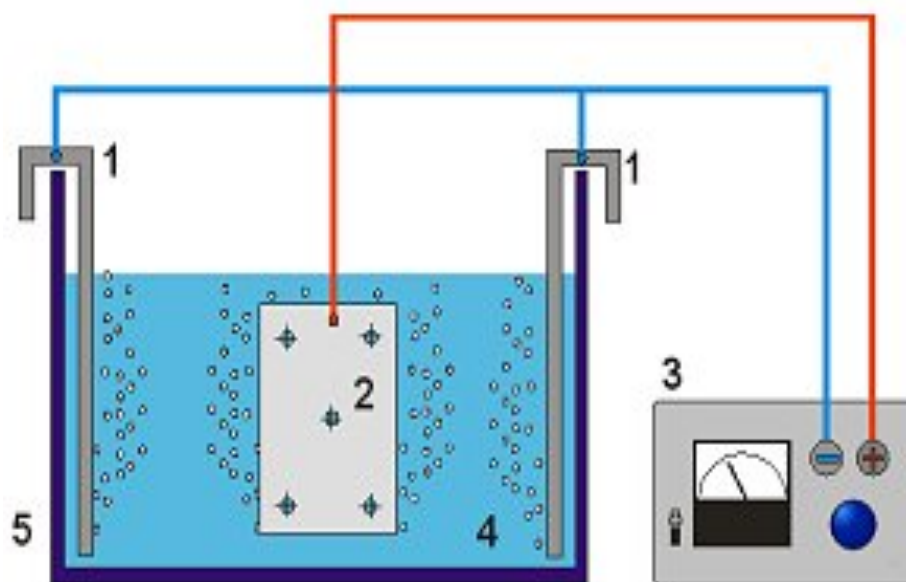
2.4.2 Metody tvorby oxidových vrstev

V současné době existuje celá řada metod pro vytváření oxidových vrstev. Lze je v zásadě rozdělit na chemické (metoda sol gel, CVD a anodická oxidace a další) a fyzikální (PVD, termická oxidace). V následujících dvou kapitolách bude prezentována anodická a termická oxidace. [16]

Oxidové vrstvy vytvořené termickou či anodickou oxidací mohou vykazovat různé zbarvení v závislosti na použitém napětí (anodická oxidace), teplotě (termická oxidace). K tomu dochází v důsledku interferenčních jevů na rozhraní kov - TiO_2 a TiO_2 – vzduch. Barvy jsou určeny tloušťkou vrstvy TiO_2 . [24]

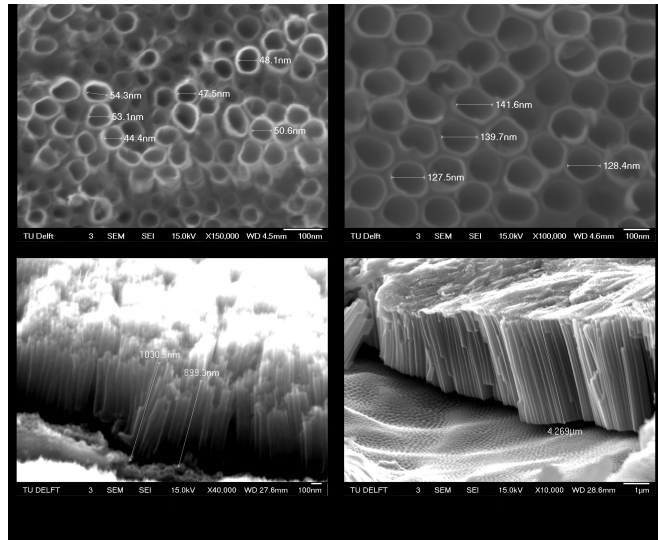
Anodická oxidace

Na Ti materiálech se na vzduchu vytváří přirozená (nativní) velmi tenká vrstva oxidu v řádu několika (1,5-10nm). Anodizací vytvořená vrstva na rozdíl od té přirozené dosahuje více než stonásobně větší tloušťky (10nm až 40 μ m). [25]



Obr. 8: Schéma zařízení pro anodickou oxidaci: 1. Katoda, 2. Anoda, 3. Proudový regulovaný zdroj, 4. Elektrolyt, 5. Kontejner s lázní [26]

Jedná se o elektrochemický proces, kdy na povrchu kovu, který je v elektrické lázni (elektrolytu) zapojen jako anoda dochází k difuzi kyslíku a jejich výměně s kovovými ionty (viz obr. 4). Tento jev vede k tvorbě oxidové vrstvy na povrchu anody. Tloušťka vrstvy roste s časem a rychlost s rostoucí hodnotou použitého napětí. Jako elektrolyty se nejčastěji se v procesu anodizace používají zředěné kyseliny (H_2SO_4 , H_3PO_2 , kyselina octová a další). Výsledná struktura je tvořena anatasem nebo rutilem a má v některých případech tvar kanálků (viz. obr. 10). Vlastnosti oxidových vrstev jsou závislé na parametrech anodizace jako je proud, procesní teplota, složení elektrolytu a anodový potenciál. Hlavní výhodou takto vytvořených vrstev je ve srovnání s jinými metodami tubulární struktura vrstvy, která je obzvláště výhodná pro dobrou osteointegraci. [18,25,27]



Obr. 9: Porézní oxidová vrstva na titanu vytvořená anodizací (obrázky vpravo nahoře a dole byly vytvořeny při 20V a 2 hodinách, obrázky vlevo při 60V a 30 minutách [7101992]). Obrázky byly pořízeny elektronovým mikroskopem. [27]

Termická oxidace

Termická oxidace je levná, efektivní a poměrně jednoduchá metoda přípravy povrchů. Titan a jeho slitiny velmi intenzivně oxidují nad 500°C. Povrch titanu modifikovaný termickou oxidací vykazuje vlastnosti prospěšné pro některé aplikace, které vyplývají hlavně z vlastností vytvořené vrstvy tvrdého krystalického oxidu ve formě převážně rutilu. Takto vytvořené vrstvy vedou například ke zlepšení tribologických vlastností. Tloušťka a tvrdost oxidové vrstvy závisí na teplotě a času. [24]

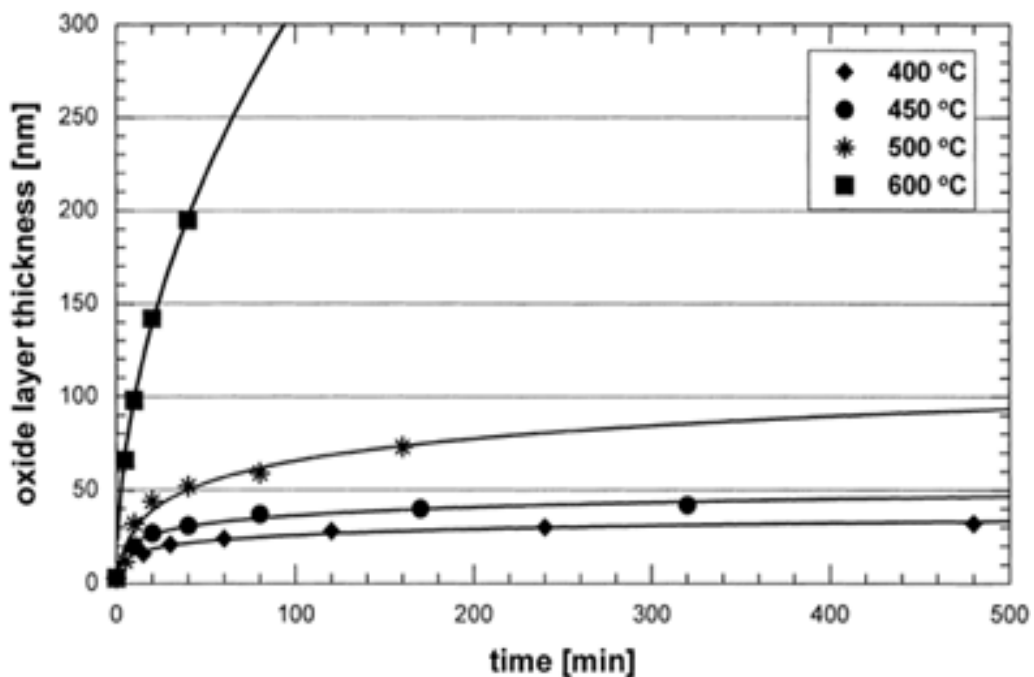
V závislosti na koncentraci oxidačního činidla pak rozlišujeme termickou oxidaci v prostředí laboratorní atmosféry a termickou oxidaci v prostředí řízené atmosféry proudícího O₂. [4,28]

Princip metody

Termická oxidace probíhá tak, že se materiál vloží do oxidační pece a ohřeje se na určitou teplotu. Oxidační pece mohou být dvojího druhu a to buď, oxidační pece s řízenou atmosférou nebo bez ní. Hlavní rozdíl je v tom, že v prvním případě oxidace probíhá v atmosféře 100% O₂, zatímco v druhém případě probíhá v laboratorní atmosféře, která obsahuje přibližně 20% kyslíku. Výhodou pece s řízenou atmosférou je vyšší koncentrace O₂, která může mít vliv na růst a

vlastnosti vrstvy a také rovnoměrné rozložení teploty během oxidace, díky proudícímu O_2 . Během ohřevu kyslík reaguje na povrchu s titanem a vytváří vrstvu TiO_2 . S rostoucí teplotou roste rychlost oxidace. [29,30]

Autoři prováděli experiment na vzorcích CP titanu grade 2 a $Ti6Al4V$ ve formě prutů o průměru 20mm a tloušťce 5mm. Vzorky byly zahřáty v komorové peci bez řízené atmosféry na $400^\circ C$ a $600^\circ C$ po dobu 5 až 500 min a poté vzorky chladili na vzduchu. [24]



Obr. 10: Tloušťka oxidové vrstvy na CP-Ti po termické oxidaci jako funkce času a teploty [24]

V práci [24] autoři prováděli experiment na vzorcích CP titanu grade 2 a $Ti6Al4V$ ve formě tyčí o průměru 20 mm a tloušťce 5mm. Vzorky byly zahřáty v komorové peci bez řízené atmosféry na $400^\circ C$ až $600^\circ C$ po dobu 5 až 500 min a poté vzorky chladili na vzduchu.

Na obr.10 a 11 je závislost tloušťky vrstvy na Ti na době oxidace při několika teplotách.

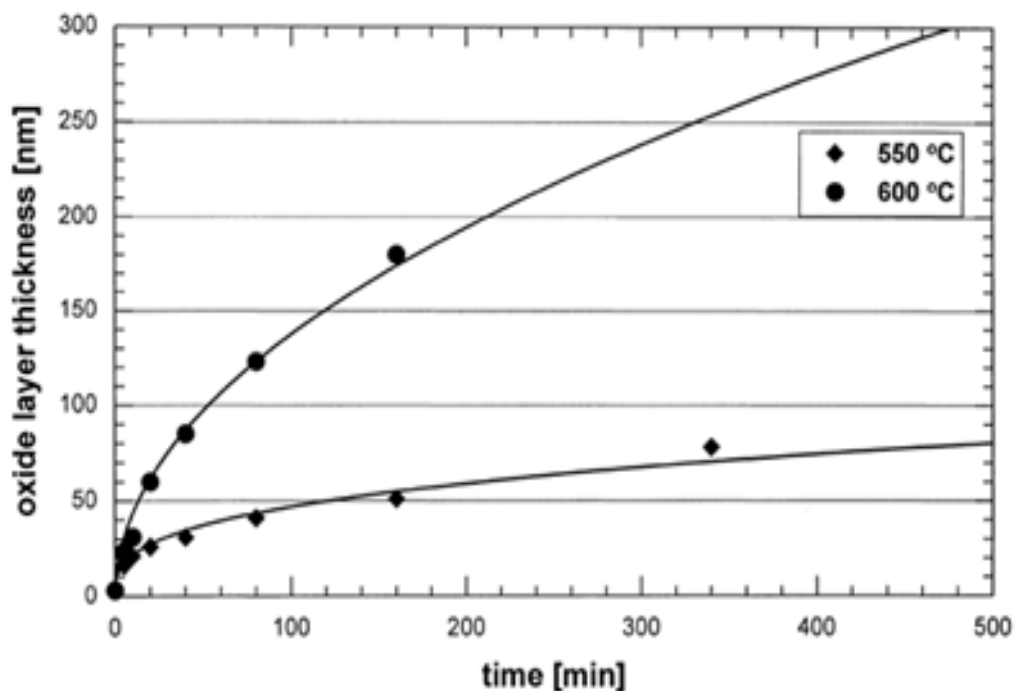
Z obrázku můžeme vyčíst, že rychlost oxidace roste s rostoucí teplotou. Do teploty $500^\circ C$ pozorujeme logaritmický růst a při teplotě $600^\circ C$ má křivka růstu tvar paraboly. V závislosti na tloušťce vrstvy jsou pozorována různá interferenční zbarvení. V následující tabulce je popis charakteristických barev v závislosti na

tloušťce oxidových vrstev. Nad tloušťku 80nm nelze pozorovat žádný vztah mezi tloušťkou a barvou. [24]

Tab. 7: Barvy oxidových vrstev po termické oxidaci [24]

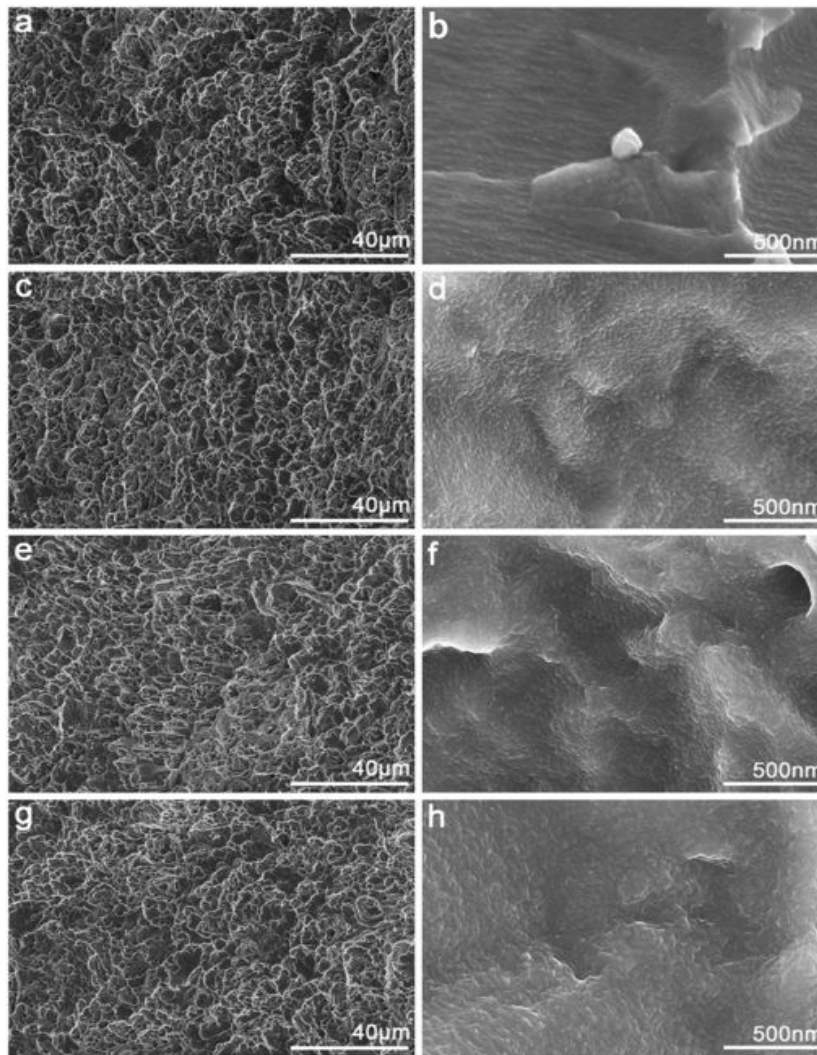
Tloušťka vrstvy (nm)	10-25	25-40	40-50	50-80
Barva	Zlatá	Fialová	Tmavě modrá	Světle modrá

U slitiny Ti6Al4V probíhala rychlost oxidace obdobně jako v předchozím případě. Do 550°C můžeme pozorovat logaritmický růst a při 600°C má křivka tvar paraboly.



Obr. 11: Tloušťka oxidové vrstvy na Ti6Al4V po termické oxidaci jako funkce teploty a času. [24]

Výsledná struktura oxidových vrstev vytvořených termickou oxidací byla zkoumána pomocí infračervené spektroskopie. Měřené tloušťky se pohybovaly kolem 190nm. V obou případech tedy jak u CP-Ti tak u slitiny Ti6Al4V se vrstva skládala pouze z TiO₂ ve formě rutilu. [24]



Obr. 12: Povrchová struktura vytvořená termickou oxidací při teplotě 450°C při rozdílných časech (a,b-0 h; b,c-2 h; e,f-4h; g,h-6) [31]

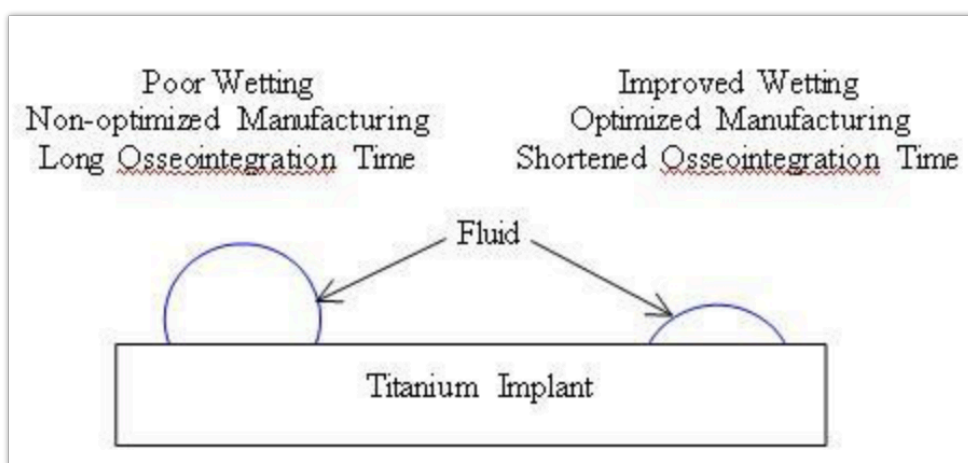
Na obr. 12 je ukázána měnící se morfologie povrchu vytvořená termickou oxidací v závislosti na čase. Oxidová vrstva byla tvořena směsí anatasu a rutilu, protože probíhala při nižší teplotě. Ukázalo se, že i tato struktura může být výhodná. Autoři textu zkoumali schopnost osteointegrace jak in vitro tak in vivo na zvířatech. Zjistili, že termická oxidace schopnost osteointegrace zvyšuje. [31]

2.4.3 Měření vlastností oxidových vrstev

Povrchové vlastnosti biomateriálů hrají důležitou roli při určování buněčné odpovědi (adheze a proliferace buněk) k materiálu. Titan je bioinertní kov a jako takový se vhojuje tzv. osseointegrací. Osseointegrace poskytuje přímé strukturální a funkční spojení mezi implantátem a živou kostí. Chování kostních buněk

ovlivňují charakteristické vlastnosti oxidových vrstev jako struktura, povrchová energie, smáčivost povrchu, krystalinita, drsnost povrchu a chemické a strukturální složení.

Adhezní vlastnosti biomateriálů pro živé organismy lze vyhodnotit pomocí měření kontaktního úhlu a povrchové energie. Malé kontaktní úhly a vysoká povrchová energie ukazují dobré adhezní vlastnosti materiálu. To umožňuje buňkám snadněji se vázat na povrch oxidu titanu a tím se zkracuje doba osseointegrace. [20,28]



Obr. 13: Smáčivost titanového implantátu [20]

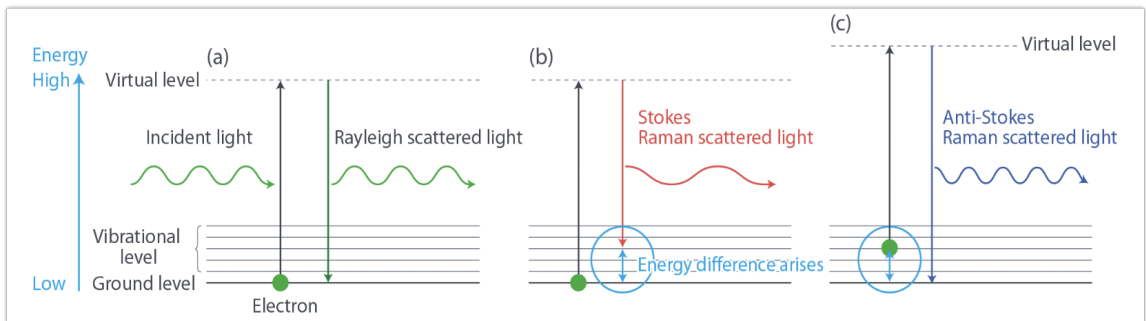
Kapka vlevo má kontaktní úhel mezi 90 a 180° , což činí interakci mezi titanovým implantátem a tekutinou slabou. V tom případě bude osseointegrace probíhat dlouho. U kapky vpravo, která má kontaktní úhel mezi 0 a 90° , je interakce mezi povrchem a kapalinou silná a osseointegrace bude rychlejší.

Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní a rychlá a nekontaktní metoda, která se používá pro identifikaci látek (jejich složení a struktury). Je to metoda vibrační molekulové spektroskopie, která je založena na nepružném rozptylu fotonů monochromatického záření vyzařovaného z laserového zdroje.

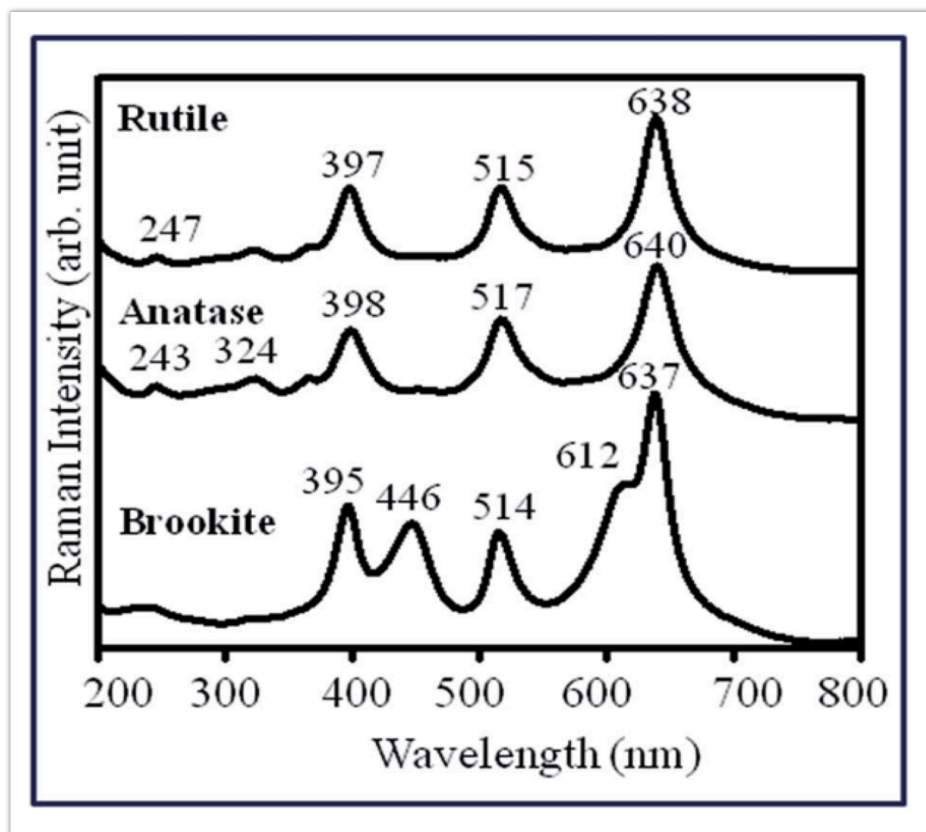
Pokud monochromatické záření o frekvenci ν_0 dopadá na vzorek, část záření se rozptýlí. Rozptýlené záření může mít stejnou frekvenci jako dopadající záření pak mluvíme o tzv. Reyleighově rozptylu (a), které pro nás nemá žádnou

vypovídající hodnotu. V opačném případě má rozptýlené záření odlišnou frekvenci než dopadající. Tento jev se nazývá Ramanův rozptyl (b, c). [7]



Obr. 14: Diagram Reyleighova rozptylu (a), Stokesova rozptylu (b) a anti-Stokesův rozptyl (c) [7]

Každá chemická látka či sloučenina má charakteristické Ramanovo spektrum, které slouží jako otisk prstu podle, kterého můžeme materiál identifikovat. Na obr. 16 můžeme vidět Ramanova spektra pro tři krystalové formy TiO_2 a tedy rutilu, anatasu a brookitu. [32]



Obr. 15: Ramanova spektra pro rutil, anatas a brookit [32]

Skenovací elektronová mikroskopie

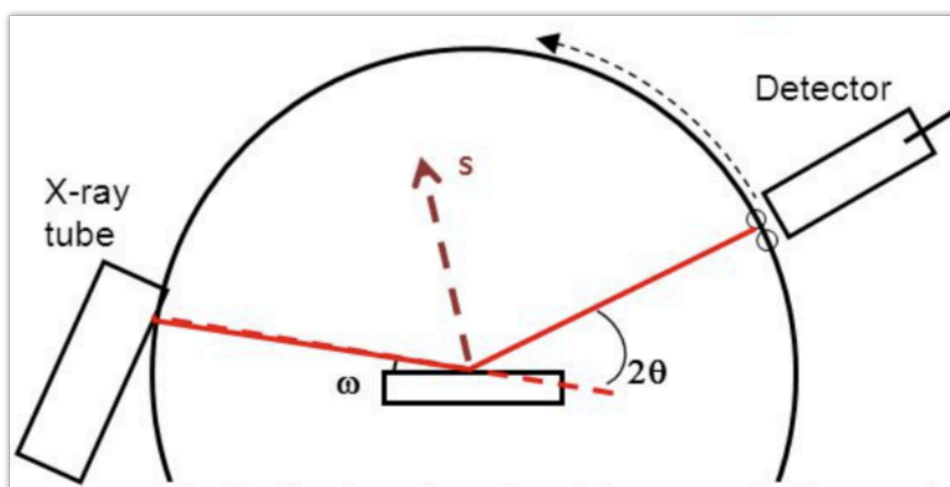
Skenovací elektronová mikroskopie je metoda umožňující studium mikrostruktury zkoumaných objektů až do jednotek nm. Mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku. Tento svazek vzniká emisí elektronů z katory a jejich urychlením. Svazek je fokusován vhodně upraveným elektrickým nebo magnetickým polem do minimální stopy. Stopa skenuje povrch vzorku a obraz vzniká pomocí televizního principu. Zvětšení je určeno poměrem velikosti vytvořeného obrazu a velikosti skenované plochy. Výsledný obraz vzniká detekcí odražených nebo sekundárních elektronů.

SEM je možné provádět na elektricky vodivých materiálech v opačném případě je třeba vzorek pokovit. [33]

XRD – difrakce rentgenového záření

XRD je analytická nedestruktivní metoda, která slouží ke studiu vnitřního uspořádání struktury krystalických látek a k jejich identifikaci. Její princip je založen na detekci odraženého rentgenového záření, vznikajícího interferencí na krystalové mřížce.

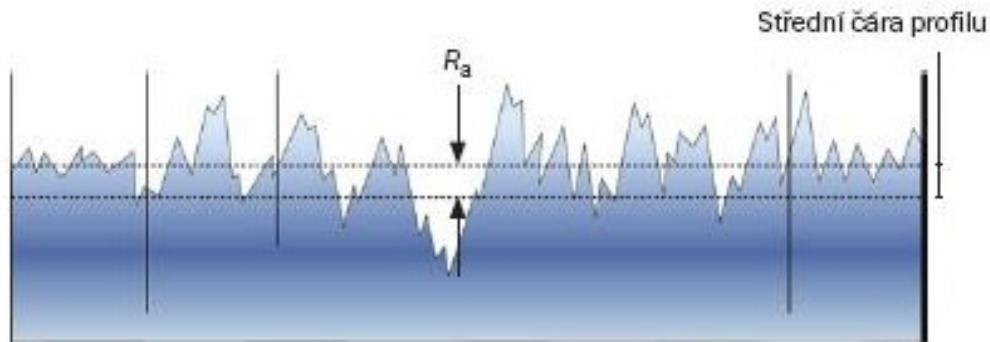
Při analýze tenkých vrstev se používá metoda GIXRD (Grazing incidence XRD diffraction). V tom případě je úhel dopadu nastaven na velmi malou hodnotu ($0,2 - 5^\circ$). Záření tak pronikne do menší hloubky a získáme silnější signál z povrchu, příp. povrchové vrstvy. Detektor se pohybuje během sběru dat. [34]



Obr. 16: Schéma GIXRD difrakce [35]

Měření drsnosti

Drsnost povrchu je souhrn nerovností povrchu s relativně malou vzdáleností, které nevyhnutelně vznikají při výrobě nebo jejím vlivem. Např. při oxidaci je drsnost způsobená procesem oxidace. Při měření drsnosti se nepočítají vady povrchu tj. náhodné nepravidelné nerovnosti (rysky, trhlinky, důlky). Nejčastěji se k posuzování drsnosti používá střední aritmetická odchylka profilu R_a . [36]

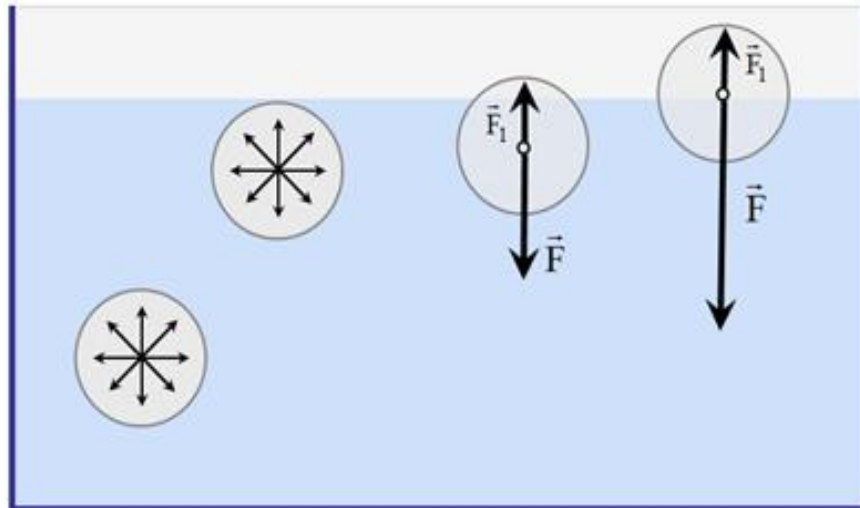


Obr. 17: Drsnost povrchu R_a [37]

2.5 Povrchové napětí a energie

2.5.1 Povrchové napětí kapalin

Povrchové napětí je významnou vlastností všech kapalin, která bezprostředně souvisí s přitažlivými silami. Uvnitř kapaliny jsou molekuly rovnoměrně rozprostřeny a působí na sebe mezimolekulárními silami, které se vzájemně kompenzují, zatímco molekuly na povrchu jsou obklopeny molekulami vody jen z jedné strany a molekulami plynu ze strany druhé. Protože hustota molekul plynu v horní části je výrazně menší, než hustota molekul kapaliny má výsledná přitažlivá síla směr dovnitř kapaliny. V působení výslednice sil dojde k vytvoření povrchového napětí a povrch kapaliny chová jako tenká blanka a snaží se při daném objemu zaujmout co nejmenší plochu. Nejmenší povrch má kapalina má-li tvar kulový a skutečně většina kapalin ve velmi malých objemech zaujímá na povrchu různých materiálů sférický tvar. Povrch kapaliny tvoří fázové rozhraní mezi kapalinou a plynem a kapalinou a pevnou látkou. [38,39,40]



Obr. 18: Síly mezi molekulami na fázovém rozhraní [40]

Povrchové napětí značíme symbolem γ a můžeme jej definovat jako sílu působící v rovině povrchu dané kapaliny kolmo na jednotku délky.

$$\gamma = \frac{F}{l}$$

Jednotkou povrchového napětí je $N \cdot m^{-1}$. Hodnota γ závisí na druhu kapaliny a na prostředí nad povrchem kapaliny. Se stoupající teplotou povrchové napětí klesá a při kritické teplotě klesne na nulu.

S povrchovým napětím úzce souvisí termín povrchová energie. Je to energie, kterou musíme systému dodat, aby došlo ke zvětšení povrchu (přesun molekul uvnitř kapaliny směrem k povrchové vrstvě). Práce (dW), potřebná k překonání této síly je přímo úměrná počtu převedených molekul z objemu na povrch, a tedy ploše nově vytvořeného (dA) povrchu.

$$dW = \gamma \cdot dA$$

γ má význam mezifázové energie. Jednotkou povrchové energie je $J \cdot m^{-2}$. V případě povrchů kapalin se pojmy povrchová energie a povrchové napětí často zaměňují, protože se obě veličiny číselně shodují. [39,40]

2.5.2 Povrchová energie pevných látek

Interakce mezi částicemi pevných látek jsou silnější než u kapalinách. Proto pevná látka nemůže tak snadno měnit svůj povrch, aby minimalizovala svoji energii. Povrchovou energii pevných látek můžeme definovat jako míru porušení chemických vazeb, přičemž, když rozdělíme pevné těleso na polovinu musíme systému dodat energii (W_c) nutnou na porušení vazeb a vzniku nového povrchu ($2\gamma_i$).

$$\frac{W_c}{2} = \gamma_i$$

To by ovšem platilo jen za ideálních podmínek v prostředí vakua. Ve skutečnosti je tato energie větší a povrchová energie díky oxidům a nečistotám a dalším vlivům menší. Díky těmto a dalším vlivům jsou přímé metody stanovení povrchové energie dosti omezené a nejsou univerzální. K experimentálnímu stanovení povrchové energie je možné použít metody založené na měření úhlu smáčení. [39,40]

2.5.3 Povrchová energie na rozhraní

Na fázovém rozhraní se uplatňuje řada energií, které jsou výsledkem vzájemné interakce atomů a molekul obou fází. Uvažujeme-li systém sestávající se z tří fází v našem případě systém pevná látka – kapalina - plyn. Uplatňují se zde 3 mezifázové energie:

- mezi tuhou a kapalnou fází (γ_{sl})
- mezi tuhou a plynou fází (γ_{sg})
- mezi kapalnou a plynou fází (γ_{lg})

V takovém systému musí být splněna podmínka rovnováhy známá jako Youngova rovnice. Tato rovnice uvádí, že vektorový součet mezifázových energií v místě styku tří uvažovaných fází je nula tj. platí:

$$\gamma_{lg} \cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$$

Jevy na rozhraní označujeme jako smáčení. Smáčivost je schopnost kapaliny udržovat kontakt s povrchem pevné látky. Mírou smáčení kapaliny na povrchu je tzv. úhel smáčení θ . Je to úhel, který svírá tečna povrchu kapky v bodě dotyku kapky s rozhráním. [39,40]

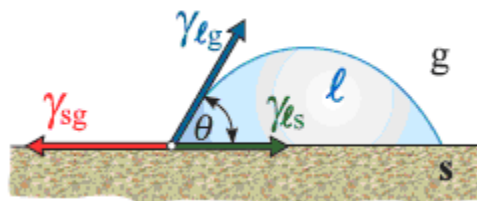
2.5.4 Úhel smáčení

Úhel smáčení nebo kontaktní úhel θ určuje tvar sedící kapky na povrchu a vztah můžeme vyjádřit z Youngovy rovnice:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}$$

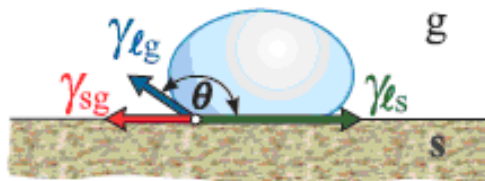
V závislosti na velikosti úhlu mohou nastat tyto případy:

- **Úhel smáčení je v rozmezí $0 < \theta < 90^\circ$** : Kapalina tuhou látku dobře smáčí. Takový povrch označujeme jako lyofilní v případě vody hydrofilní.



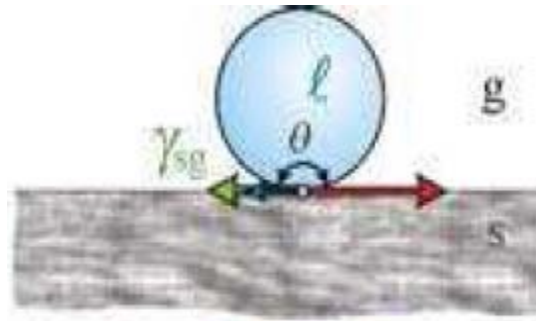
Obr. 19: Dobré smáčení [40]

- **Úhel smáčení je v rozmezí $90^\circ < \theta < 180^\circ$** : Kapalina tuhou látku špatně smáčí.



Obr. 20: Špatné smáčení [40]

- **Úhel smáčení je $\theta = 180^\circ$:** Kapalina povrch nesmáčí. Povrch pevné látky je lyofobní v případě vody hydrofobní.



Obr. 21: Špatné smáčení [40]

- **Úhel smáčení je $\theta = 0$:** Kapalina se roztéká na tenkou souvislou vrstvu. V takovém případě mluvíme o dokonalém smáčení neboli roztírání.



Obr. 22: Roztírání [40]

Hydrofilní povrchy jsou povrchy s vysokou povrchovou energií. Jsou to zejména kovy, jejich oxidy a keramické povrchy. Hydrofobní povrchy mají naopak nízkou povrchovou energii. [39,40]

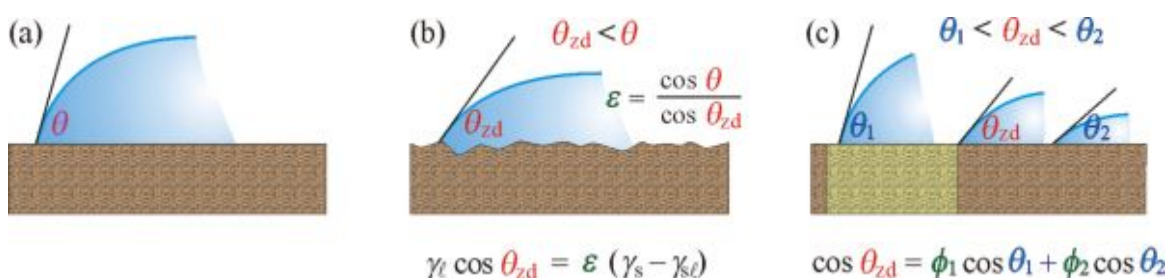
2.5.5 Faktory ovlivňující velikost úhlu smáčení

Youngův model předpokládá zcela čistý, dokonale hladký, rovný a homogenní povrch za absence jakýchkoli reakcí mezi pevnou látkou a kapalinou a bez přítomnosti adsorbovaných plynů. Ve skutečnosti je tomu jinak a skutečný povrch se od toho ideálního významně liší. Dále uvedené faktory mohou mít vliv na velikost kontaktního úhlu. [39,40]

Drsnost povrchu

I u pečlivě připravených povrchů se mohou vyskytnout rýhy a nerovnosti. Tyto defekty pak působí na kapalinu jako kapilára, v níž může kapalina stoupat je-li úhel smáčení ostrý a klesat je-li tupý. Drsný povrch je obvykle lépe smáčen dobře smáčečnými kapalinami a hůře smáčen špatně smáčečnými kapalinami, zatímco u hladkých povrchů je tomu naopak (Obr 23.).

Drsnost a nehomogenita povrchu ovlivňuje úhel smáčení tyto nepřesnosti kompenzujeme zavedením experimentálně stanovených koeficientů ε (koeficient drsnosti) a ϕ_i (koeficient nehomogenity povrchu, který vyjadřuje podíl chemicky odlišných částí povrchu). θ_{zd} je velikost kontaktního úhlu na drsném povrchu. [39,40,41]



Obr. 23: Kontaktní úhel dobře smáčečící kapaliny (a) na čistém povrchu, (b) na drsném povrchu, (c) na chemicky heterogenním povrchu. [40]

Hystereze úhlu smáčení

Hystereze je rozdílnost úhlu smáčení při jejím postupu a ústupu na tuhém povrchu. Při styku kapaliny s povrchem pevné látky existuje několik metastabilních úhlů smáčení (úhly stoupající a klesající nejsou stejné), lišících se velikostí od úhlu rovnovážného. Obvykle je kontaktní úhel kapaliny postupující po tuhém povrchu θ_A (vzestupný úhel) větší než úhel θ_R (sestupný kontaktní úhel). Rozdíly mezi hodnotami θ_R a θ_A mohou být 0° až 50° . Příčinou jsou obvykle nečistoty, přítomnost adsorbovaných plynů a nerovnosti tuhého povrchu. [40]

Adsorpce povrchu

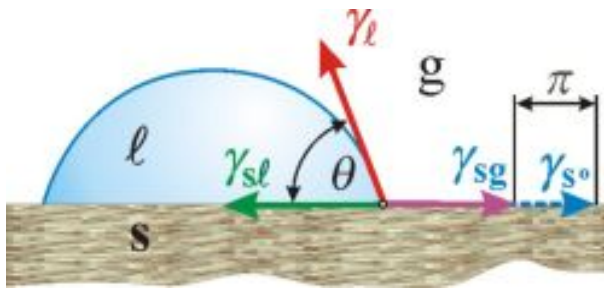
Adsorpce látek přítomných v plynné fázi na povrchu pevné látky vede ke snížení povrchové energie tuhé látky z hodnoty γ_{s_0} (povrchová energie čisté tuhé

látky v rovnováze s její vlastní nasycenou parou) na hodnotu γ_{sg} (povrchová energie tuhé látky v rovnováze s nasycenou parou kapaliny, která tvoří kapku). Rozdíl těchto povrchových energií označujeme jako povrchový tlak π :

$$\pi = \gamma_{s_0} - \gamma_{sg}$$

Pak má Youngova rovnice tvar:

$$\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \pi - \gamma_{sl}$$



Obr. 24: Vliv adsorpce na hodnotu kontaktního úhlu [40]

Hodnota úhlu smáčení θ se mění v závislosti na hodnotách povrchového tlaku π . Tento vliv se uplatňuje u materiálů s vysokou povrchovou energií (jako kovy nebo sklo), které adsorpci snižují.

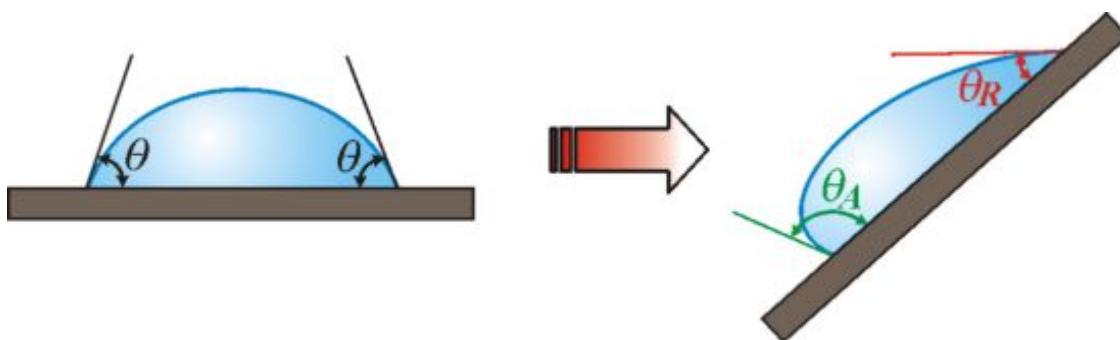
Podle charakteru sil rozlišujeme fyzikální a chemickou adsorpci:

- **Fyzikální adsorpce:** Molekuly plynu nebo kapaliny jsou k povrchu pevné látky vázány Van der Waalsovými silami. Tyto síly působí mezi všemi druhy částic, proto probíhá po celém povrchu. Adsorpce může vznikat i v několika vrstvách a lze jí snadno odstranit zahřátím.
- **Chemická adsorpce:** Při chemické adsorpci vzniká mezi adsorbovanými molekulami a povrchem pevné látky chemická vazba. Tyto vazby jsou mnohem silnější. Na povrchu se tvoří monomolekulární pevně vázaná vrstva. Desorpce je proveditelná jen za vysokých teplot. [40]

Ostatní vlivy

Další vlivy, které působí na velikost kontaktního úhlu jsou např. potenciální energie kapaliny nebo interakce pevné látky s kapalinou (chemické reakce, rozpouštění, bobtnání). Při těchto dějích se mění γ_s i γ_{sl} a tedy pozorovaný úhel se mění s časem. [40]

Měřením kontaktního úhlu můžeme stanovit povrchovou energii a smáčivost. Úhel smáčení se dělí na ustupující a postupující a je dán druhy mezimolekulárních sil. V následující kapitole si je krátce přiblížíme. [42]



Obr. 25: Postupující a ustupující úhle smáčení [40]

2.5.6 Výpočet kontaktního úhlu

Na výpočet povrchové energie pomocí kontaktního úhlu je známých několik metod: Zismanův model, Fowkesův model, Schultzův model, model Owense a Wendta (OWRK) atd.

Fowkes navrhl počítání povrchové energie jako součet všech působících interakcí. Tato teorie je dodnes základem pro výpočet disperzní složky celkového povrchového napětí. [33,34]

$$\gamma = \gamma^k + \gamma^i + \gamma^d + \gamma^h + \gamma^{ab} + \dots$$

Patří sem Wan der Waalsovy síly:

- γ^k - Keesonovy interakce
- γ^i - Debyeovy interakce
- γ^d - Londonovy disperzní interakce

dále γ^h vodíkové vazby, γ^{ab} -acidobazické interakce [41,42]

OWRK

Owens a Wendt stanovili, že povrchová energie každé fáze může být rozdělena na disperzní část γ^d a polární část vodíkové vazby γ^p . Energie nedisperzních sil na rozhraní byla počítána a zahrnuta jako geometrický průměr z nedisperzních složek kapaliny a pevné látky. Navržená rovnice je rozšířením Fowkesovy rovnice:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right)$$

V kombinaci s Youngovou rovnicí a po dalších úpravách dostáváme rovnici:

$$\frac{1 + \cos\theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_{ld}}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$$

Kde:

γ_l - povrchová energie testovací kapaliny

γ_s^d - disperzní složka povrchové energie pevné látky

γ_s^p - polární složka povrchové energie pevné látky

γ_l^d - disperzní složka povrchové energie testovací kapaliny

γ_l^p - polární složka povrchové energie testovací kapaliny [40,42]

2.6 Metody měření kontaktního úhlu

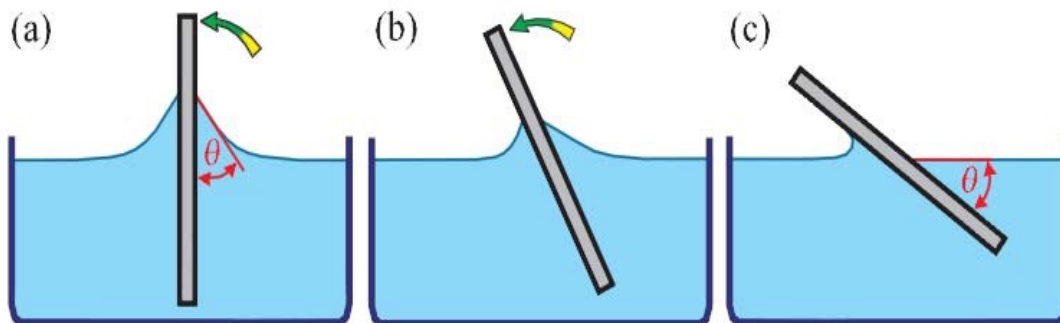
Metoda nakloněné desky

Deska měřeného materiálu je ponořena do kapaliny. Poté desku nakláníme tak dlouho až je povrch kapaliny rovný až k čáře styku mezi deskou a kapalinou.

V tom okamžiku se změří úhel mezi deskou a hladinou (úhel smáčení θ).

Metoda se používala pro měření malých úhlů. Naměřená velikost úhlu smáčení je relativně nepřesná a leží někde mezi úhlem postupujícím a ustupujícím.

[39,40]



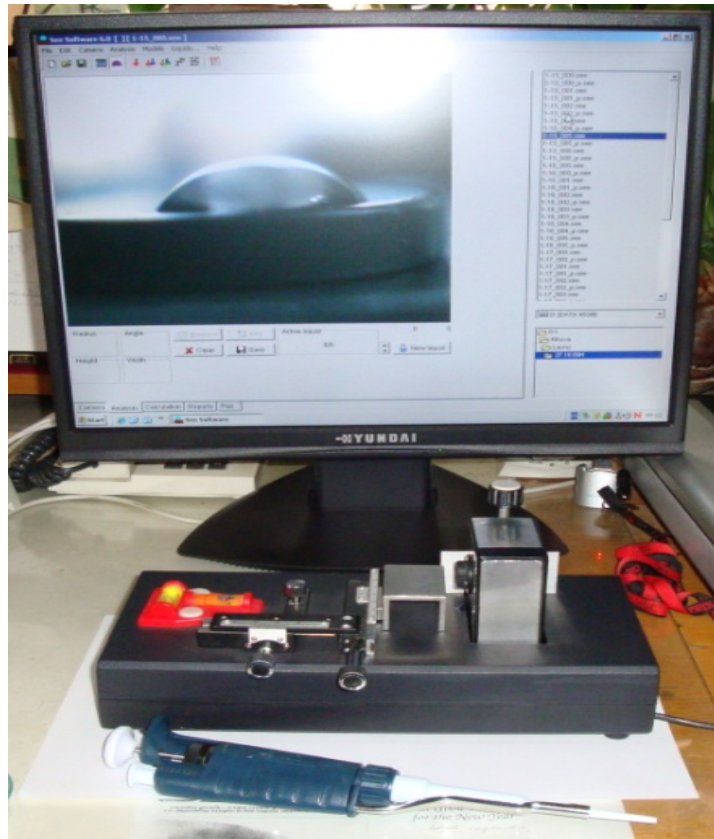
Obr. 26: Měření kontaktního úhlu na nakloněné destičce [40]

Měření úhlu na přisedlé kapce

Je to metoda přímého měření úhlu smáčení na kapce kapaliny umístěné na rovném povrchu pevné látky. Povrch je osvětlen svazkem paprsku rovnoběžným s povrchem. Dříve se úhel smáčení měřil přímo mikroskopem, opatřeným goniometrickou stupnicí, na fotografii kapky. Tato metody se v současnosti příliš často nepoužívá. V poslední době se stále častěji profil kapky snímá kamerou, a úhel smáčení je vyhodnocen pomocí počítače. Přestože je vyhodnocení profilu kapky za pomoci počítače mnohem přesnější než v případě mikroskopu výsledky této metody mohou být poněkud subjektivní a závisí na přesnosti měření zkušenostech a zručnosti obsluhy. [39,40]

Popis zařízení pro měření kontaktního úhlu

Měření úhlu na přisedlé kapce se používá v zařízení pro měření kontaktního úhlu, které se nazývá SeeSystem a který jsme používali při našem měření. Jeho název je složený ze zkratky pro anglický výraz Surface Energy Evaluation System. V překladu do češtiny to znamená systém hodnocení povrchové energie. [41,42]



Obr. 27: Kompletní SEE systém [41]

SeeSystem se skládá ze dvou částí z nastavitelného podstavce s posuvným stolem pro souřadnicový pohyb ve směru x, y a CCD kamery, kterou je možno polohovat výškově. Kamera je propojená přes USB s počítačem a snímá povrch stolu i s umístěnými vzorky. Použití kamery umožňuje nasnímat časový vývoj kapky s volitelnou rychlostí (počet snímků/čas), což může být velmi užitečné v případě smáčivých povrchů. [41,42]

Snímky se promítají v podpůrném programu SEE software, který umožňuje převést profil kapky na kružnici např. pomocí metody nejmenších čtverců. Program následně sám vyhodnotí velikost kontaktního úhlu. Tím je částečně vyloučen nežádoucí vliv experimentátora na stanovení velikosti kontaktního úhlu.

Software dále umožňuje výpočet povrchové energie na základě nejčastěji používaných modelů (Neuman, Wu, OWRK a další) včetně stanovení chyby měření.

Součástí zařízení je také mikropipeta a databáze testovacích kapalin s definovanými vlastnostmi. Kapaliny by měly splňovat tyto kritéria: [40,41,42]

- Kapaliny musí být chemicky stabilní a nesmí reagovat s měřeným povrchem
- Kapaliny by měly být co nejčistší (bez nechtěných příměsí a nečistot)
- K naměření všech komponent povrchové energie je nutné použít při měření jak polárních, tak nepolární kapaliny
- Kapaliny musí mít přesně definovanou povrchovou energii
- Povrchová energie materiálu musí být větší než povrchová energie kapaliny
- Nesmějí být těkavé a toxické [40,41,42]

Teoretická nepřesnost tohoto přístroje, která je dána rozlišením kamery a je 1° až 2° . V měření je nejistota samozřejmě větší a je dána mnoha vlivy, které jsou uvedeny v kapitole 2.5.5. Dále má na velikost kontaktního úhlu velký vliv také vodorovnost povrchu. U těchto měření platí, že je třeba dobrá statistika tzn. velký počet měření. Absolutní statistické minimum je 10.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části byla provedena termická oxidace v prostředí laboratorní atmosféry a termická oxidace v atmosféře proudícího O_2 , která se prováděla na Fyzikálním ústavu AV ČR. Podmínky oxidace a použité experimentální metody byly voleny na základě literární rešerše a na základě předešlých experimentů. [29]

Dále bylo provedeno měření kontaktního úhlu dvou materiálů v závislosti na čase. Vzorky byly rozděleny na dvě série. Série A se nechala stárnout ve fyziologickém roztoku a série B v destilované vodě.

3.1 Příprava vzorků

Výchozím materiálem byla tyč ze slitiny Ti-39Nb z UJP a. s. (Praha). K experimentu jsme si připravili 20 vzorků ve tvaru válečků o průměru 14 mm a výšce cca 3 mm. V průběhu práce byly provedeny změny a použili jsme pouze 10 vzorků. Při přípravě vzorků jsme postupovali takto. Z tyčového materiálu (slitina Ti-Nb) bylo nařezáno 20 vzorků o příslušných rozměrech. Vzorky byly řezány na pile MTH micro 3000. Takto získané vzorky jsme poté označili a zalisovali na lisu LECO PR-4X do bakelitu (LECO corporation 3000). Vzorky byly lisovány po třech při postupném ohřátí na teplotu 180°C , krátké výdrži a postupném ochlazení. Při poklesu na teplotu 65°C byly vzorky vyjmuty a proces se opakoval s dalšími vzorky. Vzorky v bakelitové formě jsme pak brousili za pomoci několika tříd SiC brusných papírů (P60, P320, P600 a P1000 v zestupně) na metalografické brusce LECO GPX 300 za nízkých brusných rychlostí.

Po broušení jsme vzorky leštili na neoprenovém plátnu navlhčeném roztokem koloidní suspenze SiO_2 -OP-S a H_2O_2 . Leštění se provádělo opět na metalografické brusce LECO GPX 300 za nízkých brusných rychlostí, aby se docílilo zrcadlového vzhledu. Následně byly vzorky vyjmuty z fixačního materiálu tak, aby nedošlo k poškození povrchu a byly zavařeny do ochranné folie.

3.1.1 Termická oxidace v prostředí laboratorní atmosféry

Oxidace probíhala v peci LAC LH 30/13 s regulátorem MT825-A. Vzorky jsme vložili do keramických mističek a umístili do pece. Pak jsme spustili pec a začali postupně ohřívat na teplotu 600°C. Růst teploty v závislosti na čase byl exponenciální. Po dosažení 600°C byly vzorky oxidovány po 8 hodin. Následně pec vyplanula a byla vypnuta a nechala se vychladnout.

3.1.2 Termická oxidace v atmosféře O₂

Před samotnou oxidací byly vzorky leptány HCl a čištěny destilovanou vodou. Žíhání probíhalo v elektrické vakuové peci CLASSIC CLARE 4.0 s válcovou komorou v atmosféře proudícího O₂. Pec je vybavena superkanthalovými topnými moduly do teploty 1600°C, keramickou Al₂O₃ komorou a aparaturou pro přívod a odvod technických plynů.



Obr. 28: Vakuová pec CLASSIC CLARE 4.0 [43]

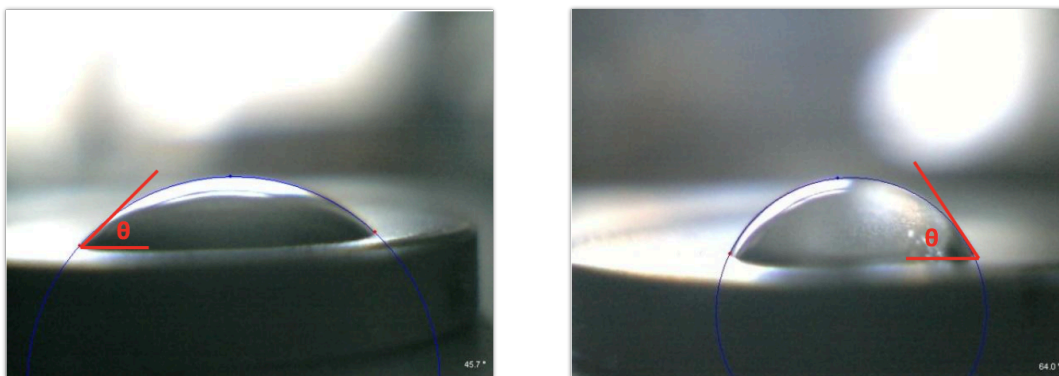
Do pece jsme umístili vnitřní skleněnou SiO₂ trubici se vzorky. Trubice sloužila jako ochrana proti nečistotám v peci. Na konce komory byly umístěny válečky z pórovité keramiky o málo menšího průměru, než válec na ochranu proti rázu O₂. Poté byla komora uzavřena a evakuována turbomolekulární vakuovou pumpou až na minimální tlak 2mbar.

Po evakuaci jsme přes průtokoměr nastavili průtok 30 ml/min a komorou jsme nechali proudit O₂. Na závěr byla pec zapnuta a studované vzorky byly

podrobeny zahřívání při konstantní rychlosti 10K/min na teplotu 500°C. Žihání probíhalo 24 hodin. Vzorky byly chlazeny na vzduchu.

3.2 Měření kontaktního úhlu

Jako kapaliny pro testování byly zvoleny destilovaná voda a ethylenglykol. Vzorek byl umístěn před kameru a na povrch kápnuta mikropipetou kapka testovací kapaliny o velikosti 5 μl . Během přibližně 3 vteřin byl obraz doostřen a kapka vyfotografována. Pro měření je důležité dodržovat stálou velikost kapek a také délku prodlev mezi umístěním kapky na vzorek a vytvořením snímku, aby bylo měření co nejpřesnější. Po vyfotografování se snímek kapky objeví v SEE softwaru. K analyzování velikosti kontaktního úhlu jsme použili 3 body: 2 body se umístí na rozhraní vzorek-kapka, třetí bod se umístí na rozhraní kapka-vzduch, tak aby co nejlépe kopírovaly obrys kapky. Tři body definují kružnici, z které se pomocí derivace spočítá tečna v místě dotyku kapky s povrchem. Tečna k této kružnici pak svírá s povrchem vzorku kontaktní úhel. Na základě kontaktních úhlů se pak spočítá povrchová energie podle Owens-Wendtova modelu.



Obr. 29: Kapka vody (vpravo), ethylenglykolu (vlevo) fitovaná kružnicí a kontaktní úhel mezi tečnou a povrchem [41]

3.2.1 Pokusné měření

V první fázi bylo provedeno pokusné měření kontaktního úhlu pro kontrolu spolehlivosti přípravy vzorků, abychom zjistili, zda je celý postup měření a čištění opakovatelný a hodnoty kontaktních úhlů nabývají podobných hodnot případně jaká je nepřesnost měření. Jako zkušební vzorky byly použity 2 vzorky ze slitiny

TiAlIV s leštěným a drsným povrchem. Vrstvy byly testovány nanášením 3 kapek obou kapalin. Mezi jednotlivými měřeními byly vzorky čištěny v acetonu v ultrazvukové vaně po dobu 4 minut. Poté byly vzorky vyjmuty a usušeny fénem.

3.2.2 Nulté měření

Další měření kontaktního úhlu probíhalo na zkušebních vzorcích TiNb. Postup měření byl obdobný jako při pokusném měření. Ale vzhledem k velkému rozptylu hodnot během pokusného měření jsme vzorky testovali nanášením 5 kapek obou kapalin. Mezi měřeními byly vzorky čištěny v acetonu v ultrazvukové vaně po 4 minuty a poté sušeny po 3 minuty pod IR lampou. Na vzorcích byl poté měřen kontaktní úhel vody a ethylenglykolu a vypočítána povrchová energie.

3.2.3 Stárnutí

Prostředí pro vzorky

Vzorky byly rozděleny na dvě sady. Po provedení nultého měření byla sada A umístěna do termostatu a sada B do lednice. Rozmístění vzorků a podmínky stárnutí jsou uvedeny v tabulce. Vzorky s označením O byly oxidovány v kyslíku při 500°C po 24 hodin. Vzorky s označením T byly oxidovány v prostředí laboratorní atmosféry při 600°C po 8 hodin.

Tab. 8: Umístění a označení vzorků při stárnutí

Sada	Prostředí	Podmínky	Číslo vzorku
A	Fyziologický roztok	37°C	T1, T2, O1, O2
B	Destilovaná voda	20°C	T3, T4, O3, O4

Během stárnutí byla pravidelně kontrolována teplota jak u termostatu, tak u lednice. U termostatu docházelo k vypařování fyziologického roztoku a tak byla hladina pravidelně kontrolována a roztok doplňován. Měření probíhalo po 29 dní.

3.3 Měření

Měření probíhalo na čtyřech vzorcích. Dva vzorky byly vystaveny stárnutí ve fyziologickém roztoku. Pro tyto vzorky bude dále použito označení 500F a 600F (podle teploty oxidace). Abychom mohli zjistit, jak se vrstvy během exponování ve fyziologickém roztoku změnily, porovnávali jsme je se vzorky, které byly pouze oxidovány. Tyto vzorky mají dále označení 500 a 600. Označení a podmínky, kterým byly vzorky vystaveny, jsou pro přehlednost uvedeny v tabulce.

Tab. 9: Označení vzorků pro porovnávací měření

Označení	Podmínky
500	Oxidován při teplotě 500°C po 24 h
500F	Oxidován při teplotě 500°C po 24 h + stárnutí po 29 dní ve fyziologickém roztoku
600	Oxidován při teplotě 600°C po 8 h
600F	Oxidován při teplotě 600°C po 8 h + stárnutí po 29 dní ve fyziologickém roztoku

3.3.1 Elektronová mikroskopie

Obrázky termicky oxidovaného povrchu byly pořízeny pomocí řádkového elektronového mikroskopu JSM-760F (výrobce JOEL, Japonsko) Ing. Zdeňkem Toldem.

Vzorky jsme připevnili na přípravek pomocí uhlíkové lepicí pásky. Takto připravené vzorky jsme umístili do elektronového mikroskopu a po zaostření jsme pořídili obrázky povrchu. Obraz byl vytvářen detektory sekundárních elektronů (SEI a LEI). Detektor LEI užívá k vytváření obrazu sekundární elektrony, rozptýlené do velkých úhlů, které více reagují na nerovnosti povrchu. U vzorků 500F a 600F byl využit detektor LEI, protože u těchto vzorků byl při použití metody SEI obraz špatně čitelný. Také docházelo působením fokusovaného paprsku k vypalování tmavších míst. To mohlo být způsobeno tenkým povlakem, který se vytvořil na oxidové vrstvě během stárnutí (pravděpodobně tenká vrstva modifikovaného oxidu nebo uhlíku).

3.3.2 Měření drsnosti

Drsnost byla měřena dotykovým profilometrem HOMMEL TESTER T1000. Pro měření jsme použili 4 vzorky (500, 500F, 600, 600F). Měření bylo prováděno kvůli přesnosti na každém vzorku 5krát na různých místech. Tyto hodnoty byly zprůměrovány.

3.3.3 Další měření

Kromě měření stárnutí byla změřena Ramanova spektra a rentgenové difrakto-gramy na vzorcích 500 a 600. Tyto měření nám poskytla bližší informace o slo-žení a struktuře oxidových vrstev a mohou nám pomoci vysvětlit některé jevy, které probíhaly během stárnutí. Ramanova spektroskopie (ing. Ivan Gregora, CSc) i XRD (Ing. Jan Drahokoupil, Ph. D) probíhaly na Fyzikálním ústavu AV ČR. Pro měření XRD byla použita metoda Parallel beam, která je výhodnější pro hodnocení tenkých vrstev.

4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

4.1 Zkušební měření kontaktního úhlu

V následujících tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty kontaktního úhlu, které byly naměřeny během pokusného měření na vzorcích TiAl. Všechny naměřené hodnoty jsou v příloze 1.

Tab. 10: Naměřené hodnoty kontaktního úhlu vody a ethylenglykolu

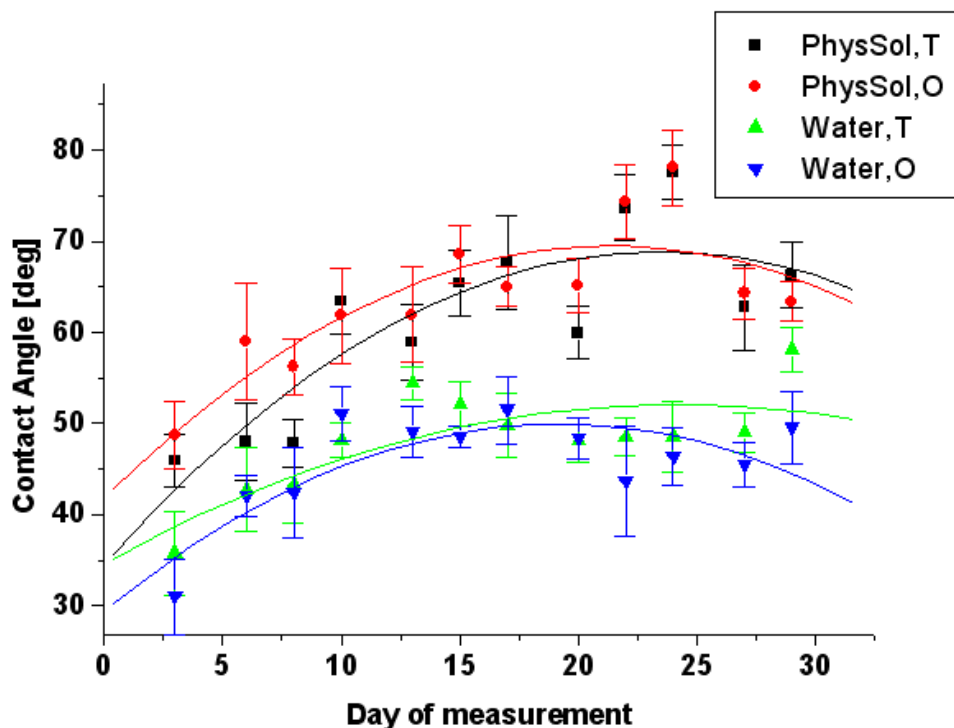
	Drsný		Lesklý	
Kapalina	H ₂ O	C ₂ H ₆ O ₂	H ₂ O	C ₂ H ₆ O ₂
Průměr [°C]	73,34	80,81	41,21	37,67
SO	5,502	10,295	4,757	4,391

V případě drsného vzorku jak s ethylenglykolem, tak s destilovanou vodou byly některé hodnoty vyloučeny, jelikož rozptyl hodnot byl moc velký a tyto hodnoty byly doměřeny, abychom prokázali, že postup je opakovatelný. Velká odchylka vyloučených hodnot od ostatních mohla být způsobena výměnou kapalin za čisté, kterou jsme provedli po prvním měření nebo dalšími vlivy jako např. drsnost povrchu, nestejnost prodlev mezi nanášením kapky a vyfocením způsobené nezkušeností experimentátora nebo fotoaktivitou oxidové vrstvy.

4.2 Měření časové závislosti kontaktního úhlu oxidovaného TiNb

Kontaktní úhel byl měřen na osmi vzorcích: T1, T2 a O1, O2 ve vodě a T1, T2 a O1, O2 ve fyziologickém roztoku. Při každém měření jsem na každý vzorek aplikovala 5 kapek vody a pět kapek ethylenglykolu. Z důvodu velkého množství dat a následné nepřehlednosti grafů byly naměřené hodnoty kontaktního úhlu dvou vzorků nacházejících se ve stejném prostředí a oxidované stejným způsobem oxidace (tj. T1 a T2 a podobně O1 a O2) zprůměrovány. Průměrné hodnoty, jejich směrodatné odchylky (SO) a střední chyby průměru (SEM) jsou

uvedeny v tabulkách 19, 20 v příloze 2. Všechny naměřené hodnoty jsou v příloze 2.



Graf 1: Časová závislost změny kontaktního úhlu vzorků umístěných ve vodě a ve fyziologickém roztoku

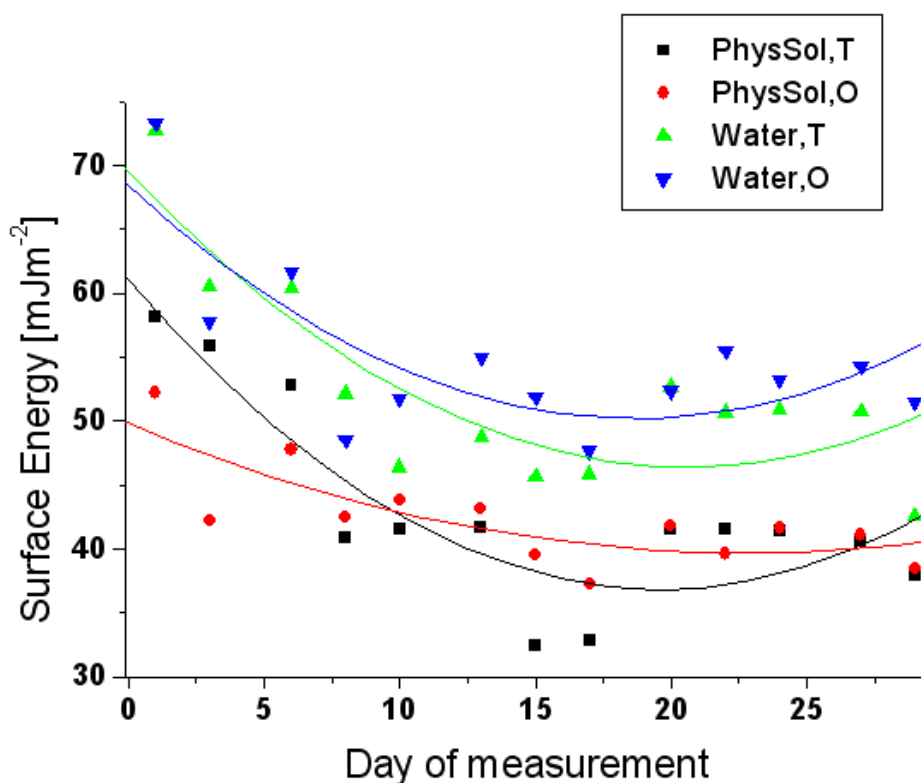
Vzorky umístěné ve vodě vykazují největší nárůst kontaktního úhlu během prvních 10 dní měření. Po 10 dni můžeme pozorovat kolísání hodnot v rozmezí cca 10° u vzorků oxidovaných v atmosféře a přibližně 8° u vzorků oxidovaných v kyslíku.

Vzorky umístěné ve fyziologickém roztoku vykazují také největší nárůst kontaktního úhlu během prvních 10 dní. Po 10 dni můžeme pozorovat výrazné kolísání hodnot cca 19° u vzorků oxidovaných v atmosféře a přibližně 16° oxidovaných v kyslíku.

4.3 Měření povrchové energie

Hodnoty povrchové energie byly vypočítány z výsledků 10ti kapek (5ti kapek destilované vody a 5ti kapek ethylenglykolu). Průměrné hodnoty povrchových

energií vypočítané metodou Owens-Wendt se nacházejí v tab. 16 v příloze 2. Všechny vypočítané hodnoty povrchových energií jsou uvedeny v tab. 13 v příloze. Grafy jsou proloženy polynomem 2. stupně.

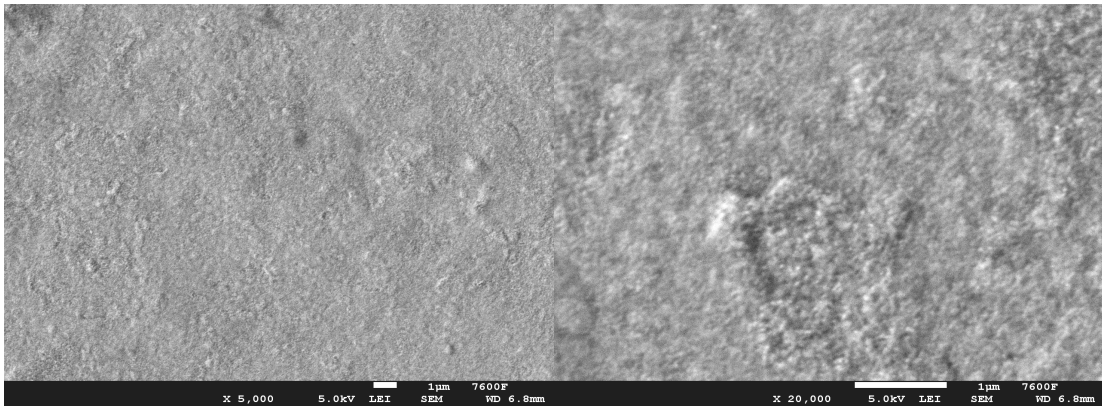


Graf 2: Časová závislost změny povrchové energie ve vodě a ve fyziologickém roztoku

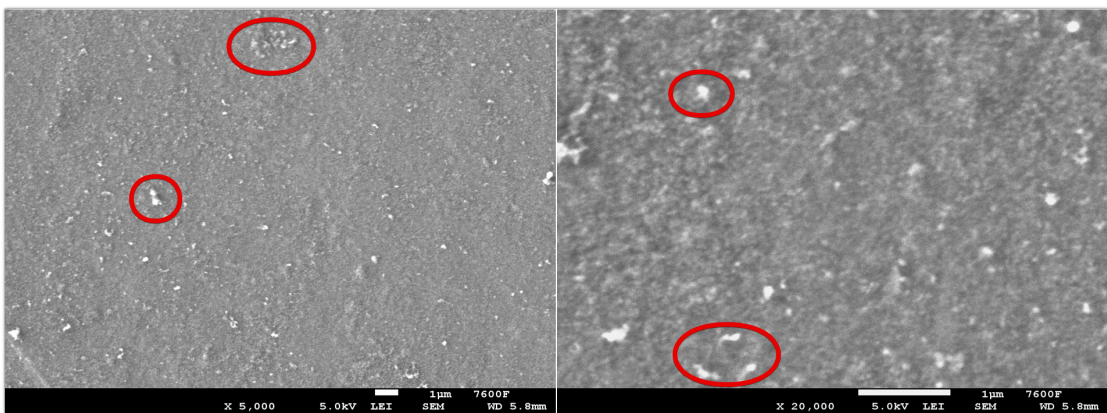
Podobně jako v případě měření kontaktního úhlu můžeme pozorovat největší změny povrchové energie během prvních 10 dní. Můžeme také pozorovat v grafu 1 a 2 vztah mezi povrchovou energií a kontaktním úhlem kdy s klesající povrchovou energií roste kontaktní úhel.

4.4 Elektronová mikroskopie

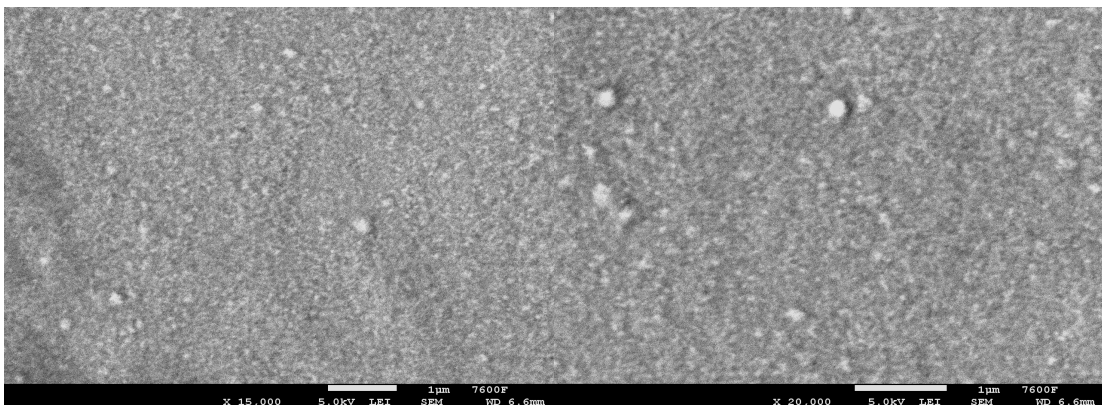
Na obr. 31 – 34 jsou obrázky z elektronového mikroskopu se zvětšením 5000 a 20 000 (kromě obr. 33 kde je zvětšení 15 000 a 20 000). Na obr. 31 a 33 jsou povrchy připravené termickou oxidací v O₂ a v atmosféře. Tyto povrchy jsme porovnávali s povrchy na obr. 32 a 34, abychom zjistili, zda došlo ke změnám oxidové vrstvy během stárnutí ve fyziologickém roztoku.



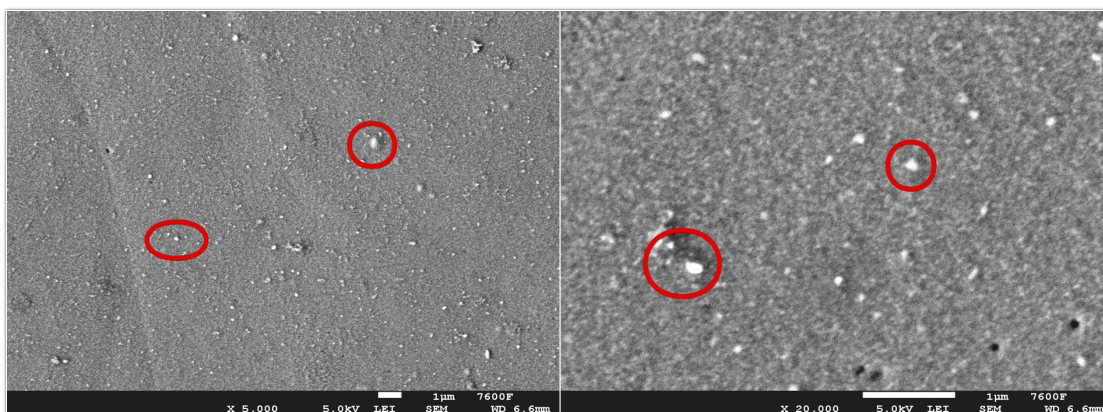
Obr. 30: Vrstva TiO_2 vytvořená termickou oxidací v kyslíku při 500° po 24 h



Obr. 31: Vrstva TiO_2 vytvořená termickou oxidací v kyslíku a stárnutá po 29 dní ve fyziologickém roztoku



Obr. 32: Vrstva TiO_2 vytvořená termickou oxidací v atmosféře při $600^\circ C$ po 8 h



Obr. 33: Vrstva TiO_2 vytvořená termickou oxidací v atmosféře a stárnutá po 29 dní ve fyziologickém roztoku

Při porovnání obou povrchů stárnutých (obr. 31 a obr 33.) a nestárnutých (obr. 32 a 34) nejsou viditelné žádné výrazné změny týkající se topografie povrchu. To se potvrdilo i měřením drsnosti (viz. kapitola 4.4), kdy změna R_a byla v řádu několika setin μm ($R_a=0,106\mu m$ při oxidaci v atmosféře a $R_a=0,022\mu m$ v kyslíku). Můžeme však vidět řadu bílých skvrnek na obr. 32 a 34. Některé jsou zvýrazněné na obr. 32 a 34. To by mohl být povlak, který se vytvořil během stárnutí ve fyziologickém roztoku a způsoboval během měření značné obtíže se zaoštěním, protože docházelo k jejímu vypalování.

4.5 Měření drsnosti

V tab. 11 jsou uvedeny průměrné hodnoty R_a ze všech provedených měření.

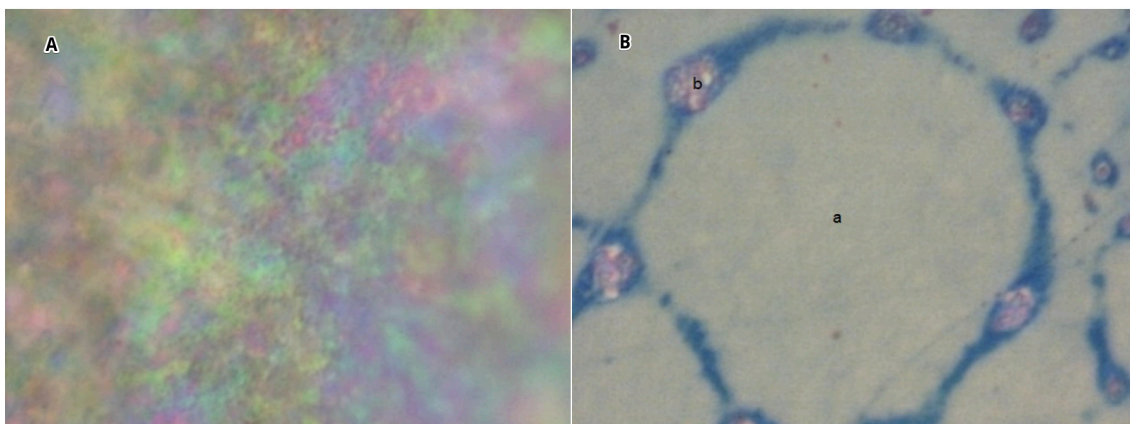
Tab. 11: Průměrné hodnoty R_a na vzorcích stárnutých (500, 600) a nestárnutých (500F, 600F)

Vzorek	500	500F	600	600F
PRŮMĚR R_a [μm]	0,0646	0,0752	0,0294	0,0316

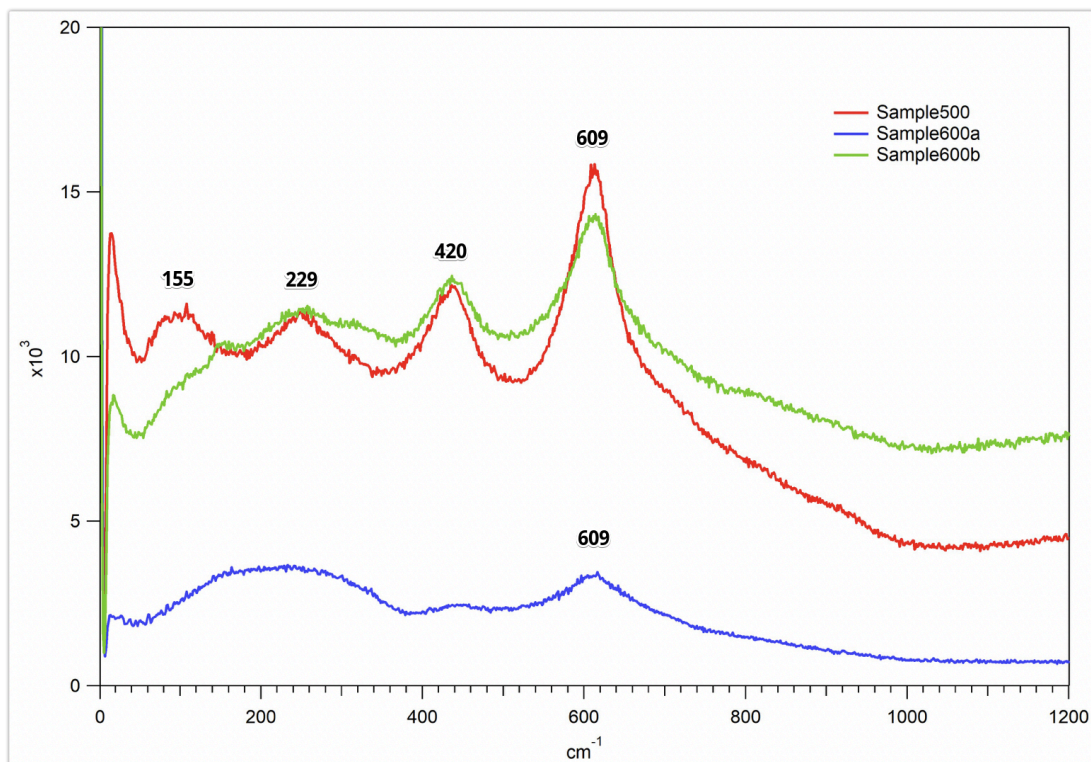
4.6 Ramanova spektroskopie

V grafu 3 jsou Ramanova spektra pro vzorky 500 a 600. U jednotlivých píků jsou číselné hodnoty, které označují vlnovou délku. Ramanovo spektrum pro vzorky 500 (červená křivka) odpovídá Ramanovu spektru pro krystalický rutil. Vzorky 600 byly analyzovány na dvou místech (a, b) viz obr. 31. V místě a

(zelená křivka) Ramanovo spektrum odpovídá amorfnímu TiO_2 s jedním rutilovým píkem. Zatímco v místě b (modrá křivka) toto spektrum odpovídá krystalickému rutilu. Na základě této analýzy lze soudit, že vrstva oxidovaná v atmosféře je tvořena amorfními zrny (obr. 35 a), krystalický oxid ve formě rutilu (obr. 35 b).



Obr. 34: Obrázky povrchu vzorků 500 (A) a 600 (B)



Graf 3: Ramanova spektra Ti_{39}Nb vzorků 500 a 600

4.7 XRD

XRD analýza byla provedena metodou GIXRD (Gazing incidence XRD diffraction). V tom případě je dopadající úhel nastaven na velmi malý úhel (0,2 – 5°). Záření tak pronikne do menší hloubky a získáme silnější signál. XRD analýza ukázala, že u oxidová vrstva vzorků 500 i 600 je tvořena oxidy TiO_2 a TiNbO_4 se strukturou rutilu. XRD píky vzorku 500 oxidovaného v O_2 odpovídají oxidům TiO_2 a TiNbO_4 se strukturou rutilu. U vzorků 600 oxidovaných na vzduchu tam některé píky přebývají a mají trochu posunutou polohu. Také se ukázalo, že vzorek oxidovaný na vzduchu má menší krystaly.

Výsledky XRD byly porovnány Ing. Janem Drahokoupilem, Ph.D z Fyzikálního ústavu Akademie věd a ICSD databází kvůli rozlišení oxidů TiO_2 a TiNbO_4 .

Ovšem neúspěšně, protože rutil má v této databázi velký rozptyl. Mřížkové parametry pro vzorek žíhaný v kyslíku pro měření 0,5° jsou $a = 4,606$ $c = 2,968$, pro vzorek žíhaný na vzduchu $a = 4,657$ $c = 2,955$ což v obou případech s nepatrnou odchylkou odpovídá mřížkovým parametrům rutilu $a = 4,58$, $c = 2,95$.

Křivky XRD analýzy jsou v příloze 3.

5 DISKUSE

Cílem našich měření bylo zjištění časové stability biokompatibilních oxidovaných vrstev v prostředí destilované vody při 20°C a ve fyziologickém roztoku při 37°C .

Metoda měření kontaktního úhlu byla úspěšně aplikována pro pozorování změn kontaktního úhlu a povrchové energie během doby 29 dní stárnutí. Bylo pozorováno výrazné zvýšení kontaktního úhlu H₂O u vzorků exponovaných v destilované vodě i v fyziologickém roztoku, což naznačuje snížení hydrofilnosti povrchu. Také se ukázalo, že povrchová energie klesala během stárnutí, což ukazuje na snížení polaritu povrchu.

Naměřené hodnoty byly v grafech proloženy polynomem 2. stupně z důvodu zjištění tendence změn kontaktních úhlů. Bez proložení se v grafech ukazovaly na začátku měření „vlny“. Při měření časové stability došlo ke kolísání kontaktního úhlu a povrchových energií. Kolísání hodnot kontaktních úhlů u vzorků stárnutých ve vodě bylo cca 8° (oxidovaných v O₂) a 10° (oxidace v atmosféře). Kolísání hodnot ve fyziologickém roztoku bylo výrazně větší cca 16° (oxidovaných v O₂) a cca 19° (oxidace v atmosféře).

Toto kolísání mohlo být způsobeno fotoaktivitou oxidové vrstvy. Přestože vysokou fotoaktivitu vykazují především oxidové vrstvy se strukturou anatasu, dle studie [44] má na fotoaktivitu výrazný vliv obsah niobu. V této studii slitiny Ti₂₅Nb vykazovaly vysokou hydrofilitu nezávisle na obsahu anatasu. Výsledky měření pomocí Ramanovy spektroskopie a XRD neukázaly přítomnost anatasu. U vzorků 500 oxidovaných v kyslíku se ukázalo, že vrstva obsahuje krystalický rutil. U vzorků 600 oxidovaných na vzduchu Ramanova spektroskopie ukázala, že vrstva je tvořena směsí krystalického rutilu a amorfní fáze. Také XRD analýza ukázala, že vrstva je tvořena oxidy TiO₂ a TiNbO₄ ve formě krystalického rutilu. V tomto případě by tedy příčinou fotoaktivity byla přítomnost Nb.

Důvod krátkodobého kolísání (v intervalu 2 – 3 dnů) není zcela jasný. Pro přesnější zjištění tohoto jevu by bylo potřeba měření opakovat častěji.

Polynom 2. stupně dobře vystihuje časové změny povrchové energie a kolísání vyrovná. Nevystihne dobře ale změny na konci měření. Z grafu 1 je ale vidět, že na konci měření bylo dosaženo stabilizovaného stavu a hodnota povrchové energie se už nemění, pokud neuvažujeme jevy, popisované výše.

Možným důvodem výrazně většího kolísání hodnot ve fyziologickém roztoku mohl být povlak (usazenina) nebo modifikovaná oxidová vrstva, která se vytvořila na povrchu během stárnutí. Tyto usazeniny jsme pozorovali SEM analýzou na obr. 32 a 34. Z měření drsnosti vyplývá, že vzorky stárnuté po 29 dní měly lehce vyšší drsnost než vzorky, které nebyly stárnuté. Tyto změny mohly být způsobené právě vznikem usazeniny nebo modifikované oxidové vrstvy během stárnutí.

Chyby měření mohly být způsobeny roztáhnutím kapky v důsledku násilného natlačení na povrch nebo naopak pádu kapky z náhubku pipety. Dále pak nestejnost časových prodlev mezi nanesením kapky a jejím vyfotografováním SEE systémem. Také mohlo dojít k nepřesnému nafitování kapky kvůli neostrosti nebo nerovnosti povrchu. Chyba měření mohla být také způsobena nestejným čištěním vzorků, i když při měření jsem se snažila, aby opakování bylo co nejpřesnější.

Kvůli omezení těchto vlivů jsme měřili nanesením 5ti kapek vody a 5ti kapek ethylenglykolu. Samozřejmě jsme se také snažili měření opakovat stále stejnou metodikou.

Při porovnání kontaktních úhlů se ukázaly jako lehce stabilnější vrstvy oxidované v O_2 a to jak v případě vody, tak v případě fyziologického roztoku. Přesto nejsou ani tyto vzorky časově stabilní. Dlouhodobý nárůst povrchové energie je podle [45] způsoben přítomností uhlovodíků z atmosféry v kapalině, kde probíhá stárnutí, a jejich adsorpcí na povrch oxidu.

Změny hydrofilicity jsou způsobeny strukturálními změnami povrchu a ty zřejmě spočívají ve vzniku oxidových vakancí, na které se zřejmě vážou OH skupiny.

6 ZÁVĚR

Cílem našich měření bylo zjištění časové stability biokompatibilních oxidovaných vrstev v prostředí destilované vody při 20°C a ve fyziologickém roztoku při 37°C . Měření jsme prováděli po 29 dní. Pro potvrzení jsme provedli statistické vyhodnocení testů.

Rozdíly mezi kontaktními úhly vzorků oxidovaných v atmosféře O₂ a na vzduchu jsou minimální.

Na vzorcích byla také měřena Ramanova spektra a provedena XRD analýza.

Zkoumána byla také změna drsnosti před a po stárnutí. Měřením bylo zjištěno, že se drsnost výrazně nezměnila.

Z dalších výsledků testů vyplývá, že oxidové vrstvy jsou časově nestabilní. Nejstabilněji se chovaly oxidové vrstvy oxidované v O₂.

Povrchy po měření byly nasnímány pomocí SEM.

Rozhodně bych doporučila se věnovat zkoumání časové stability oxidovaných titanových vrstev. Ale vzhledem k tomu, že UV záření a viditelné světlo má značný vliv na měření díky fotoaktivitě oxidu titaničitého navrhovala během měření zamezit přístupu tohoto záření. Doporučila bych použít červené světlo jako je ve fotokomoře nebo jiný druh osvětlení, který by na změny kontaktního úhlu neměl vliv.

7 LITERATURA

- [1] **LOSERTO VÁ M.:** *Progresivní materiály* VŠB Ostrava 2012
- [2] **ZORN G., LESMAN A., GOTMAN I.:** *Oxide formation on low modulus Ti45Nb... Surface and coating technology 201 (2006) 612-618.* Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897205013654>
- [3] **BASU B., KATTI D., KUMAR A.:** *Advanced biomaterials: fundamentals, processing, and applications.* Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, c2009. ISBN 04-701-9340-9
- [4] **VOJTĚCH D.:** *Kovové materiály*, dotisk 1. Vydání, Praha: VŠCHT, 2014, ISBN 978-80-7080-600-5
- [5] **WILLIAMS D.:** *Essential Biomaterials Science.* Cambridge University Press, Cambridge 2014. ISBN 0521899087
- [6] **DAREBNÍK A.:** *Porovnání oxidických vrstev připravených různými metodami....*. Bakalářská práce. ČVUT, Fakulta strojní, Praha 2017
- [7] *What is Raman spectroscopy.* web Nanophoton, 2016 [cit. 2018-19-05]. Dostupné z: <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html>
- [8] **IVANOVA E. P., BAZAKA K., CRAWFORD J C.:** *New functional biomaterials for medicine and healthcare,* Woodhead Publishing, 2013, ISBN 9781782422265
- [9] **YOSHIKI, O.:** *Bioscience and bioengineering of titanium materials,* Elsevier, London 2013, ISBN 978-0-444-62625-7
- [10] **JANOVEC J., CEJP J. a STEIDL J.:** *Perspektivní materiály,* Vydavatelství ČVUT v Praze, Praha 2008, ISBN 978-80-01-04167-3

- [11] **SCHWAB H., PRASHANTH K. G., LÖBER L., KÜHN U., ECKERT J.:** *Selective laser melting of Ti-45Nb alloy*. Metals (2005) Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/275235193_Selective_Laser_Melting_of_Ti-45Nb_Alloy
- [12] **ASHBY, Michael F. a David R H. JONES:** *Engineering materials 1*. Fourth edition. ELSEVIER, Oxford 2012. ISBN 9780080966656
- [13] **HRYNIEWICZ T., ROKICKI R., ROKOSZ K.:** *Magneto-electropolished Titanium Biomaterial. Journal*. Politechnika Koszalińska, Polsko 2011
- [14] **LAMAČ, V.:** *Studium vlastností oxidických vrstev na beta slitinách Ti*. Diplomová práce. ČVUT, Fakulta strojní, Praha 2014
- [15] *Corrosion & Associated Degradation. Slide player*, [online]. [cit. 2017-12-29].
- [16] **DAREBNÍK A.:** *Porovnání oxidických vrstev připravených různými metodami na titanu a jeho slitinách*. Bakalářská práce. ČVUT, Fakulta strojní, Praha 2017
- [17] **KUMTA P. N.:** *Materials Science and Engineering: B*, [online]. Materials Science and Engineering: B svazek 46 (2009) 235-243 ISBN 0921-5107
- [18] **LIU X., CHU P., DING C.:** *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, Materials Science and Engineering: R: Reports*. 47(3-4) (2004) 49-121.
- [19] *Titanium oxides*, The Open University, United Kingdom 2014
- [20] *Titanium biokompatibilita* . Wikipedia
- [21] **KOPLOVÁ M.:** *Vybrané fyzikální a biologické vlastnosti biokompatibilních materiálů pro implantáty*. Disertační práce, ČVUT, Fakulta biomedicínského inženýrství, Kladno 2016.

- [22] *Stanovení fotoindukovaných vlastností...*, učební text, VŠCHT, Praha 2018.
- [23] **LIPA VSKÁ E.:** *Titan*, učební text. Technická univerzita v Liberci, Liberec 2003
- [24] *Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation...: Journal of Biomedical Materials Research Part A*, (2016) 56-88
- [25] *Anodic oxidation*,. Corrosionpedia, 2017
- [26] **HROCH M.:** *Eloxování hliníku*, web přírodní vědy, 2007-2012
- [27] **YAVARI A. S., ZADPOOR A. A., LIETAERT K., VOGELY H. Ch., ALB-LAS J., WEINANS H.:** *Additively manufactured porous titanium with nanotubular ...*, University Medical Center, Utrecht 2016
- [28] **SARTORETTO A., SUELEN C., ALVES A. T., RESENDE R., CALASANS-MAIA J., GRANJEIRO J. M., CALASANS-MAIA M. D.:** *Early osseointegration driven by the surface chemistry ...*, [online]. Brazil: Fluminense Federal University, 2015.
- [29] **ANIOLEK K.:** *The influence of thermal oxidation parameters on the growth of oxide layers on titanium...*, Vacuum, svazek 144, 2017, 94-100, ISSN 0042-207X.
- [30] *Thermal Oxidation*, [online]. EESemi, 2004 [cit. 2017-12-03].
- [31] **WANG, GULFANG, JIUNHA LI, KAIGE LV, ZHANG W., DING X., YANG G., LIU X., JIANG X. .:** *Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration*, článek 31769, 2016
- [32] **VERMA R., GANGWAR J., SRISTAVA K. A.:** *Multiphase TiO₂ nanostructures...*, RSC Advances, 2017. Dostupné z:

https://www.researchgate.net/publication/319657302_Multiphase_TiO2_nano-structures_A_review_of_efficient_synthesis_growth_mechanism_probing_capabilities_and_applications_in_bio-safety_and_health

[33] **ŠAFÁŘOVÁ K.:** *Transmisní elektronová mikroskopie nanopráškových materiálů*. Disertační práce Univerzita Palackého – Přírodovědecká fakulta, Olomouc 2010

[34] **MIHO Y.:** *X-ray thin film measurement techniques*. Rigaku, 2010, Dostupné z: <https://www.rigaku.com/en/downloads/rigaku-journal?page=1>

[35] **SPEAKMAN S. A.:** *Basics of X-ray power diffraction, učební text*, Massachusetts Institute of technology, Boston 2010

[36] <<http://www.shm-cz.cz/cs/technicke-informace/mereni>>

[37] *Welcome to Sandwik Coromant*, web Sandwik coromant. 2012

[38] **BRDIČKA R., DVOŘÁK J.:** *Základy fyzikální chemie*, 2. přepracované. Academia, Praha 1977. ISBN DT-541.

[39] **BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.:** *Fyzikální chemie povrchů a kaloidních soustav*, 6. přepracované vydání, VŠCHT Praha 2012. ISBN 978-80-7080-745-3.

[40] **BURŠÍKOVÁ V., SŤAHEL P., NAVRÁTIL Z., BURŠÍK J., JANČA J.:** *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*, Masaryk University, Brno 2004. ISBN 80-210-3563-3

[41] **ŘÍHOVÁ Z.,** *Studium struktury a mechanických vlastností nanostrukturních biokompatibilních povlaků na Ti a Ti slitinách*. Diplomova práce. ČVUT, Praha 2009.

[42] **KLÍMA M., KEDROŇOVÁ E., SVOBODA T.:** *Moderní plazmo-chemické postupy pro konzervování-restaurování předmětů kulturního..* . Učební text. Masarykova univerzita, Brno, 2010

[43] <<http://www.clasic.cz/products/cfurvacu.htm>>

[44] **BEHZAD K. K., RASOUL S. M., FUJISIMA A.:** *Influence of Nb dopant on the structural and optical properties of nanocrystalline TiO₂ thin films, Volume, 2012, 210-215. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411009485>*

[45] **PERMPOON G., BERTHOMEB.:** *Photo induced hydrophilicity of TiO film deposited on...* Mater. Sci (22), (2006) 7650

8 SEZNAM ZKRATEK

Zkratka	Název
α	<i>Ti</i> α fáze titanu
β	<i>Ti</i> β fáze titanu
XRD	X-ray diffraction
ELI	Extra low interstitial
UV	ultrafialové záření
PVD	physical vapour deposition
CVD	chemical vapour deposition
SEM	scanning electrom microscopy
Ra	průměrná aritmetická úchylka profilu [μm]
OWRK	Owens, Wendt, Rabel and Kaelble
SO	směrodatná odchylka
ICSD	inorganic crystal structure data

9 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Porovnání mechanických vlastností vybraných biomateriálů a kosti [1,6]	12
Tab. 2: Přehled obsahu nečistot a legujících prvků [1].....	13
Tab. 3: Základní mechanické vlastnosti slitiny Ti-6Al-4V [11]	16
Tab. 4: Chemické složení slitiny Ti45Nb [11]	16
Tab. 5: Mechanické vlastnosti slitiny Ti45Nb [11].....	16
Tab. 6: Vybrané fyzikální vlastnosti TiO ₂ modifikací [19].....	23
Tab. 7: Barvy oxidových vrstev po termické oxidaci [24].....	28
Tab. 8: Umístění a označení vzorků při stárnutí.....	48
Tab. 9: Označení vzorků pro porovnávací měření	49
Tab. 10: <i>Naměřené hodnoty kontaktního úhlu vody a ethylenglykolu</i>	51
Tab. 11: Průměrné hodnoty Ra na vzorcích stárnutých (500, 600) a nestárnutých (500F, 600F)	55
Tab. 12: Naměřené hodnoty pokusné měření.....	Příloha 1
Tab. 13 Naměřené hodnoty kontaktního úhlu.....	Příloha 2
Tab. 14: Průměrné hodnoty kontaktního úhlu během stárnutí ve fyziologickém roztoku při 37°C.....	Příloha 2
Tab. 15: Průměrné hodnoty kontaktního úhlu během stárnutí v destilované vodě při 20°C.....	Příloha 2
Tab. 16: Povrchová energie vzorků stárnutých ve fyziologickém roztoku při 37°C a destilované vodě při 20°C.....	Příloha 2

10 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Vliv legujících prvků a nečistot na typ rovnovážného stavového diagramu s titanem a) prvky stabilizující modifikaci $\alpha(\text{Ti})$ b) prvky stabilizující modifikaci $\beta(\text{Ti})$ do eutektoidních teplot c) prvky stabilizující modifikaci $\beta(\text{Ti})$ až do pokojové teploty [10].....	15
Obr. 2: Energie vzniku oxidů při 273 K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{O}_2$) [12].....	17
Obr. 3: Mechanismus tvorby oxidové vrstvy u titanu na vzduchu [13].....	18
Obr. 4: Model dvojité vrstvy v mezní vrstvě anody při anodické oxidaci [14] ...	19
Obr. 5: Rychlosti oxidace [15].....	20
Obr. 6: Rychlost oxidace závisí na teplotě podle Arrheniova vztahu [12].....	21
Obr. 7: Anatas (vlevo), rutil (vpravo) [20].....	23
Obr. 8: Schéma zařízení pro anodickou oxidaci: 1. Katoda, 2. Anoda, 3. Proudový regulovaný zdroj, 4. Elektrolyt, 5. Kontejner s lázní [26].....	25
Obr. 9: Porézní oxidová vrstva na titanu vytvořená anodizací (obrázky vpravo nahoře a dole byly vytvořeny při 20V a 2 hodinách, obrázky vlevo při 60V a 30 minutách [27]..	26
Obr. 10: Tloušťka oxidové vrstvy na CP-Ti po termické oxidaci jako funkce času a teploty [24].....	27
Obr. 11: Tloušťka oxidové vrstvy na Ti6Al4V po termické oxidaci jako funkce teploty a času. [24].....	28
Obr. 12: Povrchová struktura vytvořená termickou oxidací při teplotě 450°C při rozdílných časech (a,b-0 h; b,c-2 h; e,f-4h; g,h-6) [31].....	29
Obr. 13: Smáčivost titanového implantátu [20].....	30
Obr. 14: Diagram Reyleighova rozptylu (a), Stokesova rozptylu (b) a anti-Stokesův rozptyl (c) [7].....	31
Obr. 15: Ramanova spektra pro rutil, anatas a brookit [32].....	31
Obr. 16: Schéma GIXRD difrakce [35].....	32
Obr. 17: Drsnost povrchu Ra [37].....	33
Obr. 18: Síly mezi molekulami na fázovém rozhraní [40].....	34
Obr. 19: Dobré smáčení [40].....	36
Obr. 20: Špatné smáčení [40].....	36
Obr. 21: Špatné smáčení [40].....	37
Obr. 22: Roztírání [40].....	37

Obr. 23: Kontaktní úhel dobře smáčející kapaliny (a) na čistém povrchu, (b) na drsném povrchu, (c) na chemicky heterogenním povrchu. [40]	38
Obr. 24: Vliv adsorpce na hodnotu kontaktního úhlu [40]	39
Obr. 25: Postupující a ustupující úhle smáčení [40]	40
Obr. 26: Měření kontaktního úhlu na nakloněné destičce [40]	42
Obr. 27: Kompletní SEE systém [41]	43
Obr. 28: Vakuová pec CLASIC CLARE 4.0 [43]	46
Obr. 29: Kapka vody (vpravo), ethylenglykolu (vlevo) fitovaná kružnicí a kontaktní úhel mezi tečnou a povrchem [41]	47
Obr. 30: Vrstva TiO ₂ vytvořená termickou oxidací v kyslíku při 500° po 24 h...	54
Obr. 31: Vrstva TiO ₂ vytvořená termickou oxidací v kyslíku a stárnutá po 29 dní ve fyziologickém roztoku	54
Obr. 32: Vrstva TiO ₂ vytvořená termickou oxidací v atmosféře při 600°C po 8 h	54
Obr. 33: Vrstva TiO ₂ vytvořená termickou oxidací v atmosféře a stárnutá po 29 dní ve fyziologickém roztoku	55
Obr. 34: Obrázky povrchu vzorků 500 (A) a 600 (B)	56
Obr. 35: Analýza XRD vzorku 500	Příloha 3
Obr. 36: Analýza XRD vzorku 600	Příloha 3

11 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 **Tab. 12:** *Naměřené hodnoty pokusné měření*

Příloha 2 **Tab. 13:** *Celkové naměřené hodnoty kontaktního úhlu*

Tab. 14: *Průměrné hodnoty kontaktního úhlu během stárnutí ve fyziologickém roztoku při 37°C*

Tab. 15: *Průměrné hodnoty kontaktního úhlu během stárnutí v destilované vodě při 20°C*

Tab. 16: *Průměrné hodnoty povrchová energie vzorků stárnutých ve fyziologickém roztoku při 37°C a destilované vodě při 20°C*

Příloha 3 **Obr. 34:** *Analýza XRD vzorku 500*

Obr. 34: *Analýza XRD vzorek 600*