



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**  

---

**FAKULTA BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ**  
**Katedra přírodovědných oborů**

**Testování vlastností nanovrstev  
připravených hybridní laserovou depozicí**

**Nanolayers prepared by hybrid laser  
deposition – testing of surface properties**

Diplomová práce

Studijní program: Biomedicínská a klinická technika  
Studijní obor: Přístroje a metody pro biomedicínu  
Autor diplomové práce: Bc. Filip Kallmünzer  
Vedoucí diplomové práce: Ing. Jan Mikšovský, Ph.D.

---

**Kladno 2019**

## **Zadání práce**

Místo této stránky umístěte (svažte) do prvního výtisku práce podepsaný originál zadání bakalářské nebo diplomové práce. Do dalších výtisků vložte barevnou nebo černobílou kopii tohoto formuláře. Zadání je nezbytnou součástí nerozebíratelné vazby závěrečné práce. Na zadání je uvedena platnost – relevantní jsou pouze platná zadání závěrečných prací. Při hodnocení práce je posuzována míra splnění zadání.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem Testování vlastností nanovrstev připravených hybridní laserovou depozicí vypracoval samostatně a použil k tomu úplný výčet citací použitých pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém k diplomové práci.

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

V Kladně dne 16.5. 2019

.....

Bc. Filip Kallmünzer

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych rád velmi poděkoval Ing. Janu Mikšovskému, Ph.D., za cenné připomínky a odborné rady, kterými přispěl k vypracování této diplomové práce. Velký dík patří také mé rodině, která mě při studiu podporovala.

## **ABSTRAKT**

Tenkové vrstvy diamantu podobného uhlíku (DLC) mají obrovský potenciál pro pokrytí materiálů a zlepšení jejich vlastností. Studium jejich vlastností a možného dalšího využití se zabývají výzkumné instituce i průmyslové podniky již několik desetiletí a tento výzkum je obrovský i současné době. Hledají se další cesty pro lepší mechanické a biokompatibilní vlastnosti tenkých vrstev DLC. Zde se otevírá možnost pro různé obohacující prvky. V této práci jsme se zaměřili na dopace částicemi titanu, které dále většinou vylepšily vrstvy DLC, konkrétně ve snížení tření a minimalizaci opotřebení. Dále jsme sledovali vliv na smáčivost a drsnost povrchu v závislosti na použité koncentraci dopantu.

První kapitola této práce tvoří rešerše výroby tenkých vrstev a materiálů, z nichž jsou často vyráběny, a to včetně obohacujících příměsí. Obsahem je rovněž rešerše testování vlastností tenkých vrstev z hlediska mechanických vlastností s důrazem na tribologické vlastnosti, zahrnující tření a opotřebení. Dále byla vyhodnocena smáčivost jako jeden z parametrů ovlivňující biokompatibilitu materiálu. Konkrétně jsou popsány metody testování a dosahované parametry jednotlivých vlastností u různých materiálů.

Druhá kapitola této práce se zabývá samotným experimentálním nastavením měření tření, opotřebení, drsnosti a smáčivosti.

Ve třetí kapitole jsou samotné výsledky měření předložených vzorků vyráběných duální pulsní laserovou deposicí (PLD) a hybridní pulsní laserovou deposicí (PLD/MS) tenkých vrstev DLC obohaceny různým množstvím Ti z hlediska tření, opotřebení, drsnosti a smáčivosti. Vrstvy byly podrobeny zkouškám při různých normálových zatíženích (1 N, 2 N, 5 N) na fakulním tribometru Anton Paar. Součástí je rovněž vyhodnocení Herciánských kontaktů DLC vrstev a jejich srovnání s literaturou.

Data byla zpracována a vyhodnocena s ohledem na jejich potenciální využití v medicíně. Naše výsledky ukazují na snížení tření DLC tenkých vrstev dopacemi titanu a na snížení opotřebení oproti nepotaženým materiálům.

### **Klíčová slova**

Tenká vrstva, diamantu podobný uhlík (DLC), titan (Ti), pulsní laserová deposice (PLD).

## **ABSTRACT**

Thin carbon-like diamond layers (DLC) have enormous potential to cover materials and improve their properties. Research institutions and industrial companies have been studying their properties and possible future uses for decades, and this research is huge today. More ways are being sought for better mechanical and biocompatible properties of DLC thin films. There is a possibility for various enrichment elements. In this work, we focused on doping with titanium particles, which most of the time improved DLC layers, specifically to reduce friction and minimize wear. We also monitored the effect on wettability and surface roughness depending on the dopant concentration used.

The first chapter of this thesis consists of research of production of thin layers and materials, from which they are often produced, including enriching impurities. The content of the thesis is also a research of testing of properties of thin films in terms of mechanical properties with emphasis on tribological properties, including friction and wear. Furthermore, wettability was evaluated as one of the parameters influencing the biocompatibility of the material. Specifically, there are described methods of testing and achieved parameters of individual properties of different materials.

The second chapter of this thesis deals with the experimental setting of friction, wear, roughness and wettability measurements.

In the third chapter, the results of the measurements of the presented samples produced by dual pulse laser deposition (PLD) and hybrid pulse laser deposition (PLD/MS) of the thin DLC films are enriched with different amounts of Ti in terms of friction, wear, roughness and wettability. The layers were subjected to various normal load tests (1 N, 2 N, 5 N) at the Anton Paar Faculty Tribometer. The evaluation of Hertzian contacts of DLC layers and their comparison with literature are included.

The data were processed and evaluated regarding their potential use in medicine. Our results indicate a reduction in the friction of DLC thin films by titanium doping and a reduction in wear compared to uncoated materials.

### **Key words**

Thin layer, carbon-like diamond (DLC), titanium (Ti), pulsed laser deposition (PLD).

# Obsah

Seznam symbolů a zkratek.....	9
<b>1 Úvod a cíle práce.....</b>	<b>11</b>
<b>2 Přehled současného stavu poznání.....</b>	<b>12</b>
2.1 Charakteristika tenkých vrstev .....	12
2.2 Metody výroby tenkých vrstev.....	13
2.2.1 Přípravy pro depozici .....	13
2.2.2 Rozdělení depozičních metod.....	14
2.2.3 Pulsní laserová depozice.....	14
2.2.4 Hybridní laserová depozice .....	15
2.2.5 Ostatní depoziční metody .....	16
2.2.6 Odstranění tenké vrstvy.....	16
2.3 Materiály pro bioimplantáty.....	17
2.3.1 Diamantu podobný uhlík .....	17
2.3.2 Hydroxylapatit.....	18
2.3.3 Ostatní materiály .....	19
2.4 Příměsi tenkých vrstev .....	20
2.4.1 Titan.....	20
2.4.2 Ostatní příměsi.....	20
2.5 Mechanické vlastnosti tenkých vrstev.....	21
2.5.1 Tření a metody jeho měření.....	21
2.5.2 Opotřebenění a metody jeho měření .....	23
2.5.3 Smáčivost a metody jejího měření .....	24
2.5.4 Ostatní vlastnosti a metody jejich měření .....	27
2.5.4.1 Drsnost.....	27
2.5.4.2 Tvrdost a pevnost .....	29
2.5.4.3 Biokompatibilita.....	29
2.6 Dosahované parametry DLC:Ti tenkých vrstev.....	30
<b>3 Metody měření .....</b>	<b>31</b>
3.1 Měření tření.....	31
3.2 Měření opotřebenění a drsnosti.....	32

3.3	Měření smáčivosti .....	33
<b>4</b>	<b>Výsledky.....</b>	<b>34</b>
4.1	Depoziční podmínky vzorků .....	34
4.2	Vyhodnocení tření .....	36
4.3	Vyhodnocení opotřebení .....	48
4.4	Vyhodnocení smáčivosti .....	55
4.5	Vyhodnocení ostatních vlastností.....	58
4.6	Vyhodnocení Herciánského kontaktu a tlaku.....	60
<b>5</b>	<b>Diskuze.....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>64</b>
	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>65</b>
	<b>Přílohy.....</b>	<b>70</b>



# Seznam symbolů a zkratek

## Seznam symbolů

Symbol	Jednotka	Význam
$f / \mu$	-	Koeficient tření
$F_n$	N	Normálová síla
$F_t$	N	Třecí síla
$f_0$	-	Klidový koeficient tření
$F_{t0}$	N	Klidová třecí síla
$V$	$m^3$	Opotřebenění
$L$	$\mu m$	Šířka otisku
$\alpha$	$^\circ$	Kontaktní úhel / úhel smáčení
$L_d$	cm	Obvod destičky
$\gamma$	mN/m	Mezifázové napětí
$V$	$m^3$	Objem vytlačené kapaliny
$\Delta\rho$	$kg/m^3$	Rozdíl hustot tekutin
$g$	$m/s^2$	Tíhové zrychlení
$E$	$J/m^2$	Povrchová energie
$Y_i$	$\mu m$	i-tá odchylka profilu
$R_a$	$\mu m$	Průměrná aritmetická odchylka profilu drsnosti povrchu
$R_q$	$\mu m$	Průměrná kvadratická odchylka profilu drsnosti povrchu
$R_y$	$\mu m$	Maximální nerovnost profilu
$R_z$	$\mu m$	Střední hodnota pěti nejvyšších a pěti nejnižších odchylek
$S_i$	$\mu m$	Rozteč i-tých místních výstupků profilu
$S$	$\mu m$	Středná rozteč místních výstupků profilu
$S_a$	$\mu m$	Střední rozteč nerovností profilu na hladině $R_a$
$S_m$	$\mu m$	Střední rozteč nerovností profilu na střední hladině $m$
$H$	GPa	Tvrдость
$E$	GPa	Modul pružnosti
$r$	mm	Poloměr PINu
$a$	$\mu m$	Poloměr stopy Herciánského kontaktu
$p$	Pa	Herciánský tlak
$\nu$	-	Poissonový koeficient
$w$	$J/cm^2$	Hustota energie
$n_p$	-	Počet pulsů laseru
$a$	mm	Hlavní poloosa stopy záření
$b$	mm	Vedlejší poloosa stopy záření
$f$	Hz	Opakovací frekvence
$P$	W	Výkon magnetronu

## Seznam zkratek

Zkratka	Význam
DLC	Diamantu podobný uhlík
HAp/HA	Hydroxylapatit
UHV	Ultra vysoké vakuum
PLD	Pulsní laserový depozice (často duální)
PLD/MS	Hybridní pulsní laserová depozice (s magnetronovým naprašováním)
MS	Magnetronové naprašování
MBE	Epitaxe molekulárního svazku
AFM	Mikroskopie atomárních sil
DSA	Analýza kapkovou metodou
PIN	Testovací kulička tribometru
PIN on DISC	Tribologická metoda pro rotující vzorek
PIN on PLATE	Tribologická metoda pro oscilující vzorek
FZÚ	Fyzikální ústav Akademie věd ČR
KPO	katedra přírodních oborů
FBMI	Fakulta biomedicínského inženýrství
ČVUT	České vysoké učení technické v Praze

# 1 Úvod a cíle práce

Cílem našeho základního výzkumu je vývoj tenkých vrstev pro umělé implantáty, a to především za účelem prodloužení životnosti náhrad lidského kyčelního a kolenního kloubu. Motivací jsou tedy jednak zdravotní aspekty pacienta, pro něž hledáme možnosti minimalizace potřeby výměny implantátu za nový, a stejně tak ekonomické úspory, oboje související s delší trvanlivostí implantátu v jeho těle. Snahou je nalézt co nejlepší kombinaci základního materiálu tenké vrstvy, aplikovanou následně na implantát, a míry jejího případného dopování určitými prvky. Rovněž je zapotřebí vybrat efektivní metodu výroby a vhodné rozměrové parametry tenké vrstvy. Celosvětově již existuje mnoho vyzkoušených kombinací vlastností uvedených výše. Perspektivní mohou být tenké vrstvy složené z diamantu podobného uhlíku (DLC), které jsou obohaceny příměsí titanu (Ti). My jsme se zaměřili na takovéto vrstvy vyrobené duální pulsní laserovou depozicí (PLD) či hybridní pulsní laserovou depozicí (PLD/MS). Velký potenciál by mohly mít rovněž tenké vrstvy složené z hydroxylapatitu (HAp). Tenké vrstvy mohou být vyhodnocovány z hlediska mnoha vlastností. V této práci jsou to především mechanické vlastnosti, pokrývající tření, opotřebení, drsnost, tvrdost a pevnost. Z těch ostatních je to pak jejich smáčivost a biokompatibilita.

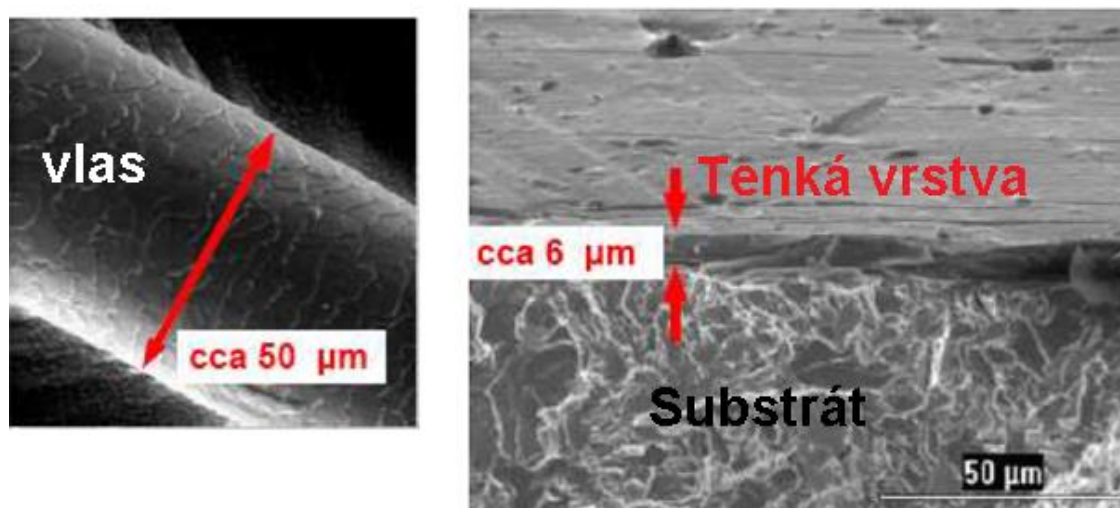
Prvním cílem této práce je zpřehlednit problematiku tenkých vrstev použitelných pro biomedicínské účely z hlediska používaných materiálů, metod jejich výroby a sledovaných vlastností.

Druhým cílem této práce je změřit tření, opotřebení, drsnost a smáčivost různých DLC tenkých vrstev obohacených Ti a tenkých vrstev HAp a porovnat tyto vlastnosti mezi těmito vzorky navzájem a s literaturou. Nad rámec této práce by pak bylo najít souvislosti těchto vlastností našich vzorků s jejich tvrdostmi a pevnostmi.

## 2 Přehled současného stavu poznání

### 2.1 Charakteristika tenkých vrstev

Tenká vrstva je materiál o tloušťce v rozmezí od desetin nanometrů (tj. od atomárních monovrstev) až po několik mikrometrů, který je nanesen na podložku z jiného materiálu, kterou nazýváme substrát. Tenké vrstvy mají důležitou roli ve vývoji materiálů s novými unikátními vlastnostmi. Hlavní vize jejich čím dál většího zapojení do nejrůznějších technologií jsou především ekonomické úspory, nové aplikace a kladný ekologický dopad. Na Obr. 2.1 je rozměrové srovnání tenké vrstvy, nanesené na substrát, s lidským vlasem.



**Obr. 2.1:** Porovnání charakteristické tloušťky tenké vrstvy s typickým průměrem lidského vlasu. Převzato z [15] a upraveno.

Tenké vrstvy se používají především v elektrotechnickém průmyslu, strojírenství, medicíně, energetice, dekorační technice a v dalších odvětvích. Tak například velmi tvrdé diamantové vrstvy se nanášejí na řezné nástroje, což až několikanásobně zvyšuje jejich životnost, kovovými tenkými vrstvami z hliníku, zlata či mědi se tvoří kontakty na polovodičích a optické tenké vrstvy se používají k antireflexnímu pokrytí čoček, na interferenční filtry či na reflexní vrstvy. Známý případ použití tenkých vrstev přímo v domácnostech je zrcadlo, dříve většinou stříbrná leštěná deska. To je již dlouhá desetiletí však obvykle složeno ze skleněné desky, na jejíž zadní stranu je nanesena tenká vrstva hliníku, výjimečně pak stříbra, což představuje velké snížení finančních nákladů na jeho výrobu. [1]

V medicíně tenké vrstvy nachází využití především k vylepšení vlastností umělých kloubních náhrad, stentů, šroubů implantátů a povrchů lékařských nástrojů, které přicházejí do kontaktu s lidským tělem. [2]

Lze nanést i více vrstev na sebe. V tomto případě pak hovoříme o tzv. multivrstvě. Jako první příklad uveďme povlakování plastového displeje čtyřmi tenkými vrstvami. První vrstva zajišťuje přilnavost k substrátu, druhá je odolná proti oděru, třetí je antireflexivní a čtvrtá je tzv. očištná s přívlastkem „easy to clean“, která má tedy estetickou funkci. Jako druhý příklad poslouží nanášení obvykle třech vrstev na čočky brýlí. První vrstva zde zajišťuje ochranu před mechanickými vlivy, druhá je antireflexivní a třetí opět s estetickou funkcí „easy to clean“.

Vždy je třeba na  $n$ -tici, skládající se z  $n-1$  tenkých vrstev, substrátu a  $n-1$  rozhraní, nahlížet nikoliv odděleně, nýbrž jako na komplexní systém, který má specifické vlastnosti a chování, které jsou funkcí variací použitých druhů materiálů, tloušťky a materiálové čistoty jednotlivých tenkých vrstev a použitých depozičních procesů. U samotné tenké vrstvy pozorujeme především odolnost proti opotřebení a s tím související redukci tření, drsnost, korozní odolnost či tepelnou vodivost. Dále pak adhezi, kompenzaci roztažnosti a pnutí, což může zajišťovat případně další tenká vrstva, deponovaná mezi původní tenkou vrstvou a substrát, u kterého sledujeme především jeho pevnost, tuhost a geometrii.

Tenké vrstvy lze rozdělit na monovrstvy, monovrstvy s adhezí vrstvou, sendvičové vrstvy, nanostrukturované vrstvy, nanokompozitní vrstvy a gradientní vrstvy. Zástupci exotičtějších vrstev jsou tzv. multiferroic vrstvy a tzv. superlattice vrstvy, které jsou vodivé a opticky průhledné. [1,2]

## **2.2 Metody výroby tenkých vrstev**

### **2.2.1 Přípravy pro depozici**

Nanášení tenkých vrstev na povrch substrátu se nazývá depozice tenkých vrstev. Na substrátu je potřeba nejprve vykonat před-depoziční přípravy. Ty spočívají ve vyčištění substrátu od organických a anorganických nečistot mechanicky a chemicky. V některých případech lze využít iontového bombardování, které je velmi účinnou čistící metodou. Desorpce nečistot probíhá předáním kinetické energie těžkého a inertního (obvykle argonu či xenonu) atomu nečistoty a jeho odmrštění od povrchu. Energie iontů nesmí být příliš vysoká, aby nedocházelo k jejich implantaci. Rozprašováním povrchových atomů dochází k iontovému leptání a čištění přechází do oblasti leptání povrchu a hloubkovému profilování. Nevýhodou iontového leptání je vytváření poruch na povrchu bombardovaného materiálu. Proudění iontového svazku musí být voleny tak, aby nedocházelo k přehřívání povrchu a jeho tepelné degradaci a deformaci. [1,3]

## 2.2.2 Rozdělení depozičních metod

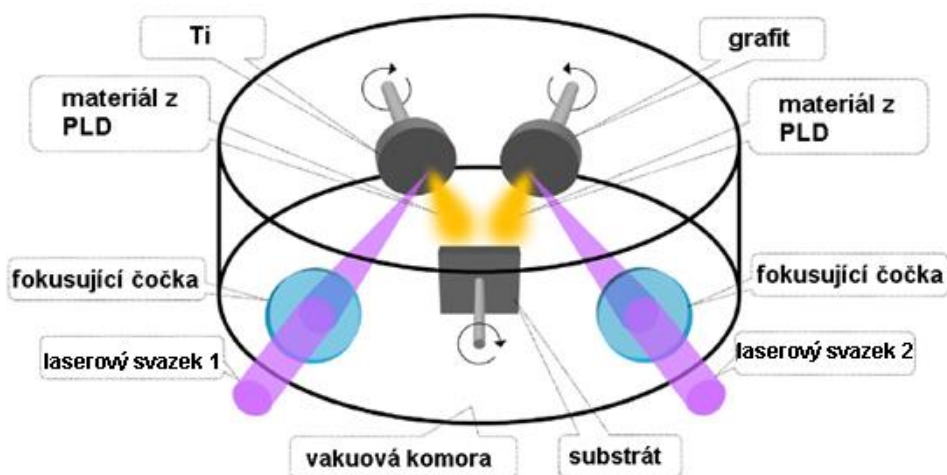
Depoziční metody tenkých vrstev se rozdělují na PVD – fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapour Deposition) a na CVD – chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition).

Základní rozdíl mezi PVD a CVD je ten, že PVD metody využívají pro růst tenké vrstvy na substrátu zisk materiálu z pevných terčů (zpravidla ve vakuové komoře), zatímco CVD metody pracují pouze s plyny. Tedy PVD metody nejprve odpařují materiál z pevnolátkového či kapalinového terče, tyto páry následně ulpívají na substrátu, kde následně zkondenzují a ztuhnou, popř. rovnou desublimují. U CVD metod odpadá proces odpařování materiálu z pevného terče, neboť pracují již od začátku s plynou fází materiálu (nebo jeho produktu), který má být deponován na substrát. PVD metody mají výhodu v tom, že lze jejich proces kontrolovat na atomární úrovni, a tedy lze přesně stanovit vlastnosti vrstvy jako např. její stechiometrii, čírost a rovnoměrné rozložení na substrátu. Rovněž lze PVD metodami docílit méně defektů ve vrstvě než metodami CVD. [4]

Všechny druhy pulsní laserové depozice a naprašování jsou typu PVD.

## 2.2.3 Pulsní laserová depozice

Pulsní laserová depozice (PLD) je PVD metoda deponování tenkých vrstev na substrát pomocí jednoho, dvou či více laserových svazků o vysoké hustotě záření, vedených do vakuové komory skrz fokusační optiku na rotující terče. Ty jsou tvořeny materiály, které se ablací (případně zahřátím) převedou do plazmových obláčků a následně kondenzují na povrchu substrátu. Na Obr. 2.2. je zobrazen (náš) příklad aparatury umožňující dvojité PLD (s titanovým a grafitovým terčikem). Použité dva lasery mohou mít různé vlastnosti záření, což umožňuje přizpůsobit tento proces požadavkům na výslednou vrstvu. Na Obr. 2.3. níže je znázorněn reálný systém PLD. [5]



Obr. 2.2: Schéma pulsní laserové depozice. Převzato z [5] a upraveno.



**Obr. 2.3:** Reálné systémy PLD. Vlevo převzato z [5], vpravo z oficiálních stránek FZÚ AV ČR a upraveno.

## 2.2.4 Hybridní laserová depozice

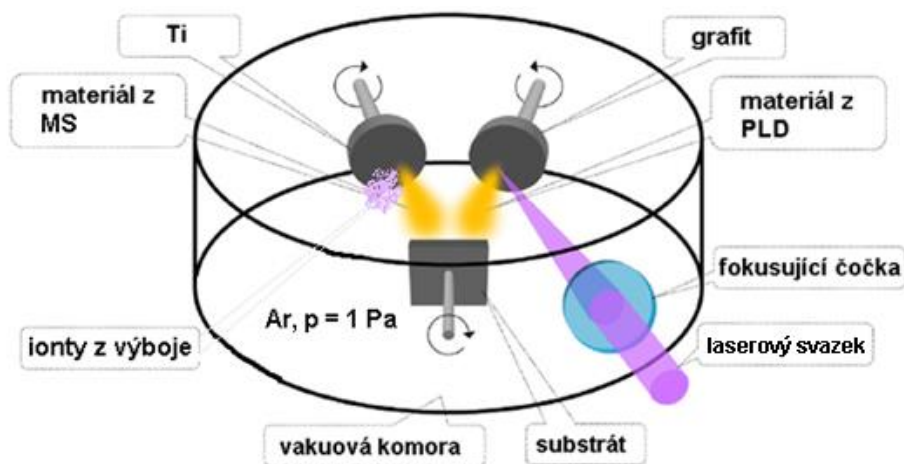
Hybridní laserová depozice spočívá v nahrazení jednoho ze dvou laserů klasickým či magnetronovým naprašováním.

Klasické naprašování je založeno na kinetické energii dopadajících iontů pracovního plynu (často  $\text{Ar}^+$ ), které lze získat následujícím způsobem: Terč o přivedeném záporném elektrickém potenciálu s materiálem, který chceme nanést na substrát, tvoří katodu. V recipientu zařízení pro naprašování vzniká doutnavý výboj, a tedy dochází k uvolňování elektronů z katody a jejich pohybu skrz pracovní plyn. Tyto elektrony vyrážejí elektrony pracovního plynu a takto vzniklé kationty (často  $\text{Ar}^+$ ) následně bombardují terč a uvolňují z něj materiál, který poté dopadá a vytváří vrstvu na substrátu. [6]

Magnetronové naprašování (MS) se provádí pomocí magnetického pole realizovaného elektromagnetem či permanentními magnety, které jsou součástí zařízení nazývané magnetron. V důsledku jeho pole se elektrony pohybují podél siločar na základě Lorenzovy síly a déle se zdržují v blízkosti terče, dochází k větší pravděpodobnosti ionizace atomů pracovního plynu ( $\text{Ar}^+$ ), a tedy k většímu toku iontů na terč a následně většímu toku deponované neutrální látky (Ti) na substrát. Tato metoda dovoluje udržet výboj při nižším tlaku než při klasickém naprašování, a to až v řádu desetin Pa, což se pozitivně odráží na čistotě vytvářených vrstev a při nižším napětí ve stovkách V, což neklade příliš vysoké nároky na použitý zdroj napětí. Tuto metodu lze realizovat především pro kovy, které mají nízkou tenzi par, a to Cu, Ti, Al, W, Mo, Cr, Si atd. [6]

Na Obr. 1.4. je znázorněn náš příklad aparatury potřebné k realizaci hybridní laserové depozice (PLDMS), kde z jednoho terče dochází k zisku materiálu pomocí MS a z druhého klasicky pomocí PLD, zmíněné v předchozí kapitole.





**Obr. 2.4:** Schéma hybridní pulsní laserové depozice. Převzato z [5] a upraveno.

## 2.2.5 Ostatní depoziční metody

Zde mají místo některé z (mnoha) ostatních depozičních metod tenkých vrstev.

Stříbření (Silvering) je proces výroby povrchů o vysoké odrazivosti (především zrcadel), který je založen na potahování skla stříbrem. Byl objeven německým chemikem Liebigem roku 1835. Moderní postupy využívají roztoky stříbra s redukčními roztoky ve formě spreje, který se nanáší na čisté sklo, kde kovové stříbro následně ulpí. V případě potřeby reflektorů o specifické odrazivosti (v pokročilých aplikacích) je proces realizován odpařováním stříbra z elektricky vyhřívaného vlákna za vysokého vakua. [7]

Epitaxe molekulárního svazku (Molecular beam epitaxy – MBE) je založena na realizaci jednosměrného uspořádaného toku atomů či molekul bez kolizí v ultravysokém vakuu (UHV), díky čemuž dochází k růstu tenké vrstvy po jednotlivých atomových či molekulových krystalických vrstvách. Tato metoda spoléhá na kinetické procesy jako je adsorpce, desorpce, disociace, migrace, reakce a inkorporace, díky čemuž lze vhodně kontrolovat celý proces deponace. Pomocí MBE lze produkovat extrémně čisté a krystalické struktury tenkých vrstev, optimalizovat rozhraní tenké vrstvy se substrátem a mít rovněž vysokou kontrolu nad složením tenké vrstvy – např. jejich příměsí. [8]

## 2.2.6 Odstranění tenké vrstvy

V některých případech je potřeba tenkou vrstvu ze substrátu, nejen po použití, odstranit. V praxi se nabízí myšlenka recyklace speciálních (dražších) implantátů, které by byly poškozeny pouze v rámci tenké vrstvy. U nich by tedy mohlo být v zájmu pouze starou vrstvu odstranit, nahradit jí novou a takto ošetřený implantát znovu voperovat do pacientova těla. Dále by mohlo mít odstranění tenké vrstvy význam i ve výzkumu tenkých vrstev nanesených na drahé substráty, potažmo tehdy, kdy je vrstva nanášena nevhodným způsobem či nekvalitně. V těchto případech se tedy mohou ušetřit



prostředky na nákupy nových implantátů, resp. substrátů pro výzkum. V tomto odstavci je uveden výčet základních a nejvíce používaných metod odstraňování tenkých vrstev.

Mechanické rýhování je založeno na použití speciálního pera či drátěného kartáče pro velké oblasti. Nevýhodou této metody je její nepříliš vysoká přesnost a opotřebení kartáčů či mechanická únava rýhovacího pera.

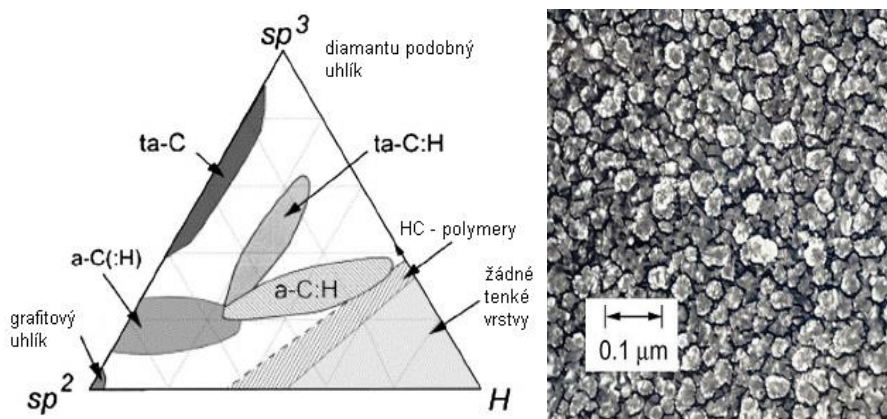
Litografie funguje tak, že se pomocí zakrývajících masek na tenké vrstvě vytvoří vzor pro odstranění, které se následně realizuje leptáním různými chemikáliemi. Nevýhodou této metody jsou vyšší investiční náklady, časová náročnost a nízká šetrnost k životnímu prostředí, popř. obsluze.

Místo mechanického či chemického způsobu odstraňování tenkých vrstev lze využít laser o vysoké intenzitě záření. Často se pro ablaci materiálu používají vláknové lasery o vysokých pulsních frekvencích (až 1 MHz). Výhodou této metody je její přesnost a také skutečnost, že se nechá celý proces nastavit tak, aby nedošlo k žádnému porušení substrátu. Je však třeba vzít v potaz absorpční spektrum tenké vrstvy vůči vlnové délce použitého laseru, investiční náklady atd. [9]

## 2.3 Materiály pro bioimplantáty

### 2.3.1 Diamantu podobný uhlík

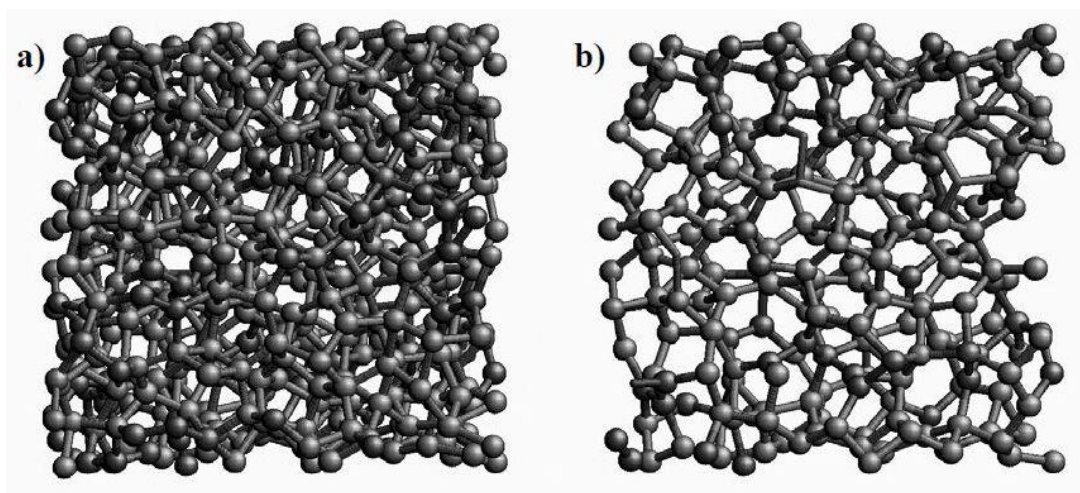
Diamantu podobný uhlík neboli Diamond Like Carbon (DLC) je specifická třída amorfního uhlíku, která vykazuje některé typické vlastnosti diamantu. Používá se především v rámci tenkých vrstev. DLC existuje v sedmi odlišných formách, daných určitým poměrem množství vazeb  $sp^3$  a  $sp^2$ , kde uhlík ve vazbě  $sp^3$  představuje krystalovou mřížku diamantu, zatímco v  $sp^2$  hexagonální strukturu grafitu. Fázový diagram uhlíku je znázorněn spolu s reálnou DLC vrstvou na Obr. 2.5. níže. Nejtvrďší je forma ta-C, jež obsahuje vazby  $sp^2$  a  $sp^3$  v rozmezí poměrů 3:2 až 1:9.



**Obr. 2.5:** Fázový diagram uhlíku (vlevo) a snímek DLC (ta-C) z elektronového mikroskopu (vpravo). Převzato z [10] a z [3].

Naproti tomu vysoký podíl iontových vazeb (H) není vhodný pro tenké vrstvy. Ostatní oblasti materiálů vhodných pro tenké vrstvy představují mix vlastností všech třech typů vazeb. Na obrázku Obr. 2.5. lze vidět granulaci materiálu ta-C na mikroúrovni. Ten je převážně ve vazbě  $sp^3$ , nicméně jeho granule jsou tak malé, že běžně (bez použití mikroskopu) vypadá jako kovově lesklá plocha. DLC je velmi perspektivní materiál, kombinující vysokou tvrdost, nízký koeficient tření a značnou biokompatibilitu, což je pro umělé ortopedické implantáty esenciální. Také je navíc opticky transparentní a vysoce chemicky inertní. [3,11,12]

Na Obr. 2.6 je počítačová simulace struktury DLC s 80 %  $sp^3$  vazeb.

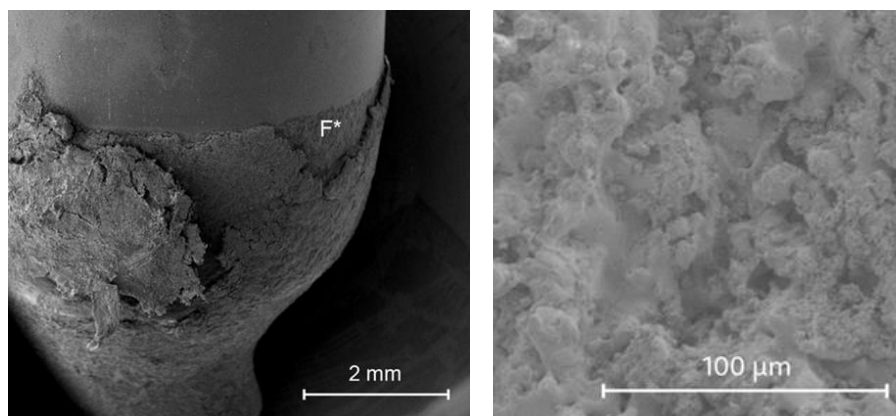


**Obr. 2.6:** a) PC simulace DLC, b) pro přehlednost zobrazena pouze polovina struktury. Převzato z [41] a upraveno.

Alternativy k DLC vrstvám jsou zejména TiN, TiCN, CrN, CrC a CrCN vrstvy. Jejich podrobnější srovnání lze najít např. zde [50].

### 2.3.2 Hydroxylapatit

Kromě DLC vrstev má pro biomedicínu potenciál hydroxylapatit (HAp). Je to biokeramický minerál (bioaktivní a biokompatibilní) v přirozené formě vápníku a fosforu. Krystalová mřížka obsahuje dvě molekuly:  $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$  a  $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ . Bez příměsí ho lze nalézt ve formě bílého prášku, jinak má hnědé, žluté či zelené zbarvení. Vyskytuje se jako neorganická složka v kostech a zubech, a tudíž má velký potenciál pro umělé náhrady kloubů. Minerál hydroxylapatitu v kombinaci s kolagenem vykazuje na všech úrovních strukturu podobnou kosti, a tím pádem má i podobné mechanické vlastnosti. Na Obr. 2.7 je hydroxylapatit na opěře titanového implantátu. Vpravo pak detail jeho povrchu, který byl pořízen rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM). [2,13]



**Obr. 2.7:** Opěra titanového implantátu Cochlear Baha BA300 pokrytá hydroxylapatitem (vlevo) a detail jeho povrchu vyfocen pomocí SEM (vpravo). Převzato z [2].

### 2.3.3 Ostatní materiály

Jako biomateriály často nacházejí využití pro implantáty slitiny titanu s příměsmi hliníku a vanadu. Jsou korozi-vzdorné a poměrně lehké ( $4500 \text{ kg/m}^3$ ). Jsou však složité na výrobu, a tedy poměrně drahé. Dále se z kovových slitin pro kloubní náhrady používají slitiny z kobaltu, chromu a molybdenu (CoCrMo), na které se zpravidla nanáší keramické vrstvy z titanu, niobu a dusíku (TiNbN) za účelem snížení tření, opotřebení a zvýšení korozi-vzdornosti. Perspektivním materiálem k pokrývání kovových substrátů může být oxinium, což je slitina vysoce biokompatibilního zirkonia a niobu, která je zároveň až dvakrát tvrdší než CoCr a jejíž povrch má vlastnosti keramiky.

Z plastů se pro tyto účely používá vysokomolekulární polyetylen (UHMWPE), mající nízké tření. Co se opotřebení týče, je lepší síťovaný polyetylen (HXPE), který má za stejných podmínek 10% opotřebení vzhledem k UHMWPE. Dříve nacházely uplatnění plastické materiály jako PTFE, PET a PE. Ty se nicméně vzhledem k nebezpečnosti částic vznikajících z nadměrného opotřebení přestaly pro náhrady kloubů používat.

Keramické materiály jsou složeny z kovových a nekovových prvků. Vykazují chemickou inertnost a odolnost vůči korozi. Jejich nevýhoda je však riziko prasklin. Tento problém byl ale již vývojem těchto materiálů minimalizován. Nejčastějšími zástupci těchto materiálů jsou ty na bázích  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oxidová keramika),  $\text{ZrO}_2$  (zirkonová keramika) či jejich kombinace (keramické kompozity). V praxi nachází uplatnění zejména  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tvrzená  $\text{ZrO}_2$  či naopak (Y-TZP), do nichž se ještě přidává oxid chromitý a oxid strontnatý za účelem snížení rizika vzniku trhlin. Aplikaci v kloubních náhradách nachází již 50 let, a to především pro mladé a aktivní pacienty.

Materiály zmíněné výše se mohou vzájemně kombinovat a vytvářet tak zajímavé dvojice materiálů, kdy jeden je nanesen na kloubní hlavici a druhý na pouzdro. Někdy se používá ještě třetí část ve formě tzv. polštáře, který pracuje mezi hlavici a pouzdem a plní zde funkci, jakou u klasického kloubu zajišťuje chrupavka. Těmto implantátům se říká tzv. polštářové náhrady. [14]

## 2.4 Příměsi tenkých vrstev

### 2.4.1 Titan

Titan (Ti) je v zemské kůře hojně zastoupený prvek, který je poměrně tvrdý, pevný a mimořádně odolný proti korozi. Výroba čistého kovu je však velmi drahá. Aplikuje se především jako složka do různých slitin a protikorozních vrstev. Jedná se o šedý až stříbřitě bílý lehký kov, který je navíc za normálních podmínek chemicky velmi stálý. Do DLC tenkých vrstev se přidává z důvodu snížení jejich tření, opotřebení, vnitřního pnutí (a tedy zvýšení adheze vrstvy k implantátu) a zároveň je ve vysoké míře biokompatibilní. [15]

Na Obr. 2.8 jsou vzorky vysoce čistého titanu.



Obr. 2.8: Vysoce čistý titan s viditelnými krystaly. Převzato z [16].

### 2.4.2 Ostatní příměsi

Ve výzkumu či již v aplikaci se do DLC vrstev nejen v biomedicíně přidávají kromě titanu především prvky jako dusík, tantal, křemík, fluor a stříbro. Dále pak chrom, bor, molybden, niob, zirkonium či wolfram. [12]

Tak např. dusík je do DLC přidáván zde: [17] z důvodu redukování vnitřního pnutí vrstvy, vylepšování její teplotní odolnosti a adheze k substrátu. DLC:N vrstvy byly použity jako mezivrstvy mezi TiN substrátem a DLC vrstvou.

Stejně tak DLC obohacena tantalum (DLC:Ta) byla ve výzkumu zde [18] použita jako mezivrstva a důvodem použití právě tohoto prvku bylo především zvýšení adheze vrstvy k substrátu, její vyšší rezistivita vůči tvorbě dírek a vyšší variabilita z hlediska materiálů, na který mohla být deponována.

DLC vrstva obohacena křemíkem (DLC:Si) redukuje pnutí vrstvy, vylepšuje rovněž její tepelnou stabilitu a redukuje citlivost koeficientu tření vrstvy na vlhkosti „protimateriálu“, resp. okolního prostředí. [19]

DLC vrstvy obohaceny fluorem (DLC:F) mají nízkou povrchovou energii a krom toho jsou odolnější vůči přilnavosti bakterií. [20]

Pro přímo antibakteriální účinky DLC vrstev lze do nich s velkým úspěchem vpravovat stříbro (DLC:Ag). Studie zkoušející DLC:Ag vůči koloniím bakterií *Pseudomonas aeruginosa* a *Staphylococcus aureus* je zde: [21].

Rovněž se zkoumají kombinace vícero dopantů v jedné DLC vrstvě. Tak např. studie DLC obohacené mědí, cesiem i titanem je zde: [22].

## 2.5 Mechanické vlastnosti tenkých vrstev

### 2.5.1 Tření a metody jeho měření

Tření je vzájemné ovlivňování dvou různých stýkajících se těles, při kterém je bráněno jejich relativnímu pohybu. Je spolu s opotřebením a mazáním součástí vědního oboru tribologie. Tření obklopuje lidstvo každý den. V některých případech je vhodné tření minimalizovat (např. ve strojních součástech nebo při sjezdu na lyžích), v některých jiných případech je jistá velikost tření užitečná, a to může být důvodem k jeho záměrnému zvýšení (např. u pneumatik automobilů nebo u protiskluzových podložek).

Existují odhady, že ztráty způsobené vlivem nevyhovujících tribologických zásad činí cca 30 % veškeré vyrobené energie, a to zejména v průmyslově vyspělých zemích. Část této energie lze tedy správným tribologickým přístupem nespotřebovat, a ušetřit tak životní prostředí i finanční prostředky.

Rozlišuje se tření vnější, kdy dochází ke tření mezi dvěma tělesy či více tělesy, a tření vnitřní, kdy se o sebe třou části tělesa jednoho.

O suchém tření lze hovořit v případě, kdy dochází ke tření mezi aspoň dvěma pevnými tělesy bez mezivrstvy tekutiny, nebo v případě, kdy pro malé rychlosti lze zcela zanedbat závislost smykového tření na rychlosti. Naproti tomu o mezním tření mluvíme tehdy, když mezi třecími povrchy existuje tenká vrstva adsorbovaných molekul tekutiny nebo pevné látky, vytvořených chemickou reakcí povrchů. K tomuto tření dochází také u záměrně namazaných povrchů, je-li přívod maziva nedostatečný. Kapalinového tření se dosahuje při dokonalém oddělení třecích povrchů a smíšené tření je jistou superpozicí mezního a kapalinového tření. [23,24]

Smykové tření je tření, které vzniká mezi tělesy při jejich vzájemném posuvném pohybu. Zde je potřeba zavést třecí sílu  $F_t$ , která působí vždy proti směru pohybu a která je s normálovou silou  $F_n$  ve vztahu (2.1), kde jejich poměr je nazýván koeficientem smykového tření.

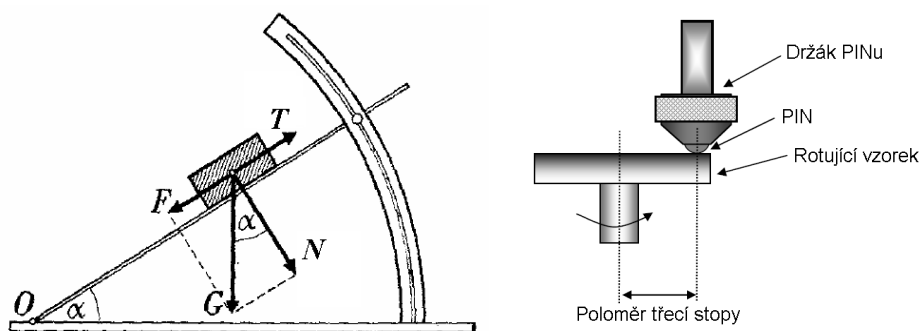
$$\mu \equiv f = \frac{F_t}{F_n} \quad (2.1)$$

Z tohoto vztahu je patrné, že třecí síla je úměrná normálové síle. Tato síla závisí na druzích materiálů a je přímo úměrná velikosti drsnosti třecích ploch. Obecně s rostoucí rychlostí vzájemného pohybu styčných těles třecí síla zůstává přibližně neměnná a většinou od určité rychlosti s přibývajícím rychlostí klesá. Speciálním případem smykového tření je tření klidové, existující mezi stýkajícími se tělesy, která jsou vůči sobě v klidu. Vztah, určující tento případ, je velmi podobný vztahu (2.2), jen místo třecí síly  $F_t$  hovoříme o klidové třecí síle  $F_{t0}$  a místo koeficientu smykového tření  $f$  dostáváme činitel klidového tření  $f_0$ . Se třením úzce souvisí drsnost materiálů a jako důsledek jejich vzájemného tření pak jejich opotřebení.

Pro měření tření se využívá nejčastěji různých druhů tribometrů. Metody zjišťování tribologických vlastností lze rozdělit dle druhu vzájemného pohybu zkoumaného materiálu a působícího tělíska (triboelementu), způsobu jejich styku a geometrického tvaru triboelementu. Z metod měření jmenujeme hlavně režim nakloněné roviny, PIN on DISC a PIN on PLATE.

Metoda režimu nakloněné roviny využívá nakloněnou rovinu k určení koeficientu smykového tření či činitele klidového tření. Jeden povrch je tvořen volitelně nakloněným ramenem, na které se položí druhé těleso. Následně se především z úhlu náklonu ramena, potažmo hmotnosti tělesa na něm položeném, určí  $F_t$  a  $f$ , respektive  $F_{t0}$  a  $f_0$ .

Metoda PIN on DISC využívá styku povrchu rotujícího vzorku ve tvaru disku s tzv. PIN tělískem nejčastěji ve tvaru nerotující kuličky či válečku v určité zvolené vzdálenosti od středu vzorku a s určitým zatížením PIN tělíska (obvykle do 10 N). Tření (i opotřebení) je pak závislé především na zatěžující normálové síle  $F_n$ , velikosti styčné plochy, relativní rychlosti pohybu disku s PIN tělískem, počtu kruhových cyklů, teplotě, stavu a kvalitě povrchu vzorku, typu a šířce materiálu kompozitového disku (tenká vrstva + substrát) i PIN tělíska a případně použitého maziva. [23,26]

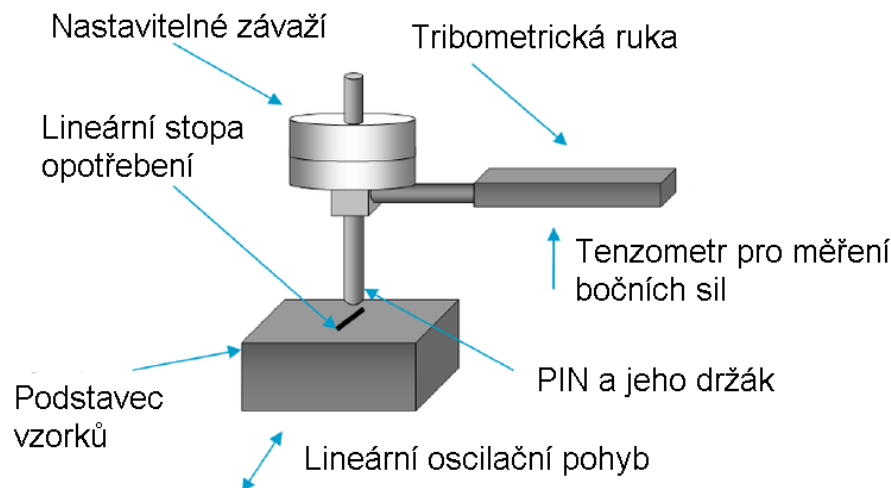


**Obr. 2.9:** Metoda režimu nakloněné roviny (vlevo), kde  $F$  je posuvná,  $F_t$  třecí,  $F_n$  normálová a  $G$  pak tíhová síla. Metoda PIN on DISC (vpravo). Převzato z [23], resp. [26]. Upraveno.

Metoda PIN on PLATE využívá styku povrchu vzorku s volitelně zatíženým PIN tělískem (obvykle v rozmezí 1 a 10 N) nejčastěji ve tvaru nerotující kuličky, válečku



či jehlanu. Relativní pohyb mezi PIN tělískem a vzorkem je posuvný a oscilující nejčastěji v horizontální rovině XY kolem středu oscilace. Lze pohybovat buď vzorkem, nebo PIN tělískem, což se realizuje častěji. Tření a opotřebení je pak závislé především na zatěžující normálové síle  $F_n$ , velikosti styčné plochy, relativní rychlosti pohybu disku s PIN tělískem, počtu lineárních cyklů, teplotě, stavu a kvalitě povrchu vzorku, typu a šířce materiálu disku (tenká vrstva + substrát) i PIN tělíska či případného použití maziva. [23,26]



**Obr. 2.10:** Metoda PIN on PLATE. Převzato z [26] a upraveno.

Dále existují metody tzv. Four Ball, Block on Ring, Bouncing Ball, Fretting test machine, Twin Disc a další, které zde nejsou více rozebrány. [23,26]

## 2.5.2 Opotřebení a metody jeho měření

Opotřebení tělesa je definováno jako poškození způsobené úbytkem jeho materiálu. Kromě tohoto úbytku se mohou měnit vlastnosti opotřebovaných těles. Opotřebení vzniká především třením mezi tělesy a obecně je přímo úměrné třecí síle  $F_t$ . Je spolu se třením a mazáním součástí vědního oboru tribologie. Opotřebení lze rozdělit na adhezivní, abrazivní, erozivní, kavitační, únavové, vibrační, korozní, opotřebení plastického toku a lomu. Ke korozi dochází při opotřebení tělesa vlivem jeho styku s okolním prostředím. [25]

Pro měření opotřebení lze využít mnoho metod, které dovolují zobrazit zkoumaný povrch. Některé z nich jsou shrnuty níže.

Profilometry lze měřit opotřebení v kontaktním i nekontaktním režimu. Jsou to v základu skenery povrchu. Většina kontaktních profilometrů používá sférický stylus o velikosti alespoň 0,1 mm. Jejich výhodou je vysoká přesnost, opakovatelnost měření, nízká cena a také to, že jejich měření není ovlivněno barvou či reflexí zkoumaného

vzorku. Jejich nevýhodou je delší měření a rovněž nutnost výměny stylusu, neboť ty se během měření poškozují. Většina nekontaktních profilometrů používá pro analýzu laser nebo jiný zdroj světla. S nimi lze analyzovat pouze neprůhledné a reflexní povrchy. Pomocí digitální kamery jsou zaznamenávány snímky během pohybu světelného zdroje při povrchu. Tyto profilometry mohou být rozděleny na lineární, plošné, bodové a objemové. Lineární profilometry skenují povrch vzorku laserem pomocí přímkové metody. Plošné profilometry využívají k výpočtům profilu vzorku triangulace, interferometrie a fázového posunu. Bodové profilometry mají nejvyšší rozlišení, ale za cenu nejdelšího měření. Objemové profilometry se nazývají výpočtové tomografy (CT) a skenují objekty (vzorky, pacienty) pomocí rentgenového záření. Jejich nevýhodou je jejich vysoká cena a rovněž nenulové nároky na bezpečnost obsluhy. [27]

Mikroskopie atomárních sil (Atomic force microscopy – AFM) využívá pružné ramínko (cantilever), na jehož konci je ostrý hrot. To je ohýbáno vlivem přitažlivých sil v důsledku pohybu mírně vtačeného hrotu do zkoumaného vzorku. Tento ohyb je měřen laserovým svazkem, který se od cantileveru odráží a následně dopadá na fotodetektor. Mikroskopie atomárních sil může být i bezkontaktní metodou skrze van der Waalsovu sílu, u které nemůže dojít k poškození vzorku ani hrotu. Ta je však zdlouhavější. Nejpodstatnější výhodou všech nastavení AFM je vysoké rozlišení profilu vzorku, nevýhodou nejspíš poněkud vyšší časová náročnost měření.

Interferometr bílého světla je založen na interferenci vln, které se s různými fázemi odrážejí od konkrétního místa povrchu vzorku. Z tohoto principu lze rychle získat údaje o profilu plochy. Nevýhodami této metody je např. náchylnost k otřesům měřicího systému a obtížnější měření velmi hranatých výstupků plochy. [28]

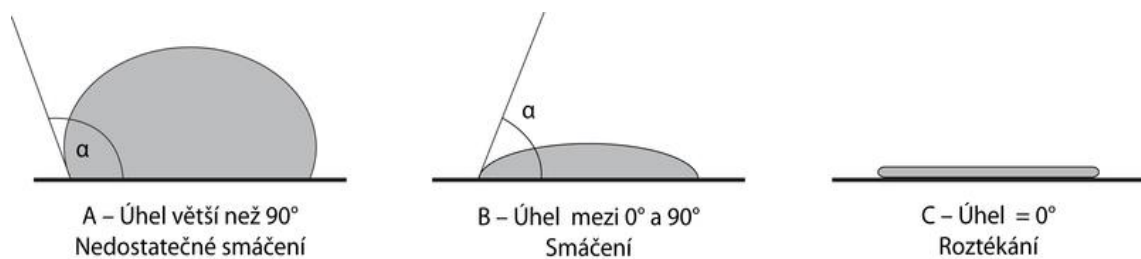
Laserovým konfokální mikroskop funguje pomocí laseru, jenž osvětluje skrz clonu a objektiv vzorek. Zpětné paprsky procházejí dichroickým zrcadlem a jinou clonou, kde dochází k odfiltrování světla z jiných rovin, do fotonásobiče. V jednom kroku je získána informace pouze o okolí jednoho bodu, tudíž je potřeba povrch rastrovat. Výhodami jsou např. vysoká hloubka fokusace, pozorování povrchu v přirozených barvách, a především snadná manipulace s mikroskopem. Nevýhodou je nemožnost měřit profil materiálu, který vykazuje vysokou míru absorpce laserového světla. Problém představují i obtížně měřitelné plochy, kam se nemůže dostat laserový svazek. Z hlediska rozlišení profilu se tato metoda rovněž jeví jako nevhodná pro velmi podrobná měření. [29]

### **2.5.3 Smáčivost a metody jejího měření**

Smáčivost je vlastnost kapaliny přilnout k povrchu pevné látky neboli udržovat kontakt s pevným povrchem, plynoucí z mezimolekulární interakce superpozice adhezních a kohezních sil. Smáčivost do jisté míry určuje schopnost přilepení, resp. přilnavosti, dvou materiálů k sobě. Se smáčivostí souvisí rovněž např. kapilární



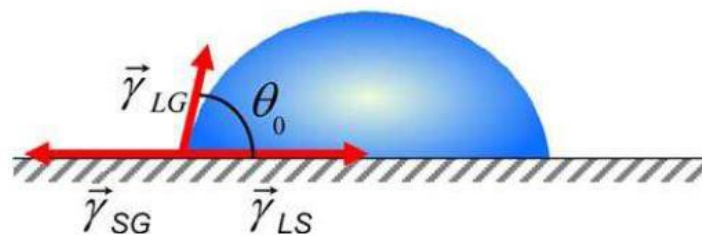
efekt. Ve většině metod je takřka zásadní změřit kontaktní úhel na rozhraní, znám rovněž pod názvem úhel smáčení. Kontaktní úhel udává kvantitativní vyjádření rozsahu smáčivosti pevných látek kapalinami, jedná se o jednu z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní těchto dvou skupenství látek a souvisí s povrchovou energií kapaliny a smáčeného povrchu. Na obrázku 2.11 jsou znázorněny smáčivé a nesmáčivé povrchy, které kvantitativně rozděluje kontaktní úhel  $\alpha$ . Pro úhel  $\alpha$  větší než  $90^\circ$  se mluví o nesmáčení povrchů kapalinou, tedy o nesmáčivých površích (v případě vody hydrofobní), pro úhel mezi  $0^\circ$  a  $90^\circ$  hovoříme o smáčení povrchu kapalinou, tedy o smáčivých površích (v případě vody hydrofilních), povrch s kontaktním úhlem  $\alpha$  blízkým  $0^\circ$  je nazýván super-hydrofilní, povrch s  $\alpha$  nad  $150^\circ$  je super-hydrofobní a roztékání je příslušné pro hypotetický případ (dokonalé smáčivosti), kdy  $\alpha = 0^\circ$ . [30,31]



**Obr. 2.11:** Tři kategorie kontaktních úhlů na rozhraní pevné látky a kapaliny. Převzato z [30].

Velikost kontaktního úhlu  $\alpha$  je dána Youngovou rovnicí (2.1) níže a závisí zřejmě na povrchovém napětí  $\gamma$  vyskytujícím se na rozhraní fází (S – pevná, L – kapalná, G – plynná). Na Obr. 2.12 je pak zobrazen geometrický význam rovnice (2.2). [31]

$$\cos(\alpha) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.2)$$



**Obr. 2.12:** Povrchová napětí mezi třemi dvojicemi fází určují kontaktní úhel. Převzato z [31].

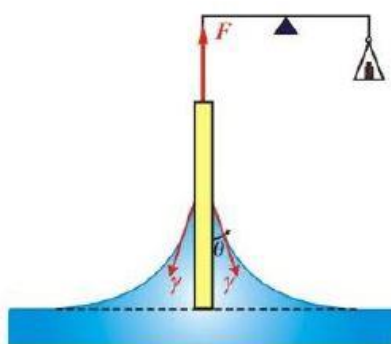
Smáčivost lze měřit více než desítkou metod. V tomto textu jsou zmíněny tři nejznámější. Od každého typu jedna vzhledem k dynamice, resp. statické měřicí metody.

### Wilhelmyho metoda vyvažovací destičky

Tato metoda patří mezi tzv. statické metody. Je založena na změření změny hmotnosti velmi tenké destičky, na které dochází ke vztlínání měřené kapaliny, viz Obr. 2.4.13. Dodatečná síla kapaliny spolu s její vztlakovou silou ovlivňuje vyvážení velmi přesných vah a jejíž rovnice (2.3) je níže:

$$F = L_d \cdot \gamma \cdot \cos\alpha - V_k \cdot \Delta\rho \cdot g \quad (2.3)$$

kde  $L_d$  je obvod destičky,  $\gamma$  je mezifázové napětí,  $\alpha$  je úhel smáčení,  $V_k$  je objem destičkou vytlačené kapaliny,  $\Delta\rho$  je rozdíl hustot tekutin a  $g$  je tíhové zrychlení.



**Obr. 2.13:** Vyvažování Wilhelmyho destičky. Převzato z [30].

Zvýšené nároky na tuto metodu však jsou ve vysoké přesnosti vah, požadavek na konstantní obvod destičky po celé její výšce a homogenost jejího povrchu. [31]

### Kapková metoda

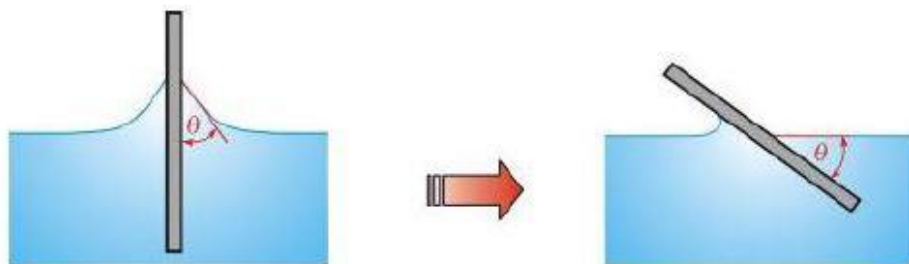
Tato metoda patří mezi tzv. dynamicko – statické metody. Je založena na umístění kapek na čistou desku zkoumaného materiálu a měření kontaktního úhlu přímo pomocí kamery (z jedné strany) a osvětlení (z protistrany). Zvýšené nároky jsou kladeny na um experimentátora s tím, že pokud je tato metoda zdigitalizována, lze se dostat na přesnost i menší než  $1^\circ$ . Na Obr. 2.14 je zobrazeno schéma měřící aparatury (vlevo) s nástinem detailu měřených kapek (vpravo). [30]



**Obr. 2.14:** Schéma aparatury (vlevo) a detail na měřený vzorek (vpravo). Převzato z [30].

## Metoda nakloněné roviny

Tato metoda patří mezi tzv. dynamické metody. Je založena na destičce vložené do kapaliny, ve které dochází k jejímu naklání za účelem vytvoření takového stavu, kdy je hladina kapaliny na jedné straně kolmá na tíhové pole Země. V této konfiguraci svírá hladina kapaliny s destičkou úhel smáčení  $\alpha$ . Na Obr. 2.15 níže je tento základní princip znázorněn.



**Obr. 2.15:** Měření úhlu smáčení metodou nakloněné roviny. Převzato z [30].

Zvýšené nároky této metody jsou především v takřka dokonalé čistotě destičky i kapaliny a omezení na měření úhlů zpravidla menších než  $10^\circ$ . [30]

Při nerovných površích by měl být při vyhodnocování smáčivosti zohledněna drsnost zkoumaných vzorků. To lze realizovat Wenzelovy a Cassieho teorie. Více viz [31].

### 2.5.4 Ostatní vlastnosti a metody jejich měření

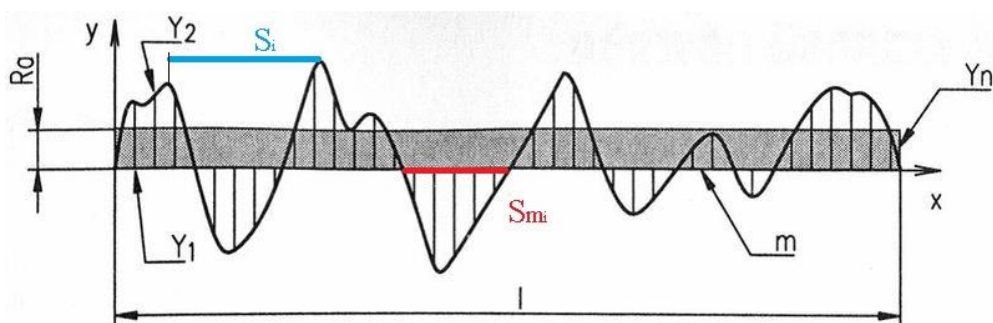
Z ostatních vlastností byly vybrány do následujícího shrnutí drsnost, tvrdost, pevnost, které více či méně souvisí se třením či opotřebením a biokompatibilita, jakožto zásadní vlastnost pro aplikaci v medicíně.

#### 2.5.4.1 Drsnost

Drsnost je nerovnost povrchu, ovlivněna technologickým procesem výroby a jeho parametry. Drsnost materiálu je do jisté míry souvisí se třením – drsnější materiály mají obvykle i větší tření. Posuzuje se obvykle v příčném a podélném směru zkoumaného povrchu. Nejčastějším parametrem k posuzování drsnosti povrchů je průměrná aritmetická odchylka profilu drsnosti povrchu  $R_a$ , která je definována jako suma absolutních hodnot odchylek povrchu od jeho střední hladiny, podělena počtem uvažovaných odchylek, viz levá strana rovnice (2.4) pro diskrétní, resp. pravá strana stejné rovnice pro spojitý popis, kde  $l$  je naměřená délka po povrchu vzorku.

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y(x)| = R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (2.4)$$

Všechny základní parametry drsnosti, jako střední hodnota z absolutních hodnot výšek pěti nejvyšších výstupků profilu a hloubek pěti nejnižších prohlubní profilu v rozsahu základní délky  $R_z$ , maximální nerovnost profilu  $R_y$ , střední rozteč nerovností profilu  $S_m$ , střední rozteč místních výstupků profilu  $S$  a další jsou obsaženy na Obr. 2.16. [32]



**Obr. 2.16:** Odchytky  $Y_i$  od střední hladiny povrchu  $m$  spolu se střední aritmetickou odchylkou profilu  $R_a$ . Zakreslena je rovněž modrou kótou  $i$ -tá rozteč místních výstupků profilu  $S_i$  a červenou kótou pak  $i$ -tá rozteč nerovností profilu  $S_m$ . Převzato z [4] a upraveno.

Typické hodnoty odchytky profilu  $R_a$  jsou desetiny až desítky mikrometrů. Tak např. materiál opracován frézováním má  $R_a \in (0,8 - 50) \mu\text{m}$ , zatímco lapováním, které slouží pouze na úpravu drsnosti a kterým se vytváří až zrcadlový lesk materiálu, se dosahuje drsnosti v rozmezí  $R_a \in (0,012 - 0,2) \mu\text{m}$ . [33]

Drsnost lze měřit kontaktně profilometry (typy se stylusem), mikroskopií atomárních sil (AFM), drsnoměry a bezkontaktně rovněž profilometry (obvykle pomocí laseru) i AFM (nastavení pouze přes Van der Walsovo silové působení), interferometrem bílého světla, laserovým konfokálním mikroskopem a porovnávacími šablony. [34,35]

Kontaktního drsnoměr používá měřící hrot v přímém kontaktu s povrchem vzorku a informace o vertikálním posunu hrotu jsou posílány elektrickým signálem do zesilovače a následně do PC. Měřící hroty jsou vyráběny ze safíru nebo diamantu a jejich zaoblení musí mít co nejmenší rádius. Problém nastává s opotřebením hrotu, v jehož důsledku plyne menší přesnost měření, a to především v ostré struktuře profilu povrchu. Další nevýhodou je to, že měřící hrot může díky své vysoké tvrdosti poškrábat povrch vzorku. Naproti tomu výhodou je např. možnost měřit vzorky o velké ploše. [36]

Měřící metody obou typů profilometrů, AFM, interferometru bílého světla a laserového konfokálního mikroskopu jsou více rozebrány v kapitole 2.5.2 Opotřebenění a metody měření.

Porovnávací šablony drsnosti slouží k orientačnímu určení drsnosti povrchu. Nesou označení také jako vzorkovnice drsnosti. Jsou to přesně vyrobené destičky s různou drsností, které se pomocí zraku a hmatu porovnávají s obrobeným povrchem. Je zřejmé,

že tato metoda je velmi levná a rychlá, zato obvykle pro výzkum nepřesná. Využití nachází především v průmyslu. [33]

#### **2.5.4.2 Tvrdost a pevnost**

Tvrdost je mechanická vlastnost materiálu definovaná jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. Tvrdost materiálu je ovlivněna celou řadou faktorů: elastickými vlastnostmi materiálu (tedy souvisí s pevností), vektory rychlosti a síly protikusu (druhého materiálu v kontaktu), teplotou okolního prostředí, tloušťkou vzorku, mikrostrukturou (defekty apod.), tření apod. [37]

Pevnost je definována jako vlastnost pevných látek odolávat vnějším silám. Rozděluje se na pevnost v tahu, tlaku, ohybu a střihu. Rozlišují se zkoušky statické a dynamické. Z těch statických jmenujme zkoušku pevnosti tahem, tlakem, ohybem, střihem a krutem. Z těch dynamických je to především pak zkouška rázem a opakované zkoušky namáhání (únavové zkoušky), popř. zkoušky pevnosti za vysokých či nízkých teplot. Více např. zde [38].

Tvrdost i pevnost tenkých vrstev má s vysokou pravděpodobností vliv na opotřebení pinu. Z tohoto důvodu je potřeba je alespoň v základu začlenit do této práce. Citované výsledky tvrdostí i pevností našich tenkých vrstev jsou v kapitole 4.5.

#### **2.5.4.3 Biokompatibilita**

Pro implantáty je zásadní, aby jejich materiál byl biokompatibilní. Ten je biokompatibilní, pokud nenarušuje život buněk, není toxický, není odmítnut imunitním systémem organismu a je celkově bezpečný pro dlouhodobé použití. Takový materiál může mít navíc pozitivní vliv na zvyšování biologických funkcí buněk. Je však třeba tyto vlastnosti potenciálních materiálů kvalitativně i kvantitativně vztahovat vzhledem k délce interakce a typu tkáně, se kterou budou příslušné materiály, v našem případě implantáty, v kontaktu. Každý materiál může mít jiné primární riziko. Tak například u polymerů je třeba sledovat především odolnost vůči degradaci a u kovů odolnost vůči korozi apod. Dále máme pro naše vrstvy požadavek, aby byly bioinertní. To znamená, že takřka nebudou chemicky reagovat s tkání a rovněž z nich nebudou migrovat, pokud možno, žádné částice do organismu.

Při testování biokompatibility, resp. bioinertnosti se pracuje s normami ISO a testuje se především cytotoxicita, karcinogenita, mutagenita a reprodukční toxicita implantátu a jeho vliv na biologicky relevantní biosyntetické funkce buněk a jejich rozprostření, rovněž tak buněčná adheze a proliferace buněk na materiálovém rozhraní. [39]

## 2.6 Dosahované parametry DLC:Ti tenkých vrstev

Ve studii, která zkoumala DLC:Ti vrstvy deponované na substrátu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tribologickým testem s lubrikací destilovanou vodou vyšly koeficienty tření vzorků v rozmezí 0,076 – 0,151. Herciánský tlak pak v rozmezí 0,062 – 0,122 GPa. [40]

Ve studii, kde byly zkoumány vzorky DLC:Ti o nízkých koncentracích Ti v rozmezí 0,2 až 0,4 % deponovaných na křemíkových podložkách, vyšly koeficienty tření přibližně 0,04. Opotřebenění těchto vzorků pak  $2 \pm 0,2 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . [41]

Ve studii, kde byly zkoumány vzorky DLC:Ti vrstvy deponované přímo na nerezové oceli, vyšly koeficienty tření v rozmezí 0,012 – 0,025, opotřebenění těchto vzorků pak v rozmezí  $0,182 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  až  $4,29 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , tvrdost 26,4 GPa a pevnost daná modulem pružnosti o hodnotě 249,8 GPa [42]

U gradientních DLC:Ti vrstev, u nichž koncentrace Ti klesala se vzdáleností od substrátu Ti6Al4V vyrobených PLD, vyšly koeficienty tření rozmezí 0,072 – 0,136, jejich opotřebenění v rozmezí 0,1 až  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , Herciánský tlak 34,5 GPa, tvrdost 35 GPa a pevnost daná modulem pružnosti 350 GPa. [43]

U DLC:Ti vrstev, které byly vyrobeny magnetronovým naprašováním, vyšly koeficienty tření cca 0,05 s velmi nízkým opotřebením  $10^{-10} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  a tvrdostí o hodnotě 13,75 GPa. [44]

Super nízké koeficienty tření DLC vzorků dopovaných Ti spolu s O, vyrobených RF PECVD (vysokofrekvenční, plazmaticky zvýšenou CVD) metodou, vyšly čínské výzkumné skupině v rozmezí neuvěřitelných hodnot 0,008 – 0,03, publikované v: [12].

Ve studii, která zkoumala čistou DLC a DLC:Ti vrstvu o 5,3% koncentraci Ti vytvořenými magnetronovým naprašováním, vyšel u testu smáčivosti vodou kontaktní úhel DLC:Ti vrstvy  $104,2 \pm 0,1^\circ$  a povrchová energie nedopované DLC byla spočítána na  $39,75 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ , u dopované DLC:Ti pak na  $25,88 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ . Je tedy vidět, že povrchová energie DLC vrstev se přidáním Ti zmenšila. V případě testu tvrdosti měla DLC vrstva 24,5 GPa, DLC:Ti vrstva 11 GPa, zatímco substrát (Ti6Al4V), na který byly tyto vrstvy deponovány pouze kolem 5 GPa. Z hlediska orientačního opotřebenění si vzorky stály následovně: Ti6Al4V:  $35 \mu\text{m}^3$ , DLC:  $30 \mu\text{m}^3$ , DLC:Ti:  $23 \mu\text{m}^3$ . [45]

## 3 Metody měření

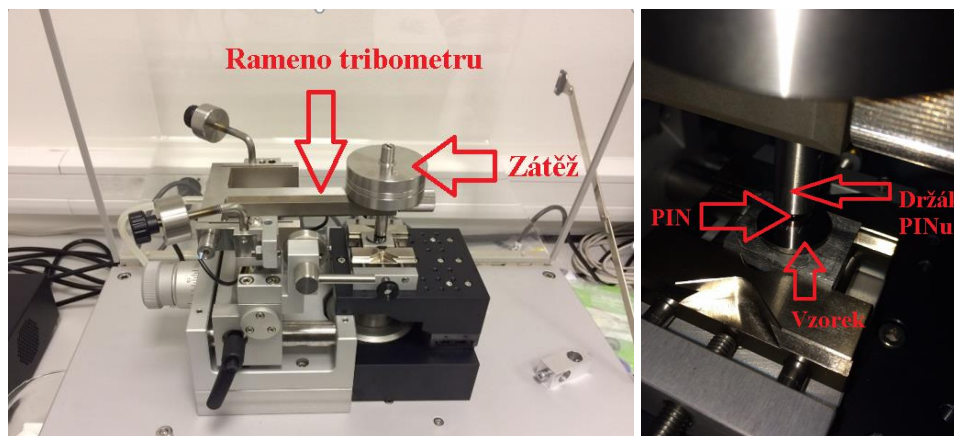
V této kapitole jsou popsány použité metody měření mechanických vlastností (tření, opotřebení a drsnost) a smáčivosti tenkých vrstev v rámci této práce.

### 3.1 Měření tření

Naše experimenty byly realizovány na fakultním tribometru Anton Paar, který byl kompatibilní s použitým lineárním modulem, tzn. byla uplatněna měřicí metoda PIN on PLATE, označována rovněž také jako lineární verze PIN on DISC. PINem byla odolná kulička z chromové nerezové oceli s označením Steel 100Cr6 ball o průměru 6 mm, více viz sekci Přílohy. Tou bylo po vzorkách tenkých vrstev pohybováno rychlostí 5 cm/s. Byly použity normálové síly o velikosti 1 N, 2 N a 5 N celkově na 12 různých tenkých vrstvách nanesených na substrátu a samotného substrátu bez tenké vrstvy. Šest z nich bylo vytvořeno duální PLD, dalších šest hybridní PLD, více viz kapitola 4.1.1. Celková dráha oscilace pinu po každém vzorku byla 10 m, složená z 625 cyklů o velikosti cyklu 16 mm. Délka vrypů byla tedy poloviční (8 mm). Vzorky byly testovány při pokojové teplotě v atmosféře o normálním tlaku a vlhkosti asi 35 %.

Postup měření byl následující: nejprve byly vzorky očištěny ethanolem, dále se PIN umístil do držáku a upnul se do nastavení spočívající ve stabilizované poloze kolmo nad vzorkem ve vzdálenosti 1 mm, upnula se zátěž, byly nastaveny kýžené hodnoty v ovládacím programu tribometru, byl realizován zkušební test, následovalo spuštění samotného testu, po kterém došlo k automatickému ukončení testu a na závěr byla potřeba výměny vzorků a pootočení PINu v držáku.

Na Obr. 3.1 je tribometr, na kterém probíhalo měření spolu s detailem na jeho některé komponenty – PIN, jeho držák a testovaný vzorek.



**Obr. 3.1:** Tribometr pro PIN on PLATE (vlevo) s detailem na držák PINu, uchycený PIN a vzorek pod ním (vpravo). Získáno v laboratořích KPO na FBMI při ČVUT.



Výsledkem těchto měření byly textové soubory, kde kromě technického nastavení a parametrů prostředí byla data realizovaných tribologických zkoušek, a to především závislost koeficientu tření na celkové uražené vzdálenosti PINu vůči jednotlivým vzorkům.

### 3.2 Měření opotřebení a drsnosti

Opotřebení bylo měřeno na profilometru na Albertově v Praze (FBMI, ČVUT) a na optickém mikroskopu, na nějž byl připojen digitální fotoaparát v laboratořích v Kladně (také FBMI, ČVUT). Na Obr. 3.2.1 jsou tyto přístroje zobrazeny.



**Obr. 3.2.1:** Vlevo: Zobrazovací technika: optický mikroskop s digitálním fotoaparátem., získáno v laboratořích KPO na FBMI při ČVUT. Vpravo: Profilometr Alphastep IQ, získáno v laboratořích FZÚ Albertov.

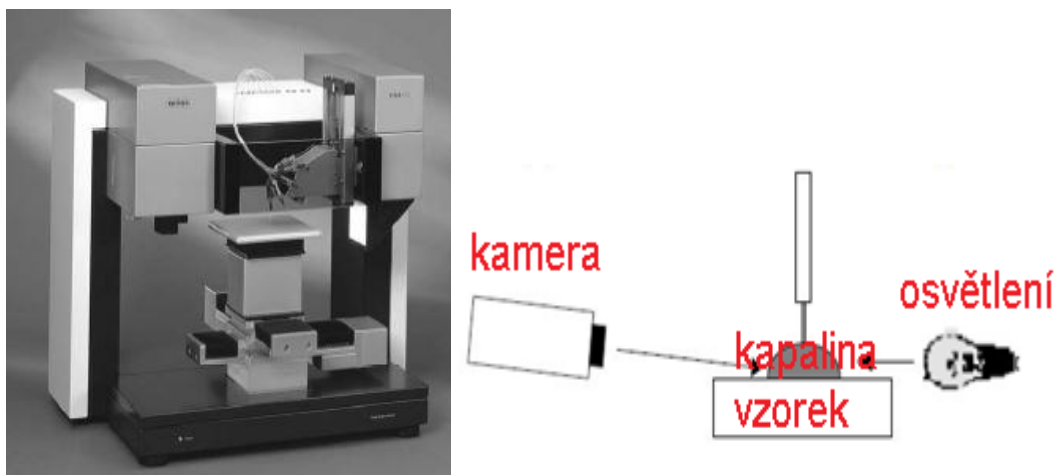
Mikroskopem (Olympus BX51) byly při 10x a 20x zvětšení měřeny šířky vrypů. Každý vzorek se několikrát vyfotografoval. Dále se okótovaly vrypy na vzorcích spolu s úbytkem materiálu na PINu v příslušném grafickém editoru. Obrázky z tohoto procesu jsou zobrazeny pro zátěž 5 N na složeném obrázku Obr. 4.3.10.

Profilometrem Alphastep IQ (KIA Tencor) byly měřeny nejen tloušťky vrypů, jejich celkový profil, ale i drsnost. Vzorky byly opět pročištěny ethanolem a na profilometru se před měřením nastavily základní parametry požadované analýzy. Výsledkem byly pdf soubory s profilem vrypů a drsnostmi kvantifikovanými průměrnými aritmetickými ( $R_a$ ) a kvadratickými ( $R_q$ ) odchylkami.



### 3.3 Měření smáčivosti

Smáčivost tzv. Kapkovou metodou kontaktního úhlu byla měřena na přístroji Krüss DSA100 (Drop Shape Analysis System). Na Obr. 3.3.1 vlevo je tento přístroj zobrazen.



**Obr. 3.3.1:** Krüss DSA100 (vlevo). Princip měření (vpravo). Převzato z [48].

Měření našich vzorků probíhalo způsobem takovým, že se na ně umístila kapka příslušné tekutiny (voda, ethylenglykol, diiodomethan). Vzorek s kapkou byl umístěn na pohyblivém rameni přístroje. Kapka byla osvětlována z jedné strany a snímána kamerou ze strany opačné, viz Obr. 3.3.1 vpravo. Pomocí DSA softwaru Drop Shape Analysis 3.0 se dopočítaly kontaktní úhly a povrchové energie příslušných kombinací vrstvy a tekutiny.

## 4 Výsledky

### 4.1 Depoziční podmínky vzorků

Naměřené vzorky tenkých vrstev DLC +Ti byly vyrobeny za depozičních podmínek uvedených v Tabulce 4.1.1, Tabulce 4.1.2 a dále v textu.

Tabulka 4.1.1 obsahuje parametry použitých laserů při vytváření tenkých vrstev duální pulsní laserovou depozicí, dále pouze tzv. vzorky PLD. Tlak před depozicí v aparatuře byl 0,5 mPa pro všechny vzorky kromě TiC –7 a TiC –10, u nichž byla pracovní atmosféra složena z pracovního plynu Ar pod tlakem 0,1 mPa. Plazmové čištění terčů o výkonu 100 W trvalo 2 minuty při teplotě menší než 100 °C. Duální pulsní laserová depozice byla realizována při tlaku 0,25 Pa a teplotě 20 °C.

**Tabulka 4.1.1:** Výroba PLD vzorků s odpovídající koncentrací Ti lasery o hustotě energie  $w$ , celkového počtu pulsů  $n_p$ , velikosti obdélníkové stopy laseru  $a \times b$ , frekvenci laseru  $f$ .

Vzorek PLD	LASER 1 - COMPLEX				LASER 2 - LUMONICS				Koncentrace Ti [%]
	$w_1$ [J/cm <sup>2</sup> ]	$n_{p1}$ [-]	$a_1 \times b_1$ [mm]	$f_1$ [Hz]	$w_2$ [J/cm <sup>2</sup> ]	$n_{p2}$ [-]	$a_2 \times b_2$ [mm]	$f_2$ [Hz]	
TiC –7	8	20 000	2 x 1	26	0	0	0	0	0
TiC –8	8	19 734	2 x 1	26	5	759	2 x 1	1	1
TiC –9	8	18 432	2 x 1	25	5	2212	2 x 1	3	3
TiC –10	8	17 471	2 x 1	25	5	3494	2 x 1	5	5
TiC –11	8	15 319	2 x 1	26	5	6481	2 x 1	11	10
TiC –12	8	10 435	2 x 1	18	5	13333	2 x 1	23	25

Tabulka 4.1.2 obsahuje parametry použitých laserů při vytváření tenkých vrstev hybridní pulsní laserovou depozicí, dále pouze tzv. vzorky PLD/MS. Tlak před depozicí v aparatuře s pracovním plynem Ar byl 0,4 mPa pro všechny vzorky. Plazmové čištění terčů o výkonu 110 W trvalo 1 minutu při teplotě menší než 100 °C. Hybridní pulsní laserovou depozice byla realizována při tlaku 0,4 Pa a teplotě 20 °C. Laser 1 (Complex) odpařoval terč s grafitem, zatímco laser 2 (Lumonics) terč s Ti. Tak například vzorek TiC–7 byl ozařován pouze Complex laserem, neboť cílem bylo vytvořit vzorek tenké vrstvy o nulové koncentraci titanu.

**Tabulka 4.1.2:** Výroba PLD/MS vzorků s odpovídající koncentrací Ti laserem o hustotě energie  $w$ , celkového počtu pulsů  $n_p$ , velikosti obdélníkové stopy laseru na terči s grafitem  $a \times b$ , frekvenci laseru  $f$  a magnetronem o výkonu  $P$ .

Vzorek PLD/MS	LASER 1 - COMPEX				Magnetron	Koncentrace Ti [%]
	$w$ [J/cm <sup>2</sup> ]	$n_p$ [-]	$S_L$ [mm]	$f$ [Hz]	$P$ [W]	
TiDLC - 38	8	80 000	2,65 x 1,15	15,1	0	0
TiDLC - 35	8	80 000	2,65 x 1,15	40,1	40	1
TiDLC - 36	8	75 000	2,65 x 1,15	15,9	40	3
TiDLC - 37	8	75 000	2,65 x 1,15	9,5	40	5
TiDLC - 33	8	80 000	2,65 x 1,15	14,5	100	10
TiDLC - 34	8	70 000	2,65 x 1,15	13,5	300	25

Na Obr. 4.1.1 jsou všechny vzorky s patřičným označením zobrazeny. Měření tribologických vlastností těchto vzorků probíhalo v kooperaci s Bc. Adélou Procházkovou.



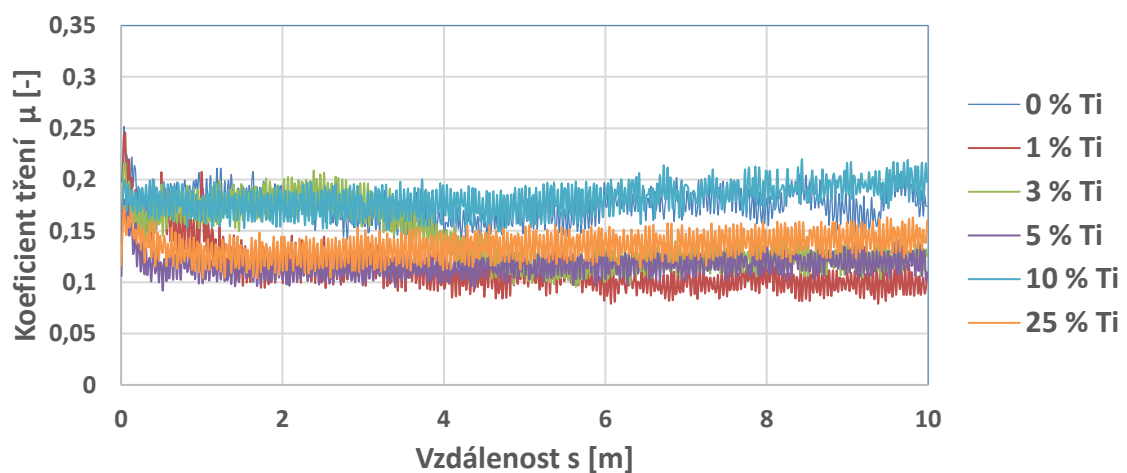
**Obr. 4.1.1:** Naše vzorky. Převzato od kolegyně z [46].

Vzorky byly přilepeny na destičku z důvodu lepší manipulace během experimentů. Ve dvanácti případech byla destička tvořena z nerezové oceli. V jednom případě pak ze sololitu (hnědá destička v dolním levém rohu na obrázku výše).

## 4.2 Vyhodnocení tření

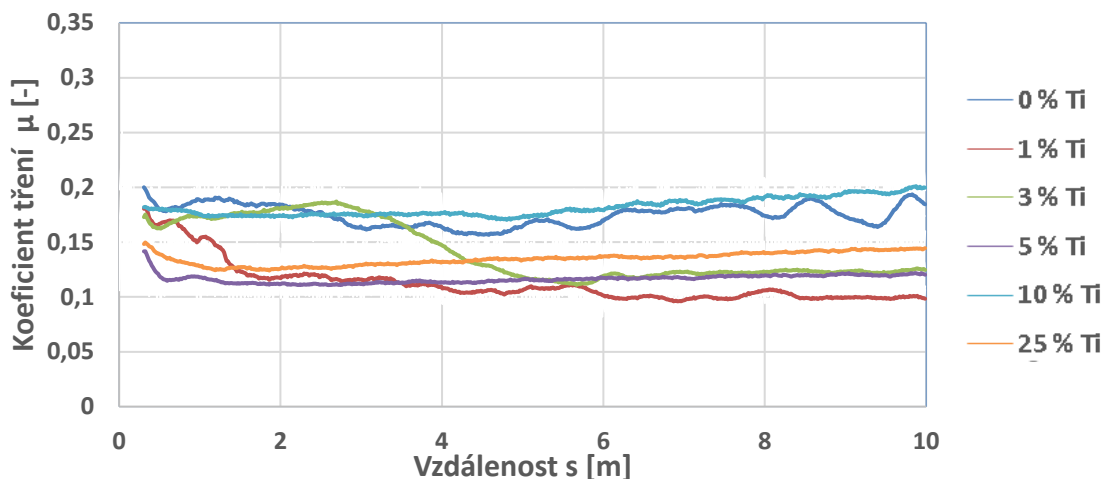
Následující výsledky na Obr. 4.2.1 až Obr. 4.2.16 jsou závislosti koeficientů tření na vzdálenosti, kterou vykonal PIN po příslušném vzorku. Data byla vyexportována z textových souborů, které vzešly z měření na již zmíněném tribometru (viz kapitola 3.1). Celková vzdálenost je součinem dvojnásobné délky vrypu (16 mm) a počtem zátěžových cyklů (625).

Na Obr. 4.2.1 jsou naměřené koeficienty tření (ve své nativní podobě) jako funkce vzdálenosti PINu při pohybu při zátěži 1 N po vzorcích vyrobených dvojitou PLD (viz kapitola 2.2.2), dále v textu pouze jako tzv. PLD vzorky.



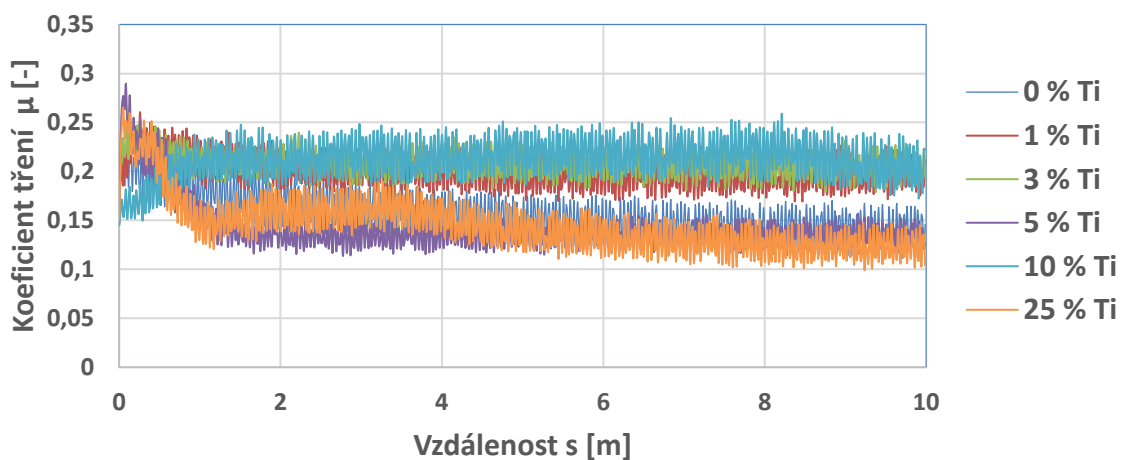
**Obr. 4.2.1:** Koeficient tření jako funkce vzdálenosti PINu při pohybu po vzorcích vyrobených dvojitou PLD s různou koncentrací Ti pod normálovou silou 1 N.

Pro vyšší přehlednost jsou na Obr. 4.2.2 vykresleny spojnice trendů předchozího grafu. Je evidentní, že vzorek s 1% množstvím titanu o průměrné frikci  $0,1134 \pm 0,0247$  dosahuje nejnižšího průměrného tření. Výborně si vedly i vrstvy s dopací 5 % a 25 % s výsledky koeficientu tření  $0,1169 \pm 0,0119$  a  $0,1352 \pm 0,0139$ . Křivky tření jsou po celý test poměrně stabilní, bez výrazných změn. Výjimkou je vzorek o 3% koncentraci Ti, u něhož lze pozorovat menší nárůst koeficientu tření do maximální hodnoty až zhruba 0,2, aby pak došlo k ustálení jeho hodnoty v druhé polovině tribologické zkoušky pod 0,15, popř. vzorek o 0% koncentraci Ti, kde během zkoušky registrujeme mírnou oscilaci mezi hodnotami frikce 0,15 a 0,2, která by mohla souviset s nerovnoměrným opotřebením PINu, které je při zátěži 1 N vůbec jako jediné z vrstev patrné i na vzorku této vrstvy (TiC7) kromě substrátu (Ti6Al4V).



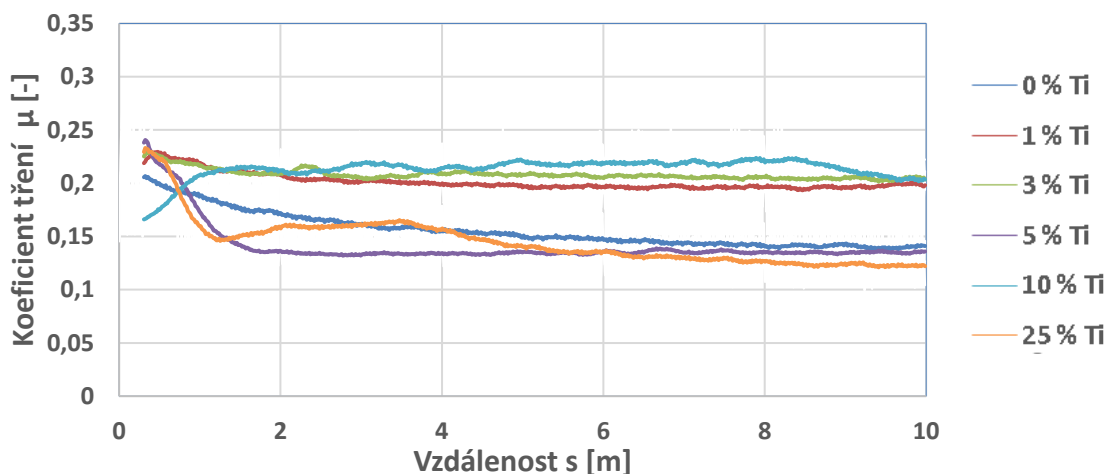
**Obr. 4.2.2:** Spojnice trendů funkce:  $\mu = \mu(s)$  všech vzorků z Obr. 4.2.1.

Na Obr. 4.2.3 jsou naměřené koeficienty tření jako funkce vzdálenosti PINu ve své nativní podobě při pohybu při zátěži 1 N po vzorcích vyrobených hybridní PLD (viz kapitola 2.2.3), dále v textu pouze jako tzv. PLD/MS vzorky.



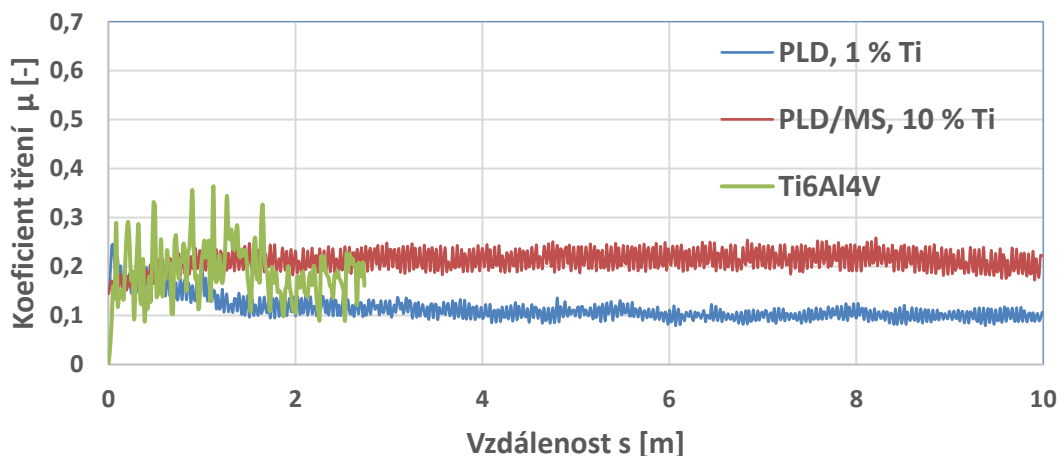
**Obr. 4.2.3:** Koeficient tření jako funkce vzdálenosti PINu při pohybu po vzorcích vyrobených hybridní PLD s různou koncentrací Ti pod normálovou silou 1 N.

Pro vyšší přehlednost jsou na Obr. 4.2.4 vykresleny spojnice trendů předchozího grafu. Z obou obrázků je patrné, že po záběhových fázích (cca do 2 metrů celkové dráhy PINu) se křivky tření velmi stabilizovaly. Zde pozorujeme výrazné rozdělení vzorků do dvou trojic. Zatímco vzorky s převážně menší koncentrací Ti (1 %, 3 % a 10 %) mají koeficient tření kolem 0,2, vzorky s nulovou a vyšší koncentrací Ti (0 %, 5 % a 25 %) mají lepší výsledky o hodnotách  $0,1562 \pm 0,0263$ ,  $0,1425 \pm 0,0267$  a  $0,1458 \pm 0,0296$ .



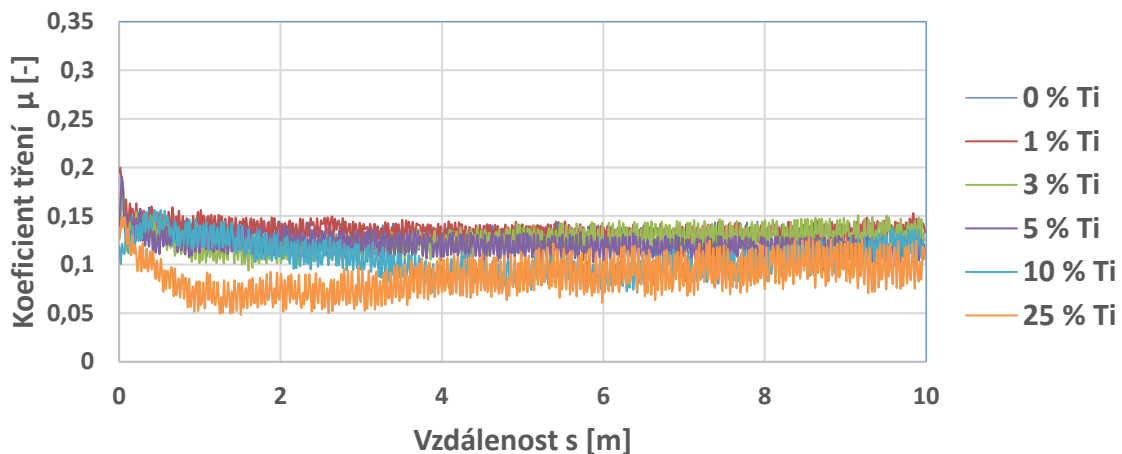
**Obr. 4.2.4:** Spojnice trendů funkce:  $\mu = \mu(s)$  všech vzorků z Obr. 4.2.3.

Kromě měření DLC vrstev obohacených různými koncentracemi Ti byl proměřen z tribologického hlediska rovněž substrát o materiálu Ti6Al4V. Na Obr. 4.1.5 je srovnání s dvěma vrstvami DLC + Ti: zaprvé s tou o nejmenším koeficientu tření (která by se z hlediska naší cílené aplikace nechala považovat za nejlepší) o hodnotě  $0,1425 \pm 0,0267$  a zadruhé s tou o největším koeficientu tření o hodnotě  $0,2125 \pm 0,0226$  (naopak). Substrát při nízkém zatížení krom velkých oscilací nevykazuje z hlediska tření špatné výsledky, dokonce s nimi o průměrné hodnotě  $0,1881 \pm 0,0583$  předstihuje horší trojici DLC vrstev. Zde je nasnadě usuzovat důvod tak nízkého tření v částicích z opotřebení substrátu, které v dalších částech testu fungovaly jako suché mazivo. Nicméně i při nízké zátěži 1 N se test ani ne ve svých 3 metrech zastavil, neboť se PIN při této zkoušce dostal do kritické hloubky substrátu o velikosti  $2,9 \mu\text{m}$  a software tribometru ukončil zkoušku předčasně (dle nastavených parametrů zkoušky). Rovněž je třeba konstatovat, že v aplikacích implantátů jsou částice z otěru pro člověka velmi nebezpečné.



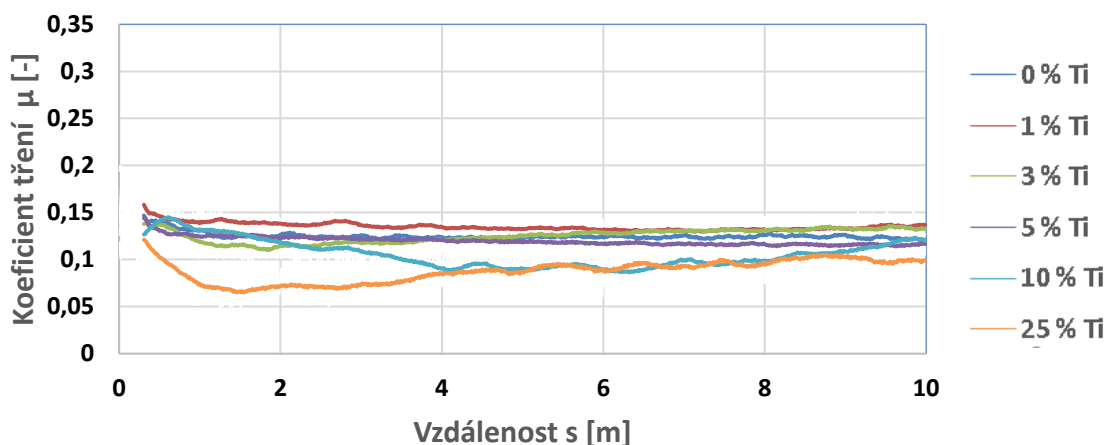
**Obr. 4.2.5:** Srovnání DLC +Ti vrstev (o nejmenším a největším koeficientu tření) se substrátem Ti6Al4V při zátěži 1 N.

Na Obr. 4.2.6 jsou naměřené koeficienty tření (ve své nativní podobě) jako funkce vzdálenosti PINu při pohybu při zátěži 2 N po PLD vzorcích.



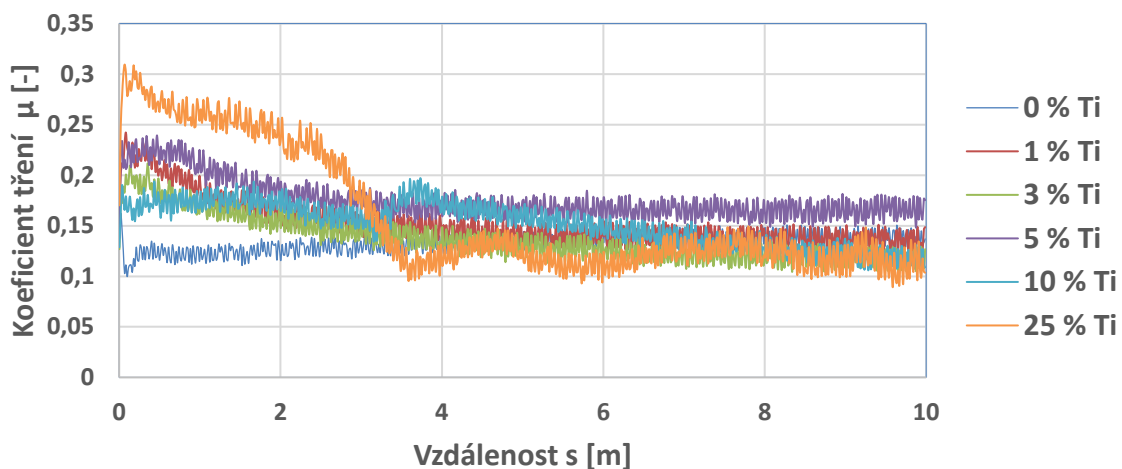
**Obr. 4.2.6:** Koeficient tření jako funkce vzdálenosti PINu při pohybu po vzorcích vyrobených dvojitou PLD s různou koncentrací Ti pod normálovou silou 2 N.

Na Obr. 4.2.7 dále jsou vykresleny spojnice trendů předchozího grafu. Je patrné, že vzorky s nižší proporcí Ti (0 % až 5 %) mají křivky tření velmi stabilní po celý test na poměrně dobré úrovni koeficientu tření pod 0,14, zatímco DLC vrstvy s 10 % Ti a 25 % Ti mají sice méně stabilní křivky (a to převážně v první polovině testu), zatímco jejich průměrné hodnoty jsou vynikající:  $0,1053 \pm 0,0180$  a  $0,0875 \pm 0,0201$ . Zde lze tedy konstatovat, že křivky s rostoucím podílem Ti vykazují stále menší koeficienty tření.



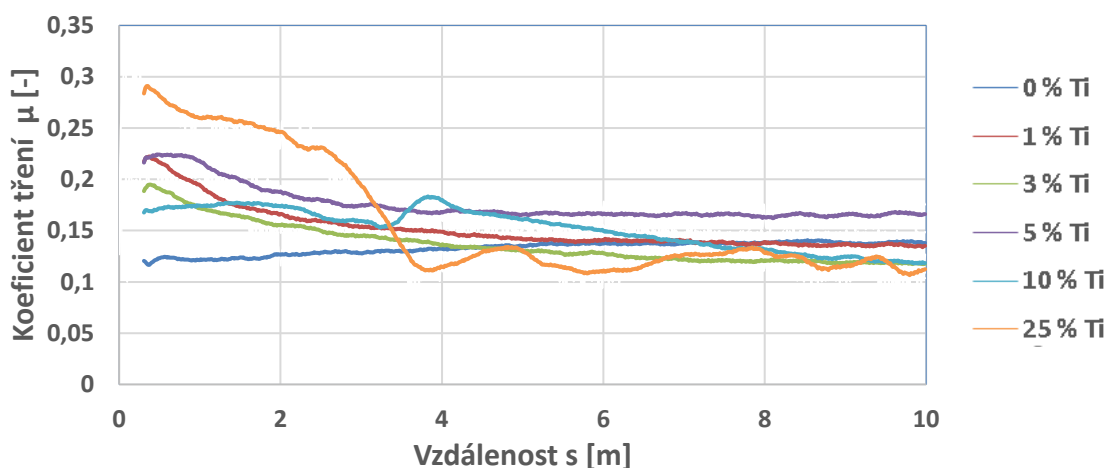
**Obr. 4.2.7:** Spojnice trendů funkce:  $\mu = \mu(s)$  všech vzorků z Obr. 4.2.6.

Na Obr. 4.2.8 jsou naměřené koeficienty tření jako funkce vzdálenosti PINu ve své nativní podobě při pohybu při zátěži 2 N po PLD/MS vzorcích.



**Obr. 4.2.8:** Koeficient tření jako funkce vzdálenosti PINu při pohybu po vzorcích vyrobených hybridní PLD s různou koncentrací Ti pod normálovou silou 2 N.

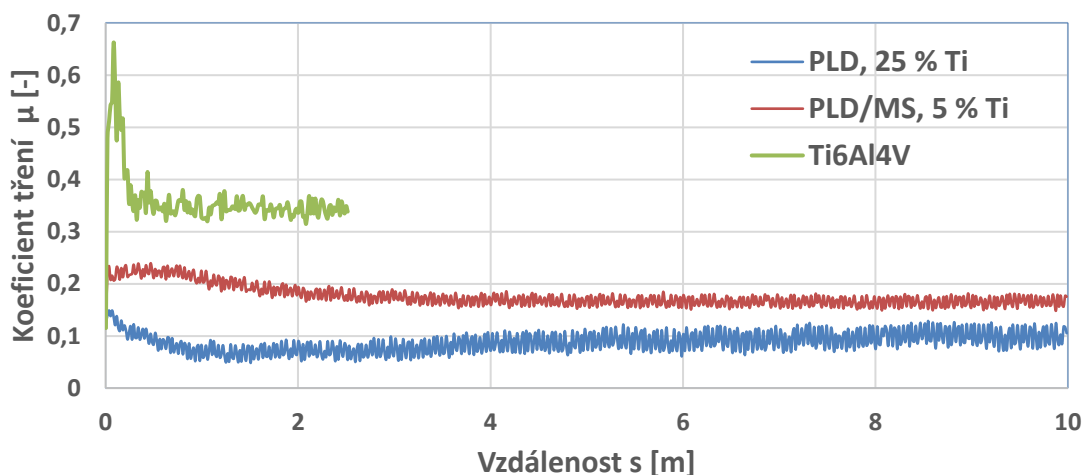
Na Obr. 4.2.9 dále jsou vykresleny spojnice trendů předchozího grafu. Zde lze vidět poněkud bouřlivý vývoj křivky DLC s 25 % Ti, kde v cca prvních 4 metrech dochází k prudkému poklesu koeficientu tření, aby ani v druhé části testu frikce nebyla příliš stabilní. O trochu méně klesá frikce v první cca 3 metrech vzorků s 5 %, 3 % a 1 % Ti. Nejlépe z těchto vzorků vyšel ten bez dopace (0 % Ti) s průměrnou hodnotou frikce:  $0,1323 \pm 0,0096$ .



**Obr. 4.2.9:** Spojnice trendů funkce:  $\mu = \mu(s)$  všech vzorků z Obr. 4.2.8.

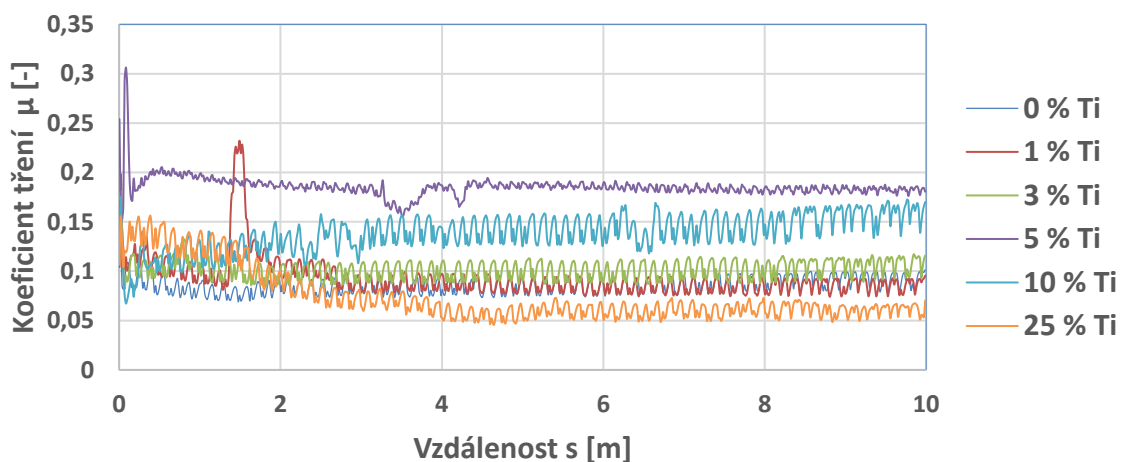


Na Obr. 4.2.10 je srovnání s dvěma vrstvami DLC + Ti: zaprvé s tou o nejmenším koeficientu tření o hodnotě  $0,0875 \pm 0,0201$  (která by se z hlediska naší cílené aplikace nechala považovat za nejlepší) a zadruhé s tou o největším koeficientu tření  $0,1767 \pm 0,0199$  (naopak). Při dvojnásobné zátěži (2 N) lze pozorovat již výrazný nárůst koeficientu tření substrátu oproti 1 N, a to o průměrné hodnotě:  $0,3597 \pm 0,0564$ . Čili lze říci, že při tomto zatížení výsledky tření DLC vrstev vychází 2x až 4x lepší než pro nepokrytý vzorek, u něhož navíc došlo k přerušení testu cca ve čtvrtině testu, a to ze stejného důvodu jako při zátěži 1 N: zachování bezpečnosti použitého tribometru.



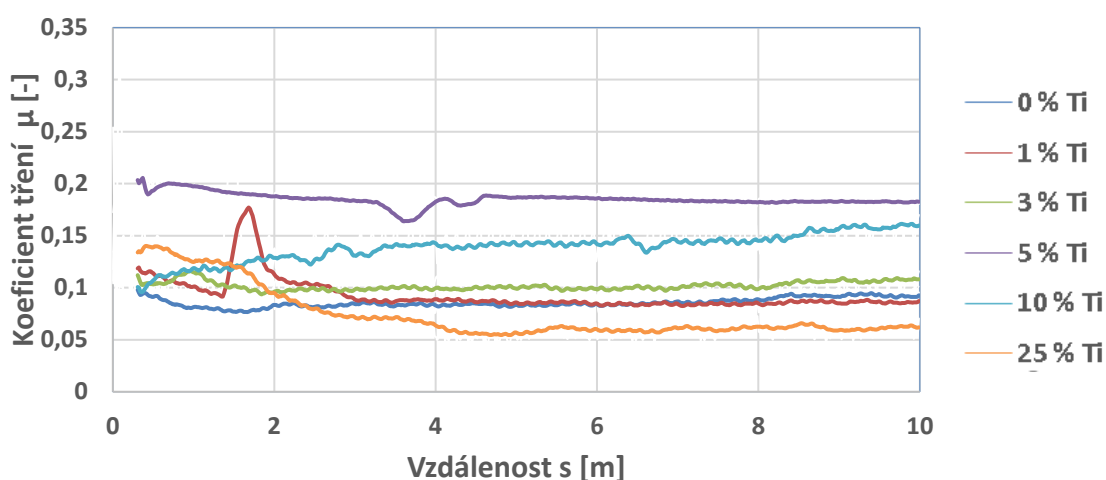
**Obr. 4.2.10:** Srovnání DLC +Ti vrstev (o nejmenším a největším koeficientu tření) se substrátem Ti6Al4V při zátěži 2 N.

Na Obr. 4.2.11 jsou naměřené koeficienty tření (ve své nativní podobě) jako funkce vzdálenosti PINu při pohybu při zátěži 5 N po PLD vzorcích.



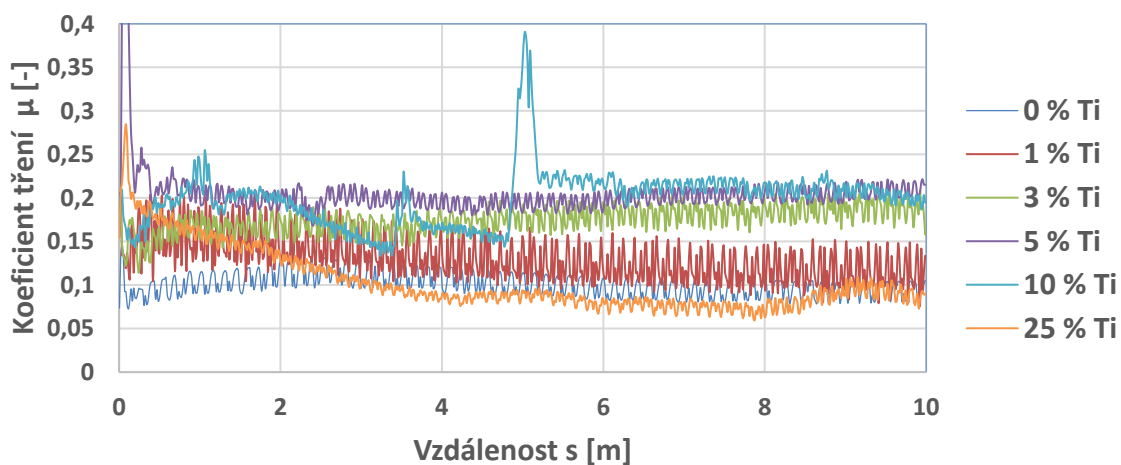
**Obr. 4.2.11:** Koeficient tření jako funkce vzdálenosti PINu při pohybu po vzorcích vyrobených dvojitou PLD s různou koncentrací Ti pod normálovou silou 5 N.

Na Obr. 4.2.12 dále jsou vykresleny spojnice trendů předchozího grafu. Z obou vzájemně doplňujících se obrázků lze vyčíst, že druhá polovina zkoušky je opět celkem stabilní, zatímco ta první je velmi dynamická, a to především u vzorků s 1 % a 5 % Ti. U 5% vzorku si lze všimnout velmi agresivní náběžové fáze o velikosti 0,3063 v prvních cyklech testování, zatímco u 1% vzorku je nepřehlédnutelný výrazný pík o velikosti 0,2322 před dovršením 2 metrů tribologického testu. Nejmenší průměrný koeficient tření vyšel pro 25% vrstvu o velmi nízké hodnotě  $0,0762 \pm 0,0263$ , následovanou 0% vrstvou o hodnotě  $0,0890 \pm 0,0084$ , navíc jejíž směrodatná odchylka je velmi malá.



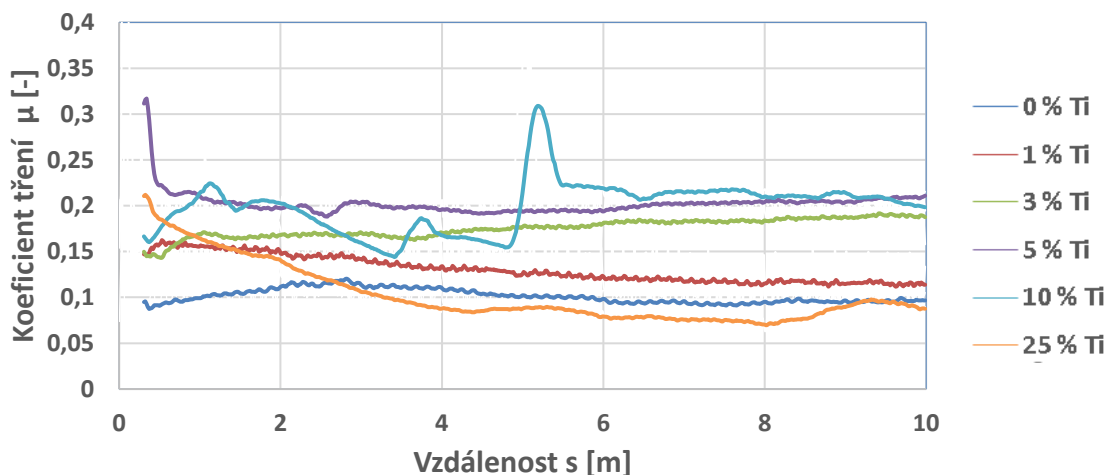
**Obr. 4.2.12:** Spojnice trendů funkce:  $\mu = \mu(s)$  všech vzorků z Obr. 4.2.11.

Na Obr. 4.2.13 jsou naměřené koeficienty tření jako funkce vzdálenosti PINu ve své nativní podobě při pohybu při zátěži 5 N po vzorcích vyrobených hybridní PLD s různou koncentrací Ti pod normálovou silou 5 N.



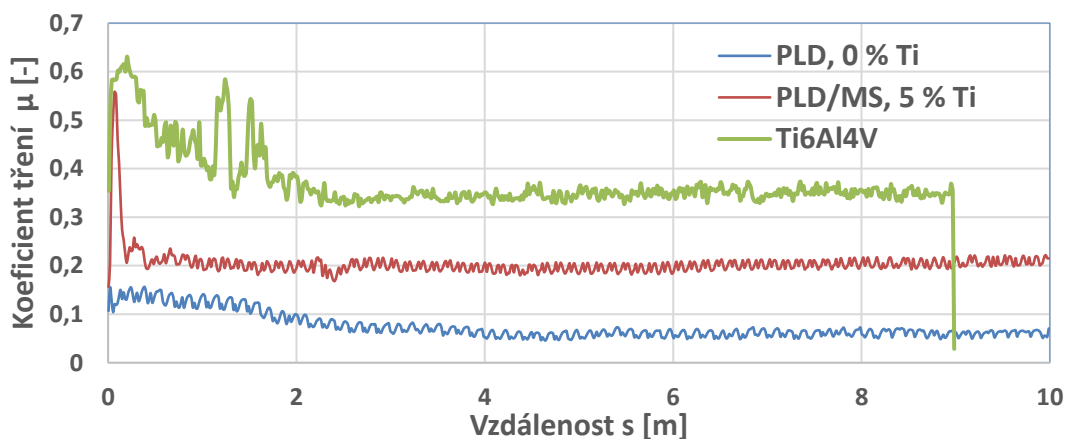
**Obr. 4.2.13:** Koeficient tření jako funkce vzdálenosti PINu při pohybu po vzorcích vyrobených hybridní PLD s různou koncentrací Ti pod normálovou silou 5 N.

Na Obr. 4.2.14 dále jsou vykresleny spojnice trendů předchozího grafu. Je patrné, že 10% vrstva se chová opravdu divně. Dominantní hypotéza je, že byla špatně vyrobena. Dále u 5% vzorku lze opět vysledovat náběhovou fázi v prvních cyklech testu o maximální hodnotě frikce 0,5583! U ostatních vzorků dochází v průběhu celého tribologického testu k mírnému poklesu či růstu. S nejmenší průměrnou hodnotou koeficientu frikce se mohou pochlubit vzorky s 0% a 25% koncentrací Ti o velmi podobných  $0,1012 \pm 0,0127$  a  $0,1039 \pm 0,0357$ .



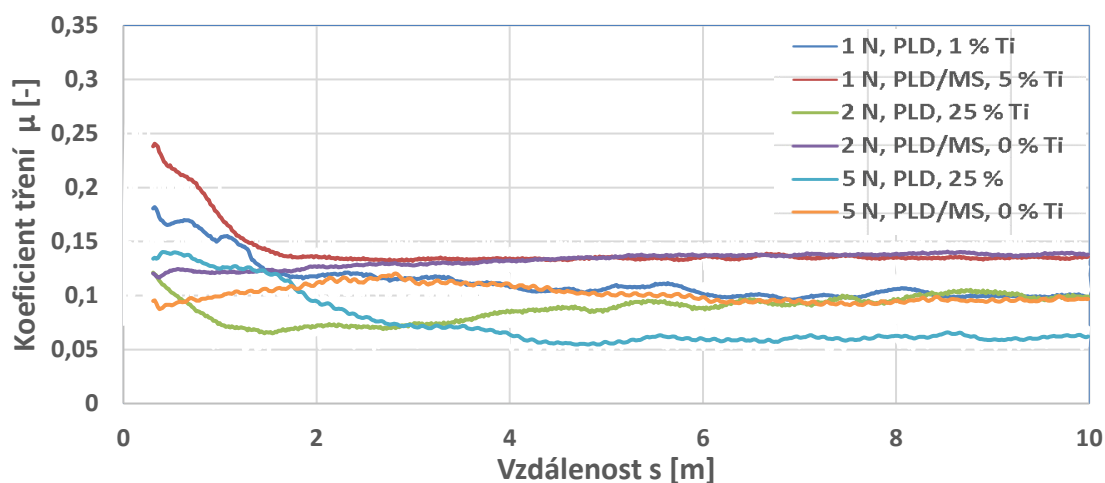
**Obr. 4.2.14:** Spojnice trendů funkce:  $\mu = \mu(s)$  všech vzorků z Obr. 4.1.13.

Na Obr. 4.2.15 je srovnání s dvěma vrstvami DLC + Ti: zaprvé s tou o nejmenším koeficientu tření  $0,1012 \pm 0,0127$  a zadruhé s tou o největším koeficientu tření  $0,2045 \pm 0,0310$ . Opět lze vidět, že hodnota frikce substrátu  $0,3727 \pm 0,0635$  je téměř čtyřikrát vyšší než u DLC s 0 % Ti vrstvy. V 9 metrech testu Ti6Al4V došlo opět k jeho přerušení.



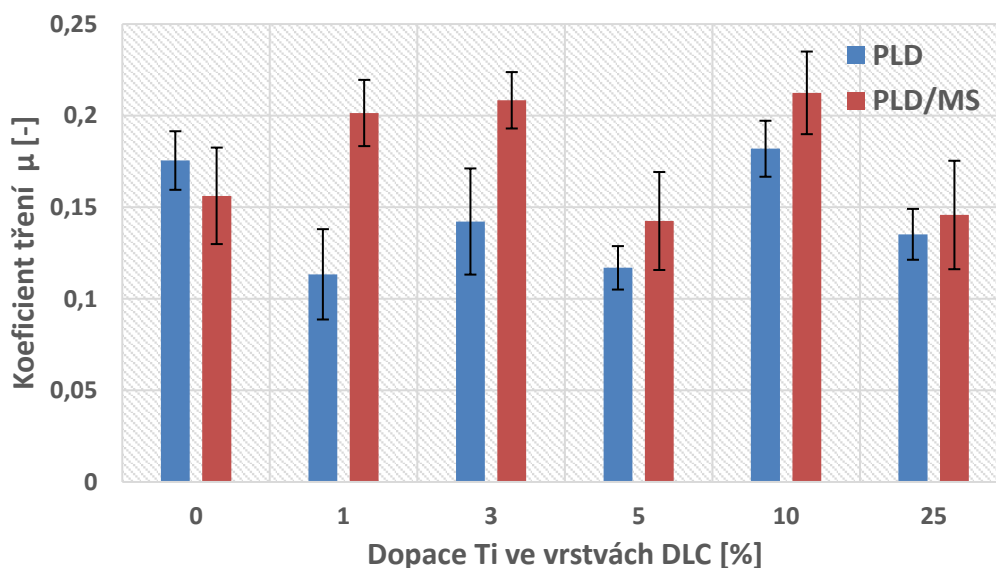
**Obr. 4.2.15:** Srovnání DLC +Ti vrstev (o nejmenším a největším koeficientu tření) se substrátem Ti6Al4V při zátěži 5 N.

Tenké vrstvy DLC +Ti s nejmenším třením obou metod a všech třech zátěží jsou srovnány na Obr. 4.2.16 níže. Nejlépe z nich vychází vrstva o 25 % Ti vyrobená duální PLD. Při zátěži 2 N měla koeficient frikce  $0,0875 \pm 0,0201$ , při 5 N pak celkově nejmenší průměrnou hodnotu koeficientu tření  $0,0762 \pm 0,0263$  ze všech měřených vzorků.

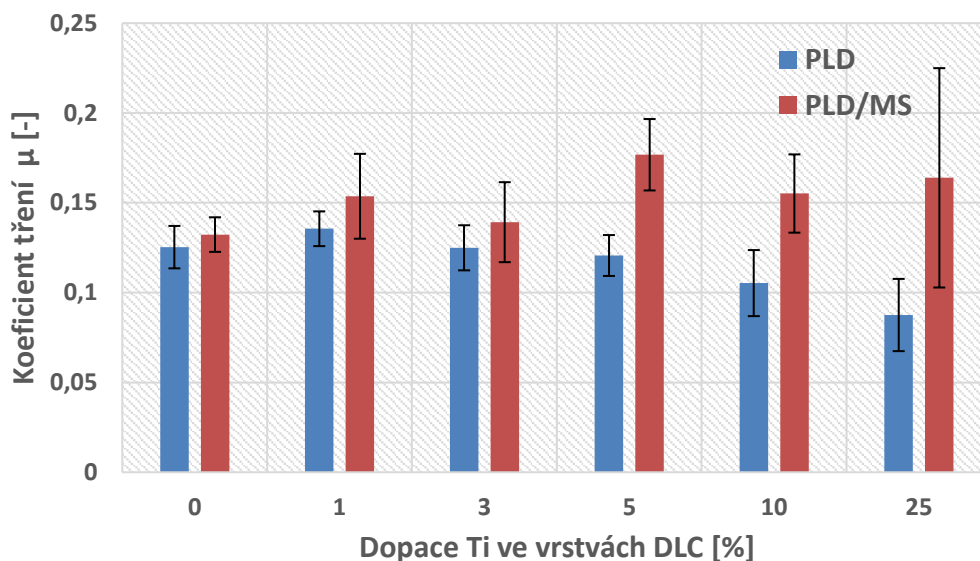


**Obr. 4.2.16:** Srovnání DLC +Ti vrstev s nejmenší frikci.

Dále na obrázcích Obr. 4.2.17 až Obr. 4.2.19 jsou pro vyšší přehlednost zobrazeny výsledky z předchozích grafů ve formě průměrných hodnot frikce všech DLC +Ti vrstev všech zátěží (1N, 2N a 5N) spolu s jejich směrodatnými odchylkami.

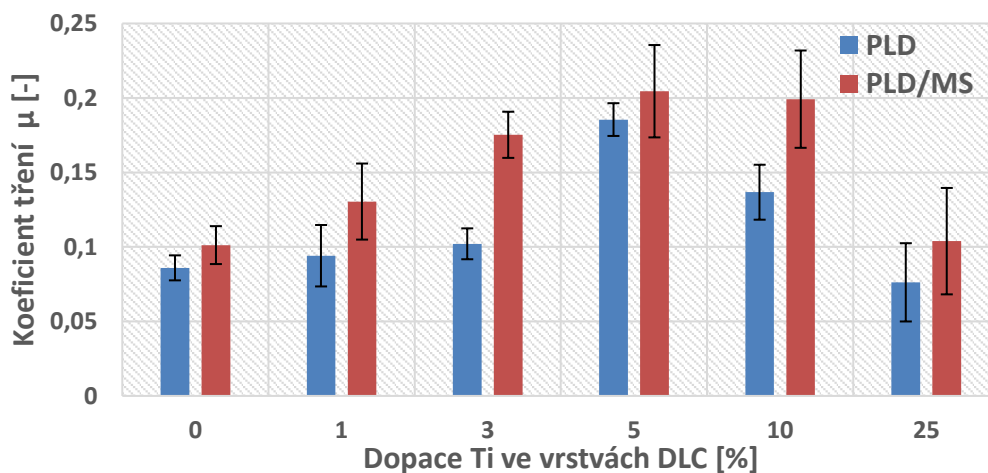


**Obr. 4.2.17:** Průměrné frikce DLC +Ti s různou koncentrací Ti vyrobených duální a hybridní PLD při zátěži 1 N.



**Obr. 4.2.18:** Průměrné frikce DLC +Ti s různou koncentrací Ti vyrobených duální a hybridní PLD při zátěži 2 N.

Z těchto třech grafů lze naznačit srovnání obou metod z hlediska průměrných frikci a směrodatných odchylek. Pro všechny zátěže vyšla celková průměrná frikce i směrodatná odchylka nižší u vzorků vyrobených dvojitou PLD oproti hybridní PLD s daty při 1 N: 0,0184 oproti 0,1778, při 2 N: 0,1165 oproti 0,1535 a při 5 N: 0,1134 oproti 0,1524.



**Obr. 4.2.19:** Průměrné frikce DLC +Ti s různou koncentrací Ti vyrobených duální a hybridní PLD při zátěži 5 N.

Přesné výsledky průměrných koeficientů tření, jejich minimálních a maximálních hodnot, potažmo středních kvadratických odchylek pro zátěž 1 N jsou pak zobrazeny v Tabulce 4.2.1, pro zátěž 2 N v Tabulce 4.2.2 a konečně pro zátěž 5 N v Tabulce 4.2.3.

**Tabulka 4.2.1:** Vzorky vyrobené oběma metodami s příslušnými koncentracemi Ti, u nichž byl pod normálovou silou (zátěží) 1 N realizován tribologický test a z něj vycházející průměrné koeficienty tření  $\mu$ , jejich minimální a maximální hodnoty a střední kvadratické odchylky naměřených dat.

$F_n = 1 \text{ N}$	Ti6Al4V	0,18808	0,00238	0,36399	0,05825
Koncentrace Ti [%]	Vzorek	Průměrná frikce $\mu$ [-]	Minimální hodnota $\mu$ [-]	Maximální hodnota $\mu$ [-]	Střední kvadratická odchylka $\mu$ [-]
0	TiC 7	0,17550	0,13205	0,25165	0,01600
1	TiC 8	0,11336	0,07927	0,24539	0,02466
3	TiC 9	0,14220	0,09540	0,21621	0,02898
5	TiC 10	0,11692	0,09180	0,18065	0,01186
10	TiC 11	0,18193	0,14921	0,21991	0,01529
25	TiC 12	0,13521	0,07625	0,17434	0,01389
Koncentrace Ti [%]	Vzorek	Průměrná frikce $\mu$ [-]	Minimální hodnota $\mu$ [-]	Maximální hodnota $\mu$ [-]	Střední kvadratická odchylka $\mu$ [-]
0	TiDLC 38	0,15622	0,11108	0,23820	0,02634
1	TiDLC 35	0,20145	0,16934	0,26058	0,01809
3	TiDLC 36	0,20839	0,17865	0,24899	0,01539
5	TiDLC 37	0,14248	0,11404	0,28966	0,02674
10	TiDLC 33	0,21245	0,14523	0,25900	0,02255
25	TiDLC 34	0,14577	0,09960	0,26503	0,02961

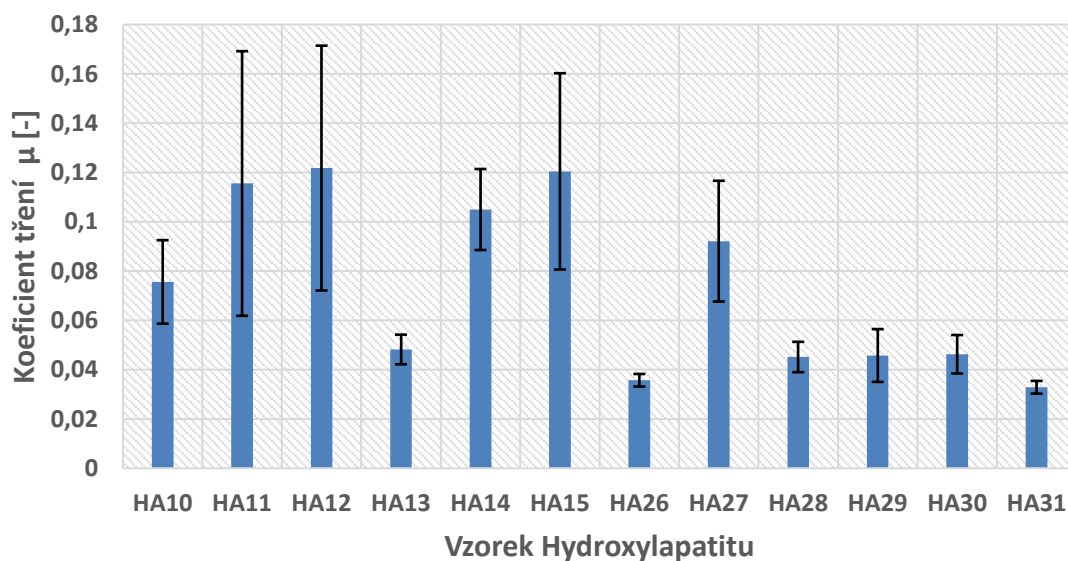
**Tabulka 4.2.2:** Vzorky vyrobené oběma metodami s příslušnými koncentracemi Ti, u nichž byl pod normálovou silou (zátěží) 2 N realizován tribologický test a z něj vycházející průměrné koeficienty tření  $\mu$ , jejich minimální a maximální hodnoty a střední kvadratické odchylky naměřených dat.

$F_n = 2 \text{ N}$	Ti6Al4V	0,35969	0,11506	0,66252	0,05637
Koncentrace Ti [%]	Vzorek	Průměrná frikce $\mu$ [-]	Minimální hodnota $\mu$ [-]	Maximální hodnota $\mu$ [-]	Střední kvadratická odchylka $\mu$ [-]
0	TiC 7	0,12531	0,10408	0,19967	0,01181
1	TiC 8	0,13556	0,11734	0,19919	0,00967
3	TiC 9	0,12494	0,09384	0,17451	0,01255
5	TiC 10	0,12066	0,09848	0,19048	0,01138
10	TiC 11	0,10529	0,07095	0,15652	0,01838
25	TiC 12	0,08754	0,04819	0,14886	0,02011
Koncentrace Ti [%]	Vzorek	Průměrná frikce $\mu$ [-]	Minimální hodnota $\mu$ [-]	Maximální hodnota $\mu$ [-]	Střední kvadratická odchylka $\mu$ [-]
0	TiDLC 38	0,13231	0,0996	0,16212	0,00962
1	TiDLC 35	0,15362	0,12085	0,24219	0,02362
3	TiDLC 36	0,13921	0,10429	0,21185	0,02226
5	TiDLC 37	0,17674	0,13795	0,23929	0,01988
10	TiDLC 33	0,15516	0,10589	0,19682	0,02178
25	TiDLC 34	0,16390	0,0896	0,30948	0,06106

**Tabulka 4.2.3:** Vzorky vyrobené oběma metodami s příslušnými koncentracemi Ti, u nichž byl pod normálovou silou (zátěží) 5 N realizován tribologický test a z něj vycházející průměrné koeficienty tření  $\mu$ , jejich minimální a maximální hodnoty a střední kvadratické odchylky naměřených dat.

$F_n = 5 \text{ N}$	Ti6Al4V	0,37272	0,02847	0,63068	0,06348
Koncentrace Ti [%]	Vzorek	Průměrná frikce $\mu$ [-]	Minimální hodnota $\mu$ [-]	Maximální hodnota $\mu$ [-]	Střední kvadratická odchylka $\mu$ [-]
0	TiC 7	0,08596	0,06888	0,13504	0,00839
1	TiC 8	0,09410	0,07408	0,23216	0,02062
3	TiC 9	0,10211	0,08247	0,18036	0,01037
5	TiC 10	0,18549	0,15165	0,30630	0,01100
10	TiC 11	0,13674	0,06727	0,17544	0,01845
25	TiC 12	0,07625	0,04559	0,15595	0,02627
Koncentrace Ti [%]	Vzorek	Průměrná frikce $\mu$ [-]	Minimální hodnota $\mu$ [-]	Maximální hodnota $\mu$ [-]	Střední kvadratická odchylka $\mu$ [-]
0	TiDLC 38	0,10123	0,07262	0,14683	0,01272
1	TiDLC 35	0,13046	0,07652	0,20582	0,02552
3	TiDLC 36	0,17526	0,11407	0,20910	0,01549
5	TiDLC 37	0,20453	0,15614	0,55825	0,03099
10	TiDLC 33	0,19920	0,13358	0,39091	0,03266
25	TiDLC 34	0,10389	0,05944	0,28486	0,03571

Na závěr této kapitoly jsou ještě uvedeny průměrné koeficienty tření našich vzorků hydroxylapatitu, a to na Obr. 4.2.20 níže. S nejmenší hodnotou tření  $0,0328 \pm 0,0026$  dopadl vzorek HA31, následován vzorkem HA26 o rovněž velmi nízké frikci  $0,0357 \pm 0,0025$ . S frikcí pod 0,05 registrujeme ještě vzorky HA13, HA28, HA29 a HA30.



**Obr. 4.2.20:** Průměrné koeficienty tření vzorků hydroxylapatitu.

### 4.3 Vyhodnocení opotřebení

Vyhodnocování opotřebení probíhalo dvojí metodou.

První metodou bylo počítáno opotřebení z ploch profilů kolmých k podélné délce vrypů, které byly spočítány přímo z dat změřených profilometrem, a to součinem obsahů těchto ploch s délkou vrypů, která byla pro všechny vzorky 8 mm.

Druhou metodou bylo počítáno opotřebení z šířek vrstev změřených pomocí optického mikroskopu a hloubek vrypů pomocí profilometru. Výsledný objem opotřebení na příslušném vzorku byl tedy vyhodnocen jako součin šířky, hloubky a délky vrypu, o kterém se tedy tímto předpokládalo, že je typologicky kvádrem.

V případě vzorků (pouze u substrátu Ti6Al4V), kdy tribologický test nedoběhl do konce (tedy posledního, 625. cyklu), je tak třeba pamatovat na opotřeбенý materiál navíc, destruovaný ze základního materiálu vzorku ze zbylých cyklů. Není však jisté, že by se dodatečné opotřebení chovalo přímo úměrně vzhledem ke zbývající délce testu z důvodu jiné hloubky škrábaného materiálu. Proto jsou předloženy data bez těchto zohlednění.

Na obrázcích Obr. 4.3.1 až Obr. 4.3.9 jsou opotřebení našich vzorků spočítaná oběma metodami a rovněž opotřebení použitého PINu ve tvaru kuličky (pro detail viz Přílohy), jehož opotřebení se počítalo dle vztahů (4.1) a (4.2.) níže,

$$V = \frac{\pi h}{6} \frac{3d^2}{4+h^2} \quad (4.1)$$

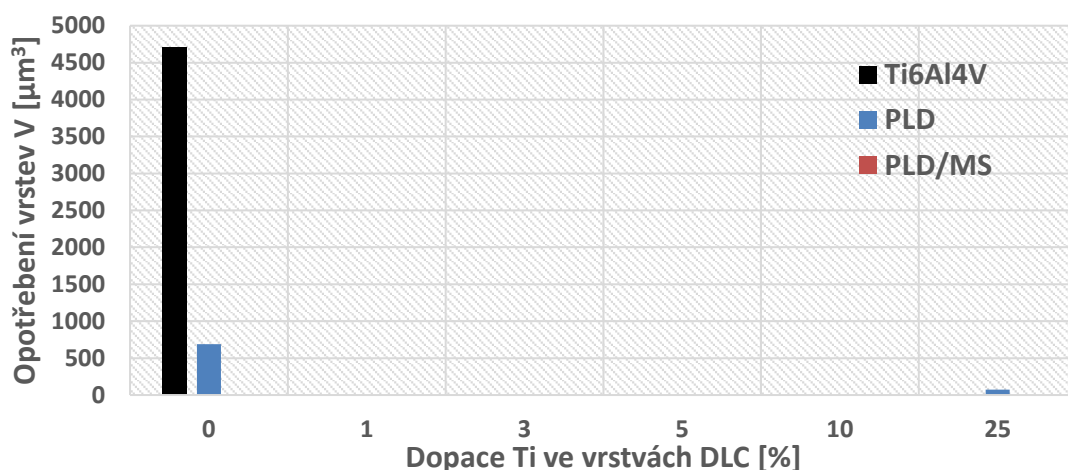
$$h = r - \sqrt{\left(r^2 - \frac{d^2}{4}\right)} \quad (4.2)$$

kde V je objem opotřebení PINu, h je tloušťka odstraněného materiálu, r je poloměr PINu a d je průměr stopy na PINu, na kterém došlo k opotřebení.



**Obr. 4.3.1:** Opotřebení vzorků DLC +Ti a substrátu Ti6Al4V při zátěži 1 N spočítaná pouze z dat z profilometru (první metodou).

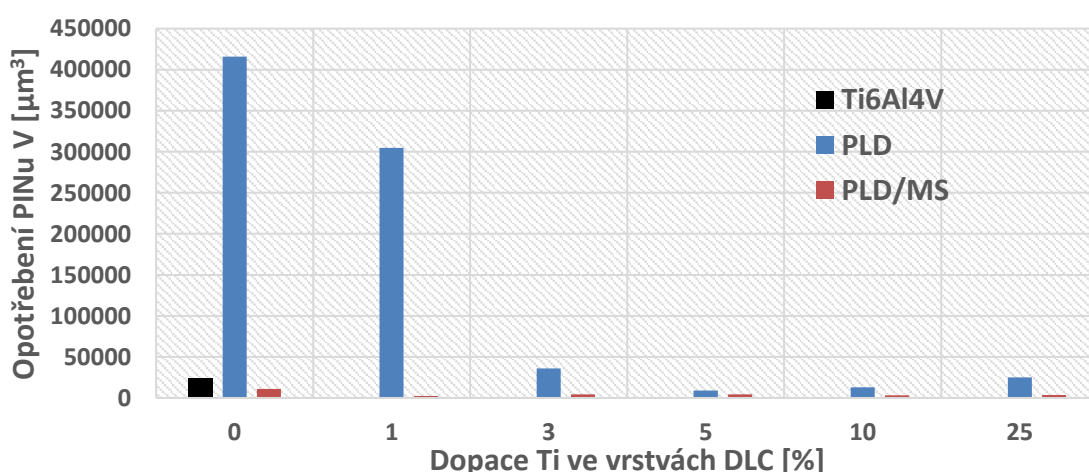




**Obr. 4.3.2:** Opotřebení vzorků DLC +Ti a substrátu Ti6Al4V při zátěži 1 N spočítaná z dat profilometru (hloubek) a optického mikroskopu (šířek) – druhou metodou.

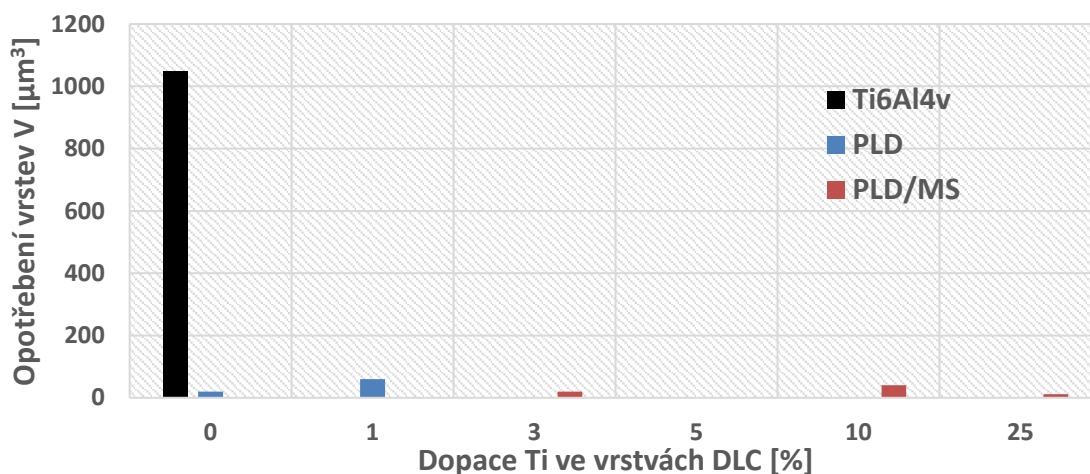
Z Obr. 4.3.1, popř. 4.3.2, na kterých je opotřebení vrstev při zátěži 1 N, je zřejmé, že k opotřebení vrstev prakticky nedochází, zatímco substrát poškrábán očividně je. Dle první metody došlo k úbytku materiálu na substrátu o velikosti  $1720 \mu\text{m}^3$ , dle druhé, pravděpodobně méně přesné, třebaže existující v manuálu k tribometru [47], neboť profil vrypů není obdélníkový, vychází opotřebení cca  $4710 \mu\text{m}^3$ .

Na Obr. 4.3.3 je patrné, že se při zátěži 1 N opotřebení PINu snižuje s rostoucí koncentrací Ti ve vzorkách a že opotřebení PINu na substrátu o hodnotě  $24451 \mu\text{m}^3$  je o řád menší než v případech opotřebení PINu na 0% a 1% Ti vzorku DLC o hodnotách  $415844 \mu\text{m}^3$  a  $304911 \mu\text{m}^3$ .



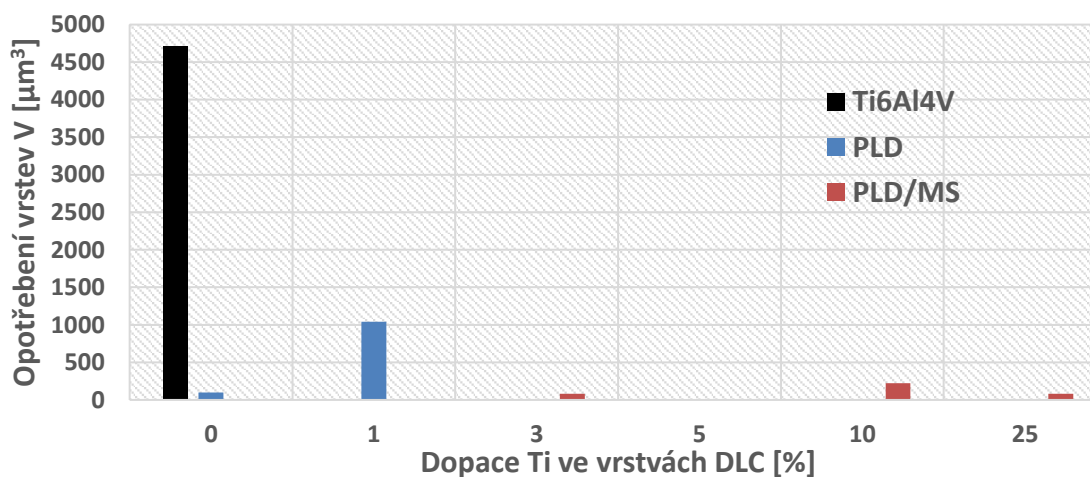
**Obr. 4.3.3:** Opotřebení PINu po tribologickém testu v kontaktu s vrstvami DLC +Ti a substrátem Ti6Al4V při zátěži 1 N.

Na Obr. 4.3.4 a Obr. 4.3.5 jsou opotřebení našich vzorků při zátěži 2 N vyhodnocena dvojí metodou.



**Obr. 4.3.4:** Opotřebení vzorků DLC +Ti a substrátu Ti6Al4V při zátěži 2 N spočítaná pouze z dat z profilometru (první metodou).

Opět dochází k vysokému opotřebení substrátu o hodnotě  $1050 \mu\text{m}^3$  vzhledem k DLC vrstvám, jenž některé opět nebyly poškrábané. 0% a 1% PLD vrstvy byly opotřebený o  $20 \mu\text{m}^3$  a  $60 \mu\text{m}^3$  materiálu. Podobně malá množství materiálu byla odstraněna tribologickým testem z 3%, 10% a 25% Ti PLD/MS vrstev.

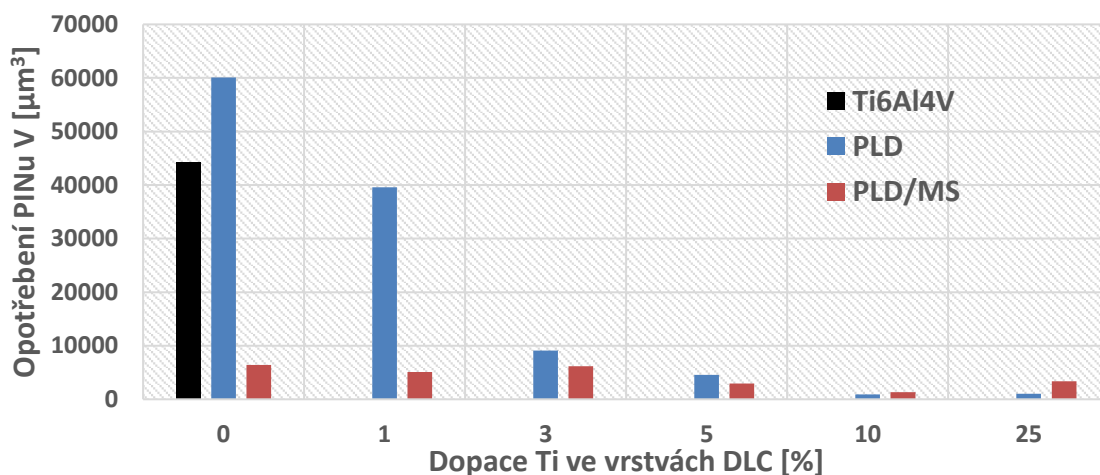


**Obr. 4.3.5:** Opotřebení vzorků DLC +Ti a substrátu Ti6Al4V při zátěži 2 N spočítaná z dat profilometru (hloubek) a optického mikroskopu (šířek) – druhou metodou.

Druhá metoda, pravděpodobně méně přesná, přináší trochu jiné hodnoty, které lze najít v grafu výše. Touto metodou vyskočilo vzhledem k ostatním hodnotám opotřebení

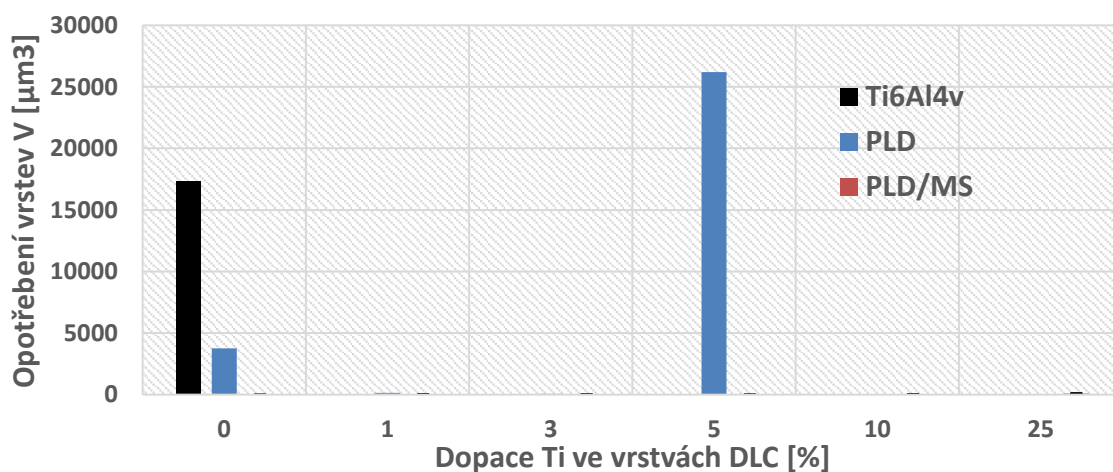
1% PLD vzorku. Důvodem je pravděpodobně profil s nízkou šířkou vyšší hloubky průniku PINu do tenké vrstvy.

Na Obr. 4.3.6 je patrné, že se při zátěži 2 N opotřebení PINu snižuje s rostoucí koncentrací Ti ve vzorkách, a to především pro vzorky vyrobené metodou dvojité PLD. Lze si všimnout relativnímu nárůstu opotřebení PINu o substrát ( $44302 \mu\text{m}^3$ ) vzhledem k DLC vrstvám proti opotřebení při zátěži 1 N.



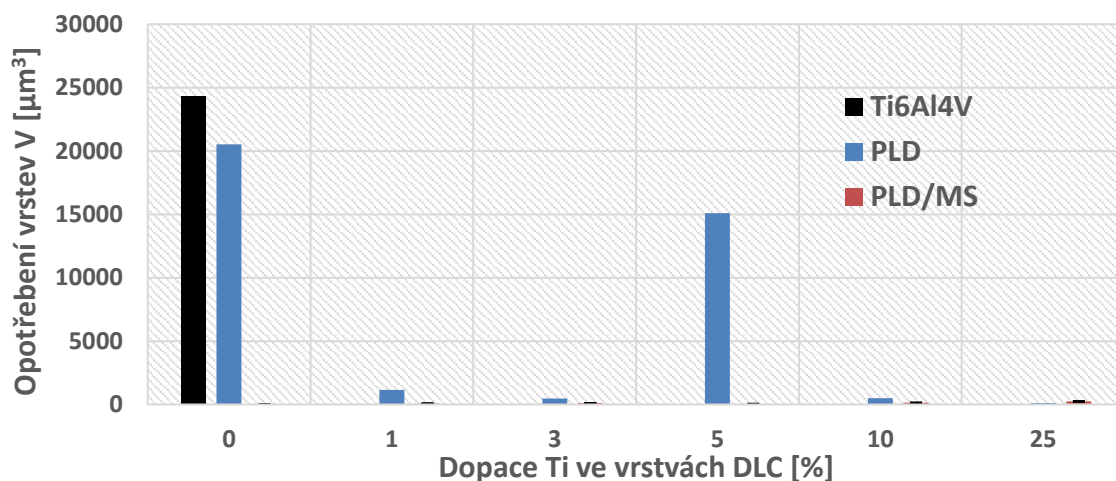
**Obr. 4.3.6:** Opotřebení PINu po tribologickém testu v kontaktu s vrstvami DLC +Ti a substrátem Ti6Al4V při zátěži 1 N.

Na Obr. 4.3.7 a Obr. 4.3.8 jsou opotřebení našich vzorků při zátěži 5 N. Opět nedošlo k významnému poškození vnějších vrstev většiny vzorků.



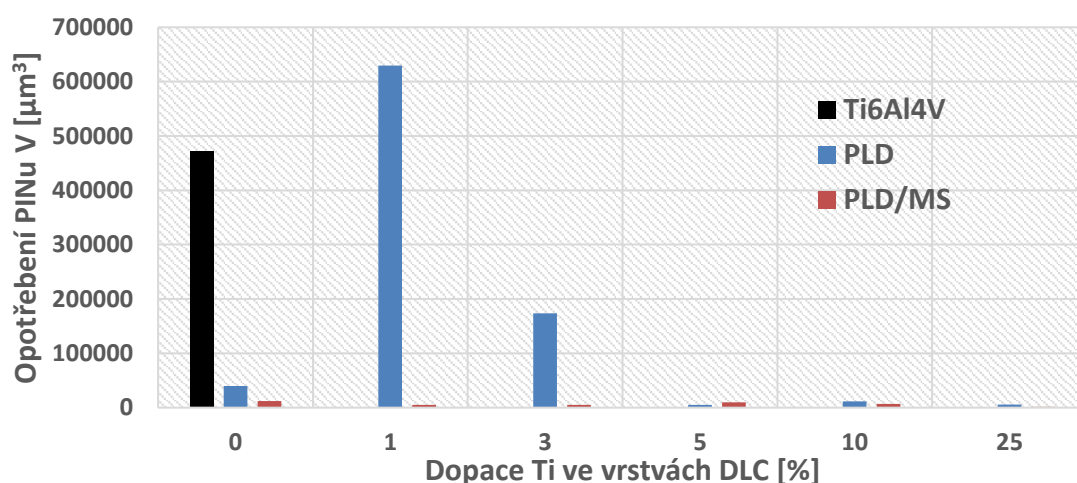
**Obr. 4.3.7:** Opotřebení vzorků DLC +Ti a substrátu Ti6Al4V při zátěži 5 N spočítaná pouze z dat z profilometru (první metodou).

Opotřebení 5% PLD vzorku o hodnotě  $26200 \mu\text{m}^3$  dominuje celému grafu na Obr. 4.3.7 a je způsobeno pravděpodobně špatnou výrobou. Na Obr. 4.3.8 si lze všimnout, že opravdu k opotřebení všech vzorků došlo. Je však minimální. Tak například u 10% PLD vrstvy došlo k opotřebení pouze  $489 \mu\text{m}^3$ .



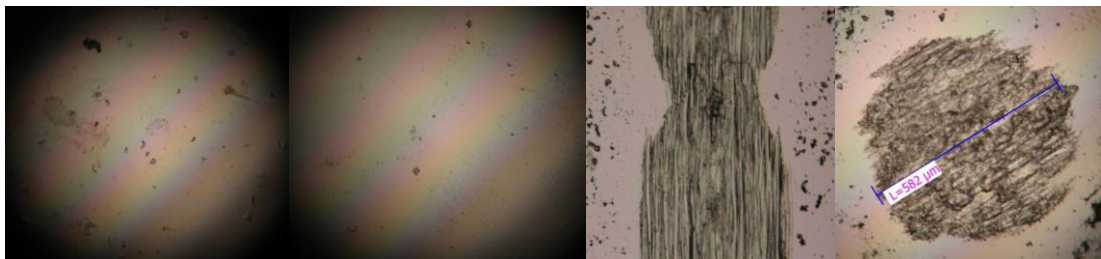
**Obr. 4.3.8:** Opotřebení vzorků DLC +Ti a substrátu Ti6Al4V při zátěži 5 N spočítaná z dat profilometru (hloubek) a optického mikroskopu (šířek) – druhou metodou.

Na Obr. 4.3.9 je patrné, že se i při zátěži 5 N opotřebení PINu snižuje s rostoucí koncentrací Ti ve vzorkách, a to především pro vzorky vyrobené metodou dvojité PLD. Výjimkou je velikost opotřebení o hodnotě  $39809 \mu\text{m}^3$ , vzorku TiC -7, který byl vyroben duální PLD a obsahoval 0 % Ti.

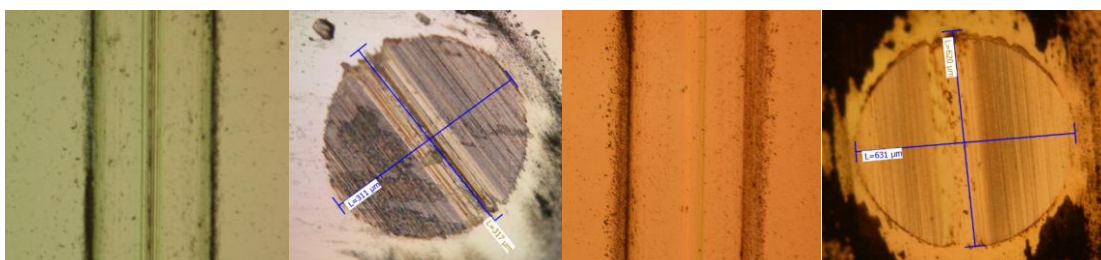


**Obr. 4.3.9:** Opotřebení PINu po tribologickém testu v kontaktu s vrstvami DLC +Ti a substrátem Ti6Al4V při zátěži 5 N.

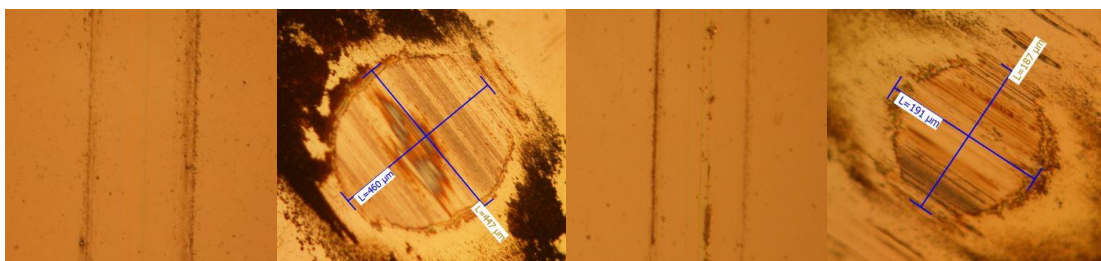
Na Obr. 4.3.10 až 4.3.16 jsou fotografie PINu, substrátu a všech DLC vrstev pořízených digitálním fotoaparátem přes optický mikroskop po tribologické zkoušce pod zatížením 5 N, více viz kapitola 3.2. Ke vzorkům viz kapitola 4.1.



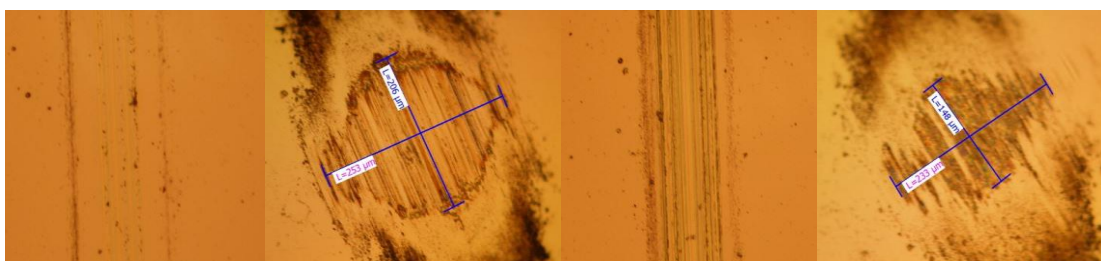
**Obr. 4.3.10:** Fotografie substrátu PINu před experimentem (2x vlevo), substrát a PIN po experimentu (2x vpravo).



**Obr. 4.3.11:** Fotografie TiC-7 a PINu (2x vlevo), TiC-8 a PINu (2x vpravo) po experimentu.

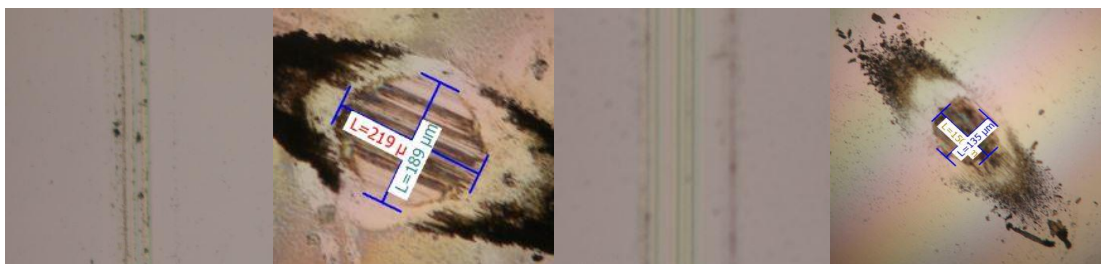


**Obr. 4.3.12:** Fotografie TiC-9 a PINu (2x vlevo), TiC-10 a PINu (2x vpravo) po experimentu.

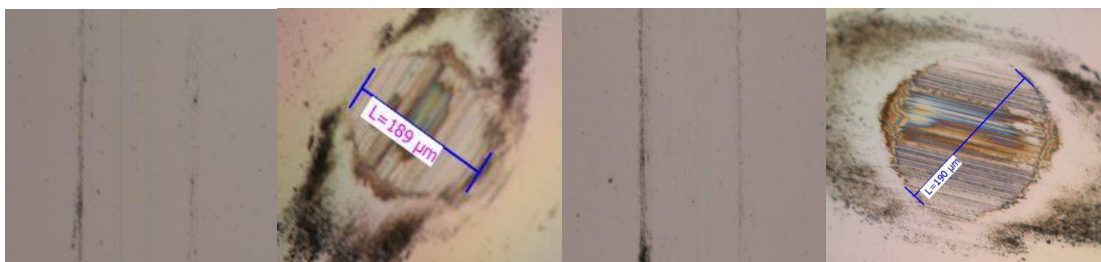


**Obr. 4.3.13:** Fotografie TiC-11 a PINu (2x vlevo), TiC-12 a PINu (2x vpravo) po experimentu.

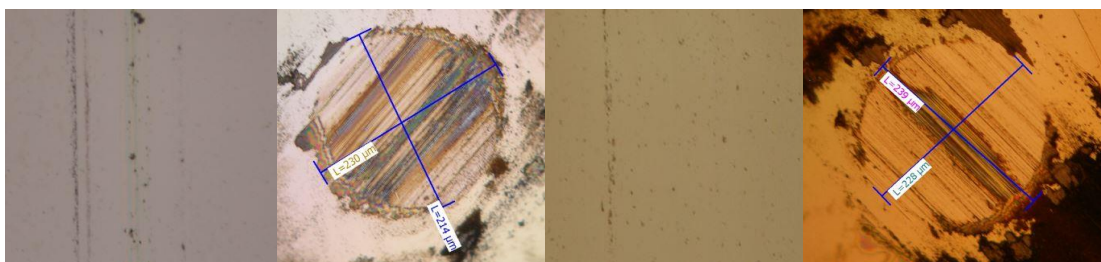




Obr. 4.3.14: Fotografie TiDLC-38 a PINu (2x vlevo), TiDLC-35 a PINu (2x vpravo) po experimentu.



Obr. 4.3.15: Fotografie TiDLC-36 a PINu (2x vlevo), TiDLC-37 a PINu (2x vpravo) po experimentu.

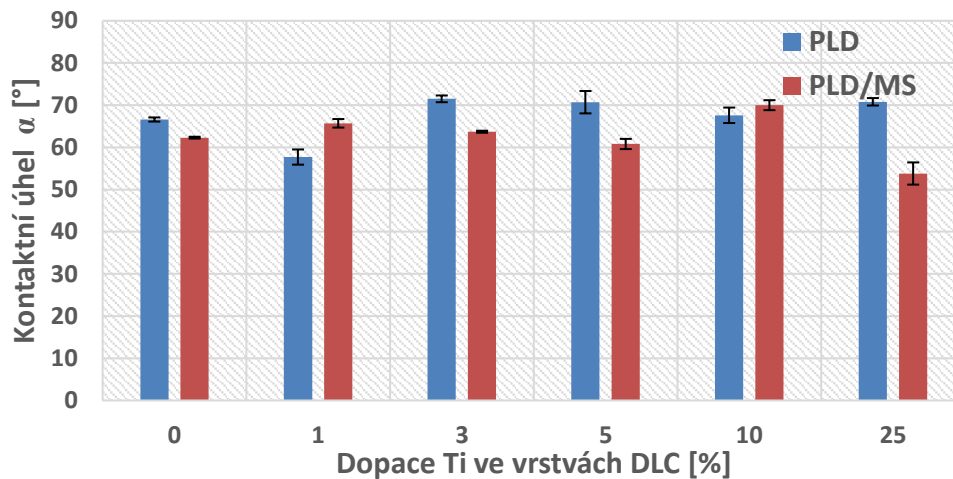


Obr. 4.3.16: Fotografie TiDLC-33 a PINu (2x vlevo), TiDLC-34 a PINu (2x vpravo) po experimentu.

Z fotografií výše je přímo vidět, jak opotřebení PINu i vrstev (krom TiC-10) klesá s rostoucím množstvím Ti v DLC vrstvách. To koresponduje i s vyhodnoceným opotřebením skrze zmíněné obě metody.

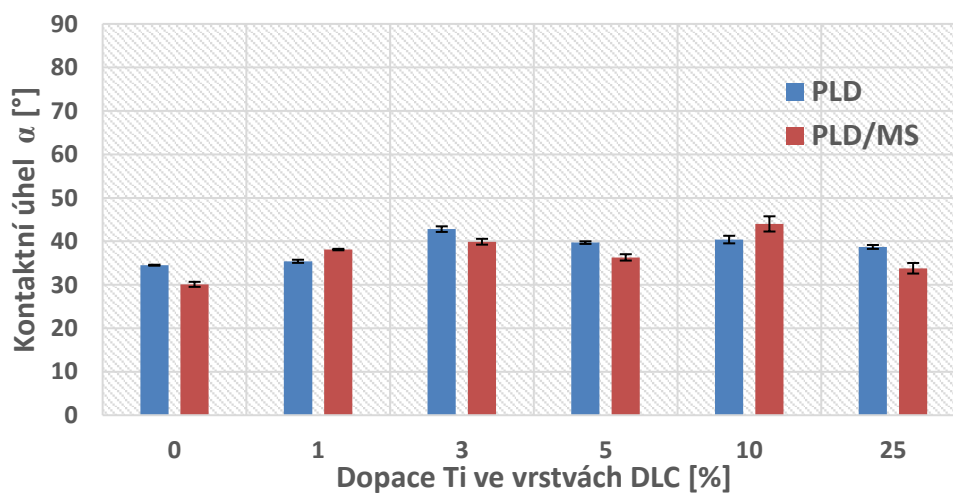
## 4.4 Vyhodnocení smáčivosti

Na Obr. 4.4.1 jsou zobrazeny smáčivosti našich DLC vrstev vodou pomocí kontaktních úhlů změřených Kapkovou metodou. Všechny tenké vrstvy se pohybují v rozmezí od 53° do 72°.



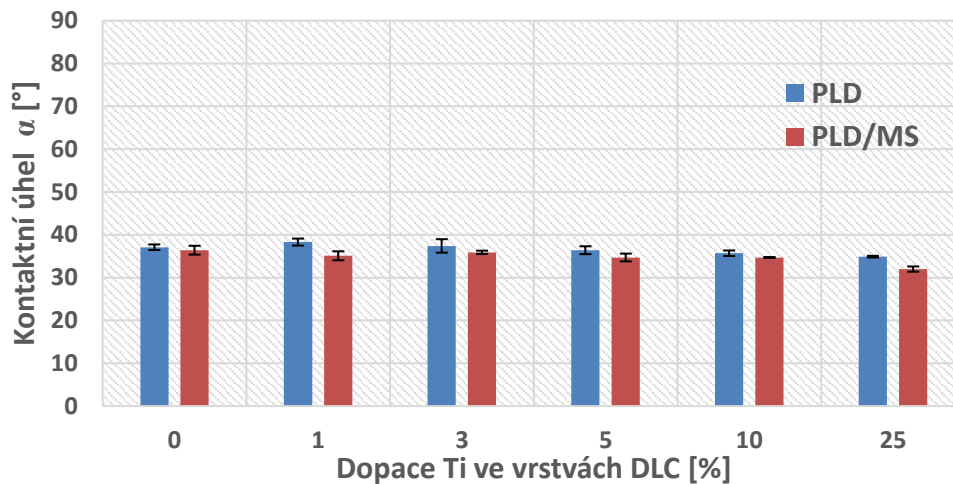
Obr. 4.4.1: Smáčivost vzorků vodou vyjádřena kontaktním úhlem  $\alpha$ .

Na Obr. 4.4.2 jsou zobrazeny smáčivosti našich DLC vrstev ethylenglykolem pomocí kontaktních úhlů změřených Kapkovou metodou. Všechny tenké vrstvy se pohybují v rozmezí od 30° do 45°.



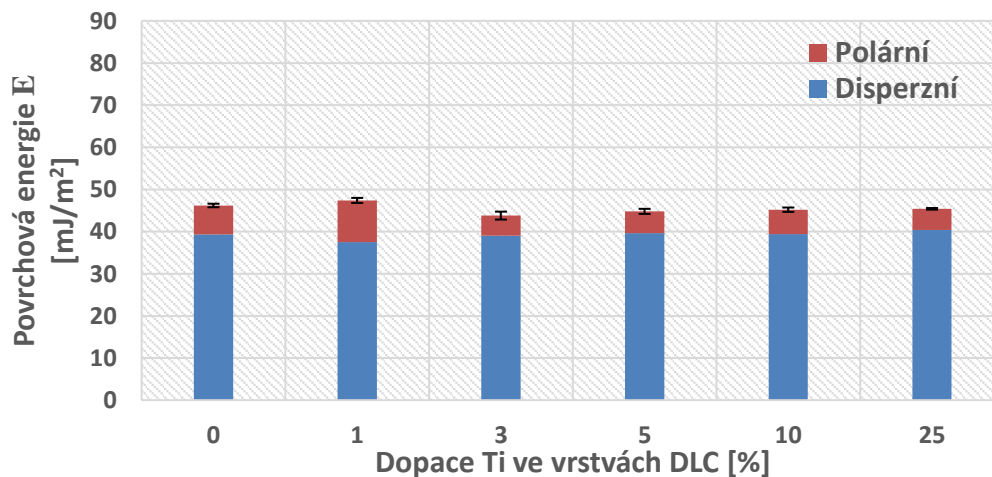
Obr. 4.4.2: Smáčivost vzorků ethylenglykolem vyjádřena kontaktním úhlem  $\alpha$ .

Na Obr. 4.4.3 jsou zobrazeny smáčivosti našich DLC vrstev diiodomethanem pomocí kontaktních úhlů změřených Kapkovou metodou. Všechny tenké vrstvy se pohybují v rozmezí od 30° do 40°.



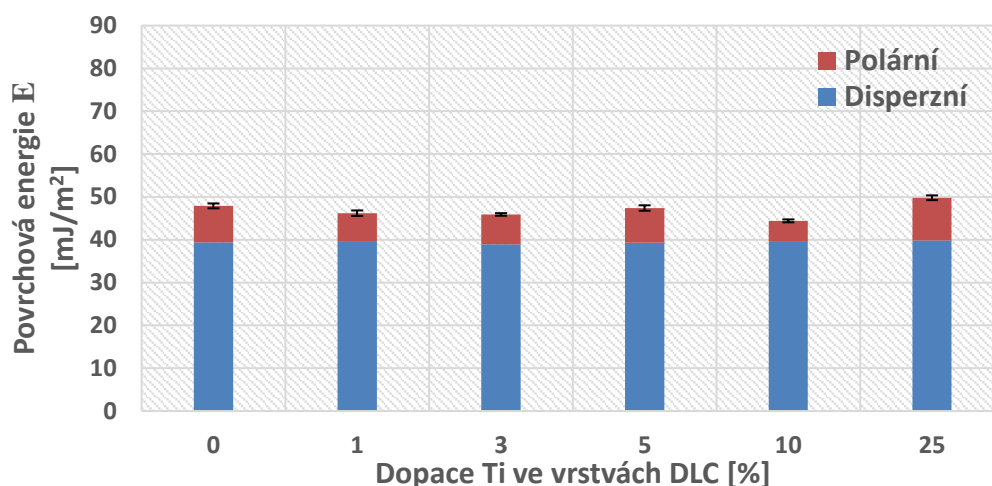
**Obr. 4.4.3:** Smáčivost vzorků diiodomethanu vyjádřena kontaktním úhlem  $\alpha$ .

Měření smáčivosti různých tekutin probíhalo z důvodu zájmu určit povrchové energie našich vzorků. Polární a disperzní část povrchové energie DLC tenkých vrstev je na Obr. 4.4.4 a Obr. 4.4.5.



**Obr. 4.4.4:** Povrchové energie DLC +Ti vrstev vyrobených duální PLD.

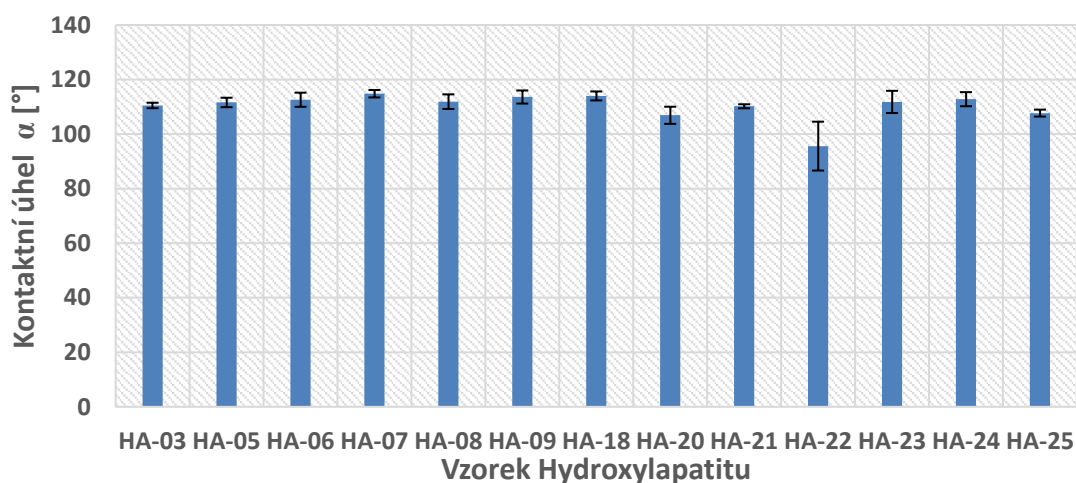




**Obr. 4.4.5:** Povrchové energie DLC +Ti vrstev vyrobených hybridní PLD.

Z Obr. 4.4.4 a Obr. 4.4.5 si lze všimnout, že disperzní složka povrchové energie se mezi vzorky téměř nemění, zato polární složka ano. Trend mezi mírou dopace titanem a velikostí polární složky povrchové energie vrstev není zřejmý. Pravděpodobně se více projevuje jejich topologie povrchu než samotná dopace.

Na Obr. 4.4.6 se konečně nachází smáčivosti 13 vzorků hydroxyapatitu vodou.



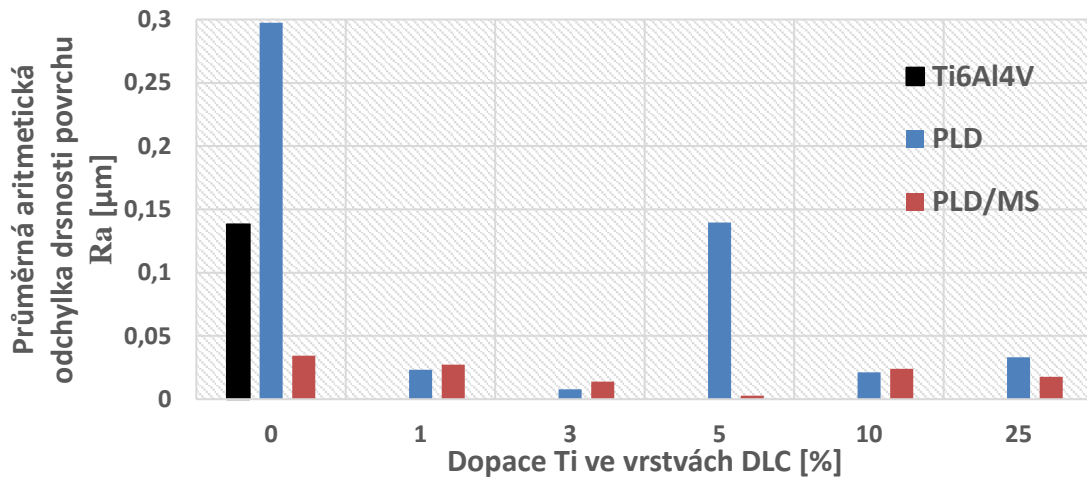
**Obr. 4.4.6:** Smáčivost vzorků hydroxyapatitu vodou vyjádřena kontaktním úhlem  $\alpha$ .

Kontaktní úhly vzorků HA vyšly v rozmezí od 95° do 115°.

## 4.5 Vyhodnocení ostatních vlastností

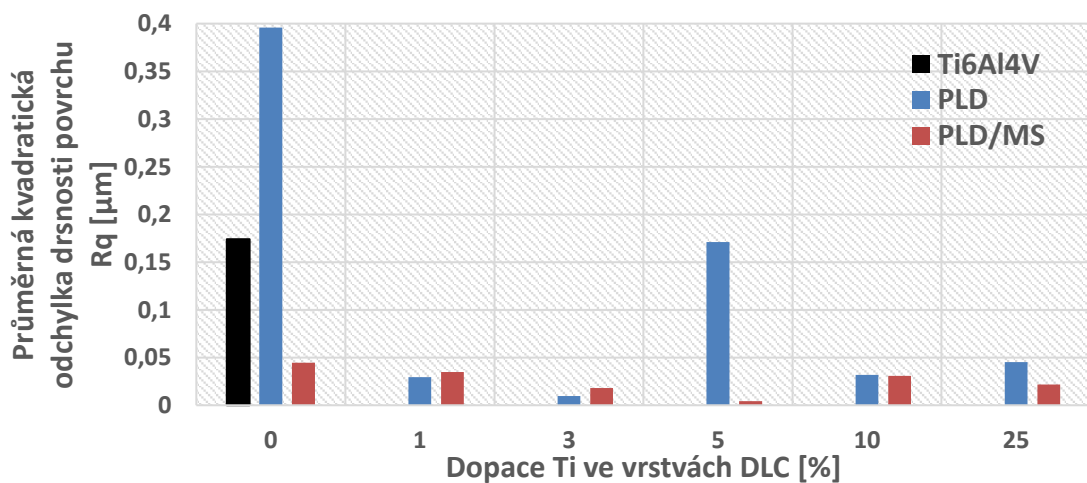
Zde jsou vyhodnoceny drsnosti našich vzorků měřením. Citací výsledků, získaných od vedoucího této práce pana Ing. Jana Mikšovského Ph.D., pak jejich tvrdost a pevnost, které jsou uvedeny pro zpřehlednění a lepší srovnání výsledků.

Na Obr. 4.5.1 jsou uvedeny střední aritmetické odchylky povrchů našich vrstev a samotného substrátu.



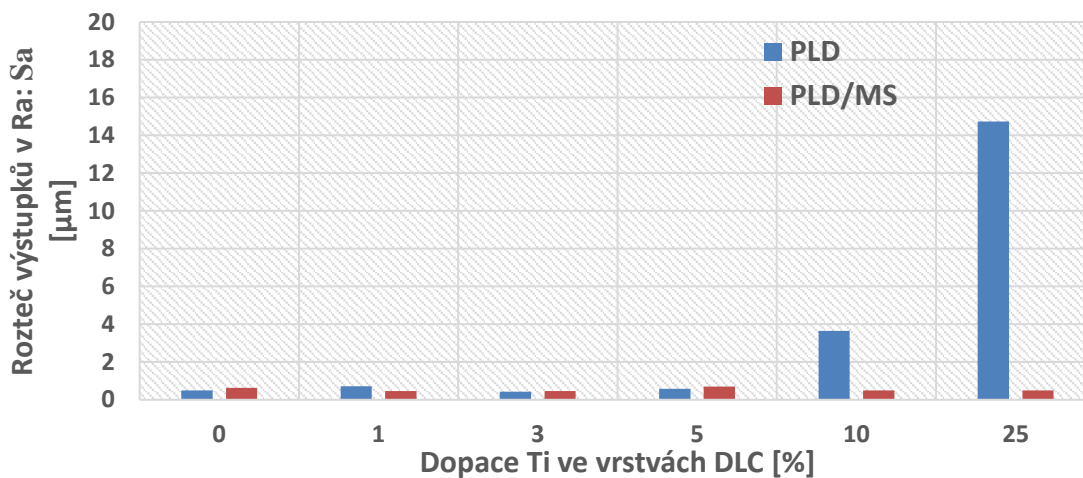
Obr. 4.5.1: Drsnost našich vzorků vyjádřena průměrnou aritmetickou odchylkou.

Na Obr. 4.5.2 jsou uvedeny střední kvadratické odchylky povrchů našich vrstev a samotného substrátu.



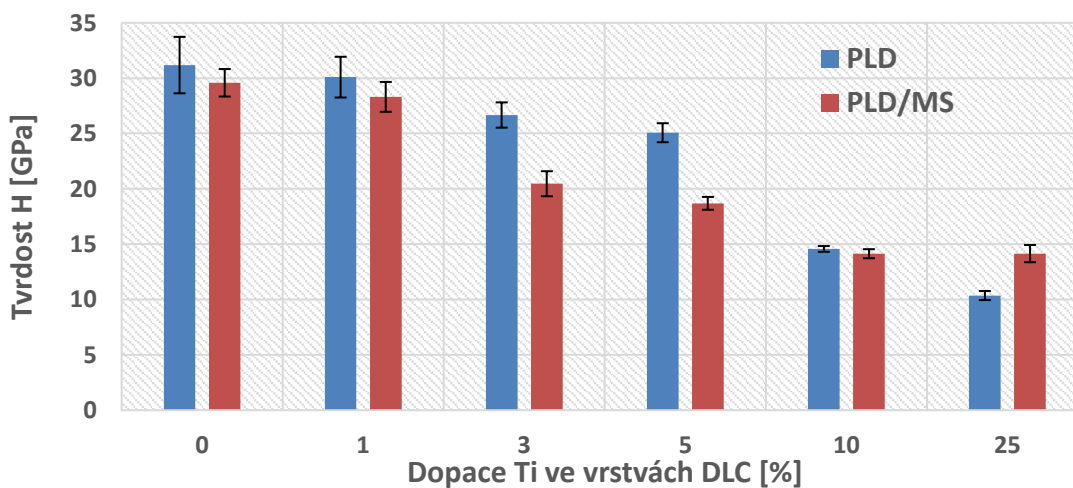
Obr. 4.5.2: Drsnost našich vzorků vyjádřena průměrnou kvadratickou odchylkou.

Na Obr. 4.5.3 jsou uvedeny střední rozteče výstupků na hladině Ra našich vrstev a samotného substrátu.



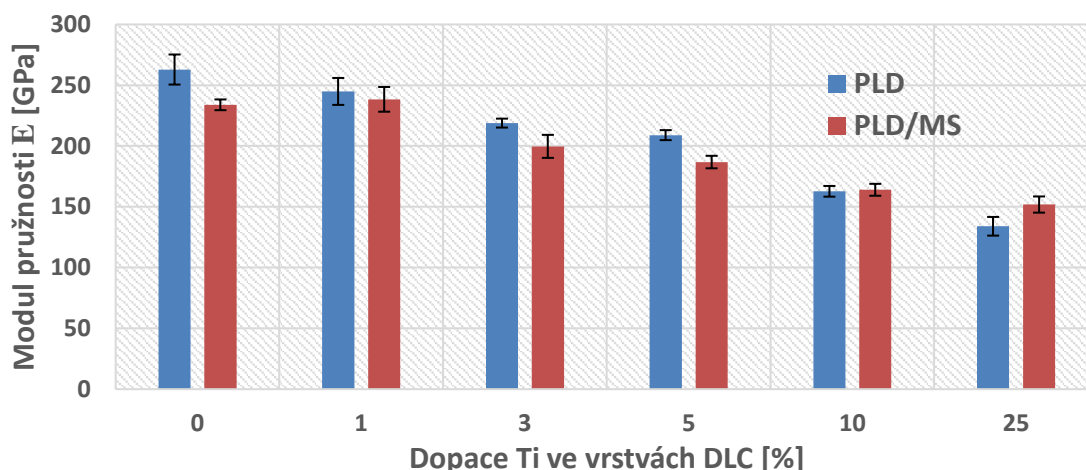
**Obr. 4.5.3:** Drsnost našich vzorků vyjádřena roztečí výstupků na hladině průměrné aritmetické odchylky drsnosti povrchu.

Na Obr. 4.5.4 je pak tvrdost našich tenkých vrstev. Tvrdost vzorků tedy s rostoucí koncentrací Ti evidentně klesá.



**Obr. 4.5.4:** Tvrdost našich vzorků.

Na Obr. 4.5.5 jsou konečně pevnosti našich tenkých vrstev, vyjádřených pomocí modulů pružnosti. Pevnost vzorků tedy s rostoucí koncentrací Ti evidentně klesá.



Obr. 4.5.5: Pevnost našich vzorků vyjádřena modulem pružnosti v tahu.

## 4.6 Vyhodnocení Herciánského kontaktu a tlaku

Koule by v případě dokonale tuhého tělesa měla tlačit na plochu v jednom bodě. Dokonale tuhé těleso je ale ideál, a tak v realitě v případě styku koule a roviny hovoříme o Herciánském kontaktu, resp. tlaku. Tyto tlaky působí rovněž v implantátech, a proto byly spočítány pro naše vzorky pomocí rovnic (4.3) a (4.4) níže,

$$a = \sqrt[3]{\frac{3rF_n}{4E}} \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{E} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (4.4)$$

kde  $a$  je poloměr stopy na rozhraní pod Herciánským tlakem,  $r$  je poloměr koule (v našem případě kuličky PINu),  $F_n$  normálová síla a  $E$  modul pružnosti rozhraní, který závisí na modulech pružnosti obou materiálů  $E_1$  a  $E_2$  a tzv. Poissonových koeficientech obou materiálů  $\nu_1$  a  $\nu_2$ . Výsledný tlak  $p$  byl následně vyhodnocen přes základní vztah (4.5) níže.

$$p = \frac{F_n}{\pi a^2} \quad (4.5)$$

V našem případě byl  $r = 3$  mm,  $F_n \in \{1, 2, 5$  N}, modul pružnosti Ti6Al4V substrátu  $E_1 = 113,8$  GPa, modul pružnosti kuličky PINu  $E_2 = 210$  GPa,  $\nu_1 = 0,342$  a  $\nu_2 = 0,3$ . Pro tyto kombinace výše vyšly Herciánské kontakty a tlaky následovně:

$$a_1 = 30,08 \mu\text{m}, p_1 = 205,77 \text{ MPa} \quad (4.6a, b)$$

$$a_2 = 37,89 \mu\text{m}, p_2 = 326,64 \text{ MPa} \quad (4.7a, b)$$

$$a_5 = 51,43 \mu\text{m}, p_5 = 601,68 \text{ MPa} \quad (4.8a, b)$$

kde index  $u$  zmiňovaných výsledků výše odpovídá konkrétní zátěži.

Ve srovnání s [49] vychází Herciánské tlaky u populace žen a mužů ve věku 50–90 let od 27° flexe k 18° extenzi v rozmezí 4,9 až 10,4 MPa.

## 5 Diskuze

DLC tenké vrstvy se ve srovnání s nepokrytými materiály či ostatními vrstvami jeví jako velmi perspektivní, a to nejen pro biomedicínské aplikace. Ve světě se jimi zabývá mnoho vědeckých týmů. Příměsi titanu slibují DLC vrstvy dále vylepšit, a to ve snížení jejich koeficientu tření, opotřebení a vnitřního pnutí (a tím zvýšení adheze tenké vrstvy k implantátu).

Do DLC se ve výzkumu (či dokonce již v aplikacích) kromě Ti zkouší obohacující prvky jako N, Ta, Si, F, Ag, Cr, B, Mo, Nb, Zr či W. Výhody některých z nich byly diskutovány a další experimenty by mohly vést k rozhodnutí o tom, který z nich a v jaké koncentraci v DLC bude nejlepší na konkrétní biomedicínskou aplikaci.

Duální pulsní laserová depozice i hybridní laserová depozice představují PVD metody produkce tenkých vrstev, kterými lze velice přesně řídit složení výsledných tenkých vrstev.

Tření povlaků je vyhodnocováno především tribometry. Metoda PIN on PLATE je poměrně jednoduchá na obsluhu, a především věrně simuluje tření, ke kterému dochází v praxi mezi materiály kloubního implantátu. Opotřebení i drsnost se vyhodnocuje obvykle profilometry, které dokáží změřit velikosti a tvar průřezů vrypů, a doplňují tak tribologický experiment ke svému celku. Smáčivost může být vyhodnocována Kapkovou metodou, která představuje poměrně přesný a rychlý způsob měření kontaktního úhlu.

Přístroji a metodami popsanými výše byly naměřeny vlastnosti DLC:Ti tenkých vrstev o různých koncentracích Ti (v rozmezí 0 až 25 atomárních procent), a to jejich tření při různých zátěžích (1 N, 2 N a 5 N), opotřebení, drsnost a smáčivost. Data ostatních veličin (tvrdość a pevnost) byly doplněny pro přehlednost a propojení s těmi měřeními. Krom toho byly z pevností našich vzorků dopočteny Herciánské kontaktní plochy a tlaky na rozhraní jejich povrchů a kuličky testovacího PINu.

Naše nejlepší vrstvy z hlediska tření jsou srovnány mezi sebou na Obr. 4.2.16. Nejlépe z nich vychází vrstva o 25 % Ti vyrobená duální PLD. Při zátěži 2 N měla koeficient frikce  $0,0875 \pm 0,0201$ , při 5 N pak celkově nejmenší průměrnou hodnotu koeficientu tření  $0,0762 \pm 0,0263$  ze všech měřených vzorků. Naproti tomu v experimentech pracujících s DLC:Ti vyšla v [42] nejmenší frikce 0,012, v [40] pak 0,076, v [44] 0,05 a v [41] cca 0,04. V gradientní DLC:Ti pak 0,072 a rekord s hodnotou koeficientu frikce 0,008 drží DLC:Ti+O z [12], které však byly vyrobeny specifickou RF PECVD metodou.

Z grafů na Obr. 4.2.17 až 4.2.19 plyne, že koeficienty tření byly celkově menší u vrstev vyrobených duální PLD, a to téměř ve všech případech (pouze při 0% Ti koncentraci vyšla z hlediska tření vrstva vyrobená PLD/MS lépe, než ta z PLD).

Výbornou frikci dosahují rovněž tenké vrstvy HAp, u nichž nejmenší hodnotou tření  $0,0328 \pm 0,0026$  měl vzorek HA31, následován vzorkem HA26 o velmi nízké frikci  $0,0357 \pm 0,0025$ . S  $f < 0,05$  registrujeme další čtyři vzorky z celkově 12 zkoumaných.

Opotřebení našich vzorků bylo vyhodnocováno dvojí metodou. Lze se domnívat, že první metoda, využívající celkový profil průřezů vrypů, je přesnější. Proto níže jsou shrnuty výsledky pouze této metody.

Při zátěži 1 N registrujeme znatelné opotřebení pouze pro substrát Ti6Al4V o hodnotě  $172 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  a minimálně pak pro TiC-7 (0 % Ti, PLD) s velikostí  $8,2 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , zatímco k největšímu opotřebení PINu došlo právě třením o TiC-7 vzorek o hodnotě  $41584,3 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ . Opotřebení PINu s rostoucí koncentrací Ti DLC vrstev rapidně klesá, což lze přisuzovat klesající tvrdostí vzorků s rostoucí koncentrací Ti, čili pro nejtvrdší vzorek je opotřebení PINu největší.

Při zátěži 2 N docházelo především k opotřebení substrátu, jinak zanedbatelně. Je podivné, že při této zátěži registrujeme opotřebení TiC-7 vzorku takřka zanedbatelné, zatímco při zátěži 1 N je tak obrovské, jako v odstavci výše. Je možné, že je to chyba měření. Ta mohla nastat např. v označování vrypů, resp. v jejich záměně při vyhodnocování. Zde by bylo vhodné měření opakovat pro nově vyrobenou vrstvu za stejných podmínek, bohužel do ukončení diplomové práce toto nebylo možné. Opotřebení substrátu bylo  $52,5 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , zbytek vzorků pak pod  $3 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ . Opotřebení PINu opět klesá s rostoucí koncentrací Ti v DLC vrstvách.

Při zátěži 5 N má největší opotřebení  $524 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  vzorek TiC-10, který byl pravděpodobně špatně vyroben (opět se nabízí řešení s opakovanou výrobou a novým změřením). Na druhou stranu nižší zátěže u něj k opotřebení prakticky nedocházelo. TiC-7 měla opotřebení  $75,2 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ . Opotřebení substrátu bylo asi  $346 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ . U ostatních vzorků míra opotřebení vyšla pod  $5 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ . Opotřebení PINu opět klesá s rostoucí koncentrací Ti v DLC vrstvách (krom TiC-7). Na Obr. 4.3.10 až 4.3.16 je srovnání všech párů DLC vrstev s příslušnou stopou na PINu při  $F_n = 5 \text{ N}$ .

Srovnáním s výzkumy z [41, 42, 43 a 44]:  $20 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ,  $1,82 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  až  $42,9 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ,  $1$  až  $10 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  a  $0,1 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ . Z tohoto srovnání vyplývá, že krom dvou podezřelých vzorků TiC-7 a TiC-10 (vyrobených duální PLD) mají naše tenké vrstvy z hlediska jejich opotřebení dobré výsledky.

Naše vzorky dosahovaly smáčivosti vodovou v rozmezí kontaktního úhlu od  $53^\circ$  do  $72^\circ$ , ethylenglykolem od  $30^\circ$  do  $45^\circ$  a diodomethanem od  $30^\circ$  do  $45^\circ$ . Jsou tedy smáčivé. Naproti tomu ve studii [45] vyšel u testu smáčivosti vodou kontaktní úhel DLC:Ti vrstvy o 5,3% koncentraci Ti vytvořenou magnetronovým naprašováním  $\alpha = 104,2 \pm 0,1^\circ$ . Jejich vrstva se tedy jeví jako nesmáčivá. Takto vysoký rozdíl je obtížné interpretovat bez detailních znalostí o topologii a morfologii povrchu, které ale nejsou v publikaci k dispozici. PLD metody obecně pracují s vyššími energiemi částic, než je tomu u magnetronového naprašování, což by mohla být odpověď na vyšší kontaktní úhly

prezentované v publikaci. Povrchové energie našich vrstev vyšly stabilně kolem napříč vzorky v rozmezí 45 až 50 mJ/m<sup>2</sup>. Disperzní složka povrchové energie se mezi vzorky téměř nemění, zato polární složka ano. Trend mezi mírou dopace titanem a velikostí polární složky povrchové energie vrstev není zřejmý. Pravděpodobně se více projevuje jejich topologie povrchu než samotná dopace. Naproti tomu opět ve studii [45] povrchová energie nedopované DLC byla spočítána na 39,75 mJ/m<sup>2</sup>, u dopované DLC:Ti pak na 25,88 mJ/m<sup>2</sup>.

Parametry drsnosti jsou zobrazeny na Obr. 4.5.1 až 4.5.3, z nichž lze usuzovat, že krom vzorků TiC-7 a TiC-10 vykazují obdobnou Ra i Rq menší než 0,05 μm. Rozteč výstupků na hladině Ra pak roste s přibývajícím koncentrací Ti ve vzorcích.

Tvrdot i pevnost s rostoucí koncentrací Ti klesá, viz Obr. 4.5.4 a Obr. 4.5.5 s tím, že nelze jasně říci, jaká metoda přípravy vzorků je v těchto vlastnostech úspěšnější. Největší tvrdost byla dosažena u vzorků s 0% koncentrací Ti o velikosti přibližně 30 GPa. Největší pevnost našich vrstev pak o hodnotě modulu pružnosti asi 250 GPa. Z [42] plyne tvrdost 26,4 GPa a pevnost 249,8 GPa. Z [43] pak tvrdost 35 GPa a pevnost 350 GPa, což je tedy srovnatelné s našimi výsledky.

Herciánské kontakty PINu vůči našim vrstvám nanesených na Ti6Al4V substrátu vyšly pro zátěže 1 N, 2 N a 5 N: 30,08 μm, 37,89 μm a 51,43 μm. Herciánské tlaky PINu vůči našim vrstvám nanesených na Ti6Al4V substrátu vyšly pro zátěže 1 N, 2 N a 5 N pak: 205,77 MPa, 326,64 MPa a 601,68 MPa. Ve srovnání s [44] vychází Herciánské tlaky u populace žen a mužů ve věku 50–90 let od 27° flexe k 18° extenzi v rozmezí 4,9 až 10,4 MPa. Pro reálné aplikace by bylo vhodné otestovat obdobné zátěže s mnohem větším počtem cyklů (vyšší použité tlaky zkracují testy), což je ale časově velmi náročné. V naší studii jsme se zatím zaměřili na vytipování nejvhodnějších materiálů s ohledem na budoucí výrobu a testování.

## 6 Závěr

Byla vytvořena rešerše tenkých vrstev použitelných pro biomedicínské účely z hlediska používaných materiálů, metod jejich výroby a sledovaných vlastností.

Bylo změřeno a vyhodnoceno tření, opotřebení, drsnost a smáčivost dvanácti vzorků diamantu podobného uhlíku ve formě tenkých vrstev obohacených titanovou dopací o různých koncentracích (0, 1, 3, 5, 10, 25 at. %), nanesených na Ti6Al4V substrát duální PLD a hybridní PLD/MS metodou. Bylo rovněž vyhodnoceno tření a smáčivost tenkých vrstev hydroxylapatitu.

Výsledky měření byly diskutovány a porovnány mezi sebou i napříč vědeckým světem, zabývajícím se touto problematikou, resp. těmito (DLC:Ti) či podobnými tenkými vrstvami.



## Seznam použité literatury

- [1] TOMANOVÁ, Ladislava. Tenké vrstvy [online]. s. 77 [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/11814563-Tenke-vrstvy-aplikace-metody-pripravy-hodnoceni-vlastnosti.html>
- [2] HOOF a WIGREN. Can the hydroxyapatite-coated skin-penetrating abutment for bone conduction hearing implants integrate with the surrounding skin? *Frontiers in surgery* [online]. 2015 [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fsurg.2015.00045/full>
- [3] BALCAR, Vojtěch. Návrh plazmových modifikací povrchu třecích dvojic [online]. Liberec, 2013 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: [https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/19003/BP\\_DLC.pdf?sequence=1...y](https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/19003/BP_DLC.pdf?sequence=1...y). Bakalářská práce. TU Liberec.
- [4] STAŇKOVÁ, Ivana. Předepisování jakosti povrchu [online]. [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/3134827/>
- [5] JELÍNEK, Miroslav a Josef ZEMEK. Dual laser deposition of Ti:DLC composite for implants [online]. 9 [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: <http://www.iopscience.iop.org/article/10.1088/1054-660X/26/10/105605>
- [6] KOTRLOVÁ, Michaela. Pulzní magnetronové naprašování multikomponentních vrstev a měření jejich elektrické vodivosti a mechanických vlastností [online]. Plzeň, 2014 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: [https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/14687/1/BP\\_Kotrlova.pdf](https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/14687/1/BP_Kotrlova.pdf). Bakalářská práce. ZČU.
- [7] Silvering: glass process. *Britannica* [online]. [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: <https://www.britannica.com>
- [8] BUSCHOW, Jürgen a Robert CAHN. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. 2001 [cit. 2019-04-23]. ISBN 978-0-08-043152-9. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780080431529/encyclopedia-of-materials-science-and-technology#book-info>
- [9] Thin Film Removal. *Spilasers* [online]. [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: <https://www.spilasers.com/application-ablation/thin-film-removal/>
- [10] Classification of Carbon Films [online]. [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: <https://www.google.cz/search?q=f%C3%A1zov%C3%BD+diagram+dlc&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwi7u4Kf64LbAhUHKVAKHbJ-AwMQsAQIw&biw=1455&bih=695#imgrc=tD0enp-HAPQ00M>

- [11] QIANG, Li, Bin ZHANG, Yan ZHOU a Junyan ZHANG. Improving the internal stress and wear resistance of DLC film by low content Ti doping. *Solid State Sciences* [online]. 2013, (20), 6 [cit. 2017-08-03]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255813000873>
- [12] ZHAO, Fei. Ti-DLC films with superior friction performance. *Diamond & Related Materials* [online]. 2010, (19), 8 [cit. 2017-08-03]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963510000282>
- [13] CHAVAN a RAVINDRA. Study of nanobiomaterial hydroxyapatite in simulated body fluid: Formation and growth of apatite. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 7 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510709004942>
- [14] BALOUNOVÁ, H. Studium tření náhrad kyčelního kloubu [online]. Brno [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: [www.ustavkonstruovani.cz/FileDownload/getFile/809/DP\\_Balounova.pdf/](http://www.ustavkonstruovani.cz/FileDownload/getFile/809/DP_Balounova.pdf/). Diplomová práce. VUT v Brně.
- [15] FRANCIS a FROES. Titanium Powder Metallurgy [online]. 2015, 19 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128000540000010>
- [16] Titan (prvek). Wikiwand [online]. [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: [http://www.wikiwand.com/cs/Titan\\_\(prvek\)](http://www.wikiwand.com/cs/Titan_(prvek))
- [17] MURESAN, ZAJÍČKOVÁ a BURŠÍKOVÁ. Preparation and characterization of DLC:N films. *Nanocon* [online]. 2010 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <https://www.ceitec.cz/preparation-and-characterization-of-dlc-n-films/p114694>
- [18] KIURU, Mirjami. Experimental studies on DLC and novel DLC polymer hybrid coatings [online]. Helsinki, 2004 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: [http://scholar.google.cz/scholar\\_url?url=https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/23095/experime.pdf%3Fsequence%3D2&hl=cs&sa=X&scisig=AAGBfm0Z7k2W1gEHvZgsdQPwVZfrjDn5RA&nossl=1&oi=scholar](http://scholar.google.cz/scholar_url?url=https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/23095/experime.pdf%3Fsequence%3D2&hl=cs&sa=X&scisig=AAGBfm0Z7k2W1gEHvZgsdQPwVZfrjDn5RA&nossl=1&oi=scholar). Disertační práce. University of Helsinki.
- [19] BENDAVID a MARTIN. The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated CVD [online]. 2007 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/229344302\\_The\\_mechanical\\_and\\_biocompatibility\\_properties\\_of\\_DLC-Si\\_films\\_prepared\\_by\\_pulsed\\_DC\\_plasma\\_activated\\_chemical\\_vapor\\_deposition](https://www.researchgate.net/publication/229344302_The_mechanical_and_biocompatibility_properties_of_DLC-Si_films_prepared_by_pulsed_DC_plasma_activated_chemical_vapor_deposition)
- [20] BENDAVID a MARTIN. The properties of fluorine containing DLC films prepared by pulsed DC plasma-activated CVD. *Diamond and Related Materials* [online]. 2006 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z:

- [https://www.researchgate.net/publication/251617113\\_The\\_properties\\_of\\_fluorine-containing\\_diamond-like\\_carbon\\_films\\_prepared\\_by\\_pulsed\\_DC\\_plasma-activated\\_chemical\\_vapour\\_deposition](https://www.researchgate.net/publication/251617113_The_properties_of_fluorine-containing_diamond-like_carbon_films_prepared_by_pulsed_DC_plasma-activated_chemical_vapour_deposition)
- [21] PISAŘÍK, JELÍNEK, MIKŠOVSKÝ, REMSA, ZEMEK a JUREK. Antibacterial, mechanical and surface properties of Ag-DLC films prepared by dual PLD for medical application. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2017 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0928493116326923?token=2A24F192D02DFED8BEF19EACFF2A5F408F483D5767954CAEBD1031A55FCB2118BC7C57E6570EDB7006723864751981E5>
- [22] CICEK, Hikmet. Wear behaviors of TiN/TiCN/DLC composite coatings in different environments. *Ceramics International*[online]. 2018, (44), 6 [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/.../pii/S0272884217327694>
- [23] JANÍK, Josef. Fyzika tření [online]. Brno [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/th/199446/pedf\\_b/Fyzika\\_treni.pdf](https://is.muni.cz/th/199446/pedf_b/Fyzika_treni.pdf). Bakalářská práce. MU v Brně.
- [24] Tribologie [online]. In: Liberec: TU, Katedra strojírenské technologie, s. 24 [cit. 2017-01-18]. Dostupné z: [www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud\\_materialy/ttv/tribologie.pdf](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/ttv/tribologie.pdf)
- [25] SOBOTKOVÁ, Michaela. Odborné posouzení opotřebení součásti z pohledu hodnocení kvality mazacího systému. Brno, 2013. Bakalářská práce. Mendelova univerzita.
- [26] KŘÍŽ, Antonín. Tribologická analýza PIN-ON-DISK [online]. Plzeň: ZČU, 8 [cit. 2017-01-17]. Dostupné z: [www.ateam.zcu.cz/TRIBOLOGICKA\\_ANALYZA\\_PIN-ON-DISC.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/TRIBOLOGICKA_ANALYZA_PIN-ON-DISC.pdf)
- [27] MICHELSON, Courtney. Assessment of clinical and in vitro wear of a nano-hybrid composite resin by non-contact profilometry [online]. [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/266766077\\_Assessment\\_of\\_Clinical\\_and\\_In-vitro\\_Wear\\_of\\_Nano-Hybrid-Composite\\_by\\_Non-Contact-Profilometry](https://www.researchgate.net/publication/266766077_Assessment_of_Clinical_and_In-vitro_Wear_of_Nano-Hybrid-Composite_by_Non-Contact-Profilometry). Diplomová práce. The University of Alabama at Birmingham.
- [28] SATHIAMOORTHY a AHMED. Construction and Validation of a White Light Interferometer [online]. Halmstad, 2010 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: [www.diva-portal.org/smash/get/diva2:395542/FULLTEXT01.pdf](http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:395542/FULLTEXT01.pdf). Diplomová práce. Halmstad University.
- [29] MicroscopyU: Confocal Microscopy [online]. [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.microscopyu.com/techniques/confocal>

- [30] HOLUB, Jiří. Smáčivost povrchů vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin[online]. Brno, 2010 [cit. 2019-05-06]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=29171](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29171). Bakalářská práce. VUT v Brně.
- [31] KŘÍŽ, Martin. Hydrofilita a hydrofobicita jako klíč k řízení vlastností povrchů [online]. Brno, 2009 [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/th/zynxi/Diplomova\\_prace\\_Kriz.pdf](https://is.muni.cz/th/zynxi/Diplomova_prace_Kriz.pdf). Diplomová p. MU v Brně.
- [32] NEZDAŘILÍKOVÁ, Martina. Metrologická konfirmace měřidla [online]. Brno, 2011 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/5075>. Bakalářská práce. VUT v Brně.
- [33] KEHLER, Roman. Měření drsnosti povrchů[online]. České Budějovice, 2014 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: [https://theses.cz/id/nf4w4l/BP-\\_men\\_drsnosti\\_povrch\\_-\\_Kehler\\_Roman.pdf](https://theses.cz/id/nf4w4l/BP-_men_drsnosti_povrch_-_Kehler_Roman.pdf). Bakalářská práce. JU v ČB.
- [34] SATHIAMOORTHY a AHMED. Construction and Validation of a White Light Interferometer [online]. Halmstad, 2010 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: [www.diva-portal.org/smash/get/diva2:395542/FULLTEXT01.pdf](http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:395542/FULLTEXT01.pdf). Diplomová práce. Halmstad University.
- [35] Side-by-side Comparison of Roughness Measuring Instruments: Introduction to roughness. Keyence [online]. [cit. 2017-01-16]. Dostupné z: [http://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/equipment/roughness\\_instruments-comparison.jsp](http://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/equipment/roughness_instruments-comparison.jsp)
- [36] MicroscopyU: Confocal Microscopy [online]. [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.microscopyu.com/techniques/confocal>
- [37] MACHÁČ, Miroslav. Měření tvrdosti materiálů a zpracování zjištěných hodnot [online]. Brno, 2010 [cit. 2019-05-06]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=27306](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=27306). Bakalářská práce. VUT v Brně.
- [38] Vlastnosti kovových materiálů a jejich zkoušení. [Http://jhamernik.sweb.cz](http://jhamernik.sweb.cz)[online]. [cit. 2019-05-06]. Dostupné z: <http://jhamernik.sweb.cz/vlastnosti.htm>
- [39] ŠAFAŘÍKOVÁ, Eva. Testování biokompatibility materiálů pro experimentální práci v buněčné biologii[online]. Brno, 2016 [cit. 2019-05-06]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/be9rii/>. Diplomová práce. MU v Brně.
- [40] WANG, Q., ZHOU, YANG, et al. Influence of Ti content on the structure and tribological properties of Ti-DLC coatings in water lubrication. Diamond and Related materials [online]. 2012, 13 [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963512001021>

- [41] QIANG, ZHANG, ZHOU a ZHANG. Improving the internal stress and wear resistance of DLC film by low content Ti doping. *Solid state Sciences* [online]. 2013, 6 [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255813000873>
- [42] OUYANG a SASAKI. Mechanical and unlubricated tribological properties of Ti-containing DLC coatings. *Wear* [online]. 2009, 7 [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004316480800286X>
- [43] NARAYAN, Roger. PLD of functionally gradient DLC metal nanocomposites. *Diamond and Related materials* [online]. 2004, 12 [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963505000130>
- [44] CUI, QIANG, ZHANG a LING. Mechanical and tribological properties of Ti-DLC films with different Ti content by magnetron sputtering technique [online]. 2012, 6 [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321200102X>
- [45] MA, GONG, LIN a ZHANG. A study of structure and properties of Ti-doped DLC film by reactive magnetron sputtering with ion implantation. *Applied Surface Science* [online]. 2012, 6 [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211017855>
- [46] PROCHÁZKOVÁ, Adéla. Testování tenkých vrstev pro implantáty [online]. Kladno, 2017 [cit. 2019-05-06]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/69087>. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.
- [47] Anton Paar Tribometer User manual. Tribometer Software. Version 6.0.x. ISO 9001. Version 2: R0.1.5a, 2014 [cit. 2019-05-06]. Technický manuál.
- [48] Krüss Drop Shape Analysis System DSA100. Version V1-19. 2007 [cit. 2019-05-06]. Technický manuál.
- [49] AFOKE, BYERS a HUTTON. Contact pressures in the human hip joint. The Polytechnic of Central London: British Editorial Society of Bone and Joint Surgery, 1987.
- [50] CÍCHA, Ivan. Application of thin films in medicine [online]. Liberec, 2017 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: [https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/23560/Diplomova\\_prace%2C\\_2017%2C\\_Ivan\\_Cicha.pdf?sequence=-1&isAllowed=y](https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/23560/Diplomova_prace%2C_2017%2C_Ivan_Cicha.pdf?sequence=-1&isAllowed=y). Diplomová práce. TU v Liberci.

## Přílohy



Obr. P.1: Implantát lidského kyčle (vlevo) a kolena (vpravo).

Vlastnosti		Jednotky		Data	
Vzorec				100Cr6	
<b>Složení</b>					
C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%
0.95	0.15	0.25	0.03	0.025	1.30
Min	Min	Min	Max	Max	Min
1.10	0.35	0.45			1.60
Max	Max	Max			Max
Hustota		g/cm <sup>3</sup>		7.85	
Tvrdost				60/66 HRC	
Jakost				20	
Drnost Ra		μm		< 0.032μm	
Tolerance průměru (PINu)		AFBMA – 10.1989		< 0.508μm	

Obr. P.2: Parametry naší PIN kuličky z oceli 100Cr6 o poloměru 3 mm.