

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**DISERTAČNÍ
PRÁCE**

2021

**JAN
KRČIL**

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta strojní
Ústav materiálového inženýrství

Disertační práce

Studium oxidických vrstev pro úpravu povrchu biomateriálů

Studijní program: Strojní inženýrství

Obor: Materiálové inženýrství

Autor: Ing. Jan Krčil

Školitel: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Školitel specialista: Doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D.

Prohlášení

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

V Praze dne:

.....

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Doc. Ing. Janě Sobotové, Ph.D. a Prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za vedení, trpělivost a připomínky, bez kterých by nebylo možné tuto práci realizovat.

Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří přispěli k realizaci této disertační práce, jmenovitě Ing. Vladimíru Márovi za elektronovou mikroskopii, Mgr. Zdeňku Rafajovi a Doc. RNDr. Václavu Nehasilovi, Dr. za rentgenovou fluorescenční spektroskopii, Ing. Ivanu Gregorovi, CSc. za Ramanovu spektroskopii, Doc. Ing. Vítězslavu Březinovi, CSc. za hodnocení cytokompatibility a na závěr také Doc. RNDr. Vladimíru Starému, CSc. za ochotu a cenné rady.

Název práce

Studium oxidických vrstev pro úpravu povrchu biomateriálů

Abstrakt

Povrchové úpravy umožňují široké spektrum modifikací pro biomateriály. V případě oxidace titanových slitin jde zejména o zlepšení biokompatibility a tím urychlení hojení voperovaných implantátů. Cílenou a řízenou oxidací je možné připravovat strukturované povrchy se specifickými vlastnostmi. Není však možné používat jeden postup oxidace pro různé slitiny titanu, je vždy potřeba specifického postupu pro každou slitinu. A to zejména pro nové β -slitiny obsahující větší množství prvků jako jsou např. Nb a Ta. V rámci této práce byly připraveny oxidické vrstvy na zástupcích konvenčních slitin titanu (CP Ti grade 2 a Ti-6Al-4V ELI) i na skupině reprezentující nové perspektivní β -slitiny (legovaných Nb, Ta, Zr, Sn). Oxidace byla prováděna termicky (600 °C / vzduch) a anodicky (1 M H₂SO₄ / 100 V / 50 mA) s cílem vytvořit stabilní, dostatečně silnou a definovaně strukturovanou vrstvu TiO₂. Vytvořené oxidické vrstvy byly hodnoceny z hlediska stavu jejich povrchu (zbarvení, drsnost, morfologie), tloušťky, chemického složení, struktury a biokompatibility.

Klíčová slova

titan, β -slitiny, oxidace, strukturování povrchu, biomateriály, biokompatibilita

The title of thesis

The study of oxide layers for improvement of biomaterial surfaces

Abstract

The methods of surface treatment are allowing a whole spectrum of biomaterial modifications. In the case of titanium alloy oxidation, the primary goal is the enhancement of bio-compatibility and thus accelerated healing of implants. Even though the controlled oxidation can prepare a structured layer with specific properties, it is not possible to use one oxidation method and parameters for various titanium alloys. This fact specifically applies for new β -titanium alloys containing, e.g., Nb and Ta. In this work the oxide layers were prepared on commonly used alloys (CP Ti grade 2 and Ti-6Al-EV ELI) and a group representing new, perspective alloys (alloyed by Nb, Ta, Zr, Sn). The oxidation was carried out by thermic method (600 °C / air atmosphere) and anodic method (1 M H₂SO₄ / 100 V / 50 mA). The aim was to prepare a stable and thick TiO₂ layer with a defined surface structure. The oxide layers were then analyzed in terms of their surface characteristics (the color, roughness and morphology), thickness, chemical composition, structure and bio-compatibility.

Key words

titanium, β -alloys, oxidation, surface structuring, biomaterials, biocompatibility

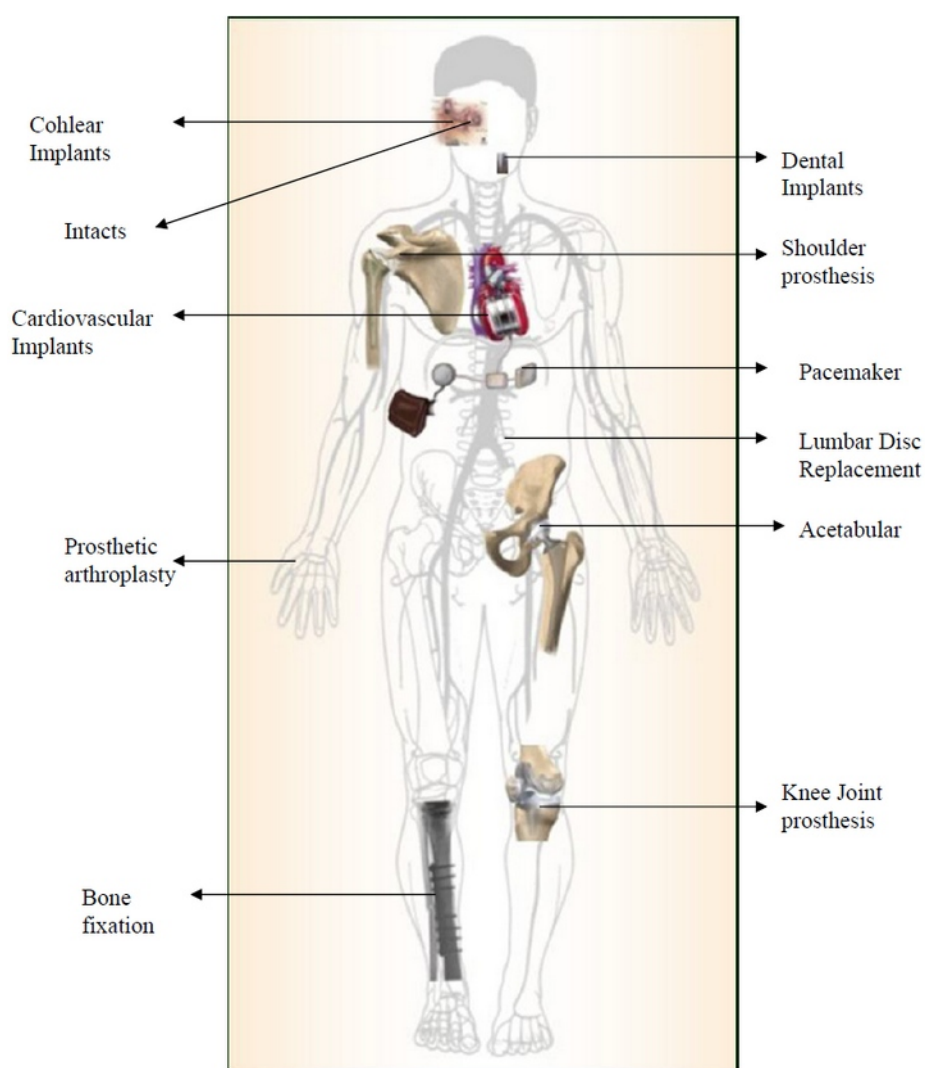
Obsah

1. ÚVOD.....	9
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	11
2.1. Biomateriály.....	11
2.1.1. Materiály biotolerantní.....	13
2.1.2. Materiály bioinertní.....	14
2.1.3. Materiály bioaktivní.....	15
2.2. Běžně používané biomateriály.....	15
2.2.1. Korozivzdorné oceli.....	15
2.2.2. Titan a titanové slitiny.....	16
2.2.3. Kobaltové slitiny.....	17
2.2.4. Biomateriály v lidském těle.....	18
2.3. Povrchové úpravy biomateriálů.....	19
2.3.1. Modifikace povrchu mechanickými metodami.....	21
2.3.2. Modifikace povrchu chemickými metodami.....	22
2.3.3. Modifikace povrchu fyzikálními metodami.....	23
2.4. Korozní odolnost a biokompatibilita slitin titanu.....	24
2.4.1. Metody přípravy oxidické vrstvy.....	25
2.4.2. Oxidická vrstva a její složení.....	26
2.4.3. Vznik a růst oxidické vrstvy, vliv oxidačních podmínek.....	30
2.4.4. Vlastnosti oxidické vrstvy.....	32
2.4.5. Morfologie povrchu.....	36
2.5. Shrnutí – charakteristika oxidických vrstev na slitinách titanu.....	41
2.6. Analýza oxidických vrstev.....	42
2.6.1. Hodnocení tloušťky vrstev.....	42
2.6.2. Hodnocení chemického složení vrstev.....	44
2.6.3. Hodnocení struktury vrstev.....	46
2.6.4. Hodnocení vlastností vrstev.....	47
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....	49
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	50
4.1. Příprava vzorků.....	50
4.2. Popis experimentu.....	51
5. VÝSLEDKY A JEJICH KOMENTÁŘ.....	58

5.1. Zbarvení povrchu.....	58
5.2. Povrchová drsnost.....	59
5.3. Tloušťka oxidické vrstvy.....	61
5.4. Morfologie povrchu.....	63
5.5. Chemické složení oxidické vrstvy.....	74
5.6. Struktura oxidické vrstvy.....	76
5.7. Růst hydroxylapatitu.....	81
5.8. Hodnocení cytokompatibility.....	86
6. DISKUZE.....	89
6.1. Zbarvení povrchu.....	89
6.2. Drsnost povrchu.....	91
6.3. Tloušťky vrstev.....	92
6.4. Morfologie povrchu.....	93
6.5. Chemické složení a struktura vrstev.....	97
6.6. Hodnocení biokompatibility.....	99
7. ZÁVĚR.....	103
7.1. Závěry disertační práce.....	103
7.2. Perspektiva pro další výzkum.....	105
8. LITERATURA.....	106
9. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	119
10. SEZNAM OBRÁZKŮ.....	122
11. SEZNAM TABULEK.....	125
12. PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA.....	126
12.1. Tématické publikace v databázích WOS a SCOPUS.....	126
12.2. Tématické publikace v ostatních databázích.....	126
12.3. Ostatní publikace v databázích WOS a SCOPUS.....	127
13. PŘÍLOHY.....	128
13.1. Snímky zbarvení povrchové vrstvy.....	128
13.2. Snímky příčných řezů pro měření tloušťky oxidické vrstvy.....	130
13.3. Porovnání povrchové morfologie oxidických vrstev.....	132

1. ÚVOD

Současná medicína je nucena používat celou řadu umělých náhrad kloubů, kostí a jiných částí těla (viz Obr. 1). Existuje několik důvodů, mezi nejdůležitější patří závažná onemocnění, dále také nepřiměřené namáhání, které může být způsobeno obezitou nebo úrazem a v neposlední řadě nevhodně zvolenými pohybovými aktivitami. V souvislosti s tím, jak vzrůstá potřeba implantátů, je nutné zajistit také co nejvyšší kvalitu využívaných materiálů.



Obr. 1: Uplatnění implantátů a jiných náhrad v lidském těle [1]

Vědci stále hledají nové materiály a jejich úpravy, jejichž kombinací budou získány vlastnosti zajišťující funkčnost implantátů a zároveň budou schopné pozitivní interakce s tělem.

Předložená práce je primárně zaměřena na titanové slitiny s využitím v biomedicíně především pro kostní náhrady; tyto materiály budou tedy dále přednostně zmiňovány.

Jedním z možných způsobů získání kvalitního biomateriálu je aplikace vhodné technologie povrchových úprav. Následně pak základní materiál zajišťuje nosné mechanické vlastnosti a povrchová úprava pak další charakteristiky, jako např. korozivzdornost a biokompatibilitu.

Titan a jeho slitiny v kombinaci s vhodnými povrchovými úpravami spadají mezi perspektivní biomateriály. S jejich využitím je nejčastěji možné se setkat u dentálních, kloubních a kostních náhrad; dále také u různých typů instrumentária a pomůcek sloužících k urychlení či usnadnění hojícího procesu. V případě specifických slitin také u kardiovaskulárních nástrojů (např. stenty vyráběné ze slitiny Ni a Ti).

U titanu a jeho slitin je možno využít jeho schopnosti samovytváření pasivační vrstvy, která splňuje výše uvedené požadavky. Pasivační vrstvu je možno využít jako finální povrchovou úpravu, ale zároveň také jako mezistupeň před další modifikací povrchu. Přirozené vytvoření takové vrstvy je však velmi dlouhodobá záležitost, a proto se přistupuje k postupům, které tento proces urychlují. [2, 3]

2. TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část práce se skládá z rešeršního shrnutí problematiky biomateriálů, které je specificky/apriorně zaměřeno na možnost využití oxidických vrstev na povrchu titanu a jeho slitin.

2.1. Biomateriály

Jak již bylo uvedeno, s rozvojem medicíny souvisí zvětšující se nároky na materiály, které jsou v této oblasti využívány. Důležitá je jejich kvalita, ale opomenout nelze ani otázku jejich ceny. Vzhledem k faktu, že se ve většině případů jedná o trvalé tělní náhrady, je samozřejmé, že používané materiály musí splňovat ty nejpřísnější požadavky. [1–4]

Výběr implantačního materiálu je omezen mechanicko-fyzikálními vlastnostmi, které je v současnosti možné poměrně přesně specifikovat a hodnotit. Mechanické vlastnosti jsou nezanedbatelným kritériem: měly by být co nejbližší hodnotám nahrazované části lidského těla. Tato podmínka platí zejména v oblasti náhrady kostí a kloubů vystavených pravidelnému namáhání. V případě, že by hodnoty mechanických vlastností náhrady výrazně převyšovaly ty, které jsou vlastní kostem, hrozilo by, že kosti budou oslabovány na úkor implantátů. Např. práce [5] uvádí, že vysoký modul pružnosti může vést k resorpci okolní kosti. Z mechanických vlastností je v tomto případě nejvýraznějším Youngův modul pružnosti. [1–4]

Z kovových materiálů jsou nejpoužívanějšími skupinami materiálů titan a jeho slitiny, slitiny na bázi Cr–Mo a korozivzdorné oceli. Kromě kovových materiálů, které jsou primárně užívány v oblasti kostních a dentálních implantátů, nacházejí své využití také keramické materiály (tzv. biokeramika), polymery a kompozitní materiály. [1, 4]

Druhým významným faktorem pro hodnocení biomateriálů je biologická snášenlivost. Je totiž možné, že implantát zavedený do živého organismu, vyvolá vnitřní obranný mechanismus eliminaci implantátu. Vlivem imunologické aktivity dochází k vyvolání množství komplexních biochemických, elektrochemických nebo biologických procesů. Následkem toho může do-

cházet v mezivrstvě mezi tkání a implantátem k vzájemnému ovlivňování a reakcím – materiál je rozpouštěn, dochází ke korozi, jeho mikročástice mohou být přeneseny do vzdálených orgánů (tzv. metalóza), vznikají ostitidy (lokální záněty kostí) vedoucí k resorpci a zánětům kosti. [3, 6, 7]

Mimo samotnou snášenlivost implantátu organismem je také zásadní reaktivita lidského těla. (Nejprve dochází k navázání OH-skupin, posléze iontů a proteinů, na které se následně váží samotné buňky, a teprve poté dochází k růstu tkáně [8]). Ta je určována několika faktory, resp. jejich kombinovaným vlivem. V zásadě je možné faktory, které ovlivňují úspěšné přijetí implantátu tělem, rozdělit do dvou skupin. [2, 7]

- Morfologie povrchu představující drsnost a nerovnosti povrchu: zvětšení měrného povrchu implantátu a vytváření nerovností na kterých se buňky zachytávají. [2, 7, 9, 10]
- Chemické složení povrchu, kdy jednotlivé prvky (a jejich sloučeniny) mají různou „afinitu“ k buňkám, tkáni a organismu. [7, 9–11]

Není také možné zanedbat, že zásadní vliv na hodnocení biokompatibility má to, o jaký typ buňky se jedná. Odtud posléze vyplývají možné nesrovnalosti v klinickém testování (musí se používat definovaný typ buněk) a v praktické/reálné implantaci. [7]

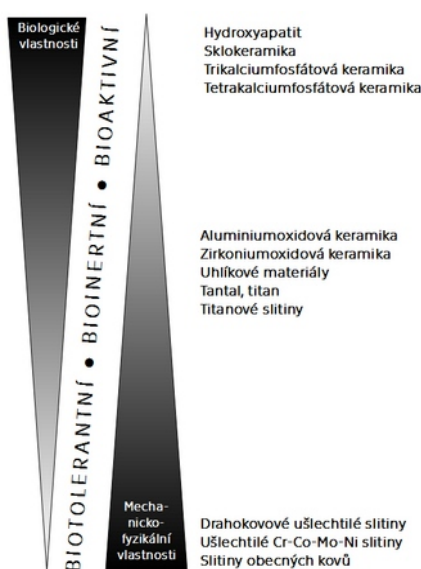
Při přípravě implantátů je nutné řídit se oběma těmito podmínkami. Chemické složení je možné ovlivnit výběrem vhodného materiálu (či povrchové úpravy); změnu morfologie je možné provádět pomocí různé metodiky na již připravených implantátech. Některé metody úpravy morfologie povrchu nemusí být vhodné, či použitelné, pro určité materiály a je nutné předem vybrat vhodné kombinace. Existuje také možnost současně ovlivnit morfologii i chemické složení vhodnou povrchovou úpravou. [2, 7, 11]

V současné době se stále hledají optimální řešení volby materiálu a povrchových úprav, zároveň dochází k vývoji nových nebo inovovaných biomateriálů a zkoumají se jejich vlastnosti. [6]

Z hlediska chemického složení (a jeho vlivu na reaktivitu s lidským tělem) rozděluje monografie [6] materiály pro implantáty do tří hlavních skupin: biotolerantní, bioinertní a bioaktivní. Toto rozdělení je ve shodě s knihami

a články [7, 12–16], které uvádějí základní rozdělení obdobné a doplňují možnosti dělení biomateriálů dle různých specifíků (např. dle určitého typu materiálu, funkce atd.). Například autoři knihy [13] uvádějí rozdělení na trvalé (kosti a klouby, kardiovaskulární systém atp.) a dočasné (fixační zařízení, diagnostické pomůcky atp.) biomateriály [12–16]. Často jsou rovněž uváděny materiály biodegradabilní – v těle dochází k jejich postupnému rozpouštění. Nejde však o materiály užívané pro trvalé náhrady. [13, 15]

Vzájemný vztah mezi uvedenými třemi skupinami z hlediska mechanického a biologického dokumentuje Obr. 2. [6]



Obr. 2: Vztah mechanických a biologických vlastností implantačního materiálu [6]

2.1.1. Materiály biotolerantní

Pro materiály biotolerantní je charakteristické, že jsou tkání tolerovány. Při jejich vhojení dochází z větší části k distanční osteogenezi (tj. fibrointegraci). Je to děj, pro který je typický vznik různě silné spojovací vazivové vrstvy mezi kostí/tkání a implantátem. Toto není, z hlediska dlouhodobého vhojení a funkčnosti, ideální – může dokonce docházet i k částečné explantaci. Příčinou nemusí být jen materiál, ale svou roli hraje i forma, tvar, zatížení a topografické postavení implantátu. [3, 6, 12]

Jejich problémem může být zejména koroze, při níž dochází k povrchové dezintegraci materiálu implantátu vlivem elektrochemické interakce. Kovové

ionty přestupují do tkáně, kde mohou působit toxicky, iritačně, senzibilizačně. Je možné, že tyto ionty posléze postupují do vzdálenějších tkání a pak dochází k metalóze. Při výzkumu biomateriálů je snahou dosahovat, vyjma mechanických, pevnostních a biologických vlastností, také stabilizovaného povrchu, aby se zabránilo právě desintegraci a metalóze. [6, 12]

Vývoj biotolerantních materiálů se přesunul od drahokovů (vyhovujících z hlediska biologických vlastností, ale ne z hlediska mechanických; v současnosti se využívají pouze jako malé komponenty implantátů), přes korozi-vzdorné oceli na bázi Cr-Ni (vyhovující mechanické vlastnosti, ale z hlediska biologických vlastností problematické – vliv např. Cr a Ni) až po slitiny na bázi kobaltu, nejčastěji slitiny s Mo (přes 50 % Co). [6, 12]

2.1.2. Materiály bioinertní

Pro tkáň jsou materiály bioinertní plně akceptovatelné a při splnění určitých požadavků (tvar, forma, způsob inserce, povrchová úprava) se vhojí oseointegrací. To znamená bez spojovací vazivové vrstvy na hraniční ploše mezi kostí a implantátem (označováno jako kontaktní osteogeneze). [3, 6]

V současnosti nejpoužívanějším materiál, který spadá mezi materiály bioinertní je titan (nejčastěji technicky čistý titan grade 1-4 a titanová slitina Ti-6Al-4V). Dalšími materiály jsou tantal, aluminoxidová a zirkoniumoxidová keramika a uhlíkové materiály. [6, 12, 13]

Užití titanových slitin je zapříčiněno kombinací vlastností: vysoké hodnoty mechanických vlastností při nízké hmotnosti, odolnost proti korozi, biokompatibilita (srůstání s kostí ještě zvýšeno možnými úpravami povrchu), netoxicity a nekarcinogenost, bez alergických reakcí, snadná zpracovatelnost moderními technologiemi. Podobným s Ti je Ta, ale problematická je jeho nízká tvrdost. Aluminoxidová a zirkoniumoxidová keramika se vyznačují ještě vyšší biokompatibilitou i při méně dokonalém kontaktu implantátu s tkání. Nevýhodou je jejich vysoká tvrdost, obtížná zpracovatelnost a křehkost; tedy vlastnosti, které výrazně limitují výrobu implantátů. Proto mají využití pouze pro specifické aplikace (např. kloubní hlavice). [6, 12]

2.1.3. Materiály bioaktivní

Jako důsledek zvyšujících se snah o zlepšení biokompatibility byly vyvinuty materiály bioaktivní. Z těchto materiálů se v kosti uvolňují zejména kalciové a fosfátové ionty. Vznikají předpoklady k oseokondukčním procesům. Vlivem fyzikálních, chemických a krystalických vlastností dochází k fyzikálně-chemickému spojení mezi implantátem a kostí (tzv. Biointegrace). [3, 6]

V oblasti bioaktivních materiálů jsou hlavními tři skupiny, které aktivně podporují hojení: hydroxylapatitová keramika, tri- a tetrakalciová keramika, bioaktivní sklokeramika. Hydroxylapatitová keramika se nejčastěji využívá jako augmentační materiál – zvyšuje reakce s kostí, ale většinou se nejedná o trvalou modifikaci, jelikož je tělem rozpouštěna a vstřebávána. [6]

2.2. Běžně používané biomateriály

Vzhledem k celkovému zaměření práce a relativně omezenému prostoru bude tato kapitola věnována v biomedicíně nejčastěji používaným kovům. Autor si je vědom širokého spektra (bio)polymerů, keramiky a kompozitů, které jsou rovněž hojně využívány v biomedicíně. Kovy jsou obvykle používány pro dentální implantáty, kloubní a kostní náhrady, pro fixaci zlomenin v podobě hřebů, šroubů nebo pro výrobu stentů. [1–3]

Jak již bylo uvedeno, použitelných biomateriálů je velké množství a literatura (např. [2, 17, 18]) to potvrzuje. U množství aplikací se ovšem stále užívá po řadu let stejných materiálů. Je tomu tak z historických důvodů (jedná se o materiály prověřené časem), nedostatečného ověření nových materiálů (není zaručena 100% funkčnost) a také z hlediska cenového (většina nových, perspektivních materiálů je dražších oproti těm běžně užívaným). [17, 18]

Následuje přehled kovových biomateriálů souvisejících s předloženou prací.

2.2.1. Korozivzdorné oceli

Oceli jsou nejčastěji používány pro dentální implantáty, ortopedické implantáty a fixaci kostí. Pro implantáty jsou užívány převážně austenitické

korozivzdorné oceli. Martensitické jsou používány pro dentální a chirurgické instrumentarium; feritické velmi omezeně na chirurgické instrumentarium; duplexní zatím nejsou používány. Z austenitických ocelí jsou nejčastěji a nejběžněji používány oceli AISI 316 a AISI 316L, resp. AISI 316LVM (další, méně používané, jsou: AISI 302, 303, 304, 305). [4, 17–19]

AISI 316L je přednostně doporučována kvůli nižšímu obsahu C a tím nižšímu riziku vzniku mezikystalové koroze. Jedná se o materiál hojně využívaný při výrobě ortopedických implantátů, zejména kvůli nižší ceně, snazší výrobě a méně obtížnému svařování oproti titanu, titanovým a Cr-Mo slitinám. Zároveň si ovšem ocel 316L zachovává vlastnosti žádoucí pro použití v biomedicíně. Výraznými nevýhodami, které není možné ovlivnit, jsou: podléhání pittingu, korozní únavě, koroznímu praskání pod napětím a galvanická koroze v těle. Problematickou se ukazuje také zhoršená otěruvzdornost a následné uvolňování částic do těla. [4, 17, 19]

2.2.2. Titan a titanové slitiny

Z hlediska korozní odolnosti a biokompatibility jsou titanové slitiny nadřazeny korozivzdorným ocelím i Co slitinám. Titanové slitiny jsou dle chemického složení a mikrostruktury děleny do několika skupin. [3, 17, 18]

Technicky čistý titan je označován jako CP (Commercially Pure) Ti. Základními druhy jsou dle ASTM: CP titan grade 1 (99,5 % Ti), grade 2 (99,3 % Ti), grade 3 (99,3 % Ti) a grade 4 (99,0 % Ti). Nejčastějšími aplikacemi CP Ti v biomedicíně jsou: lebeční destičky, prvky pro rekonstrukci obličejů, dentální implantáty, fixace při zlomeninách a kloubní náhrady. [3, 17, 18]

Legováním titanu je možné získávat různé slitiny: α -slitiny složené z α fáze, která je zajištěna α -stabilizátory (Al, O, N, C); pseudo α -slitiny obsahující ve struktuře méně jak 5 % β fáze; $\alpha+\beta$ slitiny, což jsou dvoufázové slitiny; pseudo β -slitiny obsahující ve struktuře méně jak 5 % α fáze; β -slitiny, složené z β fáze, získávané legováním β -stabilizátory izomorfními (nejsilnější vliv na stabilizaci β -fáze): N, Nb, Mo, Ta; a β -stabilizátory eutektoidními (vliv na eutektoidní rozpad β -fáze): Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H. [17, 18]

Rozptyl mechanických vlastností Ti slitin je značný a závislý na kombinaci chemického složení, struktury a zpracování. Z hlediska požadavků na bio-materiály jsou zajímavé β -slitiny, neboť je u nich možno dosáhnout relativně nízkých hodnot modulu pružnosti (40-70 GPa). Nevýhodou je ovšem jejich nižší odolnost pro únavovému porušení. [3, 20–22]

Mezi nepoužívanější titanové slitiny patří Ti-6Al-4V spadající $\alpha+\beta$ slitiny. Jednou z nejrozšířenějších titanových slitin v biomedicíně ji činí kombinace vysoké korozní odolnosti, dobrých chemických a mechanických vlastností. Nebezpečí při užívání této slitiny vzniká při uvolňování iontů Al a V za kontaktu s lidským tělem (viz níže, Tab. 2 a také literatura, např. [23, 24]). Je možné se také setkat s její modifikací Ti-6Al-4V ELI (extra low interstitials), která našla uplatnění v rámci 3D tisku a aditivních technologií. [1, 3, 18, 25]

Jelikož mohou být slitiny Ti-6Al-4V pro lidské tělo toxické, vzniká snaha o používání titanových slitin neobsahujících Al nebo V. Jednou z možných cest jsou titanové β -slitiny legované Nb a Ta – vyhovují svými mechanickými vlastnostmi, korozivzdorností i biokompatibilitou. [4, 17, 18, 25–31]

2.2.3. Kobaltové slitiny

Jedná se o slitiny založené na Co základu, nejčastěji ve spojení s Cr, nebo Cr a Mo (Co-Cr-Mo slitiny jsou pak označovány jako *vitallium*). Korozní odolnost a biokompatibilita jsou u Co-Cr slitin výraznější, než tomu je u korozivzdorných ocelí. Dalšími legujícími prvky bývají W, Ni a Fe. Legování W může ovšem zhoršovat korozní odolnost a únavové vlastnosti, tudíž slitiny, které W obsahují, se používají především pro krátkodobé implantáty. Ačkoliv jsou tyto slitiny vhodnější pro lidské tělo než korozivzdorné oceli, může u nich vlivem otěru k uvolňování částic do lidského těla. Částice se poté v lidském těle rozpouští a dochází k ovlivnění zdraví. [17, 18]

Co-Cr slitiny mohou být zpracovány tvářením i odléváním. Původně docházelo především k odlévání, které je ekonomicky přijatelnější. Způsob zpracování má avšak vliv na korozní odolnost a mechanické vlastnosti. Lité součásti vykazují hrubší zrna, kavity, atd. a ačkoliv mají větší otěruvzdornost,

jsou jim také vlastní nižší únavové vlastnosti. Proto se v současné době využívají především tvářené Co-Cr slitiny. Tyto slitiny se používají zejména v oblasti permanentních náhrad kloubů. [17, 18]

2.2.4. Biomateriály v lidském těle

Mechanické vlastnosti jsou podstatným faktorem ovlivňujícím využití aplikovatelných biomateriálů. Nevhodné vlastnosti mohou zapříčinit omezení funkčnosti implantátu, či dokonce způsobit zdravotní problémy. [1–4] Porovnání biomateriálů s kostí z hlediska mech. vlastností uvádí Tab. 1.

Tab. 1: Porovnání mechanických vlastností materiálů [4]

Materiál	R _m [MPa]	R _e [MPa]	A [%]	Tvrđost [HV30]	E [GPa]
Lidská kost	137,3	–	1,49	26,3	30
Korozivzd. ocel 316L	650	280	45	190	211
CP titan	710	470	30	–	121
Slitina Ti-6Al-4V	1000	970	12	–	121
Tvářená slitina Co–Cr	1540	1050	9	450	541
Litá slitina Co–Cr	690	490	8	300	241

V případě použití kovových slitin se nesmí zapomínat na vlastnosti jednotlivých (legujících) prvků slitin a na jejich případný vliv na organismus. Toto se nejčastěji projevuje při rozpouštění prvků (tj. například jako následek koroze materiálu) a jejich uvolňování do organismu, resp. těla. [1, 19] Vliv jednotlivých prvků uvádí Tabulka 2.

Tab. 2: Následky koroze a rozpouštění kovů v lidském těle [1]

Kovy	Vlivy jednotlivých rozpouštějících se prvků
Nikl	Ovlivnění kůže; dermatitida
Kobalt	Anemie B
Chrom	Tvorba vředů a narušení centrálního nervového systému
Hliník	Epilepsie a Alzheimerova choroba
Vanad	Toxický prvek

Zabránit rozpouštění materiálu, a následnému negativnímu vlivu na lidské tělo, může vhodná povrchová úprava materiálu.

V současnosti, z hlediska perspektivy a výhledu do budoucnosti, požadované kombinaci mechanicko-fyzikálních a biologických vlastností nejvíce odpovídá (v rámci kovových materiálů) titan, resp. titanové slitiny. Například kniha [6] uvádí, že dentálním implantátům plně vyhovují Ti a jeho slitiny.

Biologické vlastnosti je možné dále zlepšit povrchovými úpravami zaručujícími osteokonduktivní účinky. Výraznou výhodou je to, že dříve uvedené nedostatky titanových slitin je možno odstranit vhodnou povrchovou úpravou a stejně tak je možné umocnit jejich přednosti. [6, 17, 19]

2.3. Povrchové úpravy biomateriálů

Jak bylo zmíněno v předchozích kapitolách (2.1. a 2.1.3.), významnou vývojovou cestou pro biomateriály jsou povrchové úpravy. Většina komerčně užívaných implantátů je vyráběna z biotolerantních a bioinertních materiálů (stále se primárně využívají ocel AISI 316L a slitina Ti-6Al-4V), ale také se zvyšují nároky na rychlost hojení voperovaných implantátů. Vzhledem k tomu se povrchové úpravy zlepšující biokompatibilitu jeví téměř nutností. [32, 33]

V případě biomateriálů bývá primárním cílem povrchových úprav ovlivnit cytokompatibilitu a biokompatibilitu materiálu, resp. jeho povrchu, aniž by se tím výrazně negativně ovlivňovaly ostatní vlastnosti. Cytokompatibilita povrchu biomateriálů, tedy konkrétní interakce buněk s materiálem, může být ovlivněna řadou vlastností. Nejčastěji se jedná o: drsnost, chemické složení, elektrický náboj a morfologie povrchu, povrchová energie, smáčivost aj. [10, 32–34]

Existuje velké množství způsobů, jak na materiálech určených pro lidské tělo měnit povrch, nanášet vrstvu a modifikovat povrchové vlastnosti. Jejich účelem je vždy vylepšení vlastností implantátu. Z hlediska účinku povrchových úprav je možné metody rozdělit na: [3, 35–37]

- Změnu morfologie povrchu: zahrnuje ovlivnění drsnosti a reliéfu povrchu, které mohou být realizovány v makro-, mikro- a nano- měřítku.

Cílem je vytvořit povrchovou strukturu/texturu, která rovnoměrně pokrývá implantát; ideálně stupňovitě t.j. makro-struktura je pokryta mikro-strukturou a ta nano-strukturou. Zároveň je nutno uvést, že takovýmto řízeným narušováním povrchu se ovlivňuje i chemické složení povrchu. V místech vrcholů profilu/reliéfu může být jiný poměr chemického složení než v patě profilu a tedy je možné částečně řídit chemické složení. [3, 35–37]

- Změnu chemického složení povrchu: zahrnuje především nanášení vrstev jiného chemického složení (méně častěji jiné krystalické struktury) pomocí rozličných metod. Nejčastěji se připravují povlaky na bázi oxidů, keramiky, karbidů, nitridů, karbonitridů. Příklady povlaků pro biomateriály jsou: TiO_2 , TiN , TiC , TiCN , hydroxylapatit, Al_2O_3 , ZrO_2 , diamantové a DLC (diamond like carbon), kalcium fosfáty. [3, 35, 36]
- Kombinaci dvou předchozích metod: Některé metody umožňují výraznou změnu chemického složení i povrchové morfologie (viz např. plazmový nástřik hydroxylapatitovou keramikou atd.). [37, 38]
- Specifické změny ovlivňující některý z parametrů, které mají vliv na cytocompatibilitu. Do této kategorie je možné zařadit např. nanášení feroelektrických vrstev, u kterých sice dochází jak ke změně morfologie tak i chemického složení, ale primárním cílem je možnost změny elektrického náboje povrchu. [13, 39–41]

Z hlediska principu povrchových úprav lze vyčlenit tři základní skupiny: mechanické, chemické a fyzikální metody úprav povrchu.

Je nutné zmínit, že zcela zásadním pro funkční povrchové úpravy (resp. pro funkční povrchy *obecně*) je vrchní, povrchová vrstva atomů (případně několik svrchních atomových vrstev). Neboť toto je reálně ta část materiálu, u které dochází k interakci s prostředím, v němž se materiál nachází. Předtím, než dochází k interakcím s okolním prostředím, probíhají určité změny v samotné povrchové vrstvě. Atomy na povrchu, tedy vrchní atomová vrstva, nemají polovičky svých sousedů ve srovnání s tím, jak je tomu uvnitř látky. Následkem je pak odlišné silové působení na atomy na povrchu, než tomu je uvnitř materiálů. Tím je ovlivněna vzájemná konfigurace a umístění atomů

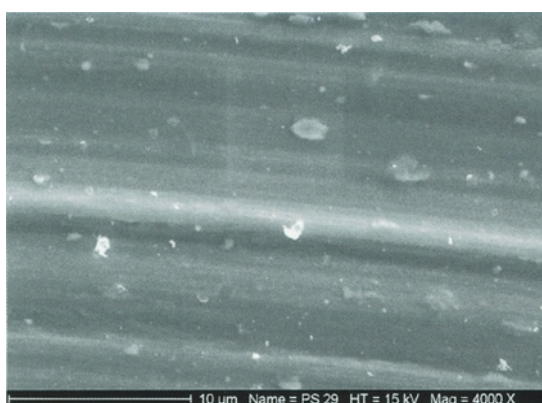
u povrchu (resp. v tenké povrchové vrstvě) a výsledkem je struktura povrchu odlišná od struktury objemové. Dochází k několika jevům, které povrchovou strukturu (a částečně i funkčnost povrchové vrstvy) ovlivňují. Zjednodušeně se jedná o: relaxaci, rekonstrukci a povrchovou segregaci. [38, 42]

Detailní popis dějů, které ovlivňují interaktivitu v rámci biomateriálů je nad rozsah a rámec předložené práce; detailně je toto rozebráno z hlediska obecně-teoretického v knize [42], případně z hlediska praktické aplikace v oblasti biomateriálů v článkách [37, 38].

2.3.1. Modifikace povrchu mechanickými metodami

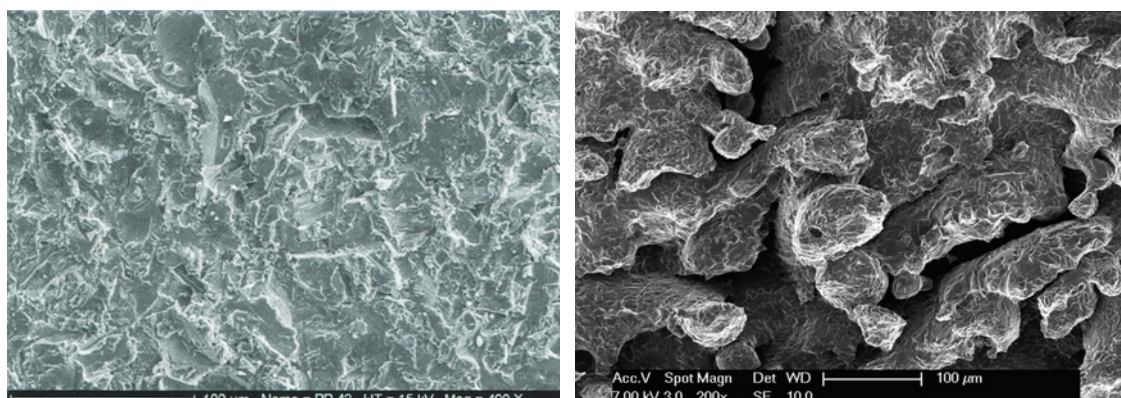
Jedná se o základní metody úpravy povrchu jako jsou: obrábění, broušení, leštění a tryskání. Ve většině případů je snahou dosáhnout požadované povrchové morfologie, topografie a drsnosti, zároveň je možné tyto metody použít k odstranění znečištění povrchu a zlepšení přilnavosti pro následující operace. Primárně se mechanických metod užívá jako předstupně pro další úpravy povrchu. [3, 35, 36]

Historicky byly tyto úpravy povrchu první, kterých se užívalo. Obrobený povrch (Obr. 3) vznikl přímo při výrobě součásti, nebyla vyžadována žádná další operace. V těchto případech se jednalo pouze o bioinertní implantát (takřka nulový vliv morfologie pro adhezi buněk), který byl náročný pro implantaci s dlouhým obdobím pro vhojení (v řádech měsíců). [6, 37, 38]



Obr. 3: Obrobený povrch implantátu z titanové slitiny [6]

Pískovaný povrch (viz Obr. 4a) je již nadstavbou obrobeneho povrchu. Povrch je otryskáván částicemi Al_2O_3 nebo TiO_2 , avšak chemické složení písku není rozhodující, zásadní vliv má jeho zrnitost. Vzniká náhodně rozmístěná a orientovaná morfologie (struktura s póry v řádech milimetrů), která je vhodnější pro adhezi a diferenciaci buněk. Z hlediska hodnocení morfologie se velmi podobných výsledků dosahuje i u implantátů vyrobených pomocí 3D tisku (viz Obr. 4b). I tištěné výrobky se ovšem často otryskávají. [6, 37, 38]



Obr. 4: pískovaný povrch (a) a tištěný povrch (b) implantátu z titanové slitiny [6, 17]

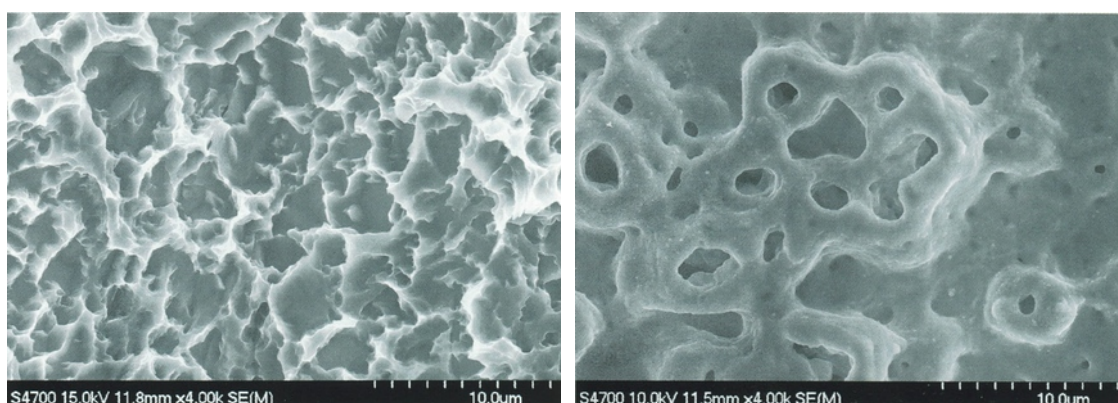
2.3.2. Modifikace povrchu chemickými metodami

Do chemických metod jsou zařazeny procesy: chemického zpracování, leptání, elektrochemického ošetření (anodická oxidace), sol-gel, CVD (chemical vapour deposition) a biochemická modifikace. Během těchto procesů dochází na rozhraní mezi substrátem a roztokem k chemickým, elektrochemickým nebo biochemickým reakcím. V rámci CVD dochází k chemickým reakcím mezi látkami v plynu a v důsledku toho se na povrch podkladu vytváří vrstva. Naopak u metody sol-gel nedochází k reakcím na rozhraní podklad-roztok/gelu, ale děje se tak v roztoku samotném. [3, 35, 36]

Běžně používanými metodami jsou chemické leptání a anodická oxidace (obr 5). V případě chemického leptání (Obr. 5a) se používá roztoků minerálních kyselin (HCl , H_2SO_4 ad.) a obvykle se realizuje v kombinaci s otryskáním. Tryskání připraví makrostrukturu, leptání posléze selektivně vy-leptává mikrostrukturu (póry o velikost v řádech mikrometrů). Anodická

oxidace (elektrochemické „leptání“; Obr. 5b) může fungovat na nižší úrovni a vytváří se póry (v závislosti na oxidovaném materiálu, elektrolytu a oxid. podmínkách) o velikostech od mikrometrů až po nanometry. [6, 37, 38, 43]

Pomocí obou těchto metod se zvětšuje měrná plocha povrchu a její drsnost. Cílem je dosáhnout nejlepší reaktivity buněk s povrchem implantátů (adsorpce proteinů, adheze, růst a diferenciací buněk). [6, 37, 38]



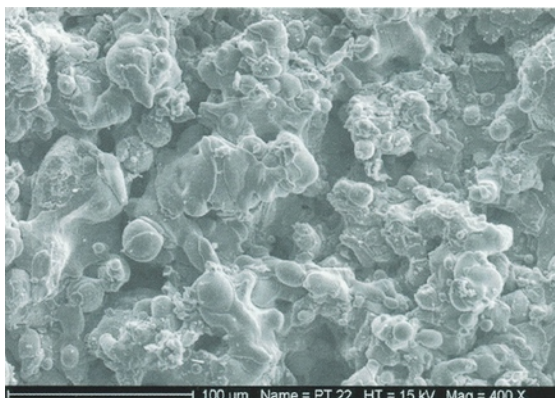
Obr. 5: Pískovaný a následně leptaný (a) a anodicky oxidovaný (b) povrch implantátu z titanové slitiny [6]

2.3.3. Modifikace povrchu fyzikálními metodami

V případě některých metod, jakou jsou termické nástřiky nebo PVD (physical vapour deposition), nedochází k chemickým reakcím. V těchto případech je tvorba povrchové vrstvy nebo povlaku zapříčiněna tepelnou, kinetickou a elektrickou energií. V případě termických nástřiků je povlakovací prášek nataven do kapek a tyto kapky jsou následně vysokorychlostně nanášeny na povrch podkladu. Při PVD procesech je povlak vytvářen za reakce povrchu podkladu s povlakovacím materiálem ve formě atomů, molekul nebo iontů vyražených z terče. Vyražení částic z terče je možno provést odporovým ohřevem, elektronovým paprskem, laserovým nebo elektrickým výbojem ve vakuu. [3, 35, 36]

Často je u biomateriálů využíváno zejména PVD povlakování a plazmových nástřiků. Účelem je buď připravit vrstvu s odlišným chemickým složením (tím tedy změnit reaktivitu na rozhraní implantátu). Nebo, v případě plazmatických nástřiků, nanést na povrch materiál o stejném chemickém

složení, ale vytvořit výraznou morfologii na povrchu materiálu (viz Obr. 6 ve srovnání s obrobeným na Obr. 3). Jedná se např. o nástřik prášku slitiny Ti na podklad, který je rovněž z Ti slitiny (viz Obr. 6). Z porovnání s Obr. 4 je patrné, že se tímto procesem získává povrch s morfologií a drsností, která je velmi blízká povrchům otryskávaným nebo 3D tištěným. [6, 37, 38]



Obr. 6: Povrch plazmového titanového nástřiku na implantátu z titanové slitiny [6]

Literatura uvádí [6, 38], že bylo také užíváno hydroxylapatitových nástřiků, a to zejména pro dentální implantáty. Hydroxylapatit je velmi podobný kosti, a tudíž urychluje osteointegraci. Bohužel dochází k jeho relativně rychlému rozpouštění, po nějaké době z povrchu implantátu zcela vymizí, a tím se vyruší i jeho účinky na urychlení vhojení. [6, 10, 44, 45]

2.4. Korozní odolnost a biokompatibilita slitin titanu

Již bylo uvedeno, že titan a titanové slitiny v současnosti spadají mezi perspektivnější materiály pro implantáty. Jedním z důvodů je zaručená korozní odolnost, která je titanem poskytována proti všem korozní napadení. Jak uvádějí práce [1, 6, 46] proti silným redukčním a komplexním látkám však nemusí korozní odolnost titanu stačit.

Protikorozní vlastnosti titanu a jeho slitin jsou způsobeny ochrannou oxidickou vrstvou, která se tvoří na povrchu. Tato vrstva je stabilní a silně přilnavá k základnímu materiálu (vazebná síla povrchové vrstvy k podkladu je zhruba 300 kcal/mol). Tvorba vrstvy je podmíněna vysokou reaktivitou titanu

a její růst nastává několik mikrosekund po vystavení titanového materiálu atmosféře či vlhkosti. [3, 46–50]

Výrobce titanových materiálů [46] uvádí, že oxidická vrstva, která se vytvoří okamžitě po vystavení povrchu čistého titanu vzduchu, dosahuje tloušťky 12-16 Ångströmů (tedy 1,2-1,6 nm, neboť 1 Ångström = 0,1 nm). Po 70 dnech je tloušťka zhruba 50 Ångströmů. Proces s časem pokračuje a postupně se dosahuje tlouštěk 80-90 Ångströmů po 545 dnech a 250 Ångströmů po čtyřech letech. [46]

Rychlost tvorby oxidické vrstvy na povrchu je možno urychlit pomocí vnějších podmínek oxidace. Materiál může být vystaven silnějším oxidačním podmínkám, jako jsou např. ohřev na vyšší teploty, vystavení oxidantům (HNO_3 , CrO_3 a jiné), či anodickou oxidací v elektrolytu. [3, 37, 38, 46]

2.4.1. Metody přípravy oxidické vrstvy

Jedním z nejjednodušších způsobů k vytvoření bariérové vrstvy na titanu je termická oxidace v peci za přítomnosti vzduchu. Je jí možné realizovat za jakýchkoliv zvýšených teplot, ale mezním bodem je 500 °C: pod touto teplotou vzniká oxidická vrstva o jednom typu struktury, nad 500 °C vzniká oxidická vrstva s jiným druhem struktury (strukturám vrstev, a obecně jejich vlastnostem jsou podrobněji věnovány následující kapitoly). Termickou oxidací mohou vznikat tlusté a stabilní oxidické vrstvy. Vytváření termické oxidické vrstvy na povrchu materiálu je doprovázeno v základním materiálu vznikem přechodové vrstvy, která je difuzně obohacena o kyslík. Tento proces je často nazýván jako *alfatizace* (a k tomu analogicky difuzní vrstva jako vrstva *alfatizovaná*). Vlivem obohacení o kyslík může docházet k částečné změně struktury, a tím i ke změně mechanických vlastností. [50–53]

Termická oxidická vrstva je snadno proveditelná, nenákladná a není omezená tvarovou složitostí oxidovaných součástí. Zajišťuje zvýšení tvrdosti a otěruvzdornosti povrchu [54] a je vhodná pro lidské tělo. [3, 51, 54]

Základní anodická oxidace je běžně realizována v elektrolytu, který je složen z kyselin (H_2SO_4 , H_3PO_4 , Na_2SO_4 aj.) o nízkých koncentracích (0,5-3 M)

a poměrně velkém rozsahu napětí (od cca 10 V po stovky V). V závislosti na hodnotě napětí vzniká různá oxidická vrstva. Při nižších hodnotách napětí (v řádech desítek V) vzniká kompaktní rovnoměrná oxidická vrstva. Jedná se o vrstvy velmi podobné těm, které vznikají při jiných způsobech oxidace. Při vyšších napětích (kolem 100 V) dochází během anodické oxidace ke vzniku výbojů a oblouků na povrchu vytvářené oxidické vrstvy, a tím ke vzniku pórů (velikost, tvar a rozmístění jsou závislé na oxidačních podmínkách). Tyto póry podporují interaktivitu s lidským tělem. Oxidacemi za velmi vysokých napětí (stovky V), MAO (micro-arc oxidation), se vytváří póry s velikostí v μm , které procházejí od povrchu až k základnímu materiálu. Tento způsob oxidace vytváří povrchy nepodporující srůstání s kostí, tedy povrchy vhodnější pro fixace, šrouby a hřeby, které jsou po čase vyjmuty z těla. [3, 37, 38, 46, 55–58]

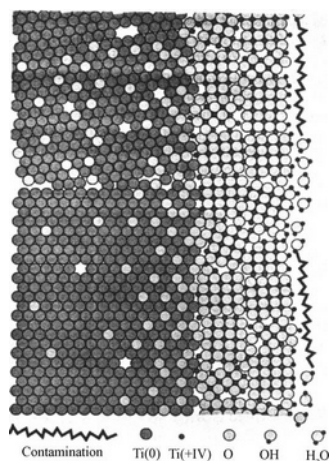
Existuje také komplexnější metoda anodické oxidace, která je označována jako nanostrukturování. Je realizována ve složitějších elektrolytech (roztok 1 M H_3PO_4 a 0,4 hm. % HF; nebo roztok 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ s 0,25M NH_4F). Během procesu vzniká povrch pokrytý strukturou složenou z trubic o průměrech v jednotkách až desítkách nm – tzv. Nanotubic. [3, 37, 38, 46]

2.4.2. Oxidická vrstva a její složení

Jak již bylo uvedeno, oxidická vrstva na povrchu Ti slitin je nositelkou korozivzdornosti a biokompatibility. Oxidické vrstvy jsou tvořeny zejména: oxidem titaničitým (TiO_2), oxidem titanatým (Ti_2O_3) a oxidem titanitým (TiO). [3]

Ze zmíněných oxidů je TiO_2 nejběžnější a termodynamicky nejstabilnější. Jedná se o základní oxid tvořící povrchovou vrstvu na Ti slitinách. TiO_2 se v přírodě může vyskytovat ve třech modifikacích (anatas, brookit a rutil); dalších modifikací je možno dosáhnout synteticky. Tři základní modifikace mají stejné chemické složení, ale liší se krystalickou mřížkou. Rozdílností ve struktuře jednotlivých fází jsou dány i jejich odlišné vlastnosti: rutilová fáze je stabilní za všech teplot (na rozdíl od fází anatasu a brookitu). Z hlediska interakce rutilu s lidským tělem jedni autoři [3] tvrdí, že je vhodný jen

pro určitý typ buněk, zatímco jiní [47] tvrdí, že je nevhodnější pro lidské tělo obecně. [3, 48–51] Z Obr. 7 je patrné, jakým postupným procesem dochází k navázání O_2 na Ti a tím tvorbě oxidické vrstvy.



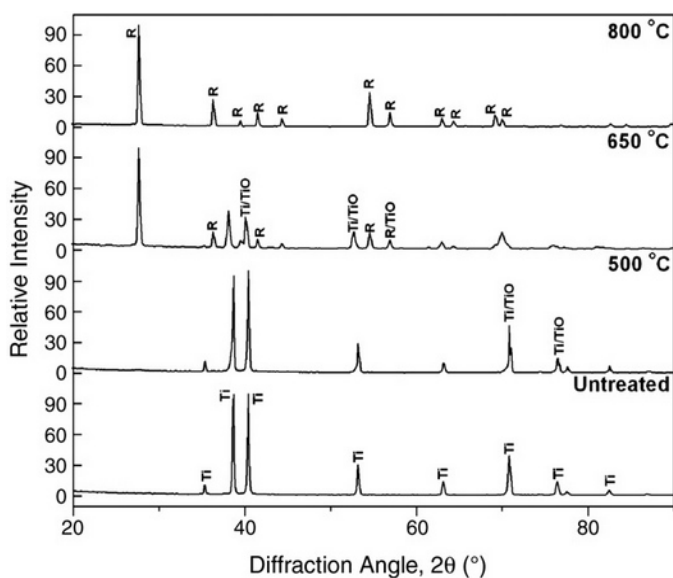
Obr. 7: Schematické znázornění oxidické vrstvy na čistém titanu [35]

V celkovém složení povrchové vrstvy se ovšem mohou vyskytovat komplexní oxidy, a to v závislosti na složení slitiny (např. Al_2TiO_5 na slitině Ti-6Al-4V, Nb_2O_5 a NbO_2 na slitinách TiNb, či $NiTiO_3$ na slitině NiTi). Případně mohou vznikat titanové oxidy, které jsou dopovány stopovým množstvím legujících prvků nacházejících se ve slitině. Tyto prvky se pak nejčastěji vyskytují v podobě substitučních atomů v krystalické mřížce oxidů titanu. Tím následně ovlivňují vlastnosti vzniklých vrstev. [3, 11, 48, 50, 52]

Práce [50] uvádí, že legování Ti slitin Nb urychluje růst rutilové fáze v oxidické vrstvě. Výrobce titanových slitin [46] uvádí ve shodě s [3], že složení oxidické vrstvy na CP Ti se mění od TiO_2 na povrchu, přes Ti_2O_3 , až k TiO na rozhraní s kovem. Oxidační podmínky podporují tvorbu TiO_2 a vrstvy v takových podmínkách vznikající jsou primárně složeny z TiO_2 . [46, 48, 59, 60]

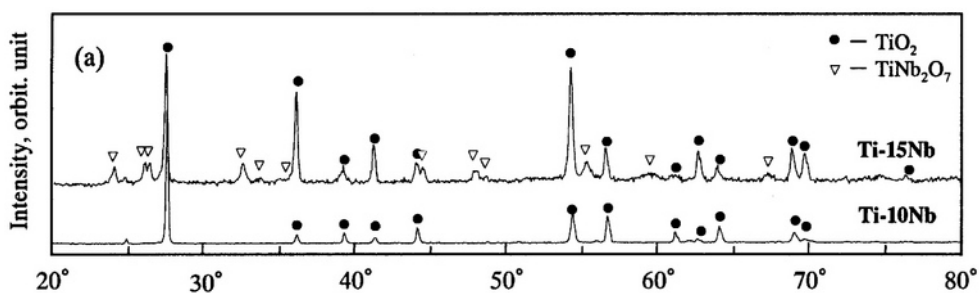
Při termické oxidaci CP Ti, zaznamenané v článku [51], bylo zjištěno strukturní složení pomocí rentgenové (RTG) difrakce (Obr. 8). Oxidace probíhala po dobu 1 hodiny za teplot 500, 650 a 800 °C. Základní materiál byl složen z α fáze Ti (zn. Ti). Měření povrchové vrstvy u oxidovaných vzorků ukazuje přítomnost rutilu a kyslíku rozpuštěného v titanu ($Ti(O)$) jakožto převládajících fází, přítomno je i malé množství α Ti. Povrch vzorků oxidovaných

za teploty 500 °C vykazuje převážně složení α Ti a Ti(O). Povrch oxidovaný při 650 °C vykazuje přítomnost α Ti, Ti(O) a rutilu (značeno jako R), s tím, že rutil je zde převažující fází. Vzorky oxidované za 800 °C mají oxidační vrstvu složenou již pouze z rutilové struktury. [51]



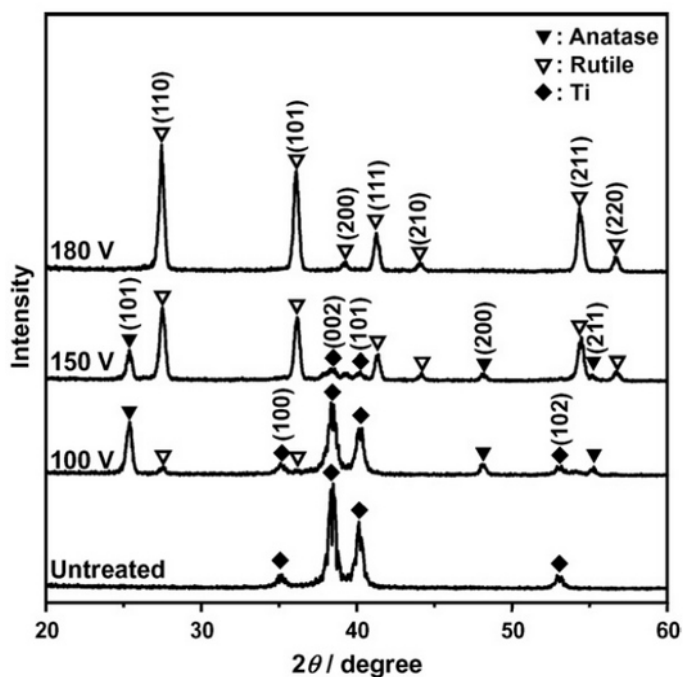
Obr. 8: RTG analýza povrchu neoxidovaných a termicky oxidovaných vzorků z CP titanu Grade 2 [51]

Při experimentu zaznamenaném v článku [50] bylo RTG diffrakcí změřeno složení povrchové vrstvy slitin Ti10Nb a Ti15Nb, které byly termicky oxidovány za teploty 800 °C po 24 h. Výsledky (viz Obr. 9) ukazují, že u Ti10Nb byl povrch materiálu kompletně složen z oxidů titanu TiO_2 ; naopak na povrchu Ti15Nb byl vedle TiO_2 zaznamenán také minoritní výskyt oxidu TiNb_2O_7 . [50]



Obr. 9: RTG analýza povrchu termicky oxidovaných slitin Ti10Nb a Ti15Nb; 800 °C po dobu 24 h [50]

Autoři článku [55] uvádí naopak výsledky rentgenové analýzy povrchu u anodicky oxidovaných vzorků (oxidace v 2 M H_2SO_4 při 100-180 V) z CP Ti a porovnávají je s neoxidovaným stavem vzorků (Obr. 10).

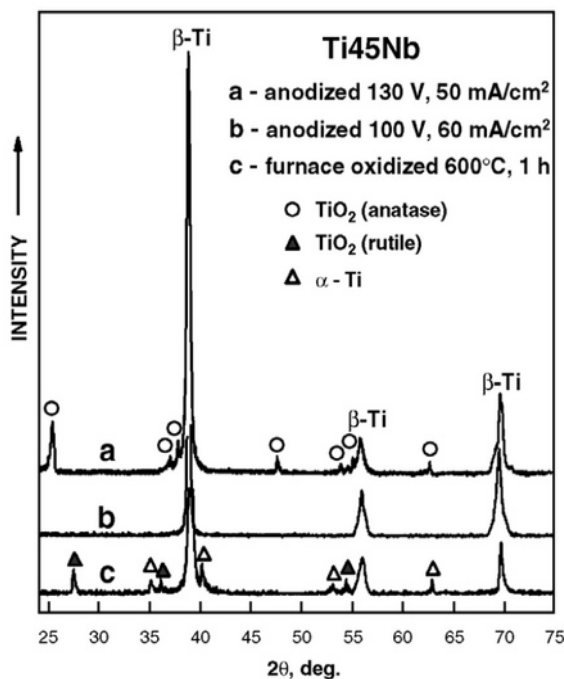


Obr. 10: RTG analýza povrchu neoxidovaného a anodicky oxidovaného povrchu CP Ti: 2M H_2SO_4 , 100-180 V [55]

Na povrchu nezpracovaného vzorku se vyskytuje, jak by tomu mělo být, pouze titan (resp. α fáze titanu). Vzorky byly oxidovány za tří různých napětí. Povrch po oxidaci při 100 V vykazuje ještě stopy titanu (tenká vrstva, RTG svazek částečně proniká i pod oxidickou vrstvu), ale většina povrchu je tvořena z TiO_2 v anatasové fázi, dva malé píky také ukazují na relativně zanedbatelné množství rutilové fáze. S rostoucím oxidačním napětím je vidět změna ve složení vrstvy – při 150 V převažuje v povrchové vrstvě rutilová fáze a anatasová je méně výrazná (do výsledků stále ještě proniká Ti z podložky); při 180 V je povrch tvořen již jen čistě rutilovou fází TiO_2 . [55]

Článek [28] uvádí a porovnává výsledky z obou způsobů oxidace slitiny Ti45Nb: termické (600 °C, 1 hodina) i anodické (1 M H_2SO_4 ; 100-130 V; 50-60 mA/cm²). Jedním ze zaznamenaných výstupů je i rentgenová analýza povrchu oxidovaných vzorků (viz Obr. 11). Na povrchu termicky oxidovaného

materiálu byl nalezen výskyt pouze β i α fáze titanu a rutilové fáze TiO_2 . U anodicky oxidovaných vzorků se také vyskytovala β i α fáze titanu, namísto rutilové fáze TiO_2 se však vyskytoval anatas. [28]

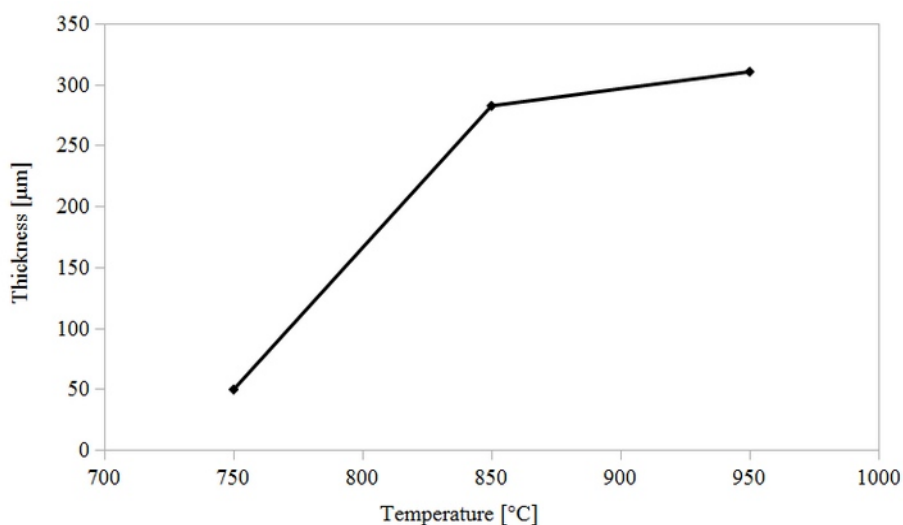


Obr. 11: RTG analýza povrchu slitin Ti45Nb termická oxidace 600 °C / 1h a anodická oxidace 100-130 V / 50-60 mA/cm² [28]

2.4.3. Vznik a růst oxidické vrstvy, vliv oxidačních podmínek

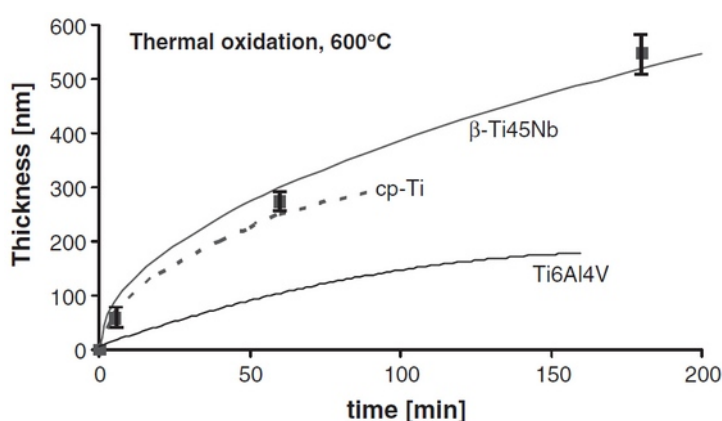
Jak vyplývá z předcházejícího: růst oxidické vrstvy na titanových slitinách je řízen oxidovaným materiálem, prostředím a podmínkami, ve kterých k oxidaci dochází. Kinetika růstu oxidů na povrchu je podstatným faktorem, kterým je možné vznik vrstvy ovlivnit.

Práce [56] uvádí výsledky měření tloušťky povrchové oxidické vrstvy v závislosti na změně oxidační teploty (viz Obr. 12). Vzorky z titanové slitiny Ti-6Al-4V byly termicky oxidovány za teplot 750, 850 a 950 °C po dobu 5 hodin. Je patrné, že pro uvedený materiál dochází k největším nárůstu tloušťky vrstvy mezi teplotami 750÷850 °C. Následně dochází ke snižování vlivu teploty oxidace na tloušťku vrstvy, což je také částečně zapříčiněné již vytvořenou oxidickou vrstvou, která povrch materiálu pasivuje. [56]



Obr. 12: Tloušťka oxidické vrstvy v závislosti a teplotě oxidace vzorku slitiny Ti-6Al-4V při termická oxidaci po dobu 5 hodin [56]

Autoři článku [28] uvádí závislost tloušťky povrchové oxidické vrstvy na době oxidace (viz Obr. 13), a to pro tři materiály: CP Ti, slitinu Ti-6Al-4V a slitinu Ti45Nb. Jednotlivé materiály mají rozdílnou kinetiku růstu oxidické vrstvy – tloušťka oxidické vrstvy na slitině Ti45Nb je vždy minimálně dvojnásobnou oproti tloušťce oxidické vrstvy na slitině Ti-6Al-4V. Dále je v článku [28] uvedeno, že při teplotě 600 °C nedochází k precipitaci α -Ti, tudíž nedojde k ovlivnění struktury a vlastností materiálu.

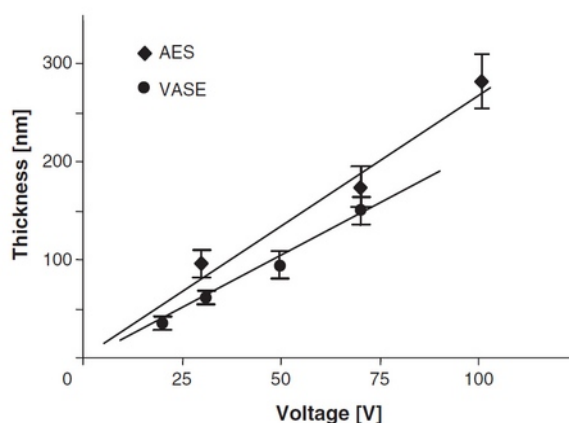


Obr. 13: Tloušťka oxidické vrstvy u slitin CP Ti, Ti-6Al-4V a Ti45Nb po termické oxidaci 600 °C v závislosti na čase [28]

Z porovnání průběhu těchto dvou oxidací (Obr. 12 a 13) vyplývá podobný charakter průběhu oxidace. S narůstající teplotou i dobou oxidace dochází

ke snížení rychlosti růstu oxidické vrstvy. Dosažené tloušťky vrstev není možné vzájemně porovnávat, jelikož nejsou dostupné přesnější informace o podmínkách oxidace a použitém postupu určení tloušťky vrstvy.

Autoři článku [60] zaznamenali vliv rychlosti ochlazování z oxidační teploty při termické oxidaci u CP Ti. Čím vyšší je rychlost ochlazování, tím horší je adheze oxidické vrstvy a také korozivzdornost materiálu. Vhodným se jeví ochlazování přirozenou rychlostí, v peci nebo na vzduchu. [60]



Obr. 14: Tloušťka oxidické vrstvy v závislosti na napětí pro materiál Ti45Nb; anodická oxidace v 1 M H₂SO₄, [28]

Na Obr. 14 je znázorněn nárůst tloušťky při anodické oxidaci (v závislosti na napětí) u Ti45Nb. Oxidační napětí byla volena taková, aby bylo dosaženo podobných tlouštěk vrstvy jako v případě termické oxidace na Obr. 13. V porovnání s průběhem růstu tloušťky u termické oxidace (viz Obr. 12 a 13) vyplývá, že při anodické oxidaci (v daném rozsahu napětí) je průběh lineární, bez výrazných zlomů. Je tedy možné říci, že oproti termické oxidaci je v případě anodické oxidace snazší predikovat výslednou tloušťku vrstvy. [28]

2.4.4. Vlastnosti oxidické vrstvy

Oxidací vytvářená povrchová vrstva na Ti slitinách se vyznačuje vlastnostmi odlišnými od vlastností základního materiálu. Jak již bylo uvedeno, v případě vrstvy vytvořené termickou oxidací má největší vliv na změnu vlastností oxidační teplota a doba oxidace. U anodické oxidace je to typ

elektrolytu, napětí, proudová hustota a doba oxidace. Následující kapitola se zabývá vlivem metody oxidace a oxidačních podmínek na zbarvení povrchu, povrchovou drsnost a mikrotvrdot.

Jednou z výrazných charakteristik oxidovaných vzorků je změna zbarvení povrchu v závislosti na tloušťce vrstvy. Pokud by pro jednotlivé materiály byly zaznamenány barvy odpovídající rozsahům tlouštěk, bylo by ihned po oxidaci možný hrubý odhad získaných tlouštěk oxidických vrstev. [3, 57]

Tab. 3 uvádí několik zbarvení pro CP Ti a slitinu Ti-6Al-4V, Tab. 4 uvádí vztah mezi tloušťkou oxidické vrstvy a zbarvením povrchu a Tab. 5 uvádí vztah mezi barvou povrchu, oxidačními teplotami a přibližnou tloušťkou oxidické vrstvy pro slitinu Ti-6Al-4V (práce [57] bohužel neuvádí dobu oxidace).

Tab. 3: Závislost zbarvení povrchové vrstvy, na CP Ti grade 2 a Ti-6Al-4V, na teplotě oxidace, doba oxidace 30 minut [3]

Materiál	Teplota oxidace [°C]				
	350	450	550	650	750
CP Ti grade 2	Žluto-modrá	Hnědá	Modrá	Světle zelená	Jasně šedá
Ti-6Al-4V	Žlutá	Fialová	Zeleno-modrá	Jasně šedá	Světle šedá

Tab. 4: Vztah mezi tloušťkou oxidické vrstvy a zbarvením povrchu na slitině Ti-6Al-4V [57]

Tl. vrstvy [nm]	10-25	25-40	40-50	50-80	80-120	120-150	150-180	280-210
Barva	Zlatá	Fialov.	Tm. mod.	Sv. žlu.	Žlutá	Oranž.	Fialová	Zelená

Tab. 5: Vztah mezi oxidační teplotou, zbarvením povrchu a tloušťkou vrstvy na slitině Ti-6Al-4V [57]

Teplota [°C]	24	300	375	450	525	600
Barva	Žádná	Žádná	Sv. zlatá	Zlatá	Žlutá	Fial.-modrá
Tl. vrstvy [nm]	< 10	< 10	10-25	10-25	80-120	150-210

Tab. 6 dokumentuje výsledky anodické oxidace provedené v práci [28]. Jsou zde zaznamenány změna zbarvení povrchu a tloušťky oxidické vrstvy v závislosti na změnách oxidačních podmínek (napětí a proudové hustoty) pro slitinu Ti45Nb. Tloušťky vrstev i zbarvení povrchu vykazují podobnosti

s výsledky zaznamenanými autory [3, 57] (viz Tab. 3 a 4): tenká vrstva je charakterizována zlatou barvou a přechází v modrou.

Tab. 6: Vztah mezi tloušťkou, barvou povrchu a oxidačními podmínkami při anodické oxidaci slitiny Ti45Nb v 1 M H₂SO₄ [28]

Napětí [V]	Pr. hustota [mA/cm ²]	Tloušťka vrstev [nm]	Barva
10	60	---	Bronzová
20	25	40	Fialová/modrá
30	25	60	Světle modrá
30	60	56	Světle modrá
40	60	---	Stříbřitě modrá
50	60	97	Žlutě zelená
60	60	---	Růžová
70	25	149	Fialová
70	60	144	Fialová
90	60	---	Zlatě zelená
100	60	250	Zelená
100	45	---	Zelená

Dalšími důležitými charakteristikami oxidických vrstev jsou drsnost a tvrdost, které jsou ovlivněny vznikem a existencí oxidické vrstvy. Míra ovlivnění je závislá na způsobu oxidace a oxidačních podmínkách.

Článek [51] popisuje vliv termické oxidace (za teplot 500, 650 a 800 °C po dobu 24 hodin) na vlastnosti povrchu vzorků z CP Ti. Výsledky měření z článku [51] se nachází v tabulce 7.

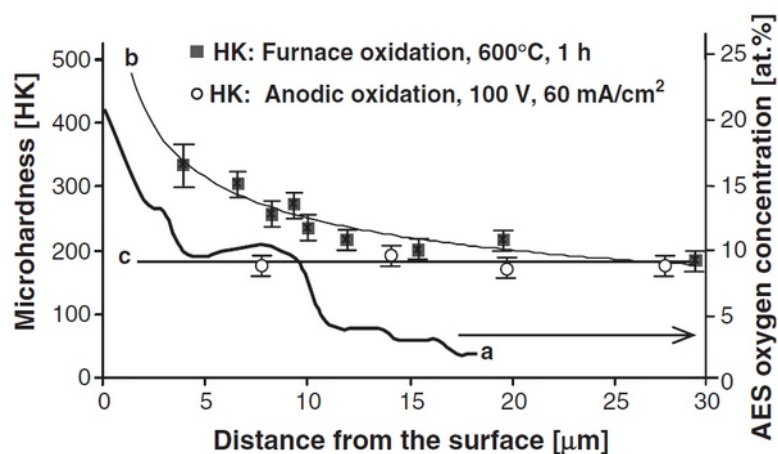
Tab. 7: Drsnost a mikrotvrdomost vzorků, CP Ti grade 1 po termické oxidaci 24 hod. [51]

Stav	Drsnost povrchu Ra [μm]	Mikrotvrdomost povrchu [HV0,2]
Neoxidovaný	0,15	178±6
Oxidovaný, 500 °C	0,35	200±7
Oxidovaný, 650 °C	0,39	443±20
Oxidovaný, 800 °C	0,45	1186±42

Je možno sledovat nárůst drsnosti a mikrotvrdomosti s rostoucí teplotou oxidace. U neoxidovaných vzorků byla naměřena drsnost Ra 0,15 μm. Oxidované vzorky vykazovaly Ra až 0,45 μm. Drsnější povrch oxidovaných vzor-

ků může být připsán mechanismu růstu oxidické vrstvy. Mikrotvrdotost oxidovaných vzorků zaznamenala významný nárůst díky tvorbě tvrdých oxidických vrstev a vývoji pnutí při rozpouštění kyslíku pod vrstvou. [51]

Článek [53] uvádí vliv termické oxidace na tvrdost povrchové vrstvy u slitiny Ti-6Al-4V. Je zmíněno, že povrch oxidovaného vzorku dosahuje až sedminásobného nárůstu mikrotvrdotosti oproti neoxidovanému vzorku. Na neoxidovaném povrchu byla naměřena mikrotvrdotost HK 3,3 (měření tvrdosti Knoopovou metodou). Oproti tomu na oxidovaném povrchu dosahujeme tvrdosti HK 22,7. [53] Jedná se o výrazně nižší hodnoty oproti článku [28] (viz také Obr. 15), v obou případech nejsou však uvedeny podmínky měření.



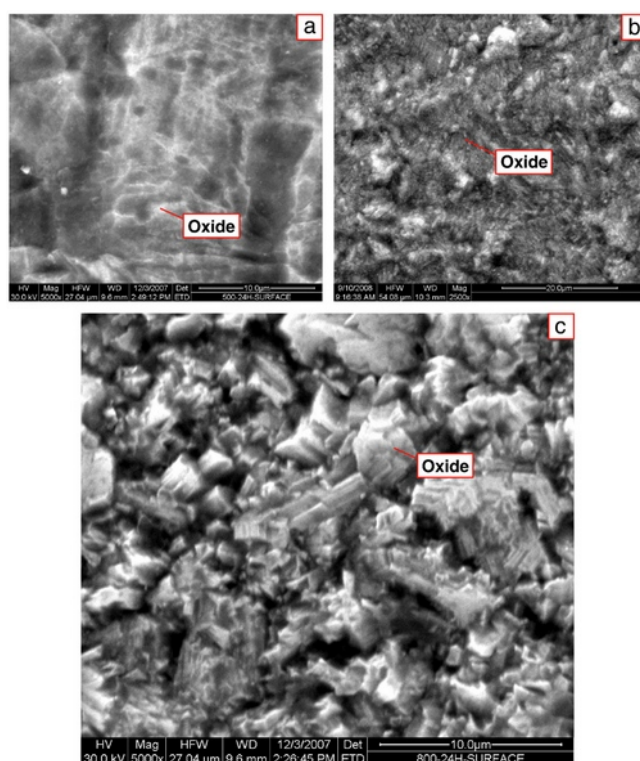
Obr. 15: Průběh obsahu kyslíku (a) a mikrotvrdotosti (b) od povrchu, slitina Ti45Nb, termická oxidace 600 °C / 1 h ; (c) průběh mikrotvrdotosti anodicky oxidované Ti45Nb 1 M H₂SO₄ / 100 V/ 60 mA/cm² [28]

Autory článku [28] byl zkoumán průběh mikrotvrdotosti směrem od povrchu materiálu na slitině Ti45Nb termicky oxidované (600 °C; 1 hodina) a anodicky oxidované (1 M H₂SO₄; 100 V; 60 mA/cm²) (viz Obr. 15). K měření bylo použito Knoopovy metody. U termicky oxidovaného vzorku lze pozorovat pokles tvrdosti (křivka b), nejprve (do hloubky zhruba 5 μm) prudký a následně pozvolný. Vzhledem k vnesenému obsahu kyslíku (křivka a) lze říci, že ovlivnění tvrdosti základního materiálu pod oxidickou vrstvou souvisí s difuzí kyslíku do základního materiálu. U anodicky oxidovaného vzorku (křivka c) není vidět žádné změny tvrdosti v materiálu pod oxidickou vrst-

vou. Je tedy možné říci, že při anodické oxidaci nedochází ovlivnění základního materiálu difuzí kyslíku. [28]

2.4.5. Morfologie povrchu

Již bylo uvedeno, že existence oxidické vrstvy na titanu a titanových slitinách zaručuje zlepšení biokompatibility a vhojení implantátu do lidského těla. Za ideálních podmínek by mělo docházet k výrazné změně povrchové morfologie, nikoli pouze drsnosti.

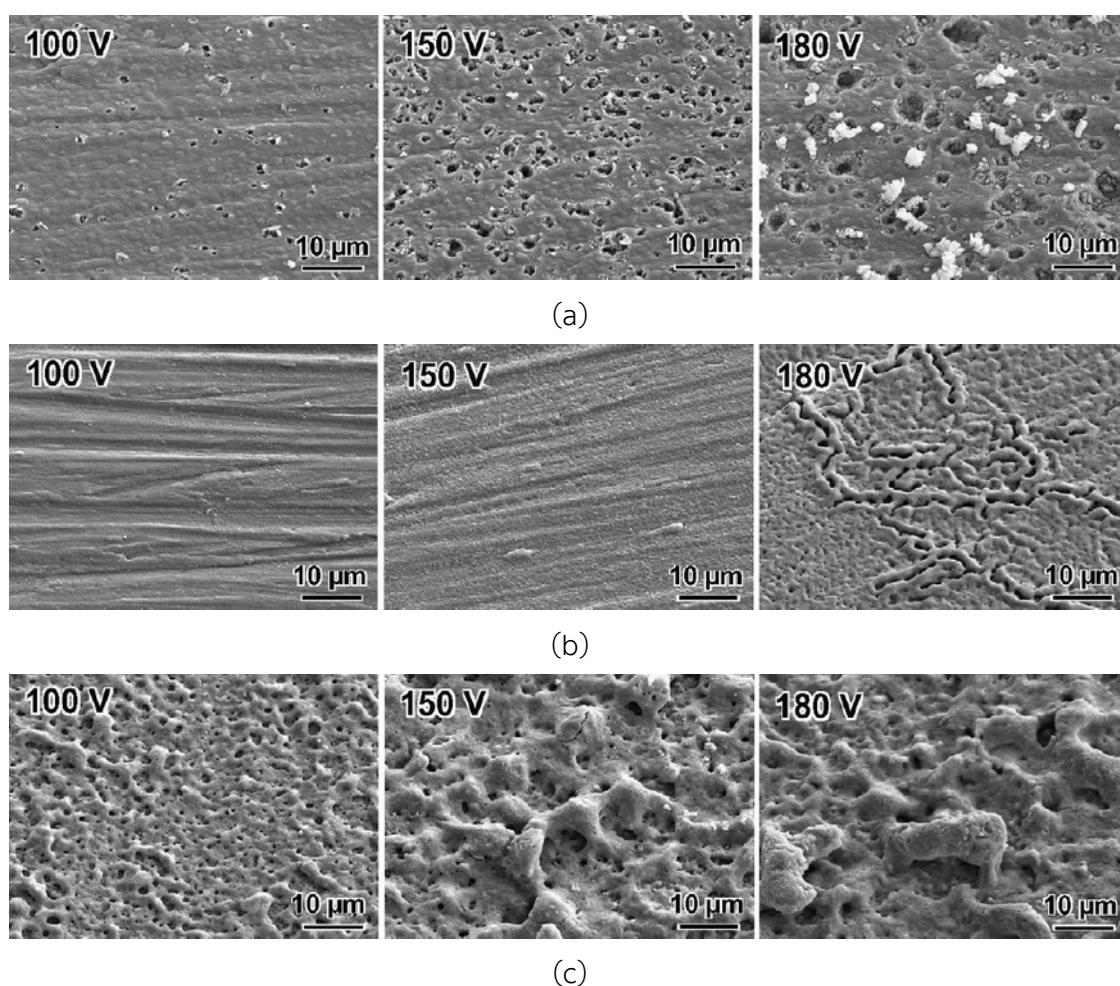


Obr. 16: Morfologie povrchu termicky oxidovaného vzorku z CP Ti, (a) 500 °C; (b) 650 °C; (c) 800 °C; 24 hodin [51]

Termickou oxidací se sice vytváří kompaktní, dobře přilnavá vrstva složená z rutilu, ale na povrchu nedochází k vytvoření struktury. Autoři [51] (viz Obr. 16) dokumentují morfologii povrchu termicky oxidovaného CP Ti při třech různých teplotách (500, 650 a 800 °C) po dobu 24 hodin. Z povrchu je zřejmé, že dochází k zvyšování drsnosti povrchu (což je také doloženo výsledky měření drsnosti viz předcházející kapitola, Tab. 7) se zvyšující se tep-

lotou oxidace (a tím také tvorbě tlustší oxidické vrstvy). Nedochozí ovšem k vytvoření žádné jasně definované struktury; Obr. 16 svědčí pouze o shlucích oxidických krystalů. [51]

Naproti tomu při anodické oxidaci za vyšších napětí, jak dokumentují práce [55, 58], je možné na CP Ti dosáhnout nejen vytvoření kompaktní oxidické vrstvy (která u horní hranice rozsahu napětí vykazuje rutilovou strukturu, viz kap. 2.4.1., Obr. 10). Ale jedná se o oxidickou vrstvu, která zřetelně vykazuje povrchovou strukturu (Obr. 17-19). [55, 58]

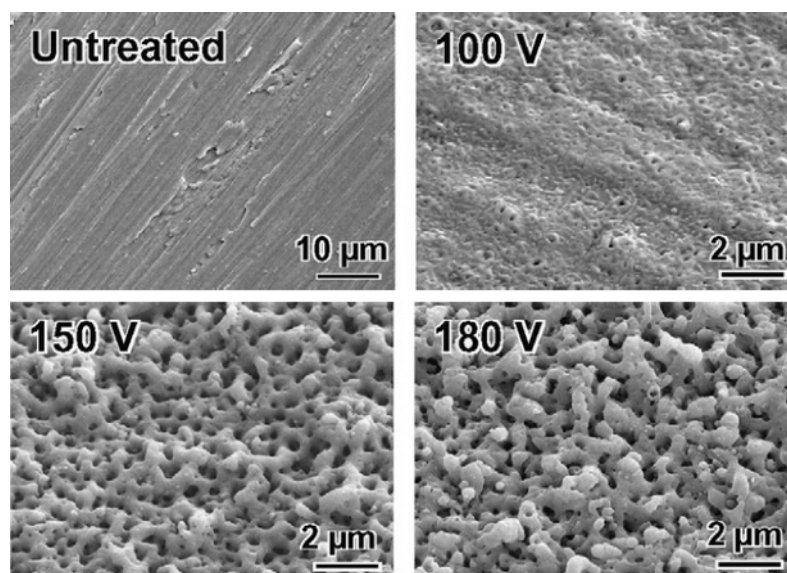


Obr. 17: Morfologie povrchu anodicky oxidovaných vzorků z CP Ti v závislosti na podmínkách oxidace; 100-180 V; 1 minuta; (a) 2M CH_3COOH ; (b) 2M H_3PO_4 ; (c) 1 M Na_2SO_4 [55]

Vznik a vlastnosti povrchové struktury, která je připravená anodickou oxidací za vyšších napětí, je možné ovlivňovat pomocí podmínek a parametrů

oxidace. Jednou z primárních podmínek oxidace je elektrolyt ve kterém oxidace probíhá. Z hlediska elektrolytu je možností měnit typ, chemické složení, elektrolytu. Jinou možností je měnit koncentraci elektrolytu při zachování chemického složení. [38, 55, 58]

Práce [55] uvádí vliv různých typů elektrolytů na výsledky anodické oxidace (Obr. 17 a 18). Ve všech případech byla anodická oxidace prováděna při třech napětích 100, 150 a 180 V po dobu 1 minuty. Anodická oxidace v 2 M CH_3COOH (Obr. 17a) při 100 V vyústila ve vytvoření malých, nerovnoměrně rozmístěných pórů v oxidické vrstvě. Se vzrůstajícím napětím se póry zvětšují, ale vzniká také bílé „napěnění“ vlivem odpařovaných plynů. Oxidace v 2 M H_3PO_4 (Obr. 17b) do 150 V vede ke vzniku vrstvy bez viditelné struktury. Až kolem 180 V se vytváří nerovnoměrně rozmístěné póry na povrchu oxidické vrstvy. Vrstva připravená anodickou oxidací v 1 M Na_2SO_4 (Obr. 17c) při 100 V je charakterizována jemně pórovitou strukturou. Zvyšující se napětí oxidace vede ke zvětšování pórů, ale v takové míře, že dochází spíše k odebírání materiálu z povrchu oxidické vrstvy. [55]



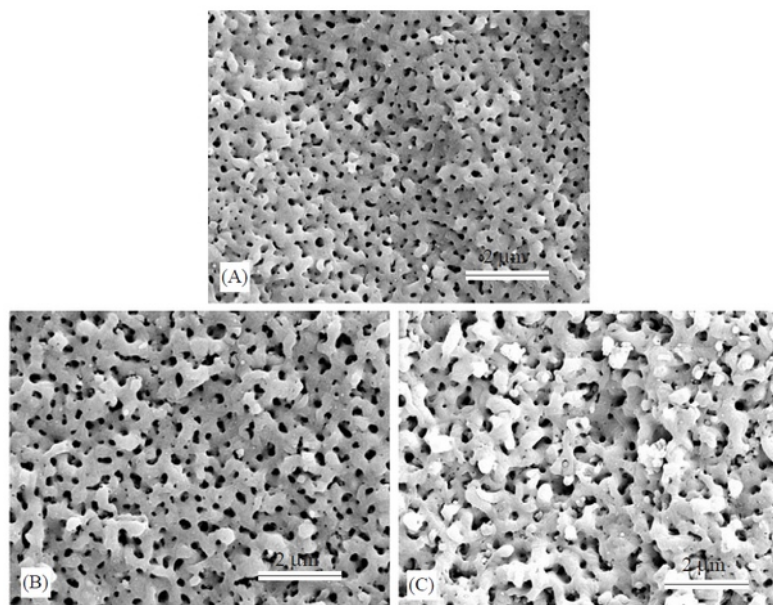
Obr. 18: Morfologie povrchu nezpracovaných a anodicky oxidovaných vzorků z CP Ti v závislosti na podmínkách oxidace; 2 M H_2SO_4 ; 1 minuta; 100-180 V [55]

Mimo výše zmíněných uvádí autoři práce [55] také výsledky anodické oxidace za stejných podmínek při použití elektrolytu z 2M H_2SO_4 (obr 18). Po-

vrch je porovnáván s neoxidovaným vzorkem. Je viditelné, že již během oxidace při 100 V vzniká vrstva rovnoměrně pokrytá jemnými póry. Se zvyšujícím se oxidačním napětím dochází k nárůstu velikosti pórů, ale povrch není redukován jako při oxidaci v 1 M Na₂SO₄ (Obr. 17c).

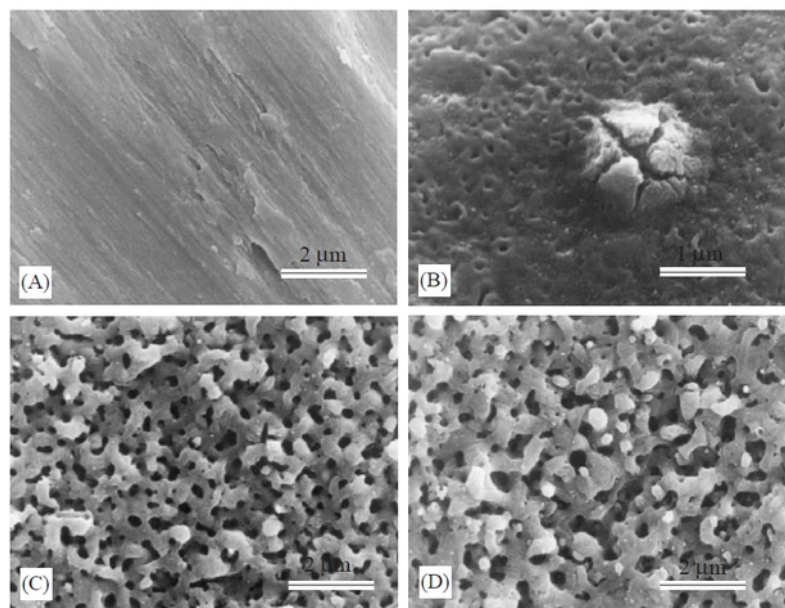
Práce [58] určitým způsobem navazuje na práci [55]. Je aplikována oxidace v elektrolytu H₂SO₄, ale jsou zjišťovány vlivy dalších oxidačních parametrů (jmenovitě oxidačního napětí a koncentrace elektrolytu).

Pokud je měněna koncentrace elektrolytu (od 0,5 M do 3 M H₂SO₄) a je prováděna anodická oxidace při 155 V (viz Obr. 19), uvádí článek [58], že velikost a vznik pórů je nejvíce ovlivněn v rozmezí 0,5-1 M. Při vyšších koncentracích elektrolytu již nedochází k výrazným změnám. [58]



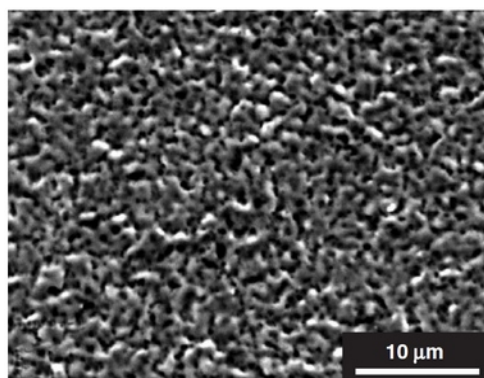
Obr. 19: Morfologie povrchu anodicky oxidovaných vzorků z CP Ti v závislosti na podmínkách oxidace; 155 V; 1 minuta; (a) 0,5 M H₂SO₄ (b) 1 M H₂SO₄; (c) 2 M H₂SO₄ [58]

Vliv změny napětí uváděný autory článku [58] je na Obr. 20. Oxidované vzorky jsou porovnávány s neoxidovaným vzorkem. Při napětí 90 V dochází ke vzniku zárodků malých a v zásadě rovnoměrně rozmístěných pórů. K výrazným změnám ve velikosti pórů dochází v rozmezí 90-150 V. Při vyšších napětích se již markantněji nemění velikost pórů. [58]



Obr. 20: Morfologie povrchu neoxidovaných (a) a anodicky oxidovaných vzorků z CP Ti v závislosti na podmínkách oxidace; 1 M H₂SO₄; 1 minuta; (b) 90 V; (c) 150 V; (d) 180 V [58]

Článek [28] uvádí výsledek anodické oxidace slitiny Ti45Nb (1 M H₂SO₄; 130 V; 50 mA/cm²;). Dokumentace povrchu bohužel není dostatečná, aby mohla být pozorována povrchová struktura. Je ovšem možné si povšimnout něčeho, co by se povrchovou strukturou nazvat dalo. Článek však uvádí pouze fakt, že při daném napětí dochází u této slitiny ke vzniku krystalické oxidické vrstvy (oproti amorfní, která vzniká běžně při anodické oxidaci). [28]



Obr. 21: Morfologie povrchu anodicky oxidovaného vzorku z Ti45Nb, 130 V; 50 mA/cm²; 1 M H₂SO₄ [28]

2.5. Shrnutí – charakteristika oxidických vrstev na slitinách titanu

Termická oxidace

Termickou oxidací titanových slitin je možné připravovat povrchovou vrstvu složenou primárně z TiO_2 . [46, 48, 59, 60]

Tloušťka oxidické vrstvy je výrazně závislá na teplotě oxidace, v menší míře na oxidační době. Je možné dosahovat tloušťek vrstev od jednotek až po desítky μm . Rostoucí tloušťka oxidické vrstvy ale zároveň snižuje adhezi vrstvy k podkladovému materiálu. Současně mohou také vysoké oxidační teploty vést k výrazné difuzi O_2 do základního materiálu a tím ovlivňovat jeho strukturu (a tím tedy i mechanické vlastnosti). Teploty vyšší než $882\text{ }^\circ\text{C}$ také mohou u α - β a β slitin způsobovat překristalizaci a změnu struktury. [28, 56, 60]

Z hlediska vlastností vrstvy vede rostoucí tloušťka termicky připravené oxidické vrstvy k zbarvení povrchu, od modré po šedou či zlatou. Existence termické oxidické vrstvy zvyšuje drsnost i tvrdost povrchu. [3, 28, 51, 53, 57]

Povrchová morfologie je u termicky připravené oxidické vrstvy charakteristická krystaly, jejichž hrubost závisí na tloušťce vrstvy a oxidačních podmínkách. [51, 61–63]

Krystalickou strukturu TiO_2 je možné rozdělit dle teploty oxidace, pod oxidační teplotou $500\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká směs anatasové a rutilové struktury, nad $500\text{ }^\circ\text{C}$ převažuje struktura rutilová. [28, 50, 51, 55]

Anodická oxidace

Anodickou oxidací v elektrolytu je možné na titanových slitinách připravovat oxidické vrstvy o tloušťkách, které jsou obdobné jako u termické oxidace totožných slitin. Výsledná oxidická vrstva je závislá na oxidovaném materiálu a na výběru elektrolytu a oxidačních parametrů, nejvýraznějším faktorem je napětí. [3, 37, 38, 46]

Oxidická vrstva je i v případě anodické oxidace tvořena primárně TiO_2 a také vlastnosti vrstvy jsou tedy shodné, nebo velmi podobné, jako je tomu

u vrstev připravených termickou oxidací. Výrazným rozdílem je, že při oxidačním procesu nedochází k difuznímu vnikání O_2 do základního materiálu, který pak není ovlivněn, a nejsou tedy ovlivňovány ani mechanické vlastnosti.

V závislosti na tloušťce oxidické vrstvy dochází také ke změně zbarvení povrchu, které je podobné jako při termické oxidaci. [28, 38, 55, 58]

Vhodně zvoleným elektrolytem a oxidačními podmínkami lze anodickou oxidací titanových slitin vytvářet výraznou morfologii bez toho, aby bylo nutné používat komplexní elektrolyt. Při napětích okolo 100 V vzniká na povrchu oxidické vrstvy struktura tvořená póry, jejichž velikost se pohybuje v desítkách až stovkách nm. Zvyšující se napětí poté vede ke zvětšování pórů až po jednotky μm . [3, 55, 58]

Krystalická struktura TiO_2 vrstev připravených anodickou oxidací při nižších napětích je primárně anatasová, ale při vyšších napětích (od 100 V a výše) je možné zaznamenat (v závislosti na oxidované slitině) změnu anatasu na fázi rutilovou. [28, 55, 58, 64–67]

Strukturovaná oxidická vrstva byla touto metodou anodické oxidace (s napětím ~ 100 V) připravena pouze na vzorcích z CP Ti grade 2 [55, 58].

Výsledky z přípravy strukturované oxidické vrstvy touto metodou nejsou v literatuře pro jiné titanové slitiny dostupné.

2.6. Analýza oxidických vrstev

Z výše popsaného vyplývá, že hodnocení oxidických vrstev lze provádět z mnoha hledisek. Pro analýzu rozličných parametrů (tloušťka, chemické složení, struktura, vlastnosti vrstvy) je potřeba využít vhodných metod. Následující souhrn zahrnuje běžně využívané metody určené k jednotlivým analýzám, nejedná se ovšem o úplný souhrn všech existujících metod, které by mohly být použity.

2.6.1. Hodnocení tloušťky vrstev

Jak již bylo uvedeno, tloušťka oxidické vrstvy se na Ti a jeho slitinách po-

hybuje v rozmezí od nanometrů po desítky mikrometrů. Je nutné použít vhodnou metodu, kterou se bude vrstva měřit.

Dále jsou uvedeny běžně používané metody měření tenkých povrchových vrstev a jejich stručná charakteristika.

Metalografická metoda

Jedna ze základních metod, která je užívána k měření tloušťek tenkých povrchových vrstev. Jedná se o pozorování příčného řezu metalografického vzorku pomocí mikroskopu. [68]

Vzorky se připravují konvenčním způsobem. Pro sledování tenkých povrchových je nezbytné zajistit co nejkvalitnější přípravu vzorků, jedná se především o dokonalou přilnavost fixačního materiálu k povrchu vzorku, kolmost broušené a pozorované plochy, pečlivé vyleštění a naleptání povrchu určeného k pozorování. [68]

Norma [69] uvádí, že pro účinné mikroskopické hodnocení tenkých vrstev je vhodné na povrchovou vrstvu naprášit tenký kovový povlak (v případě houževnatých vrstev), nebo použít hliníkovou fólii (pro křehké vrstvy). [69]

Po naleptání je možno přistoupit k pozorování vzorku, resp. k měření povrchové vrstvy pomocí mikroskopie – ať již optické, nebo elektronové. [68]

Hmotnostní metoda

Princip spočívá ve zvážení vzorků, před oxidací a po oxidaci, a následném výpočtu tloušťky vrstvy dle hustoty a plochy, na které se daná povrchová vrstva nachází. Faktory limitující využití této metody jsou následující: absorpce vodních par povrchovou vrstvou, rozdíly v objemové hmotnosti a nestejněměrná tloušťka vytvořené povrchové vrstvy. [70]

Metoda interferometrie

Jde o nejpřesnější metodu pro měření tloušťek; rozlišení, kterého je možno dosáhnout, se pohybuje v rozmezí ± 5 Ångströmů kolmo k povrchu vzorku. [70]

Princip metody spočívá v hodnocení interference mezi světlem

(paprskem) odráženým od povrchu zkoumaného vzorku a referenčního vzorku. Vytvořené pruhy jsou ostré díky mnohonásobnému odrazu a mohou být využity k zjištění tloušťky povrchové vrstvy. [70]

Mechanická metoda

V tomto případě se jedná o metodu přímého měření povrchové tloušťky za použití jehly s diamantovým hrotem (průměr hrotu je 2.5×10^{-4} cm). Jehla, která je přichycena k páce a středu otáčení, prochází povrchovou vrstvou (síla vyvozená na jehlu je zhruba 10^{-3} N). Průchod vrstvou je nedílnou součástí měření, a průběh pohybu jehly je zesilován a zaznamenáván ve formě profilového grafu. Podmínkou správného měření je eliminace veškerých okolních vibrací. Měřitelný rozsah této metody se pohybuje v rozmezí ± 40 Ångströmů a je srovnatelný s výsledky dosaženými vícepaprskovou interferometrií. [70]

2.6.2. Hodnocení chemického složení vrstev

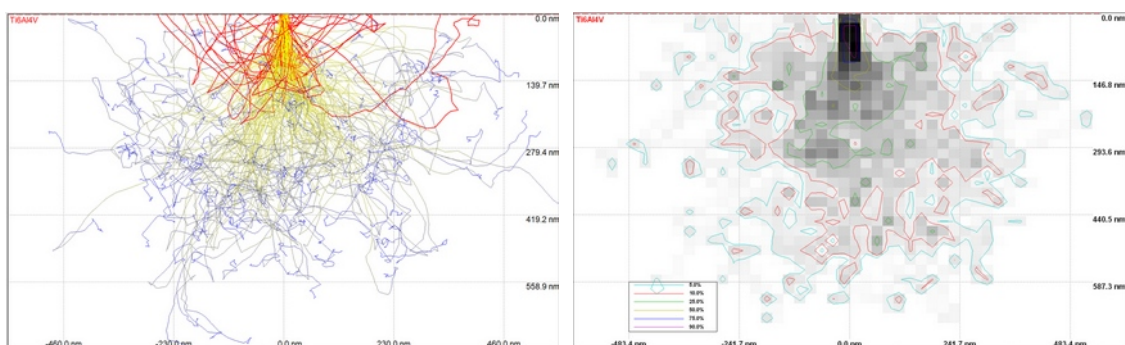
Oxidická vrstva může být, vzhledem k použitým základním materiálům, typu a parametrům oxidace, různého složení. Z tohoto důvodu je nutné použít analytické metody ke zjištění složení povrchové vrstvy. Může se jednat jak o metody destruktivní i nedestruktivní. V případě hodnocení takovýchto oxidických vrstev jsou preferovány metody nedestruktivní, po kterých je možné ještě provádět další hodnocení.

Metod schopných analýzy chemického složení existuje velké množství; mimo níže zmíněné např. augerovskými elektrony, hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (secondary ion mass spectrometry – SIMS), elektronová sondová mikroanalýza (electron probe microanalyzer – EPMA) a jiné. Podrobněji zmiňované metody jsou vybrány na základě literatury [25, 28, 71, 72], dle které se jeví jako nejčastěji využívané pro hodnocení chemického složení povrchových vrstev na biomateriálech,

Analýza s využitím SEM

Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (EDS) je chemická mikroanalytická metoda používaná ve spojení s řádkovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Lze provádět jako kvalitativní měření, k rozeznání neznámého materiálu, tak i kvantitativní měření pro zjištění obsahu prvků ve vzorcích. [73]

EDS metoda zachycuje RTG záření emitované ze vzorku během bombardování povrchu paprskem elektronů. Pomocí této metody mohou být analyzovány fáze menší 1 μm . Měření je intenzita RTG paprsků a jejich energie. Elektrony ovšem nepronikají do velké hloubky, je tedy zjišťován obsah prvků pouze v určité vrstvě od povrchu materiálu [74]. Např. u slitiny Ti-6Al-4V pronikají elektrony do hloubky zhruba 600 nm (viz Obr. 22).



Obr. 22: Simulace excitačního objemu provedená metodou Monte Carlo s použitím Mottovy interpolace znázorňující interakci elektronů se slitinou Ti-6Al-4V (program Casino) [75]

Vzorkům zároveň nesmí vadit vakuum (tlaky 260 Pa a nižší), které se v pracovní komoře nachází. [73]

Nevýhodou je neschopnost metody analyzovat lehké prvky, a to včetně plynů. Pro takovéto analýzy je vhodné použít metodu vlnově disperzní rentgenové spektroskopie (WDS). Princip je podobný metodě EDS, avšak RTG paprsky nejsou rozdělovány podle jejich energie, nýbrž podle jejich vlnové délky. To umožňuje do analýzy bezpečně zahrnout většinu chemických prvků. [76]

XPS analýza

Fotoelektronová spektroskopie (XPS) je relativně jednoduchou metodu analýzy povrchů, která je založena na principu fotoelektrického efektu a fotoemise. Přicházející RTG záření (měkké, 200-2000 eV, případně synchrotronové, 5-5000 eV) vyvolává emisi fotoelektronů, které mají definovanou vazebnou energii. Místo po elektronu se zaplní elektronem z vyšší hladiny a přebytek energie je vyzářen ve formě fotonu (fluorescence). A podle této vazebné energie je poté možné určovat o (jaké) elektrony náležící danému chemickému prvku. Výsledky jsou zaznamenávány do spekter, kde osa X nese informaci o vazebných energiích a na ose Y se nachází intenzita. [77]

Omezením je fakt, že analyzovat je možné pouze v tenké oblasti na hodnocených površích (v řádech jednotek nm), což je ovlivněno omezenou střední volnou dráhou elektronů v analyzovaném materiálu. Z posunu vazebných energií je také možno hodnotit jaké chemické vazby se nacházejí mezi zaznamenanými prvky. [77]

2.6.3. Hodnocení struktury vrstev

Je známo, že metoda oxidace má vliv na strukturu oxidické vrstvy a struktura pak následně ovlivňuje vlastnosti vrstvy. Strukturu, a tedy vnitřní uspořádání atomů, je možné hodnotit nejčastěji pomocí difrakce. K tomu je možné využít transmisní elektronový mikroskop (TEM), případně specializované metody.

Rentgenová difrakce

Metodou rentgenové difrakce (XRD) je možno měřit pouze určitou část povrchové vrstvy vzorku (v závislosti na nastavených úhlech), vzhledem k tomu je pro rozměrnější vzorky nutné vytvoření výbrusu. [78]

Metoda XRD je schopná rozeznávat nejen chemické prvky, ale také jejich jednotlivé fáze. To je dáno tím, že princip je založen na ohybu rentgenových paprsků (o jedné vlnové délce = jedné barvě) stykem s krystaly materiálu. Sklon, pod kterým jsou RTG paprsky směřovány na vzorek se postupně

mění. Paprsky odražené (úhel odrazu se rovná úhlu dopadu) od materiálu jsou zachycovány detektorem a je zaznamenávána jejich pozice a intenzita. Výsledkem jsou potom spektra, na kterých se nacházejí píky o různých polohách a intenzitách. [78, 79]

Vyhodnocení následně probíhá dle tabulkových hodnot z databází. Pro téměř každý prvek jsou výsledné hodnoty rozdílné, což je způsobeno diferencí v krystalových mřížkách materiálů. [78, 79]

Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metoda, která využívá neelastického rozptylu monochromatického záření. Vzniká tzv. Ramanův rozptyl: jev vznikající při interakci mezi fotony dopadajícího světla s atomy, kdy se energie předává vibračním a rotačním stavům atomů nebo molekul. Zjednodušeně je možno říci, že foton dopadajícího světla je absorbován molekulou a sekundární foton je emitován (musí být splněna podmínka zachování energie). [80, 81]

Zdrojem světla, záření, bývá nejčastěji laser. Hodnoty jsou poté zaznamenávány a výsledkem je spektrum, kde se na ose X nachází vlnčet (Ramanův posun, rozptyl) a na ose Y intenzita. Z rozmístění a intenzit píků ve spektrech je poté možné určovat o jaké struktury materiálu se jedná. Ramanova spektra lze totiž připodobnit k otisku prstu – pro každou vnitřní strukturu se jedná o specifický profil a je tedy možné snadno provádět analýzu a hodnocení. [80, 81]

2.6.4. Hodnocení vlastností vrstev

Drsnost i tvrdost (resp. mikrotvrdost) vrstev se zjišťuje pomocí konvenčních metod (tj. drsnoměry, mikro/tvrdoměry). To samé platí o pozorování morfologie povrchu, k čemuž je možné použít světelné a elektronové mikroskopie. Metodika se pak výrazně neliší od metalografického hodnocení tloušťky vrstev. [2, 3]

Před biologickými testy je možnost modelovat pochody a reakce realizované ve styku s lidským tělem (či kostí) v simulované tělní tekutině (SBF)

nebo Hanksově roztoku (HBSS). Obě látky obsahují zejména Ca, P a Mg (mimo dalších látek), ponořením do těchto kapalin se vyvolává růst hydroxylapatitu (a tím se simuluje růst kostí, resp. srůstání povrchu hodnoceného materiálu s kostmi). Je možné hodnotit rychlost růstu, resp. vylučování, Ca+P+Mg (případně sloučenin těchto prvků, resp. až hydroxylapatitu), nebo překrytí povrchu narostlou Ca+P+Mg vrstvou, druhou možností je hodnocení tloušťky této sloučeninové vrstvy. [38, 55, 58]

Hodnocení cytokompatibility/cytotoxicity

V obou případech (cytotoxicity i cytokompatibility) se hodnotí reakce buněk na daný materiál. V případě cytotoxicity, jak napovídá název, jde o fakt, jestli je hodnocený materiál pro buňky škodlivý; v druhém případě (cytokompatibilitě) o to, zda je materiál prospěšný. [82–85]

Hodnocení spočívá v nasazení buněk na povrch analyzovaného materiálu a je vždy definován časový interval (hodiny-dny), v kterém je reaktivita buněk s povrchem hodnocena. Stav povrchu, resp. stav buněk na povrchu je periodicky monitorován a je následně možné stanovit časovou závislost, a tím jednoznačně definovat povrch. Výsledky hodnocení se vztahují k referenčnímu materiálu, kterým bývá nejčastěji laboratorní sklo nebo polystyrenová Petriho miska. [25, 83, 84]

Co se metodiky týká, je možno více přístupů: mezi nejběžnější spadá proliferace buněk (tj. o kolik vzroste počet buněk na hodnoceném povrchu) a kolonizace povrchu (tj. jak velkou plochu vzorku buňky obsadí). [25, 82–84]

Používané typy buněk pro hodnocení cytokompatibility (či cytotoxicity) jsou závislé na tom, o jaký typ implantačního materiálu se jedná. Obecně jsou ovšem typy buněk vhodných k tomuto hodnocení předepsány normou ČSN EN ISO 10993-5 [86]. Nejčastěji je možné se setkat s buňkami typů MG-63, SaOS-2, ROS 17/2.8, L929, HOS/TE-85 aj. [25, 84, 87–90]

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Tato disertační práce je zaměřena na povrchové úpravy titanových slitin určených pro užití v lékařství, specificky na možnosti úpravy povrchu těchto slitin metodami řízené oxidace. Z rešerše vyplývá, že příprava strukturované oxidické vrstvy anodickou oxidací (bez užití fosfátových elektrolytů) nebyla dosud aplikována na jiné titanové slitině mimo CP Ti grade 2.

Cíle práce je možné rozdělit do několika následujících bodů:

- Pomocí termické a anodické oxidace připravit povrchové vrstvy na nových β -titanových slitinách a porovnat tyto vrstvy s vrstvami připravenými na konvenčních slitinách Ti.
- Metodou anodické oxidace vytvořit nový strukturovaný povrch na slitinách Ti-6Al-4V ELI, Ti-39Nb, Ti-35Nb-2Zr a Ti-25Nb-4Ta-Sn, neboť tímto postupem nebyl dosud připraven.
- Definovat vlastnosti, chemické složení a krystalografickou strukturu připravených oxidických vrstev. Popsat vztahy mezi těmito vlastnostmi.
- Hodnotit biologickou aktivitu připravených oxidických vrstev pomocí růstu kalciumfosfátové vrstvy podobné hydroxylapatitu. Hodnocení řešit sledováním závislosti růstu sloučeninové Ca-P vrstvy na době ponoru do Hanksova roztoku. Obdobné hodnocení nebylo dosud v dostupné literatuře provedeno.
- Na vybraném vzorku provést hodnocení biologické aktivity oxidovaného povrchu pomocí kolonizace buňkami lidské osteoblastní linie – MG-63.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části této práce byly hodnoceny oxidické vrstvy připravené pomocí termické a anodické oxidace na vzorcích z vybraných slitin titanu. Experimentální materiály, metody oxidace a oxidační podmínky vycházejí z předcházející teoretické části (a tedy i dostupné literatury) a předcházejících prací autora [91, 92].

4.1. Příprava vzorků

Pro experiment byly použity materiály dodané od firmy Beznoska, s.r.o.: CP titan grade 2 (*T*), titanová slitina Ti-6Al-4V ELI (*TAV*); a od firmy UJP Praha, s.r.o.: Ti39-hm.%Nb (*TN*), Ti35-hm.%Nb2-hm.%Zr (*TNZ*) a Ti25-hm.%Nb4-hm.%Ta8-hm.%Sn (*TNTS*). Výběr materiálů vychází z teoretické rešerše a zahrnuje čistý titan (*T*) s α strukturou, na kterém bylo provedeno velké množství analýz. Dále také komerčně dostupný materiál *TAV* spadající do $\alpha+\beta$ slitin, který, ačkoliv obsahuje problematické legující prvky (Al a V), je stále nejrozšířenější titanovou slitinou pro aplikaci v lékařství a v současné době také nachází využití jako 3D tištěný materiál. Zbylé materiály (*TN*, *TNZ* a *TNTS*) zastupují nové perspektivní β slitiny, které představují slibné alternativy pro současně používání kovové biomateriály.

Chemická složení použitých materiálů uvádějí tabulky 8-12.

Tab. 8: Chemické složení *T* udávané výrobcem

Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty)										
O	N	C	H	Fe	Al	V	Ni	Mo	Jiné	Ti
0,25	0,03	0,08	0,01	0,30	---	---	---	---	---	Zbytek

Tab. 9: Chemické složení *TAV* udávané výrobcem

Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty)										
O	N	C	H	Fe	Al	V	Ni	Mo	Jiné	Ti
0,13	0,05	0,08	0,01	0,25	6,50	4,50	---	---	---	Zbytek

Tab. 10: Chemické složení slitiny TN udávané výrobcem

Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty)										
O	N	C	H	Fe	Nb	Zr	Ta	Sn	Jiné	Ti
0,10	0,03	0,08	0,01	0,2	39,00	---	---	---	---	Zbytek

Tab. 11: Chemické složení slitiny TNZ udávané výrobcem

Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty)										
O	N	C	H	Fe	Nb	Zr	Ta	Sn	Jiné	Ti
0,10	0,03	0,08	0,01	0,2	35,00	2,00	---	---	---	Zbytek

Tab. 12: Chemické složení slitiny TNTS udávané výrobcem

Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty)										
O	N	C	H	Fe	Nb	Zr	Ta	Sn	Jiné	Ti
0,10	0,03	0,08	0,01	0,2	25,00	---	4,00	8,00	---	Zbytek

Výchozím polotovarem všech materiálů byly tyče o průměru 14 mm. Tyto tyče byly nařezány na vzorky (disky) o tloušťce 3-4 mm. Vzorky byly broušeny a leštěny za účelem toho, aby měly stejný a definovaný povrch, na kterém bude připravena a poté hodnocena povrchová oxidická vrstva.

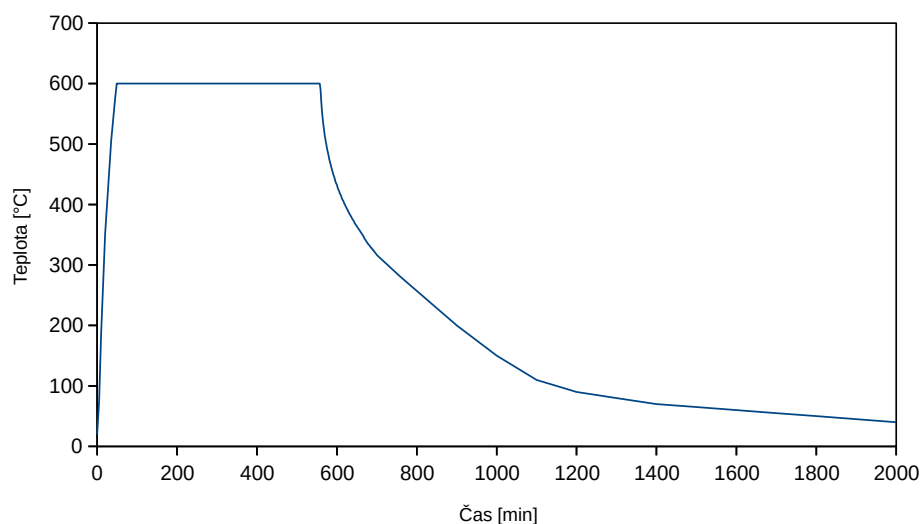
Vzorky byly zalisovány do fixačního materiálu (použit byl standardní černý bakelit) pomocí lisu LECO PR-4. Po zafixování byly vzorky broušeny na automatické brusce/leštičce LECO GPX300 (použity byly SiC brusné papíry tříd P60-P2500), při otáčkách brusného kotouče 190 ot./min. Po broušení byly vzorky leštěny pomocí mechanicko-chemického procesu: bylo použito neoprenové plátno a jako leštící suspenze směs koloidní siliky (OP-S) a peroxidu vodíku, 140 ot./min. Povrch vzorků byl leštěn k dosažení zrcadlového lesku, na kterém nebylo patrné žádné porušení (rýhy, částice atd.). Vyleštěné vzorky byly vyjmuty z fixačního materiálu a, se snahou o co nejnižší kontaminaci povrchu, byly vakuově zavařeny do folie.

4.2. Popis experimentu

Jako první byla na leštěných a povlakovaných vzorcích měřena drsnost povrchu, k čemuž byl použit drsnoměr Hommel Tester T100 (jehla s 5 μm hrotem a úhlem hrotu 90°; dráha 5 mm). Tyto hodnoty posléze poslouží jako

referenční a budou k nim vztaženy změny drsnosti povrchu vlivem oxidace.

Následovala oxidace vzorků: termická a anodická. Oxidační podmínky vyplynuly z předcházejících prací a experimentů [91, 92] a také z dostupné literatury (viz teoretická část této práce). Pro termickou oxidaci: 600 °C, tedy teploty, kdy se vytváří rutilová struktura [28], ale nedochází ještě uvnitř materiálu k ovlivňování struktury (změna fáze β v α). V případě anodické oxidace byl zvolen 1 M roztok H_2SO_4 a napětí 100 V, tedy podmínky, kdy by mělo docházet k vytváření kompaktní a strukturované oxidické vrstvy. [55, 58]



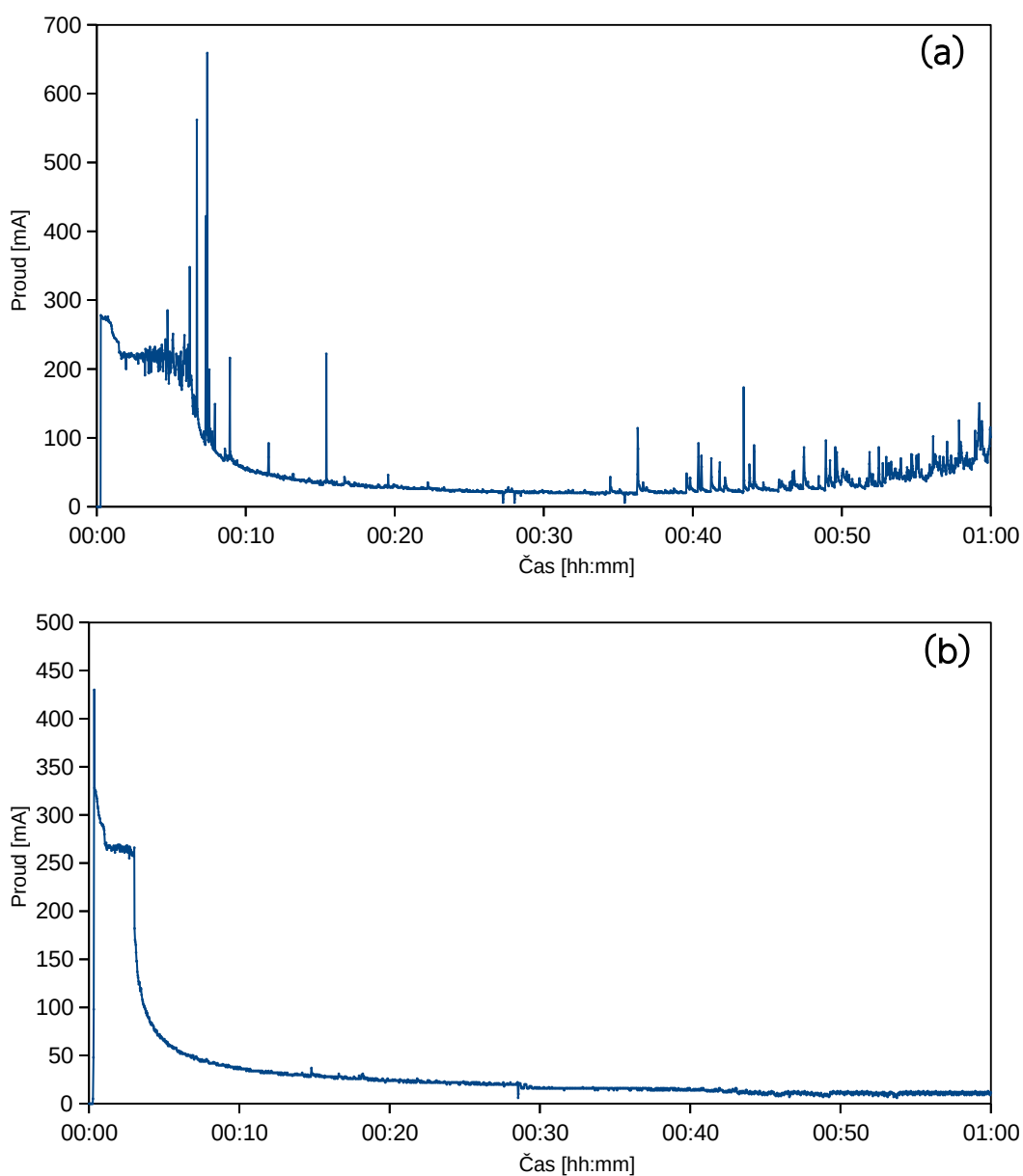
Obr. 23: Průběh procesu termické oxidace

Termická oxidace byla realizována v peci LAC LH 30/13 s regulátorem MT825-A. Atmosférou byl během oxidace atmosferický vzduch (nebyl zvyšován obsah O_2 ani jiných plynů), který cirkuloval v peci. Vzorky byly vloženy do studené pece (zhruba za teploty okolí, 25 °C), poté byla pec zapnuta s rychlostí ohřevu 7,5 °C/min bylo dosaženo 600 °C. Na této teplotě pec a vzorky setrvaly po dobu 8 hodin, následně byla pec vypnuta a vzorky v ní byly ponechány k pomalému chladnutí (proces je dokumentován Obr. 23). Vzorky byly z pece vyjmuty, jakmile bylo dosaženo pokojové teploty.

Anodická oxidace probíhala za pokojové teploty v 1 M H_2SO_4 . Elektrolyt byl umístěn do polymerní nádržky, cirkulace elektrolytu byla zajištěna po-

mocí stlačeného vzduchu. Anodická oxidace byla realizována pomocí platinových katod za použití zdroje SZ 20 110/400, NES Nova Dubnica, SR. Oxidace probíhala při napětí 100 V a nastavení proudové hustoty 50 mA/cm² po dobu 1 hodiny.

Průběh anodické oxidace byl zaznamenán prostřednictvím voltmetru v podobě proudových křivek (viz Obr. 24), které odpovídají křivkám uváděným literaturou [93–95].



Obr. 24: Proudové křivky anodické oxidace, (a) T a TAV; (b) TN, TNZ a TNTS

Hladký průběh proudových křivek bez výrazných píků (v tomto případě Obr. 24b) odpovídá křivkám, které jsou uváděny autory [94, 95] a měl by vyprávět o vzniku rovnoměrné a homogenní oxidické vrstvy. Naopak křivky s výraznými píky (v tomto případě Obr. 24a) by měly ukazovat na vznik povrchové morfologie (pórů, trubic atd.), jak uvádí autoři článku [93, 96].

Po uplynutí oxidační doby byly vzorky z elektrolytu vyjmuty, očištěny lihem a osušeny.

Poté, co byla provedena oxidace, byla na všech vzorcích hodnocena změna zbarvení povrchu. Bylo již uvedeno (kap. 2.4.4), že změna zbarvení přímo souvisí se vznikem oxidické vrstvy a že je možné na základě kompaktnosti zbarvení povrchu hodnotit pokrytí povrchu a dle barvy tloušťku vrstvy.

Pro zjednodušení a snazší orientaci jsou dále v této práci užívána zkrácená označení „termická oxidace“ a „anodická oxidace“. Obě značení odkazují k výše popsaným procesům.

V dalším kroku byla hodnocena drsnost povrchu oxidovaných vzorků; opět na drsnoměru Hommel Tester T1000 (jehla s 5 μm hrotem a úhlem hrotu 90°; dráha 5 mm). Měření bylo provedeno pro všechny typy vzorků a oba způsoby oxidace. Na každém vzorku bylo provedeno 5 měření, která byla statisticky vyhodnocena. Získané hodnoty drsnosti povrchu byly poté ověřeny na laboratorním drsnoměru Mahr MarSurf LD 120 (sonda s 2 μm diamantovým hrotem s úhlem hrotu 60°; dráha 1,25 mm).

Tloušťka vrstvy byla měřena na příčných řezech (přesněji na metalografických výbrusech) vzorků, jelikož je to metoda, která umožňuje velmi přesné měření. Z každé skupiny materiálů a typů oxidace byl připraven vždy jeden metalografický výbrus. Vzorečky nebyly řezány, neboť během procesu řezání by mohlo docházet k ovlivnění nebo poškození oxidické vrstvy. Vzorky byly dle normy [69] obaleny hliníkovou folií (usnadňuje přípravu vzorku a měření vrstvy), uchyceny do svorek a zalisovány do fixačního materiálu (v těchto případech byl použit vodivý fixační materiál na bázi uhlíku, který umožňuje pozorování pomocí elektronového mikroskopu). Fixované vzorky byly postupně odbroušeny (brusné papíry P60-P2500) a vyleštěny opět

směsí OP-S a H_2O_2 . Vyleštěné vzorky byly naleptány Krollovým leptadlem (88 ml desitilovaná H_2O , 10 ml HNO_3 , 2 ml HF), aby se zvýšil kontrast mezi strukturou vzorku a oxidickou vrstvou. Tloušťka oxidických vrstev byla pozorována a měřena na řádkovacích elektronových mikroskopech (SEM) Jeol JEM 5410 a Jeol JSM 7600F. Tloušťka oxidické vrstvy byla na každém vzorku měřena vždy pětkrát, a to pokaždé na náhodně vybraném místě. Hodnoty byly posléze statisticky hodnoceny.

Na SEM byl také hodnocen povrch oxidických vrstev a jejich morfologie. V tomto případě nebyly vzorky nijak připravovány, pouze byly před pozorováním očištěny v acetonu v ultrazvukové lázni.

Chemické složení oxidické vrstvy a jejího povrchu bylo na všech vzorcích měřeno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Použitý spektrometr se skládá z vysokovákuového (UHV) aparátu ($p \approx 10^{-7}$ Pa) s dvojitou rentgenkou (Al/Mg) a pětikanálovým analyzátozem Omicron EA 125; Al anoda (s energií 1486,6 eV) byla použita při experimentálním měření. Koncentrace povrchových prvků byla vypočtena pomocí metody relativní citlivosti.

Hodnocení struktur oxidické vrstvy u oxidovaných vzorků bylo realizováno Mikro-Ramannově spektrometru RM 1000 (Renishaw). Struktura byla hodnocena pouze u vybraných vzorků, nikoliv u celého souboru. Pro toto hodnocení struktury byly vybrány slitiny TAV a TN a zastoupeny byly obě metody oxidace. Výběr byl právě takový, aby byly zastoupeny jak konvenční, tak perspektivní titanové slitiny. Zároveň byl reflektován fakt, že slitina TAV je jednou z primárně používaných materiálů pro implantáty a v současné době je i hlavním materiálem využívaným pro 3D tisk biomateriálů. Slitina TN zastoupila perspektivní β -titanové slitiny a její výběr pro analýzu, oproti slitinám TNZ a TNTS, byl zdůvodněn tím, že ji lze, vzhledem k menší komplexnosti slitiny, použít jako model pro zbylé dva materiály.

Během další části experimentu byly hodnoceny bio-vlastnosti všech oxidovaných vzorků (vždy po jednom vzorku u každé ze slitin a obou metod oxidace). V prvním kroku se přistoupilo k modelové simulaci růstu kosti podobné vrstvy v tzv. Hankově roztoku (Hank's balanced salt solution –

HBSS), který je komerčně dostupnou variantou simulované tělní tekutiny (simulated body fluid – SBF); složení Hanksova roztoku uvádí Tabulka 13. Vzorky byly ponořeny do HBSS a byly udržovány na teplotě 37 °C. Po definovaných časových intervalech (0, 5, 10, 13, 16, 19 hodin) byl vzorek vyjmut z HBSS a bylo měřeno chemické složení povrchu pomocí metody XPS. Byl pozorován nárůst prvků Ca, P a Mg (tvořící $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), které pak, po delší době, tvoří hydroxylapatit. Zastoupení Ca+P+Mg pak bylo vždy vztaženo k zastoupení ostatních prvků slitiny (byly vynechány sloučeninové prvky O a C). Bylo tedy možné hodnotit překrytí povrchu vrstvou Ca+P+Mg. Pokud by byla vrstva tvořena pouze těmito třemi prvky (resp. jejich sloučeninou), bylo by překrytí považováno za 100%.

Tab. 13: Složení HBSS na 1 l roztoku (1 l destilované vody) [97]

Složka	Množství [mg]	Koncentrace
NaCl	8 000	0,14 M
KCl	400	0,005 M
CaCl ₂	140	0,001 M
MgSO ₄ -7H ₂ O	100	0,0004 M
MgCl ₂ -6H ₂ O	100	0,0005 M
Na ₂ HPO ₄ -2H ₂ O	60	0,0003 M
KH ₂ PO ₄	60	0,0004 M
D-glukóza (dextróza)	1 000	0,006 M
NaHCO ₃	350	0,004 M

Druhou metodou, která byla použita k hodnocení bio-vlastností oxidovaných materiálů je přímá interakce s buňkami (tzv. cytokompatibilita povrchu). Z kapacitních důvodů bohužel nebylo možno provést hodnocení na celém souboru materiálů. Z tohoto důvodu byl k hodnocení vybrán pouze jeden materiál, který na základě předcházejících zkoušek vykazoval vhodnou kombinaci výsledků; jednalo se o anodicky oxidované vzorky ze slitiny TAV.

Cytokompatibilita povrchu vzorků byla hodnocena na oxidovaných i neo-oxidovaných vzorcích, aby bylo možné vzájemné porovnání. Cytokompatibilita povrchu materiálu je vyjádřena stanovením plochy povrchu kterou obsadí

buňky po třídní kultivaci. Jedná se o metodu, která je běžně užívána [84] a akreditována ČIA (Český institut pro akreditaci). Na povrch vzorků byly nasazeny buňky MG63 a po třídní kultivaci byla hodnocena kolonizace povrchu. Povrch byl následně zmapován a bylo vypočteno procentuální pokrytí povrchu buňkami. Pro pozorování kolonizace povrchu bylo použito časosběrných snímků pořízených pomocí mikroskopu Nikon SMZ500. K nasnímání povrchu každého vzorku bylo pořízeno 43 snímků. Posléze byla počítána plocha překrytí povrchu buňkami a byly provedeny statistické analýzy.

5. VÝSLEDKY A JEJICH KOMENTÁŘ

V následujících kapitole se nalézá souhrn a popis výsledků z provedených analýz. Popis výsledků zachovává pořadí prováděných analýz.

5.1. Zbarvení povrchu

Jak uvádí kapitola 2.4.4., dochází při oxidaci titanových slitin k zbarvení povrchu. Barva je pak nejvýrazněji ovlivněna tloušťkou oxidické vrstvy, ale také chemickým složením, metodou oxidace a strukturou vrstvy. Zbarvení povrchu je možné využít nejen jako indikátor existence povrchové vrstvy, ale ze stavu zbarvení také usuzovat celkový charakter oxidické vrstvy.

Tabulka 14 uvádí zbarvení povrchu pozorované na vzorcích po termické i anodické oxidaci. (dokumentace zbarvení viz přílohy, kap. 13.1.).

Tab. 14: Změna zbarvení povrchu a kompaktnost barvy povrchu po termické a anodické oxidaci u vzorků ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS [98–101]

Materiál	Metoda oxidace	Zbarvení povrchu	Kompaktnost vrstev
T	Termická	Šedá	K
	Anodická	Šedá	K
TAV	Termická	Fialovo-zlatá	K
	Anodická	Zlatá / bronzová	K
TN	Termická	Nazelenale stříbrná	N (skvrny)
	Anodická	Nazelenale fialová	N (skvrny)
TNZ	Termická	Světle-tmavě modrá	N (skvrny)
	Anodická	Lesklá, světle vínová	K
TNTS	Termická	Světle zlatá	N (skvrny)
	Anodická	Matná, tmavě vínová	K

Z výsledků je patrné, že při oxidaci slitin T a TAV dochází při obou metodách oxidace k vytvoření kompaktní oxidické vrstvy (K). Zbarvení u vzorků slitiny s označením T bylo stejné po termické i anodické oxidaci, kdežto u TAV vedla každá z metod oxidace k odlišnému zbarvení povrchu. U β -titanových slitin bylo zbarvení povrchu variabilnější. U slitiny TN došlo při obou metodách k oxidace k nerovnoměrnému a nekompaktnímu zbarvení povrchu (N). Část povrchu vzorku byla pokryta zbarvením (odlišným

v závislosti na metodě oxidace), ale na různých místech se nacházely skvrny stříbřité barvy. Skvrny byly různých tvarů a velikostí a nebylo možné pozorovat jasně definovatelný vzor. Termicky oxidované slitiny TNZ a TNTS vykazovaly podobné rozložení zbarvení povrchu jako slitina TN. Došlo k nerovnoměrnému, nekompaktnímu zbarvení povrchu (odlišnému v závislosti na slitině) se skvrnami, jejichž vzhled byl také obdobný k těm nacházejícím se na povrchu slitiny TN. Naopak anodická oxidace slitin TNZ a TNTS vedla k vytvoření rovnoměrného a kompaktního zbarvení povrchu. [98–101]

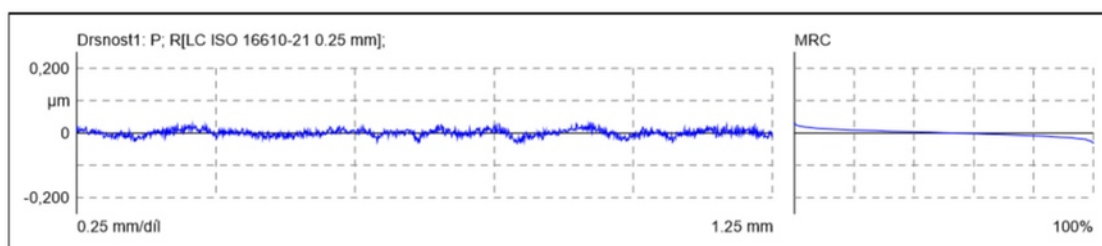
5.2. Povrchová drsnost

Vznik oxidické vrstvy na povrchu materiálu vede ke zdrsňení povrchu (viz kap. 2.4.4.), což je zapříčiněno růstem oxidů ve formě krystalů a vznikem struktury s povrchovou morfologií (viz kap. 2.4.5.). Tabulka 15 uvádí výsledky z měření povrchové drsnosti na neoxidovaných, termicky a anodicky oxidovaných vzorcích.

Tab. 15: Drsnost povrchu neoxidovaných a termicky i anodicky oxidovaných vzorků ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS [98, 99, 101]

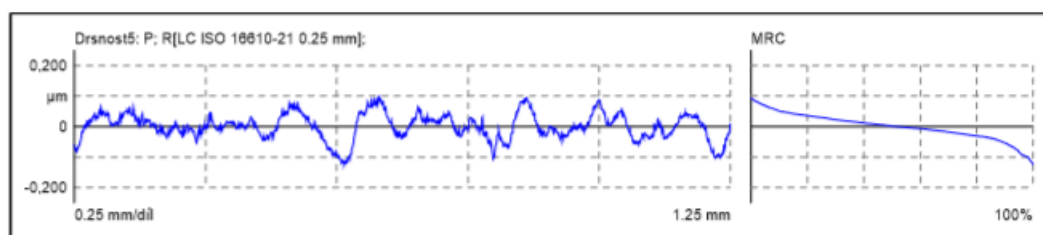
Materiál	Metoda oxidace	Ra [μm]
T	Neoxidovaný	0.009 \pm 0.001
	Termická	0.041 \pm 0.008
	Anodická	0.048 \pm 0.007
TAV	Neoxidovaný	0.010 \pm 0.001
	Termická	0.168 \pm 0.021
	Anodická	0.288 \pm 0.029
TN	Neoxidovaný	0.011 \pm 0.002
	Termická	0.046 \pm 0.008
	Anodická	0.117 \pm 0.019
TNZ	Neoxidovaný	0.008 \pm 0.001
	Termická	0.031 \pm 0.005
	Anodická	0.032 \pm 0.007
TNTS	Neoxidovaný	0.010 \pm 0.001
	Termická	0.032 \pm 0.004
	Anodická	0.036 \pm 0.006

Hodnoty drsnosti povrchu naměřené na neoxidovaných vzorcích ukazují, že vstupní stav povrchu byl téměř shodný pro všechny hodnocené slitiny. Charakteristický profil drsnosti povrchu neoxidovaných (leštěných) vzorků je znázorněn na Obr. 25.



Obr. 25: Charakter povrchové drsnosti u leštěných, neoxidovaných vzorků

U většiny termicky i anodicky oxidovaných vzorků byla pozorována obdobná změna povrchové drsnosti oproti leštěnému stavu – jednalo se o zhruba 3-5násobný nárůst. Charakteristický profil drsnosti povrchu u vzorků, kde došlo k tomuto nárůstu je uveden na Obr. 26, v tomto případě je jako zástupný příklad zvolen profil povrchové drsnosti termicky oxidovaného vzorku slitiny T.

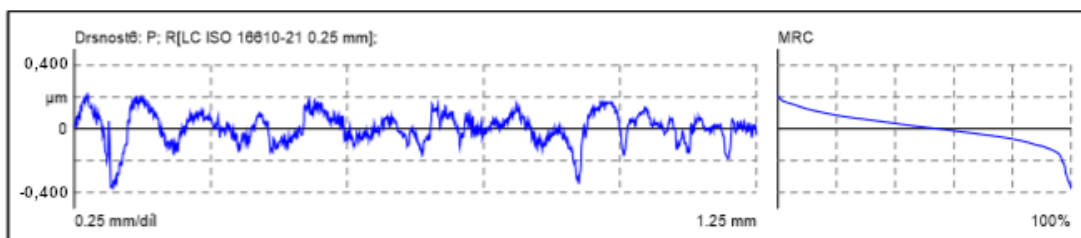


Obr. 26: Charakter povrchové drsnosti u termicky oxidovaného vzorku T

U tří vzorků byl pozorován abnormální nárůst povrchové drsnosti, jednalo se o termicky a anodicky oxidované vzorky ze slitiny TAV a o anodicky oxidovaný vzorek slitiny TN.

Termická oxidace vzorku ze slitiny TAV vedla hodnotě k drsnosti, která byla zhruba 16× vyšší než u leštěného vzorku. Po anodické oxidaci stejného materiálu byl pozorován ještě markantnější rozdíl odpovídající téměř 29 násobku povrchové drsnosti leštěného vzorku.

Na Obr. 27 je profil drsnosti termicky oxidovaného vzorku slitiny TAV, z hlediska tvaru profilu se jedná o obdobu profilu uvedeného na Obr. 26; pouze hodnoty se pohybují ve větším rozsahu.



Obr. 27: Charakter povrchové drsnosti u termicky oxidovaného vzorku TAV

Třetím ze vzorků u kterého byla naměřena vyšší povrchová drsnost, je anodicky oxidovaný vzorek TN. Hodnota drsnosti v tomto případě dosahovala zhruba 10× hodnoty drsnosti leštěných vzorků. Měření drsnosti bylo zřejmě ovlivněno skvrnami, které byly zmíněny v předcházející kapitole. Tomuto také odpovídá profil drsnosti nacházející se v grafu na Obr. 28.



Obr. 28: Charakter povrchové drsnosti u termicky oxidovaného vzorku TN

Ostatní vzorky, jejichž povrchové zbarvení bylo nekompaktní, vykazovaly charakter, který byl více podobný profilu, jenž je zobrazen na Obr. 25. Vliv nekompaktního zbarvení povrchu se projevil ve výrazně menší míře, než byl prvotní předpoklad založený na vzhledu povrchu vzorku.

5.3. Tloušťka oxidické vrstvy

Ze zbarvení povrchu (kap. 4.3.1.) by sice bylo možné odhadovat tloušťku oxidické vrstvy, ale jednalo by se pouze o hrubý odhad rozsahu tloušťky.

Skutečně naměřené hodnoty tloušťky oxidických vrstev uvádí Tabulka 16 (snímky ze SEM, ve kterých je odměřena tloušťka oxidické vrstvy, se nacházejí v přílohách, kap. 13.2.).

Tab. 16: Tloušťka oxidických vrstev připravených termickou a anodickou oxidací na vzorcích ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS [98–102]

Materiál	Metoda oxidace	Tloušťka vrstev [nm]
T	Termická	250 ±29
	Anodická	400 ±21
TAV	Termická	450 ±45
	Anodická	3 800 ±92
TN	Termická	100 ±12
	Anodická	200 ±15
TNZ	Termická	--- (20-50)*
	Anodická	230 ±18
TNTS	Termická	100 ±17
	Anodická	140 ±13

* vrstva nebyla měřitelná; byl proveden odhad na základě zbarvení, viz kapitola 2.4.4., či případně [3, 28, 57]

Výsledky z měření tloušťky oxidických vrstev ukazují, že ve většině případů se oxidická vrstva připravená termickou i anodickou oxidací pohybuje v řádech stovek nm. Jedinými dvěma výjimkami jsou: vrstva připravená anodickou oxidací na slitině TAV – zde vrstva dosáhla tloušťky 3 800 nm; a vrstva připravená termickou oxidací na slitině TNZ – v tomto případě nebyla oxidická vrstva ani na SEM změřitelná, ze zbarvení je možné tloušťku vrstvy odhadovat v rozmezí 20-50 nm.

Je také možné říci, že oxidická vrstva získaná anodickou oxidací je ve všech případech tlustší. Nejmenšího rozdílu mezi termickou a anodickou vrstvou bylo dosaženo u slitiny TNTS (rozdíl pouze 40 nm), naopak největšího rozdílu byl pozorován u slitiny TAV (3 350 nm). U ostatních slitin byl rozdíl zhruba dvojnásobný ve prospěch anodické oxidace.

Dále je také možné pozorovat, že u β -titanových slitin se maximálně dosáhlo tloušťky okolo 200 nm. V závislosti na rozdílném chemickém složení slitin došlo k vytvoření různých vrstev. Na slitině TNZ došlo k vzniku tlustší

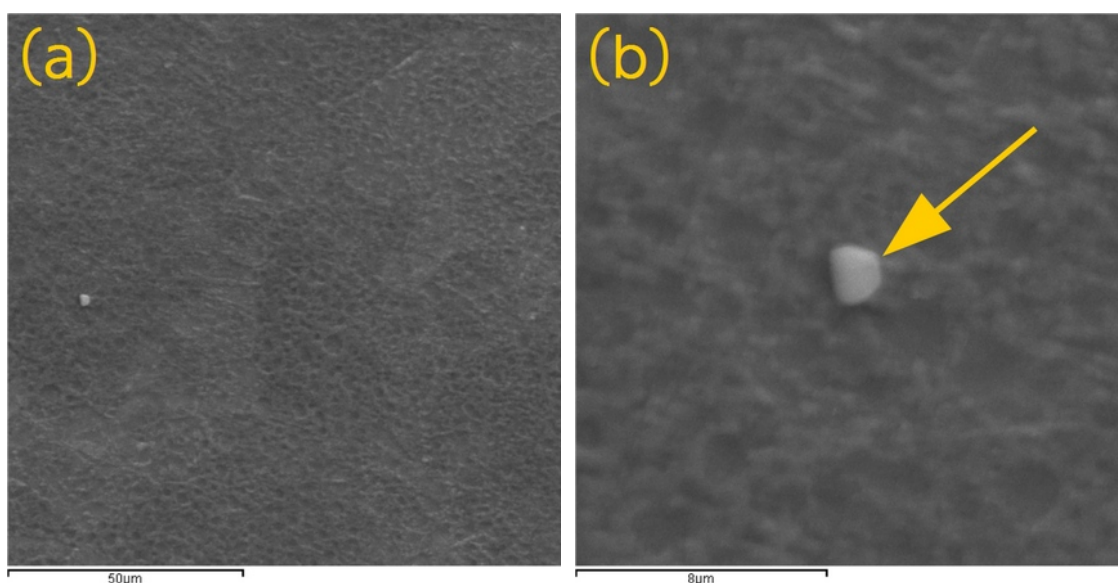
vrstvy anodickou oxidací (a termicky vznikla vrstva pouze v řádech desítek nm); naopak u slitiny TNTS nevedla anodická oxidace k vytváření výrazně tlustší vrstvy ve srovnání s termickou oxidací. Výsledky u slitiny TN by bylo možné v tomto kontextu označit jako průměr mezi dvěma předcházejícími.

5.4. Morfologie povrchu

Povrchovou morfologií lze zásadně ovlivnit vlastnosti oxidických vrstev a jejich interakce s buňkami, kostí, tkání (viz kap. 2.3. a 2.4.5.). Je tedy vhodné pro každý typ oxidické vrstvy definovat charakter jejího povrchu. Přímé porovnání jednotlivých vrstev se nachází v přílohách (kap. 13.3.).

CP Ti grade 2

Morfologie povrchu termicky připravené oxidické vrstvy na vzorku slitiny T je na Obr. 29.

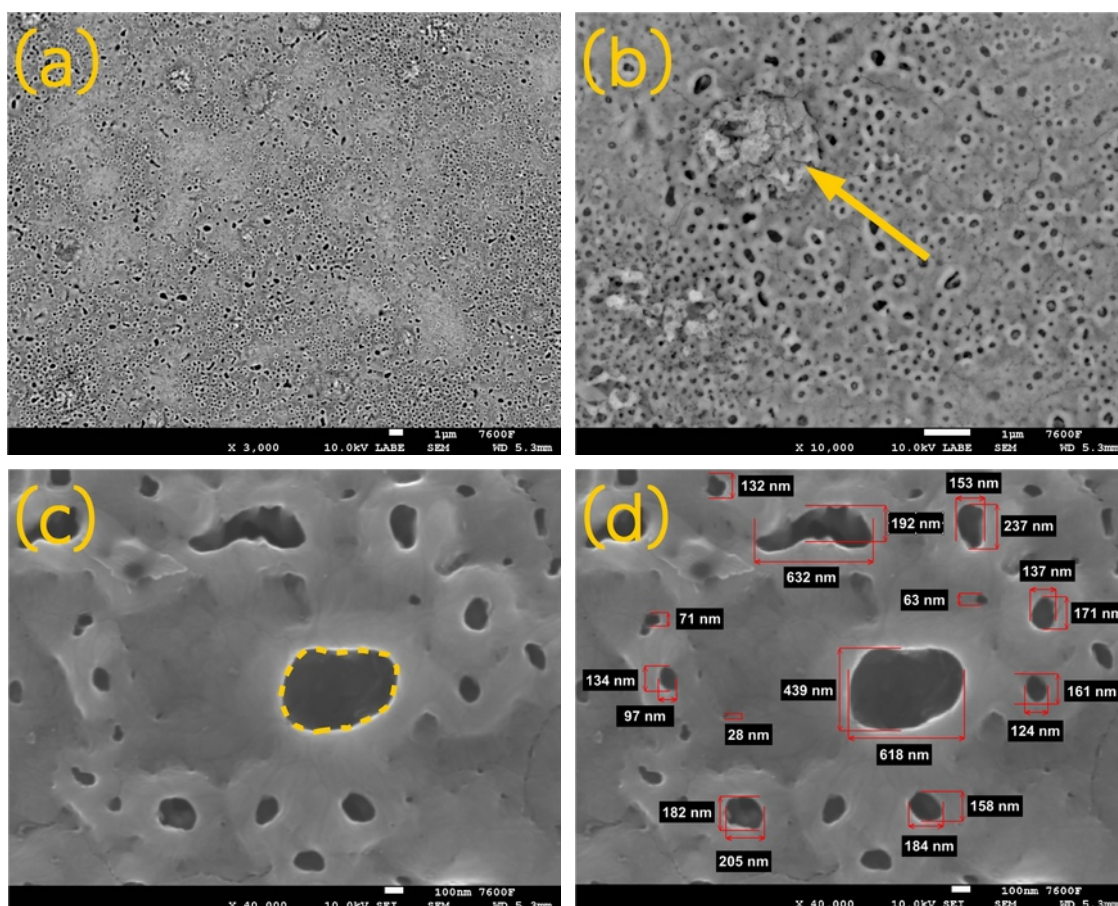


Obr. 29: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině T; (a) přehled, (b) detail [98]

Povrch je pokryt rovnoměrnou a kompaktní vrstvou, je patrný světlejší reliéf jemných oxidů na tmavším pozadí (viz Obr. 29a) a místy hrubší oxidické krystaly (vyznačeno v Obr. 29b). Vzhled povrchu odpovídá tomu, jaký je uveden na Obr. 16 (str. 35) a lze usuzovat, že zvýšení oxidační teploty by vedlo

k hrubému nárůstu oxidických krystalů. [98]

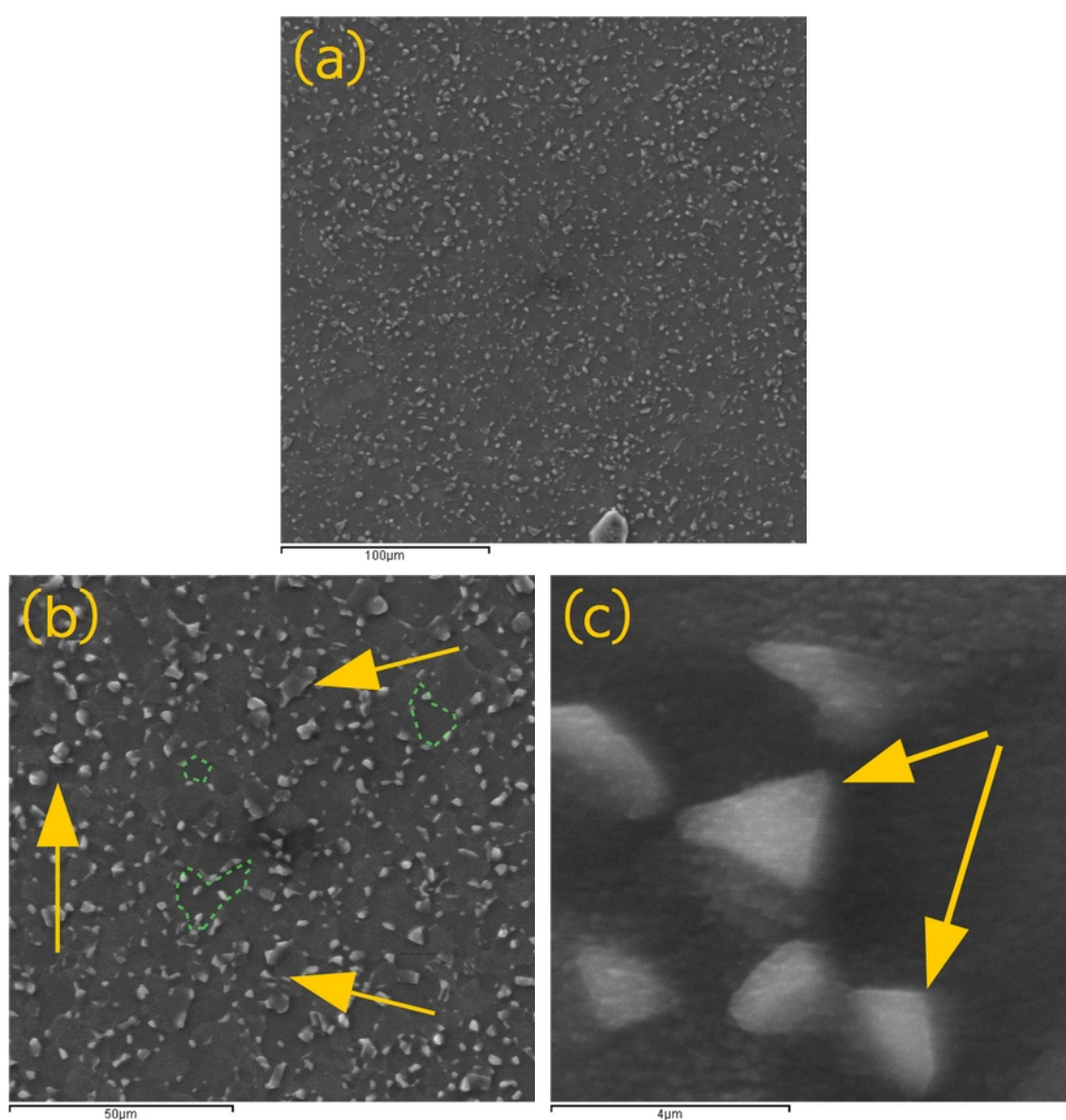
Na Obr. 30 je povrch oxidické vrstvy, která byla připravena anodickou oxidací. I v tomto případě se na povrchu nachází rovnoměrná oxidická vrstva, patrný je však vznik rovnoměrně rozmístěné struktury tvořené póry (viz Obr. 30a). Jsou zde také patrná místa, ve kterých docházelo k nárůstu hrubších oxidických krystalů (vyznačeno v Obr. 30b). Oboje odpovídá teoretickému základu (viz Obr. 20, str. 40). Na detailu struktury (Obr. 30c) je možné pozorovat, že tvar pórů se různí, od kruhovitých, přes elipsovité až k obecným tvarům. Rozměr pórů se pohybuje v rozmezí od 20 po 650 nm (viz Obr. 30d). [98, 99]



Obr. 30: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině Ti; (a) přehled, (b) detail struktury, (c) detail pórů, (d) měřená velikost pórů [98, 99]

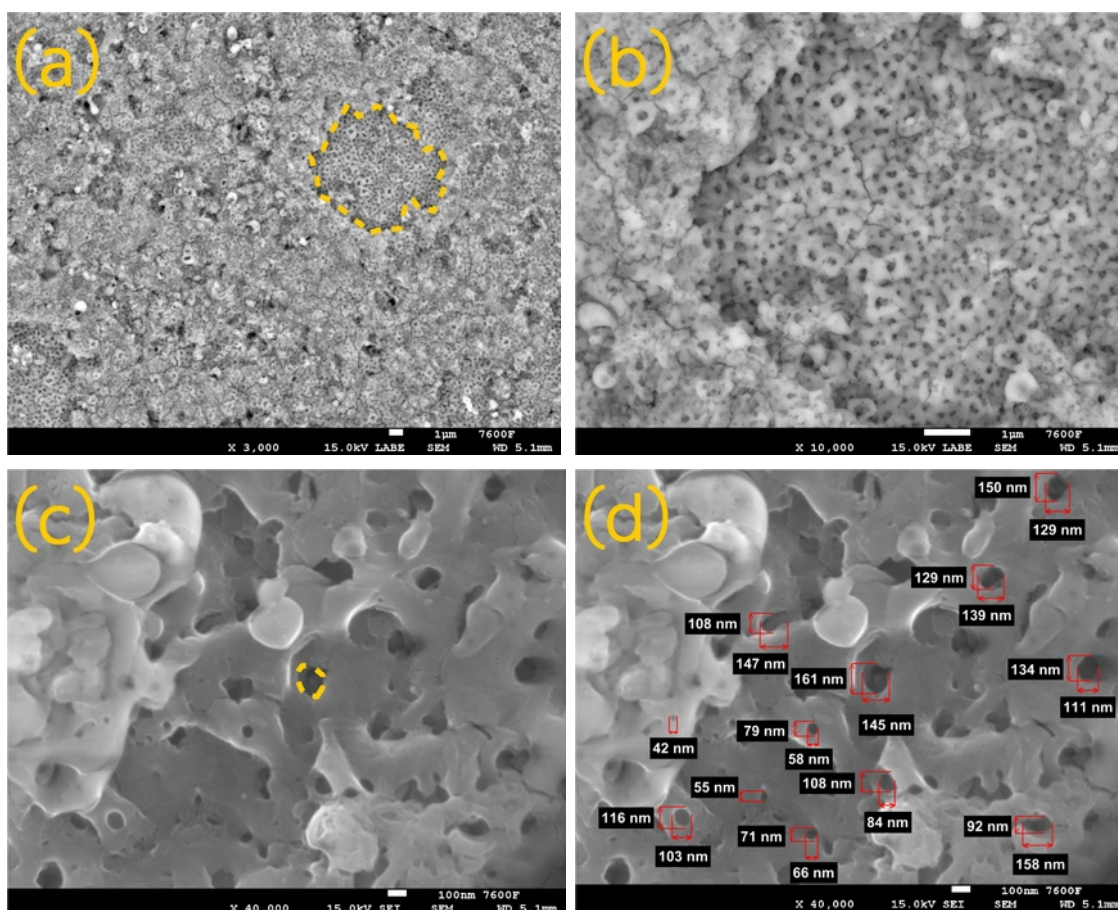
Ti-6Al-4V ELI

Povrch oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TAV (Obr. 31) je podobný vrstvě na slitině T (Obr. 29). Jedná se o kompaktní a rovnoměrný povrch (viz Obr. 31a). Světlejší reliéf oxidů (vyznačené na Obr. 31c) je ovšem, oproti termicky oxidované slitině T, hrubší a světlé oxidické krystaly jsou zastoupeny ve výrazně větším množství (označeno na Obr. 31b a 31c). Zároveň je možné pozorovat polyedrické útvary o různých stupních šedé (vyznačeno zelenou na Obr. 31b) tvořící podklad. [98]

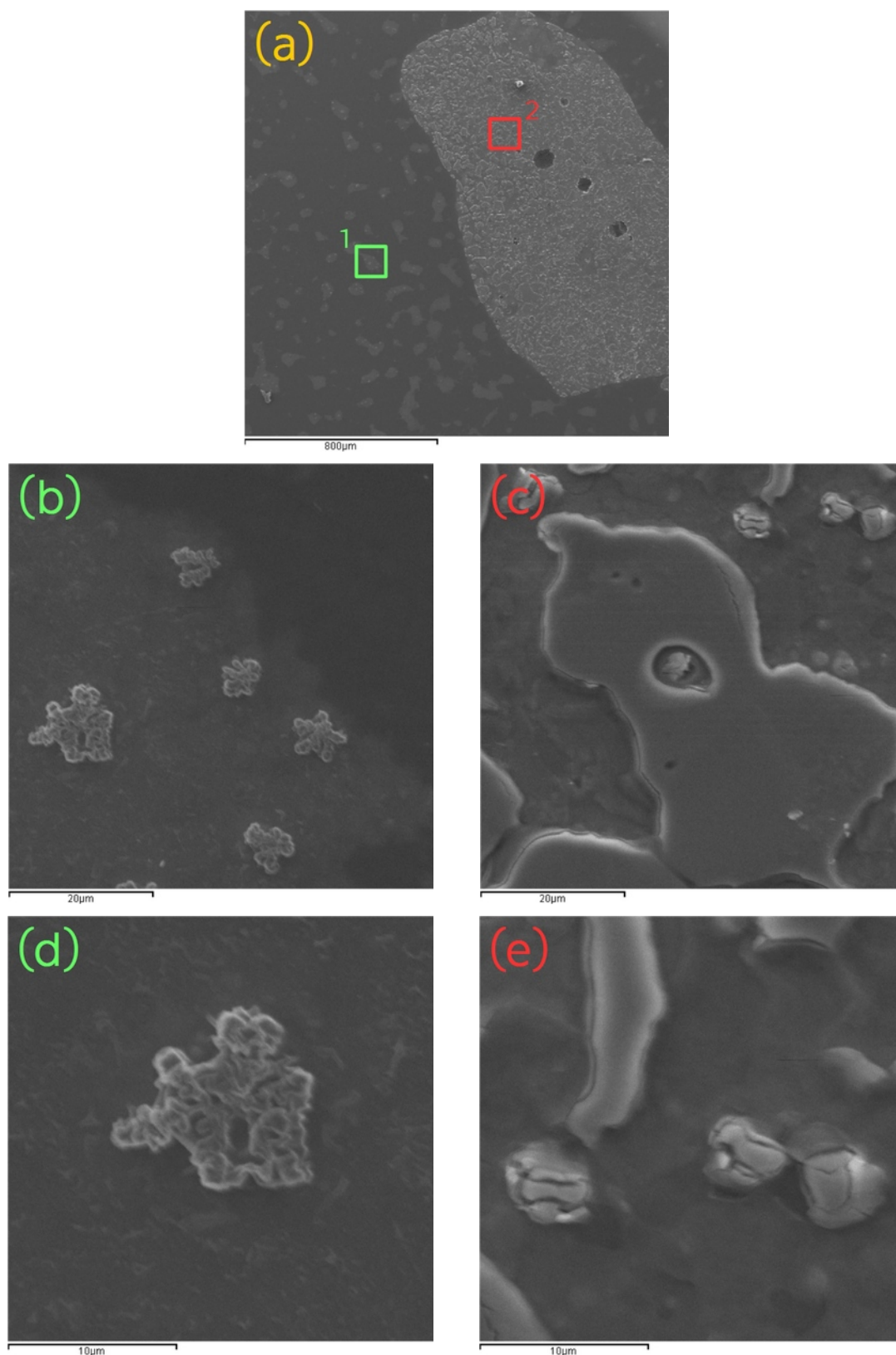


Obr. 31: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TAV; (a) přehled, (b) a (c) detaily [98]

Anodickou oxidací byla na povrchu vzorku ze slitiny TAV připravena vrstva s výraznou strukturou (viz Obr. 32), jejíž základní charakter je podobný struktuře na anodicky oxidované slitině T (Obr. 30). Oxidická vrstva je kompaktní, ale nikoli rovnoměrná (Obr. 32a) – na povrchu se nacházejí „krátery“ (vyznačeno na Obr. 32a a detail na 32b). Na samotném povrchu, i uvnitř kráterů, se nachází struktura tvořená póry (viz Obr. 32b a 32c). Póry samotné jsou, oproti těm na slitině T, více kruhové a jejich velikost méně proměnlivá. Měřením bylo zjištěno, že velikost pórů se pohybuje v rozsahu mezi 40-160 nm (Obr 32d). Na detailu (Obr. 32c) je také patrné, že póry nejsou mělké – je vidět, že pod povrchem dochází k jejich vzájemnému propojování. [99, 102]



Obr. 32: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TAV; (a) přehled, (b) detail struktury, (c) detail pórů, (d) měřená velikost pórů [99, 102]

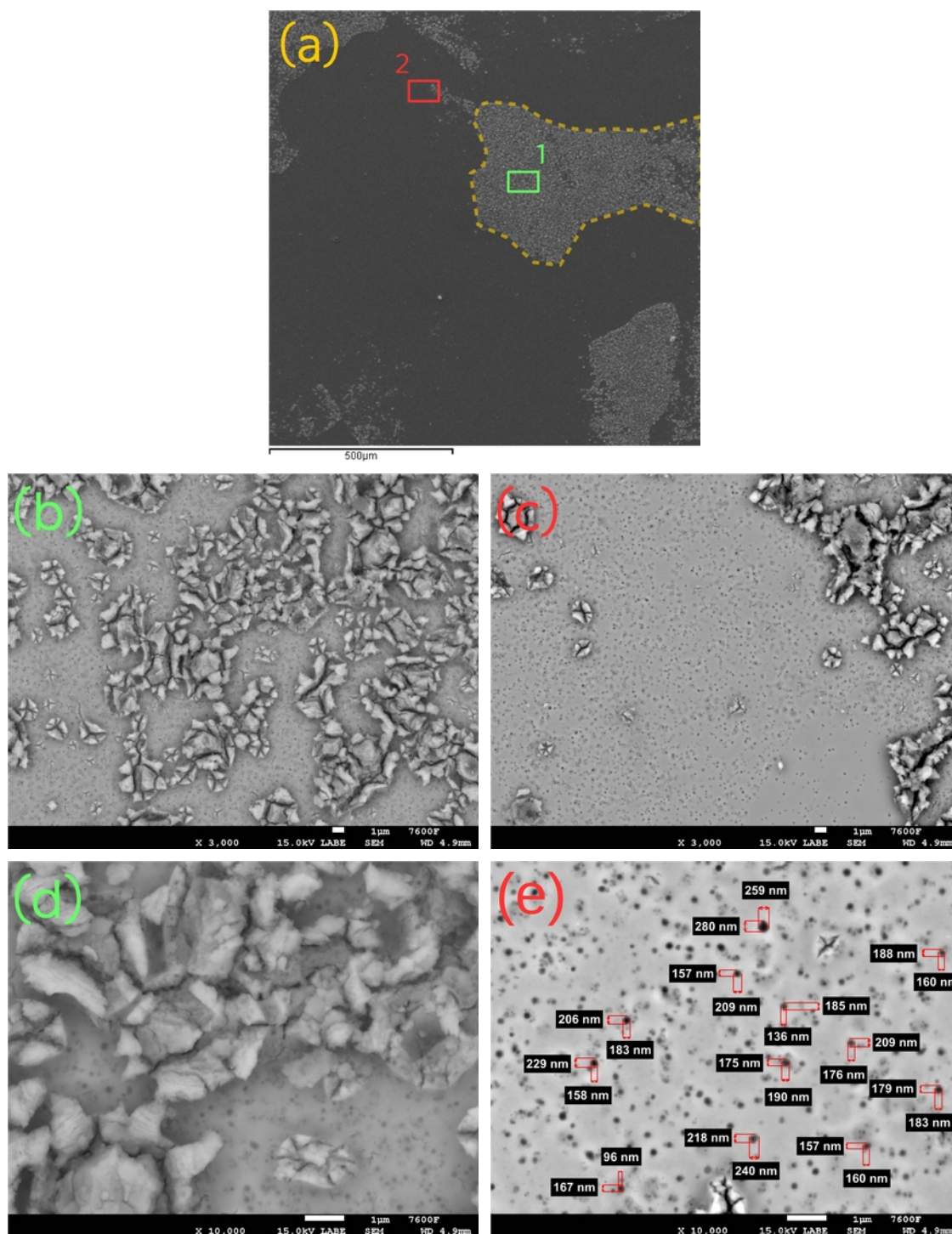


Obr. 33: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TN; (a) přehled, (b)+(d) detaily místa 1, (c)+(e) detaily místa 2 [98]

Ti-39Nb

Morfologie povrchu nacházející se na vzorku ze slitiny TN po termické oxidaci (Obr. 33, který je na předcházející straně) je výrazně odlišná od povrchové morfologie termicky oxidovaných slitin T a TAV (Obr. 29 a 31). Oxidická vrstva na povrchu vzorku je nerovnoměrná – na povrchu jsou oblasti, u nichž se jeví, že dochází k přednostnímu růstu oxidů (světlá oblast 2 označená červeně, Obr. 33a). V okolí těchto oblastí je vidět podklad, na kterém se vyskytují menší oxidické ostrůvky (oblast 1 označená zeleně, Obr. 33a). V detailech obou oblastí (Obr. 33c, 33d a 33e) je zřejmé, že charakter je obdobný – jedná se tedy o ekvivalentní oxidické nárůsty lišící se pouze ve velikosti. V oblasti s oxidickými ostrůvky (Obr. 33b) je ale také vidět, že podklad, na kterém oxidické ostrůvky vyrůstají, se nachází v odlišné oblasti (rozdíl v odstínu šedé, hranice mezi dvěma oblastmi zvýrazněna červenou). V okolí oxidického ostrůvku (Obr. 33d) je možné pozorovat jemné oxidické krystaly. Oxidy tedy pokrývají povrch kompaktně, s odlišnou intenzitou na různých místech povrchu. [98, 100]

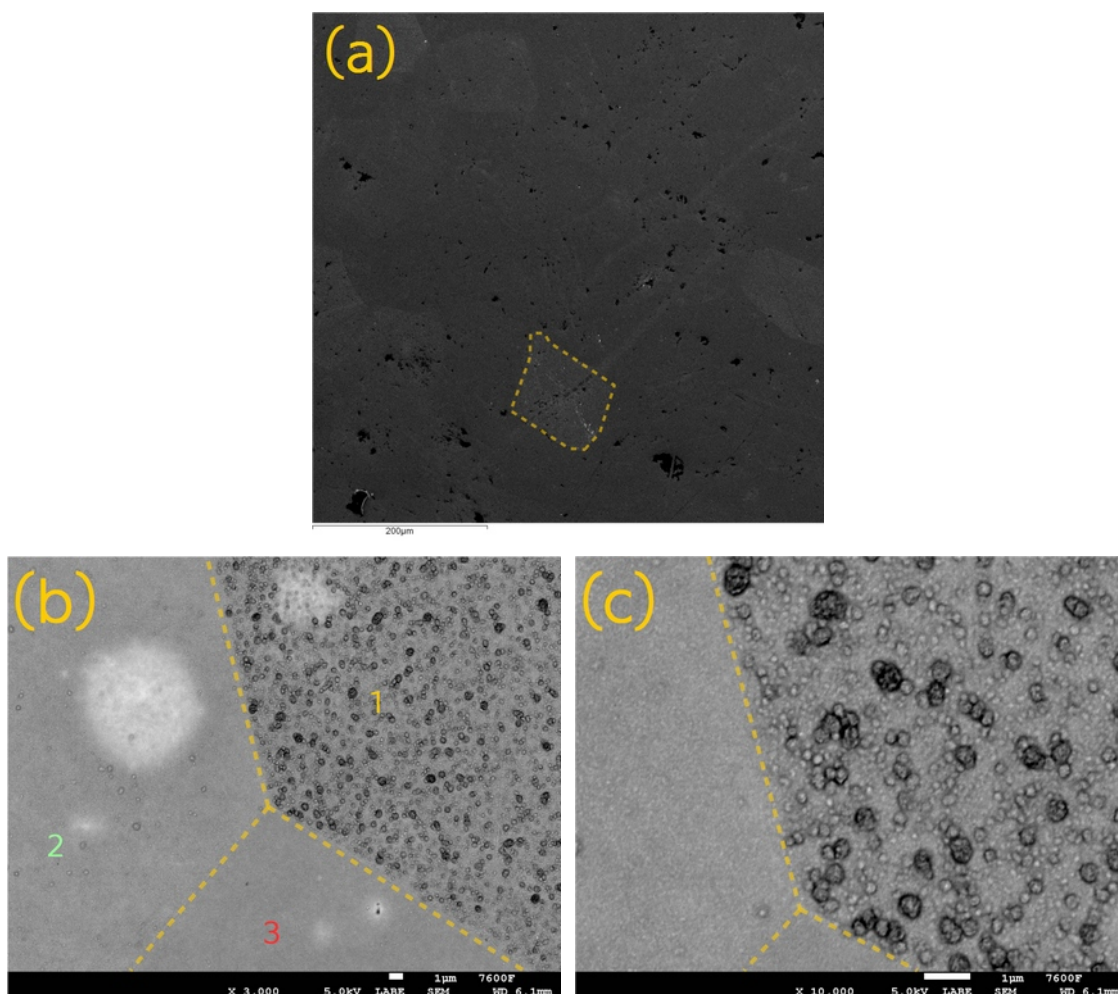
Podobný charakter povrchu oxidické vrstvy byl pozorován i u anodicky oxidovaného vzorku ze slitiny TN (Obr. 34, který se nachází na následující straně). Přehledový snímek (Obr. 34a) opět ukazuje povrch s nerovnoměrnou vrstvou. Tato vrstva je charakterizována oblastmi, na kterých je zřetelný výraznější růst oxidů. Jde o polyedrické útvary o velikosti v řádech stovek μm až jednotek mm (viz označení v Obr. 34a). Detaily z této oblasti se nacházejí na Obr. 34b a 34d. Lze vidět, že v tomto případě se nejedná o kompaktní útvary, jak tomu bylo u termicky oxidovaného vzorku TN (Obr. 33). Oblast je tvořena hrubými krystaly (které při menších zvětšeních připomínají svým tvarem růžice) mezi nimiž se nachází jemně strukturovaná vrstva. Tato jemná struktura se nalézá i mimo oblasti s výrazně narostlými oxidy (viz Obr. 34c a 34e) a je tvořena kruhovitými póry. Nejedná se ovšem o tak výrazně strukturovanou povrchovou vrstvu jako v případě anodicky oxidovaných vzorků ze slitin T a TAV. Velikost pórů se pohybuje v rozpětí 100-300 nm. [99, 100]



Obr. 34: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TN; (a) přehled, (b)+(d) detaily místa 1, (c)+(e) detaily místa 2 [99]

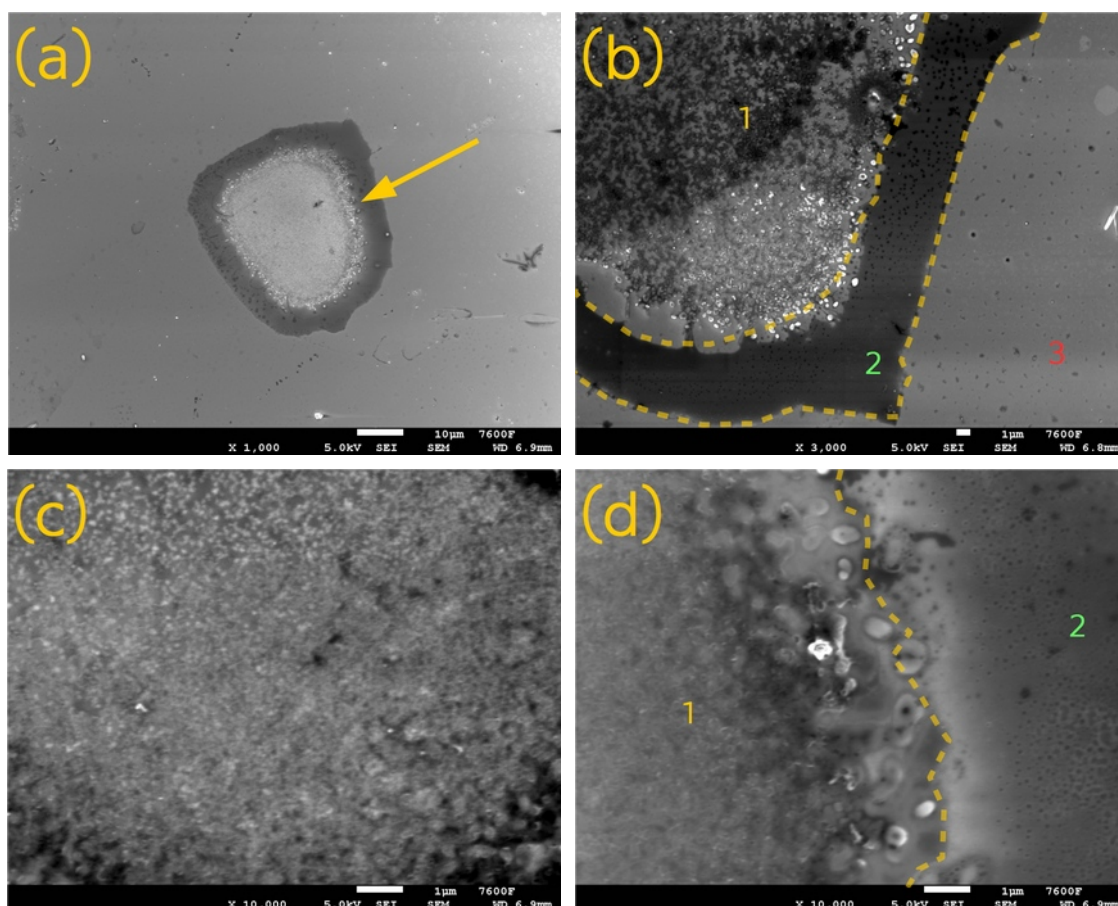
Ti-35Nb-2Zr

Termickou oxidací byla na povrchu vzorku ze slitiny TNZ (Obr. 35) připravena povrchová vrstva, která charakterem upomíná na oxidické vrstvy slitiny TN. Přehledový snímek (Obr. 35a) ukazuje na vznik nerovnoměrné povrchové vrstvy – je vidět polyedrické oblasti o různých stupních šedé, které se odlišují povrchovou texturou/strukturou. Při větším zvětšení (viz Obr. 35b) lze pozorovat, že jednotlivé oblasti oxidické vrstvy jsou jasně ohraničeny liniemi (zvýrazněno v Obr. 35a). V každé z oblastí je také možno si povšimnout oxidických krystalů o různých velikostech (viz Obr. 35c) – hrubé oxidy v oblasti 1, jemnější ve 2 a nejjemnější ve 3. Oproti vrstvám připraveným na slitině TN mají oxidy odlišný tvar a oblasti povrchové vrstvy jsou jasněji oddělené.



Obr. 35: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TNZ; (a) přehled, (b) a (c) detaily

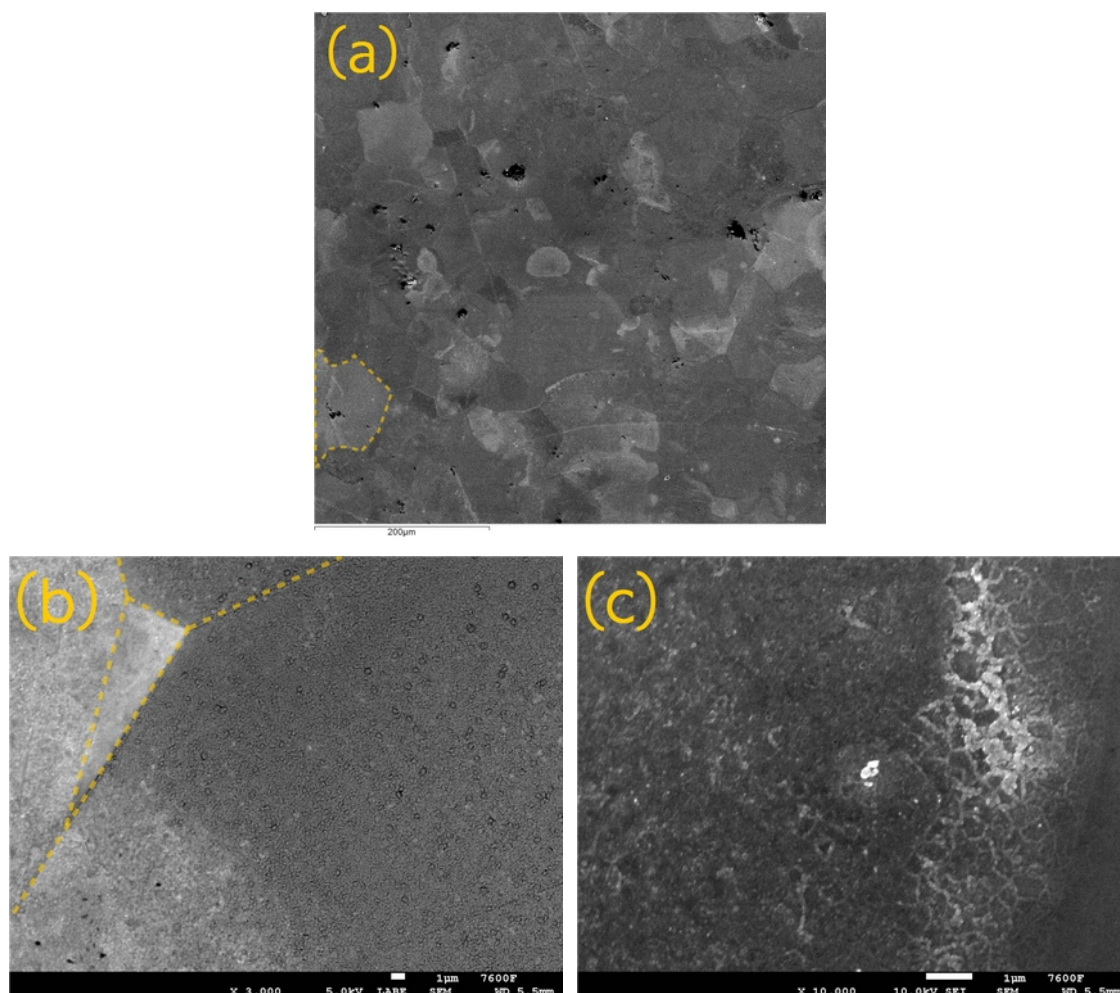
Povrch vzorku ze slitiny TNZ po anodické oxidaci (Obr. 36) byl pokryt vrstvou, která na většině povrchu kopírovala vyleštěný podklad. Na několika místech se nacházely oblasti s intenzivněji narostlými oxidy (viz Obr. 36a). Na rozhraní mezi oblastí s výraznými oxidy (oblast 1 v Obr. 36b) si lze povšimnout pruhu (oblast 2 v Obr. 36b), ve kterém je viditelná struktura tvořená póry (viz detail na Obr. 36d), v okolí (oblast 3 v Obr. 36b) jsou pak vidět náhodně rozmístěné póry (upomínají na Obr. 17a při 100 V, teorie – str. 36). Tento jev vzdáleně připomíná porézní strukturu, která se nacházela na povrchu anodicky oxidované slitiny TN (Obr. 34c a 34e), ale významně menším měřítku. Uvnitř znatelněji oxidované oblasti (viz Obr. 36c) se nenachází porézní struktura, ale hruběji narostlé oxidické krystaly.



Obr. 36: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TNZ; (a) přehled, (b) rozhraní, (c) detail oblasti 1, (d) detail rozhraní oblastí 1 a 2

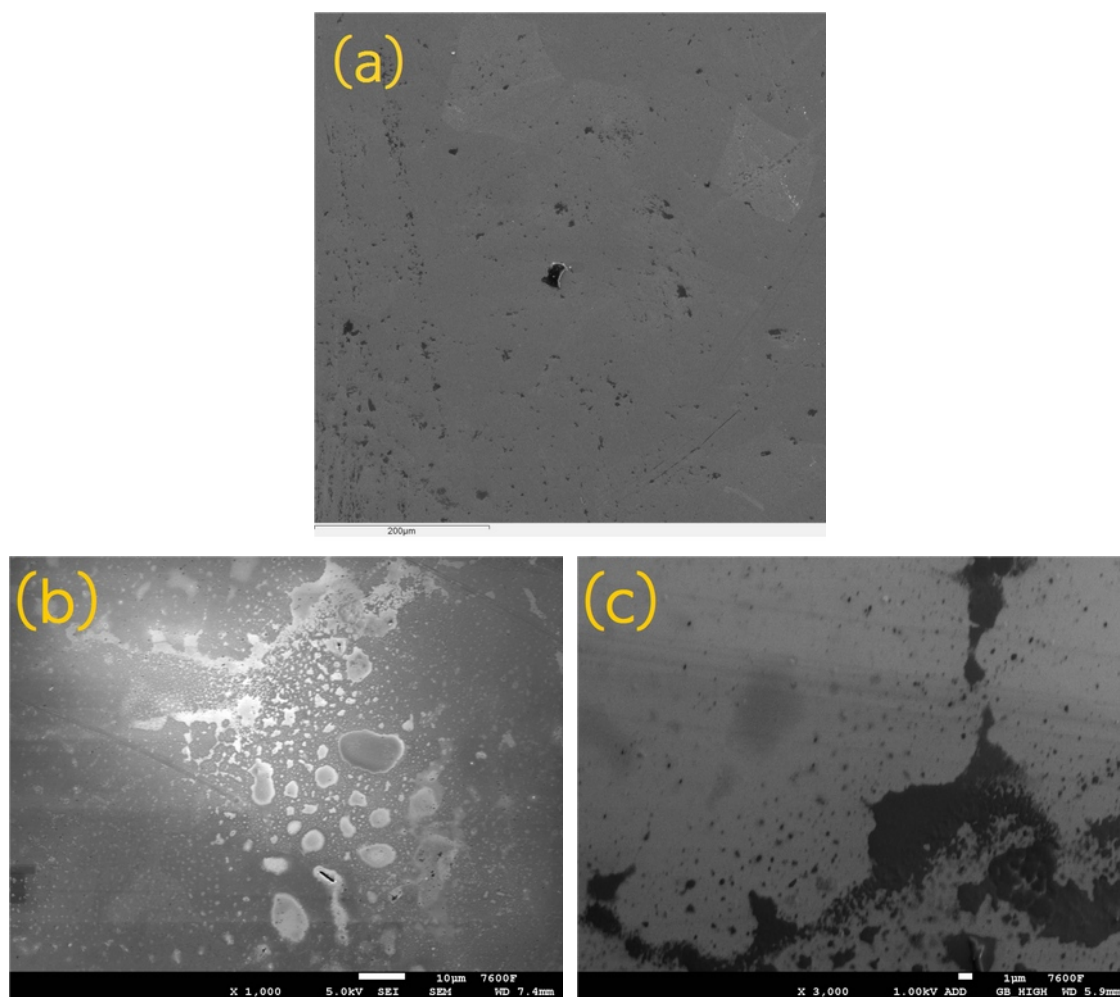
Ti-25Nb-4Ta-8Sn

V případě termické oxidace vzorku ze slitiny TNTS byla povrchová morfologie (Obr. 37) velmi podobná povrchu termicky oxidovaného vzorku slitiny TNZ. Povrch byl pokryt oxidickou vrstvou, která byla rozdělena do zřetelně ohraničených oblastí (viz Obr. 37a). I zde je možné v jednotlivých oblastech pozorovat oxidické krystaly, které mají různou zrnitost v závislosti na oblasti, kde se nacházejí (viz Obr. 37b). V tomto případě, oproti termicky oxidovanému vzorku TNZ (Obr. 35), je ovšem distribuce velikosti oxidů méně výrazná. Povrch je překryt rovnoměrnější vrstvou oxidů, ze které místy vyrůstají koncentrované oxidické shluky (Obr. 37c)



Obr. 37: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TNTS; (a) přehled, (b) a (c) detaily

Povrch anodicky oxidovaného vzorku slitiny TNZ (Obr. 38) představuje vrstvu u níž z hlediska povrchové morfologie došlo k nejméně podstatným změnám. Povrch zde je pokryt pouze z části a to velmi nepravidelnými skvrnami oxidů (viz Obr. 38a). V některých místech je možné si povšimnout oxidických krystalů (vyznačeno na Obr. 38b), které se více podobají oxidům nalezeným na povrchu dříve popsaných termicky oxidovaných vzorků. Ani při větších zvětšeních není pozorovatelný žádný náznak povrchové struktury (Obr. 38c). Obecně je povrchová vrstva jen velmi obtížně zaznamatelná pomocí elektronové mikroskopie – ačkoliv není přítomná výrazná oxidická vrstva, dochází k nabíjení vzorku a tím ke ztížení pořízení snímků.



Obr. 38: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TNZ; (a) přehled, (b) a (c) detaily

5.5. Chemické složení oxidické vrstvy

Chemické složení oxidických vrstev je ovlivněno zejména legujícími prvky oxidované slitiny, ale také, v menší míře, metodou a podmínkami oxidace. [103, 104] Chemické složení povrchu po termické a anodické oxidaci uvádějí tabulky 17 (pro slitiny T a TAV) a 18 (pro slitiny TN, TNZ a TNTS).

Tab. 17: Chemické složení oxidovaných vzorků Ti a TAV [98, 99]

Materiál	Oxidace	O [at.%]	O _c [at. %]	Ti [at.%]	Al [at.%]	V [at.%]	C [at.%]
T	Termická	48,0	8,0	28,0	---	---	16,0
	Anodická	51,0	10,0	27,0	---	---	12,0
TAV	Termická	38,0	14,0	22,0	7,0	4,0	15,0
	Anodická	53,0	9,0	23,0	3,0	2,0	10,0

Tab. 18: Chemické složení oxidovaných vzorků TN, TNZ a TNTS [98–100]

Materiál	Oxidace	O [at.%]	O _c [at. %]	Ti [at.%]	Nb [at.%]	Zr [at.%]	Ta [at.%]	Sn [at. %]	C [at.%]
TN	Termická	52,0	5,0	18,0	7,0	---	---	---	18,0
	Anodická	44,0	13,0	16,0	6,0	---	---	---	21,0
TNZ	Termická	50,0	8,5	21,5	5,0	0,0	---	---	15
	Anodická	42,0	12,0	17,7	6,0	0,3	---	---	22,0
TNTS	Termická	47,2	6,0	22,0	3,2	---	0,8	1,3	19,5
	Anodická	40,3	9,5	16,5	4,0	---	1,5	1,2	27,0

Analýza chemického složení povrchu oxidovaných vzorků ukazuje, že oxidická vrstva je primárně složena z oxidu titaničitého (TiO₂). Toto je určeno z poměrů procentuálního zastoupení O₂ a Ti a výsledků měření: Ti 2p na 458,8 eV (což je Ti+IV) a O 1s na 530,1 eV, které dohromady tvoří vazbu O-Ti. [98, 99]

Vzorky ze slitiny T vykazují povrch s plně oxidovaným Ti+IV pro obě oxidační metody. [98, 99]

U termicky oxidovaných vzorků ze slitiny TAV jsou na povrchu všechny prvky v plně oxidovaném stavu Ti+IV, Al+III (Al 2s na 119,0 eV), V+V (V 2p na 517,9 eV). Oproti tomu u anodicky oxidovaných vzorků slitiny TAV

obsahuje povrch i nižší oxidované stavy: 29 % Ti je ve formě nižších oxidů (2p mezi 457,2 eV a 456,0 eV), Al je také ve formě nižšího oxidu (2s na 118,1 eV) a kovové legury (116,1 eV), V byl v plně oxidovaném stavu V+V. [98]

V případě slitiny TN, TNZ a TNTS jsou všechny prvky u obou způsobů oxidace v plně oxidovaném stavu, Ti viz předchozí výsledky, Nb je ve stavu Nb+V (Nb 3d na 207,2 eV), Ta ve stavu Ta+V (4f na 26,8 eV a 28,8 eV) a Sn ve stavu Sn+V (3d_{5/2} na 486,7 eV). [98]

Výjimkou je slitina TNZ, kde v případě termické oxidace nebyla na povrchu zjištěna přítomnost Zr a v případě anodické oxidace pouze velmi malé množství Zr. Toto by mohlo být způsobeno tím, že Ti má menší entalpii než Zr. Je tedy možné, že Ti segregoval na povrch a odstínil Zr. Tento efekt je umocněn oxidací za vyšších teplot (a tedy urychlením difuze). Dle autora článku [105] vykazují Ti i Zr velmi podobné chování a článek [106] uvádí, že při vyšším obsahu Zr ve slitině přibývá oxidů Zr.

Povrch vzorků při měření vykazuje znečištění uhlíkem, jehož obsah se pohybuje v rozmezí od 10 po 27 %. Kontaminace uhlíkem je běžná pro měření prováděná v atmosférickém vzduchu a naměřené hodnoty obsahu C jsou relativně nízké.

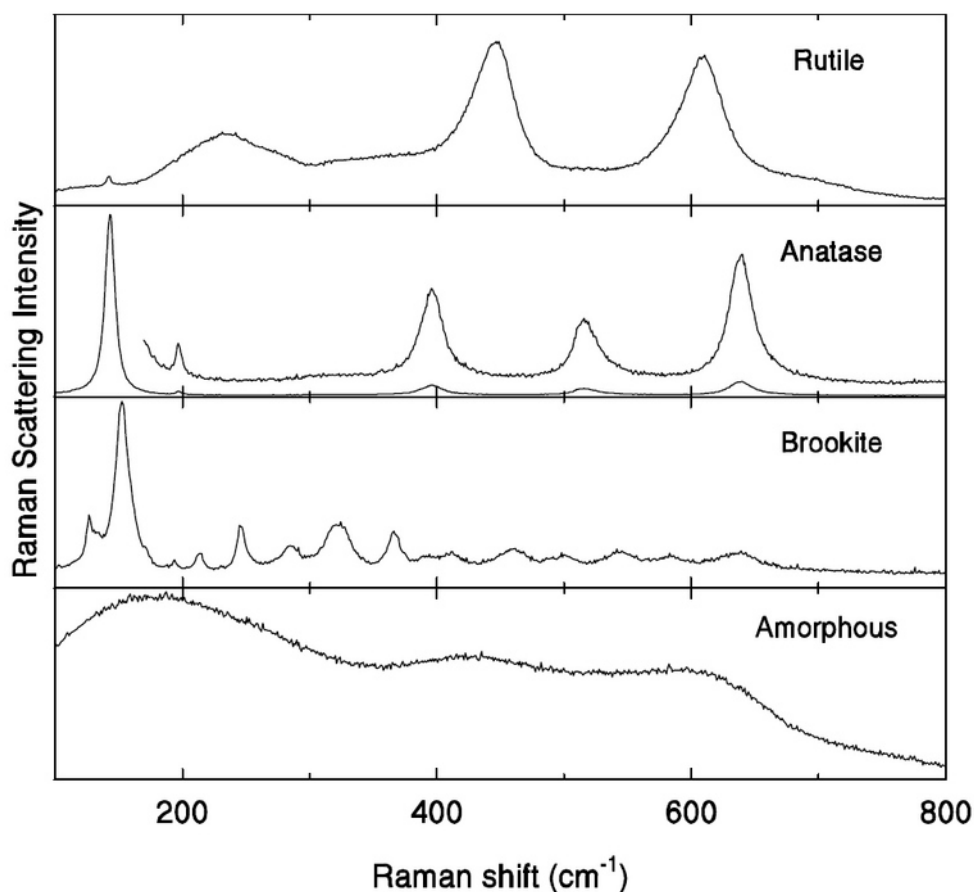
V tomto kontextu je nutné podotknout, že naměřený obsah kyslíku nepřísluší pouze oxidům. Kyslík vázaný na uhlík (označený O_c) tvoří zhruba 5-15 % z uvedeného obsahu kyslíku. Uvedený zbytek přísluší oxidům Ti, případně Nb nebo V. Kolik kyslíku přísluší případným oxidům Al není možné určit, jelikož Al a C mají velmi podobné vazebné energie. Případný podíl oxidů Al je zahrnut do položky O_c. [98]

Z hlediska chemického složení není v oxidických vrstvách připravených termickou a anodickou oxidací výrazného rozdílu. Legující prvky jsou vždy ve velmi podobném zastoupení. Porovnáním s měřením chemického složení čistých slitin a na základě přítomnosti Al 2s píku, lze usuzovat, že většina legujících prvků je v oxidické vrstvě primárně přítomna ve formě substitučních atomů TiO₂. [107]

5.6. Struktura oxidické vrstvy

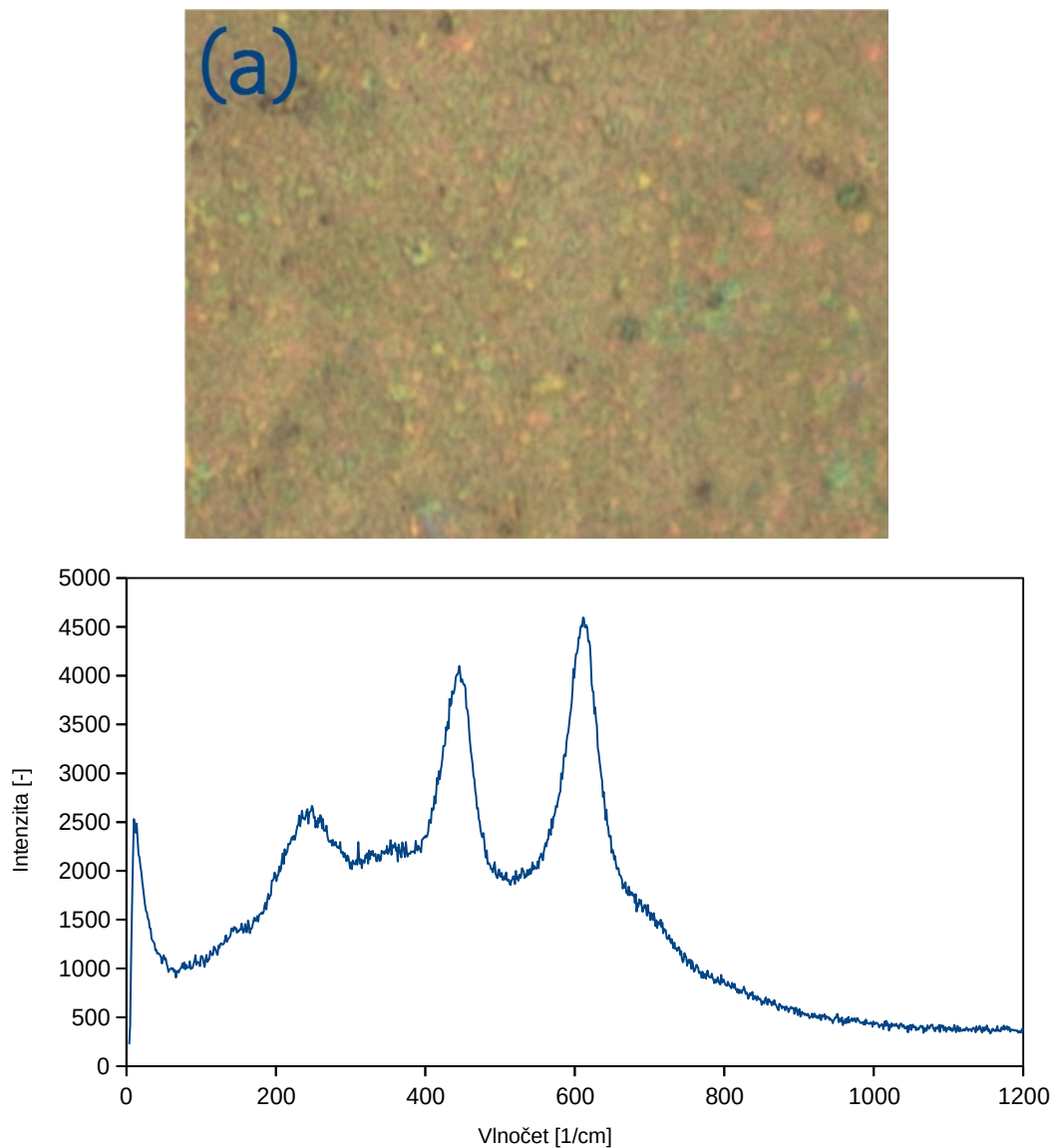
Struktura oxidické vrstvy na titanových slitinách je dalším z parametrů, který může výrazně ovlivnit vlastnosti a chování oxidické vrstvy.

Dle předpokladu (viz články [28, 50, 51, 66, 67]) vzniká na titanu oxidická vrstva složená primárně z TiO_2 . V závislosti na oxidovaném materiálu, metodě oxidace a jejích podmínkách pak vznikají různé strukturní fáze TiO_2 . Modelová spektra pro různé struktury (tj. amorfni, anatasovou, rutilovou, brookitovou fázi) se nalézají na Obr. 39. Podle těchto spekter byly vyhodnocovány naměřené hodnoty a spektrální křivky z Ramanovy spektroskopie



Obr. 39: Modelová Ramanova spektra pro struktury oxidických vrstev TiO_2 na titanových slitinách [81]

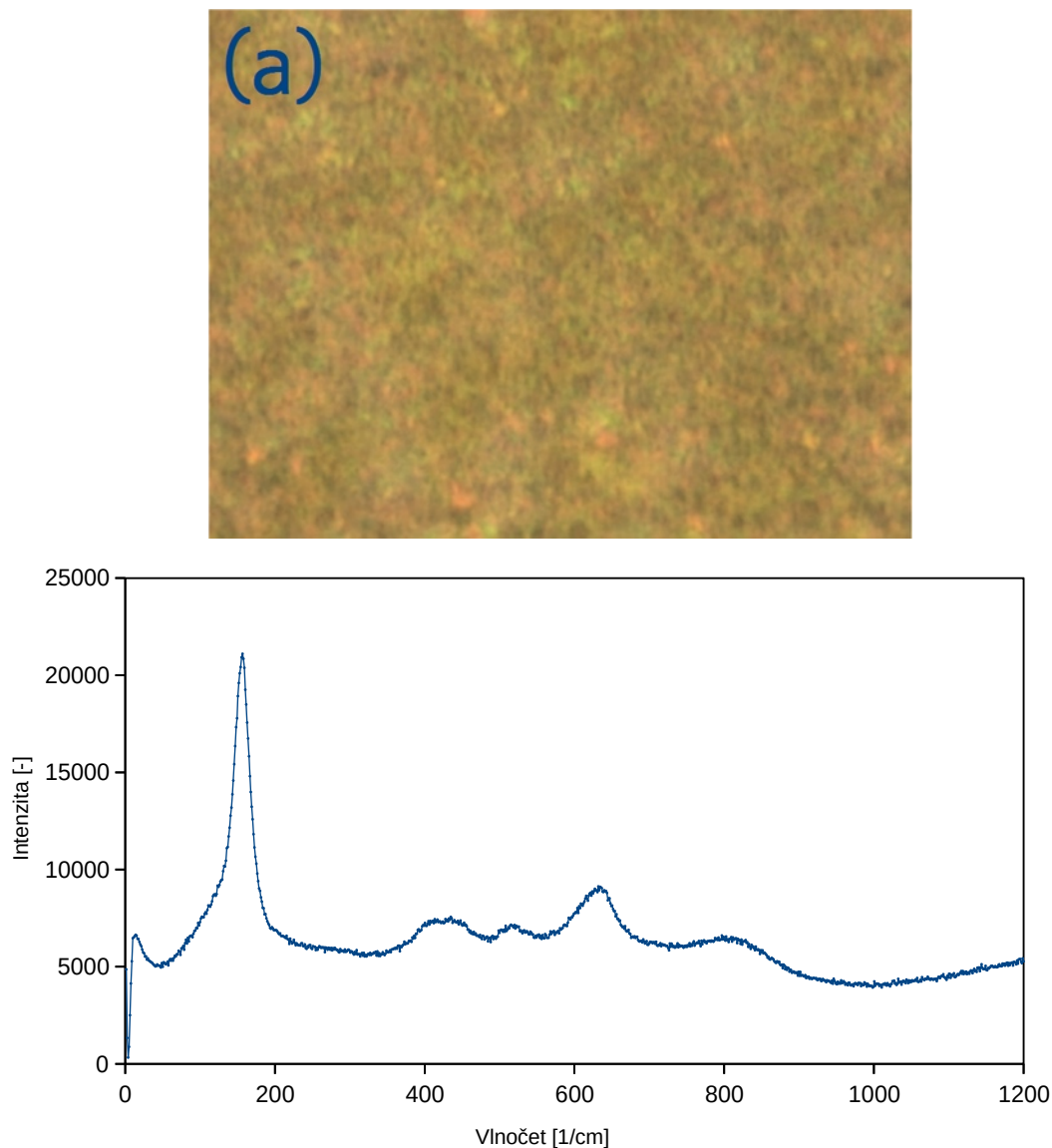
Povrch termicky oxidovaného vzorku ze slitiny TAV a příslušné Ramanovo spektrum, které bylo získáno z tohoto povrchu, uvádí Obr. 40.



Obr. 40: Povrch termicky oxidované slitiny TAV (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu (b)

Povrch termicky oxidovaného vzorku TAV byl tvořen kompaktní a jednolitou vrstvou (viz Obr. 40a), což bylo ověřeno měřeními na různých místech, která ústila ve vždy shodné výsledky. Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu (Obr. 40b) vypovídá, že oxidická vrstva je tvořena primárně rutilovou strukturou a zbytky anatasové fáze TiO_2 (viz porovnání s Obr. 39).

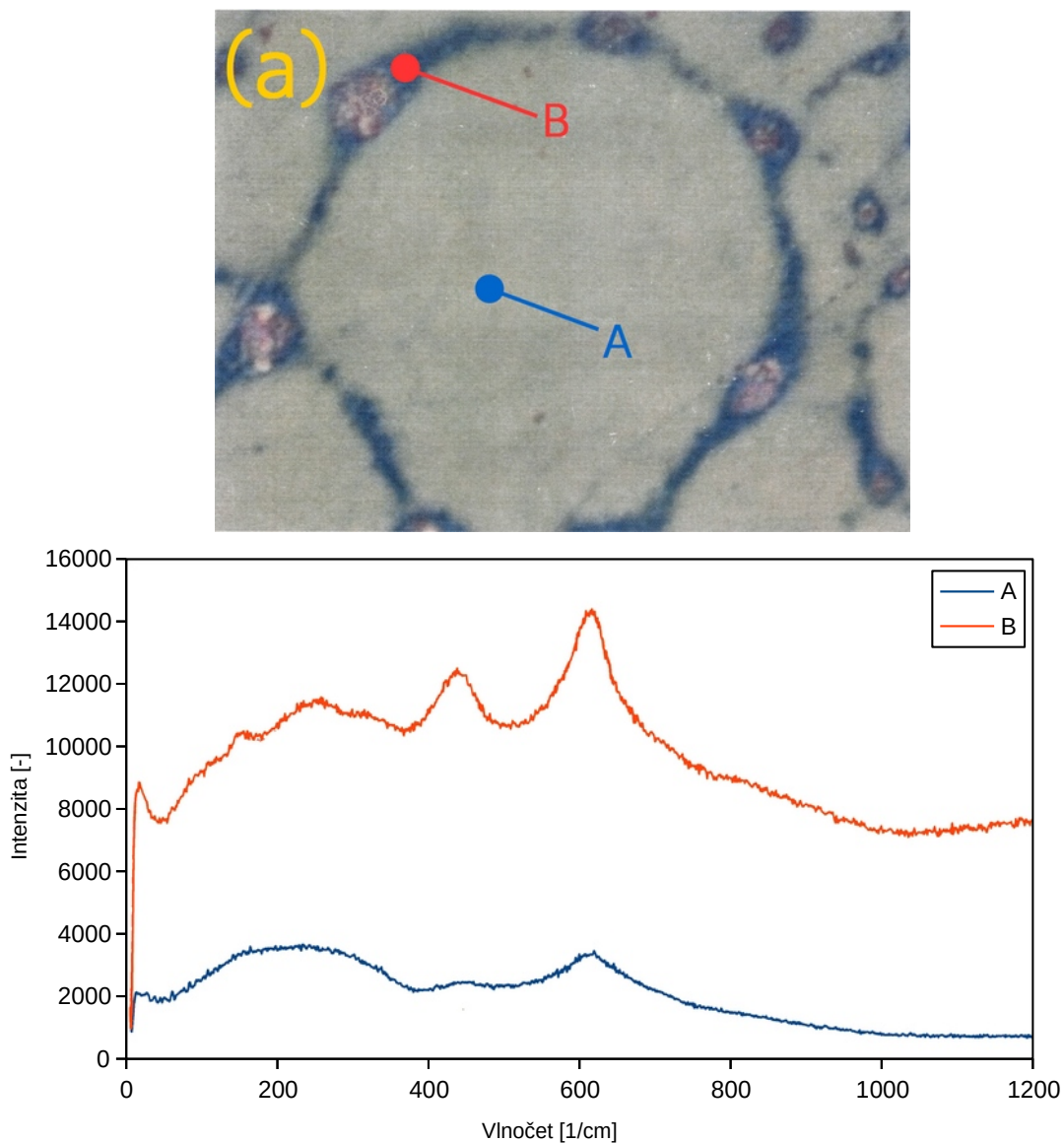
Povrch anodicky oxidovaného vzorku ze slitiny TAV a příslušné Ramanovo spektrum, které bylo získáno z tohoto povrchu, uvádí Obr. 41.



Obr. 41: Povrch anodicky oxidované slitiny TAV (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu (b)

Anodicky oxidací připravená vrstva na slitině TAV (Obr. 41) je také jednolitá a kompaktní (viz Obr. 41a), což bylo z hlediska struktury ověřeno měřením v různých místech. Výsledné Ramanovo spektrum (Obr. 41b) ukazuje, že oxidická vrstva je tvořena převážně anatasovou fází TiO_2 . Dva z menších píků také ukazují na přítomnost rutilové struktury.

Povrch termicky oxidovaného vzorku ze slitiny TN a příslušné Ramanovo spektrum, které bylo získáno z tohoto povrchu, uvádí Obr. 42.

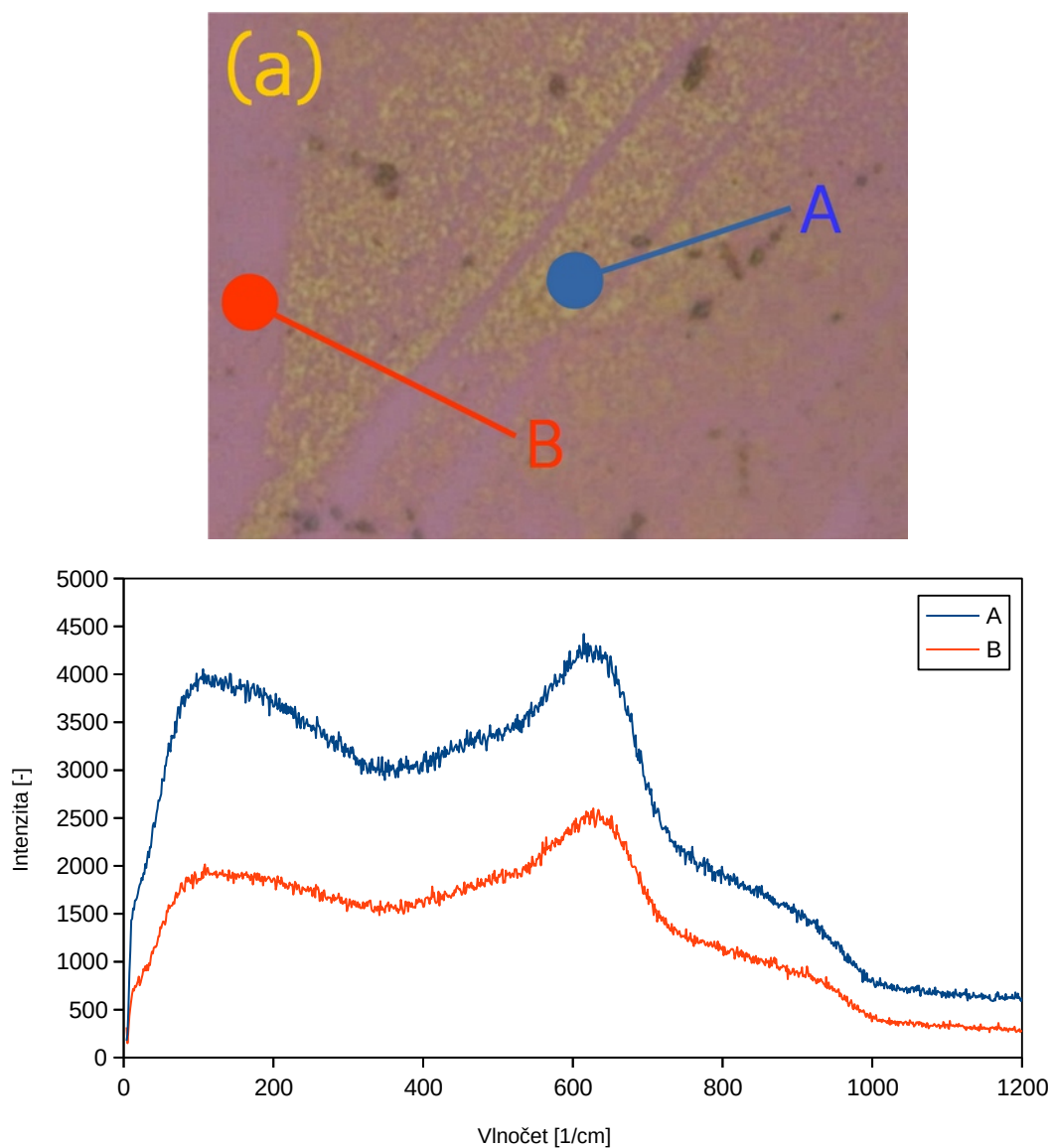


Obr. 42: Povrch termicky oxidované slitiny TN (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu v místech A a B (b)

Na povrchu termicky oxidovaného vzorku slitiny TN (Obr. 42) je možné vidět nekompaktní povrchovou vrstvu, která je charakterizována oblastmi s jasně odlišeným zbarvením (viz Obr. 42a). Povrch lze rozlišit na dvě různé oblasti – stříbrně zbarvené oblasti (na snímku označené A) a modré oblasti (na snímku označené B). Na obou oblastech bylo provedena analýza struktury a výsledná Ramanova spektra se nacházejí na Obr. 42b. Ve stříbrně

zbarvených oblastech (značeno A) byla analýzou zjištěna amorfní struktura s náznaky rutilových píků, kdežto v modrých oblastech (značených B) byla zjištěna vrstva s rutilovou strukturou. [108, 109]

Povrch anodicky oxidovaného vzorku ze slitiny TN a příslušné Ramanovo spektrum, které bylo získáno z tohoto povrchu, uvádí Obr. 43.



Obr. 43: Povrch anodicky oxidované slitiny TN (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu v místech A a B (b)

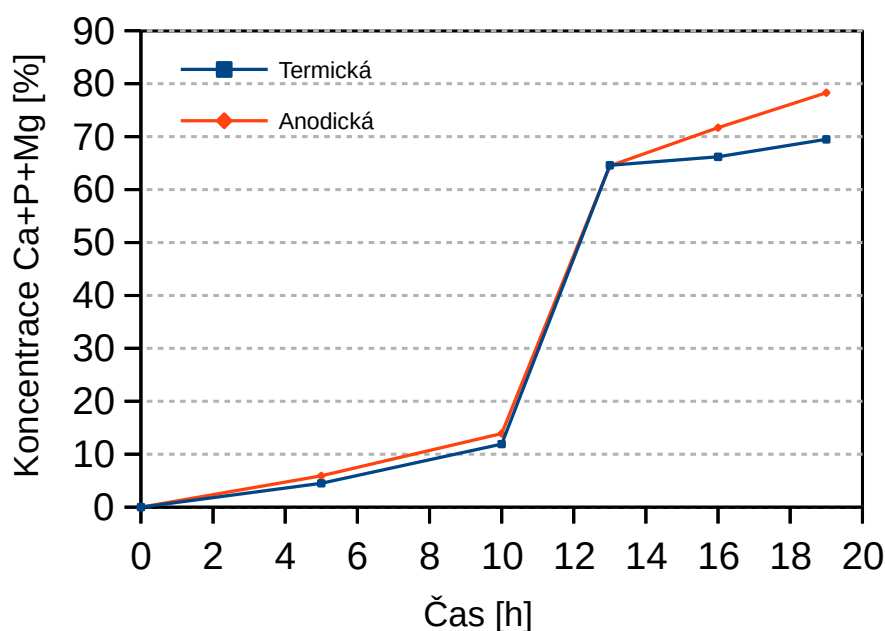
Povrch anodicky oxidovaných vzorků TN (Obr. 43) je, podobně jako v případě termicky oxidovaných vzorků (Obr. 42), tvořen nekompaktní vrstvou. V tomto případě je vrstva složena z fialového podkladu, na kterém se na-

cházejí zlaté oblasti (viz Obr. 43a). Dvěma různým oblastem odpovídají i dvě Ramanova spektra (viz Obr. 43b). V případě místa B, odpovídajícího fialovému podkladu, vypovídá Ramanovo spektrum o amorfní struktuře vrstvy (viz porovnání s Obr. 39). Oblasti zlaté barvy (místo A) dle spektra také odpovídá amorfní struktura, ale křivka o vyšších intenzitách odpovídá masivnější povrchové vrstvě. V obou případech je také přítomen náznak rutilového píku. [108, 109]

5.7. Růst hydroxylapatitu

Překrývání povrchu oxidovaných vzorků hydroxylapatitovou vrstvou (pořtažmo vrstvou sloučenin Ca+P+Mg) představuje simulaci růstu kosti v lidském těle. Tento experiment umožňuje v určitém měřítku hodnotit a porovnávat schopnost materiálu, jak by mohl reagovat s tkání. [110–113]

Růst sloučeniny Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků ze slitiny T se nachází na Obr. 44.

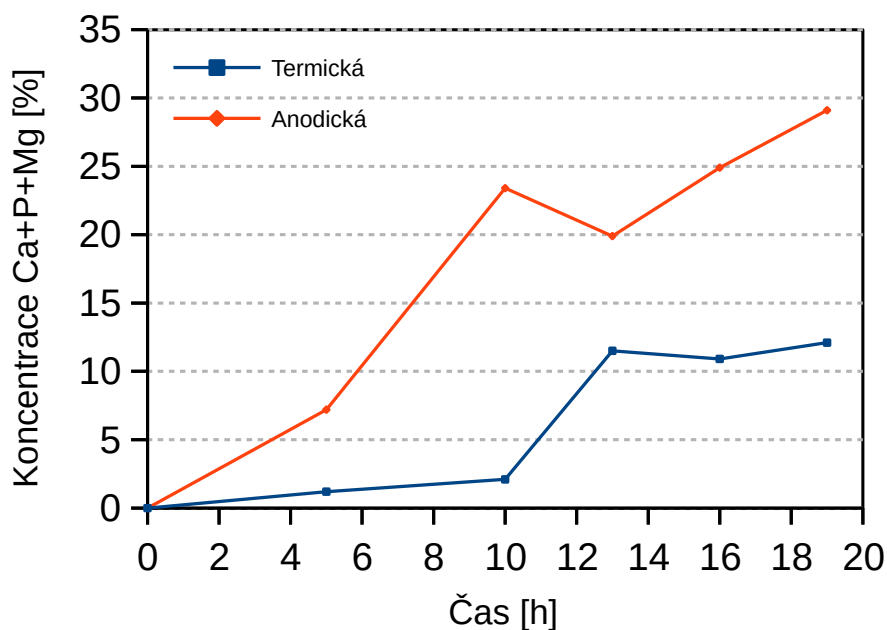


Obr. 44: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků T v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin [98]

Křivky sestavené z naměřených hodnot ukazují, že v případě vzorků slitiny

ny T byl průběh růstu Ca+P+Mg obdobný pro obě metody oxidace. Během prvních 10 hodin pozvolný nárůst na zhruba 10% překrytí povrchu, po kterém následoval strmý nárůst na 65% překrytí. Až v tomto okamžiku, po 13 hodinách, lze pozorovat mírné odlišení termicky a anodicky oxidovaných vzorků. Zatímco termicky oxidovaný vzorek vykazuje spíše stabilizování hodnot v rozmezí 65-70 %, u anodicky oxidovaného vzorku dochází dále k lineárnímu nárůstu, ačkoliv pomalejšímu, na přibližně 80 %. Je ovšem možné říci, že chování vzorků je téměř totožné. [98]

Růst sloučeniny Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků ze slitiny TAV se nachází na Obr. 45.

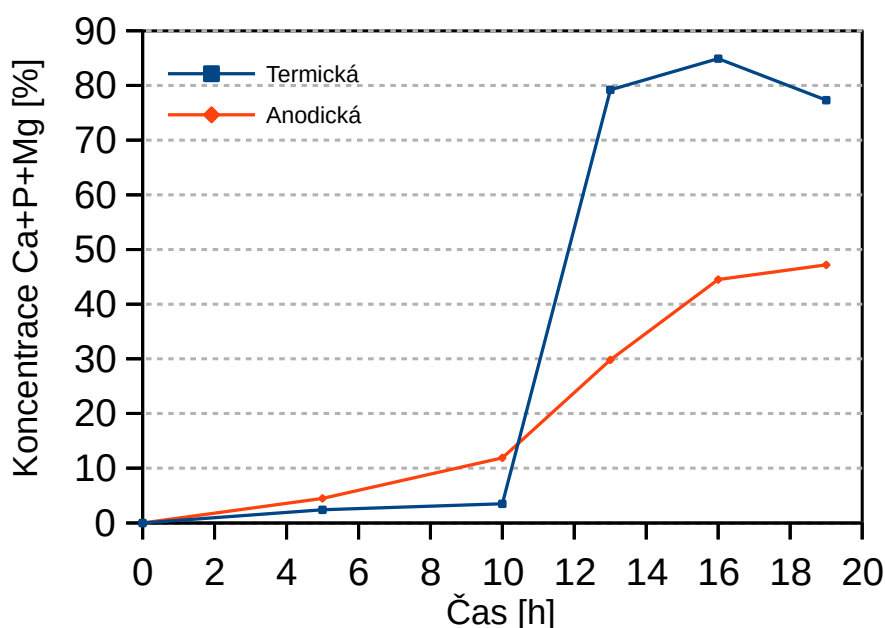


Obr. 45: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků TAV v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin [98]

Průběh růstu Ca+P+Mg je v případě oxidovaných vzorků TAV mírně odlišný od oxidovaným vzorkům slitiny T (Obr. 44), ale zároveň je zaznamenán rozdílný průběh mezi termicky a anodicky oxidovanými vzorky. U termicky oxidovaného vzorku dochází k velmi pozvolnému nárůstu v prvních 10 hodinách – pouze na zhruba 2,5% překrytí povrchu, následuje prudší nárůst a pak stabilizace na přibližně 11 % překrytí po 19 hodinách. Průběh je analogický k výsledkům termicky oxidovaného vzorku slitiny T, ale při výraz-

ně nižších hodnotách. Povrch anodicky oxidovaného vzorku vykazuje prudší nárůst během prvních 10 hodin a to v porovnání s termicky oxidovaným vzorkem TAV i oběma vzorky T. Hodnota překrytí dosahuje 23 %, ale poté dochází k mírnému poklesu na 20 %. Během delšího ponoření do HBSS ovšem následuje opět zhruba lineární nárůst, při kterém je dosaženo 30 % při 19 hodinách. Pokles koncentrace na 13 hodinách může souviset s částečným rozpouštěním části sloučeninové vrstvy [98]. Autoři článku [114] uvádějí obdobný pokles u Ca a P, ale po mnohem delší době. Záznam růstu sloučeninové Ca+P+Mg vrstvy představený v této práci, se v dostupné literatuře neuvádí.

Růst sloučeniny Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků ze slitiny TN se nachází na Obr. 46.

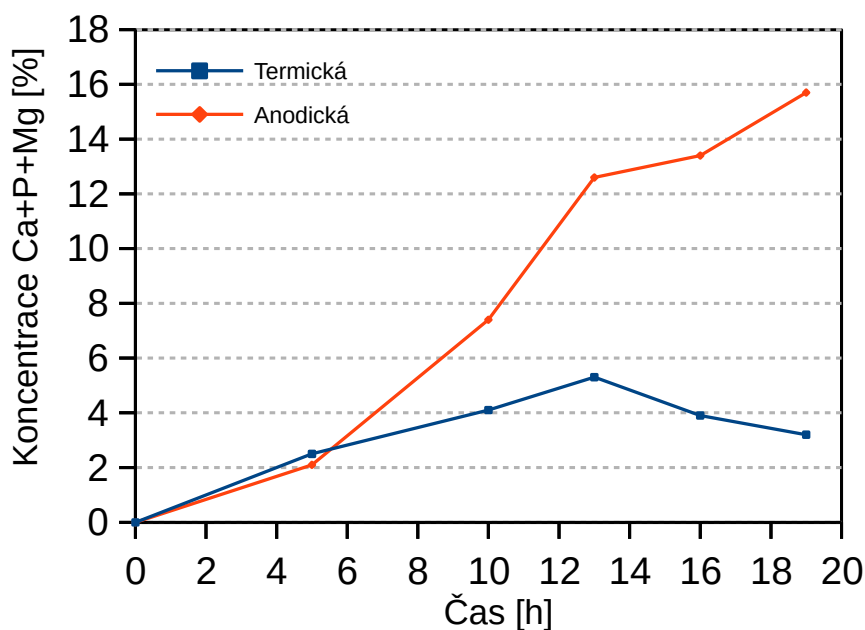


Obr. 46: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků TN v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin [98]

Charakter průběhu růstu sloučeniny Ca+P+Mg na povrchu termicky oxidovaného vzorku slitiny TN je možné opět popsat jako analogický k termicky oxidovanému vzorku T (Obr. 44) i TAV (Obr. 45) – pozvolný začátek (~3 % po 10 hodinách); následný, v tomto případě velmi prudký a signifikantní, nárůst (~80 % po 13 hodinách); a nakonec stabilizace (lze říci,

že stále okolo 80 % po 19 hodinách). Oproti tomu průběh na povrchu anodicky oxidovaného vzorku TN by bylo možné, do jisté míry, označit jako analogický k průběhu růstu na anodicky oxidovaném vzorku TAV (Obr. 45): rychlejší reakce během prvních hodin (~11 % po 10 hodinách) a následně prudší nárůst (pokračující až do ~47 % po 19 hodinách). Oproti anodicky oxidovanému vzorku slitiny TAV zde není pozorován žádný pokles koncentrace v průběhu měřené doby, a celkově je dosaženo vyšších hodnot překrytí povrchu. [98]

Růst sloučeniny Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků ze slitiny TNZ se nachází na Obr. 47.

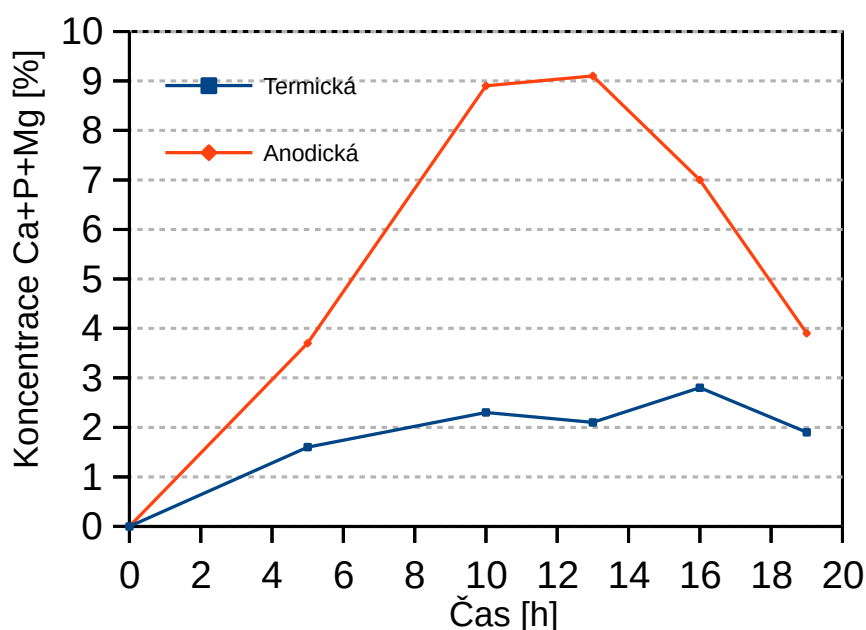


Obr. 47: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků TNZ v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin

V porovnání s předcházejícími průběhy (Obr. 44, 44 a 45) byla u oxidovaných vzorků ze slitiny TNZ naměřena o poznání menší míra překrytí povrchu sloučeninou Ca+P+Mg. Termicky oxidovaný povrch vykazoval velmi pozvolný nárůst až do 13 hodin, při kterých bylo dosaženo zhruba 5,5% překrytí povrchu; poté následoval, až do 19 hodin, mírný pokles koncentrace ústící v 3,5% překrytí povrchu. Anodicky oxidovaný povrch vykazoval výsledky nepatrně pozitivnější. Ačkoliv trend růstu Ca+P+Mg byl v prvních 5 hodinách

téměř shodný s výsledky termicky oxidovaného vzorku, došlo následně k akceleraci. Po 13 hodinách byl povrch anodicky oxidovaného vzorku pokryt z necelých 13 % a vylučování Ca+P+Mg pokračovalo i nadále – po 19 hodinách byla hodnota překrytí povrchu téměř 16 %. Platí ovšem, že v porovnání s předcházejícími výsledky anodicky oxidovaných vzorků, se jedná o výrazně pomalejší růst (poloviční oproti TAV, třetinový oproti TN a pětinový oproti T).

Jako poslední byla hodnocena slitina TNTS, růst sloučeniny Ca+P+Mg na jejím termicky a anodicky oxidovaném povrchu se nachází na Obr. 48.



Obr. 48: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků TNTS v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin

Charakter i intenzita růstu Ca+P+Mg na oxidovaných vzorcích slitiny TNTS je v zásadě podobný tomu, který byl naměřen na oxidovaných vzorcích slitiny TNZ (viz Obr. 47). Termicky oxidovaný vzorek se vykazuje pomalým, zvolným nárůstem koncentrace Ca+P+Mg (až do ~2 % po 10 hodinách) a následuje stabilizovaný stav (s menšími výkyvy) až do 19 hodin. Oproti tomu anodicky oxidovaný vzorek se vykazuje prudším nárůstem (v porovnání s termicky oxidovaným vzorkem; ~9% překrytí po 10 hodinách), chvilkovou stabilizací vrstvy a následným výrazným poklesem (mezi 13 a 19 hodinami pokles na ~4% koncentraci Ca+P+Mg). Z porovnání s výsledky vzorků ze slitiny

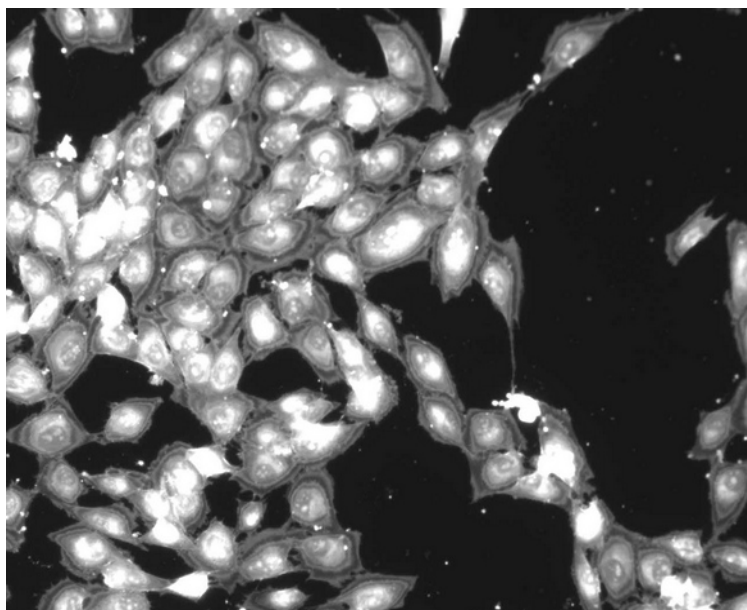
ny TNZ vyplývá ještě pomalejší růst sloučeninové vrstvy a její tendence k úbytku po poměrně krátké době.

Obecně lze k předcházejícím výsledkům pro oxidované vzorky všech hodnocených slitin dodat několik následujících poznámek:

Ze spekter XPS měření dále vyplývá, že růst Ca a P je také podporován nárůstem píku O 1s (na 531,7 eV), který přísluší oxidům příslušných prvků. Vzhledem ke vzájemnému poměru prvků Ca/P, který se pohybuje v rozmezí od 1,0 po 1,3, je možné říct, že sloučenina, která na povrchu vzniká je primárně CaHPO_4 a částečně také $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$. Při delším ponoru je růst dále podporován pH HBSS (~7,0), které pomáhá další nukleaci těchto prvků [115]. Hydroxylapatit (HA), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se pak tvoří v pozdějších fázích růstového procesu [116].

5.8. Hodnocení cytokompatibility

Interakce povrchu experimentálního materiálu s buňkami tvoří jeden z posledních kroků hodnocení biomateriálů a představuje v laboratorním hodnocení první interakci mezi hodnoceným materiálem a živými buňkami.



Obr. 49: Jedno obrazové pole povrchu anodicky oxidovaného vzorku ze slitiny TAV částečně překrytého buňkami MG63 [102]

Hodnocení cytokompatibility je možné provádět různými metodami, v tomto případě se využilo metody, která hodnotí jak velkou část povrchu hodnoceného povrchu buňky kolonizují (viz příklad na Obr. 49) po specifické době (v tomto případě se jednalo o 3 dny).

Výsledky hodnocení kolonizace povrchu buňkami MG63 pro neoxidovaný a anodicky oxidovaný vzorek ze slitiny TAV uvádí tabulka 19.

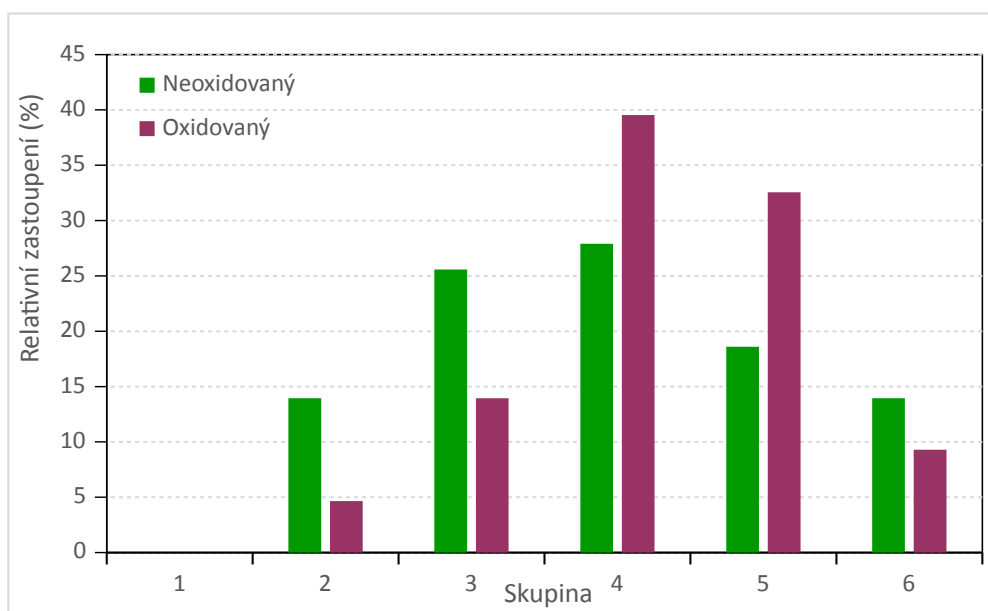
Tab. 19: Výsledky kolonizace povrchu neoxidovaného a anodicky oxidovaného vzorku TAV buňkami MG63; rozdělení do skupin dle Sturgesova pravidla, buňkami překrytá plocha a procentuální vyjádření kolonizace povrchu [102]

Číslo skupiny Míra kolonizace (od – do pixelů)	Počet skupin Překrytá plocha [px]	
	Neoxidovaný	Oxidovaný
1 (0 – 218 453)	0 0	0 0
2 (218 454 – 436 907)	6 2 664 546	2 698 053
3 (436 908 – 655 360)	11 5 966 821	6 3 250 792
4 (655 361 – 873 813)	12 8 871 820	17 13 693 685
5 (873 814 – 1 092 267)	8 7 970 652	14 13 539 564
6 (1 092 268 – 1 310 720)	6 7 050 050	4 4 602 546
Součet ploch Součet překrytí	43 32 082 104	43 35 784 640
Celková plocha vzorku	56 360 960	56 360 960
Procento překrytí [%]	56,9	63,5

Snímky povrchu byly dle Sturgesova pravidla rozděleny do 6 skupin v závislosti na míře kolonizace (skupina 1 reprezentuje nejméně kolonizovanou část povrchu, skupina 6 naopak nejvíce kolonizovanou). Byla provedena kvantifikace, kolik polí přísluší do které skupiny, a jakou míru kolonizace povrchu tento počet představuje. Součet ploch byl vztažen k celkovému hodnocenému povrchu a bylo vypočteno procentuální vyjádření jeho kolonizace. [102]

Z výsledků vyplývá že v případě neoxidovaného vzorku TAV bylo kolonizováno 56,9 % povrchu a v případě anodicky oxidovaného vzorku TAV bylo kolonizováno 63,5 % povrchu. [102]

Pro grafické vyjádření bylo také provedeno Gaussovské rozdělení jednotlivých skupin povrchu dle toho, jakou kolonizaci povrchu (relativní zastoupení) představují – viz Obr. 50.



Obr. 50: Procento kolonizace povrchu neoxidovaných a anodicky oxidovaných vzorků z TAV, rozděleno do skupin podle Sturgesova pravidla v závislosti na překrytí povrchu [102]

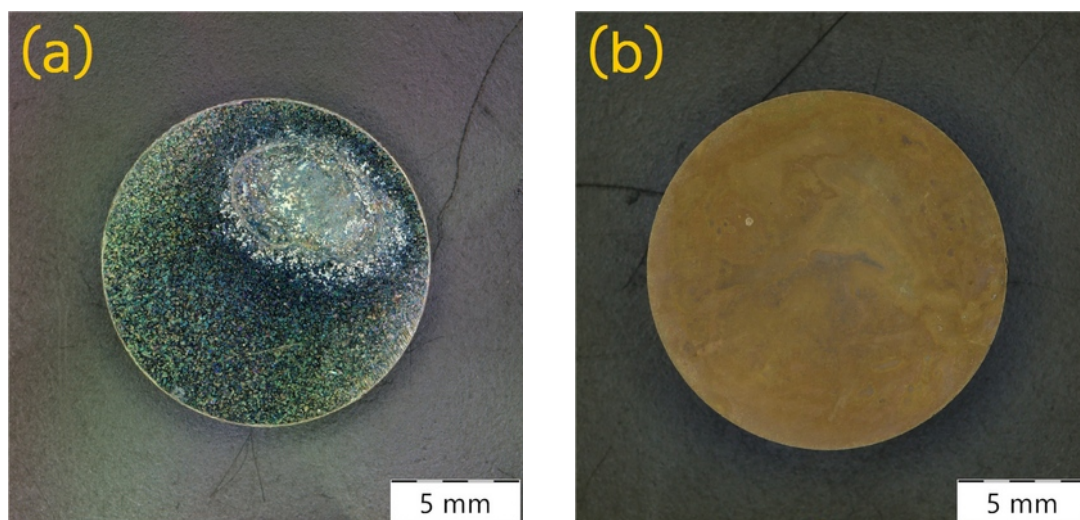
Z výsledků je patrné, že v obou případech (neoxidovaných i anodicky oxidovaných vzorků) dochází ke standardnímu Gaussovu rozdělení. Rozdíl je v posunu maxima výsledků – u anodicky oxidovaných vzorků je vyšší zastoupení více kolonizovaných skupin. [102]

6. DISKUZE

6.1. Zbarvení povrchu

Pozorované zbarvení povrchu po oxidačních procesech odpovídá, s menšími odchylkami, tomu, jaké uvádí literatura (viz např. porovnání s [3, 28, 57] a hodnotami uvedenými v kap. 2.4.4.) a to i ve vztahu k tloušťce vytvořené povrchové vrstvy (viz shrnutí výsledků v Tab. 20 a 21). Zbarvení rámcově odpovídá i u slitin TNZ a TNTS, které přímo nejsou v literatuře zmiňovány, předpokladům vycházejícím z teorie [3, 28, 57].

Menšími odchylkami jsou myšleny různé odstíny jednotlivých barev, ale ve všech případech lze potvrdit, že tenkým oxidickým vrstvám přísluší tmavší barvy, nejčastěji se pohybující okolo modré a fialové; tlustší vrstvy poté přecházejí do šedé s možnými nádechy jiných barev. Při velmi tlusté vrstvě (3,8 μm), která byla připravena anodickou oxidací na vzorku slitiny TAV, bylo dosaženo zlatého/bronzové zbarvení, které jinak dle článku [57] přísluší velmi tenké vrstvě (10-40 nm), čemuž odpovídá i zbarvení termicky oxidovaného vzorku TNTS. V literatuře nebyly nalezeny dostupné informace k vrstvám o takovýchto tloušťkách, ale v porovnání tenké a tlusté oxidické vrstvy se zlatým zbarvením (viz Obr. 51) vyplývá, že v případě tenkých vrstev je povrch lesklý, kdežto u tlustých vrstev matný.



Obr. 51: Zbarvení povrchu zlatých oxidických vrstev, tenká vrstva na termicky oxidované slitině TNTS (a) a tlustá vrstva na anodicky oxidované slitině TAV (b)

Ze zbarvení povrchu je také v určitých případech možné usuzovat o kompaktnosti a rovnoměrnosti vrstvy. V tomto případě je možné uvést příklad např. oxidovaných vzorků ze slitiny TN: zbarvení bylo nekompaktní (vyskytovaly se na něm různobarevné skvrny), a pozorováním na elektronové mikroskopii bylo shledáno, že na různých místech povrchu rostou oxidy s různou intenzitou (viz Obr. 33 a 34); analogicky k tomu bylo následně Ramanovou spektroskopií zjištěno, že se liší také struktura různě zbarvených míst povrchu (viz Obr. 42 a 43). Obdobný jev byl pozorován také na termicky oxidovaných vzorcích ze slitin TNZ a TNTS (viz Obr. 35 a 37), ale nikoliv u anodicky oxidovaných vzorků stejných slitin (Obr. 36 a 38).

Vztah mezi zbarvením povrchu, tloušťkou vrstvy a drsností povrchu uvádějí tabulky 20 (pro termicky oxidované vzorky slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS) a 20 (pro anodicky oxidované vzorky slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS).

Tab. 20: Vztah mezi zbarvením povrchu, tloušťkou vrstvy a drsností povrchu po termické oxidaci na vzorcích ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS

Mat.	Zbarvení povrchu	Tloušťka vrstvy [nm]	Ra [μm]
T	Šedá	250	0,041
TAV	Fialovo-zlatá	450	0,168
TN	Nazelenale stříbrná; nekompaktní (skvrny)	100	0,046
TNZ	Světle-tmavě modrá; nekompaktní (skvrny)	---*	0,031
TNTS	Světle zlatá; nekompaktní (skvrny)	100	0,032

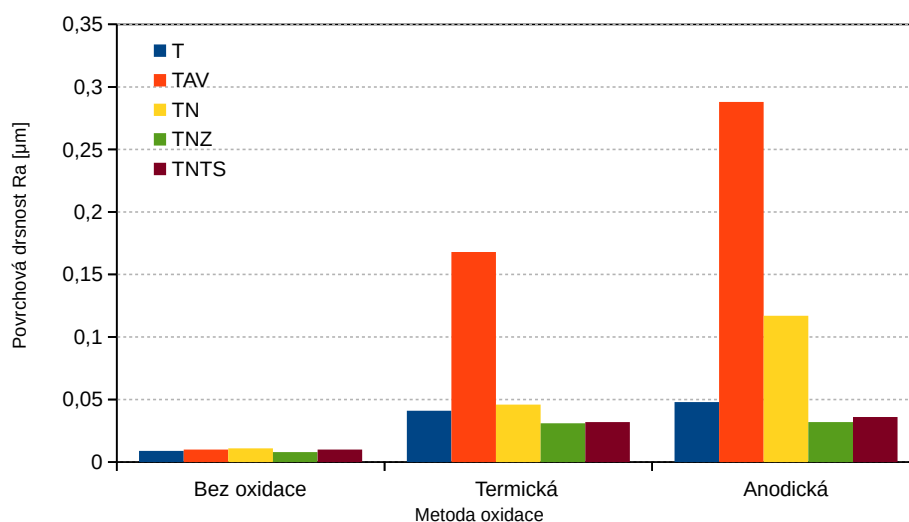
* dle teorie [57] by tomuto zbarvení odpovídalo 20-50 nm

Tab. 21: Vztah mezi zbarvením povrchu, tloušťkou vrstvy a drsností povrchu po anodické oxidaci na vzorcích ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS

Mat.	Zbarvení povrchu	Tloušťka vrstvy [nm]	Ra [μm]
T	Šedá	400	0,048
TAV	Zlatá / bronzová	3 800	0,288
TN	Nazelenale fialová; nekompaktní (skvrny)	200	0,117
TNZ	Lesklá, světle vínová	230	0,032
TNTS	Matná, tmavě vínová	150	0,036

6.2. Drsnost povrchu

Nárůst povrchové drsnosti po oxidaci odpovídá poznatkům uvedeným v článkách [51, 53] (viz také hodnoty uvedené v kap. 2.4.4., Tab. 7). V případě předložené práce je podstatný rozdíl v tom, že byla výrazně nižší povrchová drsnost neoxidovaných vzorků. Lze konstatovat že nárůst drsnosti je vyjma třech případů relativně uniformní. Je také možné říci, že tloušťka oxidické vrstvy v rozmezí od ~30 po 400 nm výrazně nemění povrchovou drsnost: vždy byl naměřen zhruba 3-4násobný nárůst drsnosti oproti neoxidovaným vzorkům. Grafické porovnání povrchové drsnosti neoxidovaných, termicky i anodicky oxidovaných vzorků slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS je na Obr. 51.



Obr. 52: Závislost drsnosti povrchu na základním materiálu a metodě oxidace

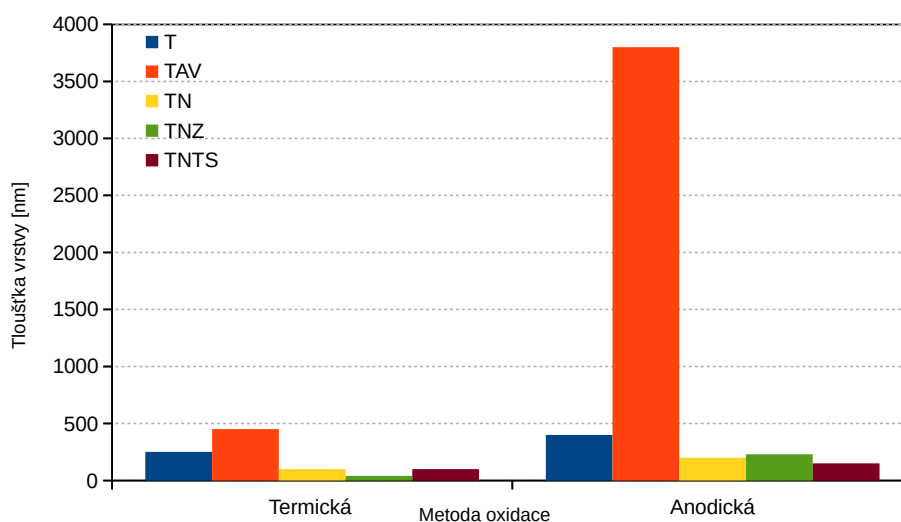
Výjimku tvoří anodicky oxidovaný vzorek slitiny TN; tloušťka vrstvy byla změřena ~200 nm, ale drsnost povrchu byla výrazně vyšší (R_a 0,117 μm). Tento fakt patrný i ve zbarvení povrchu vzorků by bylo možné vysvětlit charakterem povrchu oxidické vrstvy (viz Obr. 34) – povrch vzorku je pokryt ostrými hrubými oxidů, což je možnou příčinou zvýšení drsnosti povrchu.

Druhými odchylkami od průměru jsou oba oxidované vzorky slitiny TAV. U termicky oxidovaného vzorku byla měřena vrstva o tloušťce 450 nm a povrchová drsnost R_a 0,168 μm . Morfologie povrchu je v tomto případě sice rovnoměrná, ale zároveň pokrytá výrazně hrubými oxidickými krystaly

(viz Obr. 31), což může zapříčinit zhrubnutí povrchu. Nejvyšší povrchová drsnost (R_a 0,288 μm) byla naměřena anodicky oxidovaném vzorku TAV, ale v tomto případě byla naměřena i nejtlustší vrstva (8,5násobná proti termicky oxidovanému vzorku TAV). Nárůst povrchové drsnosti by tedy mohl zapříčiněn kombinovaným vlivem výrazně větší tloušťky vrstvy a morfologie povrchu (viz Obr. 32). Je ovšem nutno podotknout, že morfologie povrchu neprojevila výrazný vliv u anodicky oxidovaného vzorku slitiny T (Obr. 30).

6.3. Tloušťky vrstev

Tloušťka oxidických vrstev byla zatím zmíněna jen ve vztahu ke zbarvení povrchu, či povrchové drsnosti (Tab. 20 a 21). Grafické znázornění tlouštěk se nachází na Obr. 53. Hodnoty částečně odpovídají hodnotám uváděným v literatuře [3, 28, 38, 45, 49, 51, 53, 57, 117].



Obr. 53: Závislost tloušťky vrstvy na základním materiálu a metodě oxidace

Tloušťka anodicky oxidované vrstvy na slitině TN odpovídá hodnotám uváděným v článku [28]. Naopak stejný článek uvádí, že termickou oxidací slitiny TN se dosahuje výrazně tlustších oxidických vrstev. Uvedeny jsou také tloušťky vrstev termicky oxidovaných slitin T a TAV (~300 nm a ~150 nm), hodnoty získané v této práci jsou však opačné (T 250 nm; TAV 450 nm).

Výraznou tloušťku oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TAV je možné vysvětlit fakty, které uvádějí autoři článků [118–120]. Slitina

TAV podléhá urychlené oxidaci v roztocích H_2SO_4 , tedy v látce, která byla použita jako základ elektrolytu.

Tloušťka oxidických vrstev připravených na slitinách TNZ a TNTS není literaturou přímo dokumentována, ale hodnoty, které byly v této práci získány odpovídají teoretickým předpokladům (viz např. [3, 28, 57]). Jako modelové lze použít výsledky získané na slitině TN. U β -titanových slitin dochází obecně k rychlejšímu pasivaci povrchu, tj. zpomalení dlouhodobějšího růstu oxidické vrstvy [3, 28, 29, 32]. I v tomto případě, stejně jako u ostatních oxidovaných slitin, je možné říci, že anodickou oxidací je oproti termické oxidaci dosahováno tlustších oxidických vrstev.

6.4. Morfologie povrchu

Morfologie povrchu po termické oxidaci do jisté míry sleduje trendy, které uvádějí autoři článků [51, 53, 59, 60, 63, 121]. Oxidická vrstva kompaktně pokrývá povrch vzorku a je tvořena různě hrubými krystaly oxidů; velikost oxidů je závislá na oxidačních podmínkách a obecně lze říci, že tlustší vrstvy jsou tvořeny hrubšími oxidickými krystaly (viz [51]). V plné míře to platí pro termicky oxidované vzorky slitin T a TAV, naopak u β -titanových vzorků (TN, TNZ a TNTS) byl pozorován nárůst nerovnoměrné oxidické vrstvy. Oxidy sice pokrývají celý povrch vzorků, ale zároveň je možné pozorovat, že oxidická vrstva je rozdělena do různých oblastí, ve kterých se nacházejí oxidické krystaly různých velikostí (viz Obr. 33, 35 a 37). Tento fakt je doprovázen i nerovnoměrným zbarvením povrchů – lze sledovat ostrůvky s jiným zbarvením než má zbytek povrchu vzorku. Jistou analogii by bylo možné spatřit ve výsledcích uváděných článkem [122], ale v případě tohoto článku byly oxidické ostrůvky způsobeny cyklickým ohřevem a rychlým ochlazováním, jež vedly k částečné delaminaci oxidické vrstvy. Výsledky předložené práce (viz Obr. 33, 35, 37) však indikují, že se jedná o odlišnou rychlost růstu oxidické vrstvy na různých místech povrchu vzorku. Tyto oblasti jsou nejčastěji polyedricky tvarované a jsou od sebe jasně oddělené. Tvarem i velikostí odpovídají mikrostrukturním zrnům Ti slitin (viz podrobněji dále, str. 93-95).

Do dvou odlišných skupin je možné rozdělit také morfologii povrchu po

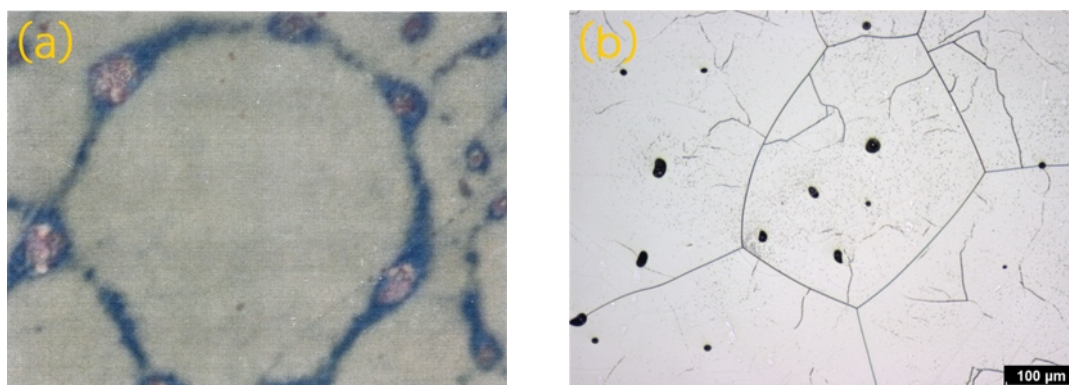
anodické oxidaci (slitiny T a TAV tvoří jednu skupinu, β -titanové slitiny TN, TNZ a TNTS druhou). Na vzorcích z T byla připravena porézní oxidická vrstva, která se plně shoduje s výsledky uváděnými v člancích [38, 55, 58]. Zároveň byla v této práci připravena také porézní oxidická vrstva na vzorcích ze slitiny TAV, tedy na materiálu, u kterého to nebylo dosud v literatuře uváděno. V případě TAV byla oxidická vrstva tlustší a zároveň byly póry hlubší a vzájemně propojené pod povrchem. Bylo dosaženo vrstvy s rovnoměrně rozmístěnými póry, jejichž velikost se pohybuje od desítek po stovky nm, a to i přesto, že článek [123] uvádí, že rovnoměrně porézní struktura vzniká až při vyšších napětích a velikost pórů se poté pohybuje v řádech μm . Vznik povrchové struktury se shoduje s předpokladem vycházejícím z proudových křivek zaznamenávajících průběh anodické oxidace (viz obr. 24a, str. 52): píky proudu odpovídají vzniku oblouků prorážejících oxidickou vrstvu [93–95]. Tuto oxidickou vrstvu bylo možné srovnávat s výsledky, které uvádějí autoři článků [44, 45]. Jedná se ovšem o tzv. MAO oxidaci, tj. anodickou oxidaci za vyšších napětí ($>200\text{ V}$): vzniká sice porézní povrchová struktura, ale velikost pórů se opravdu pohybuje v řádu μm . Takové póry se nepoužívají pro urychlení srůstání s kostí, ale naopak k omezení tohoto procesu.

MAO oxidací byl ve článku [124] upraven také povrch β -titanové slitiny (slitina: Ti–13Cr–3Al–1Fe; elektrolyt: NaH_2PO_4). Oproti [124] bylo v předložené práci snahou připravit oxidickou vrstvu s povrchovou strukturou na β -titanových slutinách TN, TNZ a TNTS, obdobně jako u slitin T a TAV. Výsledky (Obr. 34, 35 a 37) svědčí jen o částečném úspěchu. Je ovšem možné pozorovat jev, který byl zjištěn na stejných materiálech po termické oxidaci. Na povrchu slitiny TN byla pozorována nerovnoměrná vrstva indikovaná nehomogenním zbarvením povrchu. Mikroskopické pozorování ukazuje na oblasti (viz Obr. 34a), ve kterých docházelo k výraznému nárůstu hrubých krystalů – podobně jako u termické oxidace jsou to polyedrické a jasně ohraničené oblasti. Na pozadí těchto oblastí jsou rovnoměrně rozmístěné póry, které jsou méně výrazné v porovnání s výsledky slitin T a TAV. Přesto jde o základ jiné morfologie povrchu než uvádí článek [28] (viz Obr. 21, str. 39). Potvrzuje se tím děje naznačené v člancích [26, 36]. K vytvoření struktury na

různých slitinách Ti jsou potřeba odlišná napětí. Jelikož β -titanové slitiny výrazněji pasivují [32], je také ovlivněna tvorba povrchové struktury.

To, co bylo pozorováno na slitině TN, je ještě výraznější u slitin TNZ a TNTS. Na povrchu slitiny TNZ byl vidět pouze náznak povrchové struktury, a to jen na určitých místech povrchu (viz Obr. 36b a 36d). U slitiny TNTS nebyl pozorován vznik žádné povrchové struktury, byla zřetelná pouze nerovnoměrná vrstva. Za zmínku stojí, že ačkoliv byla při mikroskopickém pozorování oxidická vrstva nerovnoměrná, zbarvení povrchu naopak rovnoměrné bylo.

Na vzorcích hodnocených β -titanových slitin byl po oxidaci pozorován shodný jev: nerovnoměrná oxidická vrstva. Nejvýrazněji to bylo pozorováno u vzorků slitiny TN (termicky i anodicky oxidovaných), o něco méně výrazně na termicky oxidovaných vzorcích slitin TNZ a TNTS. Ve všech případech je na povrchu vzorků možné pozorovat polyedricky tvarované oblasti, ve kterých dochází k různému růstu oxidů. Tvar a velikost těchto oblastí indikují, že by mohly mít spojitost s krystalografickými zrny daných materiálů. Na Obr. 54 je snímek povrchu termicky oxidovaného vzorku slitiny TN (54a) a snímek mikrostruktury β -titanové slitiny (54b).

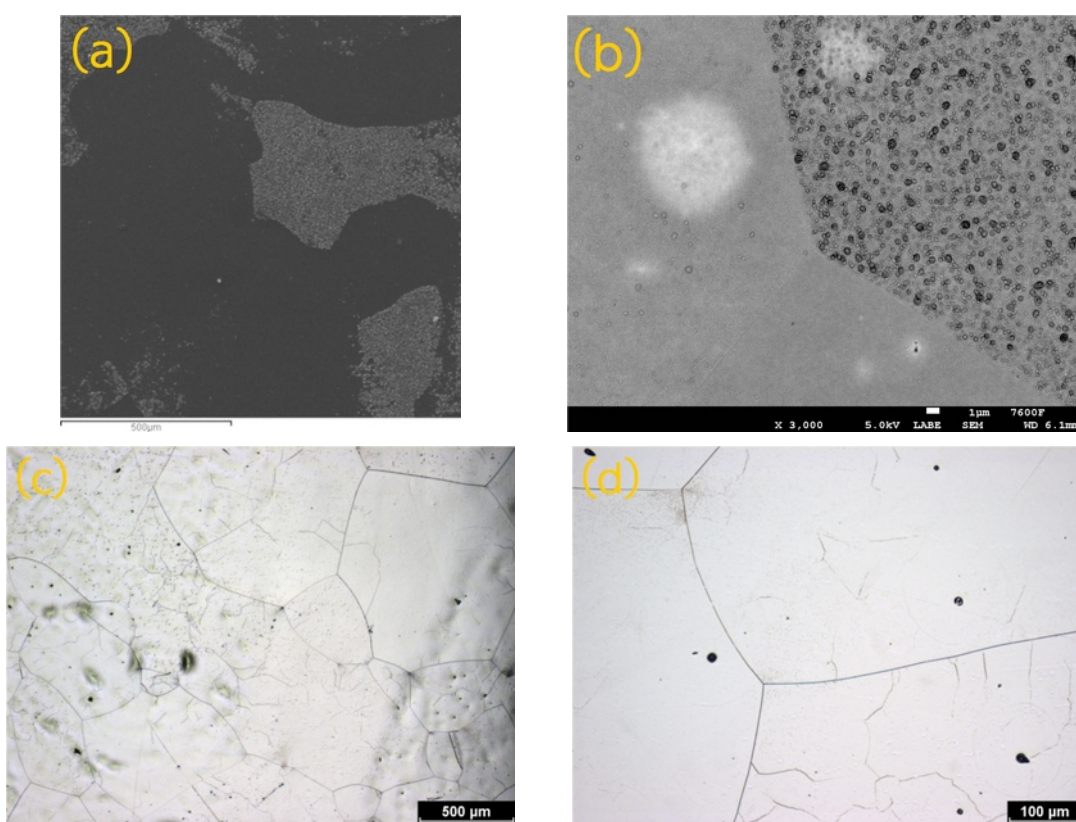


Obr. 54: Porovnání oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TN (a) a mikrostruktury β -titanové slitiny: přehled (b)

Dle tohoto porovnání se nabízí předpoklad, že dochází k odlišnému růstu oxidické vrstvy uvnitř krystalografických zrn a na jejich hranicích. Ramanovou spektroskopií bylo prokázáno (viz kap. 4.3.6., str. 75), že hranicích (modrá oblast na 54a) zrn je jiná struktura oxidické vrstvy, než uvnitř zrna (stříbrná oblast na 54a). Různé zbarvení indikuje odlišnou tloušťku vrstvy.

Obdobný jev byl pozorován i na anodicky oxidovaném vzorku TN (Obr. 43, str. 76), ačkoliv ne s takovou intenzitou. Rozdíl zbarvení (fialový podklad a zlaté ostrůvky) v tomto případě není pouze na hranicích zrn, ale v oblastech, která dle tvaru zrna připomínají. I v těchto oblastech byl Ramanovou spektroskopií zjištěn rozdíl ve struktuře, avšak méně významný – jednalo se pouze o rozdíl v intenzitách, strukturní složení bylo stejné (viz Obr. 43).

Obrázek 55 uvádí další porovnání rozdílného růstu oxidické vrstvy ve vztahu k mikrostruktuře β -titanových slitin.



Obr. 55: Porovnání oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TN (a), oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TNZ (b) a mikrostruktury β -titanové slitiny: přehled (c) a detail (d)

Povrch anodicky oxidovaného vzorku slitiny TN (Obr. 55a) ukazuje zmíněné oblasti, na kterých prioritně rostou oxidy. Při porovnání se mikrostrukturou β -titanové slitiny (Obr. 55c) je vidět souvislost, jak ve tvaru tak velikosti oblastí-zrn. Obdobný jev je vidět i na porovnání detailu povrchu termicky oxidované slitiny TNZ (Obr. 55b) a detailu mikrostruktury β -titanové slitiny (Obr. 55d): Na prvním snímku je zřetelně viditelné rozdělení jednotlivých ob-

lastí a to, že na každé z oblastí došlo ke vzniku jinak velkých oxidů; druhý snímek ukazuje, že hranice mikrostrukturních zrn mají velmi podobný tvar a charakter jako rozdělení oxidických oblastí.

Dostupná literatura se dosud nezabývala explicitním vlivem orientace krystalografických zrn na rychlost růstu oxidických vrstev. Jak bylo dokázáno, k tomuto jevu dochází při termické i anodické oxidaci a je to zároveň ovlivněno i oxidovaným materiálem, resp. rychlostí jeho pasivace/oxidace.

6.5. Chemické složení a struktura vrstev

Z hlediska chemického složení (kap. 4.3.5., str. 70) je možné říci, že připravené oxidické vrstvy odpovídají předpokladům uvedeným v literatuře [3, 46, 48, 59, 60]. Při termické i anodické oxidaci primárně dochází k vytváření povrchové vrstvy, která je tvořena TiO_2 . V závislosti na oxidované slitině se do povrchové vrstvy pronikají také legující prvky dané slitiny: Al a V u slitiny TAV; Nb pro slitiny TN, TNZ a TNTS; Ta a Sn pro slitinu TNTS.

Jedinou výjimkou je nepřítomnost (v anodické oxidické vrstvě bylo přítomno jen velmi malé množství) Zr v oxidických vrstvách na povrchu slitiny TNZ – tento fakt je zapříčiněn jednak malým obsahem Zr ve slitině a tím, že Ti a Nb mají nižší entalpii než Zr. Dochází pak k přednostní oxidaci ostatních prvků a tím „odstínění“ Zr. Při vyšších obsazích Zr ve slitině by se zvyšoval podíl oxidů obsahujících Zr nebo jím přímo tvořených. [105, 106]

Přítomnost legujících prvků v oxidické vrstvě je ve shodě s poznatkami uvedenými v článcích [11, 48, 50, 52]; tj. netvoří se přímo jejich oxidy, ale prvky přecházejí do oxidické vrstvy ve formě substitučních atomů TiO_2 .

Změny chemického složení, případně přítomnost jiných prvků v povrchové vrstvě TiO_2 by měly do jisté míry ovlivňovat strukturu i vlastnosti oxidické vrstvy. Například přítomnost Nb pozitivně ovlivňuje tvorbu rutilové struktury TiO_2 [50], tento efekt je možné sledovat na výsledcích z Ramanovy spektroskopie (viz kap. 4.3.6, str. 75-76). Při termické oxidaci vznikají oblasti tvořené čistě rutilovou fází, jiné oblasti mají amorfni charakter, ale Ramanův spektrogram ukazuje také přítomnost rutilu. V porovnání s výsledky na slitině TAV (str. 73-74) jsou spektra méně intenzivní. To ovšem souvisí také s fak-

tem, že u β -titanových slitin dochází k rychlejší pasivaci (a tedy tvorbě tenčích oxidických vrstev). Přítomnost Nb tedy iniciuje vznik rutilové struktury, ale zároveň dochází ke zpomalení oxidace. U anodicky oxidovaných vzorků slitiny TN je oxidická vrstva také primárně amorfni, ale i zde se vyskytuje rutilová struktura. Analogický charakter se dá předpokládat i u slitin TNZ a TNTS. Ačkoliv v menší míře vzhledem k výraznějšímu pasivačnímu procesu.

Další podstatnou vlastností, kterou legující prvky ovlivňují, je cytokompatibilita (resp. biokompatibilita). Zde má výraznou, pozitivní roli opět Nb [11, 25, 31, 85, 116], tedy primární legující prvek β -titanových slitin. Tento vliv je možné, alespoň pro slitinu TN, sledovat ve výsledcích simulovaného růstu hydroxylapatitu (kap. 4.3.7., str. 79). Termicky i anodicky oxidované vzorky slitiny TN vykazují jednoznačně nejvyšší nárůst vrstvy HA, což lze přisuzovat přítomnosti Nb v oxidické vrstvě (6-7 at.%). Ačkoliv je Nb přítomný i v oxidických vrstvách slitin TNZ a TNT, přestože v menším množství (5-6, resp. 3-4 at.%), růst HA byl u obou slitin, pro obě metody oxidace velmi slabý, nejhorší z hodnocených materiálů. Toto je možné přisoudit tenčím oxidickým vrstvám, ale i přítomnosti ostatních legujících prvků (Ta a Sn u TNTS).

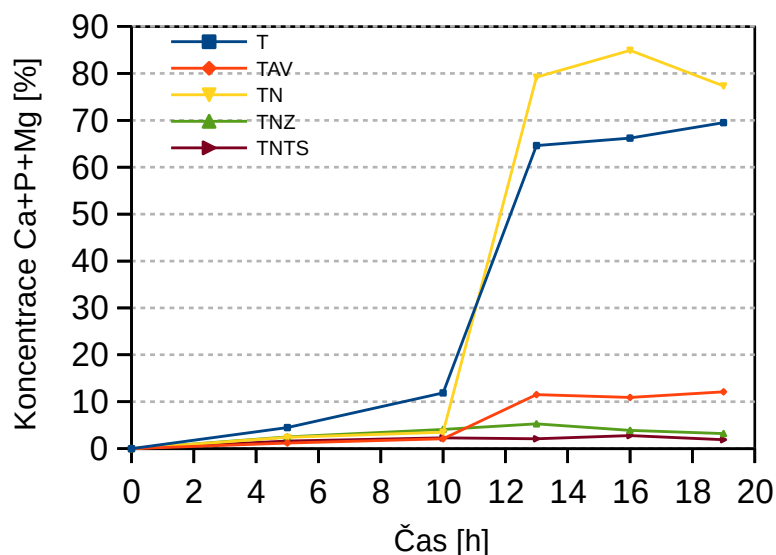
Vliv legujících prvků na fázové složení oxidické vrstvy již zmíněn byl, stejně jako byly komentovány výsledky Ramanovy spektroskopie ve vztahu k rychlosti oxidace β -titanových slitin. Obecně lze k výsledkům Ramanovy analýzy (kap. 4.3.6.) říci, že v případě termické oxidace slitiny TAV výsledky plně odpovídají předpokladům (viz např. teoretická část, kap. 2.4.2., str. 26-29) a výsledkům zmíněných v literatuře [3, 44, 45, 81, 125]: Termickou oxidací titanových slitin (primárně α a $\alpha+\beta$ slitin) dochází k vytváření povrchové vrstvy z TiO_2 s rutilovou strukturou. V případě anodické oxidace slitiny TAV výsledky ukazují na převážně anatasovou strukturu, což odpovídá [3, 28] a zároveň jsou vidět píky, které indikují přítomnost malého podílu rutilové fáze. To odpovídá výsledkům [38, 55, 58], že při anodické oxidaci za napětích vyšších 100 V dochází k transformaci anatasu na rutil.

Výsledky získané Ramanovou spektroskopií na vzorcích slitiny TN jednak potvrzují, že v různých oblastech dochází ke vzniku odlišné vrstvy (ať již z hlediska tloušťky, morfologie povrchu i vnitřní struktury) a naznačují, že je

možná souvislost s orientací krystalografických zrn. Mimo tato fakta lze usoudit na podobný charakter jako v případě oxidace slitiny TAV: termickou oxidací vzniká rutilová (v oblasti, kde dochází k výraznějšímu růstu oxidické vrstvy) a amorfní (v oblasti, kde je růst oxidů méně výrazný) vrstva. Anodicky oxidovaná vrstva se vykazuje primárně amorfní strukturou, která se dle článků [3, 37, 38] vyskytuje u anodické oxidace titanových slitin za nižších napětí. Malé rutilové píky svědčí, stejně jako u termické oxidace, o přechodu k rutilové struktuře při vyšších napětích. V porovnání se slitinou TAV zůstává otázkou, zda u slitiny TN nedochází ke vzniku anatasové struktury, nebo zda anatasová struktura vzniká spolu s rutilovou strukturou při vyšších napětích.

6.6. Hodnocení biokompatibility

Hodnocení růstu sloučeninové Ca+P+Mg (resp. HA) vrstvy bylo provedeno ekvivalentně k článkům [115, 116]. Naopak články [55, 58] uvádí obrazovou dokumentaci postupného růstu sloučeninové vrstvy. V předložené práci bylo cílem nejen zaznamenat nárůst vrstvy, ale také sledovat trend a charakter jejího růstu.

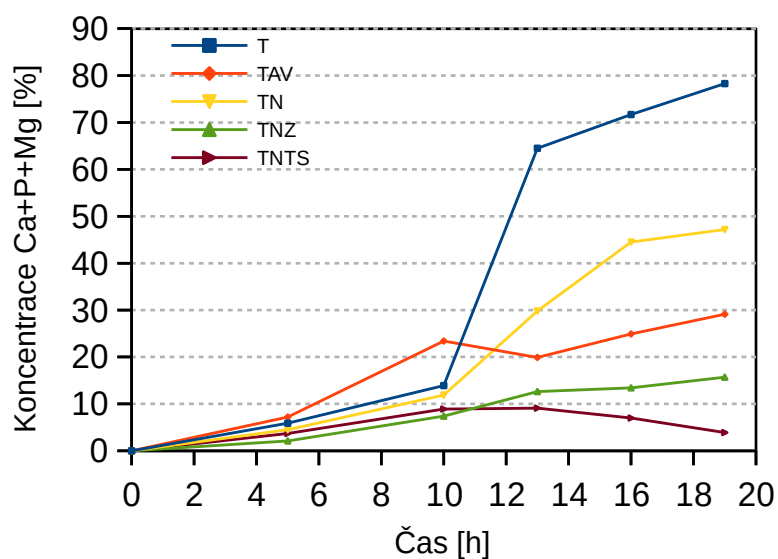


Obr. 56: Porovnání průběhu růstu Ca+P+Mg na povrchu termicky oxidovaných vzorků slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS v HBSS při 37 °C po 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin

Charakter růstu Ca+P+Mg vrstvy na termicky oxidovaných vzorcích se nachází na obrázku 56. U všech materiálů byl zaznamenán obdobný trend rů-

tu sloučeninové vrstvy: Velmi pozvolný začátek, poté intenzivní (míra intenzity závisí na materiálu) nárůst a posléze stagnace.

Naopak na anodicky oxidovaných vzorcích (Obr. 57) byl pozorován odlišný charakter: Začátek růstu sloučeninové vrstvy je výraznější pro většinu materiálů (výjimkou je slitina T, kde jsou počáteční hodnoty velmi podobné k termicky oxidovanému vzorku), poté růst pokračuje opět intenzivněji, následně nedochází ke stagnaci, ale růst vrstvy pokračuje, ačkoliv pomaleji.



Obr. 57: Porovnání průběhu růstu Ca+P+Mg na povrchu anodicky oxidovaných vzorků slitin T, TAV, TN, TNZ a TNS v HBSS při 37 °C po 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin

Celkový trend lze vysledovat zobecněním dle typu oxidace. Detailním hodnocením vyniknou i rozdíly mezi jednotlivými slitinami.

Vzorky slitiny T se chovají téměř stejně při termické i anodické oxidaci, pouze u anodické oxidaci nedochází k zastavení růstu vrstvy.

Při porovnání vzorků slitiny TAV je naopak vidět výrazný rozdíl mezi termickou a anodickou oxidací. Termická oxidace podporuje pouze velmi pomalý růst HA vrstvy, kdežto po anodické oxidaci je možné pozorovat trojnásobně rychlý růst, což může být ovlivněno povrchovou morfologií.

Naopak u slitiny TN je dosaženo výraznějších výsledků u termické oxidace, kdy došlo ke zhruba 80% překrytí povrchu sloučeninovou vrstvou; u anodické oxidace jsou hodnoty nižší, ale stále velmi výrazné. Obecně by výrazný

růst sloučeninové vrstvy bylo možné připsat přítomnosti Nb v oxidické vrstvě, což je v souladu s fakty uváděnými autory článku [25]. Výrazný výsledek u termicky oxidovaných vzorků by v tomto případě mohl mít souvislost s rutilovou strukturou, neboť jak uvádějí autoři článku [126], růst HA (resp. sloučeninové Ca+P+Mg) vrstvy je podpořen přítomností rutilové nebo anatasové fáze.

U vzorků ze slitin TNZ a TNTS byl po termické oxidaci zjištěn téměř nulový růst Ca+P+Mg vrstvy, u anodicky oxidovaných vzorků byl růst poněkud výraznější. A to zejména u slitiny TNZ (tedy u materiálu, u kterého byly pozorovány náznaky povrchové porézní morfologie). U slitiny TNTS sice došlo nejdříve k nárůstu, ale posléze se vrstva postupně rozpouštěla. Špatný růst Ca+P+Mg vrstvy na termicky oxidovaných vzorcích by mohl být připsán vzniku tenkých oxidických vrstev. Rozpouštění sloučeninové vrstvy u slitiny TNTS by mohlo být způsobeno přítomností Sn ve slitině a oxidické vrstvě, a to ačkoliv se jedná o biokompatibilní prvek, který se používá pro legování titanových slitin (viz např. [127]). Tuto hypotézu by ovšem bylo nutné ještě experimentálně ověřit.

Hodnocení růstu hydroxylapatitové (resp. Ca+P+Mg sloučeninové) vrstvy v HBSS nebylo v rozsahu, v jakém je uvedeno v této práci, dosud prováděno. Nelze tedy jednoduše potvrdit (či vyvrátit) průběh růstu sloučeninové vrstvy na povrchu oxidovaných vzorků, jež byl v této práci pozorovaný. Výsledky by bylo v další práci vhodné ověřit s využitím většího počtu vzorků, aby bylo dosaženo statisticky významnějšího potvrzení charakteru růstu HA vrstvy.

Autor práce si je vědom skutečnosti, že by bylo ideální uskutečnit hodnocení kolonizace povrchu buňkami MG63 na všech experimentálních materiálech. To bohužel nebylo možné provést a byl z tohoto důvodu vybrán jeden oxidovaný materiál, který v rámci všech provedených hodnocení vykazoval kombinaci pozitivních výsledků.

Vybrán byl anodicky oxidovaný vzorek ze slitiny TAV. Byla na něm připravena tlustá oxidická vrstva, která byla charakterizována jednak nejvyšší drsností, ale také vznikem komplexní povrchové morfologie. Struktura oxidické vrstvy byla anatasová s částečnou přítomností rutilu (a tedy dle [3, 47,

48] vyhovující buňkám). Z hlediska růstu HA prokázal anodicky oxidovaný vzorek TAV výraznou změnu chování, ačkoliv bylo dosaženo menšího překrytí povrchu než u slitin T a TN. Anodicky oxidovaný vzorek byl porovnáván s neoxidovaným vzorkem (prakticky se na jeho povrchu vlivem působení vzdušného kyslíku také vyskytuje oxidická vrstva, ale tu je možné považovat za zanedbatelnou, viz teoretická část, str. 23-24, nebo [46]).

Výsledky kolonizace povrchu anodicky oxidovaného vzorku (kap. 4.3.8, str. 82-84) ukazují, že dochází k většímu překrytí povrchu buňkami v porovnání s neoxidovaným vzorkem. Povrch neoxidovaného vzorku byl kolonizován z 56,9 %, což je v porovnání s článkem [84] vyšší hodnota než se běžně dosahuje. Anodicky oxidovaný vzorek vykazoval vyšší procento kolonizace buňkami (63,5 %). Fakt, že obecně dochází na oxidovaných površích titanových slitin k vyšší buněčné aktivitě je v souladu s články [9, 10, 34, 85, 128] a řadou dalších.

7. ZÁVĚR

7.1. Závěry disertační práce

V předkládané práci zabývající se možnostmi úprav povrchu titanových slitin používaných jako biomateriálů byly na vybraných titanových slitinách byly metodami termické a anodické oxidace připraveny povrchové oxidické vrstvy. Na základě výše popsaného experimentu lze konstatovat následující:

- Na hodnocených β -titanových slitinách měla připravená oxidická vrstva obdobné charakteristiky z hlediska změny zbarvení, drsnosti povrchu a tloušťky vrstvy.
- Porézní povrchová struktura byla anodickou oxidací připravena, vyjma CP Ti Grade 2, na slitinách Ti-6Al-4V ELI a Ti-39Nb. Náznaky této struktury byly přítomny také na anodicky oxidovaném vzorku slitiny Ti-35Nb-2Zn.
 - Je možné využít tuto metodu oxidace ke strukturování povrchů různých titanových slitin.
- Analýza chemického složení ukázala, že oxidické vrstvy jsou tvořeny primárně TiO_2 , bez výraznější závislosti na chemickém složení slitiny, nebo metodě oxidace.
 - Jedinou výjimkou je slitina Ti-6Al-4V ELI, která se v obou případech oxidace prokazovala výraznějším obsahem Al a V v oxidické vrstvě.
- Ramanova analýza potvrdila rutilovou strukturu u termicky oxidované slitiny TAV; v případě anodické oxidace výsledky naznačily, že vyšší oxidační napětí vede u stejné slitiny ke vzniku anatasové struktury se zárodky rutilu.
- Morfologie povrchu ve spojení s ramanovou analýzou u termicky oxidovaných β -titanových slitin prokázaly, že dochází k různé rychlosti oxidace v různě orientovaných zrnech struktury a hranicích zrn, což je jev, který není v dostupné literatuře popsán.
- Růst sloučeninové vrstvy podobné hydroxylapatitu porovnáním všech vzorků prokázal že:
 - CP Ti grade 2 je možné brát jako etalon pro ostatní slitiny.

- Vznik povrchové struktury u Ti-6Al-4V ELI navyšuje biologickou aktivitu buněk.
- Slitina Ti-39Nb dosáhla výraznějšího výsledku po termické oxidaci – možný vliv rutilové struktury a nepatrně vyššího obsahu Nb v oxidické vrstvě.
- Zárodek povrchové morfologie získané anodickou oxidací u slitiny Ti-35Nb-2Zn se projevil podporou růstu sloučeninové vrstvy.
- Kolonizace buněk na povrchu anodicky oxidovaného vzorku slitiny TAV prokázala příznivý vliv povrchové morfologie na aktivitu buněk.

7.2. Perspektiva pro další výzkum

Z hlediska dalších experimentálních hodnocení v rámci sledované problematiky autor předložené práce doporučuje provést následující:

- Oxidaci totožných slitin za jiných podmínek – různé teploty, časy, možnost kyslíkové atmosféry u termické oxidace, jiné elektrolyty a napětí u anodické oxidace.
- Optimalizaci oxidačních parametrů pro jednotlivé slitiny. U β -titanových využít vyšších napětí za cílem přípravy strukturovaného povrchu oxidické vrstvy
- V případě β -titanových se podrobněji zaměřit na vliv krystalografické struktury na růst oxidické vrstvy. Pomocí metod jako jsou EBSD nebo RTG difrakce vyhodnotit vliv orientace zrn na rychlost růstu oxidů.
- Provést oxidaci tenkých vrstev různých titanových slitin nanesených na jiné materiály (např. polymerní) a tím ovlivnit jejich biokompatibilitu.

8. LITERATURA

- [1] MANIVASAGAM, G., D. DHINASEKARAN a A. RAJAMANICKAM. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention-A Review. In: . 2010.
- [2] VITERI, V. S. de a E. FUENTES. Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials. *Tribology - Fundamentals and Advancements* [online]. 2013 [vid. 2018-11-10]. Dostupné z: doi:10.5772/55860
- [3] YOSHIKI, O. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials* [online]. B.m.: Elsevier, 2007 [vid. 2018-11-10]. ISBN 978-0-08-045142-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-045142-8.X5000-2
- [4] KAMACHIMUDALI, U., T. M. SRIDHAR a B. RAJ. Corrosion of bio implants. *Sadhana* [online]. 2003, **28**(3), 601–637. ISSN 0973-7677. Dostupné z: doi:10.1007/BF02706450
- [5] NIINOMI, M., Y. LIU, M. NAKAI, H. LIU a H. LI. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. *Regenerative Biomaterials* [online]. 2016, **3**(3), 173–185. ISSN 2056-3418, 2056-3426. Dostupné z: doi:10.1093/rb/rbw016
- [6] ŠIMŮNEK, A. a KOL. *Dentální implantologie. Druhé, přepracované a doplněné vydání*. B.m.: Nucleus HK, 2008. ISBN 978-80-87009-30-7.
- [7] MANAM, N. S., W. S. W. HARUN, D. N. A. SHRI, S. A. C. GHANI, T. KURNIAWAN, M. H. ISMAIL a M. H. I. IBRAHIM. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **701**, 698–715. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.196
- [8] CHOI, J.-Y., H.-J. LEE, J.-U. JANG a I.-S. YEO. Comparison Between Bioactive Fluoride Modified and Bioinert Anodically Oxidized Implant Surfaces in Early Bone Response Using Rabbit Tibia Model: *Implant Dentistry* [online]. 2012, **21**(2), 124–128. ISSN 1056-6163. Dostupné z: doi:10.1097/ID.0b013e318249f283
- [9] BAE, I.-H., K.-D. YUN, H.-S. KIM, B.-Ch. JEONG, H.-P. LIM, S.-W. PARK, K.-M. LEE, Y.-Ch. LIM, K.-K. LEE, Y. YANG a J.-T. KOH. Anodic oxidized nanotubular titanium implants enhance bone morphogenetic protein-2 delivery. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [online]. 2010, **93B**(2), 484–491. ISSN 15524973. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.b.31606
- [10] SHIBATA, Y. a Y. TANIMOTO. A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration. *Journal of Prosthodontic Research* [online]. 2015, **59**(1), 20–33. ISSN 18831958. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpor.2014.11.007

- [11] EISENBARTH, E., D. VELTEN, M. MÜLLER, R. THULL a J. BREME. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials* [online]. 2004, **25**(26), 5705–5713. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2004.01.021
- [12] BHAT, S. V. *Biomaterials*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN 978-0-7923-7058-1.
- [13] PARK, J. B. a R. S. LAKES. *Biomaterials: an introduction*. 3rd ed. New York: Springer, 2007. ISBN 978-0-387-37879-4.
- [14] DARVELL, B. W. *Materials science for dentistry* [online]. 2018 [vid. 2019-08-13]. ISBN 978-0-08-101032-7. Dostupné z: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1627788>
- [15] ZIVIC, F., S. AFFATATO, M. TRAJANOVIC, M. SCHNABELRAUCH, N. GRUJOVIC a K. L. CHOY, ed. *Biomaterials in Clinical Practice* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018 [vid. 2019-08-13]. ISBN 978-3-319-68024-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-68025-5
- [16] HASIRCI, V. a N. HASIRCI. *Fundamentals of Biomaterials* [online]. New York, NY: Springer New York, 2018 [vid. 2019-08-13]. ISBN 978-1-4939-8854-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4939-8856-3
- [17] CHEN, Q. a G. A. THOUAS. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2015, **87**, 1–57. ISSN 0927-796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.mser.2014.10.001
- [18] GEETHA, M., A. K. SINGH, R. ASOKAMANI a A. K. GOGIA. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science* [online]. 2009, **54**(3), 397–425. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004
- [19] MORTAZAVI, V. a M. H. FATHI. Tantalum, Niobium and Titanium Coatings for Biocompatibility Improvement of Dental Implants. *Dental Research Journal*. 2007, **4**(2), 74–82. ISSN 1735-3327, 2008-0255.
- [20] OZAKI, T., H. MATSUMOTO, S. WATANABE a S. HANADA. Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. *MATERIALS TRANSACTIONS* [online]. 2004, **45**(8), 2776–2779. ISSN 1345-9678, 1347-5320. Dostupné z: doi:10.2320/matertrans.45.2776
- [21] JHA, S. K. a K. S. RAVICHANDRAN. High-cycle fatigue resistance in beta-titanium alloys. *JOM* [online]. 2000, **52**(3), 30–35. ISSN 1047-4838, 1543-1851. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-000-0097-x
- [22] PETERS, J. O. a G. LÜTJERING. Comparison of the fatigue and fracture of $\alpha+\beta$ and β titanium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*

- [online]. 2001, **32**(11), 2805–2818. ISSN 1073-5623, 1543-1940. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-001-1031-8
- [23] KHADIJA, G., A. SALEEM, Z. AKHTAR, Z. NAQVI, M. GULL, M. MASOOD, S. MUKHTAR, M. BATOOL, N. SALEEM, T. RASHEED, N. NIZAM, A. IBRAHIM a F. IQBAL. Short term exposure to titanium, aluminum and vanadium (Ti 6Al 4V) alloy powder drastically affects behavior and antioxidant metabolites in vital organs of male albino mice. *Toxicology Reports* [online]. 2018, **5**, 765–770. ISSN 22147500. Dostupné z: doi:10.1016/j.toxrep.2018.06.006
- [24] GOMES, C. C., L. M. MOREIRA, V. J.S.V. SANTOS, A. S. RAMOS, J. P. LYON, C. P. SOARES a F. V. SANTOS. Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants. *Genetics and Molecular Biology* [online]. 2011, **34**(1), 116–121. ISSN 1678-4685, 1415-4757. Dostupné z: doi:10.1590/S1415-47572010005000118
- [25] JIRKA, I., M. VANDROVCOVÁ, O. FRANK, Z. TOLDE, J. PLŠEK, T. LUXBACHER, L. BAČÁKOVÁ a V. STARÝ. On the role of Nb-related sites of an oxidized β -TiNb alloy surface in its interaction with osteoblast-like MG-63 cells. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2013, **33**(3), 1636–1645. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.12.073
- [26] ZHANG, F. a E. BURKEL. Novel Titanium Manganese Alloys and Their Macroporous Foams for Biomedical Applications Prepared by Field Assisted Sintering. *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science* [online]. 2011 [vid. 2018-11-10]. Dostupné z: doi:10.5772/12874
- [27] GUTIÉRREZ, A., M. F. LÓPEZ, J. A. JIMÉNEZ, C. MORANT, A. CLIMENT a F. PÁ-SZTI. Surface study of the oxide layer grown on Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Al alloys [online]. 2004 [vid. 2018-11-10]. ISSN 0142-242. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.13039/501100003176
- [28] ZORN, G., A. LESMAN a I. GOTMAN. Oxide formation on low modulus Ti45Nb alloy by anodic versus thermal oxidation. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, **201**(3), 612–618. ISSN 0257-8972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2005.12.009
- [29] METIKOŠ-HUKOVIĆ, M., A. KWOKAL a J. PILJAC. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. *Biomaterials* [online]. 2003, **24**(21), 3765–3775. ISSN 0142-9612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(03)00252-7
- [30] BAI, Y., Y. DENG, Y. ZHENG, Y. LI, R. ZHANG, Y. LV, Q. ZHAO a S. WEI. Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium–niobium alloy with low Young's modulus. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2016, **59**, 565–576. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2015.10.062

- [31] HUSSEIN, A. H., M. A. -H. GEPREEL, M. K. GOUDA, A. M. HEFNAWY a S. H. KANDIL. Biocompatibility of new Ti–Nb–Ta base alloys. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2016, **61**, 574–578. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2015.12.071
- [32] GODLEY, R., D. STAROSVETSKY a I. GOTMAN. Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2006, **17**(1), 63–67. ISSN 0957-4530, 1573-4838. Dostupné z: doi:10.1007/s10856-006-6330-6
- [33] NIINOMI, M., M. NAKAI a J. HIEDA. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia* [online]. 2012, **8**(11), 3888–3903. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2012.06.037
- [34] GUIDA, L., A. OLIVA, M. A. BASILE, M. GIORDANO, L. NASTRI a M. ANNUNZIATA. Human gingival fibroblast functions are stimulated by oxidized nano-structured titanium surfaces. *Journal of Dentistry* [online]. 2013, **41**(10), 900–907. ISSN 03005712. Dostupné z: doi:10.1016/j.jdent.2013.07.009
- [35] LIU, X., P. K. CHU a Ch. DING. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2004, **47**(3), 49–121. ISSN 0927-796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.mser.2004.11.001
- [36] KIM, K.-H., R. ASOKAMANI a T. R. RAUTRAY. *Surface Modification of Titanium for Biomaterial Applications*. B.m.: Nova Science Publishers, 2010. ISBN 978-1-60876-539-3.
- [37] ASRI, R. I. M., W. S. W. HARUN, M. SAMYKANO, N. A. C. LAH, S. A. C. GHANI, F. TARLOCHAN a M. R. RAZA. Corrosion and surface modification on bio-compatible metals: A review. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2017, **77**, 1261–1274. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2017.04.102
- [38] BAUER, S., P. SCHMUKI, K. VON DER MARK a J. PARK. Engineering bio-compatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces. *Progress in Materials Science* [online]. 2013, **58**(3), 261–326. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2012.09.001
- [39] JELÍNEK, M., E. BUIXADERAS, J. DRAHOKOUPIL, T. KOCOUREK, J. REMSA, P. VANĚK, M. VANDROVCOVÁ, M. DOUBKOVÁ a L. BAČÁKOVÁ. Laser-synthesized nanocrystalline, ferroelectric, bioactive BaTiO₃/Pt/FS for bone implants. *Journal of Biomaterials Applications* [online]. 2018, **32**(10), 1464–1475. ISSN 0885-3282, 1530-8022. Dostupné z: doi:10.1177/0885328218768646

- [40] MAGJAREVIC, R., Y. TATEYAMA, Y. MORITA, K. TANAKA, T. KATAYAMA a E. NAKAMACHI. Effects of BaTiO₃ Piezoelectric Thin Film Coating on Activity of Rat Bone Marrow Cell. In: O. DÖSSEL a W. C. SCHLEGEL, ed. *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 7 - 12, 2009, Munich, Germany* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009 [vid. 2019-08-18], s. 279–281. ISBN 978-3-642-03899-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-03900-3_81
- [41] MORIOVÁ, K., Z. TOLDE, P. VANĚK, V. STARÝ a V. NEHASIL. BaTiO₃ films deposited onto TiNb and Ti substrates - amount and stability of barium. *Acta Polytechnica CTU Proceedings* [online]. 2017, **8**, 14–16. ISSN 2336-5382. Dostupné z: doi:10.14311/APP.2017.8.0014
- [42] FIALA, J. a I. KRAUS. *Povrchy a rozhraní*. B.m.: České vysoké učení technické v Praze, 2009. ISBN 978-80-01-04248-9.
- [43] DAI, J., J. ZHU, Ch. CHEN a F. WENG. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, **685**, 784–798. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.212
- [44] SUL, Y.-T., C. B. JOHANSSON, K. RÖSER a T. ALBREKTSSON. Qualitative and quantitative observations of bone tissue reactions to anodised implants. *Biomaterials*. 2002, **23**(8), 1809–1817. ISSN 0142-9612.
- [45] SUL, Y.-T., C. B. JOHANSSON, S. PETRONIS, A. KROZER, Y. JEONG, A. WENNERBERG a T. ALBREKTSSON. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: *Biomaterials* [online]. 2002, **23**(2), 491–501. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(01)00131-4
- [46] *Corrosion resistance of titanium* [online]. [vid. 2018-11-10]. Dostupné z: <http://www.timet.com/assets/local/documents/technicalmanuals/corrosion.pdf>
- [47] GILBERT, J. *Medical Device Materials V: Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference 2009, August 10-12, 2009, Minneapolis, MN, USA*. B.m.: ASM International, 2010. ISBN 978-1-61503-141-2.
- [48] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* [online]. 2003, **48**(5), 53–229. ISSN 0167-5729. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-5729(02)00100-0
- [49] DONG, H. a T. BELL. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment. *Wear* [online]. 2000, **238**(2), 131–137. ISSN 0043-1648. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1648(99)00359-2

- [50] JIANG, H., M. HIROHASI, Y. LU a H. IMANARI. Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti-(0–50 at.%)Al. *Scripta Materialia* [online]. 2002, **46**(9), 639–643. ISSN 1359-6462. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6462(02)00042-8
- [51] KUMAR, S., T. S. N. S. NARAYANAN, S. G. S. RAMAN a S. K. SESHADRI. Thermal oxidation of CP Ti — An electrochemical and structural characterization. *Materials Characterization* [online]. 2010, **61**(6), 589–597. ISSN 1044-5803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2010.03.002
- [52] LIM, J. H. a J. CHOI. Formation of niobium oxide nanowires by thermal oxidation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2009, **15**(6), 860–864. ISSN 1226-086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2009.09.013
- [53] SARTALE, S. D., A. A. ANSARI a S. -J. REZVANI. Influence of Ti film thickness and oxidation temperature on TiO₂ thin film formation via thermal oxidation of sputtered Ti film. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2013, **16**(6), 2005–2012. ISSN 1369-8001. Dostupné z: doi:10.1016/j.mssp.2013.07.006
- [54] JOHNSON, R. a J. EBERHARDT. Thermal oxidation: A promising surface treatment for titanium engine parts. *Transportation Program Oak Ridge National Laboratory*. nedatováno, **2006**.
- [55] CUI, X., H. -M. KIM, M. KAWASHITA, L. WANG, T. XIONG, T. KOKUBO a T. NAKAMURA. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. *Dental Materials* [online]. 2009, **25**(1), 80–86. ISSN 0109-5641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2008.04.012
- [56] ABDOLLDHI, Z, ZIAEE A.A. a A. AFSHAR. Investigation of Titanium Oxide Layer in Thermal-Electrochemical Anodizing of Ti6Al4V Alloy. 2008, **2**(8), 4.
- [57] HAMILTON, M. D., A. BUTT, S. PATEL, C. SUKOTJO, D. ROYHMAN a C. G. TAKOUDIS. Anatase Phase, Hydrophilicity, and Thickness of Thermally Oxidized TiO₂ Layer on Titanium-V Alloy. 2013, 4.
- [58] YANG, B., M. UCHIDA, H.-M. KIM, X. ZHANG a T. KOKUBO. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials* [online]. 2004, **25**(6), 1003–1010. ISSN 0142-9612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(03)00626-4
- [59] ANIOŁEK, K., M. KUPKA, A. BARYLSKI a Ł. MIESZCZAK. Characteristic of Oxide Layers Obtained on Titanium in the Process of Thermal Oxidation. *Archives of Metallurgy and Materials* [online]. 2016, **61**(2), 853–856. Dostupné z: doi:10.1515/amm-2016-0144
- [60] JAMESH, M., T. S. N. SANKARA NARAYANAN a Paul K. CHU. Thermal oxi-

- ation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2013, **138**(2), 565–572. ISSN 0254-0584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2012.12.020
- [61] JAMESH, M., S. KUMAR a T. S. N. SANKARA NARAYANAN. Effect of Thermal Oxidation on Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium in Acid Medium. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2012, **21**(6), 900–906. ISSN 1059-9495, 1544-1024. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-011-9970-8
- [62] HANSEN, A. W., L. V. R. BELTRAMI, L. M. ANTONINI, D. J. VILLARINHO, J. C. K. das NEVES, C. E. B. MARINO a C. de F. Malfatti. Oxide Formation on NiTi Surface: Influence of the Heat Treatment Time to Achieve the Shape Memory. *Materials Research* [online]. 2015, **18**(5), 1053–1061. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/1516-1439.022415
- [63] WANG, G., J. LI, K. LV, W. ZHANG, X. DING, G. YANG, X. LIU a X. JIANG. Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1), 31769. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep31769
- [64] SELIMIN, M. A., M. I. IDRIS a H. Z. ABDULLAH. Anodic Oxidation of Titanium in Acetic Acid for Biomedical Application. *Advanced Materials Research* [online]. 2015, **1125**, 455–459. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1125.455
- [65] SU, Z., L. ZHANG, F. JIANG a M. HONG. Formation of crystalline TiO₂ by anodic oxidation of titanium. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2013, **23**(3), 294–301. ISSN 10020071. Dostupné z: doi:10.1016/j.pnsc.2013.04.004
- [66] PEDEFERRI, M. P. Titanium Anodic Oxidation: A Powerful Technique for Tailoring Surfaces Properties for Biomedical Applications. In: THE MINERALS, METALS & MATERIALS SOCIETY, ed. *TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2015 [vid. 2020-04-24], s. 515–520. ISBN 978-3-319-48608-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-48127-2_65
- [67] DIAMANTI, M. V. a M. P. PEDEFERRI. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science* [online]. 2007, **49**(2), 939–948. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2006.04.002
- [68] PLUHAŘ, J. a J. KORITTA. *Strojírenské materiály*. Praha: SNTL, 1966.
- [69] ČSN EN ISO 1463: *Kovové a oxidové povlaky - Měření tloušťky povlaku - Mikroskopická metoda*. B.m.: Český normalizační institut. 2004

- [70] BRUNE, D., R. HELLBORG, H. J. WHITLOW a O. HUNDERI. *Surface Characterization: A User's Sourcebook*. B.m.: John Wiley & Sons, 2008. ISBN 978-3-527-61244-4.
- [71] CUMMINGS, W.G. a I. VERHAPPEN. Chemical Analysis. In: *Instrumentation Reference Book* [online]. B.m.: Elsevier, 2010 [vid. 2020-09-28], s. 327–339. ISBN 978-0-7506-8308-1. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-7506-8308-1.00022-X
- [72] VAQUILA, I., L.I. VERGARA, M.C.G. PASSEGGI, R.A. VIDAL a J. FERRÓN. Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation. *Surface and Coatings Technology* [online]. 1999, **122**(1), 67–71. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/S0257-8972(99)00420-X
- [73] *Materials evaluation and engineering: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* [online]. [vid. 2018-11-10]. Dostupné z: <http://mee-inc.com/eds.html>
- [74] EL AZZOUZI, M., L. KHOUCHAF a A. ACHAHBAR. Monte Carlo Study of the Interaction Volume Changes by the Beam Skirt in VP-SEM. *Acta Physica Polonica A* [online]. 2017, **132**(4), 1393–1398. ISSN 0587-4246, 1898-794X. Dostupné z: doi:10.12693/APhysPolA.132.1393
- [75] *Casino. Monte Carlo simulation of electron trajectories in solids* [online]. [vid. 2020-02-13]. Dostupné z: <https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>
- [76] *Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy (WDS)* [online]. [vid. 2019-08-13]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/wds.html
- [77] *XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) nebo ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis); UPS (Ultraviolet electron spectroscopy)* [online]. [vid. 2019-08-13]. Dostupné z: http://physics.ujep.cz/~mkormund/P323/ChMat_II_pr8.pdf
- [78] *LSM analytical services: XRD and XRF: A brief early history of the use of x-rays for analysis* [online]. [vid. 2018-11-10]. Dostupné z: http://www.lsmanalytical.com/index_analytical_xrfxrd.html
- [79] *Rentgenová spektroskopie a difrakce* [online]. [vid. 2018-11-10]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_421.pdf
- [80] *Ramanova spektroskopie* [online]. [vid. 2019-08-13]. Dostupné z: http://physics.ujep.cz/~mkormund/P323/ChMat_II_pr5.pdf
- [81] GONZALEZ, R. J. *Raman, Infrared, X-ray, and EELS Studies of Nanophase Titania*. Blacksburg, Virginia, 1996. Doctoral Dissertation. Virginia Tech.

- [82] ZECHNER, W., S. TANGL, G. FÜRST, G. TEPPER, U. THAMS, G. MAILATH a G. WATZEK. Osseous healing characteristics of three different implant types. *Clinical Oral Implants Research*. 2003, **14**(2), 150–157. ISSN 0905-7161.
- [83] ABRAHAM, C. M. A Brief Historical Perspective on Dental Implants, Their Surface Coatings and Treatments. *The Open Dentistry Journal* [online]. 2014, **8**(1), 50–55. ISSN 1874-2106. Dostupné z: doi:10.2174/1874210601408010050
- [84] HOMOLKOVÁ, M. a V. BŘEZINA. Interakce slitiny kovu a buněčné linie. *Chemické Listy*. nedatováno, **109** (2015)(2), 151–154.
- [85] EISENBARTH, E., D. VELTEN, K. SCHENK-MEUSER, P. LINEZ, V. BIEHL, H. DUSCHNER, J. BREME a H. HILDEBRAND. Interactions between cells and titanium surfaces. *Biomolecular Engineering*. 2002, **19**(2–6), 243–249. ISSN 1389-0344.
- [86] ČSN EN ISO 10993-5: *Biologické hodnocení zdravotnických prostředků - Část 5: Zkoušky na cytotoxicitu in vitro*. B.m.: Český normalizační institut. 2005
- [87] GECKELER, K., R. WACKER, F. MARTINI, A. HACK a W. AICHER. Enhanced Biocompatibility for SAOS-2 Osteosarcoma Cells by Surface Coating with Hydrophobic Epoxy Resins. *Cellular Physiology and Biochemistry* [online]. 2003, **13**(3), 155–164. ISSN 1015-8987, 1421-9778. Dostupné z: doi:10.1159/000071866
- [88] KAPANEN, A., A. DANILOV, P. LEHENKARI, J. RYHÄNEN, T. JÄMSÄ a J. TUUKKANEN. Effect of metal alloy surface stresses on the viability of ROS-17/2.8 osteoblastic cells. *Biomaterials* [online]. 2002, **23**(17), 3733–3740. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(02)00107-2
- [89] WIEGAND, C. a U.-C. HIPLER. Evaluation of Biocompatibility and Cytotoxicity Using Keratinocyte and Fibroblast Cultures. *Skin Pharmacology and Physiology* [online]. 2009, **22**(2), 74–82. ISSN 1660-5535, 1660-5527. Dostupné z: doi:10.1159/000178866
- [90] BRETCANU, O., S. MISRA, I. ROY, Ch. RENGHINI, F. FIORI, A. R. BOCCACCINI a V. SALIH. In vitro biocompatibility of 45S5 Bioglass® -derived glass-ceramic scaffolds coated with poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* [online]. 2009, **3**(2), 139–148. ISSN 19326254, 19327005. Dostupné z: doi:10.1002/term.150
- [91] KRČIL, J. *Nanášení a charakterizace oxidových vrstev na titanu*. Praha, 2012. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.
- [92] KRČIL, J. *Vlastnosti a struktura oxidických vrstev na slitinách titanu*.

- Praha, 2014. Diplomová práce. ČVUT v Praze.
- [93] LIU, Hong, Liang TAO a Wenzhong SHEN. Controllable current oscillation and pore morphology evolution in the anodic growth of TiO₂ nanotubes. *Nanotechnology* [online]. 2011, **22**(15), 155603. ISSN 0957-4484, 1361-6528. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/22/15/155603
- [94] PARK, H., H.-G. KIM a W.-Y. CHO. Characterizations of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Obtained by Anodic Oxidation. *Transactions on Electrical and Electronic Materials* [online]. 2010, **11**(3), 112–115. Dostupné z: doi:10.4313/TEEM.2010.11.3.112
- [95] CHONG, B., D. YU, R. JIN, Y. WANG, D. LI, Y. SONG, M. GAO a X. ZHU. Theoretical derivation of anodizing current and comparison between fitted curves and measured curves under different conditions. *Nanotechnology* [online]. 2015, **26**(14), 145603. ISSN 0957-4484, 1361-6528. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/26/14/145603
- [96] FAN, R., X. CHEN, Z. WANG, D. CUSTER a J. WAN. Flow-Regulated Growth of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanotubes in Microfluidics. *Small* [online]. 2017, **13**(30), 1701154. ISSN 16136810. Dostupné z: doi:10.1002/sml.201701154
- [97] *HBSS (Hank's Balanced Salt Solution) Preparation and Recipe* [online]. [vid. 2020-02-13]. Dostupné z: <https://www.aatbio.com/resources/buffer-preparations-and-recipes/hbss-hanks-balanced-salt-solution>
- [98] KRČIL, J., Z. RAFAJ, V. MÁRA, S. KRUM, V. STARÝ, V. NEHASIL a J. SOBOTOVÁ. The analysis of thermal and anodic oxide layers on selected bio-compatible titanium alloys. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2018, **50**(11), 1007–1011. ISSN 01422421. Dostupné z: doi:10.1002/sia.6466
- [99] KRČIL, J., V. MÁRA, S. KRUM a J. SOBOTOVÁ. The characterization of anodic oxide layers on selected bio-compatible titanium alloys. *Acta Polytechnica* [online]. 2018, **58**(4), 240. ISSN 1805-2363, 1210-2709. Dostupné z: doi:10.14311/AP.2018.58.0240
- [100] KRČIL, J., V. MÁRA, J. SOBOTOVÁ a S. KRUM. The Influence of Titanium-niobium Alloys on the Growth of the Oxide Layer. *Acta Polytechnica CTU Proceedings* [online]. 2017, **8**, 8–10. ISSN 2336-5382. Dostupné z: doi:10.14311/APP.2017.8.0008
- [101] KRČIL, J. a J. SOBOTOVÁ. Properties and Structure of Oxide Layers on a Thin Coating of a Titanium-niobium. *Materials Engineering*. 2015, **22**(4), 11. ISSN 1335-0803.
- [102] KRČIL, J., V. BŘEZINA a J. VANĚK. Cytokompatibilita anodizovaných povrchů implantačních materiálů. *Česká stomatologie a Praktické zubní*

- lékařství*. 2019, **119**(4), 7. ISSN 1213-0613.
- [103] PELÁEZ-ABELLÁN, E., L. T. DUARTE, S. R. BIAGGIO, R. C. ROCHA-FILHO a N. BOCCHI. Modification of the titanium oxide morphology and composition by a combined chemical-electrochemical treatment on cp Ti. *Materials Research* [online]. 2012, **15**(1), 159–165. ISSN 1980-5373, 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392012005000002
- [104] BRIHMAT-HAMADI, F., E. H. AMARA a H. KELLOU. Characterization of Titanium Oxide Layers Formation Produced by Nanosecond Laser Coloration. *Metallurgical and Materials Transactions B* [online]. 2017, **48**(3), 1439–1449. ISSN 1073-5615, 1543-1916. Dostupné z: doi:10.1007/s11663-017-0952-6
- [105] D'YACHKOV, V. I. High-temperature oxidation of titanium, zirconium, and hafnium in steam. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. 2006, **79**(6), 896–902. ISSN 1070-4272, 1608-3296. Dostupné z: doi:10.1134/S1070427206060061
- [106] RAMOS, A. P., W. B. de CASTRO, J. D. COSTA a R. A. C. de SANTANA. Influence of Zirconium Percentage on Microhardness and Corrosion Resistance of Ti50 Ni50-xZrx Shape Memory Alloys. *Materials Research* [online]. 2019, **22**(4), e20180604. ISSN 1980-5373, 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0604
- [107] BHARTI, B., S. KUMAR, H.-N. LEE a R. KUMAR. Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1), 32355. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep32355
- [108] TOLDE, Z., V. STARÝ, L. CVRČEK, M. VANDROVCOVÁ, J. REMSA, S. DANIŠ, J. KRČIL, L. BAČÁKOVÁ a P. ŠPATENKA. Growth of a TiNb adhesion interlayer for bioactive coatings. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2017, **80**, 652–658. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2017.07.013
- [109] STARÝ, V., L. CVRČEK, S. DANIŠ, J. KRČIL, J. MALEK a Z. TOLDE. Characterization of TiNb Films on Ti Alloys for Hard Tissue Replacement. *Solid State Phenomena* [online]. 2016, **258**, 345–349. ISSN 1662-9779. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.258.345
- [110] HANAHA, T. Biofunctionalization of titanium for dental implant. *Japanese Dental Science Review* [online]. 2010, **46**(2), 93–101. ISSN 18827616. Dostupné z: doi:10.1016/j.jdsr.2009.11.001
- [111] XIA, W., C. LINDAHL, J. LAUSMAA a H. ENGQVIST. Biomimetic Hydroxyapatite Deposition on Titanium Oxide Surfaces for Biomedical Application. In: A. GEORGE, ed. *Advances in Biomimetics* [online]. B.m.: InTech, 2011 [vid. 2020-09-28]. ISBN 978-953-307-191-6. Dostupné

z: doi:10.5772/14900

- [112] TSUCHIYA, H., J. M. MACAK, L. MÜLLER, J. KUNZE, F. MÜLLER, P. GREIL, S. VIRTANEN a P. SCHMUKI. Hydroxyapatite growth on anodic TiO₂ nanotubes. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* [online]. 2006, **77A**(3), 534–541. ISSN 1549-3296, 1552-4965. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.a.30677
- [113] YAGI, R., C. MOCHIZUKI, M. SATO, T. TOYAMA, M. HIROTA, T. HAYAKAWA a C. OHKUBO. Characterization and Bone Response of Carbonate-Containing Apatite-Coated Titanium Implants Using an Aqueous Spray Coating. *Materials* [online]. 2017, **10**(12), 1416. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma10121416
- [114] URQUIA EDREIRA, E. R., Joop G. C. WOLKE, A. AIF. ALDOSARI, S. S. AL-JOHANY, S. ANIL, J. A. JANSEN a J. J. J. P. VAN DEN BEUCKEN. Effects of calcium phosphate composition in sputter coatings on in vitro and in vivo performance: Effects of Calcium Phosphate Composition in Sputter Coatings. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* [online]. 2015, **103**(1), 300–310. ISSN 15493296. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.a.35173
- [115] FERNANDEZ, E., F. J. GIL, M. P. GINEBRA, F. C. M. DRIESSENS, J. A. PLANELL a S. M. BEST. Production and characterization of new calcium phosphate bone cements in the CaHPO₄– α -Ca₃(PO₄)₂ system: pH, workability and setting times. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 1999, **10**(4), 223–230. ISSN 09574530. Dostupné z: doi:10.1023/A:1008958112257
- [116] SOWA, M., M. PIOTROWSKA, M. WIDZIOŁEK, G. DERCZ, G. TYLKO, T. GOREWODA, A. M. OSYCZKA a W. SIMKA. Bioactivity of coatings formed on Ti–13Nb–13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2015, **49**, 159–173. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2014.12.073
- [117] JUN, Y.-K., H.-S. KIM, J.-H. LEE a S.-H. HONG. High H₂ sensing behavior of TiO₂ films formed by thermal oxidation. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2005, **107**(1), 264–270. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2004.10.010
- [118] CONTU, F., B. ELSENER a H. BÖHNI. Serum effect on the electrochemical behaviour of titanium, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys in sulphuric acid and sodium hydroxide. *Corrosion Science* [online]. 2004, **46**(9), 2241–2254. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2004.01.005
- [119] STRNAD, G. a N. CHIRILA. Corrosion Rate of Sand Blasted and Acid Etched Ti6Al4V for Dental Implants. *Procedia Technology* [online]. 2015, **19**, 909–915. ISSN 22120173. Dostupné z: doi:10.1016/j.protcy.2015.02.130

- [120] MOGODA, A. S., Y. H. AHMAD a W. A. BADAWY. Corrosion inhibition of Ti-6Al-4V alloy in sulfuric and hydrochloric acid solutions using inorganic passivators. *Materials and Corrosion* [online]. 2004, **55**(6), 449–456. ISSN 0947-5117, 1521-4176. Dostupné z: doi:10.1002/maco.200303751
- [121] SHANKAR, A. R., N. S. KARTHISELVA a U. K. MUDALI. Thermal oxidation of titanium to improve corrosion resistance in boiling nitric acid medium. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2013, **235**, 45–53. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2013.07.010
- [122] KLIMECKA-TATAR, D., S. BORKOWSKI a P. SYGUT. The Kinetics Of Ti-1Al-1Mn Alloy Thermal Oxidation And Characteristic Of Oxide Layer. *Archives of Metallurgy and Materials* [online]. 2015, **60**(2), 735–738. ISSN 2300-1909. Dostupné z: doi:10.1515/amm-2015-0199
- [123] DIAMANTI, M. V., B. DEL CURTO a M. P. PEDEFERRI. Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications. *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics* [online]. 2011, **9**(1), 55–69. ISSN 1722-6899. Dostupné z: doi:10.5301/JABB.2011.7429
- [124] CHEN, H.-T., Ch.-H. HSIAO, H.-Y. LONG, Ch.-J. CHUNG, Ch.-H. TANG, K.-Ch. CHEN a J.-L. HE. Micro-arc oxidation of β -titanium alloy: Structural characterization and osteoblast compatibility. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2009, **204**(6–7), 1126–1131. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2009.06.043
- [125] SWAMY, V., A. KUZNETSOV, L. S. DUBROVINSKY, R. A. CARUSO, D. G. SHCHUKIN a B. C. MUDDLE. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. *Physical Review B* [online]. 2005, **71**(18) [vid. 2019-08-13]. ISSN 1098-0121, 1550-235X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.71.184302
- [126] LINDBERG, F., J. HEINRICHS, F. ERICSON, P. THOMSEN a H. ENGQVIST. Hydroxylapatite growth on single-crystal rutile substrates. *Biomaterials* [online]. 2008, **29**(23), 3317–3323. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2008.04.034
- [127] TANAKA, H., Y. MORI, A. NORO, A. KOGURE, M. KAMIMURA, N. YAMADA, S. HANADA, N. MASAHASHI a E. ITOI. Apatite Formation and Biocompatibility of a Low Young's Modulus Ti-Nb-Sn Alloy Treated with Anodic Oxidation and Hot Water. *PLOS ONE* [online]. 2016, **11**(2), e0150081. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0150081
- [128] ROCCI, A., M. MARTIGNONI a J. GOTTLow. Immediate loading of Brånemark System TiUnite and machined-surface implants in the posterior mandible: a randomized open-ended clinical trial. *Clinical Implant Dentistry and Related Research*. 2003, **5 Suppl 1**, 57–63. ISSN 1523-0899.

9. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka/symbol	Název/vysvětlení	
AISI	American Iron and Steel Institute	
LVM	Low carbon Vacuum Melt	
ASTM	American society for testing and materials	
ISO	International standard organisation	
ČSN	České státní normy	
CP	Comercially pure	
ELI	Extra low interstitial	
R_m	Mez pevnosti	[MPa]
$R_{p0,2}$	Smluvní mez kluzu	[MPa]
A	Tažnost	[%]
HV	Tvrdost dle Vickerse	
E	Modul pružnosti	[GPa]
DLC	Diamond like carbon	
HA	Hydroxylapatit	
CVD	Chemical vapor deposition	
PVD	Physical vapor deposition	
Å	Ångström	
M	Molární hmotnost	
MAO	Micro arc oxidation	
Ra	Průměrná aritmetická úchylka profilu	[μm]
HK	Tvrdost dle Knoopu	
SEM	Scanning electron microscope	
RTG	Röntgen	
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy	
WDS	Wavelength-dispersive spectroscopy	
XRD	X-Ray Diffraction	
TEM	Transmisní elektronový mikroskop	
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	
SIMS	secondary ion mass spectrometry	

EPMA	electron probe microanalyzer
SBF	Simulated body fluid
HBSS	Hank's balanced salt solution
UHV	Ultra high vacuum
ČIA	Český institut pro akreditaci
hm. %	Hmotnostní procento
at. %	Atomové procento
eV	elektronvolt
α -Ti	α fáze titanu
p α	Titanová pseudo slitina α
β -Ti	β fáze titanu
p β	Titanová pseudo slitina β
TiO ₂	Oxid titaničitý
TiN	Nitrid titanu
TiC	Karbid titanu
TiCN	Karbonitrid titanu
Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý
ZrO ₂	Oxid zirkoničitý
HCl	Kyselina chlorovodíková
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
HNO ₃	Kyselina dusičná
CrO ₃	Oxid chromový
H ₃ PO ₄	Kyselina fosforečná
Na ₂ SO ₄	Síran sodný
HF	Kyselina fluorovodíková
(NH ₄) ₂ SO ₄	Síran amonný
NH ₄ F	Fluorid amonný
Ti ₂ O ₃	Oxid titanatý (tristarite)
TiO	Oxid titanitý
Nb ₂ O ₅	Oxid niobičitý
NbO ₂	Oxid niobitý
NiTiO ₃	Nikl titanát

CH_3COOH	Kyselina octová
Na_2SO_4	Síran sodný
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxylapatit
CaHPO_4	Dikalciium fosfát
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$	Oktakalcium fosfát (Brushite)
H_2O_2	Peroxid vodíku
NaCl	Hydroxid sodný
KCl	Chlorid draselný
CaCl_2	Chlorid vápenatý
MgSO_4	Síran hořečnatý
MgCl_2	Chlorid hořečnatý
Na_2HPO_4	Hydrogenfosforečnan sodný
KH_2PO_4	Dihydrogenfosforečnan draselný
NaHCO_3	Hydrogenuhličitan sodný

10. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Uplatnění implantátů a jiných náhrad v lidském těle [1].....	9
Obr. 2: Vztah mechanických a biologických vlastností implantačního materiálu [6].....	13
Obr. 3: Obrobený povrch implantátu z titanové slitiny [6].....	21
Obr. 4: pískovaný povrch (a) a tištěný povrch (b) implantátu z titanové slitiny [6, 17].....	22
Obr. 5: Pískovaný a následně leptaný (a) a anodicky oxidovaný (b) povrch implantátu z titanové slitiny [6].....	23
Obr. 6: Povrch plazmového titanového nástřiku na implantátu z titanové slitiny [6].....	24
Obr. 7: Schematické znázornění oxidické vrstvy na čistém titanu [35].....	27
Obr. 8: RTG analýza povrchu neoxidovaných a termicky oxidovaných vzorků z CP titanu Grade 2 [51].....	28
Obr. 9: RTG analýza povrchu termicky oxidovaných slitin Ti10Nb a Ti15Nb; 800 °C po dobu 24 h [50].....	28
Obr. 10: RTG analýza povrchu neoxidovaného a anodicky oxidovaného povrchu CP Ti: 2M H ₂ SO ₄ , 100-180 V [55].....	29
Obr. 11: RTG analýza povrchu slitin Ti45Nb termická oxidace 600 °C / 1h a anodická oxidace 100-130 V / 50-60 mA/cm ² [28].....	30
Obr. 12: Tloušťka oxidické vrstvy v závislosti a teplotě oxidace vzorku slitiny Ti-6Al-4V při termické oxidaci po dobu 5 hodin [56].....	31
Obr. 13: Tloušťka oxidické vrstvy u slitin CP Ti, Ti-6Al-4V a Ti45Nb po termické oxidaci 600 °C v závislosti na čase [28].....	31
Obr. 14: Tloušťka oxidické vrstvy v závislosti na napětí pro materiál Ti45Nb; anodická oxidace v 1 M H ₂ SO ₄ , [28].....	32
Obr. 15: Průběh obsahu kyslíku (a) a mikrotvrdosti (b) od povrchu, slitina Ti45Nb, termická oxidace 600 °C / 1h ; (c) průběh mikrotvrdosti anodicky oxidované Ti45Nb 1 M H ₂ SO ₄ / 100 V / 60 mA/cm ² [28].....	35
Obr. 16: Morfologie povrchu termicky oxidovaného vzorku z CP Ti, (a) 500 °C; (b) 650 °C; (c) 800 °C; 24 hodin [51].....	36
Obr. 17: Morfologie povrchu anodicky oxidovaných vzorků z CP Ti v závislosti na podmínkách oxidace; 100-180 V; 1 minuta; (a) 2M CH ₃ COOH; (b) 2M H ₃ PO ₄ ; (c) 1 M Na ₂ SO ₄ [55].....	37
Obr. 18: Morfologie povrchu nezpracovaných a anodicky oxidovaných vzorků z CP Ti v závislosti na podmínkách oxidace; 2 M H ₂ SO ₄ ; 1 minuta; 100-180 V [55].....	38
Obr. 19: Morfologie povrchu anodicky oxidovaných vzorků z CP Ti v závislosti na podmínkách oxidace; 155 V; 1 minuta; (a) 0,5 M H ₂ SO ₄ (b) 1 M H ₂ SO ₄ ; (c) 2 M H ₂ SO ₄ [58].....	39
Obr. 20: Morfologie povrchu neoxidovaných (a) a anodicky oxidovaných vzorků z CP Ti v závislosti na podmínkách oxidace; 1 M H ₂ SO ₄ ; 1 minuta; (b) 90 V; (c) 150 V; (d) 180 V [58].....	40
Obr. 21: Morfologie povrchu anodicky oxidovaného vzorku z Ti45Nb, 130 V; 50 mA/cm ² ; 1	

M H ₂ SO ₄ [28].....	40
Obr. 22: Simulace excitačního objemu provedená metodou Monte Carlo s použitím Mottovy interpolace znázorňující interakci elektronů se slitinou Ti-6Al-4V (program Casino) [75].....	45
Obr. 23: Průběh procesu termické oxidace.....	52
Obr. 24: Proudové křivky anodické oxidace, (a) T a TAV; (b) TN, TNZ a TNTS.....	53
Obr. 25: Charakter povrchové drsnosti u leštěných, neoxidovaných vzorků.....	60
Obr. 26: Charakter povrchové drsnosti u termicky oxidovaného vzorku T.....	60
Obr. 27: Charakter povrchové drsnosti u termicky oxidovaného vzorku TAV.....	61
Obr. 28: Charakter povrchové drsnosti u termicky oxidovaného vzorku TN.....	61
Obr. 29: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině T; (a) přehled, (b) detail [98].....	63
Obr. 30: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině T; (a) přehled, (b) detail struktury, (c) detail pórů, (d) měřená velikost pórů [98, 99].....	64
Obr. 31: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TAV; (a) přehled, (b) a (c) detaily [98].....	65
Obr. 32: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TAV; (a) přehled, (b) detail struktury, (c) detail pórů, (d) měřená velikost pórů [99, 102].....	66
Obr. 33: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TN; (a) přehled, (b)+(d) detaily místa 1, (c)+(e) detaily místa 2 [98].....	67
Obr. 34: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TN; (a) přehled, (b)+(d) detaily místa 1, (c)+(e) detaily místa 2 [99].....	69
Obr. 35: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TNZ; (a) přehled, (b) a (c) detaily.....	70
Obr. 36: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TNZ; (a) přehled, (b) rozhraní, (c) detail oblasti 1, (d) detail rozhraní oblastí 1 a 2.....	71
Obr. 37: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TNTS; (a) přehled, (b) a (c) detaily.....	72
Obr. 38: Morfologie povrchu oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TNTS; (a) přehled, (b) a (c) detaily.....	73
Obr. 39: Modelová Ramanova spektra pro struktury oxidických vrstev TiO ₂ na titanových slitinách [81].....	76
Obr. 40: Povrch termicky oxidované slitiny TAV (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu (b).....	77
Obr. 41: Povrch anodicky oxidované slitiny TAV (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu (b).....	78
Obr. 42: Povrch termicky oxidované slitiny TN (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu v místech A a B (b).....	79
Obr. 43: Povrch anodicky oxidované slitiny TN (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto	

povrchu v místech A a B (b).....	80
Obr. 44: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků T v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin [98].....	81
Obr. 45: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků TAV v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin [98].....	82
Obr. 46: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků TN v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin [98].....	83
Obr. 47: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků TNZ v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin.....	84
Obr. 48: Průběh růst Ca+P+Mg na povrchu termicky a anodicky oxidovaných vzorků TNTS v HBSS při 37 °C po dobu 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin.....	85
Obr. 49: Jedno obrazové pole povrchu anodicky oxidovaného vzorku ze slitiny TAV částečně překrytého buňkami MG63 [102].....	86
Obr. 50: Procento kolonizace povrchu neoxidovaných a anodicky oxidovaných vzorků z TAV, rozděleno do skupin podle Sturgesova pravidla v závislosti na překrytí povrchu [102].....	88
Obr. 51: Zbarvení povrchu zlatých oxidických vrstev, tenká vrstva na termicky oxidované slitině TNTS (a) a tlustá vrstva na anodicky oxidované slitině TAV (b).....	89
Obr. 52: Závislost drsnosti povrchu na základním materiálu a metodě oxidace.....	91
Obr. 53: Závislost tloušťky vrstvy na základním materiálu a metodě oxidace.....	92
Obr. 54: Porovnání oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TN (a) a mikrostruktury β -titanové slitiny: přehled (b).....	95
Obr. 55: Porovnání oxidické vrstvy připravené anodickou oxidací na slitině TN (a), oxidické vrstvy připravené termickou oxidací na slitině TNZ (b) a mikrostruktury β -titanové slitiny: přehled (c) a detail (d).....	96
Obr. 56: Porovnání průběhu růstu Ca+P+Mg na povrchu termicky oxidovaných vzorků slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS v HBSS při 37 °C po 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin.....	99
Obr. 57: Porovnání průběhu růstu Ca+P+Mg na povrchu anodicky oxidovaných vzorků slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS v HBSS při 37 °C po 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin.....	100

11. SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Porovnání mechanických vlastností materiálů [4].....	18
Tab. 2: Následky koroze a rozpouštění kovů v lidském těle [1].....	18
Tab. 3: Závislost zbarvení povrchové vrstvy, na CP Ti grade 2 a Ti-6Al-4V, na teplotě oxidace, doba oxidace 30 minut [3].....	33
Tab. 4: Vztah mezi tloušťkou oxidické vrstvy a zbarvením povrchu na slitině Ti-6Al-4V [57]	33
Tab. 5: Vztah mezi oxidační teplotou, zbarvením povrchu a tloušťkou vrstvy na slitině Ti-6Al-4V [57].....	33
Tab. 6: Vztah mezi tloušťkou, barvou povrchu a oxidačními podmínkami při anodické oxidaci slitiny Ti45Nb v 1 M H ₂ SO ₄ [28].....	34
Tab. 7: Drsnost a mikrotvrдость vzorků, CP Ti grade 1 po termické oxidaci 24 hod. [51].....	34
Tab. 8: Chemické složení T udávané výrobcem.....	50
Tab. 9: Chemické složení TAV udávané výrobcem.....	50
Tab. 10: Chemické složení slitiny TN udávané výrobcem.....	51
Tab. 11: Chemické složení slitiny TNZ udávané výrobcem.....	51
Tab. 12: Chemické složení slitiny TNTS udávané výrobcem.....	51
Tab. 13: Složení HBSS na 1 l roztoku (1 l destilované vody) [97].....	56
Tab. 14: Změna zbarvení povrchu a kompaktnost barvy povrchu po termické a anodické oxidaci u vzorků ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS [98–101].....	58
Tab. 15: Drsnost povrchu neoxidovaných a termicky i anodicky oxidovaných vzorků ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS [98, 99, 101].....	59
Tab. 16: Tloušťka oxidických vrstev připravených termickou a anodickou oxidací na vzorcích ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS [98–102].....	62
Tab. 17: Chemické složení oxidovaných vzorků Ti a TAV [98, 99].....	74
Tab. 18: Chemické složení oxidovaných vzorků TN, TNZ a TNTS [98–100].....	74
Tab. 19: Výsledky kolonizace povrchu neoxidovaného a anodicky oxidovaného vzorku TAV buňkami MG63; rozdělení do skupin dle Sturgesova pravidla, buňkami překrytá plocha a procentuální vyjádření kolonizace povrchu [102].....	87
Tab. 20: Vztah mezi zbarvením povrchu, tloušťkou vrstvy a drsností povrchu po termické oxidaci na vzorcích ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS.....	90
Tab. 21: Vztah mezi zbarvením povrchu, tloušťkou vrstvy a drsností povrchu po anodické oxidaci na vzorcích ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS.....	90

12. PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA

12.1. Tématické publikace v databázích WOS a SCOPUS

- [98] KRČIL, J., Z. RAFAJ, V. MÁRA, S. KRUM, V. STARÝ, V. NEHASIL a J. SOBOTOVÁ. The analysis of thermal and anodic oxide layers on selected bio-compatible titanium alloys. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2018, **50**(11), 1007–1011. ISSN 01422421. Dostupné z: doi:10.1002/sia.6466
- [99] KRČIL, J., V. MÁRA, S. KRUM a J. SOBOTOVÁ. The characterization of anodic oxide layers on selected bio-compatible titanium alloys. *Acta Polytechnica* [online]. 2018, **58**(4), 240. ISSN 1805-2363, 1210-2709. Dostupné z: doi:10.14311/AP.2018.58.0240
- [108] TOLDE, Z., V. STARÝ, L. CVRČEK, M. VANDROVCOVÁ, J. REMSA, S. DANIŠ, J. KRČIL, L. BAČÁKOVÁ a P. ŠPATENKA. Growth of a TiNb adhesion interlayer for bioactive coatings. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2017, **80**, 652–658. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2017.07.013
- [109] STARÝ, V., L. CVRČEK, S. DANIŠ, J. KRČIL, J. MALEK a Z. TOLDE. Characterization of TiNb Films on Ti Alloys for Hard Tissue Replacement. *Solid State Phenomena* [online]. 2016, **258**, 345–349. ISSN 1662-9779. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.258.345

12.2. Tématické publikace v ostatních databázích

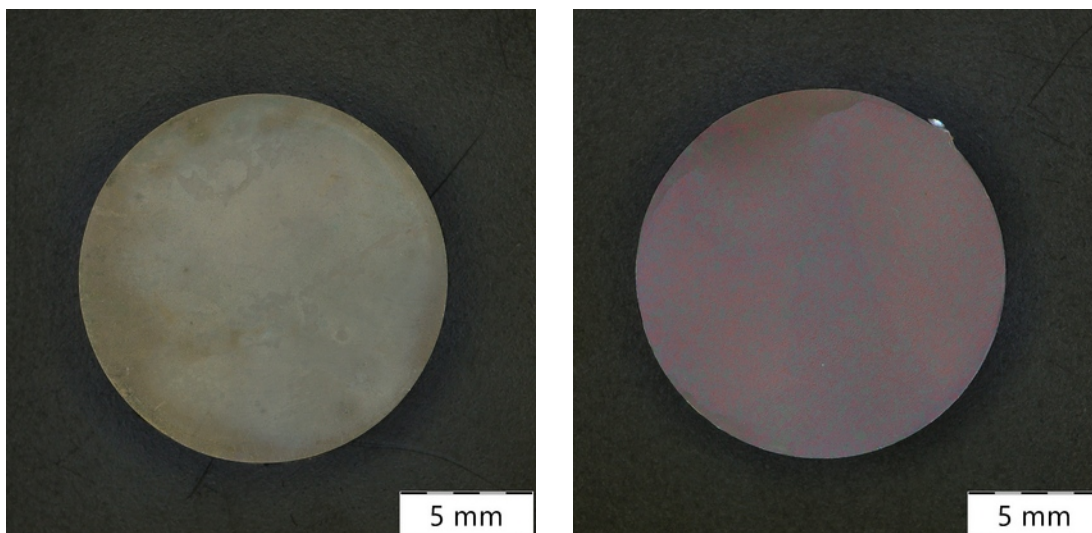
- [100] KRČIL, J., V. MÁRA, J. SOBOTOVÁ a S. KRUM. The Influence of Titanium-niobium Alloys on the Growth of the Oxide Layer. *Acta Polytechnica CTU Proceedings* [online]. 2017, **8**, 8–10. ISSN 2336-5382. Dostupné z: doi:10.14311/APP.2017.8.0008
- [101] KRČIL, J. a J. SOBOTOVÁ. Properties and Structure of Oxide Layers on a Thin Coating of a Titanium-niobium. *Materials Engineering*. 2015, **22**(4), 11. ISSN 1335-0803.
- [102] KRČIL, J., V. BŘEZINA a J. VANĚK. Cytokompatibilita anodizovaných povrchů implantačních materiálů. *Česká stomatologie a Praktické zubní lékařství*. 2019, **119**(4), 7. ISSN 1213-0613.

12.3. Ostatní publikace v databázích WOS a SCOPUS

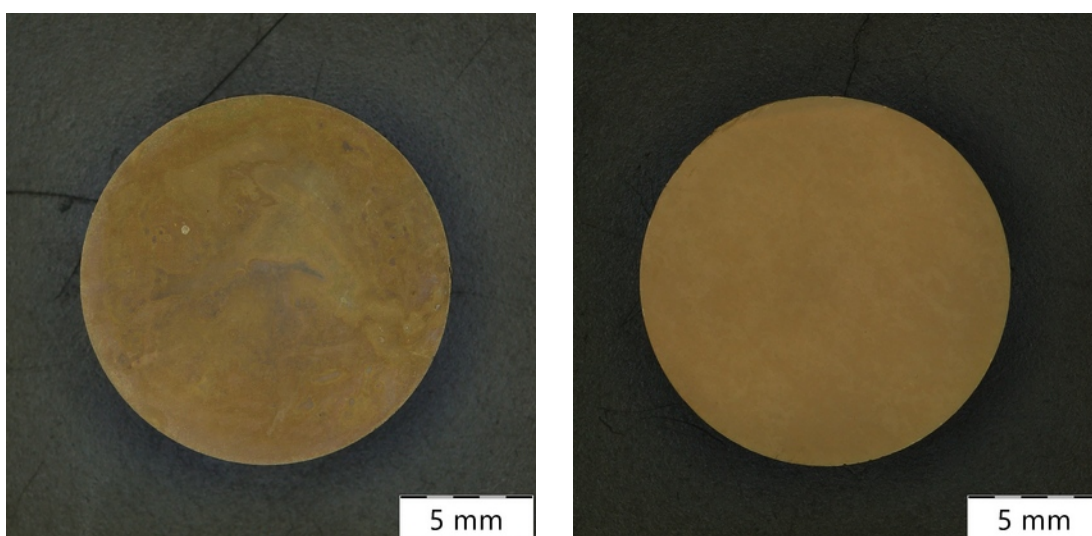
- KRUM, S., L. CVRČEK, J. KRČIL, F. DENK a P. SACHR. Effect of the specific surface topography on surface wettability of chromium-based coatings. *Surface Engineering* [online]. 2020, **36**(6), 583–588. ISSN 0267-0844, 1743-2944. Dostupné z: doi:10.1080/02670844.2019.1609205
- MÁRA, V., J. KRČIL a M. ČERNÝ. Analysis of behavior of composite material during loading tests. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2020, **726**, 012007. ISSN 1757-899X. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/726/1/012007
- KRČIL, J., J. HOLEC, J. HORNÍK, P. HÁJKOVÁ, E. ČIŽMÁROVÁ a V. MÁRA. The Analysis of Causes of the Damage of a Turbine Blade Made of Ti-6Al-4V Alloy. *Solid State Phenomena* [online]. 2017, **270**, 189–193. ISSN 1662-9779. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.270.189
- HORNÍK, J., E. ČIŽMÁROVÁ, S. KRUM, J. KRČIL a V. MÁRA. The Influence of Microstructure on the Fracture Development in Engineering Parts. *Solid State Phenomena* [online]. 2017, **270**, 74–79. ISSN 1662-9779. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.270.74
- MÁRA, V., J. HORNÍK, E. ČIŽMÁROVÁ, J. KRČIL a P. HÁJKOVÁ. Failures of Engineering Structures Caused by Weld Imperfections. *Solid State Phenomena* [online]. 2017, **270**, 45–51. ISSN 1662-9779. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.270.45

13. PŘÍLOHY

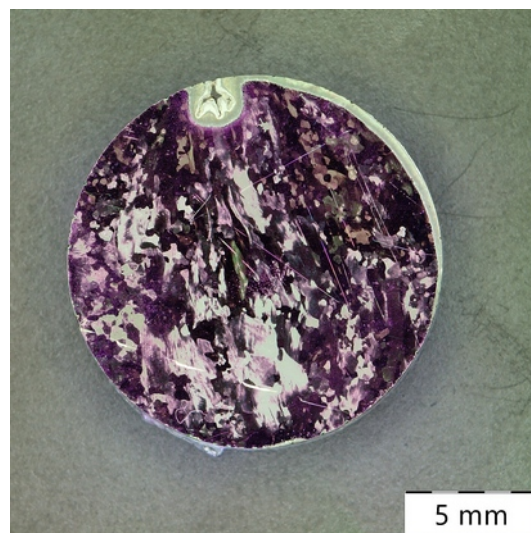
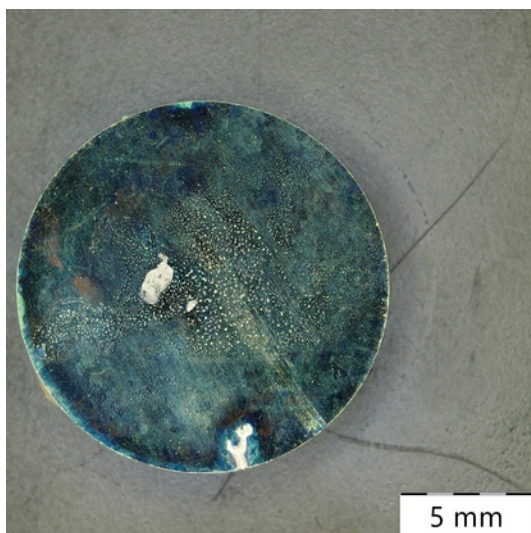
13.1. Snímky zbarvení povrchové vrstvy



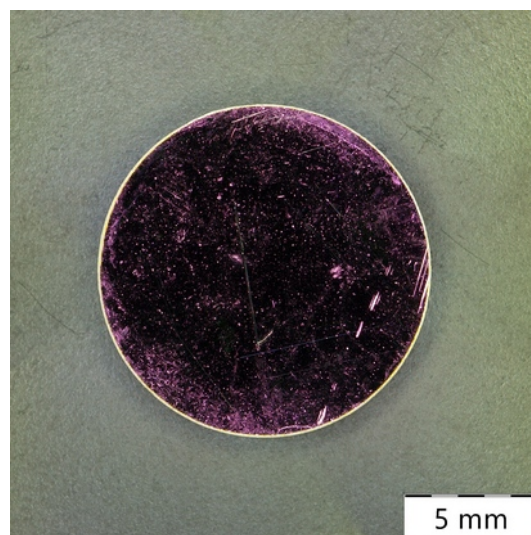
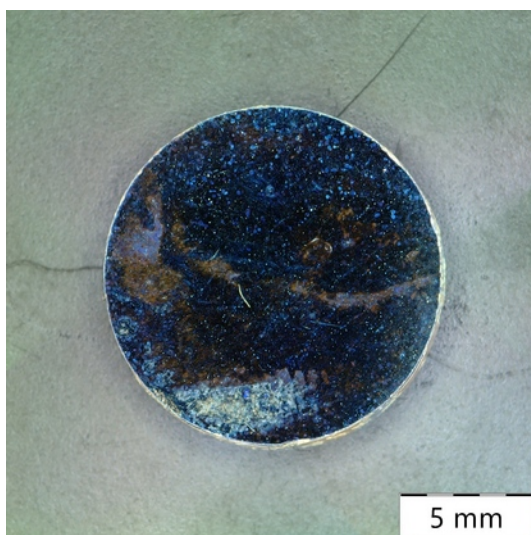
Termicky a anodicky oxidovaný vzorek T



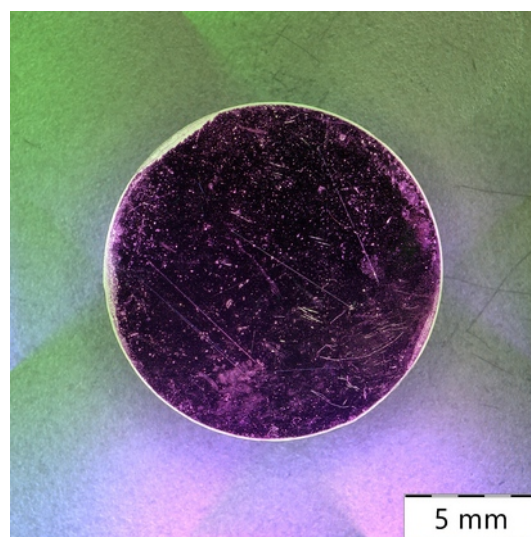
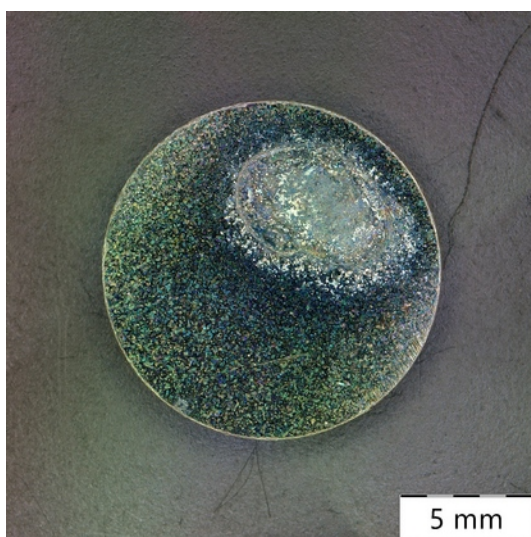
Termicky a anodicky oxidovaný vzorek TAV



Termicky a anodicky oxidovaný vzorek TN

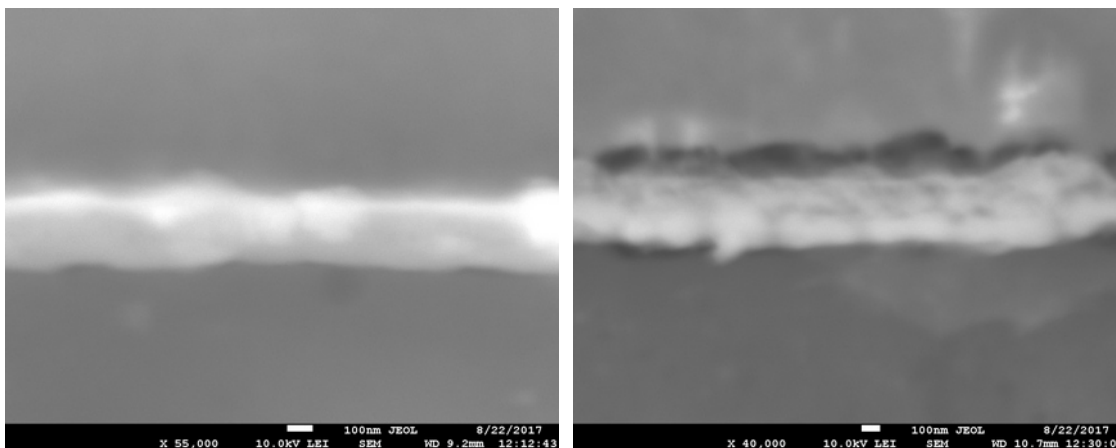


Termicky a anodicky oxidovaný vzorek TNZ

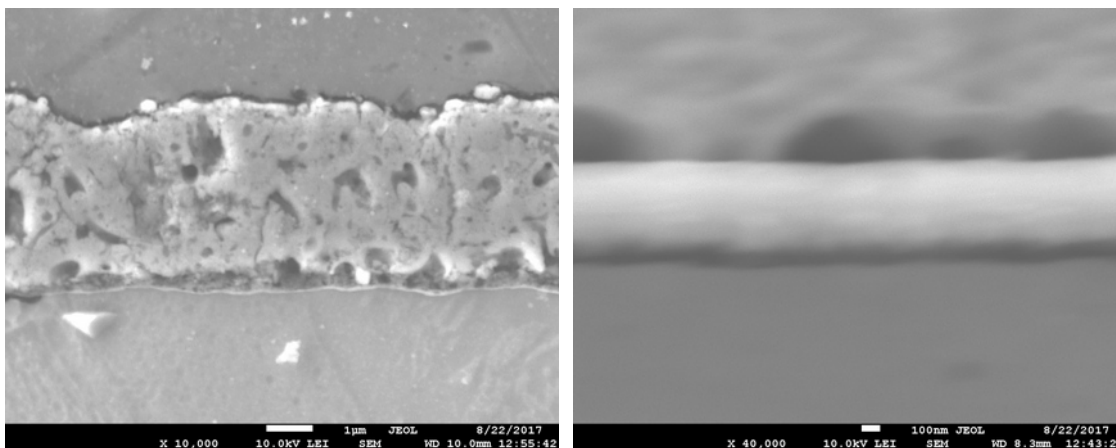


Termicky a anodicky oxidovaný vzorek TNTS

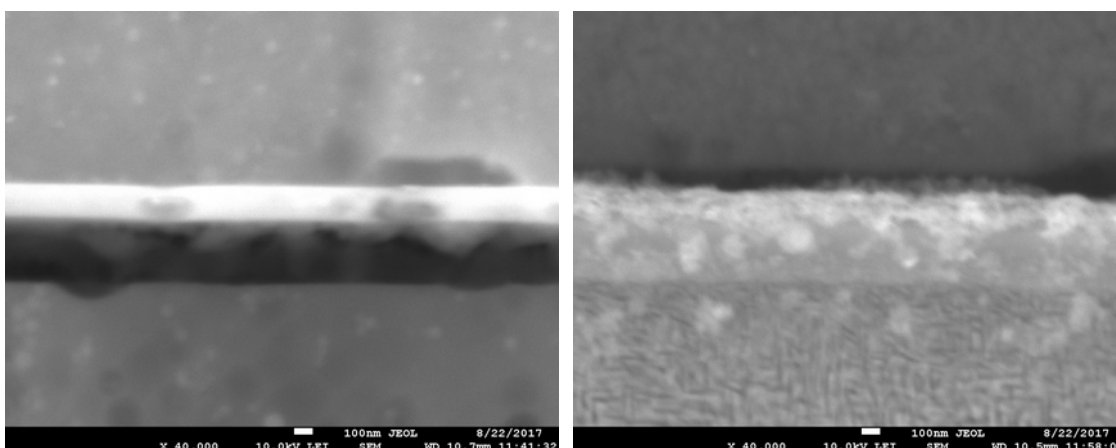
13.2. Snímky příčných řezů pro měření tloušťky oxidické vrstvy



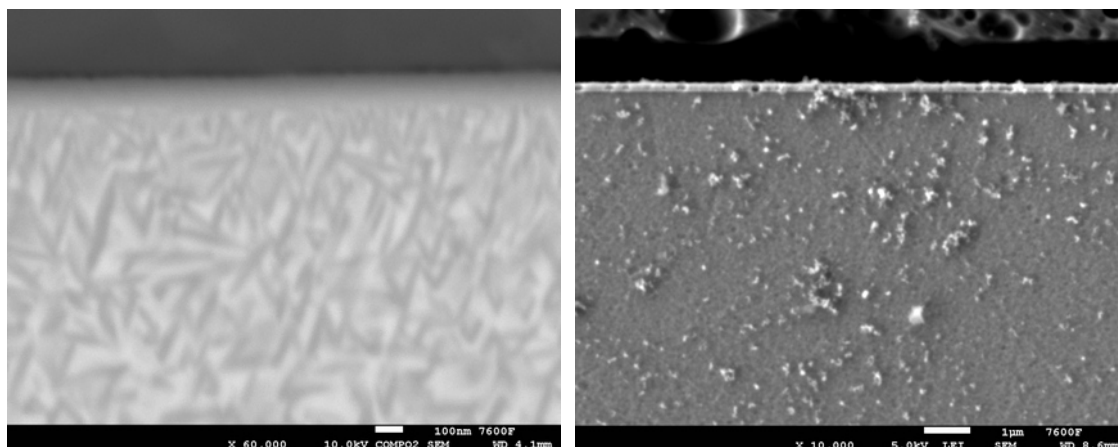
Příčný řez termicky a anodicky oxidovaným vzorek z T



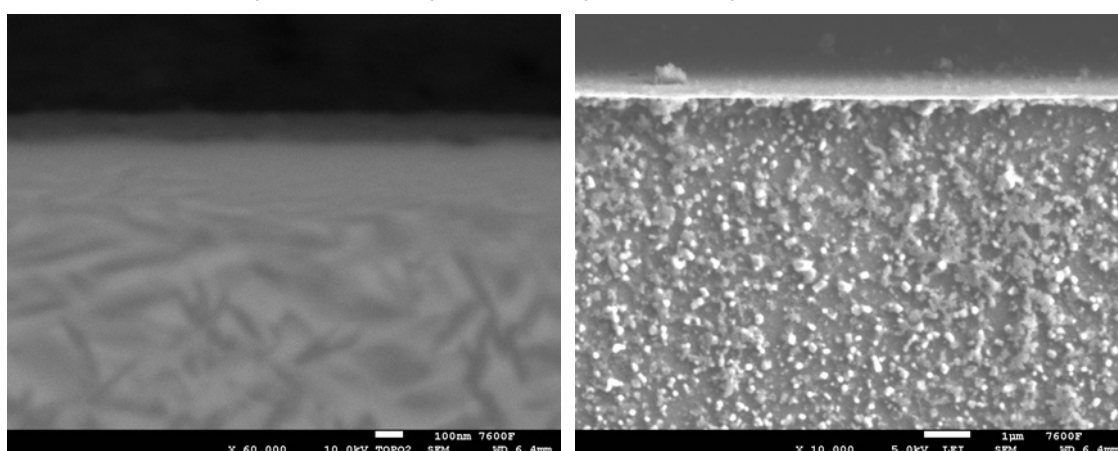
Příčný řez termicky a anodicky oxidovaným vzorek z TAV



Příčný řez termicky a anodicky oxidovaným vzorek z TN

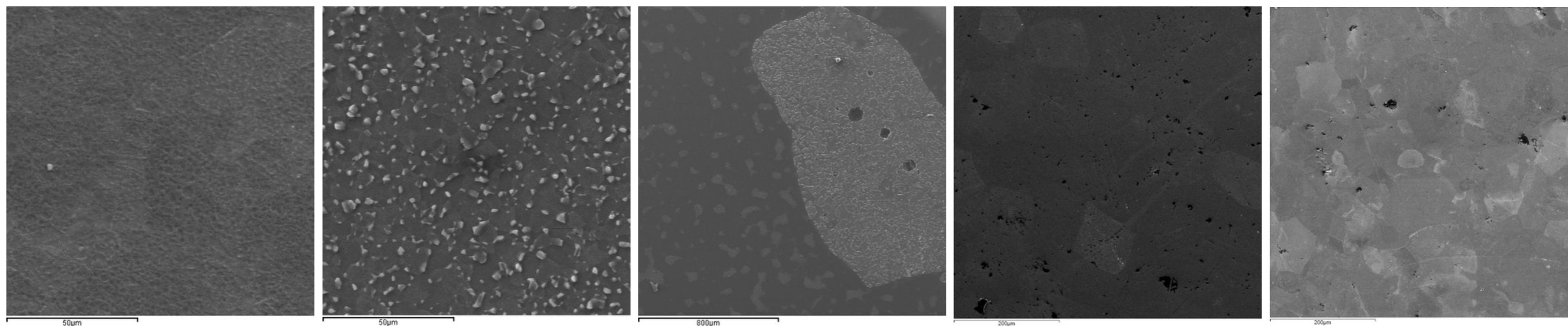


Příčný řez termicky a anodicky oxidovaným vzorkem z TNZ

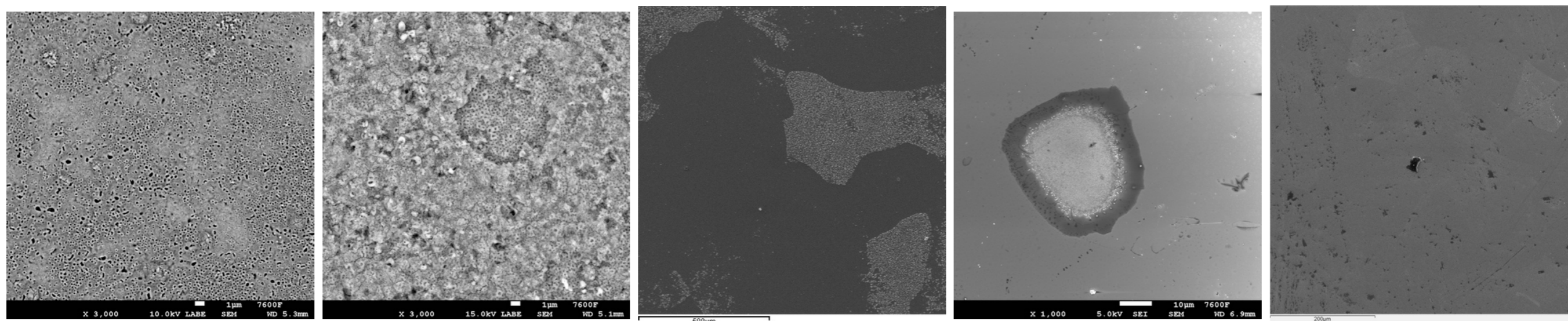


Příčný řez termicky a anodicky oxidovaným vzorkem z TNTS

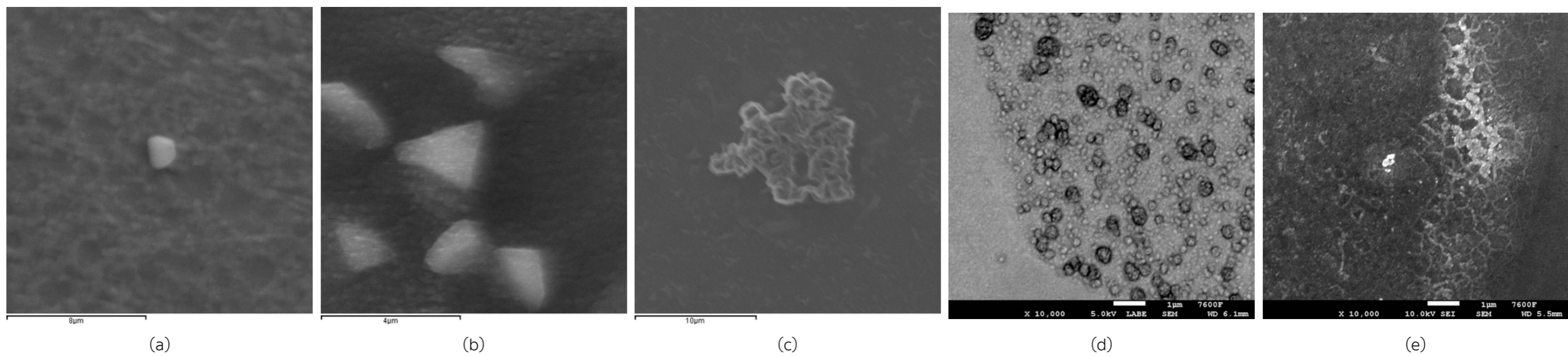
13.3. Porovnání povrchové morfologie oxidických vrstev



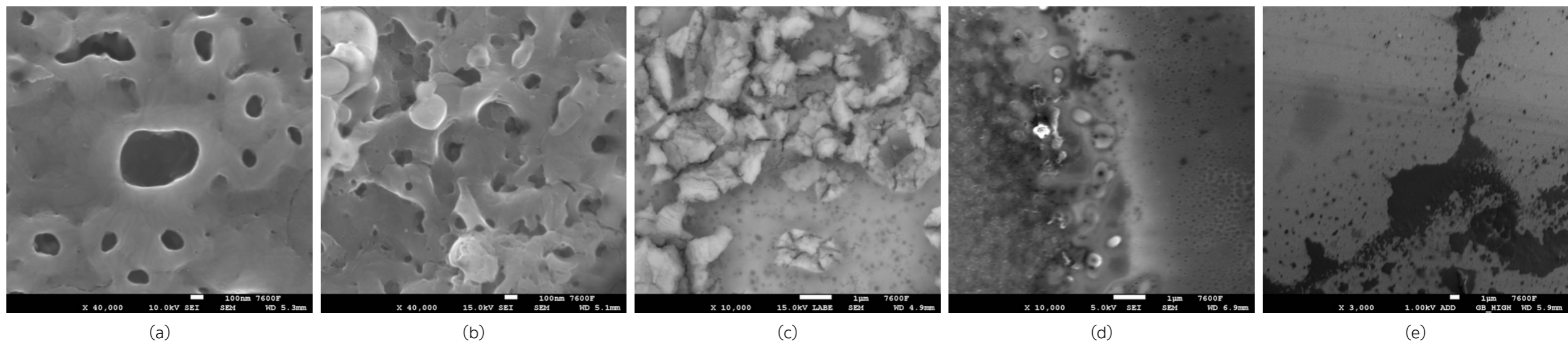
(a) (b) (c) (d) (e)
Povrch termicky oxidovaných vzorků (600 °C / vzduch / 1 hodina) – přehled; (a) CP Ti grade 2, (b) Ti-6Al-4V ELI, (c) Ti-39Nb, (d) Ti-35Nb-2Zr, (e) Ti-25Nb-4Ta-8Sn



(a) (b) (c) (d) (e)
Povrch anodicky oxidovaných vzorků (1 M H₂SO₄ / 100 V / 50 mA / 1 hodina) – přehled; (a) CP Ti grade 2, (b) Ti-6Al-4V ELI, (c) Ti-39Nb, (d) Ti-35Nb-2Zr, (e) Ti-25Nb-4Ta-8Sn



Povrch termicky oxidovaných vzorků (600 °C / vzduch / 1 hodina) – detail; (a) CP Ti grade 2, (b) Ti-6Al-4V ELI, (c) Ti-39Nb, (d) Ti-35Nb-2Zr, (e) Ti-25Nb-4Ta-8Sn



Povrch anodicky oxidovaných vzorků (1 M H₂SO₄ / 100 V / 50 mA / 1 hodina) – přehled; (a) CP Ti grade 2, (b) Ti-6Al-4V ELI, (c) Ti-39Nb, (d) Ti-35Nb-2Zr, (e) Ti-25Nb-4Ta-8Sn