



**FAKULTA
STROJNÍ
ČVUT V PRAZE**

Ústav materiálového inženýrství

**Vliv oxidace na adhezi titanového
povlaku**

**The influence of oxidation on the
adhesion of titanium coating**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
2022**

Filip Wick

Studijní program: B2342 TEORETICKÝ ZÁKLAD STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Studijní obor: 2301R000 Studijní program je bezoborový

Vedoucí práce: Ing. Jan Krčil Ph.D.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Wick** Jméno: **Filip** Osobní číslo: **491518**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Vliv oxidace na adhezi titanového povlaku

Název bakalářské práce anglicky:

The influence of oxidation on the adhesion of titanium coating

Pokyny pro vypracování:

Cílem práce je posouzení vlivu anodické oxidace na adhezi a vlastnosti titanového povlaku na polymerním materiálu.

- 1) Literární rešerše problematiky biomateriálů a jejich povlakování.
- 2) Návrh metodiky experimentu a příprava vzorků.
- 3) Realizace experimentu.
- 4) Vyhodnocení a analýza získaných dat.
- 5) Diskuze a závěry.

Seznam doporučené literatury:

- [1] V. Starý a F. Denk. Biomateriály a biotolerance. Praha: Vydavatelství ČVUT. 2020. ISBN 978-80-01-06741-3.
- [2] A. Šimůnek. Dentální implantologie. Hradec Králové: Nucleus HK, 2008. ISBN 978-80-87009-30-7.
- [3] S. Verma, N. Sharma, S. Kango, a S. Sharma, Developments of PEEK (Polyetheretherketone) as a biomedical material: A focused review; Eur. Polym. J., doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110295.
- [4] F. Sargin, G. Erdogan, K. Kanbur, a A. Turk, Investigation of in vitro behavior of plasma sprayed Ti, TiO₂ and HA coatings on PEEK; Surf. Coat. Technol., doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.126965.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Jan Krčil, Ph.D. ústav materiálového inženýrství FS

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

Datum zadání bakalářské práce: **30.03.2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30.05.2022**

Platnost zadání bakalářské práce: _____

Ing. Jan Krčil, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

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

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

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Abstrakt

Práce se zaměřuje výzkumem vlivu oxidové vrstvy na adhezi titanového povlaku, připraveného metodou PVD a HiPIMS. Substrátem pro povlak byl zvolen PEEK (polyetheretherketon) a PEEK-CF (polyetheretherketon s uhlíkovými vlákny). Oxidová vrstva byla vytvořena anodickou oxidací v roztoku vody a kyseliny sírové. Výsledný povrch povlaku se mikroskopicky zkoumal a byl podroben měřením drsnosti a adheze vtlačováním Rockwellova indentoru.

Klíčová slova

PEEK; uhlíková vlákna; titanový povlak; HiPIMS; PVD; povlakování; oxidová vrstva; adheze

Abstract

The work focuses on the research of the adhesion of the titanium coating, created by PVD and HiPIMS, in the presence of an oxide layer. The substrate for the coating was PEEK (polyetheretherketone) and PEEK-CF (polyetheretherketone with carbon fibers). The oxide layer was formed by anodic oxidation in a electrolyte of water and sulfuric acid. The resulting surface were examined microscopically and were also subjected to roughness and adhesion measurements by indentation of Rockwell's indenter.

Keywords

PEEK; carbon fibers; titanium coating; HiPIMS; PVD; coating; oxide layer; adhesion

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu zdrojů.

V Praze dne:

.....

(podpis autora)

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu práce, panu Ing. Janu Krčilovi Ph.D. za jeho odborné informace, ochotu a trpělivost během realizace a vypracování této práce.

Obsah

Úvod.....	7
1. Biomateriály.....	8
1.1. Vývoj biomateriálů	8
1.2. Vlastnosti biomateriálů	10
1.3. Kovové biomateriály.....	11
1.4. Biokompatibilní keramika	13
1.5. Bioaktivní skla.....	13
1.6. Biokompatibilní plasty.....	13
2. Polyetheretherketon (PEEK).....	16
2.1. Vlastnosti	16
2.2. Modifikace polyetheretherketonu.....	17
2.3. Technologie výroby implantátů z PEEKu	18
3. Možnosti povrchových úprav PEEKu	20
3.1. PVD (Physical Vapour Deposition).....	21
3.2. DLC povlaky	22
3.3. HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering)	23
3.4. Oxidace	23
3.5. Metody hodnocení povlaků a oxidových vrstev	24
4. Experimentální část.....	27
4.1. Příprava vzorků	27
4.2. Povlakování	28
4.3. Tvorba oxidové vrstvy	28
4.4. Hodnocení drsnosti a adheze povlaku	29
5. Výsledky experimentu.....	30
5.1. Hodnocení drsnosti povlaků.....	30
5.2. Mikroskopické zkoumání povrchu povlaků	32
5.3. Hodnocení drsnosti oxidických vrstev.....	34
5.4. Mikroskopické zkoumání povrchu zoxidovaných povlaků	36
5.5. Hodnocení adheze Rockwellovým indentorem	39
6. Diskuze.....	42
Závěr.....	44
Seznam použité literatury	45
Seznam obrázků	48
Seznam tabulek	49
Seznam použitých veličin	50

Úvod

Snaha prodlužovat a zkvalitňovat život tělesnými implantáty provázelo lidstvo již od jeho samotné existence, kdy v průběhu staletí veškeré pokusy a studie přicházely s novými inovacemi, díky nimž bylo možné navrhovat takové náhrady, které by nebyly především životu nebezpečné ale také aby plnily správně svou funkci. Ovšem největší rozmach v oblasti tělesných implantátů byl zaznamenán ve 20. a 21. století, kdy v tomto oboru nacházely a stále více nacházejí uplatnění plasty, které se v mnoha ohledech osvědčily lépe než kovy. V případě potřeby úpravy mechanických vlastností či tělesných reakcí na implantát (biokompatibilita) je možné vytvářet kompozitní varianty, například pomocí vyztužení uhlíkovými či skleněnými vlákny nebo povrchové úpravy, nejčastěji povlaky.

Povlaky v medicínském průmyslu mají velké využití především v kombinaci s plastovým substrátem. Nejpoužívanější jsou titanové povlaky, které podporují biokompatibilitu v souvislosti s tvorbou oxidové vrstvy.

Problematikou zkoumání této práce jsou vlastnosti titanového povlaku na polyetheretherketonovém vzorku. Dalším předmětem zkoumání je, jakým způsobem ovlivňují pasivační účinky adhezi titanového povlaku.

1. Biomateriály

Biomateriály jsou neživé materiály, použité v medicínském přípravku, jež jsou určeny k interakci s biologickými systémy. Můžeme je klasifikovat na několik skupin podle typu materiálu. Dělíme je na kovy, keramiku, sklo a plasty. Ovšem ještě před samotným seznámením s jednotlivým dělením je nutné zmínit, že se na biomateriály kladou jisté požadavky a od nich se odvíjí specifické vlastnosti, které by měly mít [1].

1.1. Vývoj biomateriálů

Potřebu vytvářet náhrady a protézy mělo lidstvo již od starověku [1]. Nicméně tehdy biomateriály neexistovaly, tudíž se používaly ušlechtilé kovy [1]. Ovšem ty se z hlediska mechanických vlastností jeví jako nevyhovující (např. zlato, stříbro či platina)[1]. Nebo nebyly vhodné kvůli jejich špatné korozní odolnosti, jako například mosaz, měď či železo [1]. Z historického hlediska je tedy nauka o biomateriálech novým a velmi lukrativním odvětvím materiálového inženýrství, jelikož jsou v současnosti biomateriály stále více žádané pro jejich uplatnění v medicíně, stomatologii a biotechnologii [2].

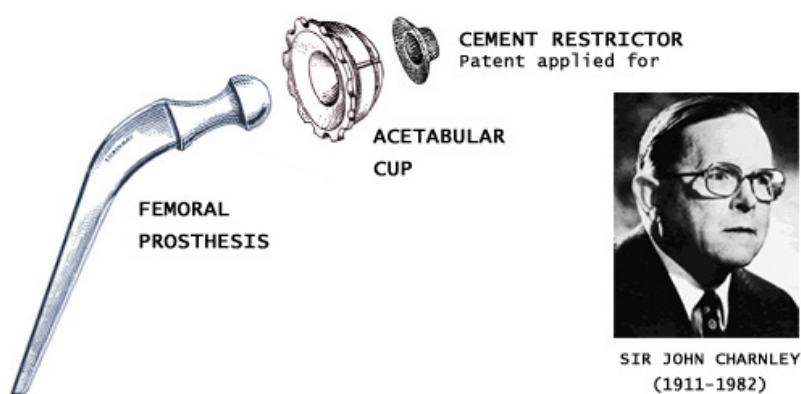
V minulosti se, i přes neznalost biomateriálů, umělé náhrady používaly omezeně kvůli riziku infekce[1]. V roce 1829 H. S. Levert zkoumal tělesnou reakci psích organismů na kovové implantáty zhotovených ze zlata, stříbra, olova a platiny, z nichž nejlepší výsledky vykazovala platina [2]. O necelých sto let později, v roce 1924 A. Zierold podrobněji popsal reakce tkání. Železo vykazovalo špatné korozivzdorné vlastnosti, které mohou vést k resorpci kostí [2]. Měď, hořčík, slitiny hliníku a zinek změnilly barvu okolní tkáně [2]. Zlato a stříbro sice vykazovaly pozitivní snášenlivost organismu, ale jejich mechanické vlastnosti se jeví jako nevhodné [2].

Na konci 19. století se výzkum soustředil na kostní fixační dlahy z poniklovaných plechů a šroubů, což vyústilo v roce 1911 k vynalezení korozivzdorné chromoniklové oceli, původně Cr21Ni4.5 [1][2]. Později se tato ocel vylepšovala legováním molybdenem či mědí [1].

V roce 1936 byly vyvinuty slitiny na bázi kobaltu a chromu a během války se začal používat titan a jeho slitiny [1]. Zároveň se na přelomu 30. a 40. let začalo experimentovat s implantací syntetických polymerů. V roce 1939 se zkoušely aplikace celofánových zábalů, jejichž využití vyvolávalo fibriotickou reakci za účelem omezení expanze aneurysmatu [2]. V dentální implantologii se v roce 1932 začala uplatňovat aluminiumoxidová keramika, která posléze nahradila stomatologický porcelán [3].

Po druhé světové válce se uvažuje o možném využití polyetylenu, jako syntetickém materiálu, pro implantáty. Vědecké články z roku 1947 (článek [4]) poukazují také na inovaci polymerace, která je prováděná za vysokých tlaků. Díky tomu nebyla výroba výsledného polyetylenu doprovázená žádnými přísadami či iniciačními fragmenty. Přísady mohly totiž uvolňovat v organismu nežádoucí reakce, ale díky jejich absenci, vykazoval polyetylen velmi dobré chování při implantaci. [2][4]

Na přelomu 40. a 50. let se experimentovalo s implantací nitroočních čoček sirem Haroldem Ridleyem, který pozoroval na vojácích během války hojení očních zranění, způsobených úlomky plastů z krytů ze stíhacích letounů. Dnes bychom toto stádium hojení mohli prohlásit za biokompatibilní. Sir Ridley vystopoval tento plast a byl jím polymethylmethakrylát, někdy uváděný jako Perspex. Díky tomu následně proběhla úspěšně první implantace nitrooční čočky 29. 11. 1949. [2]



Obr. 1 Sir John Charnley a jeho kyčelní endoprotéza [5]

Na konci 50. let jistý John Charnely vynalezl protézu kyčelního kloubu z femorálního dřívku, kulové hlavice a plastového acetabulárního kalíšku. Později, v roce 1961, acetabulární kalíšek nahradil kelímkem z vysokomolekulárního polyetylenu (PE-UHMW), který měl lepší vlastnosti [2]. Ukázka kyčelní protézy Sira Johna Charnleye, viz Obr. 1. V 70. letech vznikala celá řada nových typů endoprotéz, s nimiž se pojí další slavná jména-Müller, Harris, Aufranc a Turner [1]. O rozvoj endoproteriky se v Československu nejvíce zasloužil profesor Čech, viz Obr. 2, který v roce 1970 ve spolupráci s Poldi Kladno vyvinul českou modifikaci Müllerovy endoprotézy [1]. Ta byla implantována úspěšně tisícům pacientům [1].



Obr. 2 Profesor Čech s kyčelní endoprotézou [6]

1.2. Vlastnosti biomateriálů

Ideální biomateriál je takový, jehož vlastnosti jsou identické s nahrazovanou tkání. Ale ve skutečnosti to nelze z praktických důvodů splnit. Proto se jim snažíme, pokud možno, co nejvíce přiblížit. V souladu s mechanickými vlastnostmi musíme brát hlavně zřetel i na samotné reakce biomateriálu v těle, které popisujeme určitými pojmy. [1]

Biokompatibilitu můžeme chápat jako schopnost být snášen biologickým systémem (živá tkáň, buňky) a zároveň nesmí dojít k jejich vzájemné reakci, které by mohly být nežádoucí. I přes to vznikají vzájemné interakce mezi biomateriálem a biosystémem. Biologický systém je však schopný rozpoznat cizí látky v těle pomocí svých ochranných reakcí a snaží se je eliminovat. V jiném případě se cizí prvek může chovat inertně. Pak bývá pouze obalen vazivovou tkání. V ostatních situacích může tento intersticiální prvek uvolňovat látky do organismu, jejichž působení může být pozitivní či negativní. [1]

Uvolňuje-li cizí prvek látky negativní pro lidský organismus, hovoříme o tzv. toxicitě. Ta může vést k řadě nežádoucích změn okolních tkání, například vypuzovací procesy. [1]

Bioinertní materiál neovlivňuje biologický systém během celé doby jeho interakce. Takovou vlastnost mají převážně oxidové keramiky nebo slitiny titanu. [1]

Biotolerantní materiál ovlivňuje během interakce biosystém velmi slabě. S ním se můžeme setkat u plastů nebo korozi-vzdorných ocelí [1].

U bioaktivního materiálu vzniká přímá chemická vazba mezi materiálem a tkání. Nejčastěji vzniká u bioaktivních skel [1].

1.3. Kovové biomateriály

Kovové biomateriály poskytují široký rozsah možných aplikací, jako například náhrada tvrdých tkání (hlavní součásti totálních náhrad kloubů, kyčlí, ramen atd.), fixační elementy pro stabilizaci fraktur (dlahy, šrouby, dráty) nebo náhrady v zubním lékařství. Patří sem korozi-vzdorné oceli, slitiny kobaltu a titanu, vzácné kovy či kovové amalgamy. U kovových biomateriálů jsou předmětem zkoumání závislosti materiálu na chemickém složení, tepelném a mechanickém zpracování, případně vlivy způsobené výrobním procesem. Konkrétně se zabýváme jejich mechanickými vlastnostmi (lomová mechanika, únavová charakteristika, tvrdost, meze kluzu a pevnosti), strukturou povrchu, chemickými vlastnostmi (odolnost proti chemickým vlivům) a tribologickými vlastnostmi (otěr, tření, iniciace trhlin). [1]

Korozi-vzdorné oceli jsou často v biomedicínském oboru vyhledávané právě pro svou schopnost dosáhnout změn vlastností díky tepelnému zpracování či vhodné chemickou úpravou. Jsou schopné pasivace, tedy tvorby ochranné oxidové vrstvy na povrchu materiálu, avšak při splnění podmínky koncentrace chromu více než 11,5 hm%. Podle struktury je klasifikujeme na austenitické, feritické a martenzitické. Nejčastěji se při bioaplikacích setkáme spíše s austenitickou ocelí, jelikož ve srovnání s feritickou má příznivější korozní odolnost. [1]

Použití korozi-vzdorných ocelí nese ovšem i jistá nemalá rizika. Nejčastěji to bývají alergické reakce na kovy, zpravidla na nikl a chrom, viz Obr. 3, snížení hustoty kosti či špatný vrůst tkáně do implantátu způsobený mikropohyby na rozhraní kosti a implantátu. Je proto nutné pečlivě zvážit použití korozi-vzdorných ocelí, popřípadě hledat jiná alternativní řešení. [1]



Obr. 3 Alergická reakce na nikel [7]

Čistý titan lze získat z jodidu titanu, avšak tento způsob je velmi finančně nákladný. Více se používá technicky čistý titan neboli komerčně čistý (Commercially Pure), zkráceně CP., který obsahuje více než 99% titanu. Technicky čistý titan se od chemicky čistého titanu liší obsahem příměsových prvků, zejména kyslíku, dusíku a vodíku. Tyto prvky zapříčiňují zhoršení mechanických vlastností. [3]



Obr. 4 Titanová čelist [8]

Jelikož čistý titan nedosahuje dostatečné pevnosti, pro silně zatěžované náhrady se využívají různé slitiny titanu k dosažení potřebných požadavků pro realizaci výroby kvalitního implantátu [1]. Ve srovnání s korozivzdornou ocelí mají slitiny titanu zatím optimální vlastnosti, mezi něž se řadí bioinertnost, tedy jsou pro biologickou tkáň akceptovatelné, nižší hustota, dobrá odolnost proti korozi a dostatečná pevnost [1]. Nejpoužívanější slitinou titanu je Ti6Al4V (90 hm.% Ti, 6 hm.% Al, 4 hm.% V) [1][3]. Je však nevhodná pro kostní šrouby a dlahy, jelikož má větší tendenci k únavovému lomu ve vrubech [1]. Skvěle se však hodí na kloubní náhrady a velké využití zastane v dentální implantologii, viz Obr. 4 [1]. Pro medicínské aplikace je kladen důraz

na hledání jiných slitin titanu, z důvodu možného rizika alergické reakce na hliník a vanad [1].

1.4. Biokompatibilní keramika

Do skupiny biokompatibilní keramiky řadíme zirkonovou keramiku (na bázi oxidu zirkoničitého), aluminiumoxidovou keramiku (na bázi oxidu hlinitého), kalciumfosfáty a hydroxyapatity [1][3]. Obecně aluminiumoxidové a zirkoniumoxidové keramiky mají vyšší stupeň biokompatibility a navíc jsou pro lidský organismus přijatelnější, lépe srůstají s okolní tkání [1].

1.5. Bioaktivní skla

Vlastnosti bioskel jsou obecně závislé na složení, především na přítomnosti oxidů křemíku, dusíku, hliníku či fosforu. Vhodné složení je rozhodujícím kritériem, zda biosklo sroste s tkání nebo dojde k jeho biodegradaci. K biodegradaci dochází konkrétně při nižším obsahu oxidu křemičitého (méně jak 60 %) nebo při vyšším obsahu oxidů vápníku a sodíku. Nejznámější bioaktivní skla patří Bioglass 8625 a Bioglass 45S5. Bioglass 8625 je sodnovápenaté sklo určené spíše k zapouzdření implantovaných náhrad. Bioglass 45S5 má vysokou bioaktivitu, nicméně má malou mechanickou pevnost a nízkou odolnost proti lomu kvůli své amorfní dvou-rozměrné skleněné síti. Je tedy spíše vhodný pro vnitřní implantáty lehce tlakově zatížené. [1]

1.6. Biokompatibilní plasty

Nejčastěji se využívají pro náhradu měkkých tkání, šlach vazů nebo cév. Hojně rozšířený je polyetylen (PE), polyvinylchlorid (PVC), polyuretan (PU), polyetheretherketon (PEEK) [1]. Existuje široká škála jiných biokompatibilních plastů, ovšem tato podkapitola bude pojednávat především o výše zmíněných polymerech, vyjma polyetheretherketonu (PEEK), kterému je následně věnována celá druhá kapitola, protože je pro naše budoucí záměry důležitý.

Polyetylen (PE) je lehká, syntetická pryskyřice, vyrobená polymerací ethylenového monomeru [9]. Je bioinertní a stabilní vůči degradaci, je tedy vhodný pro výrobu lékařských implantátů [9]. Nejčastěji se s ním můžeme setkat v podobě kolenních náhrad, resp. jejich nosných ploch [9]. Podmínky polymerace zapříčiní výsledný druh polyetylenu, lišící se svoji hustotou a způsobem rozvětvení makromolekul. Rozlišujeme celkem tři druhy [10].

Nízkohustotní polyetylen (PE-LD) je příznačný pro své rozvětvení makromolekul [10]. Jeho hustota se pohybuje okolo 915 a 925 kg.m⁻³.

V biomedicínském průmyslu nachází své uplatnění v produkci injekčních stříkaček, katetrových trubic či obalových materiálů [1].

Vysokohustotní (PE-HD) polyetylen má lineární makromolekuly s malým množstvím krátkých větví a jeho hustota se pohybuje okolo 960 kg.m^{-3} [10]. Dalším druhem je vysokomolekulární polyetylen (PE-UHMW), který má velmi dobré tribologické vlastnosti, nicméně při sterilizaci gama zářením může dojít k jejich zhoršení [1]. Vysokohustotní a vysokomolekulární polyetylen se nejčastěji používají k výrobě šlach či vložek do kolenních náhrad, viz Obr. 5 [1].



Obr. 5 Vložky kloubové protézy z PE-UHMW [11]

Polyvinylchlorid (PVC) je pevný plastový materiál, vyráběný pomocí syntetizování vinylchloridového monomeru [9]. Je celosvětově třetím nejrozšířenějším polymerem a již 50 let úspěšně uspokojuje poptávku ve zdravotnictví [9]. Neměkčená varianta je tužší a tvrdší, avšak po použití vhodných změkčovadel je pružnější [9]. Díky tomu nachází své použití k výrobě mimotělních trubiček nebo flexibilních vaků, viz Obr. 6, na nutriční roztoky, léky, krev/plazmu a moč [9][1].



Obr. 6 Flexibilní vaky z PVC [12]

Polyuretan (PU) je elastomer vyznačující se spolehlivým klinickým ověřením (minimálně 60 let) [1]. Má dobrou hemokompatibilitu a jeho degradační mechanismus je koroze pod napětím [1]. Tu je možné omezit určitým tepelným zpracováním, naopak přítomnost kovových iontů ji zvyšují [1]. Polyuretan byl vyráběn ve formě husté buněčné pěny, nazývané Ostamer a určené k ortopedickému využití [9]. Široké uplatnění nachází polyuretan dodnes v tkáňovém inženýrství, kde se zkoumá v souvislosti regenerace anizotropní tkáně a růstu orientovaných buněk [9]. Nachází své uplatnění v produkci spíše krátkodobých implantátů. Jsou to nejčastěji umělé srdeční chlopně a implantáty kožní [1].

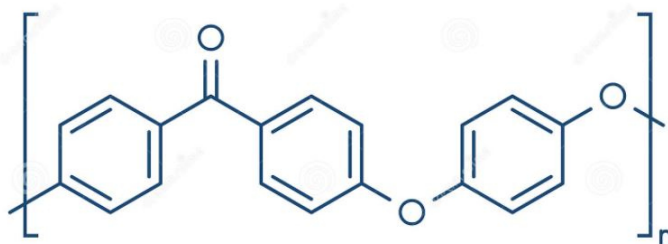
2. Polyetheretherketon (PEEK)

Polyetheretherketon je semikrystalický vysokoteplotní termoplast, jenž byl původně vyroben v roce 1977 firmou Imperial Chemical industries (ICI) a jeho uvedení na trh se datuje od konce 80. let [13][14]. Je známý pro své optimální vlastnosti, jako je například vysoká pevnost, tepelná stabilita, vyšší odolnost proti opotřebení a chemickým vlivům. Zároveň vykazuje antikorozi chování. Takové vlastnosti předurčují polyetheretherketon, jako materiál ideální k využití v biomedicínském průmyslu. [13]

Konkrétně nachází své uplatnění v oblasti ortopedických implantátů, jelikož neuvolňuje škodlivé látky, ani nezpůsobuje nepříznivé reakce v lidském organismu. Je tedy bioinertní. Z důvodu zlepšení mechanických vlastností se pracuje s jeho kompozitními variantami. Nejčastěji se vyztučuje uhlíkovými vlákny, kterými se zvýší Youngův modul pružnosti až šestinásobně. Díky tomu je takový polyetheretherketon ve srovnání s jinými konvenčními materiály více flexibilní při manévrování a lépe se přizpůsobí organismu. Tyto kompozity se proto nejčastěji využívají jako kostní implantáty. [13]

2.1. Vlastnosti

Polyetheretherketon obsahuje relativně tuhý aromatický polymer a je tedy důvodem vysokého tepelného přechodu (strukturní vzorec viz Obr. 7). Díky tomu je možné jej použít tam, kde se pracovní teploty pohybují kolem 240 °C a to v horké vodě i páře. Má vynikající chemickou odolnost a je plně recyklovatelný. Při teplotě skelného přechodu (144°C) nabývá křehkosti a při 344°C dochází k tavení, kdy se řetězce stávají neuspořádanou kapalinou. Taveninu je možné zpracovat konvenčními metodami, jako je vstřikování, extruze či lisování. Tyto vlastnosti můžeme dobře využít při 3D tisku. Teploty měknutí nevyztuženého polyetheretherketonu se pohybují okolo teploty skelného přechodu a jeho kompozitní varianty (vyztužené nejčastěji vlákny) začínají měknout blízko teploty tavení (315°C-320°C). [14]

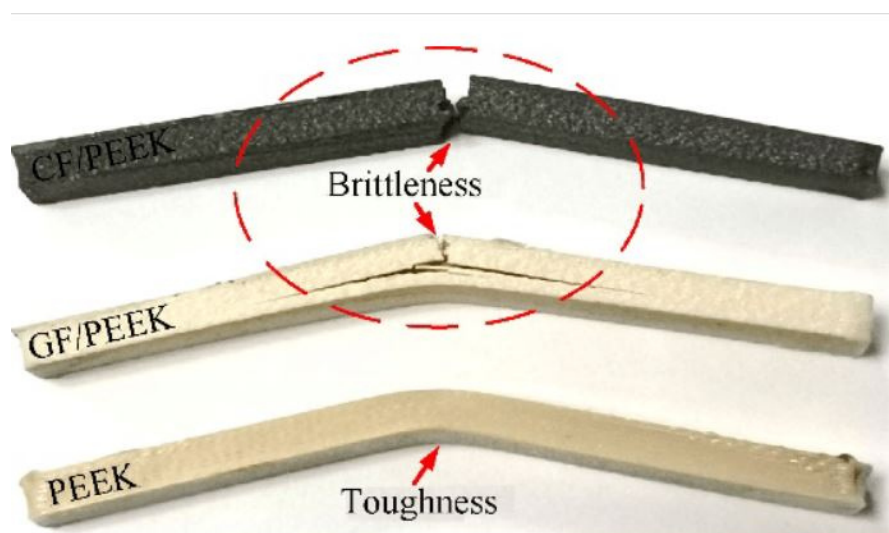


Obr. 7 Strukturní vzorec PEEKu [15]

2.2. Modifikace polyetheretherketonu

Kompozity polyetheretherketonu mají vyšší Youngův modul pružnosti, rázovou houževnatost, dobrou tepelnou stabilitu, ale hlavně nejlepší chování při tečení než čistý polyetheretherketon. Při tečení čistého polyetheretherketonu dochází ke zvýšení poddajnosti a takový stav bývá nežádoucí. V takovém případě je právě ideální zabudování výztuže. Pro zlepšení trvanlivosti a fixace implantátu se používají kompozity na bázi buď s bioaktivním sklem nebo s hydroxyapatitem (HAP). [13]

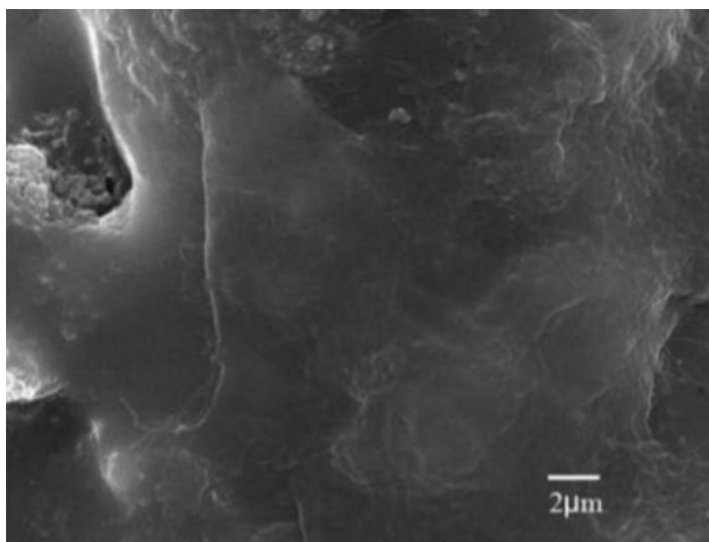
Kompozity se skleněnými a uhlíkovými vlákny (PEEK-GF, PEEK-CF) se používají právě pro svou lepší pevnost v tahu a v ohybu. Největší hodnotu pevnosti má PEEK-CF s 5 % hmotnostním podílem uhlíkových vláken, který vykazuje pevnost 95 MPa. Největší hodnotu pevnosti v ohybu má PEEK-GF s 5 % hmotnostním podílem skleněných vláken, jež bývá 165 MPa. Tyto hodnoty pevností jsou zhruba o 18 % vyšší než pevnosti nevyztuženého vstřikovaného polyetheretherketonu. Ovšem se zvyšujícím se hmotnostním podílem vláken hodnoty mechanických vlastností klesají. Toto chování je zapříčiněné vyšší porézností materiálu. Další nevýhodou těchto kompozitů je snížená tažnost. To je způsobeno tím, že skleněná či uhlíková vlákna brání uspořádání polymerních řetězců, která se pak snáze rozpadají. Lomy vyztužených kompozitů jsou spíše křehké než houževnaté, viz Obr. 8. Teplotní stabilita je však ve srovnání s čistým polyetheretherketonem vyšší, jelikož teplota tepelného rozkladu a krystalizace je vyšší. [16]



Obr. 8 Porovnání lomů PEEK-CF, PEEK-GF a PEEK [17]

Jelikož je polyetheretherketon bioinertní, není zpravidla schopen se integrovat s hostitelskou kostí. Proto začleňujeme bioaktivní složky, jako jsou hydroxyapatit (HAp), tantal či oxid niobičný. Nicméně nové studie (článek [18])

pracují na vývoji ternárního kompozitu polyetheretherketonu s lamelárním hydroxyapatitem (LHAp) a oxidem grafenu (GO). Tento kompozit je významný převážně pro svou lepší interakci s lidským organismem, kde začlenění HAp a GO výrazně zvyšuje životaschopnost buněk, viz Obr. 9. Tudiž kompozity s příměsí HAp a GO mají velký potenciál jako kostní implantáty. Mechanická pevnost není výrazně ovlivněná. [18]



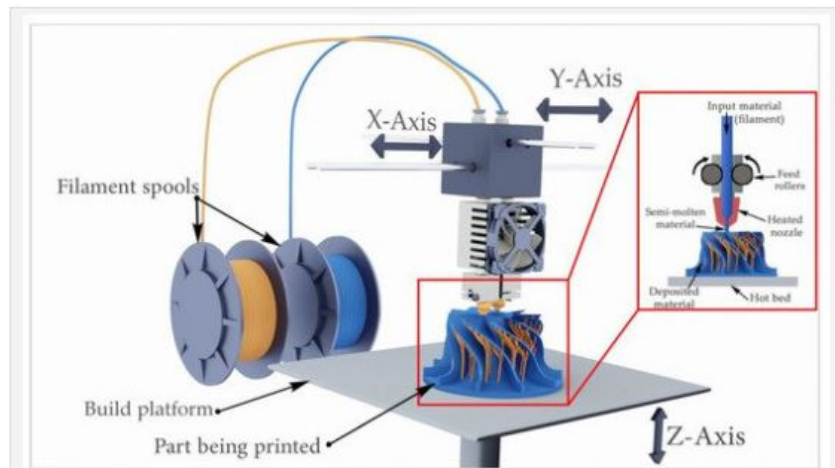
Obr. 9 Přilnavost a bujení buněk MG-63 na PEEK/LHA/GO [19]

Druhou metodou je povrchová modifikace pomocí roubování nebo potahování bioaktivních molekul na polyetheretherketon. Vytvoří se tak biologická struktura s porézním povrchem, který umožní vhodnou biologickou fixaci a lepší srůstání kostí. [18]

2.3. Technologie výroby implantátů z PEEKu

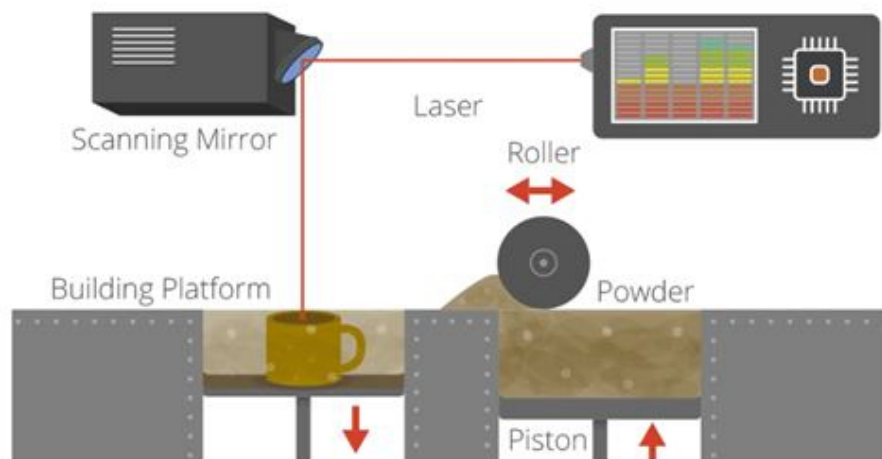
Problematika výroby implantátů je poměrně komplexní, neboť takový implantát je tvarově rozmanitý. Nejvíce rozšířená metoda je 3D tisk, ovšem je nutné si ověřit, zda je pro něj vybraný materiál vhodný. Polyetheretherketon je vhodný i přes svou vysokou teplotu tání. Hlavní metody 3D tisku jsou metody selektivního laserového sinterování (Selective Laser Sintering SLS) nebo modelování tavené depozice (Fused Deposition Modeling FDM).[13]

FDM je proces aditivní výroby, jehož princip spočívá na vytlačování vláken [20]. Zprvu se plastové vlákno musí vtáhnout do zkapalňovací hlavy, kde se vlákno zahřeje do polotekutého stavu, a následně se protlačí tryskou ven na platformu [20]. Tryska se pohybuje ve směru x a y, platforma se pohybuje v ose z, viz Obr. 10[20]. PEEK má však celkem vysokou teplotu tavení, proto se nejčastěji používá vysokoteplotní komora a trysky s modulem tepelného kolektoru [13].



Obr. 10 Technologie FDM 3D tisku [21]

SLS je metoda principiálně založená na tuhnutí prášku, kde je lože práškového materiálu slinováno pod teplotou tavení polymerního materiálu pomocí laserového paprsku (viz. Obr. 11). Následně je nanášena další vrstva prášku, která je vystavená účinku laserového paprsku. Tímto způsobem se vytváří postupně po vrstvách struktura, jejíž rozlišení a tloušťka vrstvy je závislá na laserovém ohnisku, intenzitě a rychlosti pohybu laseru. Velkou výhodou této technologie je vysoké rozlišení a není třeba žádných organických rozpouštědel a sušení vyrobených dílů po tisku. Ovšem tisk dutých struktur není možný a samotná technologie 3D tisku laserem je finančně nákladná. [22]



Obr. 11 Technologie SLS 3D tisku [23]

3. Možnosti povrchových úprav PEEKu

Zvýšit bioaktivitu polyetheretherketonu můžeme dvěma strategiemi. Bud' pomocí vytváření kompozitních variant anebo jeho povrchovými úpravami [24]. V této kapitole se budeme věnovat právě způsobu povrchových úprav. Nejdříve si musíme však definovat základní pojmy.

Povrchová vrstva je soubor atomů materiálu v okolí povrchu a může mít odlišné vlastnosti od objemového materiálu. Samotná vrstva se může vytvořit úpravou povrchu daného materiálu. Tloušťka vrstvy je závislá na technologii, resp. aplikaci (materiál, podmínky přípravy). Dále může ovlivňovat korozivzdornost, tvrdost a jiné mechanické vlastnosti. [1]

Povlak definujeme jako různě silnou vrstvu látky jiného chemického složení než substrátu. Tloušťka povlaku je závislá na podmínkách přípravy. Rozdíl mezi vrstvou a povlakem je tedy v tom, že povlak může být tvořen naprosto jiným materiálem, co se týče složení i struktury; jeho vlastnosti lze měnit v mnohem širším rozsahu než u modifikované vrstvy původního materiálu [1].

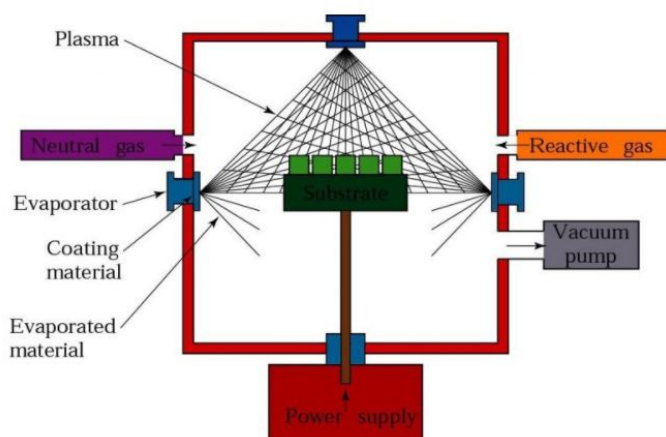
Nejnámější povrchové úpravy je potahování bioaktivními materiály. Nejpoužívanější technologie je magnetronové naprašování, vakuové plazmové stříkání, obloukové iontové pokovování či depozice tenkých vrstev atmosférickým plazmatem. Nejčastěji používanými materiály potahů je hydroxyapatit a titan. [24]

Povlakování titanem, má velkou výhodu, jelikož tímto přístupem dosáhneme drsnějšího povrchu a tím se podpoří růst kostní tkáně a stabilita implantátu při dlouhodobém využívání. Hydroxyapatit bývá uplatněn v kombinaci společně s titanovou vrstvou, kde má za úkol podpořit bioaktivitu. [24]

Další z nejčastějších úprav povrchu biomateriálů je oxidace a vytváření oxidových vrstev [1]. Obvykle se používají dva způsoby oxidace. Termická a anodická [1]. Ovšem v případě PEEKu je nutné oxidaci provádět na samotný povlak titanu.

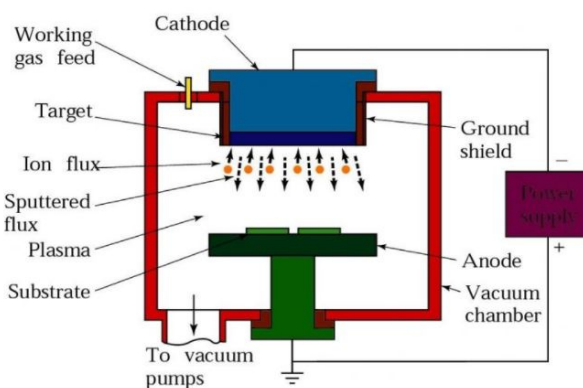
3.1. PVD (Physical Vapour Deposition)

Do této kategorie patří napařování, napařování a iontové plátování. Princip napařování je založen na zahřívání odpařovaného materiálu ve vakuu. Zahřívání je zpravidla zprostředkované elektrickým obloukem, kdy je možné mnohem intenzivnější zahřívání odpařovaného materiálu, viz Obr. 12. Tlak v aparatuře by měl být co nejnižší (10^{-7} až 10^{-4} Pa) z důvodu zabránění odchylování vypařených částic z přímé dráhy a k jiným nežádoucím chemickým reakcím. [1]



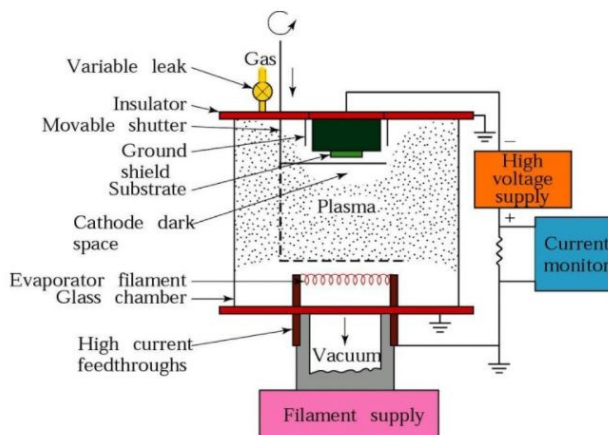
Obr. 12 Schéma technologie fyzikálního napařování [25]

Naopak napařování probíhá za poměrně vyšších pracovních tlaků (1-100 Pa). Celý proces, viz Obr. 13, se musí uskutečnit v ochranné atmosféře (obvykle argonu). Za těchto podmínek se při dostatečném napětí na elektrodách vytvoří doutnavý výboj, který obsahuje ionizované částice ochranné atmosféry a tím vznikne plasma. V elektrickém poli jsou tyto částice urychlovány na záporně nabitou elektrodu, kde se rozprašují. Rozprašené částice pak se pak přesouvají k anodě. U ní je umístěn substrát, do něhož pak následně kondenzují. [1]



Obr. 13 Schéma fyzikálního napařování [25]

Iontové plátování probíhá ve vakuu, viz Obr. 14. Díky tomu se ionizované atomy pohybují přímočaře. Ovšem ve srovnání s napařováním se tyto atomy pohybují s větší energií. Výsledná vrstva má jiné vlastnosti než při obyčejném napařování. [1]



Obr. 14 Schéma iontového pokovování [25]

3.2. DLC povlaky

Dle studie Wang (článek [26]) diamantové povlaky snižují tření a opotřebení. Kontaktní úhly na rozhraní PEEK/DLC jsou mnohem nižší, to znamená lepší smáčecí vlastnosti. DLC povlaky zároveň zvyšují přichycování, proliferaci a diferenciaci osteoblastů, což je dobrý předpoklad pro využití v ortopedických aplikacích. Studie Wangova (článek [26]) dále pojednává o aplikaci DLC povlaků na PEEK pomocí plasmové inertní iontové implantace a depozice. [26]

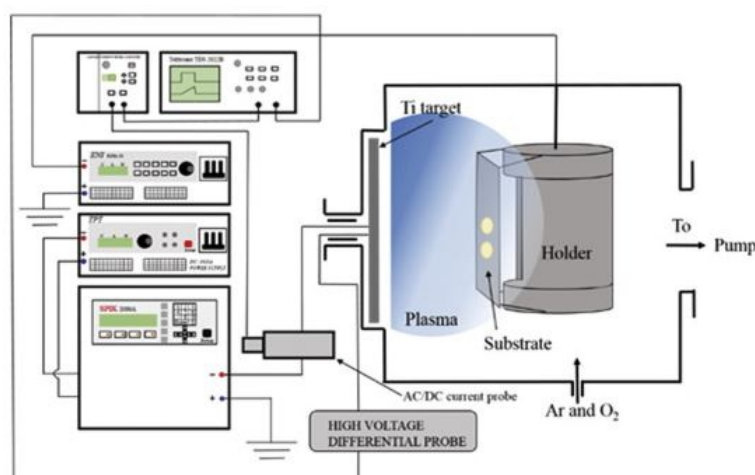
Princip iontové implantace tkví v bombardování proudem iontů, které jsou urychleny v elektrickém poli o napětí 10^4 V a více. Ionty pronikají do určité hloubky v závislosti na energii a materiálu. Zde se buď neutralizují, nebo pomocí difuzních pochodů mohou pronikat dále pod povrch. [27]

Zajímavé je ovšem to, že při tomto způsobu výroby vzniká postupný přechod mezi DLC povlakem a PEEK substrátem. Tato přechodová vrstva vyrovnává rozdíly mechanických vlastností mezi polymerovým substrátem a samotným povlakem. [26]

Procesy leptání podporují oxidaci povrchu substrátu a zároveň rozhodují i o adhezi diamantového povlaku. Bylo zjištěno, že použití malého množství metanu pro leptání vede ke zvýšení mechanických vlastností, což může indikovat zesíťování polymeru. [28]

3.3. HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering)

Tato nově vznikající technologie magnetronového naprašování zajistí účinnou dodávku energií k cíli díky vysokovýkonného impulsního magnetronového naprašování, viz Obr. 15. Zde je v krátkých časových intervalech za vysokých příkonů bombardován substrát ionty, čímž je podpořen růst zrn a krystalinita. Yangova studie (článek [29]) pojednává o výrobě TiO_2 povlaků s anatasovou a rutilovou fází na substrátech z PEEKu metodou HiPIMS, kde porovnávali výslednou adhezi povlaku v simulované tělní tekutině SBF (kostěný krystalický hydroxyapatit). Výsledky testů prokázaly příznivé adhezní vlastnosti v prostředí mokřím i suchém. Yangova studie (článek [29]) také dokazuje, že povlaky TiO_2 vyrobené metodou HiPIMS mají schopnost indukce buněk, což vede k urychlené buněčné adhezi a následně ke zvýšené proliferaci buněk. Tyto povlaky splňují ideální požadavky na osseointegraci. [29]



Obr. 15 Schéma HiPIMS technologie [29]

3.4. Oxidace

Pro medicínské aplikace existuje široká škála materiálů, ovšem k nejdůležitějším patří slitiny titanu, jelikož se používají ve značném rozsahu k výrobě implantátů a nástrojů. Disponují vhodnými mechanickými vlastnostmi, odolností proti korozi a biokompatibilitou. A právě poslední dvě zmíněné vlastnosti jsou silně ovlivněny vrstvou oxidu na jejich površích. Vlastnosti oxidových vrstev jsou závislé na materiálu substrátu, tloušťce či přítomnosti mezivrstev, způsobu přípravy a jeho podmínkách. Oxidové vrstvy titanových slitin mohou mít strukturu rutilovou či anatasovou, která vzniká nejčastěji při anodické oxidaci pod 500°C . Anatasové oxidy jsou obecně vhodnější pro lidské tělo. [1]

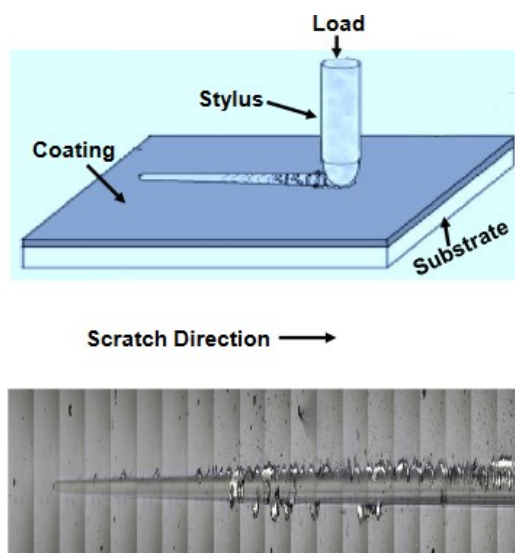
3.5. Metody hodnocení povlaků a oxidových vrstev

Abychom lépe porozuměli funkci povlaků a oxidových vrstev, musíme ověřit, zda splňují požadované vlastnosti. Zkoumáme nejen adhezi samotného povlaku ale i jeho tloušťku, tribologické vlastnosti či tvrdost, kterou zjišťujeme pomocí tvrdoměru. Ovšem nesmíme zapomenout i na chemické vlastnosti jako je vliv proti korozi nebo chemickou stabilitu. Nejvíce používanými zkouškami adheze je zkouška vnikací, odtrhávací (pull-off test) a vrypová (scratch test) [1].

U vnikací zkoušky vyhodnocujeme napětí, které je nutné k přerušení vazby mezi povlakem a substrátem při statickém zatlačování indentoru. Trhliny nacházející se v okolí vtisku se vyhodnocují buď kvalitativně či kvantitativně. Pro kvalitativní hodnocení se zaměřujeme na vzhled sítě trhlin či odpadnutí povlaku. U kvantitativního posouzení se posuzuje lomová houževnatost adheze ze závislosti délky trhliny na zatížení. [1]

Princip odtrhových zkoušek (pull-off test) spočívá ve spojení trnu a povlakovaného vzorku pomocí epoxidového lepidla či cementů. Zkušební aparát je pak zatěžován postupně zvyšující se silou o určité rychlosti, přičemž by rychlost neměla přesáhnout 1 MPa/s a zároveň by zkouška neměla trvat déle než 90s. Konečné výsledky jsou ovlivněné finálním směrem zatěžování. Rozlišujeme adhezní lom a kohezní lom v závislosti na místě vzniku lomu (na povlaku či na substrátu). Pro stanovení povahy lomu je tedy nutné prohlédnout povrch odtrženého vzorku. [1]

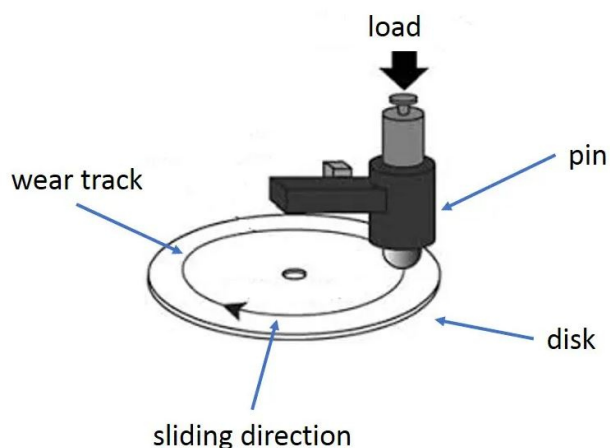
Vrypová zkouška (scratch test) je komplexní zkouška a používá se nejen k určování adheze, ale i k odolnosti povlaků vůči statickému indexačnímu a vrypovému namáhání. Je nutné zkoumat morfologii i vývoj porušení povlaků při působení sil. Tato zkouška je vhodná pro tenké povlaky s tvrdostí 5 GPa a pro tlusté povlaky o tloušťce 0,1 až 30 μm . Principem zkoušky je vzorek pohybující se horizontálně konstantní rychlostí a současně je vtlačování indentor, viz Obr. 16. Indentor je diamantový Rockwellův hrot s vrcholovým úhlem 120°. [1]



Obr. 16 Zkouška vrypová (scratch test) [30]

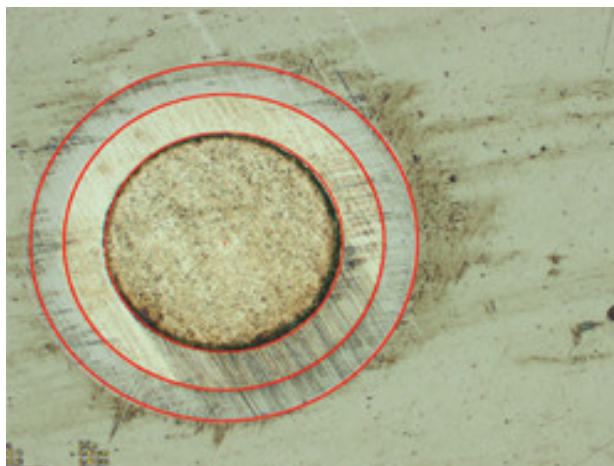
Tvrdość povlaků nejčastěji určíme zkouškou tvrdości dle Vickerse. Indentorem pro měření tvrdości je čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136°, který je vtlačován do povrchu tělesa. Vyhodnocení zkoušky spočívá ve změření úhlopříček vtisku a vypočítá se z nich aritmetický průměr. Výsledná tvrdość je udána, jako poměr zatěžující síly ku druhé mocnině aritmetického průměru. [31]

Tribologické vlastnosti se nejčastěji vyhodnocují metodou pin-on-disk, viz Obr. 17. Tato jednoduchá metoda spočívá v pohybu a vtlačování zkušebního tělíška po kruhové desce. Zkušební tělíško bývá nejčastěji kulička, nicméně lze použít i váleček pro snadnější vyrovnávání a rovnoměrné zatížení. Samotné vyhodnocení zkoušky je provedeno pomocí povrchové topografické analýzy, kde se zkoumá objem opotřebení a vývoj drsnosti. Dále je možné využít k vyhodnocení elektronovou mikroskopii nebo rentgenovou analýzu. [32]



Obr. 17 Schéma metody pin-on-disk [32]

Tloušťku povlaku můžeme nejčastěji realizovat pomocí metody Calotest, kdy za pomoci brusné kuličky vybrousíme do povlaku drobný kulový vrchlík, viz Obr. 18. Tloušťka povlaku je pak pomocí softwaru vyhodnocena na základě velikosti kuličky a geometrie vzorku. Vyhodnocení tloušťky Calotestem je nejvhodnější pro PVD povlaky ale i oxidové vrstvičky. Výhodou je jednoduchost a soulad s mezinárodními normami. [33]



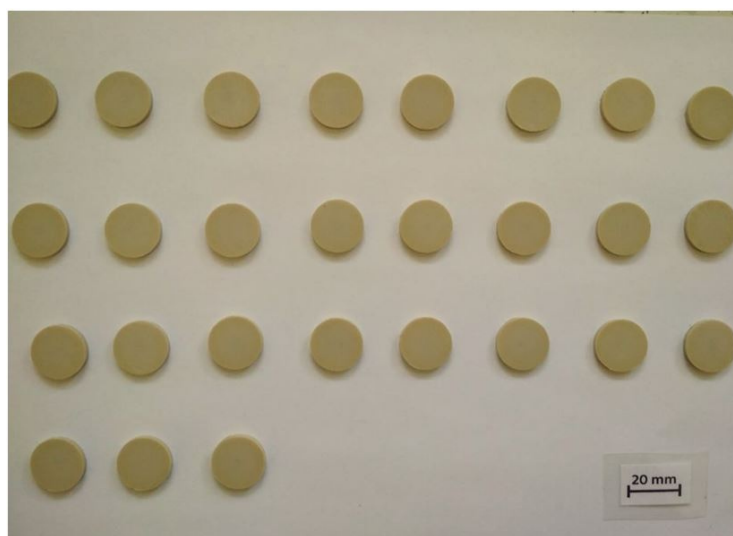
Obr. 18 Výsledná stopa získaná metodou Calotest [33]

4. Experimentální část

Pro realizaci experimentu bylo nutné připravit vzorky, na nichž by bylo možné vytvořit titanový povlak pomocí technologie HiPIMS a PVD. Dalším cílem bylo vytvořit oxidovou vrstvu na již připraveném titanovém povlaku a pomocí vnikání Rockwellového indentoru vyhodnotit adhezi samotného titanového povlaku a oxidové vrstvy.

4.1. Příprava vzorků

Zkušební vzorky, z čistého PEEKu a z PEEKu s uhlíkovými vlákny (PEEK-CF), byly pilou StruersSecotom 60 nařezány z tyče do podoby kruhových destiček o tloušťce 2,8 mm, viz Obr. 19. Následně se musely vzorky očistit od otřepů, vybrousit a vyleštit na brusce LECO GPX 300. Pro lepší orientaci se vzorky ještě před leštěním očíslovaly pomocí gravírovacího zařízení. Při samotném broušení byly použity brusné papíry s SiC o drsnostech od P60 po P4000. Leštění posléze probíhalo na textilním plátně s užitím koloidního Al_2O_3 s částicemi o velikosti 0,05 μm .

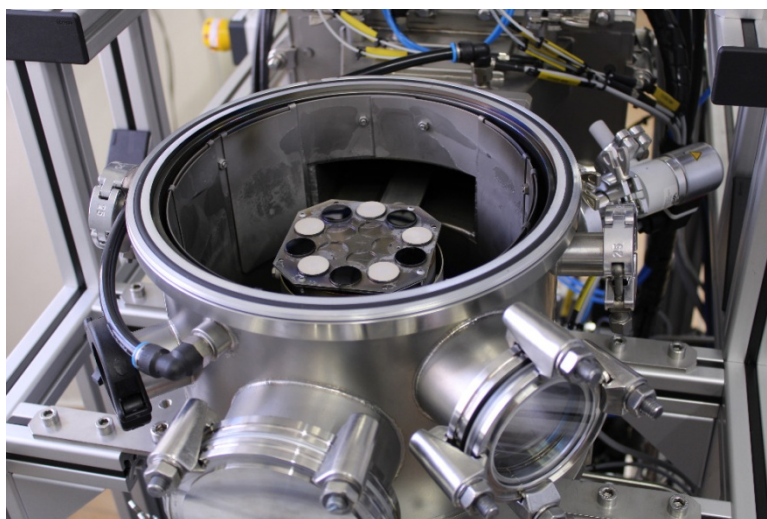


Obr. 19 Leštěné vzorky z čistého PEEKu

4.2. Povlakování

Cílem bylo vytvořit povlak z čistého titanu (CP Ti grade 2), metodou PVD a HiPIMS, na substrátech z čistého PEEKu a PEEKu-CF. Vzorky z čistého PEEKu byly separovány do dvou skupin. První skupina se vyčlenila pro technologii PVD a druhá pro technologii HiPIMS. U PEEKu s uhlíkovými vlákny se postupovalo zcela stejně. Povlakování bylo prováděno na zařízení HVM Flexicoat 3, viz Obr. 20. Oba procesy probíhaly za depozičního tlaku 1 Pa. Povlakování PVD se realizovalo za přítomnosti dvou titanových targetů, stejnosměrného proudu o velikosti 1 A, napětí 500 V, výkonu 150 W a předpětí 70 V. Celkový čas depozice trval 1 h a probíhal při 100°C.

Teplota a čas depozice byl u technologie HiPIMS stejný. Celý proces probíhal se synchronizovanými pulzy o délce 50 μ s a frekvenci 250 Hz. První titanový target pracoval s napětím 475 V a výkonem 200W. Druhý s napětím 505 V a výkonem 200 W.



Obr. 20 Vzorky z čistého PEEKu a z PEEKu s uhlíkovými vlákny v zásobníku zařízení HVM Flexicoat 3

4.3. Tvorba oxidové vrstvy

Z důvodu ověření opakovatelnosti experimentu byly z každé skupiny vzorků vybrány dva vzorečky, na nichž se oxidace uskutečnila. Proces oxidace probíhal v elektrolytu 1 mol kyseliny sírové (H_2SO_4), jenž byl průběžně probubláván stlačeným vzduchem, pod napětím 15 V a proudem 15 mA/cm² po dobu jedné hodiny. Vzorky byly upevněny po obvodu titanovým drátem, viz Obr. 21.



Obr. 21 Upevnění vzorků titanovým drátem

4.4. Hodnocení drsnosti a adheze povlaku

Povlakovaným a zoxidovaným vzorkům z PEEKu a z PEEKu-CF s byla následně měřena drsnost na drsnoměru Hommel Tester T100. Zařízení disponovalo jehlou s hrotem o velikosti 5 μm a úhlem 90°. Dráha jehly s hrotem činila 5 mm. Drsnost se měřila na každém vzorku celkem pětkrát v libovolných směrech. Podrobnější zkoumání povrchu titanového povlaku a oxidové vrstvy byl zkoumán digitálním optickým mikroskopem Olympus DSX 1000.

Adheze povlaků byla zkoumaná pomocí metody HRC (vtlačování Rockwellového indentoru) na tvrdoměru do povlaku vzorku. Pomocí již uvedeného optického digitálního mikroskopu se pozoroval vtisk a jeho okolí, jenž se posuzoval podle stupnice od 1 do 6, přičemž stupeň 1 je posuzován, jako adheze excelentní a naopak stupeň 6 jako nedostatečná adheze, kde došlo k výraznému odloupení povlaku.

5. Výsledky experimentu

Pro změřené drsnosti povlakovaných a oxidovaných vzorků se vyhodnotil aritmetický průměr a směrodatná odchylka.

5.1. Hodnocení drsnosti povlaků

Na vybraných vzorcích byly naměřené reprezentativní hodnoty drsností, viz Tab. 1. Substrát z čistého PEEKu vykazoval aritmetickou odchylku profilu $R_a = 0,09 \pm 0,0502 \mu\text{m}$, která je typická pro dokončovací metody (broušení, lapování atd.) a výšku nerovnosti profilu $R_z = 0,42 \pm 0,2387 \mu\text{m}$. Po vytvoření povlaku pomocí PVD technologií měly povrchy obou substrátů velmi podobné aritmetické odchylky - $R_a = 0,26 \pm 0,0409 \mu\text{m}$ pro čistý PEEK a $R_a = 0,25 \pm 0,0387 \mu\text{m}$ pro PEEK-CF. Čistý PEEK vykazoval větší hodnotu R_z , než PEEK-CF, viz Tab. 2.

Tab. 1 Naměřené drsnosti, povlakované metodou PVD

PVD			Nepovlakováno
Číslo měření	PEEK	PEEK-CF	PEEK
1.	$R_z = 1,8 \mu\text{m}$	$R_z = 1,3 \mu\text{m}$	$R_z = 0,2 \mu\text{m}$
	$R_a = 0,32 \mu\text{m}$	$R_a = 0,20 \mu\text{m}$	$R_a = 0,05 \mu\text{m}$
2.	$R_z = 1,9 \mu\text{m}$	$R_z = 1,4 \mu\text{m}$	$R_z = 0,3 \mu\text{m}$
	$R_a = 0,24 \mu\text{m}$	$R_a = 0,22 \mu\text{m}$	$R_a = 0,07 \mu\text{m}$
3.	$R_z = 1,8 \mu\text{m}$	$R_z = 1,8 \mu\text{m}$	$R_z = 0,5 \mu\text{m}$
	$R_a = 0,27 \mu\text{m}$	$R_a = 0,28 \mu\text{m}$	$R_a = 0,09 \mu\text{m}$
4.	$R_z = 1,6 \mu\text{m}$	$R_z = 1,4 \mu\text{m}$	$R_z = 0,8 \mu\text{m}$
	$R_a = 0,21 \mu\text{m}$	$R_a = 0,26 \mu\text{m}$	$R_a = 0,18 \mu\text{m}$
5.	$R_z = 1,9 \mu\text{m}$	$R_z = 1,8 \mu\text{m}$	$R_z = 0,3 \mu\text{m}$
	$R_a = 0,27 \mu\text{m}$	$R_a = 0,29 \mu\text{m}$	$R_a = 0,08 \mu\text{m}$

Tab. 2 Aritmetické průměry a směrodatné odchylky drsností vzorků, povlakované metodou PVD

	PEEK	PEEK-CF	Nepovlakováno
R_z	$1,8 \pm 0,1225 \mu\text{m}$	$1,54 \pm 0,2408 \mu\text{m}$	$0,42 \pm 0,2387 \mu\text{m}$
R_a	$0,26 \pm 0,0409 \mu\text{m}$	$0,25 \pm 0,0387 \mu\text{m}$	$0,09 \pm 0,0502 \mu\text{m}$

Tab. 3 níže obsahuje reprezentativní hodnoty drsností pro metodu HiPIMS. U technologie HiPIMS byla hodnota Ra u PEEKu-CF o 22 % vyšší než u čistého PEEKu. Hodnoty maximálních výchylek byla u čistého PEEKu povlakovaného a nepovlakovaného velmi podobná. U PEEKu-CF byla skoro 2x vyšší, viz Tab. 4.

Tab. 3 Naměřené drsnosti, povlakované metodou HiPIMS

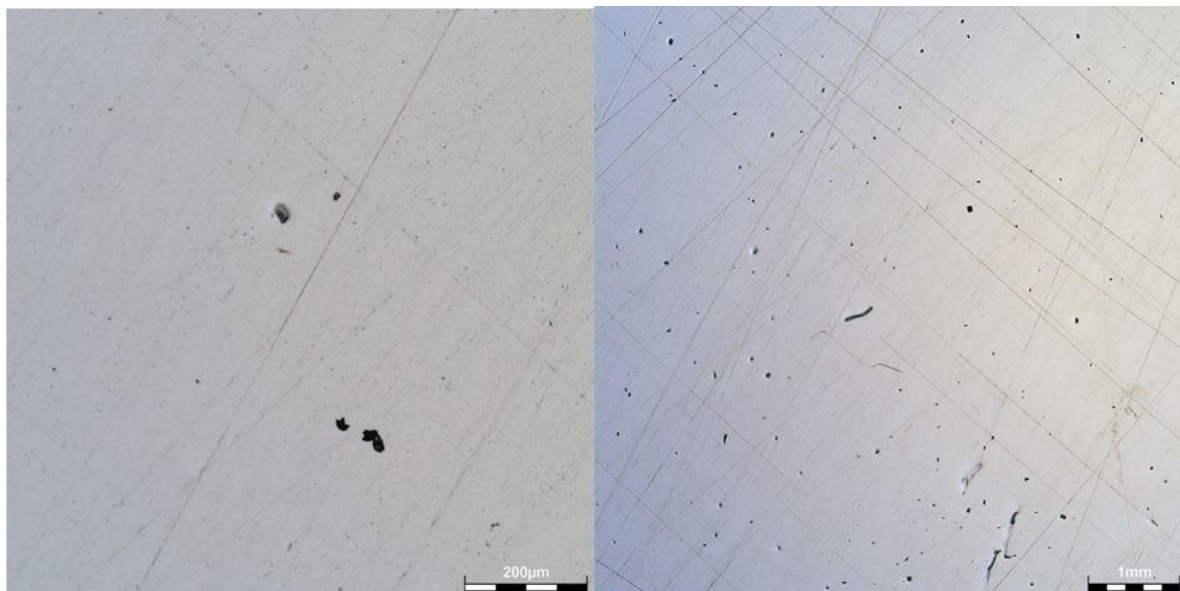
Číslo měření	HiPIMS		Nepovlakováno
	PEEK	PEEK-CF	PEEK
1.	Rz=0,3 μm	Rz=0,8μm	Rz=0,2 μm
	Ra=0,06μm	Ra=0,09μm	Ra=0,05 μm
2.	Rz=0,4 μm	Rz=0,7μm	Rz=0,3 μm
	Ra=0,06μm	Ra=0,1μm	Ra=0,07 μm
3.	Rz=0,3μm	Rz=0,8 μm	Rz=0,5 μm
	Ra=0,06μm	Ra=0,06μm	Ra=0,09 μm
4.	Rz=0,4μm	Rz=0,8μm	Rz=0,8 μm
	Ra=0,08μm	Ra=0,11μm	Ra=0,18 μm
5.	Rz=0,6μm	Rz=0,8 μm	Rz=0,3 μm
	Ra=0,07 μm	Ra=0,08μm	Ra=0,08 μm

Tab. 4 Aritmetické průměry a směrodatné odchylky drsností vzorků, povlakované metodou HiPIMS

	PEEK	PEEK-CF	Nepovlakováno
Rz	0,4±0,1225μm	0,78±0,0447μm	0,42±0,2387μm
Ra	0,07±0,0089μm	0,09±0,0192μm	0,09±0,0502μm

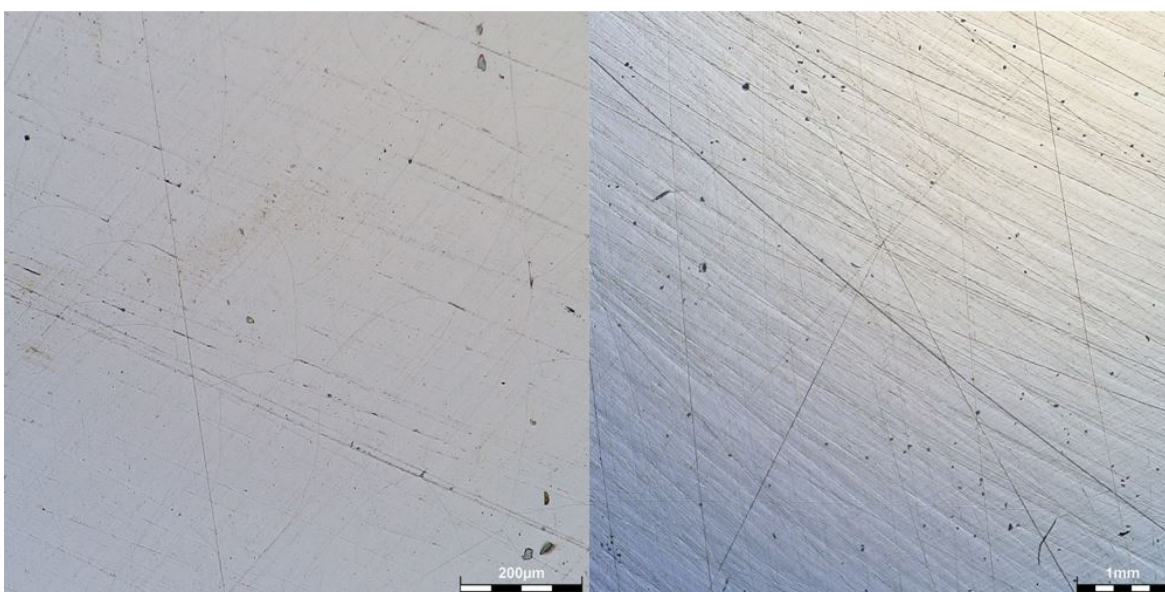
5.2. Mikroskopické zkoumání povrchu povlaků

Povrch povlakovaných vzorků byl sledován pomocí mikroskopu. Na Obr. 22 je zkoumán titanový PVD povlak na čistém PEEKu. Zde si můžeme všimnout rýh, které jsou pozůstatkem z broušení. Jelikož cílem práce je preliminárně zhodnotit, zda jsou povlaky vhodné, respektive použitelné, je možné s povrchy v takovém stavu pracovat.



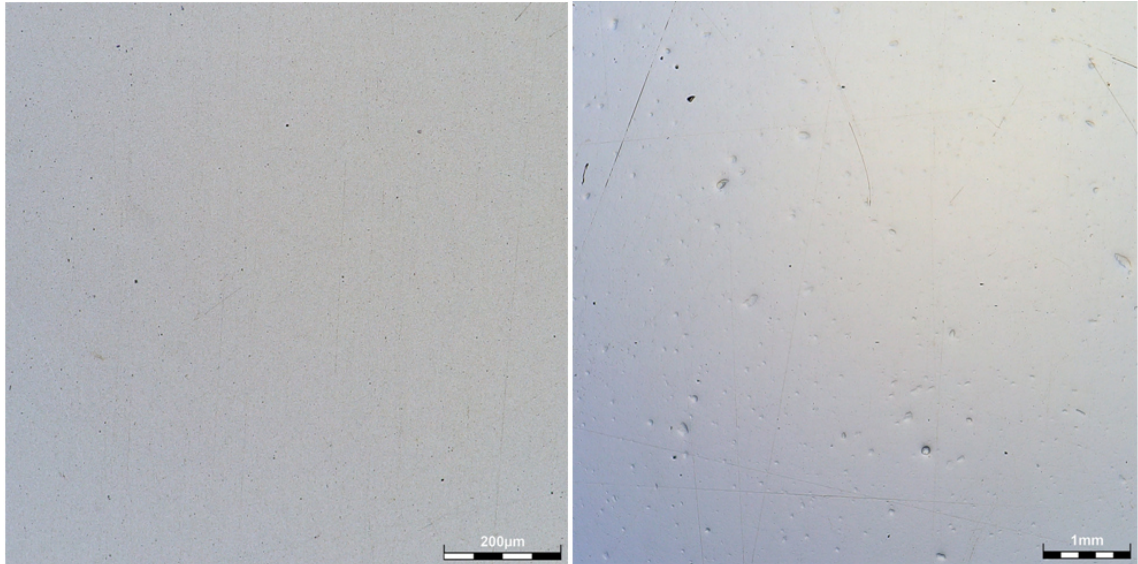
Obr. 22 Struktura povrchu titanového povlaku na čistém PEEKu (PVD technologie), zkoumané pod mikroskopem

Podobnou strukturu lze zpozorovat i u HiPIMS povlaku, viz Obr. 23, kde se také nachází neodleštěné stopy po broušení. Nicméně oba povlaky (PVD a HiPIMS) na substrátu z čistého PEEKu se jeví, jako vhodné.



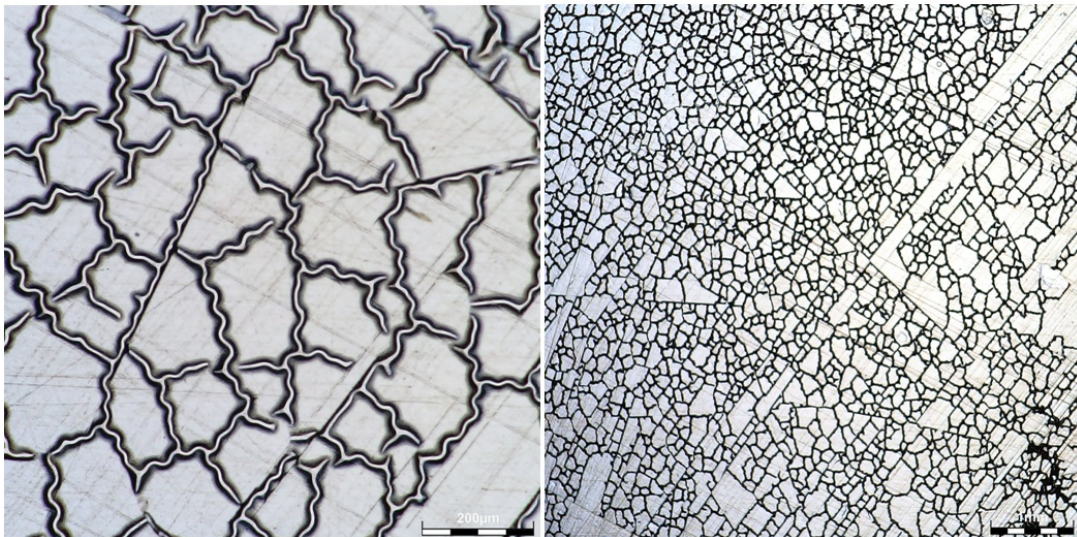
Obr. 23 Struktura povrchu titanového povlaku na čistém PEEKu (HiPIMS technologie), zkoumáno pod mikroskopem

Na Obr. 24, který zobrazuje mikrostrukturu titanového PVD povlaku na substrátu z PEEKu-CF, lze spatřit hladký až pórovitý povrch, který je příznačný pro skoro amorfní strukturu [1]. Použití PVD povlaku na PEEKu-CF se jevil, jako vhodný.



Obr. 24 Struktura povrchu titanového povlaku na PEEKu-CF (PVD technologie), zkoumané pod mikroskopem

Při povlakování substrátu z PEEKu-CF metodou HiPIMS titanový povlak popraskal, viz Obr. 25. Příčinou tohoto jevu je s největší pravděpodobností vznik pnutí v povlaku (viz článek [34]), způsobený přítomností samotného uhlíku v matrici. Tento defekt mohl pravděpodobně narušit jeho adhezi, a to by se mohlo nepříznivě projevit při oxidaci.



Obr. 25 Struktura povrchu titanového povlaku na PEEKu-CF (HiPIMS technologie), zkoumané pod mikroskopem

5.3. Hodnocení drsnosti oxidických vrstev

V Tab. 5 jsou uvedené reprezentativní drsnosti oxidovaných PVD povlaků. Oxidová vrstva na titanovém povlaku, na substrátu z čistého PEEKu výrazně snížila Ra a Rz, viz Tab. 6. Povrch substrátu z PEEKu-CF po oxidaci byl značně zdeformovaný. Členitost povrchu dokazují zaznamenané hodnoty Ra a Rz v Tab. 5, jejichž kolísavý průběh je na první pohled znatelný.

Tab. 5 Naměřené drsnosti oxidovaných a povlakovaných vzorků PVD metodou

PVD-po oxidaci		
Číslo měření	PEEK	PEEK-CF
1.	Rz=0,2 μm	Rz=3,5 μm
	Ra=0,06 μm	Ra=0,24 μm
2.	Rz=0,2 μm	Rz=0,8 μm
	Ra=0,06 μm	Ra=0,12 μm
3.	Rz=0,4 μm	Rz=1,4 μm
	Ra=0,07 μm	Ra=0,13 μm
4.	Rz=0,3 μm	Rz=0,2 μm
	Ra=0,06 μm	Ra=0,05 μm
5.	Rz=0,3 μm	Rz=1,2 μm
	Ra=0,06 μm	Ra=0,17 μm

Tab. 6 Směrodatné odchylky a aritmetické průměry drsností oxidovaných vzorků, povlakované metodou PVD

	PEEK	PEEK-CF
Rz	0,28±0,0837 μm	1,42±1,2498 μm
Ra	0,062±0,0045 μm	0,142±0,0698 μm

Zaznamenané hodnoty drsností jsou reprezentativní, viz Tab. 7. Jak je z Tab. 8 patrné, oxidace HiPIMS povlaku na čistém PEEKu zvýšila Ra 1,71x a Rz 2,6x oproti předešlým hodnotám drsnosti povlaku. U substrátu PEEKu-CF se hodnota Ra snížila o 44 %, hodnota Rz o 77 %.

Tab. 7 Naměřené drsnosti oxidovaných a povlakovaných vzorků HiPIMS metodou

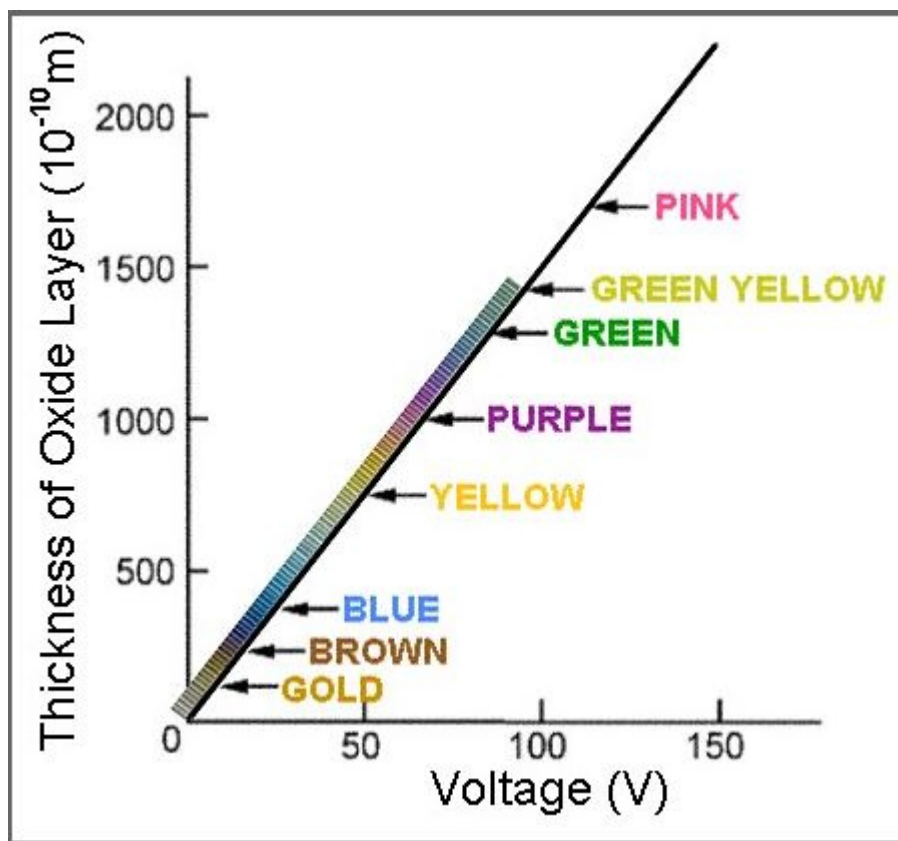
HiPIMS-po oxidaci		
Číslo měření	PEEK	PEEK-CF
1.	Rz=1,5μm	Rz=0,3μm
	Ra=0,17μm	Ra=0,08μm
2.	Rz=1μm	Rz=0,2μm
	Ra=0,08μm	Ra=0,04μm
3.	Rz=1μm	Rz=0,1μm
	Ra=0,13μm	Ra=0,04μm
4.	Rz=1,5μm	Rz=0,1μm
	Ra=0,18μm	Ra=0,05 μm
5.	Rz=0,2μm	Rz=0,2 μm
	Ra=0,05μm	Ra=0,05μm

Tab. 8 Směrodatné odchylky a aritmetické průměry drsností oxidovaných vzorků, povlakované metodou HiPIMS

	PEEK	PEEK-CF
Rz	1,04±0,5320 μm	0,18±0,0837 μm
Ra	0,12±0,0563 μm	0,05±0,0164 μm

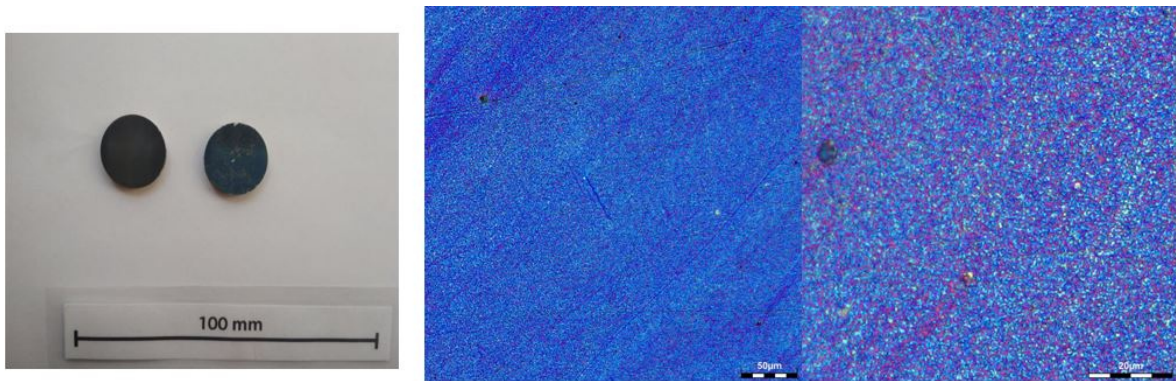
5.4. Mikroskopické zkoumání povrchu zoxidovaných povlaků

Samotná barva vrstvy oxidové vrstvy je způsobená interferencí mezi určitými vlnovými délkami světla odrážejícího se od oxidovaného povrchu kovu. Barevný odstín je závislý na tloušťce oxidového povlaku a na napětí při elektrolýze, viz Obr. 26. [35]



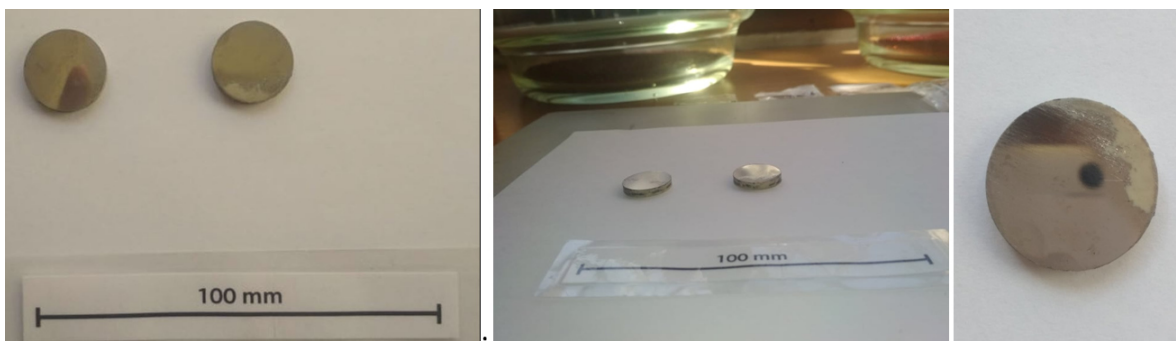
Obr. 26 Vztah mezi napětím, tloušťkou a barvou oxidové vrstvy [35]

Oxidované titanové povlaky byly zkoumány pomocí mikroskopu. Oxidová vrstva titanového povlaku na čistém PEEKu, který byl vytvořený metodou PVD, měla modrý odstín, viz Obr. 27, která je příznačná pro tloušťky 40-60 nm [35]. Při bližším zkoumání byly patrné drobné hnědočervené krystaly oxidu titanu, viz Obr. 27-pravý snímek. Oba vzorky se vykazovaly relativně dobrou opakovatelností.



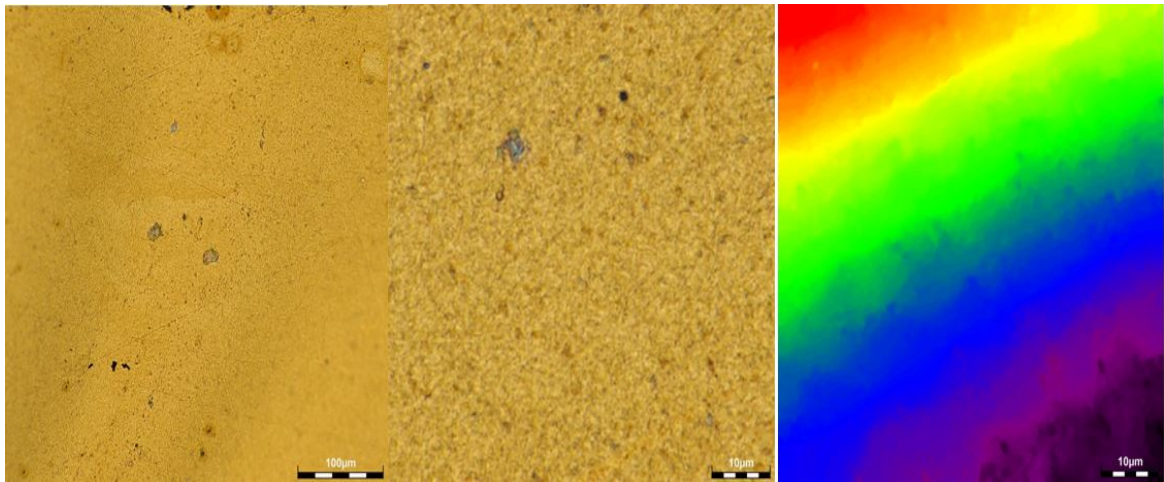
Obr. 27 Oxidovaný titanový povlak, vytvořený metodou PVD na čistém PEEKu

Oxidace na titanovém povlaku, vytvořený metodou HiPIMS, na čistém PEEKu způsobila spíše dezintegraci povrchu v místech kontaktu drátu a povlaku, viz Obr. 28. Tím došlo, po odstranění povlaku v daném místě k porušení vodivosti a zbylý povlak ponechán a neovlivněn. Výrazná oxidová vrstva nevznikla.

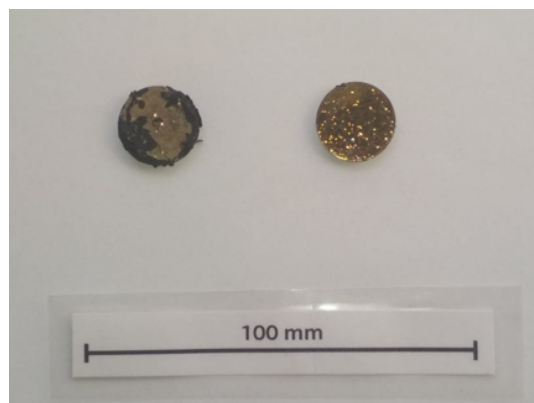


Obr. 28 Oxidovaný titanový povlak, vytvořený metodou HiPIMS na čistém PEEKu

Povlak, vytvořený metodou PVD na PEEKu-CF měl zlatavou barvu, viz Obr. 29. Povrch byl členitý. Tato skutečnost je naznačena v kapitole měření drsnosti oxidové vrstvy, kde u tohoto vzorku měly naměřené hodnoty kolísavý průběh. U prvního vzorku se oxidová vrstva jevila celkem zachovale, avšak u druhého vzorku byla vrstva značně poškozená, jelikož samotný vzorek během oxidace nabobtnal, viz Obr. 30. Důvodem poškození povrchu je vodivost substrátu, kde dochází k jinému typu interakci než v případě čistého PEEKu, který je izolantem. Opakovatelnost se zde jevila, jako špatná.

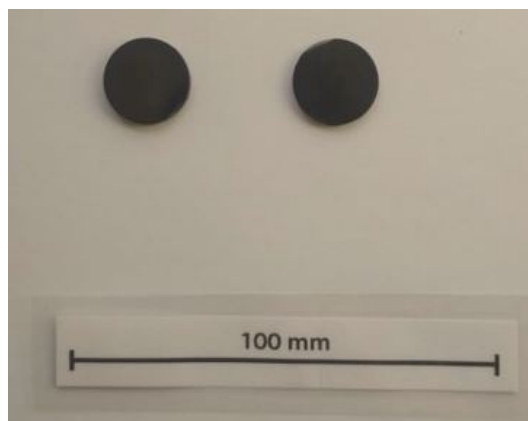


Obr. 29 Oxidovaný titanový povlak, vytvořený metodou PVD na PEEK-CF s vykreslením reliéfu



Obr. 30 PEEK-CF s oxidovou vrstvou na titanovém povlaku (PVD technologie)- opakovatelnost

Na rozdíl od HiPIMS povlaku na čistém PEEKu nedošlo u varianty s uhlíkovými vlákny k dezintegraci, ale povlak se odloupl kvůli porušení adheze, viz Obr. 31. Předpoklady o narušené adhezi, odkazující na Obr. 25 popraskaného povlaku v kapitole o mikroskopickém zkoumání povlaků, byly potvrzeny.

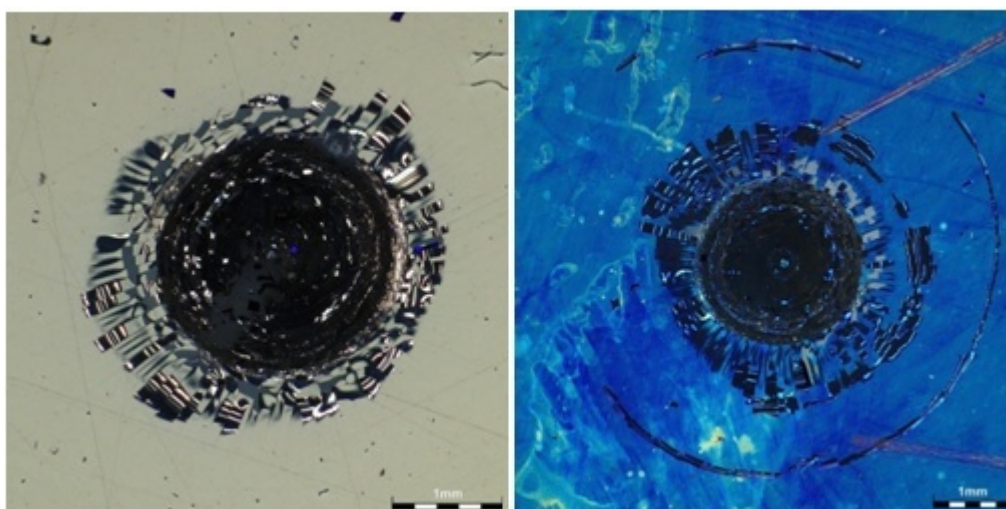


Obr. 31 PEEK s uhlíkovými vlákny, povlakovaný metodou HiPIMS po oxidaci

5.5. Hodnocení adheze Rockwellovým indentorem

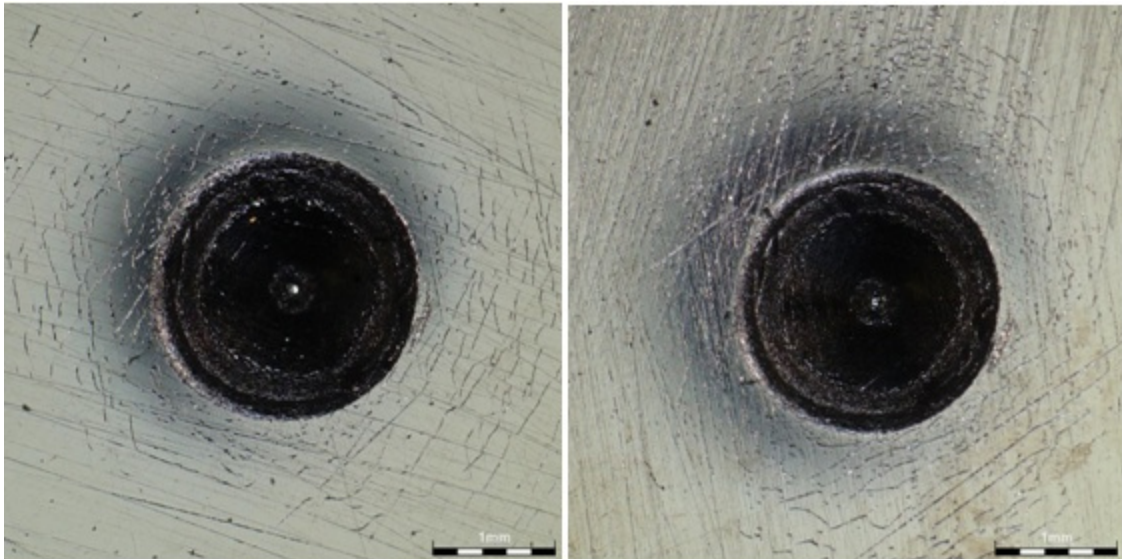
Vtisk do titanového povlaku (PVD) na substrátu z čistého PEEKu, vykazoval po obvodu menší delaminace, respektive odloupenutí, které se však dalece nešířily mimo oblast vtisku, viz Obr. 32. Lze jej tedy zařadit do jakostního stupně 3. Má tudíž adhezi dostačující.

Oxidovaný povlak měl však ve srovnání s neoxidovaným výraznější delaminace. Na Obr. 32 je možné si všimnout kruhový reliéf, který se vytvořil v důsledku působení síly indentoru. Po delším uvážení byl vzorek zařazen do jakostního stupně 4. Oxidovaný titanový povlak na čistém PEEKu má také dostačující adhezi.



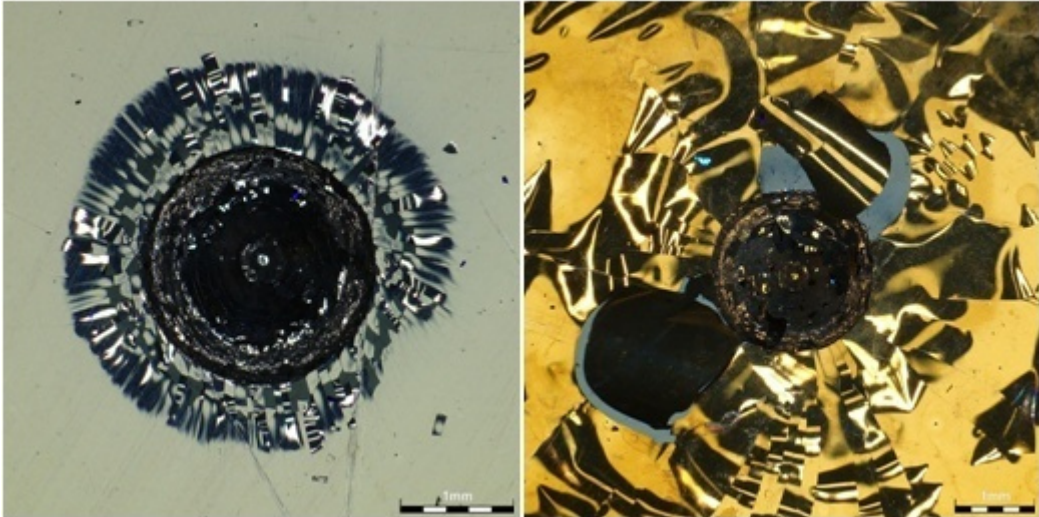
Obr. 32 Rockwellový vtisk na titanovém povlaku (PVD) na čistém PEEKu, povlakovaný PVD (vlevo), oxidovaný (vpravo)

U povlaku, vytvořeného HiPIMS technologií na čistém PEEKu se kolem vtisku nacházelo pár mikrotrhlinek, viz Obr. 33. Nicméně nebyly zpozorovány žádné delaminace. Výsledná adheze byla klasifikovaná stupněm číslo 2. Varianta oxidovaného HiPIMS povlaku na čistém PEEKu vykazovala v porovnání více mikrotrhlinek, viz Obr. 33. Nebyly zpozorovány žádné delaminace. Adheze byla klasifikovaná stupněm číslo 2. Ovšem je nutné připomenout, že na vzorku se výrazná oxidová vrstva nevytvořila a nebyl zde důvod předpokládat výrazné ovlivnění adheze.



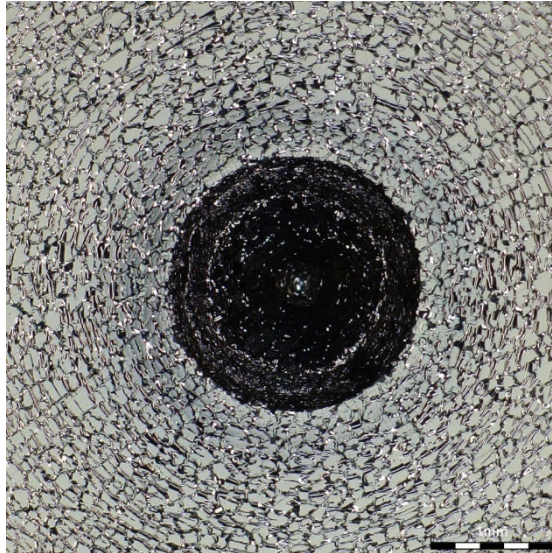
Obr. 33 Rockwellový vtisk na titanovém povlaku (HiPIMS) na čistém PEEKu, povlakovaný HiPIMS (vlevo), oxidovaný (vpravo)

Vzhled vtisku na titanovém PVD povlaku na PEEK-CF byl podobný, jako u čistého PEEKu, viz Obr. 34. Byl klasifikován také stupněm 3. U oxidované varianty byly patrné výrazné delaminace, jež se vyskytovaly i ve vzdálenějším okolí vtisku, viz Obr. 34. Adheze byla nedostatečná a hodnocená stupněm číslo 5.



Obr. 34 Rockwellový vtisk na titanovém povlaku (PVD) na PEEK-CF, povlakovaný PVD (vlevo), oxidovaný (vpravo)

U provedení s technologií HiPIMS se během oxidace povlak odloupl. Proto byla zkoumaná pouze adheze samotného povlaku. V okolí vtisku je možné si všimnout mikrotrhlinek, které se ovšem vzhledem podobají drobným šupinkám, viz Obr. 35. To je způsobené díky předešlému popraskání titanového povlaku během samotné depozice. Nebyla ovšem zpozorována žádná delaminace a je tedy hodnocen stupněm číslo 2. Ovšem pro další zpracování je takový povlak z hlediska adheze nevhodný.



Obr. 35 Rockwellový vtisk na titanovém povlaku (HiPIMS) na PEEK-CF

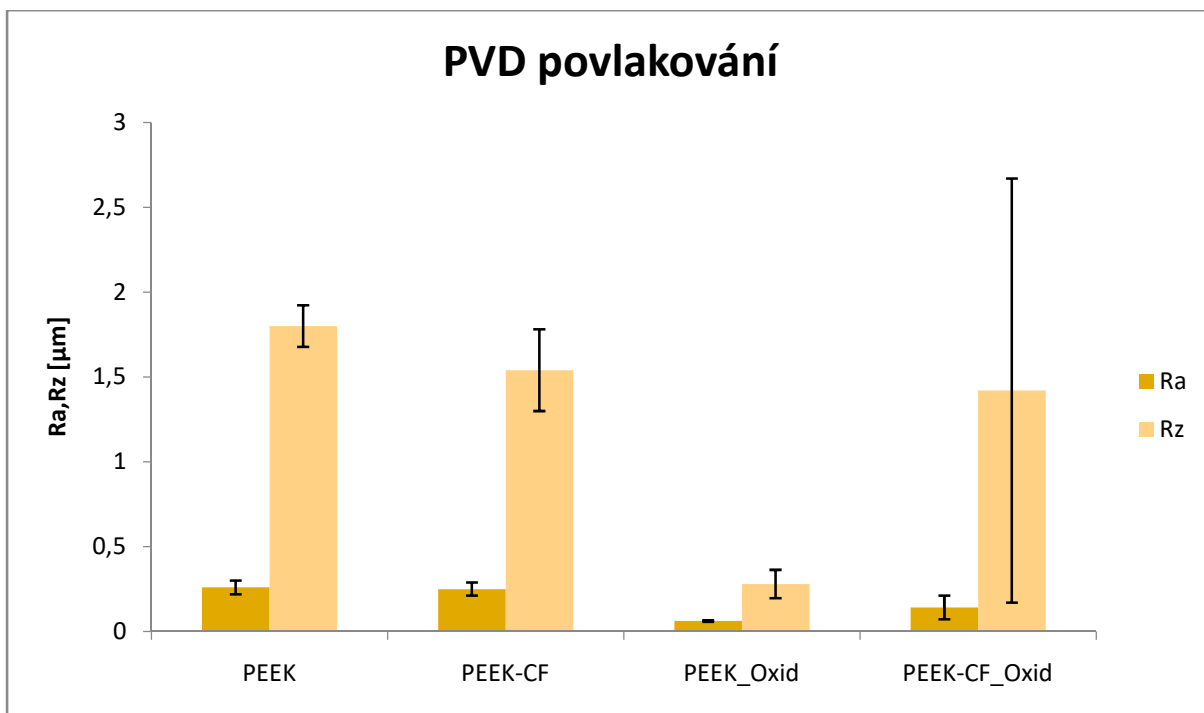
6. Diskuze

Broušené a leštěné vzorečky byly povlakované technologií PVD a HiPIMS. Vytvořený povlak oběma technologiemi měl tloušťku 1 μm i přes to, že dostupná literatura [29][35] uvádí běžné tloušťky titanových HiPIMS povlaků 500-610 nm (tloušťka 1 μm -1,2 μm je typická pro wolframový povlak [37]). Aby byly pro následnou oxidaci zajištěné obdobné vstupní podmínky, byly všechny povlaky záměrně tlustší, než se obvykle připravují. Dále se pak po provedené anodické oxidaci zkoumal vliv přítomnosti oxidové vrstvy na samotné adhezi povlaku. Součástí experimentu bylo také měření drsností a mikroskopická prohlídka.

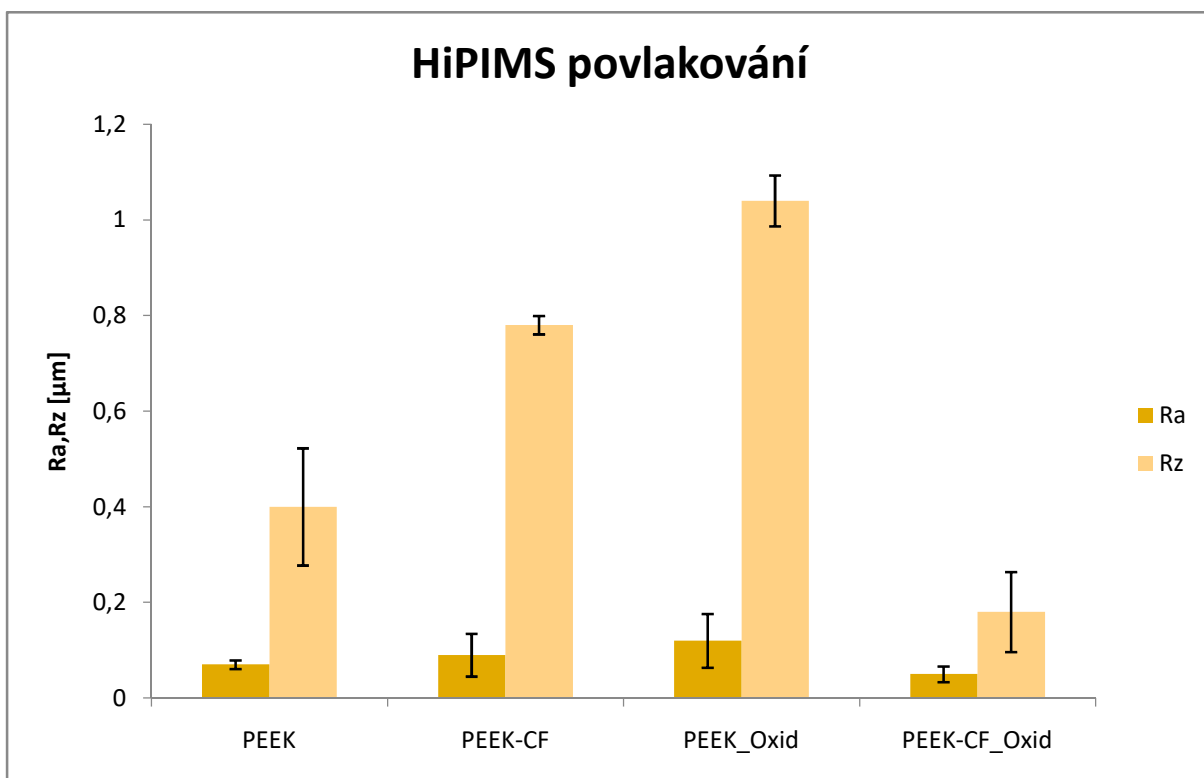
První zaznamenaná anomálie se vyskytla u PEEK-CF při HiPIMS povlakování, kdy díky přítomnosti uhlíkových vláken, které vyvolaly pnutí, samotný povlak popraskal. Adheze byla tím pádem narušená a to zcela jistě zapříčinilo jeho odloupení od substrátu při oxidaci. U stejného substrátu, na němž byla aplikovaná PVD technologie, měl povlak zlatavou barvu a jeho povrch se značně zdeformoval. Jeho adheze byla nedostatečná.

Nejlepší výsledky vykazoval čistý PEEK, povlakovaný metodou PVD. Adheze tohoto povlaku byla dobrá a po oxidaci se jeho povrch zbarvil do modra. U varianty HiPIMS technologie se nevytvořila výrazná oxidová vrstva, a navíc docházelo k dezintegraci povrchu v místech upnutí titanovým drátem při oxidaci.

Výsledné naměřené drsnosti R_a a R_z byly zaneseny do grafů-pro PVD technologii Obr. 36, pro HiPIMS technologii Obr. 37.



Obr. 36 Graf drsností Ra a Rz PVD povlaků



Obr. 37 Graf drsností Ra a Rz HiPIMS povlaků

Závěr

Po zkoušce adheze povlakovaných a zoxidovaných vzorků z PEEKu a z PEEKu-CF můžeme závěrem dodat:

- PEEK-CF povlakovaný metodou HiPIMS se osvědčil negativně pro pasivační proces, jelikož povlak během depozice popraskal a po oxidaci se zcela odloupl.
- PEEK povlakovaný metodou HiPIMS nevykazoval po pasivaci výraznou oxidovou vrstvu. Zároveň došlo k dezintegraci povrchu převážně po obvodu vzorku, tedy na místě předešlého uchycení pro oxidaci.
- Použití této metody by bylo spíše vhodné na konečné povrchové vrstvy nevodivých substrátů, které nebudou již dále upravovány.
- PVD technologie povlakování a následná oxidace na PEEKu-CF zanechala povrch vzorku ve stavu značně rozrušeném. Oxidová vrstva měla zlatavou barvu a její adheze byla nedostatečná.
- Nejlepší výsledky ve srovnání s předchozími vzorky jevil titanový povlak na čistém PEEKu, vytvořený technologií PVD, jenž po oxidaci nabyl modravé barvy. Oxidová vrstva měla adhezi dostačující a samotný proces pasivace se nijak negativně na vzorku neprojevil.

Seznam použité literatury

- [1] V. Starý, F. Denk, *České vysoké učení technické v Praze, a Strojní fakulta, Biomateriály a biotolerance*. 2020.
- [2] B. D. Ratner a G. Zhang, „1.1.2 - A History of Biomaterials“, in *Biomaterials Science (Fourth Edition)*, W. R. Wagner, S. E. Sakiyama-Elbert, G. Zhang, a M. J. Yaszemski, Ed. Academic Press, 2020, s. 21–34. doi: 10.1016/B978-0-12-816137-1.00002-7.
- [3] A. Šimůnek, *Dentální implantologie*. Hradec Králové: Nucleus HK, 2008.
- [4] F. D. INGRAHAM, E. Alexander, a D. D. MATSON, „Polyethylene, a new synthetic plastic for use in surgery: Experimental applications in neurosurgery“, *J. Am. Med. Assoc.*, roč. 135, č. 2, s. 82–87, 1947.
- [5] P. A. Muderis, „History of Hip Replacement“.
<http://www.almuderis.com.au/hip-surgery/hip-arthroplasty/141-information/history-of-hip-replacement> (viděno 8. prosinec 2021).
- [6] „Oldřich Čech zemřel: Ortoped provedl za život sedm tisíc operací“, *Blesk.cz*. <https://www.blesk.cz/clanek/regiony-praha-praha-zpravy/653081/zemrel-vynalezce-prvni-ceskoslovenske-endoprotezy-oldrich-cech-92-voperoval-sedm-tisic-umelych-kloubu.html> (viděno 19. listopad 2021).
- [7] Elicase (www.elicase.sk), „Trápí vás alergie na nikel? S těmito dámskými hodinkami si na nepříjemné svědění ani nevzpomenete | IRISIMO“, *irisimo.cz*. <https://www.irisimo.cz/blog/trapi-vas-alergie-na-nikel-s-temito-damskymi-hodinkami-si-na-neprijemne-svedeni-ani-nevzpomenete> (viděno 12. prosinec 2021).
- [8] Č. televize, „Belgičtí lékaři voperovali titanovou čelist na míru“, *ČT24 - Nejdůvěryhodnější zpravodajský web v ČR - Česká televize*. <https://ct24.ceskatelevize.cz/svet/1187762-belgicti-lekari-voperovali-titanovou-celist-na-miru> (viděno 12. prosinec 2021).
- [9] N. Abdul Rahman a H. Bahruji, „Plastics in Biomedical Application“, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-820352-1.00071-7.
- [10] K. Macek a P. Zuna, *Nauka o materiálu*. Praha: ČVUT, 1996.
- [11] „Kde nalezneme plasty v medicíně? | MM Průmyslové spektrum“, www.mmspektrum.com. <https://www.mmspektrum.com/clanek/kde-nalezneme-plasty-v-medicine> (viděno 12. prosinec 2021).
- [12] „Péče o pacienta se zavedeným močovým katetrem“, *Braunoviny*. <https://www.braunoviny.cz/pece-o-pacienta-se-zavedenym-mocovym-katetrem> (viděno 12. prosinec 2021).
- [13] S. Verma, N. Sharma, S. Kango, a S. Sharma, „Developments of PEEK (Polyetheretherketone) as a biomedical material: A focused review“, *Eur. Polym. J.*, roč. 147, s. 110295, bře. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110295.
- [14] „What is Polyetheretherketone or PEEK? | Fluorocarbon“. <https://fluorocarbon.co.uk/news-and-events/post/13/what-is-polyetheretherketone-peek> (viděno 20. listopad 2021).
- [15] „Polyether Ether Ketone PEEK Polymer, Chemical Structure. Skeletal Formula. Stock Vector - Illustration of skeletal, drawing: 187169133“. <https://www.dreamstime.com/polyether-ether-ketone-peek-polymer>

- chemical-structure-skeletal-formula-image187169133 (viděno 12. prosinec 2021).
- [16] P. Wang *et al.*, „Preparation of short CF/GF reinforced PEEK composite filaments and their comprehensive properties evaluation for FDM-3D printing“, *Compos. Part B Eng.*, roč. 198, s. 108175, říj. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108175.
- [17] „Fig. 7. Morphology of 3D printed PEEK, CF/PEEK and GF/PEEK samples...“, *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/figure/Morphology-of-3D-printed-PEEK-CF-PEEK-and-GF-PEEK-samples-after-impact-test_fig3_342097092 (viděno 19. listopad 2021).
- [18] Z. Huang *et al.*, „Simultaneous engineering of nanofillers and patterned surface macropores of graphene/hydroxyapatite/polyetheretherketone ternary composites for potential bone implants“, *Mater. Sci. Eng. C*, roč. 123, s. 111967, dub. 2021, doi: 10.1016/j.msec.2021.111967.
- [19] „Fig. 5. MG-63 cell attachment and proliferation on the PEEK-HAP/GO [153].“, *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/figure/MG-63-cell-attachment-and-proliferation-on-the-PEEK-HAP-GO-153_fig3_331297117 (viděno 19. listopad 2021).
- [20] S. H. Masood, „10.04 - Advances in Fused Deposition Modeling“, in *Comprehensive Materials Processing*, S. Hashmi, G. F. Batalha, C. J. Van Tyne, a B. Yilbas, Ed. Oxford: Elsevier, 2014, s. 69–91. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.01002-5.
- [21] „FDM 3D Printing: Effects of Typical Parameters on Functional Parts“, *3DPrint.com | The Voice of 3D Printing / Additive Manufacturing*, 24. květen 2020. <https://3dprint.com/267642/fdm-3d-printing-effects-of-typical-parameters-on-functional-parts/> (viděno 12. prosinec 2021).
- [22] A. A. Mohammed, M. S. Algahtani, M. Z. Ahmad, J. Ahmad, a S. Kotta, „3D Printing in Medicine: Technology Overview and Drug Delivery Applications“, *Ann. 3D Print. Med.*, s. 100037, lis. 2021, doi: 10.1016/j.stlm.2021.100037.
- [23] „Selective Laser Sintering (SLS) 3D Printing Service in India“, *THINK3D*. <https://www.think3d.in/services/3d-printing/selective-laser-sintering/> (viděno 12. prosinec 2021).
- [24] F. Sargin, G. Erdogan, K. Kanbur, a A. Turk, „Investigation of in vitro behavior of plasma sprayed Ti, TiO₂ and HA coatings on PEEK“, *Surf. Coat. Technol.*, roč. 411, s. 126965, dub. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.126965.
- [25] M. M. Team, „Physical Vapor Deposition (PVD)“, *Me Mechanical*, 16. říjen 2017. <https://mechanicalengineering.blog/physical-vapor-deposition/> (viděno 12. prosinec 2021).
- [26] H. Wang *et al.*, „Mechanical and biological characteristics of diamond-like carbon coated poly aryl-ether-ether-ketone“, *Biomaterials*, roč. 31, č. 32, s. 8181–8187, lis. 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.07.054.
- [27] „Plazma a nové materiály“. <http://www-troja.fjfi.cvut.cz/~drska/edu/webfyz/plazma/plazma.htm#ii> (viděno 8. prosinec 2021).
- [28] W. Kaczorowski, D. Batory, W. Szymanski, a P. Niedzielski, „Evaluation of the surface properties of PEEK substrate after two-step plasma modification: Etching and deposition of DLC coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, roč. 265, s. 92–98, bře. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.01.053.

- [29] Y.-J. Yang, H.-K. Tsou, Y.-H. Chen, C.-J. Chung, a J.-L. He, „Enhancement of bioactivity on medical polymer surface using high power impulse magnetron sputtered titanium dioxide film“, *Mater. Sci. Eng. C*, roč. 57, s. 58–66, pro. 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.07.039.
- [30] „Working Principle of Scratch Tests - News - Material testing instruments | laboratory overall solution integrated suppliers - standard groups (Hong Kong) co., LTD“. <http://www.standard-groups.com/en/News/105.html> (viděno 21. prosinec 2021).
- [31] E. Čižmárová, J. Sobotová, České vysoké učení technické v Praze, a Strojní fakulta, *Nauka o materiálu I. a II.: cvičení*. V Praze: České vysoké učení technické, 2014.
- [32] „Pin on Disk Test - About Tribology“. <https://www.tribonet.org/wiki/pin-on-disk-test/> (viděno 21. prosinec 2021).
- [33] „Řešení pro povrchové povlaky a tenké povrchové vrstvy (povlakování)“. <https://www.olympus-ims.com/cs/microscope/stream2/coating/> (viděno 21. prosinec 2021).
- [34] W. Zhao *et al.*, „The influence of long carbon fiber and its orientation on the properties of three-dimensional needle-punched CF/PEEK composites“, *Compos. Sci. Technol.*, roč. 203, s. 108565, úno. 2021, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108565.
- [35] „Titanium Anodization“. <https://web-orama.net/titanium/1anodization.html> (viděno 9. květen 2022).
- [36] K. Thorwarth, G. Thorwarth, C. Voisard, M. Kraft, L. Bernard, a J. Patscheider, „HiPIMS titanium metallization of PEEK for improved osseointegration“, *Eur. Cell. Mater.*, roč. 30, s. 10, led. 2015.
- [37] A. M. Engwall, S. J. Shin, J. Bae, a Y. M. Wang, „Enhanced properties of tungsten films by high-power impulse magnetron sputtering“, *Surf. Coat. Technol.*, roč. 363, s. 191–197, dub. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.02.055.

Seznam obrázků

Obr. 1 Sir John Charnley a jeho kyčelní endoprotéza [5].....	9
Obr. 2 Profesor Čech s kyčelní endoprotézou [6]	10
Obr. 3 Alergická reakce na nikl [7]	12
Obr. 4 Titanová čelist [8].....	12
Obr. 5 Vložky kloubové protézy z PE-UHMW [11].....	14
Obr. 6 Flexibilní vaky z PVC [12].....	15
Obr. 7 Strukturní vzorec PEEKu [15]	16
Obr. 8 Porovnání lomů PEEK-CF, PEEK-GF a PEEK [17].....	17
Obr. 9 Přilnavost a bujení buněk MG-63 na PEEK/LHA/GO [19].....	18
Obr. 10 Technologie FDM 3D tisku [21].....	19
Obr. 11 Technologie SLS 3D tisku [23].....	19
Obr. 12 Schéma technologie fyzikálního napařování [25]	21
Obr. 13 Schéma fyzikálního napařování [25]	21
Obr. 14 Schéma iontového pokovování [25]	22
Obr. 15 Schéma HiPIMS technologie [29].....	23
Obr. 16 Zkouška vrypová (scratch test) [30]	25
Obr. 17 Schéma metody pin-on-disk [32].....	25
Obr. 18 Výsledná stopa získaná metodou Calotest [33]	26
Obr. 19 Leštěné vzorky z čistého PEEKu.....	27
Obr. 20 Vzorky z čistého PEEKu a z PEEKu s uhlíkovými vlákny v zásobníku zařízení HVM Flexicoat 3	28
Obr. 21 Upevnění vzorků titanovým drátem.....	29
Obr. 22 Struktura povrchu titanového povlaku na čistém PEEKu (PVD technologie), zkoumané pod mikroskopem	32
Obr. 23 Struktura povrchu titanového povlaku na čistém PEEKu (HiPIMS technologie), zkoumáno pod mikroskopem	32
Obr. 24 Struktura povrchu titanového povlaku na PEEKu-CF (PVD technologie), zkoumané pod mikroskopem	33
Obr. 25 Struktura povrchu titanového povlaku na PEEKu-CF (HiPIMS technologie), zkoumané pod mikroskopem	33
Obr. 26 Vztah mezi napětím, tloušťkou a barvou oxidové vrstvy [35].....	36
Obr. 27 Oxidovaný titanový povlak, vytvořený metodou PVD na čistém PEEKu.....	37
Obr. 28 Oxidovaný titanový povlak, vytvořený metodou HiPIMS na čistém PEEKu	37
Obr. 29 Oxidovaný titanový povlak, vytvořený metodou PVD na PEEK-CF s vykreslením reliéfu.....	38
Obr. 30 PEEK-CF s oxidovou vrstvou na titanovém povlaku (PVD technologie)- opakovatelnost.....	38
Obr. 31 PEEK s uhlíkovými vlákny, povlakovaný metodou HiPIMS po oxidaci	38
Obr. 32 Rockwellový vtisk na titanovém povlaku (PVD) na čistém PEEKu, povlakovaný PVD (vlevo), oxidovaný (vpravo).....	39
Obr. 33 Rockwellový vtisk na titanovém povlaku (HiPIMS) na čistém PEEKu, povlakovaný HiPIMS (vlevo), oxidovaný (vpravo)	40
Obr. 34 Rockwellový vtisk na titanovém povlaku (PVD) na PEEK-CF, povlakovaný PVD (vlevo), oxidovaný (vpravo).....	40
Obr. 35 Rockwellový vtisk na titanovém povlaku (HiPIMS) na PEEK-CF	41
Obr. 36 Graf drsností Ra a Rz PVD povlaků.....	43
Obr. 37 Graf drsností Ra a RzHiPIMS povlaků	43

Seznam tabulek

Tab. 1 Naměřené drsnosti, povlakované metodou PVD.....	30
Tab. 2 Aritmetické průměry a směrodatné odchylky drsností vzorků, povlakované metodou PVD	30
Tab. 3 Naměřené drsnosti, povlakované metodou HiPIMS.....	31
Tab. 4 Aritmetické průměry a směrodatné odchylky drsností vzorků, povlakované metodou HiPIMS.....	31
Tab. 5 Naměřené drsnosti oxidovaných a povlakovaných vzorků PVD metodou.....	34
Tab. 6 Směrodatné odchylky a aritmetické průměry drsností oxidovaných vzorků, povlakované metodou PVD	34
Tab. 7 Naměřené drsnosti oxidovaných a povlakovaných vzorků HiPIMS metodou	35
Tab. 8 Směrodatné odchylky a aritmetické průměry drsností oxidovaných vzorků, povlakované metodou HiPIMS.....	35

Seznam použitých veličin

Název	Označení	Jednotka
Hmotnostní procenta	hm%	
Hustota		kg.m ⁻³
Pevnost		MPa
Tlak		Pa
Tloušťka, délka		nm, μm, mm
Tvrdost povlaku		GPa
Rychlost zatěžování		MPa/s
Teplota		°C
Síla		N
Maximální výchylka profilu	Rz	μm
Průměrná aritmetická odchylka profilu	Ra	μm
Elektrické napětí		V
Elektrický proud		A
Frekvence		Hz
Čas		s, μs, h
Výkon		W
Látkové množství		mol