



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta biomedicínského inženýrství

Katedra biomedicínské techniky

Testování korozních vlastností tenkých povlaků pro implantáty pomocí elektrochemických metod

Corrosive properties of thin films used in medicine and implantology using electrochemical methods

Bakalářská práce

Studijní program: Biomedicínská a klinická technika

Studijní obor: Biomedicínský technik

Vedoucí práce: Ing. Jan Mikšovský

Tereza Bartošová

Kladno, srpen 2016

Katedra biomedicínské techniky

Akademický rok: 2015/2016

Z a d á n í b a k a l á ř s k é p r á c e

Student: **Tereza Bartošová**
Obor: Biomedicínský technik
Téma: **Testování korozních vlastností tenkých povlaků pro implantáty pomocí elektrochemických metod**
Téma anglicky: Corrosive properties of thin films used in medicine and implantology using electrochemical methods

Zásady pro vypracování:

Popište materiály diamantu podobného uhlíku a jejich korozní parametry. Dále charakterizujte vliv buffer vrstev, gradientních vrstev a dopovaných vrstev. Zaměřte se na testy používané pro implantáty v klinické praxi. Realizujte měření korozních charakteristik pomocí tribometru s potenciostatem Verstat3-400. Testy proveďte na předložených vzorcích DLC a DLC/Ti s několika koncentracemi titanu ve vrstvě. Vyhodnoťte a porovnejte výsledky jednotlivých měření, včetně srovnání s dostupnou literaturou a uveďte dopady na potencionální využití v klinické praxi.

Seznam odborné literatury:

- [1] Orazem, M.E., Tribollet. B., Electrochemical Impedance Spectroscopy, ed. 1, Wiley, 2008, K dispozici bude u vedoucího práce cca od 12/2011., ISBN 978-0-470-04140-6
- [2] Robertson, John, Diamond-like Amorphous Carbon, Materials Science and Engineering, ročník 37, číslo , 2002, 129-281 s.
- [3] Jan Vlasák, Testování korozních vlastností tenkých povlaků pro implantáty pomocí elektrochemických metod, 2011, 70 s., Bakalářská práce
- [4] Kantesh Balani et al., Biosurfaces, ed. 1., Wiley, 2015, ISBN 978-1-118-29997-5

zadání platné do: 30.09.2017

Vedoucí: Ing. Jan Mikšovský

.....
vedoucí katedry / pracoviště

.....
děkan

V Kladně dne 22.02.2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou/diplomovou práci s názvem **Testování korozních vlastností tenkých povlaků pro implantáty pomocí elektrochemických metod** vypracovala samostatně a použila k tomu úplný výčet citací použitých pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém k bakalářské práci.

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

V dne

.....

podpis

Poděkování

Děkuji zejména svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Mikšovskému za cenné rady a metodické vedení práce. Dále bych chtěla poděkovat pracovníkům Laboratoře FBMI za přípravu testovaných vzorků a Ing. Hynku Moravcovi z Ústavu kovových materiálů a korního inženýrství za užitečné rady a připomínky.

Abstrakt

Práce se věnuje elektrochemickému koroznímu testování tenkých povlaků z diamantu podobného uhlíku (DLC) a navazuje na novodobé trendy v oblasti implantologie. Cílem elektrochemického testování těchto povlaků je zvýšení korozní odolnosti dosavadních materiálů, z nichž se skládají těla kostních implantátů a která mohou do svého okolí uvolňovat nežádoucí korozní zplodiny a způsobit imunitní reakci organismu. Koroznímu testování byly podrobeny dvě sady vzorků DLC nanesené na substrátu Ti-6Al-4V. První předložená sada tenkých povlaků byla připravena metodou pulzní laserové depozice a jednotlivé vzorky byly testovány z hlediska lišícího se poměru sp^2 a sp^3 modifikací uhlíku ve vrstvě a s tím související použitou hustotou energie laserového svazku při přípravě. V druhé části měření byl sledován vliv dopovaného titanu ve vrstvě DLC na korozní parametry, který je do vrstvy inkorporován kvůli snížení tlakového pnutí základní vrstvy. Druhá sada testovaných vzorků obsahovala titan s 0, 1, 3, 5, 10 a 25 at.%. Testování probíhalo ve fyziologickém roztoku s aplikací tří potenciodynamických měření. Testy prokázaly vysokou účinnost ochrany základního materiálu a souvislost s použitou přípravou povlaku DLC. Dále nebylo prokázáno zhoršení korozních vlastností vlivem dopantu a naopak se z hlediska protikorozní ochrany projevila dopace titanem při vysokých atomárních procentech vhodnou pro korozní ochranu.

Klíčová slova:

DLC, TiDLC, koroze, potenciodynamická testování, tenká vrstva

Abstract

Bachelor thesis is dedicated to the electrochemical corrosive testing of the diamond-like-carbon (DLC) thin films and follows up current trends in implantology. The aim of the electrochemical testing of these coatings is to increase the corrosion resistance of actual materials used in the bodies of bone implants which can release undesirable corrosive products and cause an immune response of the organism. Corrosion testing was made on two sets of DLC samples applied on Ti-6Al-4V substrate. First set of thin films was prepared by pulse laser deposition method and the

samples differed by sp^2 a sp^3 carbon modification ratio in the layer and by related density of the laser energy during the preparation. In the second part of the measuring, the impact of the doped titan in the DLC layer on the corrosion parameters was monitored. Doped titan is incorporated to the layer due to reduction internal stress of the primary layer's. The second set of the tested samples contained titan with 0, 1, 3, 5, 10 a 25 at.%. Testing was made in the physiological solution with application of three potentiodynamic polarizations. Tests proved high protection efficiency of the primary material and a relation with the used preparation of the DLC layer. Also, the worsening of the corrosion properties due to dopant was not proved, reversely the titan doping with high atomic percentages proved to be desirable for corrosion protection.

Keywords:

DLC, TiDLC, corrosion, potentiodynamic testing, thin layer

Obsah

| | |
|--------------------------------------------------------------|----|
| Úvod..... | 8 |
| 1. Koroze | 9 |
| 1.1 Elektrochemická koroze..... | 9 |
| 1.2 Činitelé korozního procesu | 11 |
| 1.3 Korozní průběh..... | 11 |
| 2. Elektrochemické metody zkoumání koroze | 14 |
| 2.1 Určení tafelovských směrnic..... | 16 |
| 2.2 Metoda polarizačního odporu | 18 |
| 2.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie..... | 20 |
| 3. Diamantu podobný uhlík | 21 |
| 3.1 Biomedicínské aplikace | 23 |
| 3.2 Dopované vrstvy | 24 |
| 3.3 Gradientní a buffer vrstvy | 25 |
| 4. Praktická část..... | 27 |
| 4.1 Postup měření a popis zapojení..... | 27 |
| 4.1.1 Popis cely pro vzorky DLC 9 mm..... | 29 |
| 4.1.2 Popis cely pro vzorky TiDLC 16 mm | 31 |
| 4.2. Výsledky | 33 |
| 4.2.1 Stanovení korozních parametrů..... | 33 |
| 4.2.2 Testování stability | 35 |
| 4.2.3 Výsledky měření vzorků DLC a substrátu Ti-6Al-4V | 37 |
| 4.2.4 Výsledky měření vzorků TiDLC..... | 42 |
| 4.2.5 Porovnání měřených sad | 46 |
| Diskuze | 47 |
| Závěr | 49 |
| Přílohy..... | 54 |

Úvod

Práce se zabývá průběhem a důsledky elektrochemické koroze tenkých povlaků pro implantáty, ke které dochází v biologickém prostředí, a také způsobům korozního testování v klinické praxi. Cílem testování je zdokonalení povlakování implantátů, aby došlo k eliminaci uvolňování nežádoucích korozních zplodin do organismu. Novodobým povlakem je nanovrstva DLC (diamond-like carbon), která je nejen biokompatibilní, dostatečně inertní a vykazuje vysokou korozní odolnost, ale disponuje i skvělými mechanickými a tribologickými vlastnostmi, chemickou stabilitou a nízkým koeficientem tření [1-3]. Doposud je využívána pro komponenty nacházející se v krevním řečišti, prvky přenášející zatížení a velmi nadějně je její použití jako ochranné vrstvy mezi strukturou implantátu a tělním prostředím [4,5]. V takovém případě je DLC povlak ideální bariérou, která je schopna korozní proces eliminovat, zabránit tak selhání implantátu a případné reimplantaci. Nevýhodou DLC povlaků z hlediska implantologie je jejich vysoké vnitřní tlakové pnutí, které má za následek špatnou přilnavost k substrátům. Tomuto jevu je předcházeno začleňováním jiných prvků (Ti, Ag, Cr) do vrstvy DLC [2,5]. V práci je kromě sledování vlivu přípravy DLC vrstev na korozní vlastnosti pozorován i vliv dopování vrstvy titanem.

1. Koroze

Koroze je rozrušující a nevratný proces, který postihuje kovové i nekovové materiály. Její průběh je závislý na korozním prostředí a jeho agresivitě. Je-li materiál v nevodivém prostředí, hovoříme o chemické korozi, zatímco ve vodivém prostředí se jedná o korozi elektrochemickou. Korozní průběh je samovolný, způsobený termodynamickou nestabilitou materiálu v daném prostředí. Následkem je degradace funkčních vlastností materiálu a nežádoucí uvolňování korozních zplodin do okolí [6].

1.1 Elektrochemická koroze

Vznik elektrochemické koroze je podmíněn přítomností termodynamicky nestabilního systému ve vodivém prostředí. Veškeré reakce směřují do rovnovážného stavu, který lze vyjádřit rovnovážným potenciálem E_r , pro který platí:

$$E_r = E_r^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{M^{z+}} \quad (1)$$

kde E_r^0 je standardní rovnovážný potenciál stanovený ke standardní vodíkové elektrodě, R je molární plynová konstanta, T odpovídá termodynamické teplotě, z počtu vyměněných elektronů, F Faradayově konstantě a M^{z+} koncentraci iontů v roztoku.

Je-li hodnota elektrického potenciálu E rovna potenciálu rovnovážnému E_r , nebude z makroskopického pohledu děj probíhat [7]. Liší-li se naopak hodnota elektrického potenciálu od E_r , jedná se o přepětí η , které je definované jako rozdíl těchto potenciálů dle vztahu (2) [8]:

$$\eta = E - E_r \quad (2)$$

a můžeme si ho představit jako existenci aktivační energie na fázovém rozhraní. Při nenulovém přepětí bude docházet ke vzniku galvanického nebo koncentračního článku. Tyto články vznikají přítomností elektrolytu a dvou elektrod, mezi kterými prochází proud. Elektrochemická koroze se skládá ze dvou dílčích, navzájem sprzęžených dějů a to anodického a katodického, přičemž anodický děj odpovídá samotné oxidaci kovu M :



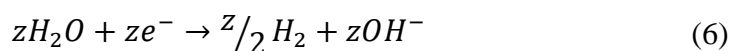
Produktem reakce jsou kationty kovu a elektrony. Kov tak přichází o svůj kovový charakter, kationty se uvolňují do roztoku nebo se z nich vytvoří anodicky nerozpustná sloučenina na povrchu kovu [6]. Elektrony, které ztratil korodující kov v počtu z , jsou neutralizovány na katodě. Depolarizační, katodová reakce má průběh redukce složky prostředí a může probíhat jako tzv. vybíjení iontu vodíku (koroze s vodíkovou depolarizací) nebo jako redukce rozpuštěného kyslíku v elektrolytu (koroze s kyslíkovou depolarizací) [7]. Obecný popis redukce je:



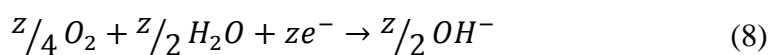
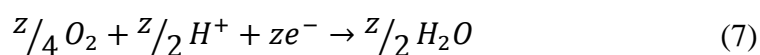
Depolarizační reakce má rozdílný průběh v kyselém a neutrálním až zásaditém prostředí. Koroze s vodíkovou depolarizací v kyselém prostředí, tedy v prostředí s dostatkem vodíkových iontů probíhá dle reakce:



a v prostředí neutrálním až zásaditém následovně:



Následující dvě reakce odpovídají již zmíněné korozi s vodíkovou depolarizací v kyselém (7) a v neutrálním až zásaditém (8) prostředí:



Jelikož se jedná o děje spřažené, je rychlost jejich průběhů vzájemně závislá a musí platit rovnost mezi uvolněnými a spotřebovanými elektrony [8].

1.2 Činitelé korozního procesu

Soubor faktorů, které ovlivňují průběh korozního procesu, souhrnně označujeme jako korozní činitelé (též činitelé korozního procesu). Můžeme je dělit na vnější a vnitřní činitele. Mezi vnitřní činitele patří struktura kovu a stav jeho povrchu, ale také postavení kovu v periodické tabulce prvků, vliv mechanických napětí a další.

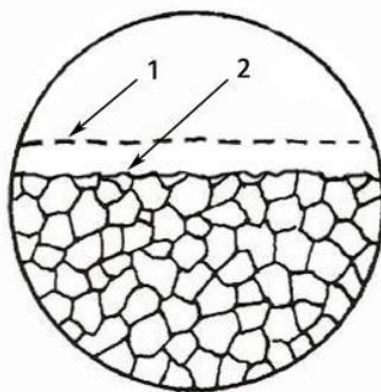
V případě čistého kovu je pro rychlost koroze určující hustota atomů a případné defekty v krystalické mřížce, v neposlední řadě také to, zda jsou defekty na povrchu či uvnitř kovu. Rychlost koroze se zvyšuje s množstvím příměsí, které vytvářejí sloučeniny katodového charakteru.

Stav povrchu je určující v prvotní fázi korozního procesu. Drsnost povrchu napomáhá kapilární kondenzaci vodních par, zvyšuje povrchovou energii materiálu a zvětšuje pracovní plochu, čímž urychluje korozní napadení. Leštění povrchu naopak zvyšuje celkovou odolnost systému vůči zkorodování.

Vnější činitelé jsou teplota a tlak, již zmiňované pH, koncentrace soli v neutrálním roztoku a obsah inhibitorů nebo stimulatorů koroze. Dalšími vnějšími činiteli může být působení ultrazvuku či radioaktivního záření [9].

1.3 Korozní průběh

Činitelé korozního procesu způsobují různorodý korozní průběh. Kromě rovnoměrného napadení, které probíhá plošně a převážně rovnoměrně po celém exponovaném povrchu, může docházet k nerovnoměrné korozi materiálu. Rovnoměrná nebo též plošná koroze je typická pro zapasivované kovy a vyskytuje se zejména v homogenních systémech.



Obrázek 1 Průběh rovnoměrné koroze materiálu, 1 - původní povrch materiálu, 2 - povrch po rovnoměrném korozním napadení [10]

Rovnoměrná koroze se vyskytuje u všech kovů umístěných v elektrolytu. U titatových implantabilních slitin je její rychlost nižší v porovnání s nerezovou ocelí nebo kobalt-chromovými slitinami. Rychlost tohoto druhu koroze může dvakrát až desítkrát urychlit navázání sérového proteinu, který se váže na nikl a chrom [11].

Nerovnoměrné formy koroze probíhají většinou kvůli poruše pasivity kovu a výrazně intenzivněji v některých částech povrchu [12,13]. Jejich průběh je mnohem nebezpečnější, protože i při malém úbytku hmotnosti kovu proniká koroze do hloubky a tím může výrazně poškodit mechanické vlastnosti materiálu. Nerovnoměrná koroze nemá v literatuře shodné rozlišení, často autoři využívají pojmenování dle vzhledových charakteristik jako například nožová nebo důlková koroze, puchýřovatení a další. Snahu o sjednocení terminologie uvádí Novák [13] spolu s doporučením dělení nerovnoměrné koroze v elektrolytech na osm typů. Jedná se korozi způsobenou působením galvanických makročlánků, o bodovou, štěrbinovou, mezikrystalovou, selektivní a erozní korozi, poté praskání způsobené prostředím a vodíkové poškození.

Bodová koroze

Jedná se o lokální korozní průběh, kdy se na povrchu kovu vytvářejí hluboké důlky, zatímco povrch v jejich okolí je korozi nedotčený či bez pozorovatelného napadení. Hlavní příčinou vzniku a zániku mikrodůleků je současná přítomnost iontů vytvářejících pasivní vrstvu s ionty, které ji naopak narušují. Vznik a šíření tohoto druhu koroze podporuje hrubě obroběný povrch, zvýšená nebo vysoká koncentrace

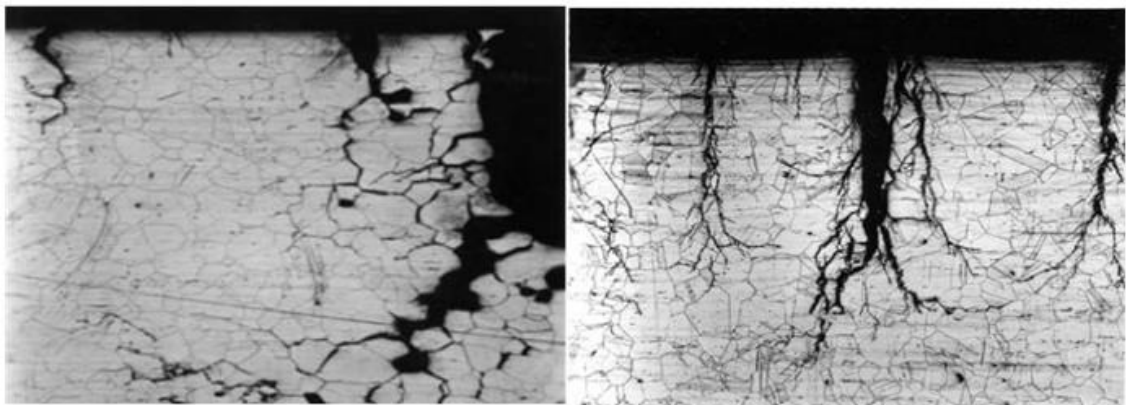
narušujících (agresivních) iontů, přítomnost oxidujících látek, také zvýšená teplota a nízké pH [12]. Bodová koroze se často vyskytuje u korozivrdorných ocelí a u hliníku. Díky potenciodynamickým závislostem lze tento druh korozního napadení predikovat na základě tzv. průrazového potenciálu (neboli potenciálu bodové koroze) a repasivačního potenciálu. Čím je kov vůči tomuto druhu koroze odolnější, tím jsou zmíněné potenciály kladnější [8].

Štěrbínová koroze

Štěrbínová koroze se projevuje v místech, kde je objem vnějšího elektrolytu oddělen od elektrolytu v malém množství. Dochází tak ke vzniku polouzavřených prostor neboli štěrbin, kde je roztok obtížně vyměňován. Při spotřebování kyslíku vodného elektrolytu na katodickou reakci se povrch štěrbin stane anodou, na které dochází k oxidaci kovu v důsledku nedostatku oxidačního činidla. Elektrony z této reakce procházejí kovem ze štěrbin na nejbližší místo s dostatkem rozpuštěného kyslíku, tedy na ústí štěrbin, které se stává katodou se soustředěnou katodickou reakcí [13].

Mezikrystalové napadení

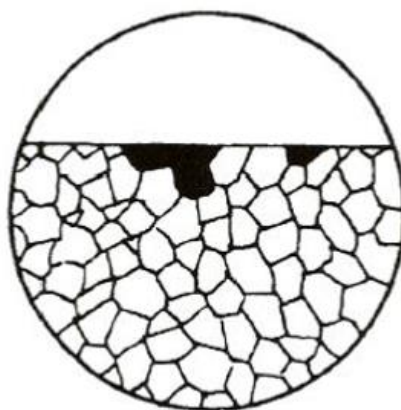
Mezikrystalové korozní napadení má za následek korozní praskání. Dochází k němu velmi často v důsledku působícího statického tahového napětí na materiál umístěný v prostředí o určitých teplotách a koncentracích. „Mechanismus korozního praskání mnoha kovových materiálů se vysvětluje aktivním rozpouštěním na čele trhliny, která zároveň působí jako koncentrátor napětí.“ [12]



Obrázek 2 Mezikrystalové korozní napadení [12]

Selektivní koroze

Při selektivní korozi dochází ke korodování pouze některé složky slitiny tzv. fáze. Fáze je v důsledku jiného rozdílného chemického složení méně odolná vůči napadení. Probíhá tak například selektivní odzinkování mosazí, odměďování slitin železa a odstranění cínu u zubních amalgámů. Odzinkování mosazí selektivním způsobem podporuje zvýšená teplota a alkalické prostředí, které má vysokou solnost [8,10].



Obrázek 3 Selektivní koroze [10]

2. Elektrochemické metody zkoumání koroze

Základem elektrochemických metod je zkoumání závislosti změny korozního potenciálu povrchu vzorku při průchodu elektrického proudu. Tento potenciál je měřený jako napětí vůči referenční elektrodě a vypovídá o oxidačních podmínkách povrchu zkoumaného materiálu v elektrolytu. V praxi se pro hodnocení a zkoumání koroze kromě metod elektrochemických využívají metody založené na hodnocení vzhledových, rozměrových či hmotnostních změn, dále hodnocení změn mechanických vlastností, zkoumání změny složení korozního prostředí a další. Pro klinické testování je hlavní výhodou použití elektrochemických metod schopnost určit i relativně velmi nízké korozní rychlosti. Použití elektrochemických metod je však v důsledku svého principu omezené, jelikož jsou vázány na vodivé prostředí, které má nízkou iontovou vodivost a

jejich aplikace je vyloučena pro plynná či nevodivá prostředí. Pro sledování korozního chování za použití elektrochemických metod se používá potenciostat [8].

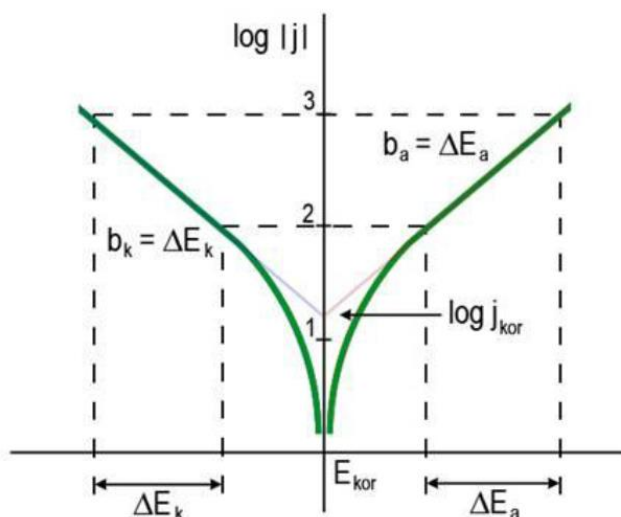
Pro klinické testování jsou velmi často sledovány potenciodynamické křivky na jejichž principu je založené testování vzorků v praktické části. Kromě metod potenciodynamických se využívají metody potenciostatické, při kterých dochází k aplikaci konstantního potenciálu a sledování procházejícího proudu, a metod při kterých dochází k cyklické polarizaci, za cílem měření ochranného potenciálu [14]. Další velmi rozšířenou metodou je elektrochemická impedanční spektroskopie, což je oproti ostatním elektrochemickým metodám nejméně destruktivní metoda, která oproti zmiňovaným potenciodynamickým měřením využívá střídavého proudu.

Základem potenciodynamických metod je nastavení (vnucení) potenciálu pracovní elektrodě, kterou představuje samotný vzorek a sledování proudové odezvy. Název potenciodynamické měření zároveň vypovídá o změně tohoto potenciálu v průběhu měření. Nejprve dochází k aplikaci (vnucení) negativního potenciálu, který způsobí průchod elektronů do roztoku. Tento proud se nazývá redukční, jelikož způsobuje redukci redukovatelných látek a vzorek je při této polarizaci katodou. Dynamičnost spočívá v postupné, krokové změně vnuceného potenciálu pracovní elektrodě. Potenciál se krokově zvětšuje až do aplikace potenciálu pozitivního, kdy dochází k odčerpávání elektronů z roztoku. Tento proud se nazývá oxidační a způsobuje oxidaci oxidovatelných elektroaktivních látek. Vzorek je při pozitivní polarizaci anodou [15].

Potenciodynamické měření je základem pro určení tafelovských směrnic a polarizačního odporu, což je podrobněji vysvětleno v následujících kapitolách 2.1 a 2.2. Ovšem hlavním rozdílem těchto dvou měření je ve velikosti použité polarizace. Pro určení tafelovských směrnic se využívá výrazná polarizace od korozního potenciálu a to minimálně ± 100 mV, v praktické části je využita polarizace ± 250 mV, a pro určení polarizačního odporu se naopak využívá polarizace velmi blízká koroznímu potenciálu, obecně se udávají desítky milivoltů, ovšem pro samotný výpočet slouží polarizace maximálně ± 10 mV [8]. Polarizace v blízkosti korozního potenciálu tedy podrobněji zkoumá menší měřený úsek.

2.1 Určení tafelovských směrnic

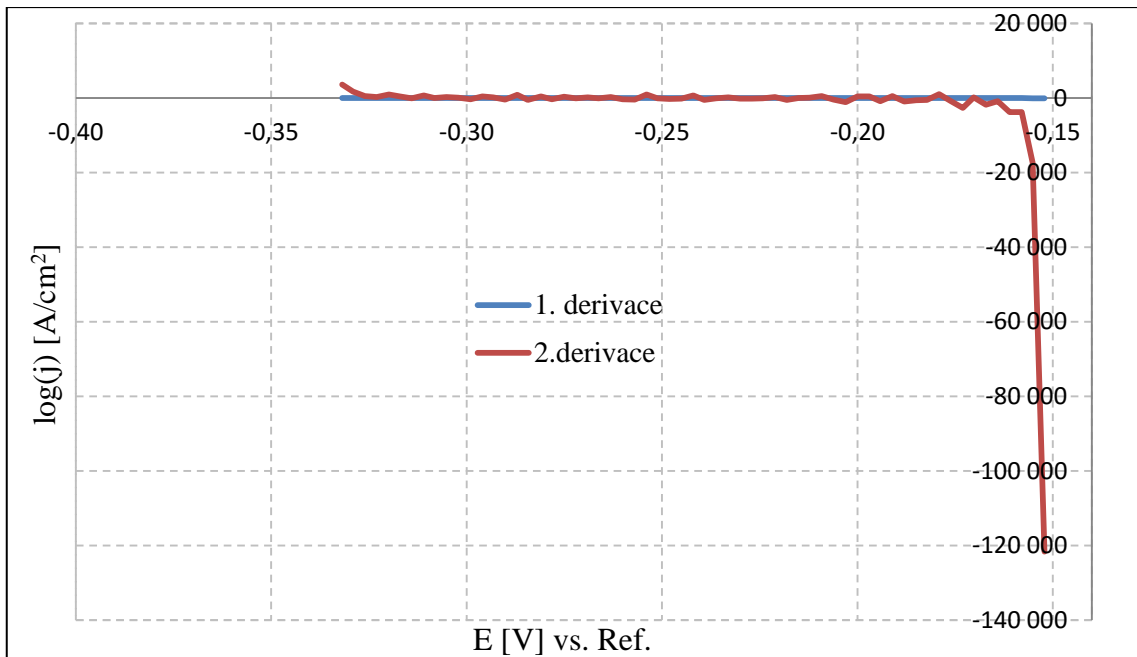
Metoda určení tafelovských směrnic (tj. směrnic b_a a b_k) využívá anodickou, respektive katodickou větev z polarizační křivky. Při měření je potřeba minimalizovat druhý probíhající děj, v případě anodické polarizace minimalizujeme děj katodický a anodický při polarizaci katodické. Minimalizaci realizujeme výraznou polarizací od samovolného korozního potenciálu (minimálně ± 100 mV). Ze semilogaritmického systému je zjevné, že v blízkosti korozního potenciálu E_{kor} , jsou větve polarizační křivky zakřivené, to ovšem neplatí při vysoké polarizaci – zde je jejich průběh lineární a jedná se o tzv. Tafelovskou oblast. V Tafelovské oblasti určujeme Tafelovské směrnic b_k a b_a , ty odpovídají míře polarizace, která je nutná pro nárůst proudové hustoty o jeden řád (obrázek 4). Tafelovské směrnic vypovídají o kinetických vlastnostech korozního systému vzorek-elektrolyt [14,16].



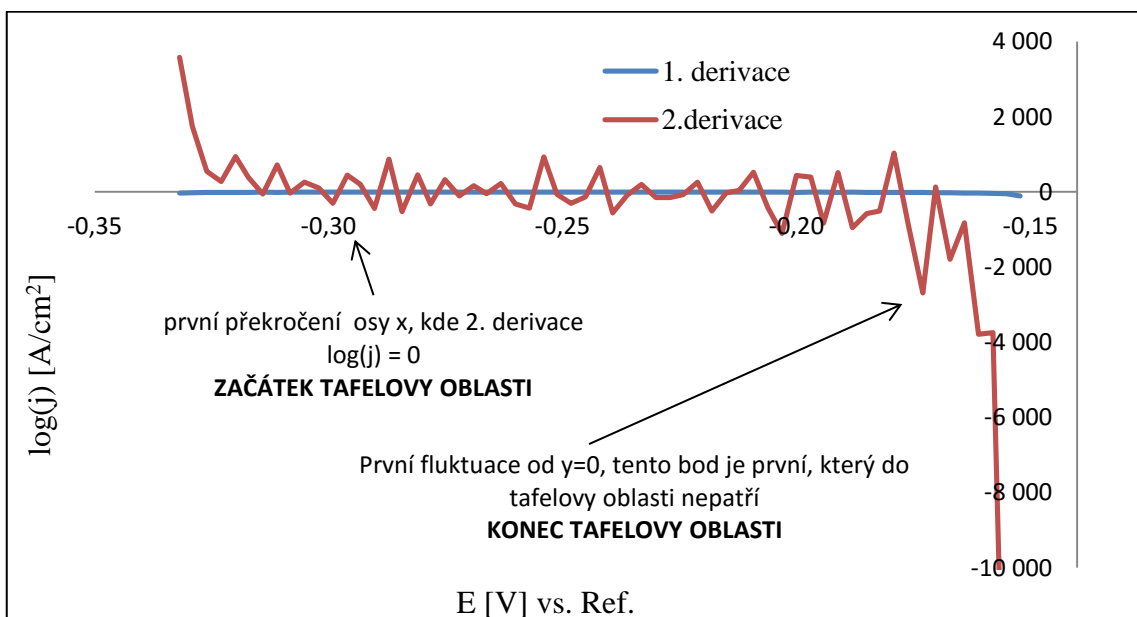
Obrázek 4 Polarizační křivka vyjadřující semilogaritmickou závislost mezi korozní proudovou hustotou a potenciálem [8]

V místě průsečíku přímek charakterizujících lineární závislost Tafelovských oblastí se nachází bod, jehož x-ová souřadnice odpovídá E_{kor} a y-ová $\log(j_{kor})$. Tento bod vyjadřuje charakteristiku daného korozního systému [16]. E_{kor} je z termodynamického hlediska korozní potenciál, jež vypovídá o odolnosti kovu vůči korozi a j_{kor} je korozní proudová hustota, která vyjadřuje rychlost probíhajícího korozního procesu.

Pro vyhodnocování potenciodynamických křivek je potřeba nalezení lineární Tafelovské oblasti. K tomuto účelu je možné použít způsob, který uvádí Tkalcz [17], jedná se o způsob hodnocení pomocí 2. derivace a aplikace dvou pravidel které určují začátek a konec požadované lineární části. První pravidlo říká, že Tafelova oblast začíná na anodické (resp. katodické) části v bodě, který jako první překročí osu x a druhé pravidlo stanovuje konec této oblasti při prvním poklesu tzv. první fluktuaci (graf 2).



Graf 1 Ukázka 1. a 2. derivace $\log(j)$ katodické křivky vzorku Ti-6Al-4V



Graf 2 Zmenšení rozsahu osy y předcházejícího grafu pro názorné stanovení Tafelovy oblasti v katodické části křivky u vzorku Ti-6Al-4V

Tímto postupem jsou vybrány body, z nichž se určuje Tafelova směrnice b_k jako ΔE pro nárůst proudové hustoty o dekádu, tedy zvýšení o jednotku na ose y, jež je v logaritmickém uspořádání. Obdobně je tomu při získávání druhé Tafelovy směrnice b_a , která vypovídá o kinetice druhé, anodické křivce. Sklon těchto os odpovídá b_a^{-1} pro anodickou část a b_k^{-1} pro část katodickou. V místě, kde se tyto dvě přímky protnou, se nachází bod se souřadnicemi odpovídajícími E_{kor} a j_{kor} , jejichž význam byl objasněn v předcházející části textu.

2.2 Metoda polarizačního odporu

V textu byl korozní proces popsán redoxními reakcemi, tj. katodickou a anodickou. Protože jsou tyto reakce spřažené počtem elektronů, můžeme korozní proces popsat proudovými hustotami (tzv. podmínkou elektroneutality) :

$$j_K + j_A = 0 \quad (9)$$

kde j_A je anodická a j_K katodická proudová hustota, obvykle udávaná v jednotkách $A \cdot cm^{-2}$ [8]. Proudové hustoty jsou jednoznačně závislé na již zmíněném přepětí η , dále na výměnné proudové hustotě j_0 , která charakterizuje rychlost dílčího děje a tzv. Tafelovských směrnicích b_a a b_k , které jsou charakteristické pro daný korozní systém. Závislost na zmíněných veličinách vyjadřují vztahy (10) a (11).

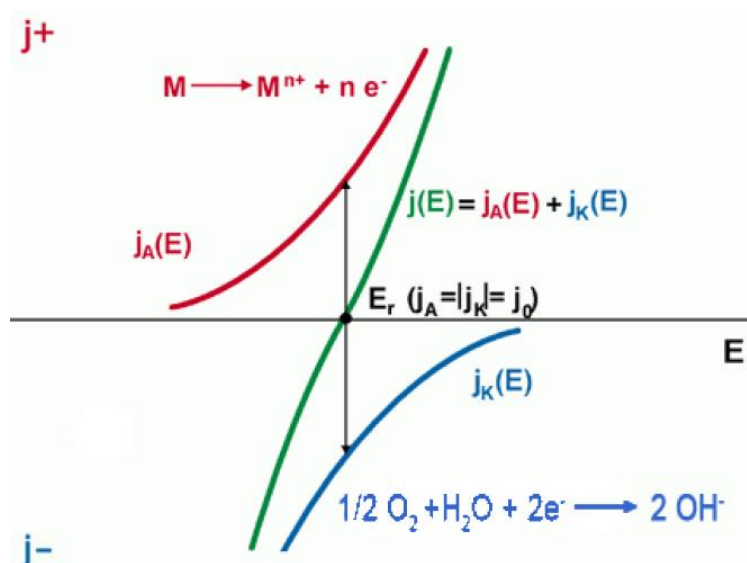
$$j_K = j_0 \cdot e^{\frac{\eta}{b_k}} \quad (10)$$

$$j_A = -j_0 \cdot e^{\frac{\eta}{b_a}} \quad (11)$$

Vyjádřením přepětí z rovnice (2) a použitím vzorců (10) a (11) získáme Butler-Volmerovu rovnici:

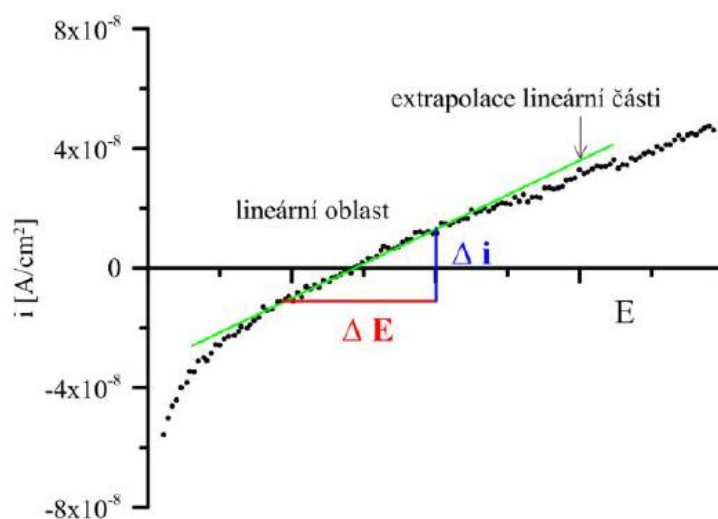
$$j_{kor} = j_0 \left(e^{\frac{\eta}{b_a}} - e^{-\frac{\eta}{b_k}} \right) \quad (12)$$

kteřá popisuje rychlost elektrodové reakce proudovou hustotou j_{kor} v závislosti na elektrickém potenciálu. Grafickým znázorněním vztahu (12) je tzv. polarizační křivka (obrázek 5).



Obrázek 5 Polarizační křivka závislosti proudové hustoty na potenciálu [12]

Metoda polarizačního odporu je založena na předpokladu, že ve střední části polarizační křivky, to je v nejbližším okolí korozního potenciálu E , je oblast lineární a protíná pod určitým úhlem osu x nulové proudové hustoty (obrázek 6).



Obrázek 6 Polarizační křivka v okolí korozního potenciálu [8]

Z lineární části v oblasti nulové proudové hustoty je počítán polarizační odpor R_p [$\Omega \cdot m^2$] jako odpor určité plošné jednotky, kterou představuje aktivní plocha zkoumaného vzorku. Tento odpor vypočítáme s využitím obrázku 6 následovně:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (13)$$

Daný poměr odpovídá převrácené hodnotě směrnice přímky. Použitím polarizačního odporu je možné dopočítat korozní proudovou hustotu:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (14)$$

Vidíme, že korozní proudová hustota j_{kor} je jednoduchý součin směrnice přímky tj. $\frac{1}{R_p}$ a tabelované hodnoty B [V], která je dána vlastnostmi určitého korozního systému a zjistíme ji použitím Tafelovských směrnic b_a a b_k dle vztahu:

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k)} \quad (15)$$

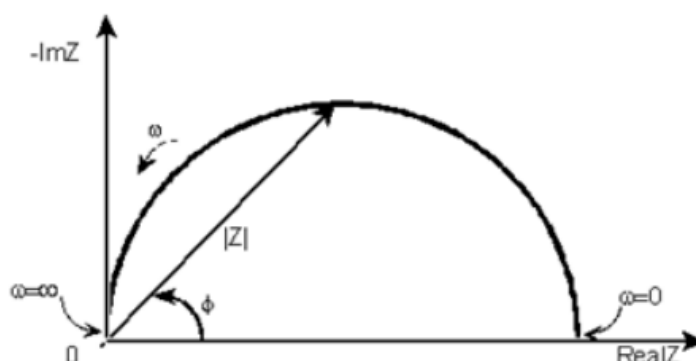
2.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Pro elektrochemickou impedanční spektroskopii se používá zkratka EIS. Je to elektrochemická metoda umožňující měření i v prostředích s vysokou rezistivitou (například ve formě pasivní vrstvy s velkým odporem nebo se může jednat o nevodivý nátěr materiálu). Měření probíhá perturbací měřeného systému sinusovým signálem s nízkou amplitudou. Odpor, který klade měřený systém je frekvenčně závislý z důvodu použití střídavého napětí a označujeme ho impedance. Impedance v závislosti na úhlové frekvenci ω je vyjádřena následně:

$$Z(\omega) = Z_{real} + j \cdot Z_{imag} = |Z| \cdot (\cos\varphi + j \cdot \sin\varphi) \quad (16)$$

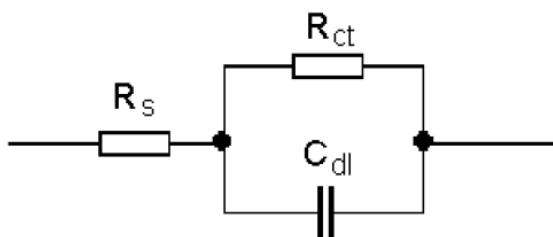
kde Z_{real} je reálná složka impedance, zatímco Z_{imag} představuje její imaginární složku a φ značí posun střídavého proudu vůči napětí. V průběhu měření EIS je k dispozici programově řízená frekvence střídavého proudu, s jejíž změnou se projevují složky systému různě. Tyto změny pozorujeme v reálné a imaginární části impedance Z a zaznamenáváme je do třídímního grafu tzv. Nyquistova diagramu, který je

grafickým výstupem elektrochemické impedanční spektroskopie a znázorňuje frekvenční závislost mezi reálnou a imaginární složkou impedance.



Obrázek 7 Princip Nyquistova diagramu [19]

Zmíněné složky systému jsou zobrazené na Randlesově obvodu, který jim přiřazuje fyzikální význam. Randlesův obvod se skládá z odporu roztoku (elektrolytu) R_s , zapojeného sériově k paralelní kombinaci odporu R_{ct} , který představuje polarizační odpor, tedy odpor přenosu náboje a kapacity elektrické dvojvrstvy C_{dl} [18].

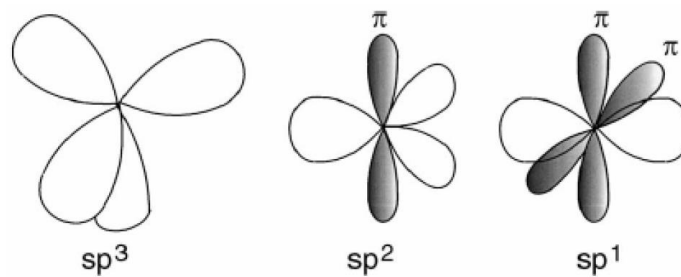


Obrázek 8 Schematické znázornění elektrického obvodu pro Randlesovu celu [18]

3. Diamantu podobný uhlík

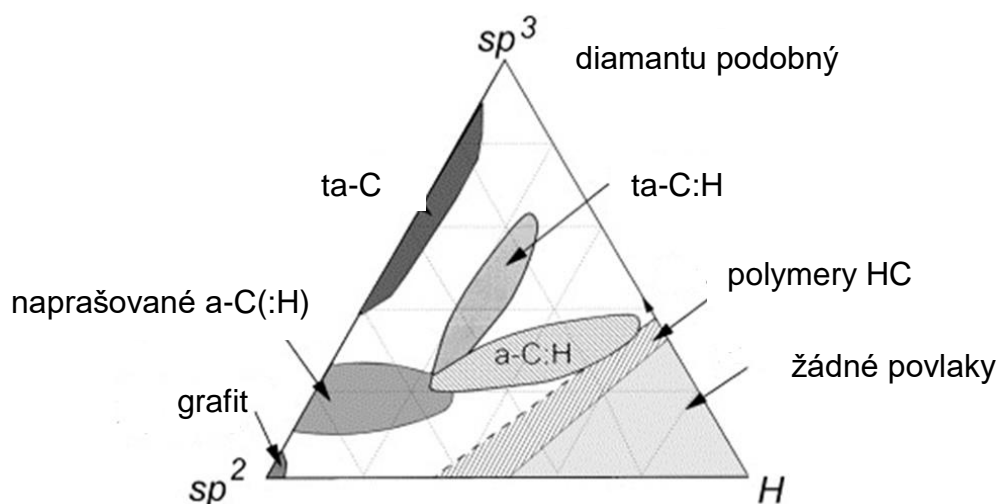
Diamantu podobný uhlík (zkráceně DLC z anglického diamond-like carbon) je amorfní struktura složená z atomů uhlíku v hybridizovaných stavech (obrázek 9). Tento název vznikl díky charakteristickým vlastnostem materiálu, které se díky přítomnosti trojných vazeb sp^3 , výrazně podobají diamantu. Jedná se zejména o vlastnosti optické, chemické, elektrické a v neposlední řadě také tribologické. Kromě diamantu je další stabilní formou uhlíku s přesně definovanou krystalickou strukturou grafit, který je složen z hybridizovaných atomů uhlíku sp^2 . Diamantu podobný uhlík má ve své

struktúre obě zmíněné modifikace atomů uhlíku sp^3 a sp^2 (někdy i sp^1) ovšem bez systematického uspořádání.



Obrázek 9 Hybridizace orbitalů sp^3 , sp^2 a sp^1 [20]

Poměr mezi sp^2 a sp^3 vazbami je závislý na podmínkách při povlakování a je určující pro biokompatibilitu a mechanické vlastnosti dané vrstvy. Z hlediska struktury může být povlak DLC grafitový, diamantový nebo polymerní. Polymerní vrstvy obsahují kromě modifikací uhlíku i jisté množství vodíku. Vodík má se struktúre DLC významný vliv na výsledné vlastnosti, jelikož pasivuje volné vazby, je klíčový k získání vysokého elektrického odporu [20,21]. Používané členění DLC v návaznosti na množství sp^2 , sp^3 a vodíku ve struktúre zachycuje třídimenzionální fázový diagram na obrázku 10. Tribologické testy ukázaly, že s rostoucím množstvím sp^3 modifikací atomů uhlíku výrazně vzrůstá i vnitřní tlakové pnutí ve vrstvě. Například při poměru sp^3/sp^2 okolo 90 % je tlakové pnutí téměř 10 GPa, zatímco a-C:H vrstvy s vysokým obsahem sp^2 a vodíku a minimálním množstvím sp^3 hybridizací vykazují nejnižší hodnoty tlakového pnutí – méně než 1 GPa [2].



Obrázek 10 Fázový diagram formací DLC [22], vlastní zpracování

3.1 Biomedicínské aplikace

DLC povlaky jsou široce využívány v průmyslových a nově i v biomedicínských aplikacích, kde jsou na materiály obecně kladeny vysoké nároky z hlediska jejich biologické a chemické inertnosti. V této oblasti se díky svým vyhovujícím vlastnostem uplatňují jako komponenty, jež se nacházejí v cévním řečišti, dále jako prvky přenášející zatížení a neopomenutelné je též jejich využití ve stomatologii [4]. Ovšem jejich nejvýznamnější biomedicínskou aplikací je zlepšení tribologických vlastností kloubních náhrad, která zajišťuje implantátům delší životnost. V těchto aplikacích plní DLC funkci bioinertní bariéry, mezi tělem implantátu a korozním prostředím, eliminující nežádoucí korozní proces [1,4,5].



Obrázek 11 Hlavice kyčelního kloubu pokrytá DLC [23]

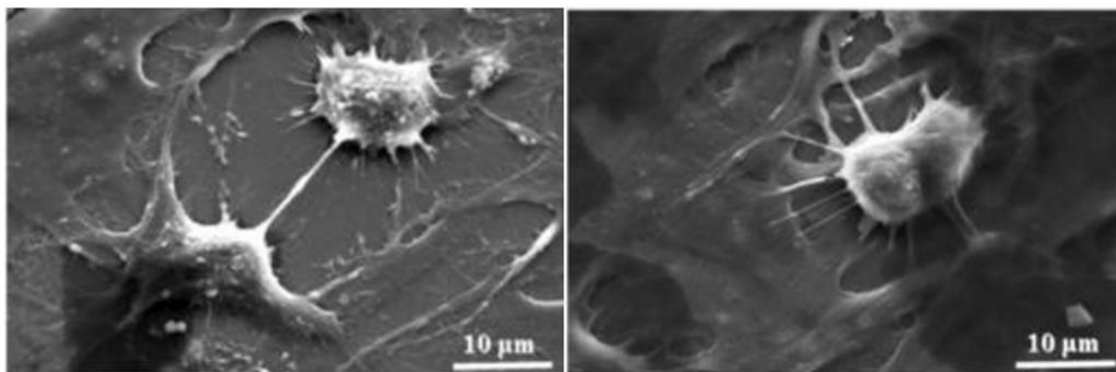
Hlavní nevýhodu povlaku DLC z hlediska biomedicínských aplikací je nízká adheze ke kovovým substrátům zapříčiněná velkým vnitřním tlakovým pnutím ve vrstvě, které je až 10 GPa [2]. S cílem snížit vnitřní pnutí a zlepšit vlastnosti DLC dochází k začleňování jiných prvků do uhlíkaté struktury, takto vzniklá vrstva se nazývá dopovaná. V případě, že je prvek inkorporován do vrstvy nerovnoměrně z hlediska vzdálenosti od povrchu, jedná se o vrstvu gradientní.

3.2 Dopované vrstvy

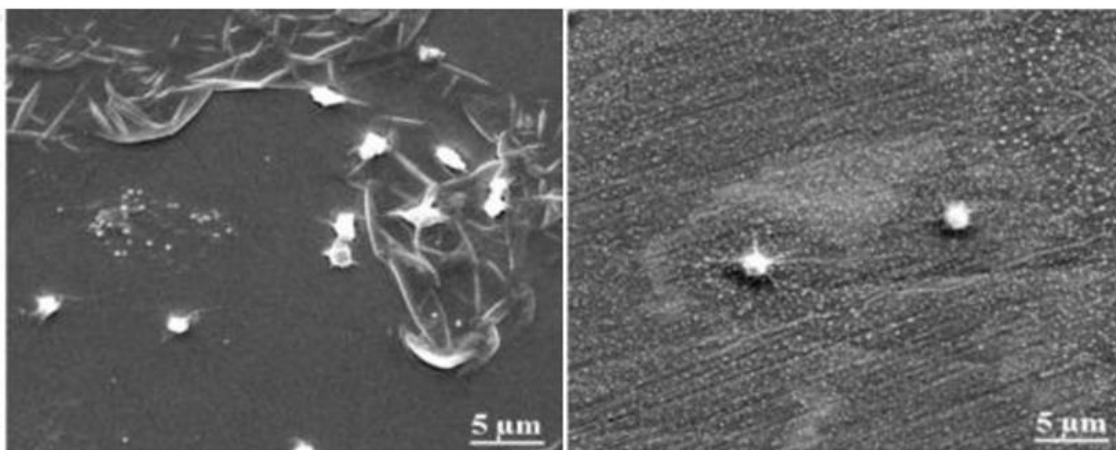
Pro zlepšení vlastností DLC vrstev se provádí dopování jiných prvků do struktury diamantu podobného uhlíku. Zpravidla se jedná o dopaci dusíkem (vzniklá struktura se zkráceně označuje NDLC), fluorem (FDLC), křemíkem (SiDLC) a atomy kovů (MeDLC). Pro snížení již zmíněného tlakového pnutí jsou zpravidla využívány kovy (Ti, Ag, Cr), ale také N a Si. Snížení vnitřního pnutí při dopaci dusíkem je způsobené náhradou vazeb C-H za vazby N-H ve vrstvách, jejichž počet roste se zvyšující se koncentrací dusíku ve struktuře NDLC. Při dopování vrstev dusíkem dochází k výraznému snížení tlakového pnutí až k hodnotám 0,22 GPa. Další vlastností ovlivňující dusík ve vrstvách je jejich vnitřní odpor. Například začleněním 11 % dusíku do DLC vrstvy dochází k poklesu vnitřního odporu přibližně o 5 řádů. Začleněním F a Si-O dochází dále ke snížení povrchové energie vrstev a tím i již nízkého koeficientu tření [20].

Dopace struktury DLC titanem pomáhá pro snížení tlakového pnutí a zároveň se s jeho začleněním předpokládá dosažení určité úrovně bioaktivity [2,4,24]. Ta je zajištěna díky tomu, že dopant zlepšuje adhezi vrstvy a napomáhá růstu buněk, jak dokládá obrázek 12 a zároveň snižuje rizika tvorby krevní sraženiny, jelikož zvyšuje hydrofilitu povrchu a zamezuje tak přilnutí nepolárních molekul, což je patrné z obrázku 13 [25]. Další výhodou titanu u kloubních náhrad je jeho schopnost grafitizovat strukturu DLC, tím dochází ke snížení tření a menšímu opotřebení nosných kloubů [26]. Ačkoli je titan dle Beketovovy řady kovů kovem neušlechtilým, vyznačuje se vysokou odolností díky jeho schopnosti vytvářet velmi účinnou pasivní vrstvu na svém povrchu, čímž zamezuje rozsahu korozního napadení [8]. Obvykle se jedná o

pasivní vrstvu složenou z rutilu nebo jiných modifikací TiO_2 (oxidu titaničitého), které disponují ochrannými vlastnostmi, chemickou odolností a homogenitou [21].



Obrázek 12 Růst buněk na povrchu titanového substrátu (vlevo) a na TiDLC (vpravo) [25]



Obrázek 13 Přilnavost krevních destiček na titanový substrát (vlevo) a na vrstvu TiDLC (vpravo) [25]

3.3 Gradientní a buffer vrstvy

Gradientní a buffer vrstvy jsou další možnou alternativou, jež se využívá pro snížení tlakového pnutí základní vrstvy. Gradientní vrstva se vyznačuje průběžně se měnícím složením v závislosti na vzdálenosti od substrátu. Jelikož je pnutí nežádoucí na rozhraní vrstva-substrát je v této oblasti obsah dopantu nejvyšší a s rostoucí vzdáleností od zmíněného rozhraní jeho koncentrace postupně klesá. Zatímco buffer vrstva je mezivrstva, která se kvůli zmíněnému účelu vkládá mezi substrát a svrchní vrstvu, případně mezi substrát a další mezivrstvu. V obou případech je nezbytné, aby mezivrstva byla schopna pevně přilnout k oběma rozhraním. Pro tento účel se běžně

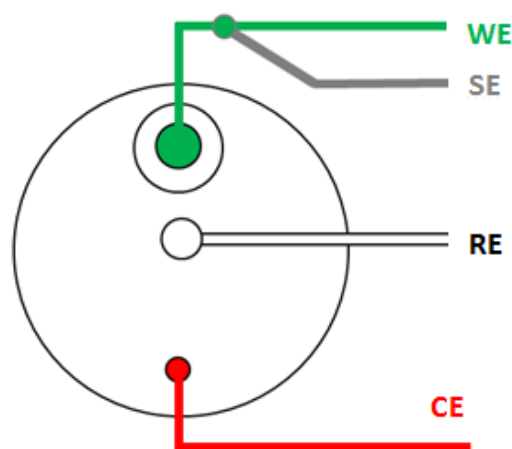
používají buffer vrstvy obsahující titan, karbid chromitý (CrC) a nitrid křemičitý (Si_3N_4). Vhodně zvolená gradientní nebo buffer vrstva může sloužit jako mechanická bariéra a současně napomáhat protikorozi ochraně implantátu [2].

4. Praktická část

Praktická část je zaměřena na testování korozních vlastností předložených vzorků Ti-6Al-4V, DLC s různými poměry sp^2 a sp^3 vazeb a TiDLC s různým obsahem titanu ve vrstvě připravených PLD metodou. Vzorky byly testovány dle používaných potenciodynamických metod v klinické praxi, jež umožňovalo softwarové rozhraní potenciostatu Vestat3-400. Jako korozní prostředí byl použit 0,9% roztok NaCl.

4.1 Postup měření a popis zapojení

Každý vzorek byl před měřením umístěn do etanolu a očištěn v ultrazvukové pračce, následně byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou. Vzorky jsem jednotlivě umístila do měřicí cely, kterou jsem řádně utěsnila, aby fyziologický roztok byl v kontaktu pouze s aktivní částí měřeného vzorku. Pro dané měření jsem využila tzv. tříelektrodové zapojení, které je graficky prezentováno na obrázku 14.



Obrázek 14 Rozmístění elektrod v měřicí cele

Použité potenciostatické tříelektrodové zapojení umožňuje zaznamenávat potenciodynamické křivky, tedy proudovou odezvu v závislosti na plynulé, nastavitelné změně potenciálu. Potenciál je vkládán mezi pracovní elektrodu (WE z anglického working electrode), jež je spojena se vzorkem a elektrodou referenční (RE). Při spojení pracovní elektrody se vzorkem se vzorek stává pracovní, polarizovatelnou elektrodou, zatímco elektroda srovnávací neboli referenční je nepolarizovatelná a není zatěžována elektrickým proudem, proto je vůči ní nastavován potenciál elektrody pracovní. Jako

referenční elektroda byla při měření použita elektroda kalomelová. Třetí elektrodou je elektroda pomocná (CE – counter electrode), jejíž funkci plní platinový drátek. Při polarizaci pracovní elektrody začne mezi ní a elektrodou pomocnou procházet elektrický proud [15,28].

Cela byla naplněna roztokem chloridu sodného o laboratorní teplotě a následně byl vzorek ponechán v tomto prostředí po dobu 10 minut, aby došlo k ustálení probíhajících dějů a potenciálu. Tento počáteční potenciál se značí E_{OCP} neboli samovolný korozní potenciál a odpovídá přirozenému koroznímu potenciálu povrchu v daném korozním prostředí [17,29]. Po ustálení byla pro každý vzorek provedena tři potenciodynamická měření ve stejném následujícím pořadí:

polarizace $\pm 0,25$ V vs. E_{OCP} s krokem 1 mV/s,

polarizace -0,25 V vs. E_{OCP} a +0,5 V vs. Ref. s krokem 2 mV/s

a polarizace $\pm 0,02$ V vs. OC s krokem 0,33 mV/s.

Nastavené hodnoty odpovídají běžně používaným v klinické praxi. První dvě měření byla použita pro určení Tafelovských směrnic, E_{kor} a j_{kor} a poslední měření pro zjištění lineárního polarizačního odporu (LPR), které je založeno na zkoumání volt-ampérové charakteristiky v nejbližším okolí nulové proudové hustoty. Proto se poslední polarizace od ostatních dvou výrazně lišila svým rozsahem a krokem, tím podrobněji zkoumala menší měřený úsek. U prvních dvou měření začala polarizace od -0,25 V vs. E_{OCP} a s rychlostí 1 mV/s a 2 mV/s se zvyšovala až do oblasti potenciálu kladného – u prvního měření pouze do +0,25 V, u druhého až do +0,5V. V oblasti kladné polarizace lze dle tvaru křivky stanovit tendenci k bodové korozi [8]. Výsledkem všech tří měření je voltampérová charakteristika zkoumaného vzorku, což je závislost mezi aplikovaným (vnuceným) potenciálem měřenému vzorku vůči referenci a odpovídající proudovou odezvou. Proudová odezva byla přepočítána na proudovou hustotu j [A/cm^2] jako podíl proudové odezvy a pracovní plochy zkoumaného vzorku v cm^2 . Pro získání Tafelovských směrnic (tedy pro první dvě měření) jsou výsledky prezentovány v semilogaritmických souřadnicích. Je tomu tak z důvodu, že se proud v průběhu měření měnil v rozsahu několika řádů a přepočítání proudu na logaritmus proudové hustoty umožnilo názornější zobrazení. Jelikož při měření lineárního polarizačního odporu nedošlo k tak výrazným změnám, je pro prezentaci využívána závislost proudové hustoty na potenciálu vůči referenci (vs. Ref.). V práci první dvě měření prezentuji s $\log(j)$ na ose y a E na ose x, ovšem toto uspořádání není striktní a

v některých pracích aplikujících potenciodynamická měření je souřadnicový systém opačně.

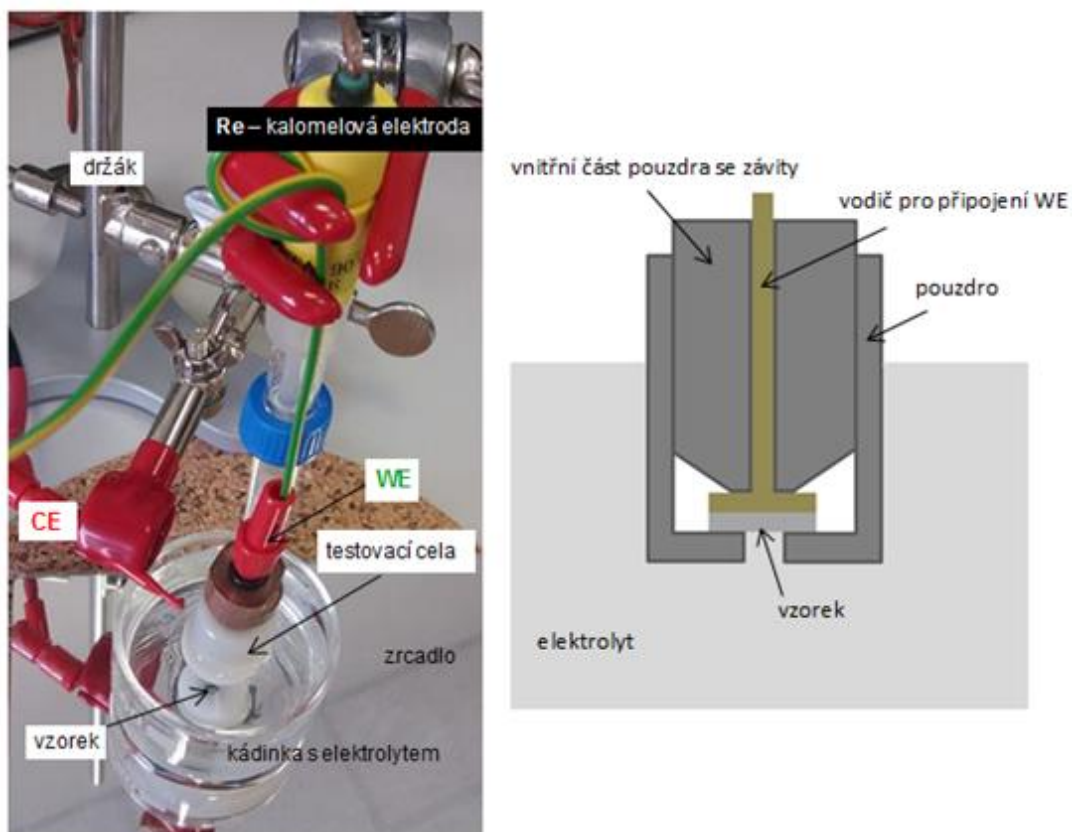
Měření probíhala ve dvou měřicích celách kvůli odlišné velikosti zkoumaných vzorků, ovšem princip měření je pro obě konstrukce shodný. Pro vzorky s průměrem 9 mm byla použita cela s nakontaktováním pracovní elektrody z vrchu a pro vzorky o průměru 16 mm cela s pracovní elektrodou pod měřeným vzorkem. Tyto průměry neodpovídají aktivnímu povrchu vzorku při měření a je nutné je vzájemně nezaměňovat, jelikož pracovní povrch musí být výrazně menší, aby byly proudové odezvy výrazněji pozorovatelné [15]. Obě měřicí cely jsou z tohoto důvodu konstruovány tak, aby pracovní povrch zmenšovaly a zamezovaly průniku elektrolytu mimo pracovní plochu zkoumaného materiálu.

4.1.1 Popis cely pro vzorky DLC 9 mm

V první části měření byla použita korozní cela s nakontaktováním pracovní elektrody z vrchu (obrázek 16) pro vzorky s průměrem 9 mm. Pracovní plocha vzorků při měření byla $0,283 \text{ cm}^2$. Specifika předložených vzorků DLC jsou zaznamenána v tabulce 1. Materiál Ti-6Al-4V s leštěným povrchem byl použit jako substrát pro vzorky DLC a byl stejně jako vzorky DLC podroben potenciodynamickému vyhodnocení pro zjištění účinnosti ochrany jednotlivých tenkých vrstev a porovnání míry koroze před a po aplikaci DLC povlaků.



Obrázek 15 Předložené vzorky DLC



Obrázek 16 Měřicí aparatura s popisem (vlevo) a průřez testovací celou (vpravo), CE – pomocná elektroda (platinový drátek), WE – pracovní elektroda

Pro měření s použitím této měřicí cely bylo použito přímé nakontaktování elektrod, zatímco u druhé měřicí cely byly elektrody zkontaktovány prostřednictvím sběracích kroužků (více v kapitole 4.1.2). V důsledku kontaktu vzorku s elektrolytem pod testovací celou je nutné umístění zrcadla pod kádinku, aby bylo možné odstranit případné vzduchové bublinky a kontrolovat, zda se nenacházejí v místě pracovní plochy vzorku. To by zapříčinilo ustálení korozního potenciálu, který by neodpovídal koroznímu systému vzorek-elektrolyt, a měření s touto chybou by nebylo použitelné pro vyhodnocení sledovaných korozních vlastností.

Tabulka 1 Seznam předložených vzorků DLC a jejich specifika

| Vzorek | Hustota energie laseru [J·cm ⁻²] | Tloušťka vrstvy [nm] | Hrúbost R _a [Å] | Složení [at.%] | | XPS | |
|---------------|----------------------------------------------|----------------------|----------------------------|----------------|--------|-----------------|-----------------|
| | | | | Uhlík | Kyslík | sp ² | sp ³ |
| DLC-C2 | 14 | 400 | - | 93,4 | 6,6 | 30 | 70 |
| DLC-C3 | 12 | 400 | - | 94,6 | 5,4 | 33 | 67 |
| DLC-C4 | 10 | 315 | 536 | 94,3 | 5,7 | 36 | 64 |
| DLC-C5 | 8 | 253 | 443 | 94,1 | 5,9 | 35 | 65 |
| DLC-C6 | 6 | 380 | 202 | 93,8 | 6,2 | 41 | 59 |
| DLC-C7 | 4 | 426 | 236 | 94,3 | 5,7 | 42 | 58 |

Tlak před depozicí je $1 \cdot 10^{-4}$ Pa kromě vzorku C7, kde byl použit tlak vyšší a to $1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa.

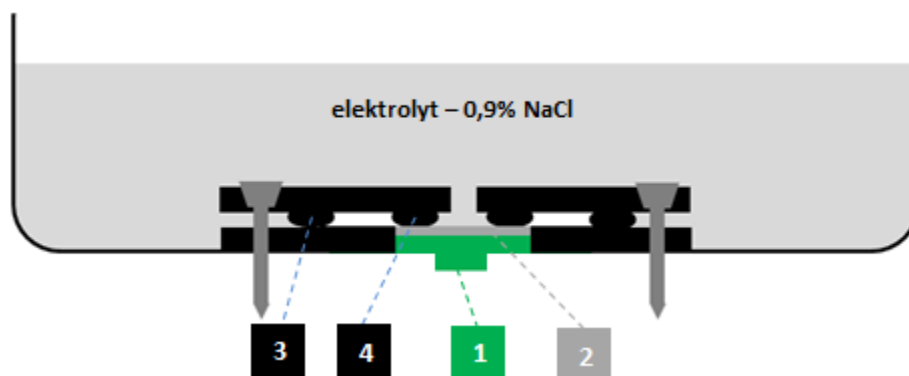
Tlak při depozici byl použit u všech vzorků 0,25 Pa Ar.

Seznam použitých zkratk:

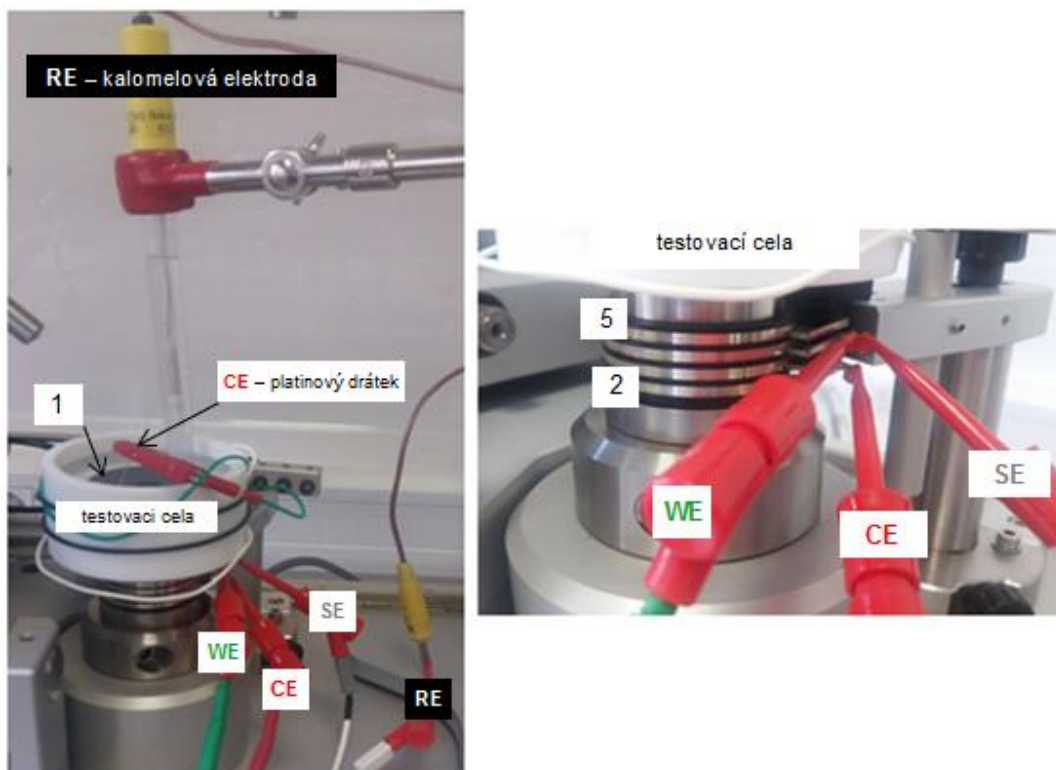
XPS – fotoelektronová spektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy), metoda pro hodnocení složení a vazeb povrchu

4.1.2 Popis cely pro vzorky TiDLC 16 mm

V druhé části měření byla použita cela s nakontaktováním pracovní elektrody pod vzorkem, která je znázorněna na následujících dvou obrázcích. Dle daného schématu byly měřeny vzorky s průměrem 16 mm, u nichž byla použita pracovní plocha 1,013 cm², která je určena průměrem vnitřního distančního kroužku (obrázek 17).



Obrázek 17 Popis průřezu cely pro korozní testování, 1 – pracovní elektroda, 2 - testovaný vzorek, 3 - vnější distanční kroužek, 4 - vnitřní distanční kroužek



Obrázek 18 Testovací cela a popis jednotlivých elektrod včetně způsobu jejich připojení, WE – pracovní elektroda, CE – pomocná elektroda, SE – snímací elektroda, 1 – plastový držák pro utěsnění a stabilizaci vzorku v cele, 2-5 – sběrací kroužky, 3 – sběrací kroužek pro připojení pomocné elektrody, 4 – kroužek pro připojení pracovní a snímací elektrody, kroužky 2 a 5 zůstávají pro používaná měření volně

V této části byla testována sada vzorků s titanovou dopací připravených duální PLD metodou s aplikovaným scratch testem na povrchu v rozsahu 1-30 N. Pojmenování těchto vzorků v závislosti na obsahu titanu ve vrstvě je zaznamenáno v tabulce 2.

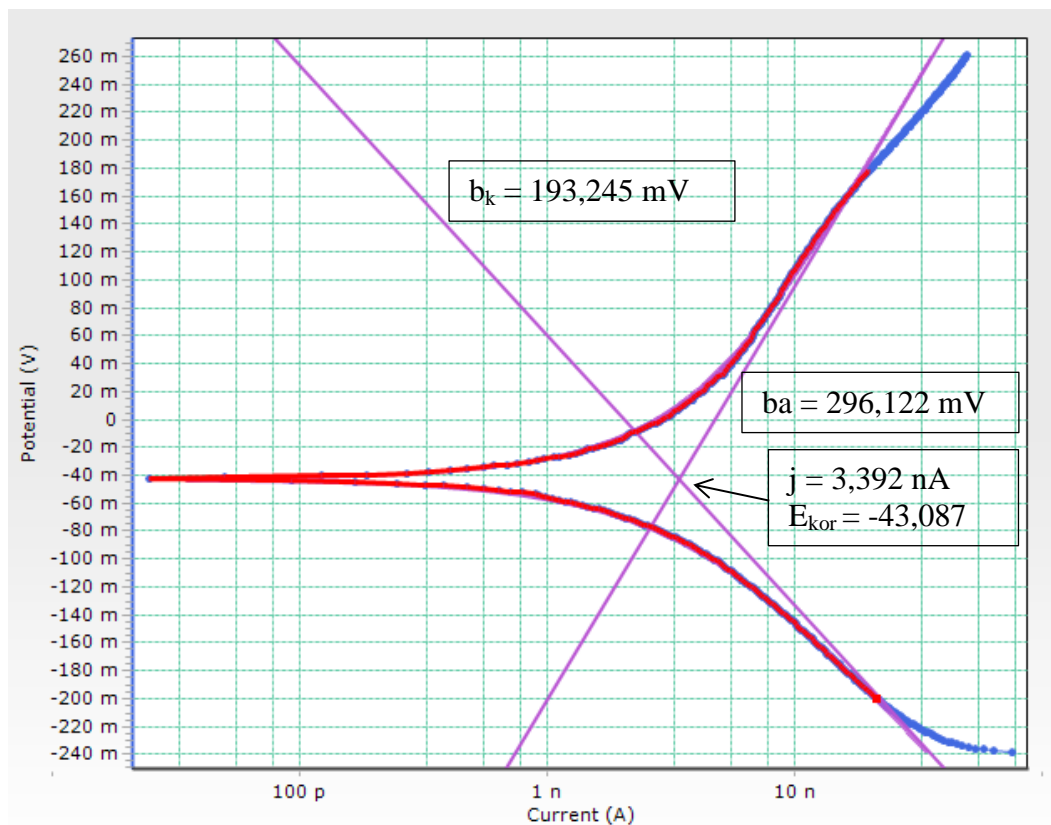
Tabulka 2 Přehled testovaných vzorků TiDLC v závislosti na obsahu titanu

| Obsah titanu ve vrstvě [at.%] | Vzorky připravené duální PLD metodou |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| 0 | Ti:DLC-07 |
| 1 | Ti:DLC-08 |
| 3 | Ti:DLC-09 |
| 5 | Ti:DLC-10 |
| 10 | Ti:DLC-11 |
| 25 | Ti:DLC-12 |

4.2. Výsledky

4.2.1 Stanovení korozních parametrů

Pro stanovení korozních parametrů testovaných vzorků bylo použito softwarové rozhraní VersaSTAT 3 a program Microsoft Excel. Na obrázku 19 je znázorněný postup při vyhodnocování parametrů aplikovaný na vzorku DLC-C2. Obdobně bylo postupováno u všech měřených vzorků. Nejprve bylo aplikováno potenciodynamické měření se zvoleným rozsahem polarizace, z potenciodynamické křivky byla manuálně vybrána oblast (na obrázku 19 vyznačena červeně), obsahující lineární průběh polarizace – Tafelovská oblast. Na základě této oblasti byly softwarově vygenerovány přímky, jejichž průsečík odpovídá E_{kor} [V] a j [A] a jejich sklon b_a a b_k . Hodnota korozního proudu j byla převedena na korozní proudovou hustotu j_{kor} [A/cm²] za použití programu Microsoft Excel.

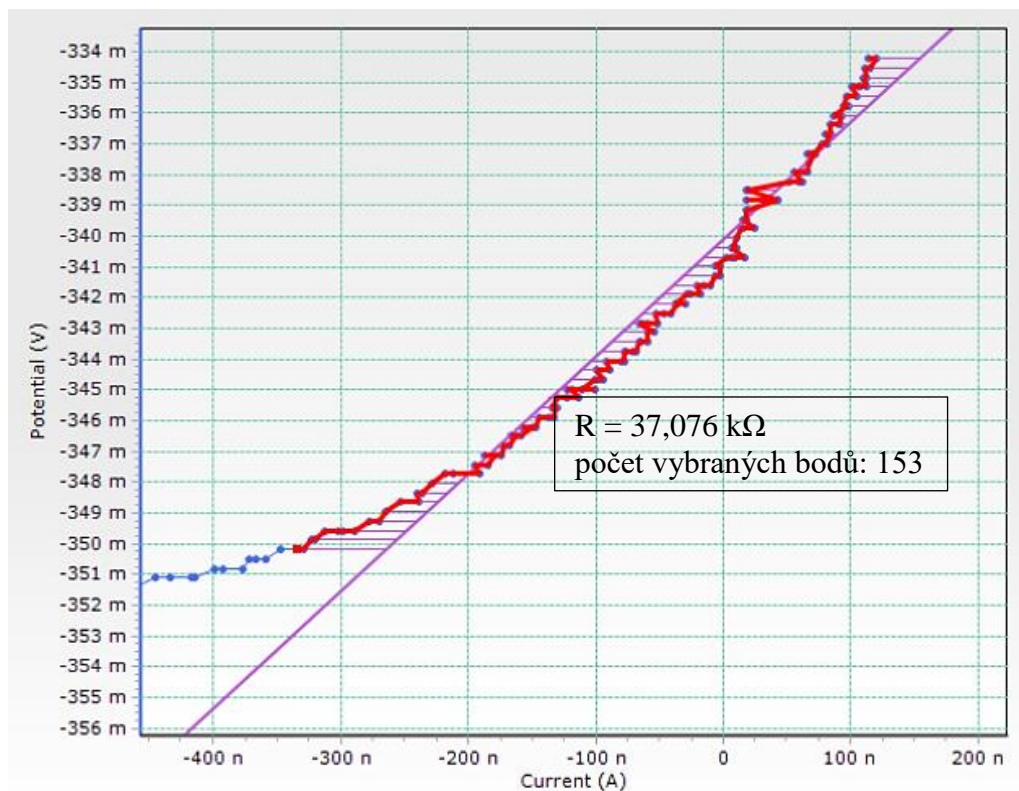


Obrázek 19 Vyhodnocování potenciodynamických křivek

Na obrázku 20 je znázorněný postup při vyhodnocování měření lineárního polarizačního odporu vzorku 316L, na kterém byla aplikována zkušební měření.

Červená oblast znázorňuje manuálně vybranou oblast, ze které je dle Ohmova zákona vypočten odpor R , ten byl následně v programu Microsoft Excel převeden na lineární polarizační odpor s využitím hodnoty aktivní plochy zkoumaného vzorku S a vztahu (13) následovně:

$$R_p = \frac{\Delta E[V]}{\Delta i[A/cm^2]} = R [\Omega] \cdot S[cm^2] \quad (17)$$



Obrázek 20 Měření lineárního polarizačního odporu

Dalším korozním parametrem používaným v klinické praxi pro hodnocení povlakových vrstev je účinnost ochrany P_j . Pro její výpočet a aplikaci na povlakové materiály DLC a TiDLC byl použit algoritmus, který uvádějí Kim H. [5] a Kim G. [30]:

$$P_j = 100 \left(1 - \frac{j_{kor}}{j_{kor}^0} \right) \quad (18)$$

kde j_{kor} je korozní proudová hustota sledovaného vzorku a j_{kor}^0 je korozní proudová hustota substrátu, v tomto případě vzorku Ti-6Al-4V.

Pro výpočet míry koroze CR_v , který udává úbytek materiálu za rok, byl použit vzorec:

$$CR_v = \frac{j_{kor} \cdot EW}{F \cdot \rho} \quad (19)$$

kde j_{kor} byl zjištěn potenciodynamickými měřeními, EW je hmotnostní ekvivalent, který byl stanoven dle vzorce (20), F je Faradayova konstanta 96485,3 C/mol a ρ je hustota tenké protikoroziční vrstvy.

$$EW = \frac{1}{\sum_i \frac{p_i n_i}{A_i}} \quad (20)$$

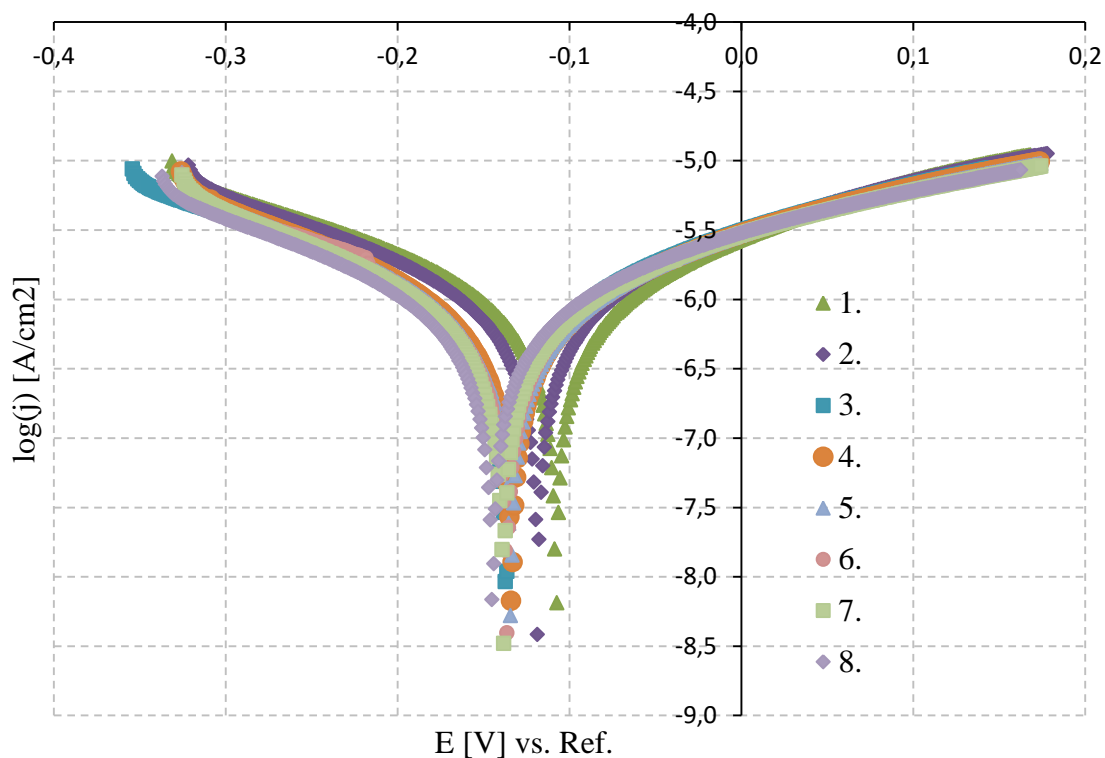
kde p_i je hmotnostní zlomek prvku i ve slitině, n_i je jeho počet valenčních elektronů a A_i je jeho molární hmotnost [31].

4.2.2 Testování stability

Pro zjištění stability technologické přípravy povrchů vzorků byla provedena série opakovaných měření s aplikací potenciodynamického měření s nastavenými parametry polarizace $\pm 0,25$ V vs. E_{OCP} a rychlostí 1 mV/s (tyto parametry odpovídají parametrům prvního potenciodynamického měření, které bylo aplikováno na zkoumaných vzorcích). Tato série měření sloužila také pro ověření stability měření v čase. Výsledky testování jsou znázorněny v semilogaritmickém osovém uspořádání na grafu 3 a korozní parametry včetně vyhodnocení těchto měření (průměr x a směrodatná odchylka σ) poskytuje tabulka 3. Pro výpočet směrodatné odchylky byly aplikovány vzorce (21) a (22).

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - x)^2} \quad (21)$$

$$x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (22)$$

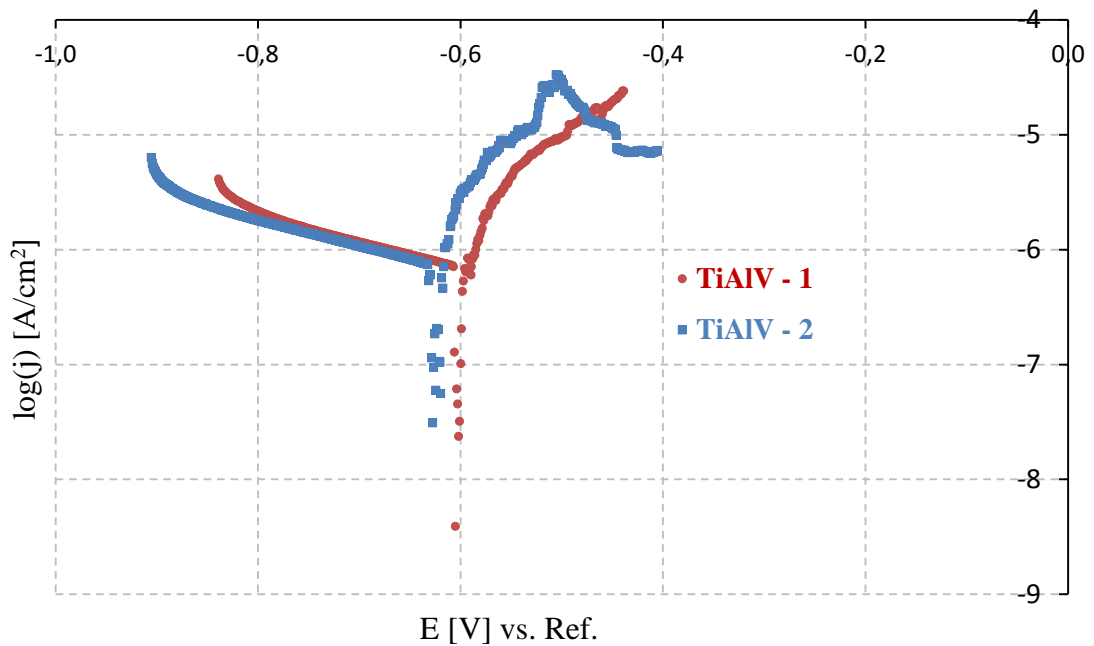


Graf 3 Testování stability měřicí soupravy – opakované měření

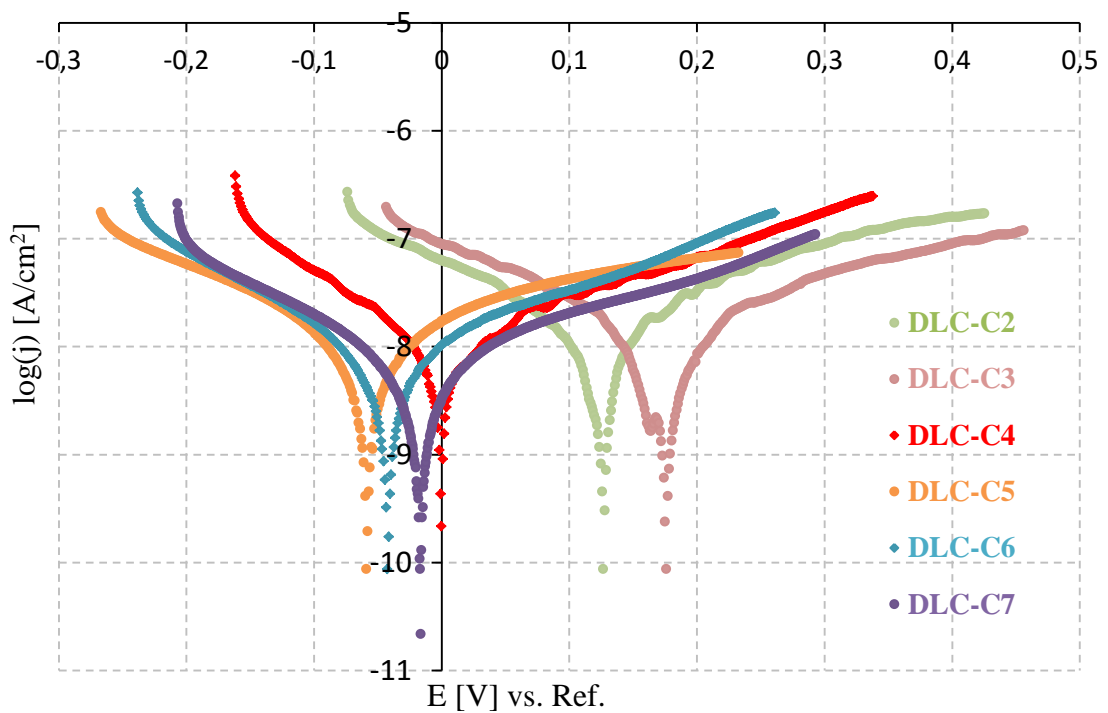
Tabulka 3 Výsledné korozní parametry pro testování stability včetně vyhodnocení

| | E_{kor} [V] | j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] | b_k [V/dek] | b_a [V/dek] |
|----------------------------|---------------|-----------------------------------------|---------------|---------------|
| 1. | -0,112 | 0,502 | 0,333 | 0,32 |
| 2. | -0,126 | 0,516 | 0,347 | 0,318 |
| 3. | -0,135 | 0,516 | 0,355 | 0,308 |
| 4. | -0,13 | 0,465 | 0,368 | 0,321 |
| 5. | -0,132 | 0,488 | 0,328 | 0,304 |
| 6. | -0,129 | 0,486 | 0,364 | 0,285 |
| 7. | -0,138 | 0,492 | 0,389 | 0,298 |
| 8. | -0,158 | 0,489 | 0,401 | 0,276 |
| Průměr | -0,132 | 0,494 | 0,361 | 0,304 |
| Směrodatná odchylka | 0,012 | 0,015 | 0,025 | 0,016 |

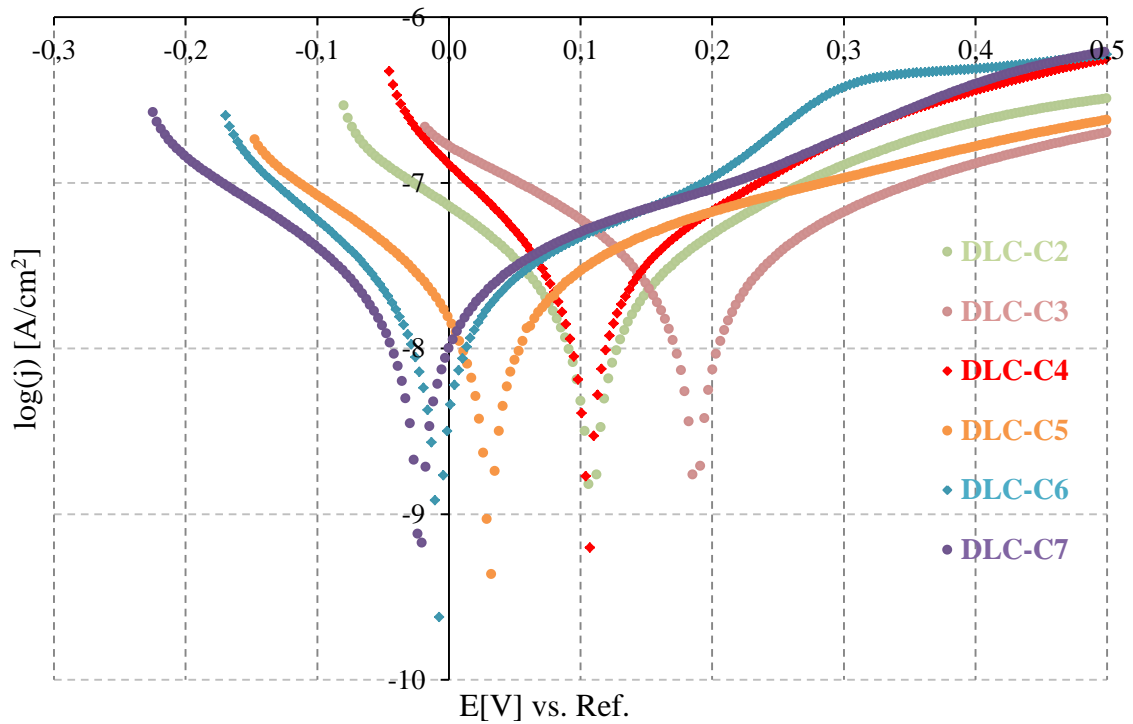
4.2.3 Výsledky měření vzorků DLC a substrátu Ti-6Al-4V



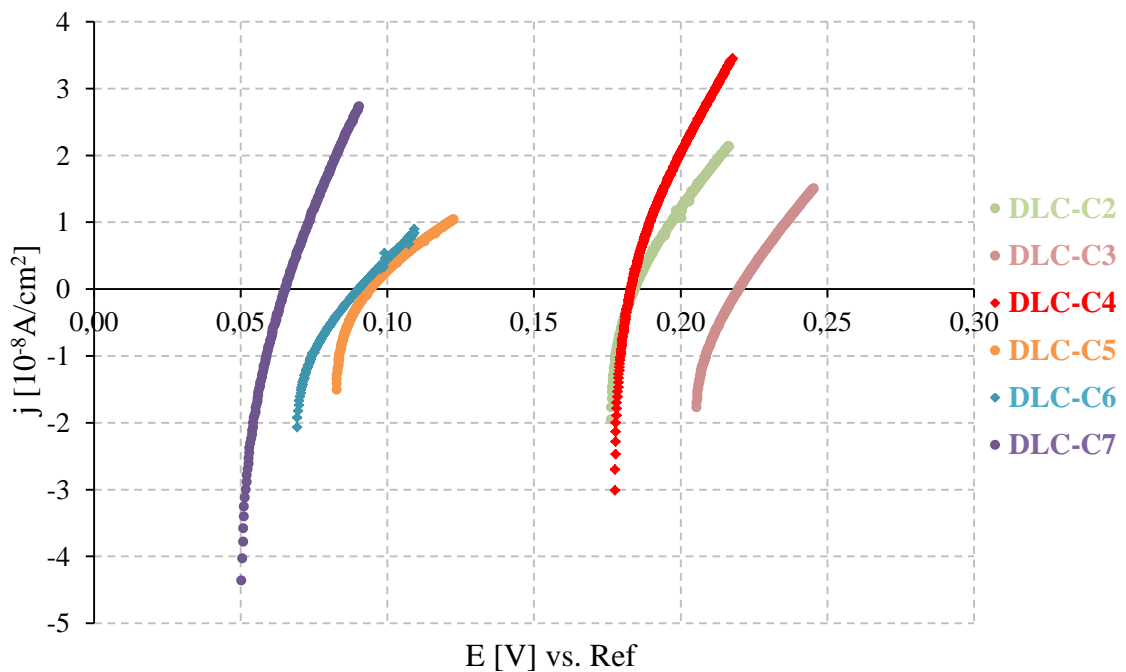
Graf 4 Aplikace dvou měření substrátu Ti-6Al-4V s nastavením polarizace $\pm 0,25$ V vs. E_{OCP}



Graf 5 Výsledky prvního potenciodynamického měření vzorků DLC s nastavením polarizace $\pm 0,25$ V vs. E_{OCP}



Graf 6 Výsledky druhého potenciodynamického měření vzorků DLC s nastavením polarizace $-0,25$ vs. E_{OCP} , $+0,5$ V vs. Ref.



Graf 7 Výsledky měření lineárního polarizačního odporu vzorků DLC s nastavením polarizace $\pm 0,02$ V vs. E_{OCP}

Tabulka 4 Korozní parametry vzorků DLC a substrátu. První řádek měřeného parametru odpovídá výsledku první polarizace a druhý výsledku polarizace následující.

| Vzorek | E_{kor} [mV] | j_{kor} [nA/cm ²] | b_k [V/dek] | b_a [V/dek] | R_p [10 ⁶ Ω·cm ²] | Účinnost ochrany [%] |
|-----------|----------------|---------------------------------|---------------|---------------|--------------------------------------------|----------------------|
| Ti-6Al-4V | - 633,1 | 201,0 | - | - | 3,32 | - |
| | | | - | - | | - |
| DLC-C2 | 122,8 | 26,5 | 0,267 | 0,320 | 4,55 | 96,2 |
| | 110,1 | 20,4 | 0,283 | 0,328 | | 97,1 |
| DLC-C3 | 167,8 | 25,1 | 0,269 | 0,415 | 4,75 | 96,4 |
| | 181,1 | 30,7 | 0,295 | 0,450 | | 95,6 |
| DLC-C4 | 1,2 | 34,6 | 0,152 | 0,243 | 3,75 | 95,1 |
| | 101,2 | 30,0 | 0,143 | 0,254 | | 95,7 |
| DLC-C5 | -57,3 | 23,3 | 0,264 | 0,562 | 6,60 | 96,7 |
| | 27,9 | 35,3 | 0,258 | 0,558 | | 95,0 |
| DLC-C6 | -43,1 | 11,9 | 0,141 | 0,223 | 6,35 | 98,3 |
| | -12,1 | 22,9 | 0,181 | 0,312 | | 96,7 |
| DLC-C7 | -22,1 | 6,3 | 0,152 | 0,260 | 4,02 | 99,1 |
| | -25,3 | 8,4 | 0,168 | 0,268 | | 98,8 |

Tabulka 5 Údaje o vzorcích pro výpočet hmotnostního ekvivalentu a míry koroze, hustota testovaných vzorků byla vypočítána za pomoci hmotnostních zlomků jednotlivých prvků

| | Prvek | Hmotnostní zlomek prvku | Počet. val. elektronů | Molární hmotnost [g·mol ⁻¹] | Hustota* [g·cm ⁻³] | |
|-----------|---------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|--------|
| Ti-6Al-4V | Ti | 0,9000 | 2 | 47,869 | 4,506 | 4,463 |
| | Al | 0,0600 | 3 | 26,983 | 2,700 | |
| | V | 0,0400 | 2 | 50,944 | 6,000 | |
| DLC-C2 | C – sp ³ | 0,6538 | 4 | 12,011 | 3,510 | 2,9281 |
| | C – sp ² | 0,2802 | 4 | 12,011 | 2,260 | |
| | O ₂ | 0,0660 | 2 | 15,999 | 0,0014 | |
| DLC-C3 | C – sp ³ | 0,6338 | 4 | 12,011 | 3,5100 | 2,9303 |
| | C – sp ² | 0,3122 | 4 | 12,011 | 2,2600 | |
| | O ₂ | 0,0540 | 2 | 15,999 | 0,0014 | |
| DLC-C4 | C – sp ³ | 0,6035 | 4 | 12,011 | 3,510 | 2,8856 |
| | C – sp ² | 0,3395 | 4 | 12,011 | 2,260 | |
| | O ₂ | 0,0570 | 2 | 15,999 | 0,0014 | |
| DLC-C5 | C – sp ³ | 0,6117 | 4 | 12,011 | 3,5100 | 2,8913 |
| | C – sp ² | 0,3293 | 4 | 12,011 | 2,2600 | |
| | O ₂ | 0,0590 | 2 | 15,999 | 0,0014 | |
| DLC-C6 | C – sp ³ | 0,5534 | 4 | 12,011 | 3,510 | 2,8117 |
| | C – sp ² | 0,3846 | 4 | 12,011 | 2,260 | |
| | O ₂ | 0,0620 | 2 | 15,999 | 0,0014 | |
| DLC-C7 | C – sp ³ | 0,5469 | 4 | 12,011 | 3,5100 | 2,8149 |
| | C – sp ² | 0,3961 | 4 | 12,011 | 2,2600 | |
| | O ₂ | 0,0570 | 2 | 15,999 | 0,0014 | |

*zdroj [32]

Ukázka výpočtu hmotnostního ekvivalentu EW pro vzorek DLC-C2 za pomoci vztahu (20):

$$EW(DLC - C2) = \frac{1}{\sum_i \frac{p_i n_i}{A_i}} = \frac{1}{4 \frac{(0,6538 + 0,2802)}{12,011} + \frac{2(0,066)}{15,999}} = 3,132 \text{ g} \cdot \text{eq}^{-1}$$

Míra koroze byla pomocí EW zjištěna ze vzorce (19) a pro výpočet byl použit korozní proud z prvního potenciodynamického měření.

$$CR_v(DLC - C2) = \frac{j_{kor} \cdot EW}{F \cdot \rho} = \frac{26,5 \cdot 10^{-9} \cdot 3,132}{96485,3 \cdot 2,928} = 2,9376 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Výsledek jsem převedla na $\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ dle následujícího přepočtu:

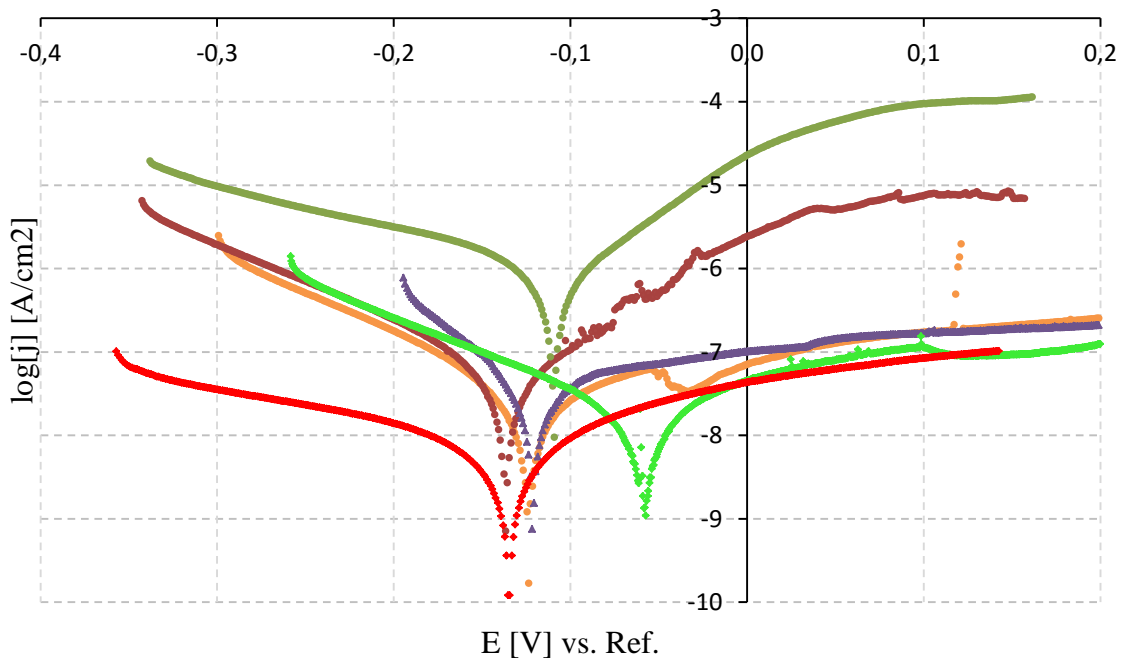
$$\frac{1 \text{ mm}}{1 \text{ rok}} = \frac{0,1 \text{ cm}}{31\,536\,000 \text{ s}} = 3,170979198 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$CR_v = \frac{2,9376 \cdot 10^{-13}}{3,170979198 \cdot 10^{-9}} = 9,262 \cdot 10^{-5} \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$$

Tabulka 6 Výsledky hmotnostních ekvivalentů a míry koroze vzorků DLC a titanové slitiny

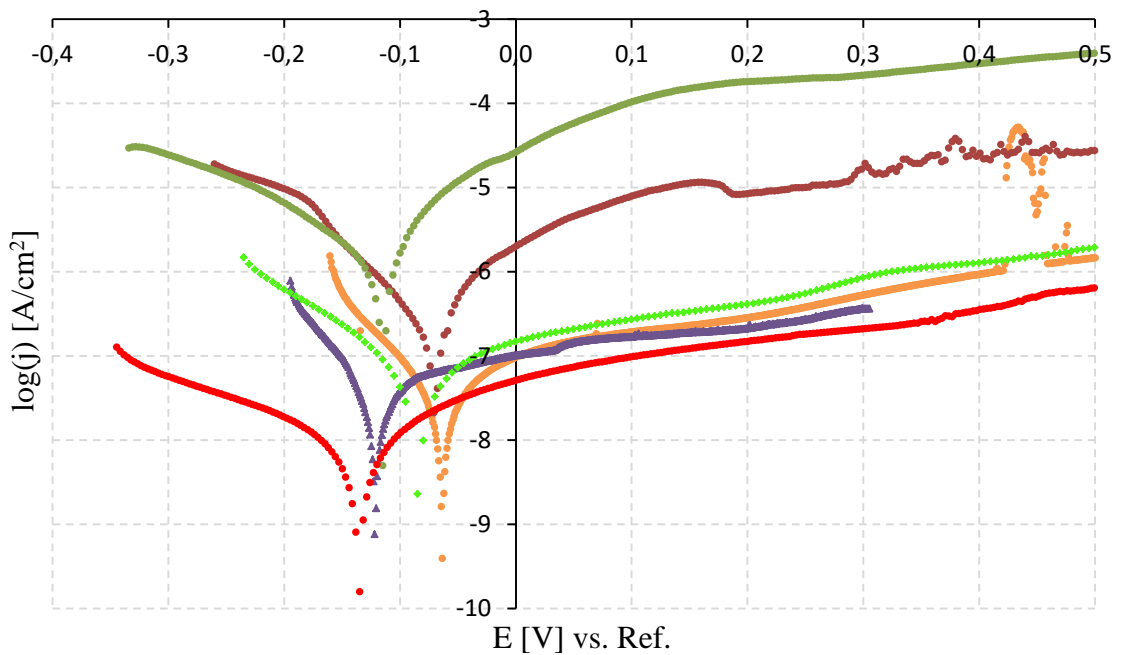
| | Hmotnostní ekvivalent EW [$\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$] | CR_v [$10^{-13} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$] | CR_v [$10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$] |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Ti-6Al-4V | 21,8132 | 101,8190 | 0,3211 |
| DLC-C2 | 3,1319 | 2,9376 | 0,0092 |
| DLC-C3 | 3,1076 | 2,7588 | 0,0087 |
| DLC-C4 | 3,1136 | 3,8693 | 0,0122 |
| DLC-C5 | 3,1176 | 2,6039 | 0,0082 |
| DLC-C6 | 3,1237 | 1,3702 | 0,0043 |
| DLC-C7 | 3,1136 | 0,7222 | 0,0022 |

4.2.4 Výsledky měření vzorků TiDLC



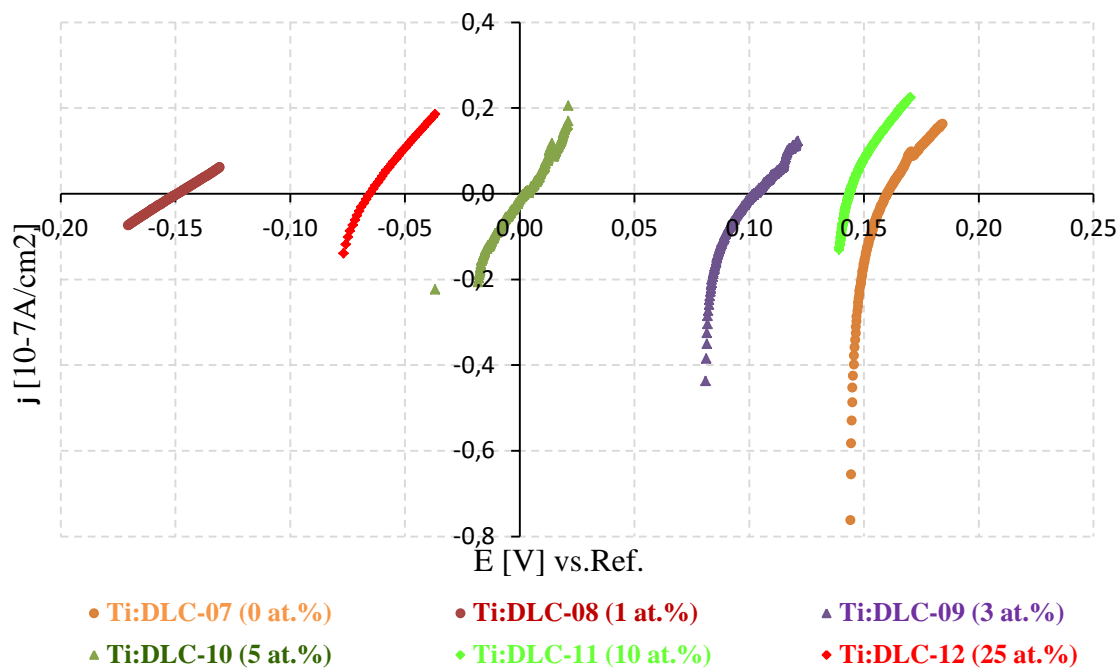
- Ti:DLC-07 (0 at.%) • Ti:DLC-08 (1 at.%) • Ti:DLC-09 (3 at.%)
- Ti:DLC-10 (5 at.%) • Ti:DLC-11 (10 at.%) • Ti:DLC-12 (25 at.%)

Graf 8 Výsledky prvního potenciodynamického měření vzorků TiDLC s nastavením polarizace $\pm 0,25$ V vs. E_{OCP}



- Ti:DLC-07 (0 at.%) • Ti:DLC-08 (1 at.%) • Ti:DLC-09 (3 at.%)
- Ti:DLC-10 (5 at.%) • Ti:DLC-11 (10 at.%) • Ti:DLC-12 (25 at.%)

Graf 9 Výsledky druhého potenciodynamického měření vzorků TiDLC s nastavením polarizace $-0,25$ V vs. E_{OCP} , $+0,5$ V vs. Ref.



Graf 10 Výsledky měření lineárního polarizačního odporu vzorků TiDLC s nastavením polarizace $\pm 0,025$ V vs. E_{OCP}

Tabulka 7 Výsledky testování vzorků TiDLC. První řádek měřeného parametru odpovídá výsledku první polarizace a druhý výsledku polarizace následující.

| Vzorek | E_{kor} [mV] | j_{kor} [nA/cm^2] | b_k [V/dek] | b_a [V/dek] | R_p [$10^6 \Omega \cdot cm^2$] | Účinnost ochrany [%] | |
|----------------------|----------------|-------------------------|---------------|---------------|------------------------------------|----------------------|--------|
| TiDLC připravené PLD | Ti:DLC-07 | -121,1 | 70,8 | 0,101 | 0,440 | 1,290 | 91,6 |
| | | -65,4 | 74,0 | 0,108 | 0,339 | | 89,4 |
| | Ti:DLC-08 | -129 | 60,2 | 0,116 | 0,138 | 1,536 | 91,4 |
| | | -85 | 545,9 | 0,108 | 0,094 | | 22,1* |
| | Ti:DLC-09 | -121 | 60,8 | 0,075 | 0,549 | 1,252 | 91,3 |
| | | -128 | 64,1 | 0,081 | 0,530 | | 90,8 |
| | Ti:DLC-10 | -109,188 | 1180,6 | 0,205 | 0,087 | 1,322 | -68,3* |
| | | -105 | 1364,2 | 0,286 | 0,080 | | -94,5* |
| | Ti:DLC-11 | -54 | 85,8 | 0,52 | 0,378 | 0,982 | 87,7 |
| | | -84,5 | 107,6 | 0,545 | 0,392 | | 84,6 |
| | Ti:DLC-12 | -141 | 24,6 | 0,520 | 0,421 | 1,155 | 96,4 |
| | | -142 | 33,5 | 0,495 | 0,444 | | 95,2 |

*Záporná nebo velmi nízká účinnost ochrany značí selhání stability soupravy

Pro výpočet míry koroze byly použity pouze vzorky, u kterých nedošlo při měření k selhání stability měřící soupravy, to znamená, že z následujícího vyhodnocení

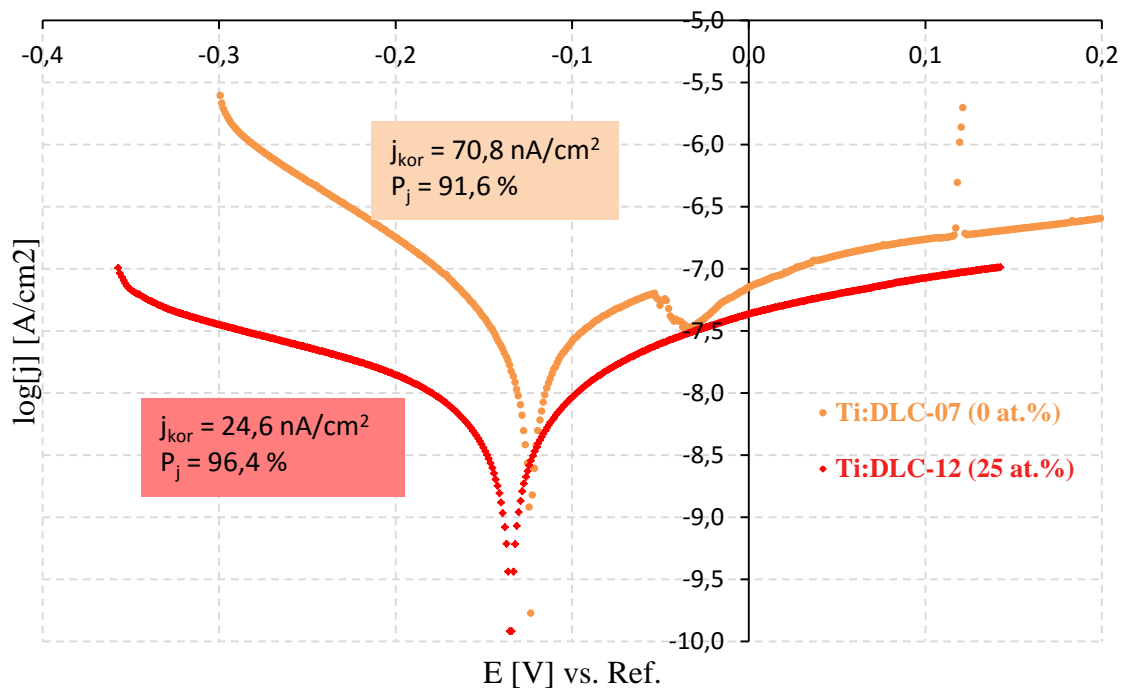
byly vyloučeny vzorky Ti:DLC-08 a Ti:DLC-10. Vzhledem k tomu, že u vzorků s titanovou dopací není přesně známý hmotnostní zlomek hybridizací atomů uhlíku pro výpočet hustoty, byla pro tento účel použita hustota, kterou uvádí Monaghan [33] pro strukturu tenkých DLC povlaků, respektive polovina uvedeného rozsahu. Celková hustota DLC povlaku byla stanovena s odpovídajícím přičiněním titanové dopace.

Tabulka 8 Údaje o vzorcích TiDLC pro výpočet hmotnostního ekvivalentu a míry koroze

| | Prvek | Hmotnostní zlomek prvku | Počet valenčních elektronů | Molární hmotnost [g·mol ⁻¹] | Hustota [g·cm ⁻³] | |
|-----------|-------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|--------|
| Ti:DLC-07 | C | 1,00 | 4 | 12,011 | 1,900 | 1,9000 |
| | Ti | 0,00 | 2 | 47,869 | 4,506 | |
| Ti:DLC-09 | C | 0,97 | 4 | 12,011 | 1,900 | 1,9782 |
| | Ti | 0,03 | 2 | 47,869 | 4,506 | |
| Ti:DLC-11 | C | 0,90 | 4 | 12,011 | 1,900 | 2,1606 |
| | Ti | 0,10 | 2 | 47,869 | 4,506 | |
| Ti:DLC-12 | C | 0,75 | 4 | 12,011 | 1,900 | 2,5515 |
| | Ti | 0,25 | 2 | 47,869 | 4,506 | |

Tabulka 9 Výsledek hmotnostních ekvivalentů a korozní rychlosti vzorků TiDLC

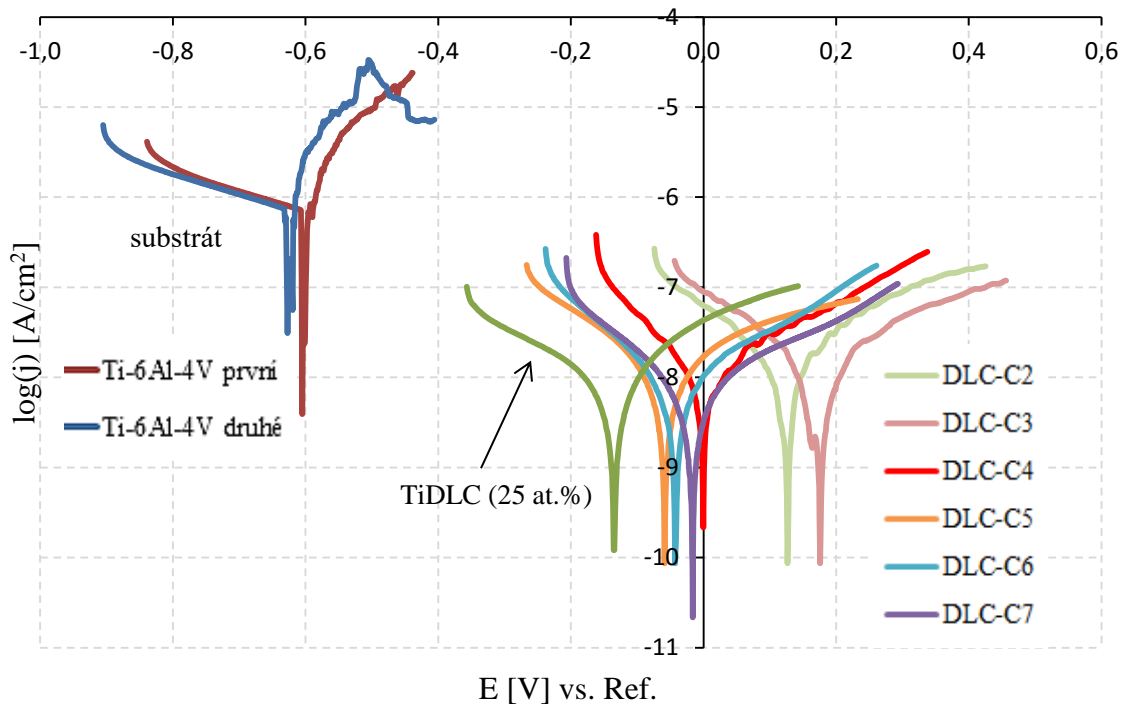
| | Hmotnostní ekvivalent EW [g·eq ⁻¹] | CR _v [10 ⁻¹² cm·s ⁻¹] | CR _v [mm·rok ⁻¹] |
|-----------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Ti:DLC-07 | 3,00 | 1,1597 | 0,000365716 |
| Ti:DLC-09 | 3,08 | 0,9823 | 0,000309777 |
| Ti:DLC-11 | 3,29 | 1,3543 | 0,000427093 |
| Ti:DLC-12 | 3,84 | 0,3840 | 0,000121102 |



Graf 11 Porovnání potenciodynamického měření vzorků Ti:DLC-07 a Ti:DLC-12 s vyznačenými parametry korozního proudu j_{kor} a účinností ochrany P_j

Graf 11 lépe znázorňuje naměřené parametry, které nasvědčují zvýšení protikorozní ochrany základního materiálu Ti-6Al-4V při dopaci titanem ve vysokém atomárním procentu přibližně o 5 % oproti materiálu bez dopantu. Parametr j_{kor} , který je téměř třikrát nižší u vzorku s vysokou titanovou dopací, vypovídá o zpomalení korozního procesu ve sledovaném prostředí. Charakteristiky nasvědčují vytvoření účinné pasivní vrstvy, která je schopna zpomalit korozní průběh.

4.2.5 Porovnání měřených sad



Graf 12 Výsledky prvního potenciodynamického měření vzorků DLC (C2-C7), substrátu Ti-6Al-4V a vzorku Ti:DLC-12, pro názornost vykresleno společně

Graf 12 zachycuje vztah mezi vybranými měřenými vzorky a substrátem. U všech vzorků DLC je výrazné snížení korozního proudu v celém měřeném rozsahu oproti substrátu, což potvrzuje excelentní účinnost ochrany u všech vzorků DLC (95,0 – 99,1 %). Zároveň došlo k posunutí korozního potenciálu do kladnějších hodnot a povrch tak ztrácí tendenci ke korodování. Vzorek Ti:DLC-12 prokazuje nejlepší korozní vlastnosti z celé měřené sady TiDLC (nejnižší korozní proud a nejvyšší účinnost ochrany). V porovnání se vzorky DLC z první měřené sady sice nedisponuje nejlepšími vlastnosti, ale i přes aplikovaný scratch test u něj nedošlo k selhání ochrany základního materiálu.

Diskuze

Aplikací potenciodynamických měření na vzorky DLC a TiDLC byly stanoveny základní korozní parametry – korozní proud, korozní proudová hustota, korozní potenciál, Tafelovy směrnice, které umožňují hodnotit tyto povlaky z hlediska účinnosti ochrany základního materiálu, rychlosti koroze a tendence ke korozi ve sledovaném korozním prostředí. Z naměřených hodnot všech vzorků s DLC vrstvou je pozorovatelné snížení korozní proudové hustoty oproti základnímu materiálu Ti-6Al-4V, což potvrzuje vhodnost materiálů k protikorozní ochraně substrátů a tím spíš v oblasti implantologie, kde je potřeba zajistit protikorozní ochranu v rámci desítek let.

Aplikací prvních dvou potenciodynamických měření na vzorky DLC (bez dopace) byl zjištěn posun korozního potenciálu do kladnějších hodnot s rostoucím obsahem sp^3 na úkor sp^2 modifikace atomu uhlíku, čímž dochází ke zlepšení korozní odolnosti vrstvy ve fyziologickém prostředí a zároveň se tak projevil vliv použité hustoty energie laseru při jejich přípravě. Všechny vzorky této sady vykazují výbornou ochranu základního materiálu s 95,0 – 99,1% účinností ochrany. Došlo tak ke snížení korozního proudu z 200 nA/cm^2 u substrátu na desítky nA/cm^2 u vrstev s povlakem, což se projevilo i snížením míry koroze oproti samotnému substrátu. Poměr hybridizací atomu uhlíku nemá dle měření dominantní vliv na výsledný lineární polarizační odpor. Lze tedy předpokládat vliv i jiných parametrů zejména tloušťky vrstvy a obsahu kyslíku. Pro získání parametru určujícího polarizační odpor by bylo potřeba aplikovat měření na vzorcích lišících se jen jedním parametrem, například vrstev s konstantní tloušťkou a poměrem sp^2/sp^3 a odlišným atomovým procentem kyslíku.

Při potenciodynamických měřeních vzorků TiDLC byl sledován vliv obsahu titanu ve vrstvě na korozní parametry. Velmi podobné chování při anodické polarizaci vykazují vzorky Ti:DLC-09, 11, 12 a převážně i 07, u kterého se ovšem při polarizaci nad 100 mV (u první polarizace) a nad 400 mV (při druhé polarizaci) objevily fluktuace od pravidelného průběhu. Odlišně od těchto vzorků se při stejné polarizaci chovají vzorky Ti:DLC-10 a 08, jež mají v anodické oblasti vyšší proudovou hustotu, Ti:DLC-08 přibližně o jeden řád a Ti:DLC-10 o řády dva. U vzorku s 5 at.% titanu v tenké vrstvě byla zaznamenána nejvyšší proudová hustota v celém měřeném rozsahu a parametr j_{kor} . Takové výsledky nasvědčují selhání stability měřící soupravy a kontaktu

fyziologického roztoku s rozsáhlejší plochou vzorku než je plocha aktivní. U vzorku Ti:DLC-08 je pozorovatelný výrazný nárůst j_{kor} při druhé aplikované polarizaci, ten vzrostl z původních 60,21 nA/cm² na 545,90 nA/cm². To vypovídá o selhání těsnění měřicí aparatury v průběhu testování.

U vzorku Ti:DLC-12 byla při prvních dvou měřeních sady s dopací naměřena nejnižší korozní proudová hustota při samovolném korozním potenciálu (24,67 nA/cm² a 33,56 nA/cm²), čímž vykazuje tendenci pro nejnižší rychlost korozního procesu v testovaném prostředí. Zároveň vzorek s nejvyšším procentem titanu ve vrstvě dominuje stabilitou v anodické i katodické oblasti polarizace – o tom vypovídají Tafelovy směrnice. Nárůst v katodické oblasti byl naměřen 520 mV/dek a 495 mV/dek a při anodické polarizaci 421 mV/dek a 444 mV/dek. Oba zmíněné fakty nasvědčují vzniku nejúčinnější pasivní vrstvy na povrchu v porovnání s ostatními testovanými vzorky sledované sady. Ovšem na naměřených datech není pozorovatelný trend ve vztahu ke zvyšujícímu se atomárnímu procentu ve vrstvách. Z toho důvodu bych doporučila aplikovat měření na vzorcích bez scratch testu kvůli vlivu struktury povrchu na korozní parametry, jež se při daných měřeních projevuje u každého vzorku různě. Proto jej nelze při měření a vyhodnocování vlivu obsahu titanu ve vrstvě na korozní parametry považovat za konstantní či zanedbatelné. I přes to, je pozorovatelná již zmiňovaná nejnižší proudová hustota v celém rozsahu měření u vzorku s nejvyšším obsahem titanu ve vrstvě, což nasvědčuje vzniku účinné pasivní vrstvy i přes aplikovaný scratch test. Vzorek Ti:DLC-12 při měřeních sady TiDLC prokazuje nejlepší protikorozní ochranu základního materiálu - 96,4 % při prvním aplikovaném měření a 95,2 % při druhé polarizaci. Z dané sady je proto nejvhodnějším adeptem při aplikacích pro ochranu implantátů jak z hlediska protikorozní ochrany, tak i díky ostatním vyhovujícím vlastnostem, které přináší dopace titanem - zejména zajištění bioaktivity, usnadněním růstu buněk na povrchu a snížením rizika vzniku krevní sraženiny. Vzorek Ti:DLC-12 v porovnání se sadou DLC nedominuje z hlediska účinnosti ochrany, avšak oproti vzorku DLC-07(který je jako jediný vzorek bez dopace označen scratch testem) vykazuje jak zvýšení ochrany tak pomalejší korozní průběh jak je patrné z grafu 11. Vrstvy DLC bez dopace mají z hlediska protikorozní ochrany účinnost až 99,1 % (vzorek DLC-C7), avšak je nezbytné přihlížet i k zvýšenému riziku delaminace u těchto povlaků, proto se dopace titanem zejména ve vysokých atomárních procentech jeví velmi vhodnou pro aplikace u kostních implantátů.

Závěr

V rámci bakalářské práce bylo zavedeno a zrealizováno korozní měření pro aplikace na tenké vrstvy a materiály s využitím v biomedicíně. Seznámila jsem se s problematikou a měřením korozních vlastností pro povlakové materiály používané v implantologii se zaměřením na materiály z diamantu podobného uhlíku. Osvojila jsem si práci s potenciostatem Verstat3-400, sestavila jsem testovací aparaturu, vyhodnotila ji z hlediska stability a aplikovala testování korozních vlastností na předložených vzorcích. Při testování jsem použila potenciodynamická měření, která jsou dle uvedené literatury jednou z nejčastějších variant při stanovování korozní ochrany povlaků pro kostní implantáty. Na základě těchto testování jsem stanovila a vyhodnotila korozní parametry, které potvrzují účinnosti tenkých DLC vrstev z hlediska ochrany základního materiálu. Dále se povedlo aplikovanými měřeními a jejich vyhodnocením prokázat vliv poměru sp^2/sp^3 hybridizací atomu uhlíku na korozní vlastnosti povlakových vrstev a s tímto faktem související vliv podmínek při jejich přípravě - zejména použité hustoty energie laseru. Následujícími měřeními byl potvrzen vliv titanu na korozní parametry. Jeho začleňování do struktury DLC ve vysokých procentech (25 at.%) poukazuje dle naměřených hodnot na snížení rychlosti korozního procesu vytvořením pasivní vrstvy, která napomáhá zvýšení protikorozní ochrany. Začleňování titanu do struktury DLC bylo diskutováno a shledáno vhodným pro aplikace u kostních implantátů.

Pro budoucí měření je vhodné se zaměřit na konstrukci měřících cel zejména na zajištění těsnění cely, jež byla použita pro vzorky TiDLC, u té začala v průběhu měření selhávat těsnící aparatura, to je patrné u vzorků Ti:DLC-09 a 10, a mnoho dalších měření tak nebylo vhodných pro vyhodnocení. Dále by bylo vhodné aplikovat měření na vzorky bez projevů předchozích testů (například scratch testů), jelikož naměřené parametry poukazují na jejich nezanedbatelný vliv při stanovování korozních charakteristik v závislosti na atomárním procentu dopantu.

Použitá literatura

- [1] YETIM, A F, A ALSARAN, A CELIK a I EFEOGLU. Corrosion behaviour of Ti DLC deposition on prenitrided 316L stainless steel and Ti–6Al–4V alloy. *Corrosion Engineering, Science and Technology* [online]. 2013, **46**(4), 439-444 [cit. 2016-08-12]. DOI: 10.1179/147842209X12464471864457. ISSN 1478-422x. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/147842209X12464471864457>
- [2] LOVE, C.A., R.B. COOK, T.J. HARVEY, P.A. DEARNLEY a R.J.K. WOOD. Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants—a review. *Tribology International* [online]. 2013, **63**, 141-150 [cit. 2016-07-12]. DOI: 10.1016/j.triboint.2012.09.006. ISSN 0301679x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X12003027>
- [3] HAUERT, R. A review of modified DLC coatings for biological applications. *Diamond and Related Materials* [online]. 2003, **12**(3-7), 583-589 [cit. 2016-08-14]. DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00081-5. ISSN 09259635. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963503000815>
- [4] JOSKA, L., J. FOJT a H. MORAVEC. Korozní vlastnosti DLC vrstev legovaných zirkoniem / Corrosion properties of DLC layers alloyed with zirconium. *Koroze a ochrana materiálu* [online]. 2013-01-1, **57**(1), - [cit. 2016-05-25]. DOI: 10.2478/v10227-011-0022-7. ISSN 1804-1213. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/kom.2013.57.issue-1/v10227-011-0022-7/v10227-011-0022-7.xml>
- [5] KIM, Ho-Gun, Seung-Ho AHN, Jung-Gu KIM, Se JUN PARK a Kwang-Ryeol LEE. Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment. *Diamond and Related Materials* [online]. 2005, **14**(1), 35-41 [cit. 2016-08-12]. DOI: 10.1016/j.diamond.2004.06.034. ISSN 09259635. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963504002389>
- [6] MULLER, Petr. Biogradientní kostní implantáty na bázi železa. VUT Brno, 2014.
- [7] NOVÁK, P. *Korozní účinky prostředí na kovy* [online]. 2009 [cit. 2016-06-12]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/stranky/>
- [8] Multimediální výukový projekt: Korozní inženýrství. ÚKMKI VŠCHT [online]. Praha [cit. 2015-08-04]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_iproje.htm
- [9] KOCICH, Jaroslav a Stanislav TULEJA. *Korózia a ochrana kovov*. Košice, 1998. ISBN 80-7099-393-6.

- [10] PACAL, B. a A. NĚMCOVÁ. *Korozní zkoušení kovových materiálů*. Skriptum, Vysoké učení technické v Brně. Brno, 2010.
- [11] BLACK, J. *Orthopedic biomaterials in research and practice*, Churchill, Livingstone, New York, 1998, str. 235
- [12] NOVÁK, Pavel. Druhy koroze kovů [online]. Praha: Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství [cit. 2016-04-09]. Dostupné z:
http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_2.pdf
- [13] NOVÁK, P. Druhy koroze kovů. *Koroze a ochrana materiálu* [online]. 2005, 49(4), 75-82 [cit. 2016-06-13]. Dostupné z:
http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KPU/koroze%20druhy%20vscht.PDF
- [14]: BARTONÍČEK, R. a kol.: *Koroze a protikorozní ochrana kovů*, Academia Praha 1966
- [15] KOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [16] Application Note CORR-1: Basics of Corrosion Measurements. *Princeton Applied Research* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: www.princetonappliedresearch.com
- [17] TKACZ, Jakub. *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku* [online]. Brno, 2013 [cit. 2016-07-12]. Dostupné z:
<https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/25129/Diserta%20pr%20Tkacz.pdf?sequence=1>
- [18] TATARKOVIČ, M., G. BRONCOVÁ a M. KRONĎÁK. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze [online]. *Chemické listy*. 2012, **106**(11), 1067-1074 [cit. 2015-11-20]. ISSN 0009-2770.
- [19] Stanovení korozní rychlosti v bioethanolu. *Ústav energetiky VŠCHT Praha* [online]. [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://uen.vscht.cz>
- [20] SOSNOVÁ, Martina. Kluzké vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování [online]. Plzeň: 2006 [cit. 2015-10-05]. Dostupné z:
http://www.ateam.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf

- [21] Korozní vlastnosti fyzikálně nanášených tenkých vrstev. *Chem. Listy* [online]. 2007(101), 713-721 [cit. 2016-06-05]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_713-721.pdf
- [22] ROBERTSON, John. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, 37.4: 129-281.
- [23] HAUERT, R. DLC films in biomedical applications. In: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*. Springer US, 2008. p. 494-509.
- [24] *Diamond-Like Carbon for Applications in Load Bearing and Cardiovascular Implantable Devices* [online]. [cit. 2016-04-14]. Dostupné z: <https://diamond-like-carbon.wikispaces.com>
- [25] CHENG, Hsin-Chung, Shi-Yung CHIOU, Chung-Ming LIU, et al. Effect of plasma energy on enhancing biocompatibility and hemocompatibility of diamond-like carbon film with various titanium concentrations. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **477**(1-2), 931-935 [cit. 2016-06-17]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.11.043. ISSN 09258388.
- [26] AHMAD, A. A.; ALSAAD, A. M. Adhesive B-doped DLC films on biomedical alloys used for bone fixation. *Bulletin of Materials Science*, 2007, 30.4: 301-308.
- [27] Korozní kovy. *Elektronická učebnice* [online]. [cit. 2016-08-02]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2286>
- [28] AMETEK [online] *VersaSTAT 3 Hardware manual*. [cit. 2016-04-19] Dostupné z: <http://www.princetonappliedresearch.com/Our-Products/Potentiostats/VersaSTAT-3.aspx>
- [29] SRBA, Ondřej. *Komplexní studium jemnozrnných polykrystalů Cu a slitiny CuZr připravených metodami equal channel angular pressing a high pressure torsion* [online]. Praha, 2012 [cit. 2016-05-06]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/140012717>.
- [30] Tribological and Corrosion Properties of Cr-Zr-N Coatings. *Journal of the Korean Physical Society* [online]. 2009, **4**(54), 1569-1573 [cit. 2016-07-11]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/243586359_Tribological_and_Corrosion_Properties_of_Cr-Zr-N_Coatings
- [31] REVIE, R. Winston a Herbert Henry UHLIG. *Uhlig's corrosion handbook*. 2nd ed. New York: Wiley, c2000. ISBN 04-711-5777-5.

[32] ČMELÍK, M., L. Mechovský, Z. Šíma. *Fyzikální tabulky*. Liberec: TUL Liberec, 2001

[33] Diamond-Like Carbon Coatings. *Azo materials* [online]. [cit. 2016-08-02].
Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=623>

Přílohy

