

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**TEZE
DISERTAČNÍ
PRÁCE**

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE

Oxidické vrstvy na titanových slitinách pro lékařské aplikace

ING. ZDENĚK TOLDE

Doktorský studijní program: Strojní inženýrství

Studijní obor: Materiálové inženýrství

Školitel: *PROF. RNDr. PETR ŠPATENKA CSc.*

Teze disertace k získání akademického titulu "doktor", ve zkratce "Ph.D."

Praha

Únor 2019

Název anglicky: Oxide layer on the titanium alloys for medical applications

Disertační práce byla vypracována v prezenční/ kombinované* formě doktorského studia na Ústavu materiálového inženýrství Fakulty strojní ČVUT v Praze.

Disertant: Ing. Zdeněk Tolde

Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní ČVUT v Praze
Karlovo náměstí 13

Školitel: Prof. RNDr. Petr Špatenka CSc.

Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní ČVUT v Praze
Karlovo náměstí 13

Školitel-specialista: Ing. Ladislav Cvrček PhD.

Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní ČVUT v Praze
Karlovo náměstí 13

Oponenti:

Teze byly rozeslány dne:

Obhajoba disertace se koná dne v hod.

v zasedací místnosti ústavu materiálového inženýrství Fakulty strojní ČVUT v Praze, Karlovo náměstí 13, Praha 2

před komisí pro obhajobu disertační práce ve studijním oboru *Materiálové inženýrství*.

S disertací je možno se seznámit na oddělení vědy a výzkumu Fakulty strojní ČVUT v Praze, Technická 4, Praha 6.

předseda oborové rady oboru *Materiálové inženýrství*
Fakulta strojní ČVUT v Praze

1. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Titanové slitiny jsou díky svým vlastnostem, mezi které patří vysoká měrná pevnost, korozní odolnost a biokompatibilita, důležitými materiály v oblasti bioaplikací. Titanová β slitina TiNb (konkrétně se jedná o slitinu Ti39Nb (wt%), která je vhodná pro budoucí využití pro výrobu kostních implantátů), vykazuje nízký modul pružnosti ($E = 60$ GPa) v porovnání například s klasickými korozivzdornými oceli AISI 316L ($E = 200$ GPa) nebo titanovou $\alpha + \beta$ slitinou Ti6Al4V ($E = 115$ GPa), jenž jsou v současnosti nejpoužívanějšími materiály pro výrobu kostních a kloubních implantátů [1]. Modul pružnosti je důležitou materiálovou charakteristikou a cílem je dosažení co největší podobnosti s modulem pružnosti lidské kosti ($E = 10\text{--}30$ GPa), aby docházelo k přirozenému rozložení napětí mezi kostí a implantátem během zatěžování [2]. Při použití materiálů implantátu s vysokých modulem pružnosti přebírá tento implantát napětí při pohybu a okolní kost není namáhána, čím dochází k uvolňování implantátu. Titan a jeho slitiny jsou schopné na svém povrchu vytvářet tenkou oxidickou vrstvu složenou s oxidů základního kovu (u slitiny TiNb se jedná především o oxid titaničitý TiO₂ a oxid niobičný Nb₂O₅), které chrání základní materiál před korozí. Této vlastnosti je využíváno při modifikaci povrchů titanových slitin metodou anodické oxidace, kdy jsme schopni vhodnými podmínkami procesu upravovat vlastnosti oxidické vrstvy (krystalická struktura, tloušťka, nanostruktura povrchu) dle pracovních požadavků na konkrétní materiál. Jedním z důležitých parametrů oxidické vrstvy je její morfologie (nanopórovitost). Studiemi byla prokázána lepší adheze buněk na povrchu materiálu, který vykazoval porézní strukturu oxidické vrstvy. Nanopórní struktura může sloužit i jako šablona pro ukládání léčiv a tím může výrazně urychlit proces vhojení implantátu do lidského těla.

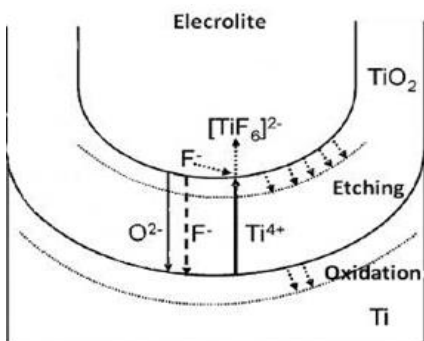
Tato práce se zabývá přípravou a modifikací povrchu materiálu beta titan-niobové slitiny, které by sloužily k lepšímu zakotvení implantátů do kostní tkáně. Velmi slibnými úpravami je nanášení oxidických vrstev na materiál, jehož mechanické vlastnosti umožňují vtělení do kosti. Oxidické vrstvy mohou být nanášeny několika způsoby a výsledný efekt se může ve finále lišit, jak ve strukturálním složení tak i v morfologii povrchu. Tyto odlišnosti mají pak zásadní význam pro finální využití materiálu v implantologii.

Na povrchu titanu a veškerých jeho slitin vzniká oxidická vrstva, která je nositelkou protikorozičních, třecích a biokompatibilních vlastností. Primárním prvkem pro tvorbu oxidické vrstvy je tedy titan. V celkovém složení povrchové vrstvy se ovšem mohou vyskytovat komplexní oxidy, a to v závislosti na složení slitiny (např. Al_2TiO_5 na slitině $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, Nb_2O_5 a NbO_2 na slitinách Ti_3Nb , či NiTiO_3 na slitině NiTi). Případně mohou vznikat titanové oxidy, které jsou dopované stopovým množstvím prvků slitiny. Tato malá množství prvků, která jsou obsažena v oxidech titanu, následně ovlivňují vlastnosti vzniklých vrstev. [2].

Anodická oxidace je po desetiletí osvědčená, univerzální a cenově příznivá metoda pro tvorbu ochranných protikorozičních vrstev na přechodových kovech (Al, Ti, Nb, Zr, atd.). Vytvořené stabilní oxidické vrstvy zabraňují dalšímu vylučování kovových iontů ze základního materiálu

a zpomalují jeho degradaci. Na základě nastavených parametrů anodické oxidace (anodické napětí, proudová hustota, typ elektrolytu, teplota) jsme schopni kontrolovat tloušťku vrstvy a její strukturu. Dosažené oxidické vrstvy mají často porézní strukturu, která dle studií výrazně přispívá ke zlepšení přilnavosti povlaků [17; 18].

V posledních letech přibýlo prací, jež se snaží hlouběji porozumět procesům během anodické oxidace. Zkoumán je hlavně vliv parametrů anodické oxidace, jako je anodické napětí, proud, doba oxidace, složení a koncentrace roztoku, ap., na fázovou strukturu, morfologii a tloušťku oxidové vrstvy.



Obrázek 1: Vliv fluoridových iontů na tvorbu nanostruktury oxidické vrstvy [8]

Přítomnost fluoridových iontů a jejich působení na oxidickou vrstvu má význam pro aplikace titanu a jeho slitin. Například stomatologické implantáty přichází do styku se zubní pastou, která obsahuje fluoridové ionty, tudíž je nezbytné zkoumat chování titanových slitin v jejich přítomnosti. Výskyt fluoridových iontů je pro

většinu aplikací titanových slitin nežádoucí.

Složení a koncentrace elektrolytu ovlivňuje růst oxidické vrstvy na povrchu titanových materiálů. Složení elektrolytu má podstatně větší vliv na tvorbu porézních oxidů na povrchu titanových slitin než parametry, jako teplota, proudová hustota a drsnost povrchu oxidovaného vzorku [3]. Stejně jako aktivní koroze titanu v prostředí H₂SO₄ byla do značné míry ovlivněna přítomností malého množství (do 5,8 hm%) chloridu sodného NaCl. Chloridové ionty působí jako zpomalovače pasivace titanových slitin a snižují jejich pasivační proudovou hustotu. Fluoridové anionty v nízkých koncentracích naopak urychlují aktivní i pasivní korozní děje. Pokud je titanový povrch vystaven prostředí elektrolytu s fluoridovými ionty, tvoří se oxidická vrstva je zároveň rozpouštěna působením fluoridových iontů. Oba tyto procesy oxidace a rozpouštění se nachází v dynamické rovnováze a rychlost reakcí je ovlivněna především koncentrací obou reakčních složek [4]

Chemické procesy, které probíhají na anodě v prostředí elektrolytu s fluoridovými ionty, jsou velice složité. Fluoridové ionty pronikají do kritických míst v oxidické vrstvě, jako jsou například povrchové mikrotrhliny, a dochází

k rozpouštění tvořící se vrstvy. Za určitých podmínek tohoto procesu mohou způsobit růst nanostrukturované oxidické vrstvy ve formě nanopórů nebo nanotubic (Obrázek 1) [4]

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Tato práce se zabývá přípravou a modifikací povrchu materiálu titan-niobové slitiny, které by sloužily k lepšímu zakotvení implantátů do kostní tkáně. Pro tento účel je vhodné opatřit povrch základního materiálu oxidickou vrstvou, koncept umožňuje lepší integraci implantátu do kosti. Cílem práce je navrhnout vhodnou přípravu oxidické vrstvy a vyhodnotit její vlastnosti včetně morfologie. Zároveň pak, v rámci biologických in-vitro testů, prokázat lepší buněčnou aktivitu na připravených materiálech. Jelikož, je téma široké rozdělil jsem náplň do následujících cílů.

Prvním cílem bude dosáhnout modifikace povrchu titanových slitin pomocí anodické oxidace se záměrem připravit na materiálu ti39nb nanostrukturovaný povrch. Vzorky budou porovnávány s materiály komerčně používanými pro implantáty. Zároveň pak otestovat vhodnost zvolených základních materiálů, a to vzhledem k chemické stabilitě povrchu v porovnání s ostatními v implantologii používanými materiály. Vzorky budou testovány a oxidovány termickou oxidací spolu s dalšími postupy čištění povrchu. Byly měřeny úpravy povrchu ke změně průběhu zeta (ζ) potenciálu a chemickému složení.

Druhým cílem bude dosáhnout definovaného povrchu základního materiálu (ti, ocel (1.4404 nebo také označována x2crnimo, 316l), tialv a ti39nb, nanoseným povlakem ti39nb (metodou pvd)). Důvodem pro volbu tohoto procesu je snížení pořizovací ceny základních materiálů k implantaci, spolu se získáním chemicky čistého povrchu. Následovalo porovnání povrchových vlastností povlaku se základním materiálem a jejich oxidických vrstev.

Třetím cílem bude ověření zlepšených mechanických vlastností jednotlivých povrchových úprav, hlavně pak měření otěrových charakteristik oxidických vrstev.

Posledním, čtvrtým cílem, bude tyto oxidické vrstvy otestovat in-vitro testy a porovnat se základním materiálem pro určení vhodnosti zvolených materiálů k přípravě implantátu.

3. METODY ZPRACOVÁNÍ

Použité materiály

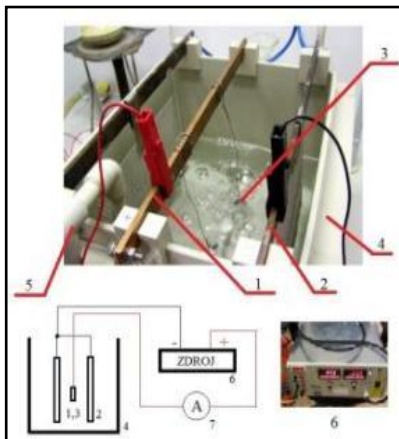
Jako základní, podkladový materiál byla použita korozivzdorná ocel ISO 5832-1, čistý titan ISO 5832-2, ocel X2CrNiMo (316L) a titanová slitina Ti6Al4V ISO 5832-3 dodané firmou Beznoska s.r.o. a firmou Prospan s.r.o..

Vzorky slitiny Ti39Nb byly připraveny obloukovým tavením 61 hm.% Titanu, (ingot o čistotě 99,55%), spolu s 39 hm.% Nb (ingot o čistotě 99,85%). Tavení pokračovalo osmkrát při parametrech 800-100A/23V s následným žiháním při 850°C po dobu 30 minut. Následovalo ochlazení ve vodě k dosažení potřebné homogenity materiálu, které bylo provedeno ve firmě UJP Praha.

Anodická oxidace

probíhala v home-made aparatuře, ve vaně s elektrolytem – viz obr. 21. zdroj stejnosměrného elektrického proudu (NES, Nová Dubnice), anoda – zkušební vzorek, elektroda katody zhotovena z poplatinovaného kovové mřížky. V procesu anodické oxidace byly nastavovány hodnoty anodického potenciálu v rozmezí 10-30 V pomocí zdroje stejnosměrného proudu. Anodický potenciál byl nastavován na konečnou hodnotu postupným náběhem

Obrázek 2: Schéma zapojení oxidační vany: 1 - vzorek, 2 – platinová katoda, 3 – elektrolyt, 4 – vana 6 – zdroj elektrického proudu 7 – stolní multimetr



přibližnou rychlostí 100 mV/s. Vzhledem k tloušťce PVD vrstvy a možnosti jejího odleptání byl čas oxidace stanoven na 1 h následně pak na 2h.

Pro přípravu elektrolytu byl použit roztok 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,5 hm% NH_4F . K dosažení této koncentrace bylo zapotřebí smíchání 1000 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 42,8 g NH_4F a 7,56 l destilované vody. Výsledný roztok měl pH 4,7. [5]

Termická oxidace

Připravené (broušené a leštěné) vzorky Ti39Nb a čistého titanu byly oxidovány v peci při rychlosti ohřevu 10 °C za min⁻¹ až do 600 °C, přičemž byly vzorky na této teplotě udržovány 60 minut a potom se ochladí rychlostí 10 °C min⁻¹. Teplota byla zvolena tak, aby byla nižší než

β -přeměna slitiny β -TiNb, aby se zabránilo možnému vysrážení α -Ti (viz Obrázek 3). Některé vzorky Ti (TiNb) byly namočený před

žiháním po dobu 5 minut v čerstvém roztoku Piranha, připraveném z 35 ml H₂SO₄

(96%, Aldrich) a 15 ml H₂O₂ (30%, Aldrich) za intenzivního míchání. Podle stupně přípravy a ošetření byly označeny jako: TiNb600 (Ti600) - vzorky žíhané při 600 ° C bez namáčení v Piranha roztok a TiNbPi600 (TiPi600) - vzorky namočené v roztoku Piranha před žiháním [6].

Povrchové a strukturní vlastnosti povlaku

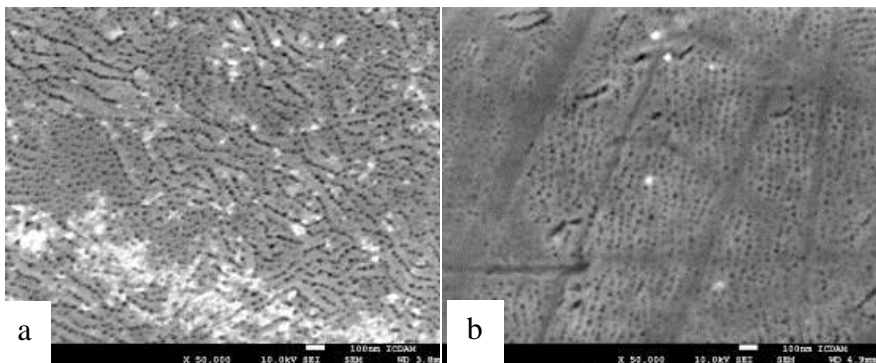
Byl studován vliv změny substrátu na povlakovaný materiál. Vzorky Ti, Ti39Nb, Ti6Al4V a Fe byly naprášeny povlakem Ti39Nb. Byly sledovány případné změny základních mechanických parametrů, jednak substrátu a pak i povlaku (metoda XPS a elektronová mikroskopie).

V experimentální části se byl nanášen povlak Ti39Nb technologií PVD (Physical Vapour deposition) a to magnetronovým naprašováním v zařízení Hauser Flexicoat 850 Obrázek 31. Jedná se o duplexní povlakovací zařízení, které umožňuje využití metody PVD, CVD a iontové nitridace. Povlak Ti39Nb byl nanášen technologií PVD (Physical Vapour deposition) a to magnetronovým naprašováním. Výsledkem je tenký povlak v řádu mikrometrů, jehož mechanické vlastnosti byly také předmětem výzkumu.

4. VÝSLEDKY

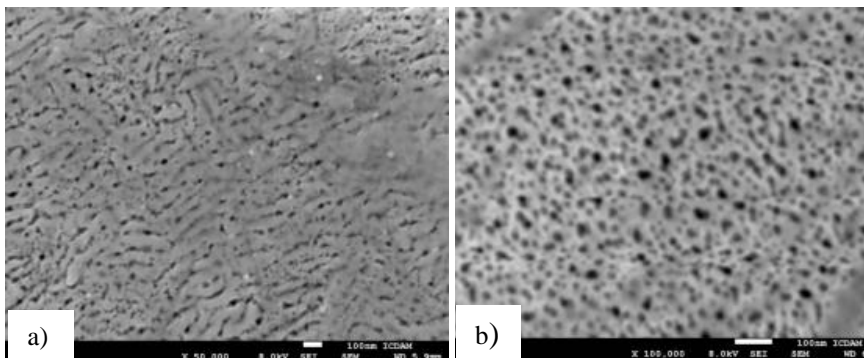
V této části se zabývám modifikací povrchu a nanostrukturováním oxidické vrstvy pomocí anodické oxidace. Porovnáním anodicky oxidované vrstvy na titan-niobovém povlaku naneseném na Ti, TiAlV a Ti39Nb substrátech spolu se změnami oxidické vrstvy v závislosti na vstupním proudu v elektrolytu. Za pomoci elektronové mikroskopie vyhodnocuji nanostrukturu povrchu.

Při větším zvětšení je možné u povlaku na Ti pozorovat jednotlivé póry o velikosti přibližně 10 nm (obrázek 2 a), tvořící se v důsledku působení fluoridových iontů obsažených v elektrolytu. Oxidická vrstva na PVD povlaku na podložce Ti6Al4V vykazuje stejně jako u titanové podložky porézní strukturu se srovnatelně velkými jednotlivými póry (obrázek 2 b).



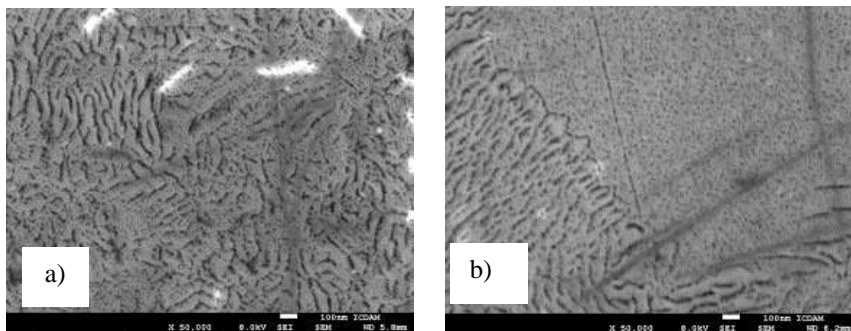
Obrázek 3: SEM snímek anodické oxidické vrstvy anodické napětí 10 V, čas oxidace 1 h, a) Ti39Nb/Ti zvětšení 50 000x, měřítko 100 nm. b) Ti39Nb/Ti6Al4V zvětšení 50 000x, měřítko 100 nm.

Po anodické oxidaci při konstantním napětí 20 V je možné pozorovat na povlaku naneseném na Ti substrátu porézní vrstvu oxidů titanu a niobu, která vykazuje podobnou povrchovou strukturu jako v předchozím pokusu při anodickém napětí 10 V (obrázek 3 a). Pro substrát Ti6Al4V je však již lépe viditelná pórovitá nanostruktura. (obrázek 3 b).



Obrázek 4: SEM snímek anodické oxidické vrstvy pro anodické napětí 20 V, čas oxidace 1 h; a) Ti39Nb/Ti zvětšení 50 000x, měřítko 100 nm. b) Ti39Nb/Ti6Al4V zvětšení 50 000x, měřítko 100 nm.

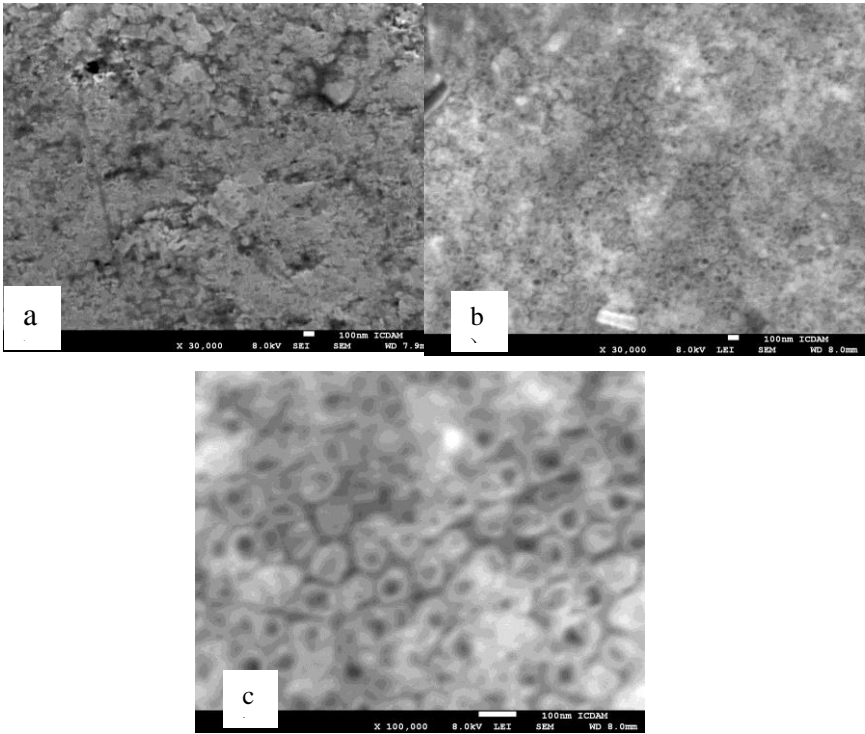
Při anodické oxidaci povlaku Ti39Nb/ Ti při napětí 30 V (obrázek 4 a) je možné spatřit porézní oxidickou vrstvu, která se liší od předchozích struktur uspořádáním i geometrií. Jednotlivé póry se shlukují a tvoří na povrchu charakteristické zvrásnění, které je rovnoměrně rozprostřeno po celé ploše vzorku. Na SEM snímcích oxidické vrstvy u Ti39Nb/Ti6Al4V jsou patrné hranice zrn fáze α a β , jenž byly zkopírovány Ti39Nb povlakem při PVD procesu (obrázek 4 b).



Obrázek 5: SEM snímek anodické oxidické vrstvy pro anodické napětí 30 V, čas oxidace 1 h; a) Ti39Nb/Ti zvětšení 50 000x, měřítko 100 nm. b) Ti39Nb/Ti6Al4V zvětšení 50 000x, měřítko 100 nm.

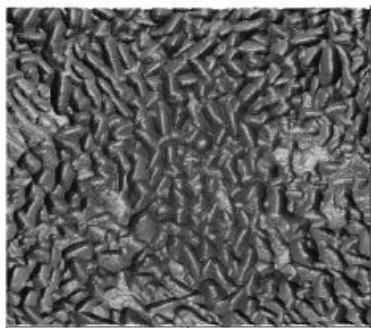
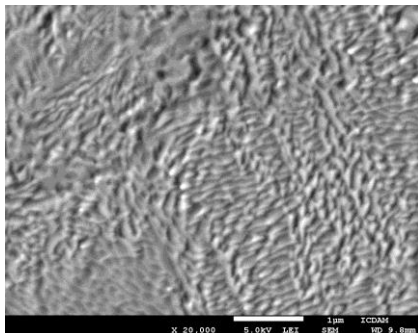
Struktura vrstvy při anodickém napětí 20 V vykazuje největší hustotu a pravidelnost pórů z provedených experimentů. Na základě těchto zjištění byl čas oxidace prodloužen na 2 hodiny.

Oxidická vrstva na Ti substrátu po 2 hodinách oxidace nedisponuje velkou hustotou pórů, nicméně porézní struktura byla zachována. Na určitých místech je detekován růst nanotrubic TiO_2 (obrázek 5 a). Oxidická vrstva na Ti39Nb/Ti6Al4V vykazuje naporézní až samoorganizovanou nanostukturu ve formě nanotrubic (Obrázek 6 b, c). Průměr nanotrubic se pohybuje v rozmezí přibližně 50 – 100 nm a rovnoměrně pokrývají povrch vzorku. [5]



Obrázek 6: SEM snímek anodické oxidické vrstvy pro, anodické napětí 20 V, čas oxidace 2 h, detektor SEI i LEI: a) Ti39Nb/Ti zvětšení 30 000x, měřítko 100 nm. b) Ti39Nb/Ti6Al4V zvětšení 30 000x, měřítko 100 nm, c) Ti39Nb/Ti6Al4V zvětšení 100 000x, měřítko 100 nm

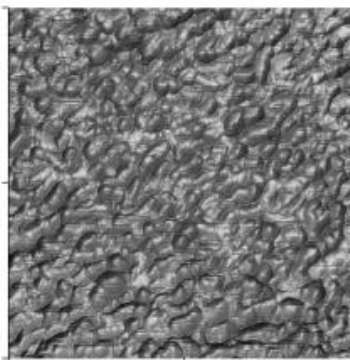
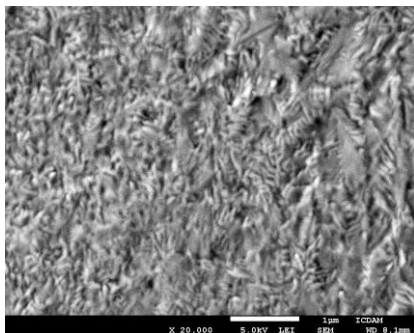
SEM a AFM povrchu Ti39Nb vrstvy



x: 2.5 μm

Obrázek 6: SEM Ti39Nb/Ti39Nb Obrázek 7: AFM Ti39Nb/Ti39Nb

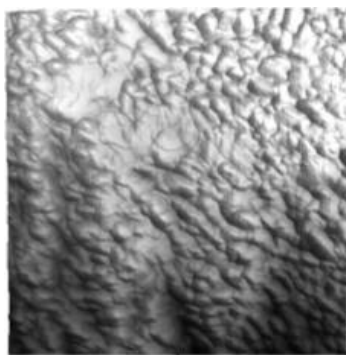
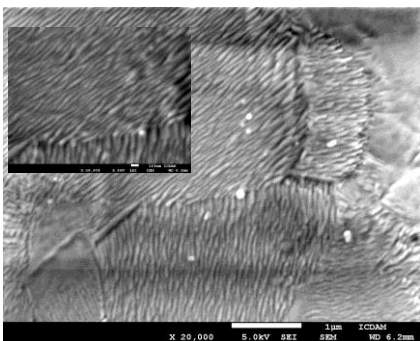
Morfologie na Ti39Nb vrstvě je zvlněná s pravidelnými vzdálenostmi jednotlivých "vln" (odlišné Ti39Nb a ocelovém substrátu Obrázek 11 a 12). Při vyšším zvětšení je vidět i jiný charakter vlny na Ti39Nb, namísto vln jsou přítomny plochá místa a málo poklesů.



x: 2,5 μm

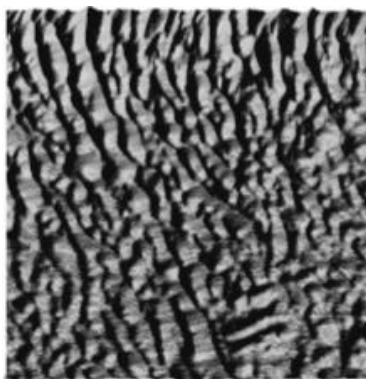
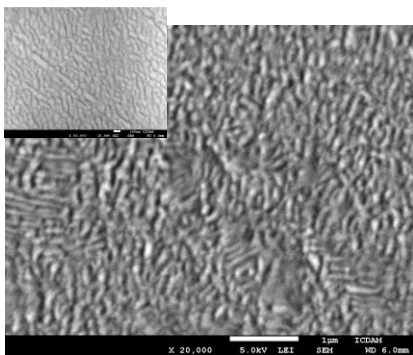
Obrázek 8: SEM Ti39Nb/Ti

Obrázek 9: AFM Ti39Nb/Ti



y: 2,5 μm

Obrázek 9: SEM Ti39Nb/Ti6Al4V ve výřezu Obrázek 10: AFM Ti39Nb/Ti6Al4V ve výřezu 50 000x



x: 2,5 μm

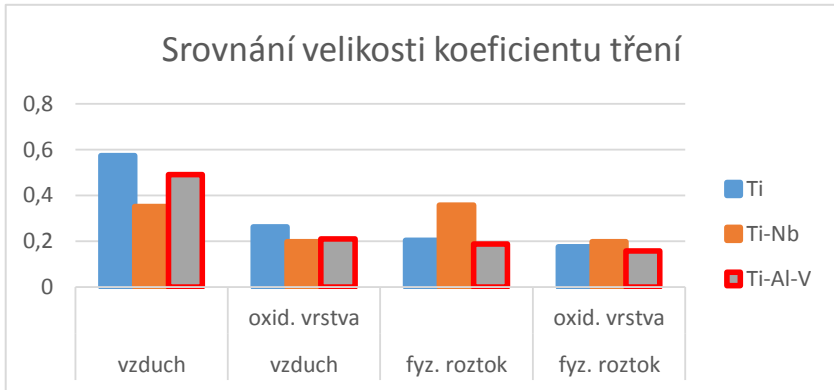
Obrázek 10: SEM Ti39Nb/Fe ve výřezu Obrázek 11: AFM Ti39Nb/Fe zvětšení 50 000x

Je třeba vzít v úvahu, že se fázové struktury substrátů značně liší (alfa titan má krystalovou strukturu hexagonální (HCP) a beta titan kubickou prostorově středěnou mřížku (BCC)), a to může silně ovlivňovat růst vrstvy. Například při Ti39Nb / Ti6Al4V Obrázek. 9 a 10 to může být dobře vidět, že typ růstu zrn souvisí s různými fázovými změnami podkladu. [7]

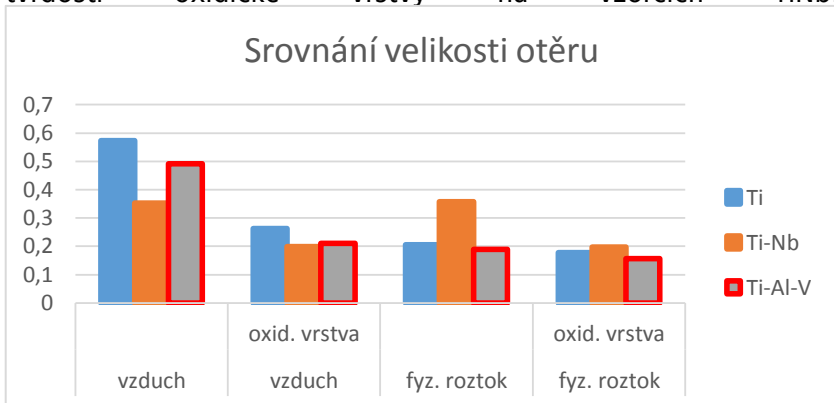
Tribologické testy oxidických vrstev

Cílem tohoto výzkumu byla příprava, oxidické vrstvy jako vhodné povrchové úpravy, metodou magnetronového naprašování na slitinu Ti39Nb, Ti6Al4V a Ti a měření tribologických vlastností oxidické vrstvy metodou PIN-ON-DISK.

Pro lepší představu chování implantátu v ne-suchém prostředí bylo zvoleno porovnání výsledků s měřením ve fyziologickém roztoku.



Z měření tribologických vlastností základních materiálů vyplývá, že vyšší hodnotu koeficientu tření má při měření na vzduchu materiál Ti oproti Ti39Nb a TiAlV. Zajímavé je, že při měření ve fyziologickém roztoku je to obráceně. Tento jev lze vysvětlit nižší tvrdostí oxidické vrstvy na vzorcích TiNb.



Oxidická vrstva, ať už na vzduchu nebo v kapalině snižuje otěr. Nižší hodnoty otěru u oxidických vrstev jsou dány vyšší tvrdostí. Např. materiál Ti39Nb s oxidickou vrstvou dosahuje polovičního otěru oproti materiálu bez oxidické vrstvy a totéž platí i pro materiál s vrstvou nebo bez ní ve fyziologickém roztoku. Při pozorování materiálů s oxidickou vrstvou je patrné, že tato vrstva rovněž výrazně snižuje koeficient tření. To může být dáno vyšší tvrdostí oxidické vrstvy oproti základnímu materiálu.

5. ZÁVĚR

Jednotlivé výstupy disertační práce jsou zaměřeny na povrchovou modifikaci beta-titanové slitiny a její oxidické vrstvy. Pro porovnání je vždy použitý titan případně jeho slitiny. Tam, kde to mělo smysl, byla pro porovnání, použita i ocel 316L používaná pro implantáty. Veškeré materiály a povrchy které byly v rámci výzkumu vytvořeny a analyzovány, se připravovali pro inženýrství kostní tkáně. Materiály a povrchy vykazovali adhezi a růst kostních buněk, neovlivňovaly negativně jejich životaschopnost a podporovaly jejich diferenciaci.

V této práci byl hodnocen vliv povrchových úprav materiálů na mechanické vlastnosti, tribologické chování a růst kostních buněk pozornost byla věnována chemické stabilitě, charakteristice

a opakovatelnosti přípravy výroby chemicky čistého povrchu na titanových slitinách i na oxidovaném povrchu. Bylo zjištěno, že beta titanová slitina ve složení Ti39Nb je vhodná (na základě testů in vitro) pro uplatnění v implantologii. Její výsledky jsou jednoznačně lepší než používané materiály na bázi titanu jako je čistý titan, případně slitina TiAlV. Toto zjištění dalo základ dalšímu výzkumu v oblasti Ti39Nb slitiny a navazovali další projekty základního výzkumu.

V rámci práce byli vyhodnocovány a porovnávány materiály s oxidovaným a neoxidovaným povrchem a byly testovány pomocí elektronové mikroskopie a podrobeny měření drsnosti. Morfologie povrchu je jedním z hlavních parametrů pro výběr vhodného nastavení přípravy implantátu. Buňky rozeznávají mezi makroskopickou a mikroskopickou drsností povrchu. V případě makroskopického vnímání preferují mírně zvlněné

prostředí a v případě mikroskopické drsnosti preferují drobné neostré nerovnosti (rozměr okolo 100 nm) kde se mohou schovat.

Bylo dokázáno, že působí přípravy oxidických vrstev na jednotlivé titanové slitiny mají vliv na výsledné biologické testy i jejich povrchovou charakteristiku. Metoda přípravy vrstev anodickou oxidací vykazala perspektivní výsledky. Při správném zvolení elektrolytu (za pomoci fluoridových iontů) byly připraveny nanostrukturované povrchy (nanotrubky) jejichž velikost je možné měnit nastavením vhodných parametrů přípravy v závislosti právě na preferenci in vitro testů. Výrazně pozitivní výsledek experimentů je příprava nanostrukturovaného povrchu na beta-titanové slitině Ti39Nb což se zatím pokládalo za obtížné. Takto připravený povrch pak tvoří základ jednak pro přímé použití biologického rozhraní implantát-kost, nebo jako vhodný nosič dalších povrchových úprav např. kolagenu či hydroxyapatitu.

Byla zjištěna zajímavá změna orientace a růstu povlaku Ti39Nb (PVD) na odlišných základních materiálech. Hodnocení bylo provedeno především na základě morfologických změn. Na odlišných fázích (alfa, beta titanu) dochází k rozdílnému růstu povlaku a zároveň se projevuje i závislost na krystalografické orientaci, což potvrdila metoda EBSD.

Podrobně byla analyzována změna vlastností oxidických vrstev na základním materiálu Ti39Nb a povlaku Ti39Nb. Již na začátku práce byla zjištěna chemická nestálost související s přípravou vzorků a to hlavně dělením a broušením. Povlakováním bylo dosaženo vyšší čistoty povrchu a zároveň možnosti využívat výhod slitiny Ti39Nb na levnějších titanových slitinách.

K porovnání tribologických vlastností oxidické vrstvy na titanových slitinách, byly vzorky testovány metodou PIN-ON-DISK na vzduchu a ve fyziologickém roztoku. Fyziologický roztok splňuje mazací funkci a tak dle předpokladu byl ořez menší. Výzkum ukázal i prokazatelné zlepšení třecích vlastností titanových slitin s oxidickou vrstvou.

V rámci práce bylo zjištěno, že Ti39Nb vzorky podporovaly adhezi buněk a růst osteogenních buněk více, než čistý Ti, a to i bez oxidace. Tyto účinky byly výraznější, když byly vzorky tepelně oxidovány za nižších teplot (165°C) nebo za vyšších teplot (600°C). Dle zjištěných výsledků byly Ti a Nb druhy povrchového oxidu,

vytvořené žíháním Ti39Nb slitiny v suché atmosféře při 600°C, identifikovány jako směs převážně nízko krystalické TNb2O5 a rutilové fáze s podílem amorfni oxidické fáze. Bylo prokázáno, že část Nb zůstává na povrchu vzorku. Přítomnost smíšené Ti-O-Nb oxidické fáze nebyla prokázána. Čisté Ti a Ti39Nb povrchy a oxidační teplota 600°C podporují osteogenní diferenciaci buněk projevující se produkcí kolagenu I a zejména osteokalcinu. Experimenty s osteointegrací prokázaly, že zlepšení biokompatibility bylo ovlivněno minimálně přítomností Nb2O5 na povrchu vzorku.

Publikace autora související s tématem disertace

Tolde, Z, V Starý, L Cvrček, M. Vandrovcová, S. Daniš, J, Krčil, J Remsa, S Daniš A P Špatenka. Growth of a TiNb adhesion interlayer for bioactive coatings. Materials Science and Engineering: C, Volume 80, 2017, Pages 652-658. IF – 4,16

Tolde, Z, V Starý A P Kozák. Nanostructure Formation in Anodic Films Prepared on a β Alloy Ti39Nb PVD Layer. Mechanics, Materials Science & Engineering, 2016, ISSN 2412-5954

V. Sary, I. Kunka A Z. Tolde; A growth and characterisation of thermal oxide layers on beta Ti39Nb alloys; Novel Biomaterials in Regenerative Medicine; Herausgegeben von Tri-State Bionanotechnology Center e.V., in Zittau, 2017 (kapitola v knize)

I. Jirka, M. Vandrovcová, O. Frank, Z. Tolde, J. Plšek, T.Luxbacher, L. Bačáková, V.Starý. On the role of Nb-related sites of an oxidized β -Ti39Nb alloy surface in its interaction with osteoblast-like MG-63 cells. Materials Science and Engineering: C. 2013, 33(3), 1636-1645. IF – 3,33

V.Starý, L.Cvrček, S. Daniš, J. Krčil, J. Málek, Z. Tolde; Characterization of Ti39Nb Films on Ti Alloys for Hard Tissue Replacement; Solid State Phenomena, Vol. 258, pp. 345-349, 2017 Scopus

Mikšovský, J, P Kutílek, J Lukeš, Z Tolde, J Remsa, T Kocourek, F Uherek, M Jelinek. Adhesion properties of DLC and TiO2 thin films using scratch test methods. Chem. Listy. 2011, ,(105), 692-695. IF – 0.278

Seznam použité literatury v tezí

- [1] LÜTJERING, G. a J. WILLIAMS. *Titanium*. 2nd ed. New York: Springer, 2007. ISBN 978-354-0713-975.
- [2] OSHIDA, Y. *Bioscience and bioengineering of titanium materials*. 2nd ed. Waltham, MA: Elsevier, 2013. Elsevier insights. ISBN 04-446-2625-5.
- [3] LIU, X., P.K. CHU a Ch. DING. Surface nano-functionalization of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2010, **70**(3-6), 275-302. DOI: 10.1016/j.mser.2010.06.013. ISSN 0927796x.
- [4] MACÁK, J. *Growth of anodic self-organized titanium dioxide nanotube layers*. Der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg zur Erlangung des Grades, 2008. Disertační práce.
- [5] TOLDE, Z, V STARÝ a P KOZÁK. Nanostructure Formation in Anodic Films Prepared on a β Alloy Ti39Nb PVD Layer. *Nanomaterials and Nanotechnology journal and Nanobiomedicine journal*. 2016, **0**, 8.
- [6] JIRKA, I, M VANDROVCOVÁ, O FRANK, Z TOLDE, J PLŠEK, T LUXBACHER, L BAČÁKOVÁ a V STARÝ. On the role of Nb-related sites of an oxidized β -TiNb alloy surface in its interaction with osteoblast-like MG-63 cells. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, **33**(3), 1636-1645. DOI: 10.1016/j.msec.2012.12.073. ISSN 09284931.
- [7] TOLDE, Z, V STARÝ, L CVRČEK et al. Growth of a TiNb adhesion interlayer for bioactive coatings. *Materials Science and Engineering: C*. 2017, **80**, 652-658. DOI: 10.1016/j.msec.2017.07.013. ISSN 09284931.
- [8] MORAVEC, H, J FOJT, V FILIP a L JOSKA. Modifikace povrchu titanu pro medicínské aplikace. *Chem. Listy*. 2014, **108**, 40-45.

Anotace

Jméno autora: Ing. Zdeněk Tode

Název disertační práce: Oxidické vrstvy na titanových slitinách pro lékařské aplikace

Rozsah: 140 stran, 49 obrázků, 15 tabulek, 2 přílohy

Škola, Ústav: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav materiálu

Školitel: prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Klíčová slova: oxidické vrstvy, lékařské implantáty, Ti39Nb

Slitina titanu s hliníkem (Al) a vanadem (V) (TiAlV) patří v současné době k nejčastěji užívanému materiálu pro výrobu implantátů. Prvky Ti s Al a V zlepšují mechanické vlastnosti materiálu hlavně pak modul pružnosti. Současně se jedná o materiál vysoce biokompatibilní. Při dlouhodobé expozici implantátu na bázi slitiny TiAlV však bylo prokázáno patogenní uvolňování Al a V do organismu. Recentně byla proto navržena náhrada Al a V za niob (Nb), který je z hlediska fyziologického neškodný. Slitina Ti39Nb (39 hm.% Nb) s β – strukturou (β -TiNb) má dále vhodné mechanické vlastnosti pro danou aplikaci. V této práci se zabývám jednak chováním tohoto specifického (PVD - physical vapour deposition) povlaku Ti39Nb na základních materiálech Ti, TiAlV a Fe. Dále vlivem chemického složení definované oxidovaného povrchu slitiny β -TiNb na jeho osteointegraci a kluzné vlastnosti. Oxidické vrstvy byly připraveny jednak anodickou oxidací v elektrolitu s fluoridovými ionty (pro nanostrukturování TiO₂), následně pak porovnávány s termicky oxidovanou vrstvou. Výsledky získané pro slitinu β -TiNb jsou porovnány s analogicky opracovanými povrchy čistého Ti, TiAlV a TiNb. Z osteointegračních experimentů plyne pozitivní vliv přítomnosti Nb v povrchové vrstvě vzorku. K hodnocení byly použity počty buněk ve třech časových intervalech (1., 3. a 7. den po nasazení). Bylo prokázáno, že přítomnost Nb zlepšila počáteční adhezi a proliferaci kostních MG 63 buněk.