

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní

Ústav materiálového inženýrství



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Tribologické povlaky pro ortopedické implantáty

Autor: Bc. Michaela Krausová

Studijní obor: Výrobní a materiálové inženýrství

Vedoucí práce: Ing. Ladislav Cvrček Ph.D.

Praha 2019

Zadání



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Krausová** Jméno: **Michaela** Osobní číslo: **438613**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní a materiálové inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Tribologické povlaky pro ortopedické implantáty

Název diplomové práce anglicky:

Tribology coatings for orthopedic implants

Pokyny pro vypracování:

Požadavek na prodloužení životnosti ortopedických implantátů je stále více aktuální s prodlužujícím se věkem populace. Kromě implantátů životně důležitých kloubů umožňující pohyb jako je koleno, kyčel nebo rameno je také snaha o zlepšení životnosti implantátů malých kloubních spojení. Jednou z možností je využití tribologických povlaků. Cílem práce bude navrhnout a otestovat třecí dvojici vhodnou pro vybraný implantát malého kloubu.

1. Literární rešerše
2. Návrh a příprava vhodného tribologického povlaku a třecího protikusu
3. Tribologické testování v podmínkách blízkých lidskému tělu
4. Diskuze a závěr

Seznam doporučené literatury:

HOLMBERG, K. a A. MATTHEWS. Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering. 2nd ed. Boston: Elsevier Science, c2009. Tribology and interface engineering series, 56. ISBN 9780444527509.
Donnet, C., Erdemir, A. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, 2007, ISBN 9780387498911.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:


Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS

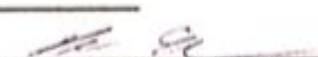
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

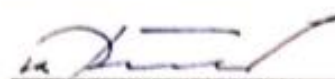
Ing. František Denk, ústav materiálového inženýrství FS

Datum zadání diplomové práce: **15.04.2019** Termín odevzdání diplomové práce: **26.07.2019**

Platnost zadání diplomové práce:


Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


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


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

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

24.4.2019

Datum převzetí zadání

brausová

Podpis studentky

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně a použila jsem literárních pramenů a informací, které uvádím v seznamu použité literatury a zdrojů informací. Nemám závazný 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 Praze dne 25.7.2019

.....Krausová

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Ladislavu Cvrčkovi, Ph.D. za cenné rady, čas a pomoc, které mi věnoval. Dále bych ráda poděkovala mé rodině a blízkým přátelům za podporu a pomoc během studia.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá problematikou materiálů a povlaků, které se používají pro výrobu ortopedických implantátů. Zaměřuje se na vlastnosti používaných materiálů, povlaků a jejich opotřebení. Dále jsou představeny tribologické vlastnosti, provedené simulační procesy a jejich výsledky. V experimentální části byly zkoumány vzorky s povlaky Nb-DLC s různým procentuálním množstvím niobu v povlaku a jejich protikusy z oceli, keramiky a PEEKu. Testování probíhalo na tribometru metodou pin-on disk, dále pomocí scratch testu, adheze tenké vrstvy a měření nanotvrdosti. K vyhodnocování byly použity optické mikroskopy, elektronový mikroskop a optický profilometr. Výsledky byly porovnány a došlo ke stanovení, v jaké míře je niob schopen ovlivňovat následné opotřebení kloubních implantátů.

Klíčová slova

Tribologie; ortopedické implantáty; Nb-DLC povlak; koeficient tření

Abstract

The diploma thesis deals with the issue of materials and coatings used for orthopedic implants. It focuses on the properties of materials, powders and their wear. Next are presented tribological properties and proven simulation processes and their results. In the experimental parts investigated samples with N-DLC with different percentages of niobium in the coating and their counterparts made of steel, ceramics and PEEK. Testing of continuation on tribometer by pin-on disk method, further by wiping test, adhesion of thin layer and measuring of nano hardness. To evaluate support for microscope, electron microscopes and optical profiles. The results were evaluated and influenced by the fact that it was found that niobium is able to influence possible wear of joint implants.

Key words

Tribology; orthopedic implants; Nb-DLC coating; friction coefficient

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Materiály pro ortopedické implantáty	12
2.1	Vlastnosti materiálů.....	12
2.2	Aplikace materiálu	12
3	Povrchová úprava materiálů	20
3.1	DLC povlaky.....	20
4	Tribologie kloubních spojení	32
4.1	Mechanické vlastnosti	32
4.2	Provedené simulační procesy kloubů	34
5	Experimentální část.....	37
5.1	Charakteristika vzorků	37
5.2	Tribologické měření	38
5.3	Analýza opotřebení povrchu	39
5.4	Analýza mechanických vlastností povlaků.....	40
5.5	Analýza povrchu a chemického složení	42
6	Výsledky a diskuze	43
7	Závěr.....	61

Seznam obrázků

Obrázek 1 Stehenní implantát vs. stehenní kost [3].....	13
Obrázek 2 Titanová jamka vytvořená pomocí 3D tisku [6]	13
Obrázek 3 Celopolymerový implantát kolene [12].....	15
Obrázek 4 Kyčelní kloub [15]	16
Obrázek 5 Snímek z elektronové mikroskopie určující polyethylenové opotřebení [16]	16
Obrázek 6 Kyčelní jamky a další implantáty pro veterinu vyrobené pomocí 3D tisku [23]	18
Obrázek 7 Ukázka implantátu kolenního kloubu. Vpředu zkušební šablona implantátu vyrobená aditivní technologií, vzadu leštěná kloubní náhrada z odlitku. [23].....	19
Obrázek 8 Ternární diagram DLC vrstev [27]	20
Obrázek 9 Nárůst buněk na tenkých vrstvách Ti (a) a Ti-DLC (b) [29].....	21
Obrázek 10 Tabulky charakterizující vlastnosti základních povlaků (VÚHŽ) [27].....	22
Obrázek 11 Schéma dopování DLC vrstev dalšími prvky [32].....	23
Obrázek 12 Imunoflourescenční mikroskopie Nb a SS [36].....	24
Obrázek 13 Adheze buněk [36]	25
Obrázek 14 Poliferace buněk [36]	25
Obrázek 15 Životaschopnost buněk [36]	26
Obrázek 16 Schématické uspořádání povlaků Me-DLC [38]	26
Obrázek 17 Zbytková napětí v povlacích Me-DLC [38]	27
Obrázek 18 Tvrdost a Youngův modul v povlacích Me-DLC [38].....	28
Obrázek 19 Koeficient tření závislí na podílu Nb/C [38]	28
Obrázek 20 Odolnost proti opotřebení v závislosti na podílu Nb/C [38]	29
Obrázek 21 Životaschopnost buněk ve skle, na Ti6Al4V a na Nb-C povlacích [40]....	30
Obrázek 22 Kolonizace buněk na povlaku Nb-C [40].....	31
Obrázek 23 Tribologická soustava [41]	32
Obrázek 24 Povlakování v zařízení Flexicoat 850 Hauzer	38
Obrázek 25 Schéma měření Pin-on-Disc [58].....	39
Obrázek 26 Optický profilometr zygo NewView 7200	40
Obrázek 27 Příklad indentační křivky [26]	40
Obrázek 28 Schéma měření pomocí kalotestu [60]	41
Obrázek 29 Hodnocení porušení okolí vtisku vytvořeného Rockwelovým indentorem [61]	42

Obrázek 30 Výsledný graf měření koeficientu tření pro povlak Nb-DLC (5 % Nb) a ocelovou kuličku	43
Obrázek 31 Výsledný graf měření koeficientu tření pro povlak Nb-DLC (8 % Nb) a ocelovou kuličku	44
Obrázek 32 Výsledný graf měření koeficientu tření pro povlak Nb-DLC (22 % Nb) a ocelovou kuličku	44
Obrázek 33 Hodnoty koeficientů tření vzhledem k materiálům kuliček a procentuálnímu množství Nb v povlaku Nb-DLC	46
Obrázek 34 Opotřebení kuliček z PEEKu	47
Obrázek 35 Opotřebení kuliček z keramiky	47
Obrázek 36 Opotřebení kuliček z oceli	47
Obrázek 37 Objemové úbytky pinů vzhledem k materiálům kuliček a procentuálnímu množství Nb v povlaku Nb-DLC	49
Obrázek 38 Opotřebení vzorků pomocí PEEK kuličky	49
Obrázek 39 Opotřebení vzorků pomocí keramické kuličky	50
Obrázek 40 Opotřebení vzorků pomocí ocelové kuličky	50
Obrázek 41 Hodnoty velikosti opotřebení vzorků, vzhledem k použitým kuličkám	51
Obrázek 42 Správný výsledek z profilometru pro vzorek s povlakem s 5 % Nb a protikusem z keramiky	52
Obrázek 43 Vypočtené objemy stop	53
Obrázek 44 Vzorek po provedení kalotestu Nb-DLC (5 % Nb)	54
Obrázek 45 Vzorek po provedení kalotestu Nb-DLC (8 %)	54
Obrázek 46 Vzorek po provedení kalotestu Nb-DLC (22 %)	54
Obrázek 47 Porušení tenké vrstvy pro vzorek s 5 % Nb v povlaku.	55
Obrázek 48 Porušení tenké vrstvy pro vzorek s 8 % Nb v povlaku	56
Obrázek 49 Porušení tenké vrstvy pro vzorek s 22 % Nb v povlaku	56
Obrázek 50 Výsledky Rockwellova testu	57
Obrázek 51 200x zvětšené snímky stop na povlaku Nb-DLC s 5 % Nb	57
Obrázek 52 200x zvětšený snímek (vlevo) a 100x zvětšený snímek (vpravo) stop na povlaku Nb-DLC s 8 % Nb.....	58
Obrázek 53 200x zvětšený snímek (vlevo) a 100x zvětšený snímek (vpravo) stop na povlaku Nb-DLC s 22 % Nb.....	58
Obrázek 54 Chemická analýza stopy vytvořené keramickou kuličkou (22 % Nb)	59
Obrázek 55 Chemická analýza stopy vytvořené ocelovou kuličkou (5 % Nb)	60

Seznam tabulek

Tabulka 1 Přehled nejčastěji používaných kovových materiálů dle normy ISO 5832 [7]	14
Tabulka 2 Přehled materiálů dle normy ISO 5832 - Implantáty pro chirurgii - keramické materiály [18]	17
Tabulka 3 Porovnání některých vlastností tetraedrálního DLC (ta-C), hydrogenovaného DLC (a-C:H) a diamantu [30]	23
Tabulka 4 Poměr Me/C v závislosti na proudu při výrobě [38]	27
Tabulka 5 Vzorky Nb-C s různými podíly C/Nb [40]	30
Tabulka 6 Procentuální množství prvků ve vzorcích (at%)	38
Tabulka 7 Kombinace vzorků pro měření Pin-on-Disc	43
Tabulka 8 Výsledky měření koeficientu tření	45
Tabulka 9 Výsledky měření objemového úbytku pinu	48
Tabulka 10 Měření stop na vzorcích	50
Tabulka 11 Výpočty objemu pinu a rychlosti opotřebení	52
Tabulka 12 Výsledné hodnoty z nanotvrdoměru	53
Tabulka 13 Výsledky tloušťky vrstev Nb-DLC, TiNb a celkové tloušťky	55
Tabulka 14 Výsledné hodnoty ze Scratch testu	56
Tabulka 15 Procentuální porovnání prvků obsažených ve třech místech vzorku (keramická kulička)	59
Tabulka 16 Procentuální porovnání prvků obsažených ve třech místech vzorku (ocelová kulička)	60

Seznam zkratek

Zkratka	Název
UHMWPE	Ultravysokomolekulární polyethylen
PEEK	Polyether ether keton
DLC	Diamond like carbon
PAEK	Polyaryletherketonový polymer
CF/UHMWPE	UHMWPE s uhlíkovými vlákny
HA	Hydroxyapatit
a-C	Bezvodíkové amorfní vrstvy
ta-C	Bezvodíkové tetraedrické amorfní vrstvy
a-C:H	Uhlovodíkové povlaky
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
PBS	Phosphate Buffered Saline

1 Úvod

Ortopedické implantáty se vyrábí z nejmodernějších materiálů tzv. biomateriálů, které by měly prodloužit životnost kloubních dvojic. Vlastnosti těchto biomateriálů jsou zejména jeho chemické, mechanické a povrchové vlastnosti. Důležitým faktorem je také interakce s tkání a adheze proteinů. Nejčastější materiály, které jsou používány na implantáty mají za sebou dlouhou historii klinického testování a jsou dány přesnými normami. V dnešní době existuje velké množství biomateriálů, ale žádný z nich nemá nejlepší vlastnosti pro všechny implantáty a pacienty.

Vlastnosti materiálu je možné změnit nanesením povlaku ve formě tenké vrstvy. Nejčastěji používané jsou DLC povlaky. Tyto povlaky mají vysokou tvrdost, nízký koeficient tření a jsou biokompatibilní. DLC povlaky mohou být takzvaně dopovány různými prvky, díky čemuž dochází ke změně vlastností. Použití niobu pro dopování DLC se využívá pro jeho slibné vlastnosti, jako je připojování buněk, proliferace, životaschopnost buněk na povrchu, adheze proteinů a také díky jeho schopnosti vytvořit biokompatibilní, stabilní a ochranou oxidovou vrstvu na povrchu.

Cílem této práce je zhodnotit vliv množství niobu v povlaku Nb-DLC vzhledem k materiálům použitých jako protikusy při experimentu. Jedná se o ocel, keramiku a PEEK. Dojde tak ke stanovení koeficientů tření, rychlosti opotřebení a analýze chemického složení. Po zhodnocení všech měření bude navržena nejlepší možnost, která by mohla vést k prodloužení životnosti ortopedických implantátů v těle.

2 Materiály pro ortopedické implantáty

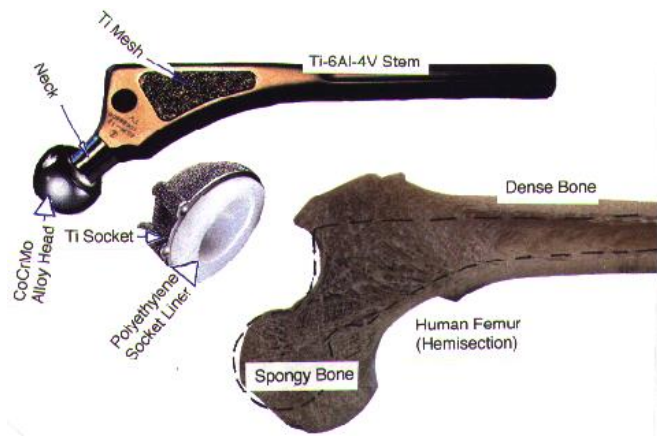
2.1 Vlastnosti materiálů

Nejdůležitějšími požadavky pro úspěšnou implantaci jsou, biokompatibilita implantátu, zdravotní stav pacienta a zkušenosti lékaře. V tomto případě se jedná zejména o biokompatibilitu, která se může rozdělit na další části, které ji definují. Prvním důležitým faktorem je interakce s buňkami, svaly a vazivy, tukem, kostmi a orgány. Dalším faktorem jsou vlastnosti zvoleného biomateriálu, jako jsou jeho chemické vlastnosti, mechanické a povrchové vlastnosti. Mezi další skupinu faktorů patří koroze, degradace, adheze proteinů, zapouzdření, vznik krevní sraženiny, vápenatění, uvolňování toxických látek, zkrěhnutí, rozklad buněk nebo systematická reakce. [1]

Dalším základním pojmem v oblasti biomateriálů je biostabilita, což je odolnost vůči mikroorganismům. V tomto případě nedochází ke změně fyzikálních a chemických vlastností materiálu po implantaci do tkáně. Bioaktivita je dalším pojmem a vyjadřuje schopnost materiálu vyvolat biologickou odpověď materiálu a tkáně, pro vytvoření společné vazby. V poslední řadě biodegradabilita, jako proces, při kterém dochází k rozkladu určité látky vlivem působení biologických činitelů. Pokud je materiál degradabilní musí splňovat určité podmínky, mezi tyto podmínky lze zařadit předvídatelnost změny vlastností s postupnou degradací materiálu, úměrná doba degradace k době léčby, neškodné a odstranitelné produkty vznikající během degradace. [2]

2.2 Aplikace materiálu

Pro výrobu ortopedických implantátů se nejčastěji využívají tři skupiny materiálů. Jedná se o kovy, polymery a keramiku. Moderní implantáty jsou často vyráběny z několika typů biokompatibilních materiálů. Kromě kovových materiálů, jako jsou slitiny titanu, slitiny kobaltu a chromu nebo korozi-vzdorné oceli, jsou uplatňovány také polymerní materiály.



Obrázek 1 Stehenní implantát vs. stehenní kost [3]

V oblasti náhrad jsou mnohaleté zkušenosti s kombinací kov-UHMWPE (Ultra-high-molecular-weight polyethylene), avšak tato kombinace má své limity v odolnosti proti opotřebení, proto dochází často k modifikaci, a tak vzniká nový zesíťovaný polymer, jehož vlastnosti jsou stabilnější než u dříve používaného. Další kombinací je kov-PEEK, hlavně v kombinaci s komponentami ze slitin Ti a Co-Cr-Mo. Vzhledem ke kombinaci s titanovou slitinou nejsou výsledné vlastnosti upokojivé, a proto dochází k nanesení funkční tenké vrstvy, zejména DLC (Diamond like carbon) vrstvy. [4,5]



Obrázek 2 Titanová jamka vytvořená pomocí 3D tisku [6]

2.2.1 Kovy a jejich slitiny

Jedná se o nerezové oceli, Co-Cr slitiny a čistý titan nebo slitiny Ti. Nerezová ocel se používá pro nestálé implantáty, jako jsou vnitřní fixační části, jelikož má nízkou únavovou pevnost a odolnosti vůči plastické deformaci. Slitiny na bázi kobaltu se z velké části stávají materiály pro trvalé implantáty. Tyto slitiny jsou obecně více odolné vůči korozi, díky povrchové vrstvě oxidu chromitého. I přes dobrou odolnost proti korozi je

hlavním problémem uvolňování iontů, protože chrom, nikl a kobalt jsou známé karcinogeny. Použití titanu zahrnuje čistý titan a titanové slitiny, nejčastěji Ti-6Al-4V. Je prokázáno, že tyto kovy jsou vysoce biokompatibilní, nicméně špatný účinek vanadu a hliníku způsobuje značné obavy. Titan a jeho slitiny jsou odolnější vůči korozi než slitiny Co-Cr, protože se na povrchu vytváří oxid titančitý. Avšak tato vrstva může být porézní a drobná, což může mít za následek oděr vrstvy a uvolňování částic do okolních tkání [3]

Tabulka 1 Přehled nejčastěji používaných kovových materiálů dle normy ISO 5832 [7]

Norma	Materiál
ISO 5832-1	Korozivzdorná ocel
ISO 5832-9	Korozivzdorná ocel-dusíkatá
ISO 5832-4	Kobalt-chrom-molybdenová slitina
ISO 5832-3	Titanová slitina Ti6Al4V

2.2.2 Polymery

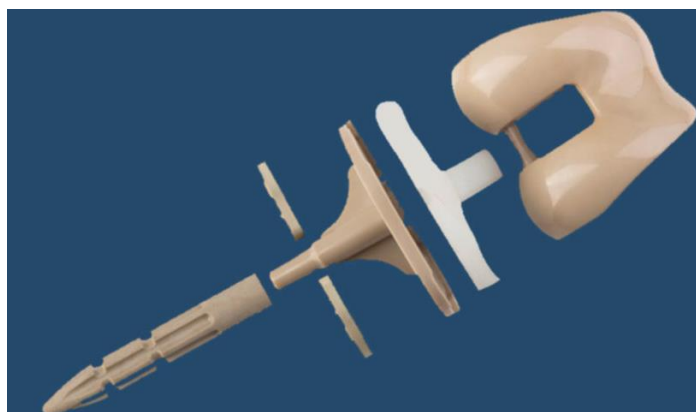
Polymery jsou čím dál častěji využívány ke konstrukci implantátů a mají zásadní přínos v léčbě. V současné době se jedná zejména o zlepšování vlastností polymerních materiálů z hlediska jejich aplikace a biokompatibility. Mezi nejčastěji používaný polymer patří UHMWPE, což je ultravysokomolekulární polyethylen. Druhým častým polymerem je PEEK (polyether ether keton), který je běžně využíván, avšak má z hlediska využití v medicíně špatné třecí vlastnosti ve srovnání s UHMWPE. Zatímco UHMWPE má dobré tribologické vlastnosti, ale relativně nižší mechanické vlastnosti. [8,9]

2.2.2.1 PEEK

PEEK je semi-krystalický polymer s výbornými mechanickými vlastnostmi. Vyznačuje se zejména vysokou chemickou, hydrolytickou a radiační odolností a zdravotní nezávadností. PEEK je možné obohatit například o uhlíková, karbonová nebo skleněná vlákna pro zvýšení jeho odolnosti. Kromě využití při výrobě kloubních náhrad se může využívat také v jaderném, leteckém a chemickém průmyslu. [10]

Po potvrzení jeho biokompatibility před přibližně třiceti lety byly polyaryletherketonové polymery (PAEK) stále více používány jako biomateriály pro ortopedické a traumatické implantáty. Historicky došlo k dostupnosti, kdy vzrůstal zájem o elasticitu kyčelních

stemů a destiček pro fixaci zlomenin, srovnatelnou s kostí. Koncem 19. let minulého století se PEEK ukázal jako vedoucí kandidát, který by mohl nahradit části kovových implantátů, zejména v ortopedii a traumatologii díky odolnosti proti degradaci. [11]



Obrázek 3 Celopolymerový implantát kolene [12]

PEEK je v biologickém smyslu inertní, proto existují snahy zlepšit jeho bioaktivitu (spojení s kostí). Lze toho dosáhnout přidávkem určitých komponent jako jsou fosfáty vápníku, se kterými jsou velké zkušenosti. Takto modifikovaný PEEK vykazuje vyšší adhezi ke kostní tkáni a zvyšuje se i modul pružnosti, ale je v tomto případě horší pevnost a houževnatost. Ačkoli čistý (nenaplněný) PEEK může vykazovat modul pružnosti mezi 3 a 4 GPa, modul může být přizpůsoben tak, aby odpovídal kosti (18GPa) nebo slitině titanu (110 GPa) pomocí vyztužení uhlíkovými vlákny s různou délkou vláken a orientace. Materiály na bázi PEEK nejsou při výrobě implantátů standardně využívány. V posledních letech se nashromáždily informace, které zahrnovaly pokusy na zvířatech i klinické údaje z humánní medicíny, které demonstrují výhody na bázi PAEK. Bylo testováno několik typů dřívku a kompozit PEEK ztužený uhlíkovými vlákny, který byl porovnán s různě modifikovaným UHMWPE, který měl větší odolnost vůči otěru ve všech případech. [13]

2.2.2.2 UHMWPE

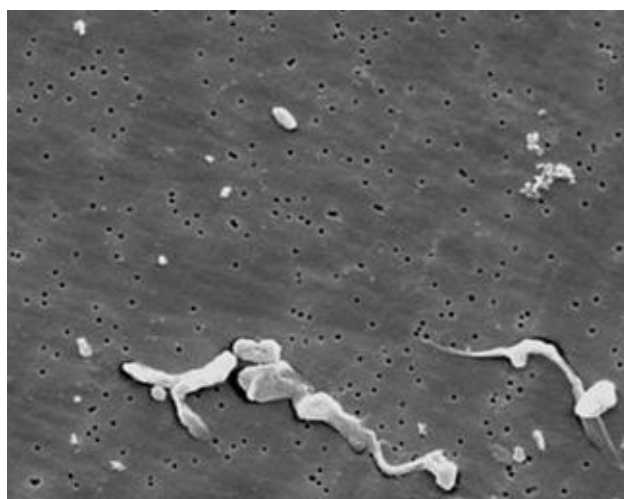
Ultravysokomolekulární polyethylen je termoplastický polymer. Je to lineární semi-krytalický polymer. Tento polymer je základním materiálem pro výrobu komponent kloubních náhrad. Používá se jako artikulační materiál vzhledem ke své vynikající biokompatibilitě, dobrým kluzným vlastnostem a vyhovujícím mechanickým vlastnostem. Také se vyznačují příznivým poměrem cena/kvalita, proto jsou označovány

jako tzv. zlatý standard pro kloubní náhrady. Lze odhadovat, že více než 70 % kloubních náhrad ve světě využívá UHMWPE. [14]



Obrázek 4 Kyčelní kloub [15]

Polymerní část implantátu je nejvíce zatěžována, takže je celková životnost závislá na kvalitě polymeru. Existují dva hlavní důvody pro selhání kloubní náhrady. V první řadě se jedná o otěr polymeru UHMWPE (obrázek 5), kde při vzájemném pohybu polymerních a kovových částí dochází k uvolňování mikroskopických otěrových částic z povrchu polymeru díky adhesně-abrazivním mechanismům. Tyto částice mohou v těle způsobovat zánětlivé reakce. [16]



Obrázek 5 Snímek z elektronové mikroskopie určující polyethylenové opotřebení [16]

Další příčinou je oxidace polymeru UHMWPE, kde dochází k oxidaci nebo oxidativní degradaci způsobenou reakcí polymeru s kyslíkem nebo jeho sloučeninami. K oxidové degradaci dochází již při výrobě UHMWPE, při jeho skladování i při jeho implantaci v těle, jelikož kyslík je ve značné koncentraci přítomen i v lidském těle. Aby došlo

ke změnám vlastností, které dopomáhají k maximální odolnosti vůči selhání kloubních náhrad, jsou k modifikaci používány vhodné kombinace fyzikálních postupů, zpravidla se jedná o různé typy ozařování, tepelné úpravy a sterilizace. [14,17]

2.2.3 Keramika

Keramika používaná v ortopedických implantátech zahrnuje oxid hlinitý a fosforečnan vápenatý. Tyto keramické materiály jsou velmi odolné vzhledem k tlaku, ale při napětí a smyku jsou slabé a křehké. Keramika má vysoký modul v porovnání s kostí (330 000 MPa), což může mít za následek zlomeniny kostí nebo časně uvolnění keramických částí z důvodu vysokého modulu pružnosti, který není v souladu s požadavky. [3]

Tabulka 2 Přehled materiálů dle normy ISO 5832 - Implantáty pro chirurgii - keramické materiály [18]

Norma	Materiál
ISO 6474-1	Keramické materiály na bázi oxidu hlinitého o vysoké čistotě
ISO 6471-2	Kompozitní materiály na bázi vysoce čisté aluminové matrice se zirkonovou výztuží

2.2.4 Kompozitní materiály

Kompozitní materiály jsou tvořeny dvěma nebo více fázemi, jsou tedy složeny ze dvou nebo více materiálů, které mají odlišné vlastnosti. Tyto vlastnosti pomocí kombinací vytváří nový materiál s lepšími vlastnostmi než vlastnostmi, které bychom získali pouhou kombinací jednotlivých materiálů. Skládají se z matrice neboli základního materiálu a výstužných vláken pro zpevnění. Kompozity udávají přínos zejména pro vývoj biomateriálů 3. generace. Jedná se o materiály, které disponují specifickou reakcí buněk na molekulární úrovni. Pro konstrukci umělých kloubních náhrad se využívá mnoho materiálů mezi základní patří již zmíněné kovy, keramika a polymery. Každý z těchto materiálů má specifické vlastnosti a omezení, ale pokud budou použity v kombinaci, jejich vlastnosti se mohou příznivě změnit.

Pro ortopedické implantáty jsou nejvíce používány vyztužené polymery, které mají vysokou odolnost a nízkou hmotnost. Tyto používané kompozity musí mít nízký modul pružnosti kvůli strukturální kompatibilitě a vysokou pevnost, která zajišťuje životnost. Biokompatibilita těchto kompozitních materiálů musí být dodržena z hlediska biologického, chemického ale i fyzikálního. Změna uspořádání vláken pro vyztužení může vést ke změně vlastností kompozitu. [19,20,21]

Mezi používané kompozitní materiály pro náhrady kloubů se používá například kombinace UHMWPE a uhlíkových vláken, je zde ale slabá vazba mezi komponenty. Například Poly II (Zimmer, USA) je CF/UHMWPE. Jeho laboratorní výsledky nebyly v praxi potvrzeny a docházelo k uvolňování uhlíkových vláken do okolní tkáně v podobě černých částic. Další možností je polymer UHMWPE s vlákny UHMWPE, kde dochází ke zvýšení tuhosti, pevnosti, creepové odolnosti a nemá žádný vliv na otěr. [22]

2.2.5 Aditivní technologie

V posledních letech se začala pro výrobu ortopedických implantátů používat nová technologie, a to výroba pomocí 3D tisku. Tyto zařízení pracují na principu rozložení počítačového modelu do tenkých vrstev a následného sestavení do reálného modelu v pracovním prostoru tiskárny. Jedná se o revoluční systém využívající pro výrobu počítačový model. Objekt je převeden do řezů, které se následně tisknou ze zvoleného materiálu. Jedná se o geometricky přesnější produkci náhrad kloubů, kde je hlavní výhodou přizpůsobení pro daného pacienta. Mezi další výhody patří například kratší výrobní cyklus, dále snížení hmotnosti implantátu, a to až o 50 % a také výroba jinak nevyrobitelných dílů. [5]



Obrázek 6 Kyčelní jamky a další implantáty pro veterinu vyrobené pomocí 3D tisku [23]



Obrázek 7 Ukázka implantátu kolenního kloubu. Vpředu zkušební šablona implantátu vyrobená aditivní technologií, vzadu leštěná kloubní náhrada z odlitku. [23]

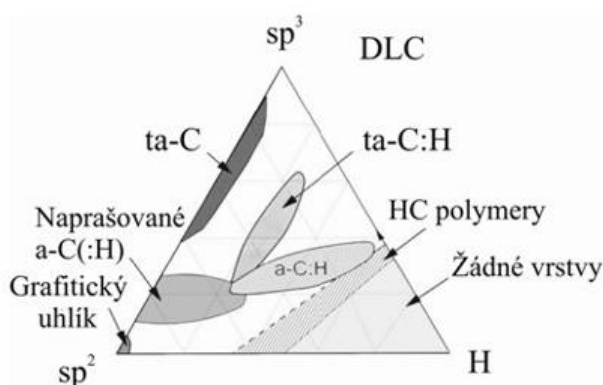
Každý materiál pro 3D tisk má své specifické mechanické vlastnosti, metody zpracování, chemické vlastnosti a interakci mezi buňkami a materiálem. Mezi běžně používané materiály patří kovy, biokeramika a syntetické či přírodní polymery. Kovy a keramika se využívají hlavně k tvorbě implantátů a k obnově kostí. Titan a jeho slitiny jsou biokompatibilní a mají dobré mechanické vlastnosti. Biokeramika, jako je hydroxyapatit (HA), fosforečnan vápenatý a biologické sklo, byla použita k regeneraci kostí, protože jsou porézní, udržují svůj tvar a podporují buněčnou poliferaci na svém povrchu. [24]

3 Povrchová úprava materiálů

Kromě standardních metod, jako je leštění nebo anodická oxidace, je možné změnit vlastnosti povrchu materiálu nanesením povlaku. Povlaky jsou nanášeny ve formě tenkých vrstev z mnoha různých důvodů. Jedná se zejména o biokompatibilitu, nicméně důležité jsou i další podmínky, jako například napomáhání vrůstání kostí, zvyšování tvrdosti a zvyšování odolnosti proti opotřebení, tedy zlepšení třecích vlastností kloubních dvojic. Povlaky implantátů mohou mít podstatu fyzikálně chemickou, které způsobují změnu chemického složení a fyzikálních vlastností a dále podstatu biochemickou, která je založena na vytvoření nebo připojení organických sloučenin, které mohou usnadňovat biologickou vazbu mikročástic k povrchu implantátu. [25]

3.1 DLC povlaky

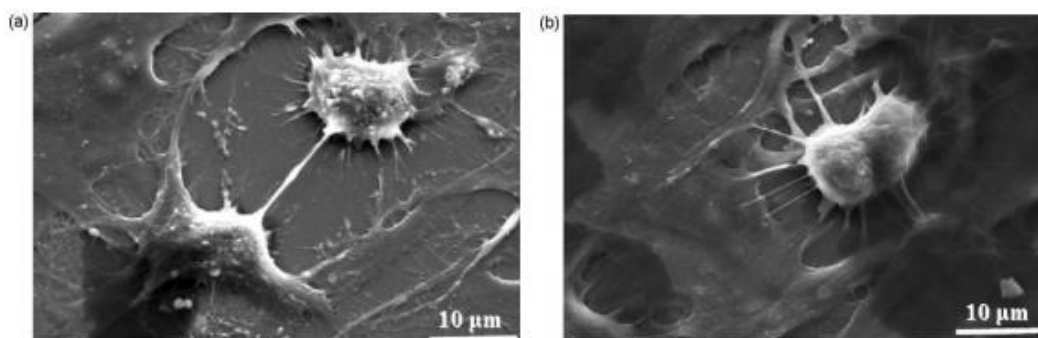
DLC povlaky (Diamond-Like Carbon) mají jedinečné vlastnosti, díky kterým jsou často používány. Mezi jejich vlastnosti patří vysoká tvrdost, nízký koeficient tření, chemická stálost a hlavně biokompatibilita. Jedná se o amorfní povlaky obsahující grafitické (sp^2) a diamantové (sp^3) vazby. Podle různých poměrů je možné měnit chemické a mechanické vlastnosti těchto tenkých vrstev. Pro velký obsah sp^3 vazeb jsou za DLC vrstvy označovány nejen amorfní uhlíkové materiály a-C, ale také a-C:H, které jsou dopované vodíkem. DLC vrstvy bez vodíku vykazují větší podíl sp^3 vazeb, a proto mají větší tvrdost, odolnost proti plastické deformaci a vyšší tepelnou stabilitu, kvůli uvolňování vodíku u hydrogenovaných DLC vrstev při vyšších teplotách. [26,27]



Obrázek 8 Ternární diagram DLC vrstev [27]

3.1.1 Biokompatibilita DLC vrstev

Uhlík je součástí lidského těla, a proto lze očekávat dobrou toleranci organismů k tomuto materiálu. Nízká cytotoxicita byla popsána již v 90. letech, vzhledem k pokusům, které byly provedeny. U kloubních náhrad dochází k velkému využití, z čehož vyplývá značný nárůst časové funkčnosti implantátů. Prodloužení životnosti závisí zejména na DLC vrstvě, která vykazuje malý koeficient tření a značnou tvrdost. Během mnoha testů mechanických vlastností tření kloubních náhrad s povlakem DLC byl zjištěn výsledek snížení tření až 600x oproti kombinaci ocel a polyethylen, v tomto případě UHMWPE. Další testy prokázaly, že dochází k velmi výrazné delaminaci DLC povlaku. Jednalo se o DLC povlaky s křemíkovou mezivrstvou. Jako příčina odlupování byla určena štěrbinová koroze. Zásadní vliv má také přítomnost proteinů v testovaném médiu. [28,29]



Obrázek 9 *Nárůst buněk na tenkých vrstvách Ti (a) a Ti-DLC (b) [29]*

Na obrázku 9 je ukázáno chování buněk na povrchu Ti a Ti-DLC povlaků. Tyto povlaky byly zkoumány pomocí elektronové mikroskopie. Buňky byly pozorovány po dobu 4 dní. U povlaku Ti (vlevo) buňky dobře přilnuly a vykazují také dobrou diferenciaci. Vzorky z povlaku Ti-DLC jsou kompletně pokryty buňkami, což ukazuje na rychlejší růst buněk než u samotného titanu. [29]

3.1.2 Tribologické vlastnosti DLC vrstev

Tribologické vlastnosti DLC vrstev se liší z hlediska typu vrstvy, zkušebních podmínek a prostředí. Zejména hodnoty koeficientu tření DLC vrstev se mohou pohybovat v rozsahu 0,001 – 0,7. Tyto hodnoty představují nejširší škálu koeficientu tření mezi

ostatními materiály a povlaky. Některé DLC vrstvy jsou měkké a náchylné na poškození, zatímco jiné jsou tvrdé a odolné proti opotřebení (rychlost opotřebení se pohybuje v hodnotách přibližně $10\text{--}11 \text{ mm}^3\cdot\text{Nm}^{-1}$). Tyto velké rozdíly hodnot jsou určeny především strukturou vrstev. [27]

Tabulka 1. Základní charakteristiky povlaků

Tabulka 1. Základní charakteristiky povlaků			
	DLC Comp	DLC Sillcomp	DLC Hardcomp
Mikrotvrдость (HV 0,025)	2 000–4 000	1 500–2 500	4 000–7 000
Tloušťka (μm)	1–4	1–5	1–3
Koef. tření	0,05–0,15	0,02–0,1	0,05–0,15
Povlakovací teplota ($^{\circ}\text{C}$)	160–300	160–300	80–200
Pracovní teplota ($^{\circ}\text{C}$)	350	450	300
Barva	černá	černá	černá

Tabulka 2. Struktura, složení a vlastnosti dvou forem DLC vrstev

Tabulka 2. Struktura, složení a vlastnosti dvou forem DLC vrstev		
Vlastnosti DLC vrstev	ta-C	a-C, a-C:H
obsah vodíku (at. %)	< 5	0, 20–60
sp ³ vazby (%)	5–90	20–65
hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,9–3	0,9–2,2
tepelná stabilita ($^{\circ}\text{C}$)	<600	<400
el. odpor ($\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$)	$10^2\text{--}10^{16}$	$10^2\text{--}10^{16}$
Tvrдость (GPa)	<80	<60
Youngův modul (GPa)	<900	<300

Obrázek 10 Tabulky charakterizující vlastnosti základních povlaků (VÚHŽ) [27]

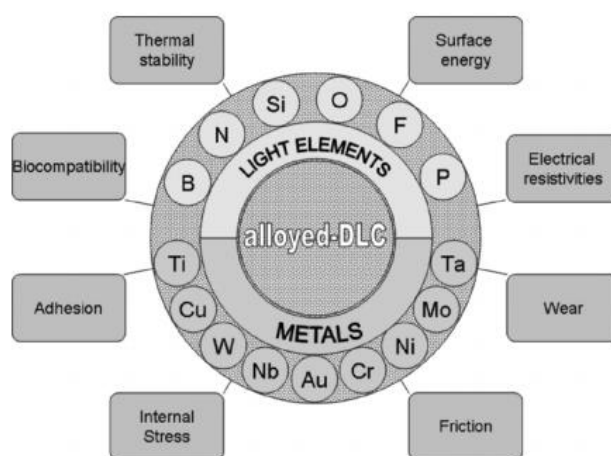
3.1.3 Dopování DLC povlaků

K hlavní skupině DLC vrstev patří uhlovodíkové povlaky a-C:H, Další skupinou jsou bezvodíkové povlaky DLC, tedy ta-C (bezvodíkové tetraedrické amorfní vrstvy) a a-C (bezvodíkové amorfní vrstvy), které jsou získávány použitím grafitového terče při laserovém nebo obloukovém napařování. [25]

Tabulka 3 Porovnání některých vlastností tetraedrálního DLC (ta-C), hydrogenovaného DLC (a-C:H) a diamantu [30]

Vlastnosti	a-C:H	ta-C	diamant
Obsah vodíku H (atomová %)	30	0	<0,1
sp ³ frakce	<0,5	>0,8	≈ 1,0
Hustota [kg/m ⁻³]	2350	3260	3515
Youngův modul E [GPa]	300	757	1050
Tvrdość H [GPa]	<15	>20	45
Zbytkové napětí [GPa]	01.II	08.X	0

Jednou z klíčových výzev v oblasti ortopedických implantátů je takzvaně bioaktivovat jejich povrch pomocí různých povrchových technik a materiálů. Uhlíkové, zejména amorfní a-C a diamantové DLC vrstvy přitahují pozornost v biomedicínských oborech díky jejich biokompatibilitě a nízkému koeficientu tření. Na obrázku 11 jsou schématicky znázorněny různé možnosti dopování DLC s různými prvky jako Si, F, N, O a také kovy a jejich kombinace. Během dopování tedy dochází ke změně vlastností a zároveň se udržuje amorfní fáze povlaku. [31,32]



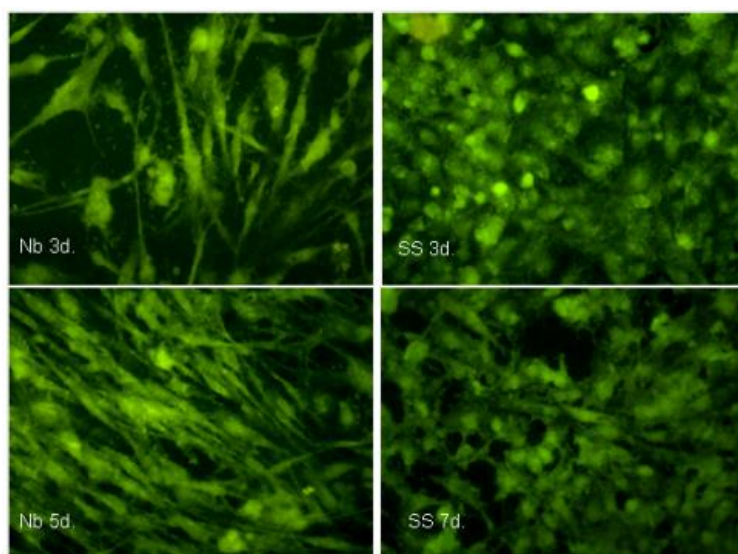
Obrázek 11 Schéma dopování DLC vrstev dalšími prvky [32]

Tímto způsobem vzniká povlak, který vede k přizpůsobeným a požadovaným vlastnostem pro specifické aplikace. Vlastnosti, které je možné regulovat jsou například tepelná stabilita, tvrdost, vnitřní únavu, tribologické vlastnosti, elektrická vodivost, povrchová energie a biokompatibilita. [32]

3.1.3.1 Niob

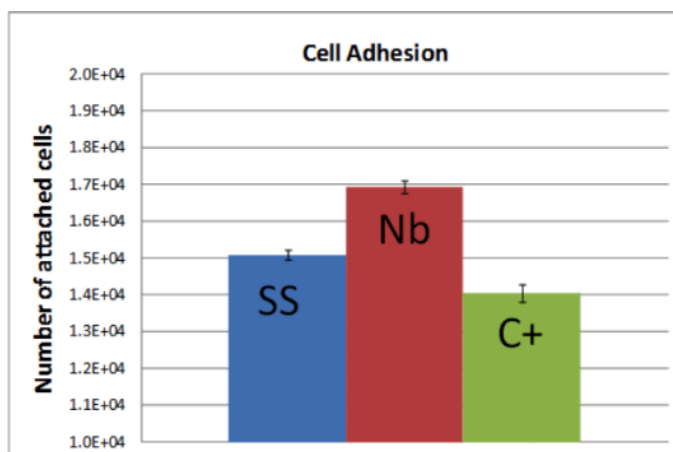
Chemický prvek Niob (Nb) je šedý a středně tvrdý kov. Nereaguje s alkalickými hydroxidy ani s minerálními kyselinami, pouze velice pomalu s kyselinou fluorovodíkovou. Korozi na vzduchu podléhá až při teplotách nad 500 °C. Za nižší teploty reaguje pouze s flourem, za vyšších teplot reaguje s chlorem, sírou a selenem. Ze všech známých prvků má niob nejvyšší bod supravodivosti. Prakticky se využívá nejvíce jako feritotvorná přísada do legovaných ocelí. Díky své afinitě k uhlíku zabraňuje vzniku karbidů chromu v oceli a tím omezuje tvorbu mezikrystalické koroze. Je všeobecně známo, že stabilita oxidové vrstvy na jakémkoliv kovovém povrchu je dobrým indikátorem biokompatibility, v tomto ohledu tvoří niob velmi stabilní a ochranou oxidovou vrstvou. Díky své biokompatibilitě se niob používá jako materiál pro implantáty. [33,34,35]

Již v roce 2011 byly zkoumány niobové povlaky jako povrchové vrstvy na korozivzdorné oceli v biomedicíně při využití implantátů. Pro vyhodnocení biokompatibility povlaků byly provedeny tři různé testy s použitím lidských buněk, jedná se o buněčnou adhezi, proliferaci (růst skupiny buněk) a životaschopnost. Rovněž byly studovány základní materiály z korozivzdorné oceli (SS) a polymery (C+) pro srovnání. U žádného z těchto povrchů nebyla pozorována toxická odezva, což naznačuje, že povlaky z niobu působí jako biokompatibilní bioinertní materiál. Morfologie buněk byla také studována pomocí imunofluorescence a výsledky potvrdily zdravý stav buněk na povrchu Nb oproti nerezové oceli, kde buňky nejsou zcela dobře organizované (obrázek 12). [36]

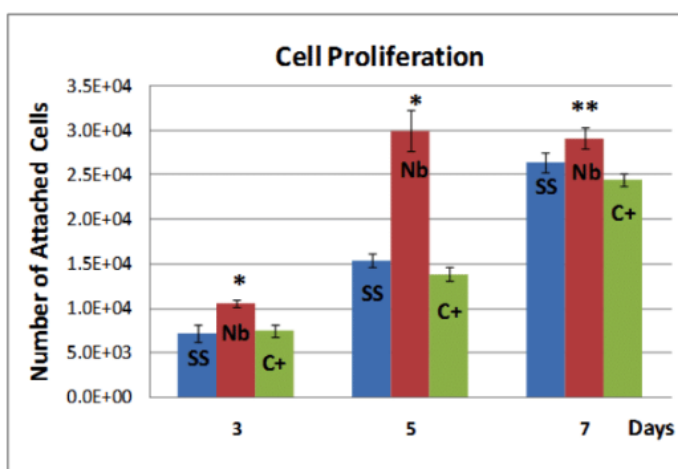


Obrázek 12 Imunofluorescenční mikroskopie Nb a SS [36]

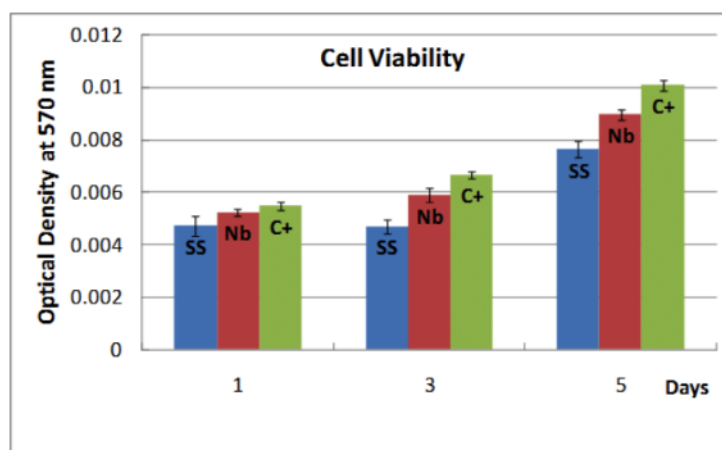
Povrchové složení a odolnost proti korozi jak základního materiálu, tak povlaku Nb byly studovány pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie a měření kontaktního úhlu vody ukázalo, že povrch Nb je hydrofobnější než substrát nerezové oceli. Se zaměřením na biokompatibilitu byly zjištěny následující výsledky znázorněny na následujících obrázcích. [36]



Obrázek 13 Adheze buněk [36]



Obrázek 14 Poliferace buněk [36]

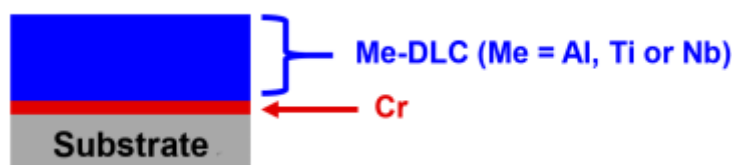


Obrázek 15 Životaschopnost buněk [36]

Obrázky názorně ukazují, že použití Nb má lepší výsledky ve všech testech. Niob jako substrát má nejvyšší hodnotu připojování buněk (obrázek 13) a také nejvyšší hodnotu při poliferaci buněk (obrázek 14). Životaschopnost buněk pro niobový povlak je lepší než u nerezové oceli, ale zároveň nižší než u polymerů (obrázek 15). Vzhledem k těmto výsledkům je patrné, že niob má dobré biokompatibilní vlastnosti, které jsou mnohem lepší než u jiných používaných materiálů, jako například již zmíněná korozivzdorná ocel, nebo polymer. [36]

3.1.3.2 Nb-DLC

Amorfní uhlíkový povlak s vlastnostmi podobnými diamantu a-C:H je metastabilní amorfní fáze uhlíku nesoucí sp² a sp³ vazby s různým množstvím vodíku. V poslední době je o ně zájem z hlediska své vysoké tvrdosti a odolnosti proti opotřebení. Většinou se jedná o zlepšení adheze DLC povlaků nanesením mezivrstvy mezi DLC povlakem a jeho základním materiálem. Mezivrstva Ti, Zr, W, Nb, Si nebo Cr prokázala zlepšení přilnavosti a opotřebení. Nb-DLC povlaky nabízejí nízký koeficient tření a vysoký výkon při adhezivním opotřebení. [37]



Obrázek 16 Schématické uspořádání povlaků Me-DLC [38]

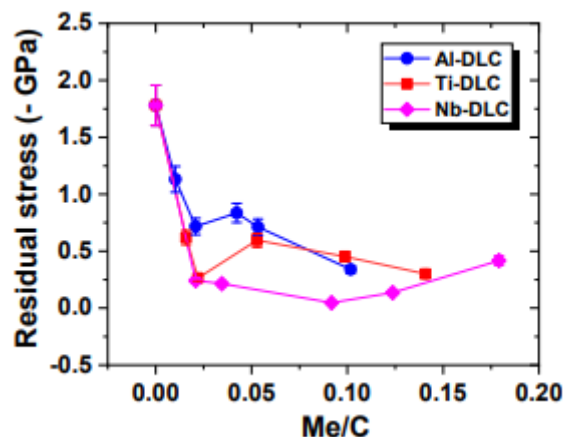
Obrázek 16 ukazuje schéma uspořádání povlaku na základním materiálu (substrate), kde je nanášena mezivrstva chromu (Cr) a následně povlak Me-DLC, v tomto případě Nb-DLC, tedy DLC dopované niobem.

Vliv množství dopantů v povlacích Me-DLC bylo zkoumáno podrobněji. Chemické složení stanovené pomocí EDS analýzy v tabulce 4 zobrazuje zvýšený poměr Me/C v závislosti na rostoucím proudu na povlakovaných vzorcích. [38]

Tabulka 4 Poměr Me/C v závislosti na proudu při výrobě [38]

	Current (A)	C (at.%)	Nb (at.%)	Nb/C
Nb-DLC Coatings	0.70	96.7	2.02	0.021
	0.80	95.6	3.3	0.035
	0.90	91.6	8.4	0.091
	1.00	89.0	11.0	0.120
	1.30	84.8	15.2	0.180

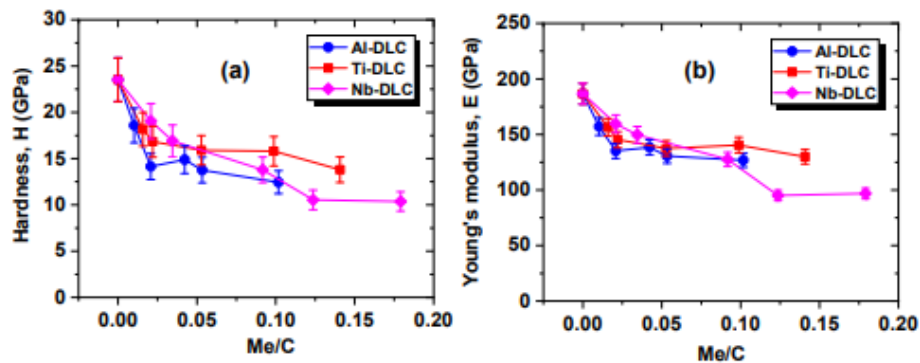
Zbytková napětí v povlacích Me-DLC jsou na obrázku 17. Výsledky testů prokázaly snížení zbytkového napětí pro Nb-DLC povlaky, kde je kovová příměs začleněna do uhlíkové matrice. Pro srovnání nedopované DLC dosahuje zbytkového napětí hodnoty 0,22 GPa, na rozdíl od povlaku Nb-DLC, kde je získaná hodnota 0,02 GPa pro poměr Nb/C 0,09. Z obrázku je patrné že účinek titanu a niobu je výraznější než účinek hliníku. [38]



Obrázek 17 Zbytková napětí v povlacích Me-DLC [38]

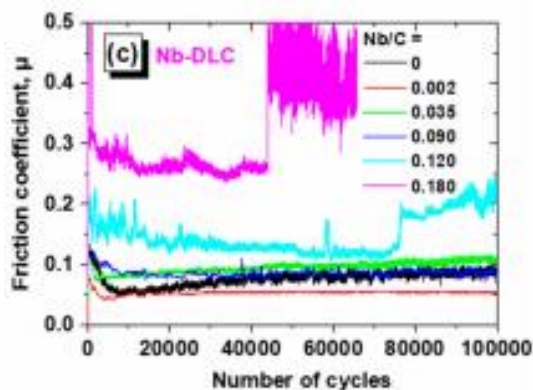
Stejně jako ke změně zbytkového napětí dochází vlivem dopování ke změně tvrdosti a Youngova modulu (obrázek 18). Nedopované DLC má tvrdost 24 GPa a Youngův modul

197 GPa, lze tedy pozorovat, že tyto hodnoty klesají s vlivem kovu v uhlíkové matrici. Tvrdost je v rozmezí 12 až 20 GPa a Youngův modul mezi 95-170 GPa pro povlaky Al-DLC, Ti-DLC a Nb-DLC. [38]



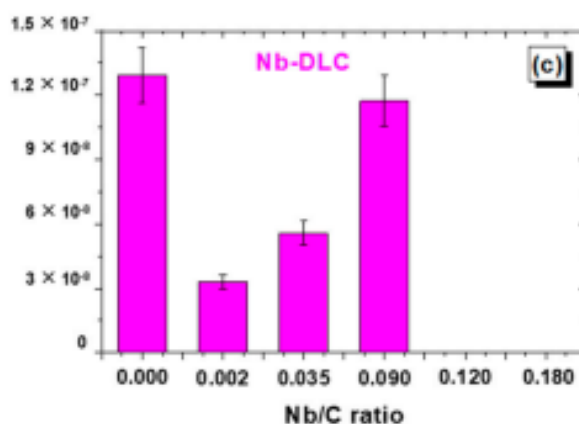
Obrázek 18 Tvrdost a Youngův modul v povlacích Me-DLC [38]

Vzhledem ke třecím vlastnostem bylo porovnáno tření u nedopovaného DLC a u DLC dopovaného kovem, v našem případě niobem. Výsledný diagram je zobrazen na obrázku 19. Průměrný koeficient tření DLC povlaků se snižuje při nízké kovové koncentraci, při vyšších úrovních se koeficient tření začíná zvyšovat. Niobové povlaky vykazují snížení koeficientu tření pro slabé dopování a pro vyšší obsah Nb například Nb/C 0,18 se koeficient tření zvyšuje a je vyšší než u nedopovaného DLC. Je tedy patrné, že Nb v DLC povlacích, zvyšuje podíl fáze sp², což podporuje vlastnosti mazání, a tedy nižší koeficient tření pro nízký obsah kovu v DLC. Když je vysoká koncentrace Nb koeficient tření se zvyšuje, což může způsobovat opotřebení, v tomto případě za to může zvýšení drsnosti při zvýšení Nb-DLC. [38]



Obrázek 19 Koeficient tření závislí na podílu Nb/C [38]

Na obrázku 20 lze vidět zlepšení odolnosti proti opotřebení u DLC s nízkou koncentrací Nb, avšak se zvyšující se koncentrací Nb dochází k dramatickému zvyšování opotřebení, a to vyššího než u nedopovaného DLC. [38]



Obrázek 20 Odolnost proti opotřebení v závislosti na podílu Nb/C [38]

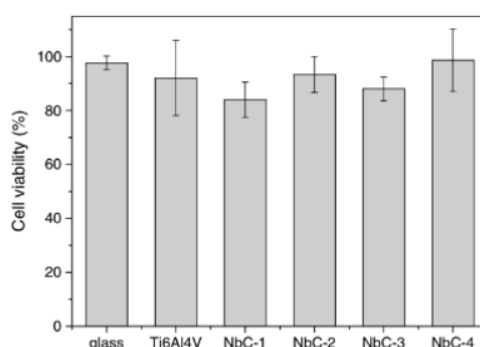
3.1.3.3 Nb-C

DLC povlaky bez vodíku mohou být rozděleny do dvou hlavních skupin podle vazebné struktury povlaku. Tetrahedrální amorfní uhlíkové (ta-C) fólie jsou vysoce sp³ vázané a poskytují tak povlaku vlastnosti podobné diamantu, jako je vysoká tvrdost a chemická inertnost. Amorfní povlaky bez vodíku (a-C) jsou vázány sp², a proto mají rozdílné tribologické vlastnosti ve srovnání s ta-C. Ve vlhkém prostředí mají povlaky ta-C poměrně stabilní třecí výkony, které vykazují hodnoty koeficientu tření přibližně v rozmezí 0,1 – 0,2. Amorfní a-C povlaky mají podobné třecí vlastnosti jako ta-C, ale míry opotřebení jsou vyšší než u ta-C. Me-C povlaky jsou široce studovány jako materiál pro ochranné filmy, díky svým vynikajícím vlastnostem s ohledem na opotřebení a tření. Byly zkoumány povlaky Nb-C jako možnosti na ochranné vrstvy používané pro výše zmíněné lékařské implantáty již v roce 2011. Vzhledem k tomu byly připraveny vzorky povlaků s různými poměry C/Nb a dále byly analyzovány. V tabulce 5 jsou uvedeny poměry Nb/C v procentech. [32,39,40]

Tabulka 5 Vzorky Nb-C s různými podíly C/Nb [40]

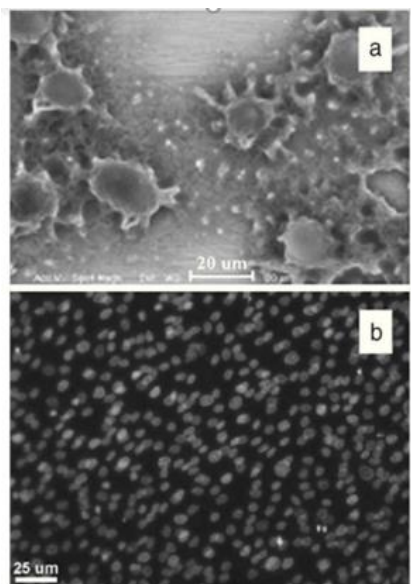
Coating	F _R (%)	t (nm)	Elemental composition (at.%)			C/Nb
			Nb	C	O	
NbC-1	15	1620	57.79	40.6	1.7	0.70
NbC-2	30	1660	49.1	48.2	2.7	0.98
NbC-3	35	1750	43.0	54.5	2.5	1.27
NbC-4	45	1700	33.1	63.8	3.1	1.93

Adheze osteoblastů je důležitou počáteční fází interakce buňky a materiálu implantátu. Kvalita této fáze ovlivní schopnost buněk poliferosvat v budoucích fázích. Obrázek 21 ukazuje životaschopnost buněk po 5 dnech inkubace na potažených a kontrolních vzorcích. Je vidět, že neexistují žádné významné rozdíly mezi procenty životaschopnosti. Je patrný rozdíl v povlaku NbC-4, který vykazuje nejvyšší životaschopnost (98,7 %). Tato hodnota je nejbližší hodnotě pozitivního kontrolního vzorku (100 %). [40]



Obrázek 21 Životaschopnost buněk ve skle, na Ti6Al4V a na Nb-C povlácích [40]

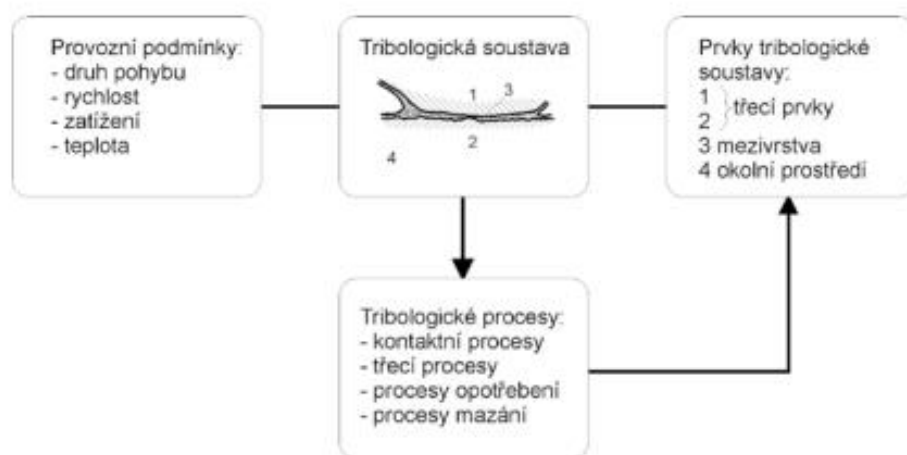
Na vzorek NbC-4 byly naneseny buňky. Pouze po 2 hodinách růstu byly vzorky pravidelně rozmístěny na povrchu povlaku (obrázek 22). Na snímku *a* je vidět, že buňky si zachovávají svou morfologii, silně přilnou k substrátu a udržují buněčný růst, což ukazuje na dobré biokompatibilní vlastnosti povlaku. Po pěti dnech inkubační doby ukázal fluorescenční mikroskop na obrázku *b* obarvené buňky dobře rozptýlené na vzorku NbC-4. Tento vzorek ukazuje, že povrch umožňuje kolonizaci buněk. [40]



Obrázek 22 Kolonizace buněk na povlaku Nb-C [40]

4 Tribologie kloubních spojení

Tření je spojeno s přeměnou mechanické energie v teplo a s opotřebením, což je degradační proces vedoucí k úbytku materiálu z třecích povrchů neboli k otěru. Tření a otěr je možné zmenšit mazáním, jehož úlohou je prostřednictvím maziva zabránit styku pohybujících se povrchů. Dalším pojmem je biotribologie, který byl zaveden roku 1973 jako vědecký obor, který pokrývá veškeré aspekty tribologie v souvislosti s biologickými objekty jako jsou klouby člověka ve stavu přírodním i ve stavu po implantaci umělé náhrady. Tyto třecí prvky společně s mazivem a okolním prostředím tvoří tribologickou soustavu. [41]



Obrázek 23 Tribologická soustava [41]

Pokud posuzujeme tribologii u implantovaných kloubních náhrad, musí se uvažovat faktory, které mají na tyto poměry zásadní vliv. Jedná se zejména o měrný tlak na kontaktních plochách a jeho časové proměny, kluzná rychlost, mazání, mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti použitých materiálů, dále tvarový nesoulad kontaktních ploch a také doba trvání nebo kluzná dráha. [42]

4.1 Mechanické vlastnosti

4.1.1 Opotřebení

Opotřebení je definováno jako trvalá nežádoucí změna povrchu materiálu vlivem různých mechanických účinků. Tyto účinky mohou být doprovázeny účinky chemickými, fyzikálními i elektrickými. Vlivem opotřebení dochází ke změně povrchové vrstvy např.

mikroplastická deformace, únavové poškození, vznik oxidů, změna mikrostruktury nebo aktivace povrchové vrstvy. Opotřebení je velmi sledovaným parametrem především u implantátů, které jsou namáhány většími zatěžovacími silami to jsou např. kloubní náhrady. [30]

Adhezivní opotřebení vzniká při pohybu dvou těles během kluzu a je jedním z nejdůležitějších opotřebení, které se analyzuje. Kontakt dvou těles neprobíhá po celé ploše, ale pouze na vybraných dotkových místech, kde vytlačované částičky z jednoho povrchu přiléhají na povrch druhý. Kdyby došlo ke ztrátě uvolněných částic v těle, mohou způsobit zánětlivé reakce. Jako ochranné opatření je co nejhladší povrch. [30]

Abrazivní opotřebení je oddělování částic a poškozování funkční vrstvy tělesa, které podléhá opotřebení rýhováním a řezáním těmito částicemi nebo tvrdým a drsným povrchem druhého tělesa, ke kterému dochází při relativním pohybu dvou těles, kdy tvrdší těleso proniká do povrchu tělesa měkčího. Pro zabránění vzniku tohoto opotřebení je možné zvýšit tvrdost, nebo snížit zatížení. [30,43]

Únavové opotřebení se vytváří na místech, kde působí na povrch stykové namáhání, jehož příčinou je valivý pohyb. Při tomto opotřebení se mohou vytvářet trhliny, které vyvolávají drolení nebo vytrhávání kusů materiálu z funkčního povrchu. [30]

4.1.2 Tření

Tření je pojem, který vyjadřuje odpor proti pohybu, který vzniká mezi dvěma tělesy v oblasti jejich povrchového dotyku, ve směru příčném k nim. Mezi těmito povrchy může být přítomno médium jako třecí vrstva nebo může docházet k většímu tření, pokud povrchy nejsou mazány, společně s tím dochází i ke většímu opotřebení. Pro popis a určení velikosti tření se využívá součinitel tření, ten je určen poměrem třecí síly a síly normálové. Jelikož kloubní implantáty po sobě při pohybu kloužou, je potřeba aby koeficient tření použitých materiálů byl minimální z hlediska funkce i životnosti. Produkty tření nesmí být toxické, jinak může dojít k nežádoucí reakci s okolní tkání. [42,44]

4.1.3 Adheze

Adheze neboli přilnavost, je schopnost materiálů k sobě přilnout. Z hlediska fyzikálního se jedná o přenos tečných sil při styku dvou povrchů bez zjevného pohybu. Měření adheze tenké vrstvy je kritickým požadavkem ve vývoji, vyhodnocování, výrobě a použití

tenkých vrstev. Jedná se o jednu z nejsložitějších fyzikálních vlastností ke stanovení, jelikož zatížení není pouze vlastnost, ale odezva systému na dané podmínky testu. Standardní metodou pro vyhodnocování přilnavosti povlaků je tzv. scratch-test. Pokud je hodnota adheze větší než 60 N, je patrné že při běžných aplikacích nedojde ke stržení či odloupení vrstvy. Adheze povlaku závisí mimo jiné i na jeho celkové tloušťce a podkladovém materiálu. [45,46,47]

4.1.4 Tvrдость

Tvrдость je nejzákladnější vlastnost každého povlaku. Na její hodnotě závisí odolnost proti abrazivnímu opotřebení. Tvrдость je definována jako schopnost materiálu odolávat pronikání cizího tělesa. Hlavně pro funkční povlaky je tvrдость jednou z nejdůležitějších vlastností, které jsou snadné k zjištění. Hodnoty tvrđosti jsou uváděny bez jednotek, nebo jsou odvozeny ze vztahu pro tlakovou sílu a plochu vtisku a poté jsou značeny MPa. Pro značení je používána značka H a zkoušky se rozdělují na vrypové, vnikací a odrazové. U tvrdých povrchů se rozšíří rozsah plastické mikrodeformace ve styku jednotlivých nerovností. Sníží se koeficient tření tam, kde k interakci povrchů dochází při tření bez použití maziva a dále se zmenší tepelné i mechanické namáhání v oblasti kontaktu, čímž dochází k zmenšení intenzity degradace. [48,49,50]

4.1.5 Drsnost

Drsnost povrchu je důležitý činitel pro dynamicky namáhané součásti, které se porušují od povrchu. Větší drsnost nepříznivě působí na únavovou pevnost součásti a její odolnost proti otěru. Interakce na buněčném povrchu hraje klíčovou roli pro aplikaci biomateriálů v ortopedii. Je zřejmé, že nejen chemické složení ovlivňuje buněčnou adhezi, migraci, poliferaci a diferenciaci, ale také povrchová topografie materiálu, ale zároveň výzkum ukazuje, že hrubé povrchy usnadňují adhezi bakterií, což ztěžuje léčbu těchto infekcí systémovými antibiotiky. [51,52,53]

4.2 Provedené simulační procesy kloubů

Dochází k provedení řadě mechanických zkoušek pro studium jevů během opotřebení na površích ortopedických implantátů. Využívají se speciálně navržené simulátory, které umožňují zkoumat dlouhodobé opotřebávání v kratších časových intervalech. Pět let aktivity může být simulováno během tří měsíců. Metoda musí přesně simulovat pohyby

spojené s funkcí zařízení, a proto byly navrženy simulátory, které lépe napodobují měnící se napětí. Celkový kloub tak podstoupí nepravidelné zatížení, vzhledem k rotaci a napětí, což ovlivní stav materiálu. [54]

Nejnovější simulátory se pokoušejí replikovat změny tlakové síly v těle na přirozený pohyb kloubů při chůzi, skákání nebo běhu. Rovněž simulují točivý moment a různé směry pohybu aplikované na klouby spolu se zkoumáním možného dopadu na opotřebení. Kromě toho je v těle přítomna synoviální tekutina, která maže klouby a umožňuje snadný pohyb, pomáhá snížit tření a opotřebení v reálných spojích, proto je důležité používat tekutiny s vlastnostmi podobným synoviální tekutině, aby se vytvořila skutečná odezva. Řada norem pro testování opotřebení umělých kloubů byla zavedena jak z ISO (14242; 14243; 18192), tak z ASTM (F2025). [54,55]

4.2.1 Kov – kov

Kloubní náhrady typu kov-kov se začali vyrábět v 60. letech 20. století. Avšak špatný materiál a konstrukce vedli k rychlému selhání náhrad. Další vývoj vzhledem ke konstrukci tyto problémy odstranil a docházelo k nižšímu opotřebení než v kombinaci s UHMWPE včetně komplikací, které byly spojeny s reakcemi okolních tkání. V dnešní době stále přetrvávají obavy, že otěrové částice způsobují uvolňování iontů, které mohou způsobovat komplikace a zvýšenou hladinu kobaltu a železa v krvi. Alternativou k minimalizaci opotřebení kloubních povrchů i uvolňování kovových iontů spočívá v potahování kovových povlaků, které umožňují udržet vysokou mechanickou odolnost a relativně nízkou cenu. Nejúčinnějším výsledkem je dosaženo tehdy, když jsou povrchové povlaky aplikovány na oba kloubové povrchy. [56,57]

4.2.2 Kov – polymer

V 60. letech 20. století byla využívána kombinace kov – UHMWPE, kde kovová byla hlavice a UHMWPE lůžko. Časem se ukázalo, že tato kombinace produkuje vysoké množství otěrových částic. Tyto částice způsobují reakci v okolní tkáni a následné selhání náhrady. Postupem času v 90. letech 20. století se začal vyrábět modifikovaný UHMWPE, který vykazoval menší uvolňování otěrových částic. V dnešní době se používá i kombinace s hlavicí z keramiky, která ale není doporučována aktivnějším a mladším pacientům. Stále více se zavádějí nové kombinace, které by snižovali opotřebení

a zlepšovali životnost kloubních implantátů. Pro nahrazení UHMWPE byl rozsáhle zkoumán PEEK, zejména proti keramice namísto kovu. [55,56,57]

4.2.3 Polymer – polymer

V roce 2016 začaly být zkoumány kombinace PEEK-PEEK pro menší klouby. Nedávno byla také navržena kombinace UHMWPE-PEEK jako hlavní kandidát pro kolenní implantáty. Všechny tyto kombinace jsou stále zkoumány v laboratořích a před možnými klinickými aplikacemi je stále vyžadováno rozsáhlé předklinické testování. V roce 2018 čínská společnost Okani Medical Technology vyvinula celopolymerový implantát pro koleno na bázi PEEK. Tento implantát by měl nabízet delší životnost při nižších nákladech než tradiční kovové implantáty. Společnost hodnotila životnost, která simuluje normální chování při chůzi po dobu 10 let. Tento implantát vykazoval o 50 % nižší opotřebení než kovový implantát. Na rozdíl od implantátů vyrobených z chromu a kobaltu nebo slitiny titanu vykazují implantáty z PEEKu vlastnosti podobné kosti, které mohou zlepšit pohodlí pacienta, zajistit stabilnější fixaci v průběhu času a prodloužit životnost implantátu v důsledku sníženého opotřebení. [12,55]

5 Experimentální část

Tribologické povlaky na základě DLC splňují požadavky pro použití v ortopedických aplikacích. Jsou netoxické, tvrdé a otěruvzdorné, ale mohou vykazovat problémy s adhezí k základnímu materiálu. Důvodem je jejich vysoké vnitřní pnutí. Pro testování byly proto vybrány uhlovodíkové povlaky dopované niobem Nb-DLC (Nb-C:H), u kterých bylo možné změnou množství Nb a C optimalizovat jejich mechanické vlastnosti.

5.1 Charakteristika vzorků

Vzorky z oceli 1.2379 byly povlakovány v povlakovacím zařízení Hauzer Flexicoat 850 se dvěma rovinnými magnetrony metodou nerovnovážného magnetronového naprašování. Před vlastní depozicí byly vzorky odmaštěny acetonem v ultrazvukové pračce a sušeny horkým vzduchem.

Následně byly vzorky v depoziční komoře umístěny do rotačního držáku v pozici umožňující dvouosou rotaci pro dosažení dokonalé homogenity tloušťky povlaku. Povrch vzorků byl čištěn 20 minut v argonové plazmě.

Na vzorky byla nanášena pomocí magnetronového naprašování adhezní mezivrstva TiNb z titanového (99,6 % Ti) a niobového (99,95 % Nb) terče v argonové atmosféře (99,999 % Ar, tok 90 sccm). Nanášení TiNb povlaku probíhalo v DC módu s příkonem na katodě 4 kW na titanovém a 3 kW na niobovém terči. Předpětí na vzorcích bylo -75 V, depoziční teplota 200 °C a depoziční čas 20 minut.

Na adhezní mezivrstvu navazoval gradientní povlak nanesený metodou reaktivního magnetronového naprašování vytvořený pouze z niobového terče postupným zvyšováním toku acetylénu (99,6 % C₂H₂). Pomocí třech různých toků acetylénu (30 sccm 50 sccm a 70 % sccm) byly vytvořeny povlaky s odlišným množstvím Nb a C. Nanášení Nb-C:H povlaků probíhalo v DC pulzním módu s frekvencí 40 kHz na katodě s příkonem 5kW na niobovém terči. Depoziční teplota byla 200 °C a pracovní tlak v rozmezí 0,2-0,3 Pa. Na vzorky bylo aplikováno DC pulzní předpětí -75 V s frekvencí 40 kHz. Čas depozice samotného povlaku Nb-C:H byl 6 hodin.



Obrázek 24 Povlakování v zařízení Flexicoat 850 Hauzer

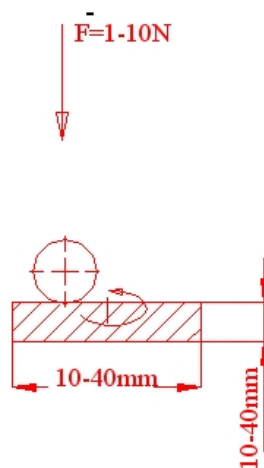
K určení množství niobu v povlaku Nb-DLC na povrchu vzorků byla využita metoda EDS (energy dispersive spectroscopy). Následující tabulka 6 ukazuje množství prvků v atomových procentech v povlaku. Klesá množství uhlíku C, ale stoupá množství niobu Nb, které u třetího vzorku dosahuje hodnoty kolem 22 %.

Tabulka 6 Procentuální množství prvků ve vzorcích (at%)

1. vzorek		2. vzorek		3. vzorek	
prvek	množství [%]	prvek	množství [%]	prvek	množství [%]
C	93,54	C	90,22	C	77,8
Ar	1,13	Ar	0,87	Ar	0,35
Nb	5,33	Nb	8,91	Nb	21,85

5.2 Tribologické měření

Na principu Pin-on-Disk (obrázek 25) bylo provedeno měření pro stanovení koeficientu tření a rychlosti opotřebení. Použit byl tribometr CSM Instrument (THT-S-CE-0000 PIN-ON-DISC). Kulička je normálovou silou zatížena na rotující disk. Ze znalosti normálové síly a měřené třecí síly je potom vypočítán koeficient tření. [58,59]



Obrázek 25 Schéma měření Pin-on-Disc [58]

5.3 Analýza opotřebení povrchu

5.3.1 Optická mikroskopie

Pro zjištění otěru povrchu jak PINŮ (kuliček), tak i DISKŮ (vzorků) byla použita světelná mikroskopie. Jde o jednu z nejběžnějších zobrazovacích metod. Zkoumány byly všechny vzorky, tedy vzorky s různými poměry Nb v povlaku i kuličky z různých materiálů. K měření byly použity dva světelné mikroskopy, a to stereomikroskop NIKON SMZ 1500 vybavený CCD kamerou pro měření otěru kuliček a metalografický mikroskop NEOPHOT 32 vybavený CCD kamerou pro měření tribologických stop zkušebních vzorků. [26]

5.3.2 Měření pomocí optického profilometru

Pro přesné vyhodnocení otěru povlaku byl použit optický profilometr Zygo NewView 7200. Pracuje na principu interferometru. Optická osa musí být během použití kolmá na povrch vzorku, aby došlo k co nejpřesnějšímu měření. Byla měřena velikost stop na vzorcích vzhledem k procentuálnímu množství niobu v povlaku a použitému protikus. [26,59]

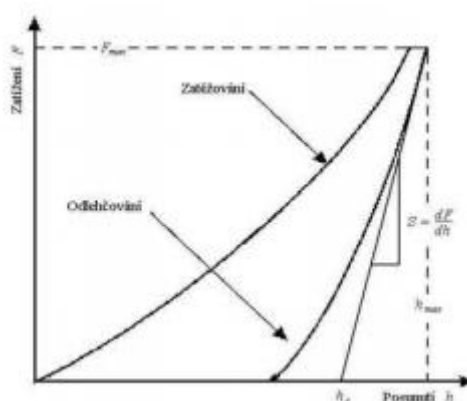


Obrázek 26 Optický profilometr zygo NewView 7200

5.4 Analýza mechanických vlastností povlaků

5.4.1 Měření nanotvrdosti

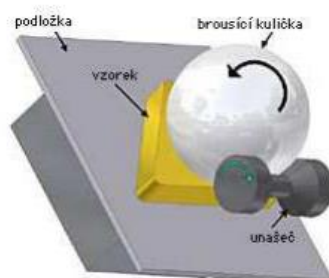
Měření nanotvrdosti na nanoindentoru NanoTest od firmy Micro Test je metoda, při které se testují elastické a plastické vlastnosti tenkých vrstev a povlaků. Indentor vytváří vtisky do vzorku při zadané přitlačné síle a celý tento proces je monitorován. Při měření je monitorována hloubka vniku indentoru při zatěžování a následně odlehčení. Ze získaného průběhu se hodnotí nanotvrdost a elasticita materiálu.[26]



Obrázek 27 Příklad indentační křivky [26]

5.4.2 Měření tloušťky vrstvy

Pro změření tloušťky vrstvy Nb-DLC na vzorcích bylo použito zařízení kalotest, přesněji přístroj CSM Instrument Calotest Compact. Princip měření spočívá v otáčení leštěné kuličky, na kterou je nanesena diamantová pasta, a tak dochází postupně k probroušení vrstev až na základní materiál. [60]



Obrázek 28 Schéma měření pomocí kalotestu [60]

Pomocí mikroskopu lze s průměrem kuličky a změřených průměrů kulových vrchlíků pomocí výpočtů stanovit tloušťku nanesené vrstvy.

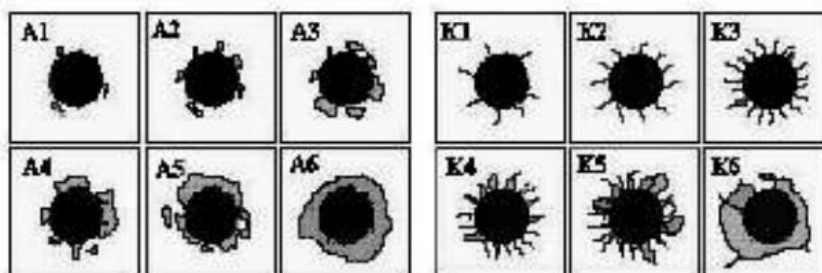
5.4.3 Měření adheze

Pro zjištění adheze povlaků byl použit scratch test, jedná se o nejpoužívanější, rychlou a účinnou metodu pro získání kritického zatížení. Použitý přístroj byl CSM Instrument Revetest Xpress. Během testu jsou sledovány hloubky průniku indentoru pro dané zatížení kdy se testovaný vzorek pohybuje kolmo a tím vznikne vryp. Adheze je potom vyhodnocena pomocí mikroskopu a následně jsou vybrány hodnoty, které jsou pro toto měření důležité a z kterých se následně stanoví zatížení, při kterém začne docházet k porušení (delaminaci) povlaku. [26]

5.4.4 Adheze pomocí vnikacího testu

Další možnost, jak posoudit adhezi povlaku vzhledem k základnímu materiálu je využití vnikacího testu neboli Mercedes testu. Patří mezi rozšířené metody, které vedou k zjištění kvality spojení mezi povlakem a materiálem. Jedná se o nenáročnou metodu, při které je vtisk způsobem pnutí na rozhraní systému povlak-materiál. Napětí vyvolá na rozhraní

povlak-materiál vznik trhlinek, které se šíří k povrchu. Vyhodnocení se provádí přiřazením vtisku do určité kategorie s adhezním číslem, které charakterizuje stupeň odloupení vrstvy nebo popraskání. [61]



Obrázek 29 Hodnocení porušení okolí vtisku vytvořeného Rockwellovým indentorem [61]

5.5 Analýza povrchu a chemického složení

5.5.1 Elektronová mikroskopie

Pro analýzu otěru na vzorcích povlaku Nb-DLC byl použit elektronový mikroskop JOEL JSM-7600 F. Jedná se o řádkovací mikroskop s vysokým rozlišením až do 1,2 nm, který je doplněn o detektor difraktovaných zpětně odražených elektronů (EBSD) a detektor energiového spektra charakteristického RTG záření (EDS). Mezi hlavní parametry elektronového mikroskopu patří zvětšení, a to 25x až 1 000 000x, dále zrychlující napětí 0,1 kV až 30 kV a proud 1 pA až 200 nA. Chemické složení bylo určováno pomocí EDS metody. [62]

6 Výsledky a diskuze

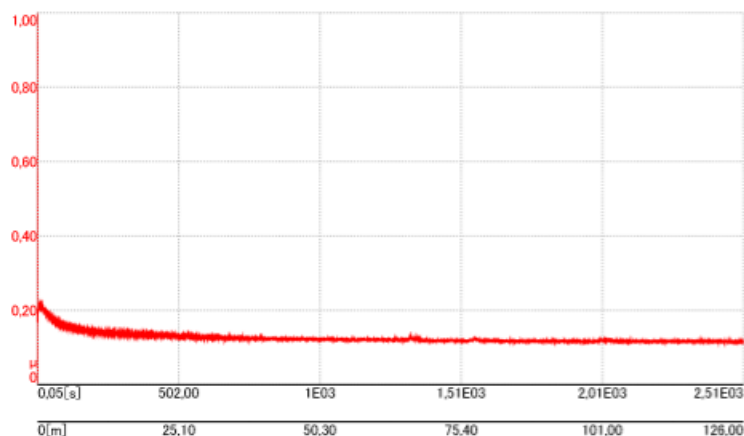
Tribologické měření

Bylo provedeno 9 měření v různých kombinacích třecích dvojic (tabulka 7). Mezi hlavní zvolené parametry patří teplota vzorku 20 °C, zatížení 5 N, lineární rychlost 5 cm/s a počet cyklů 5000. Měření probíhalo v roztoku PBS (Phosphate Buffered Saline) a jedná se o fyziologický roztok pufrovaný fosfátem.

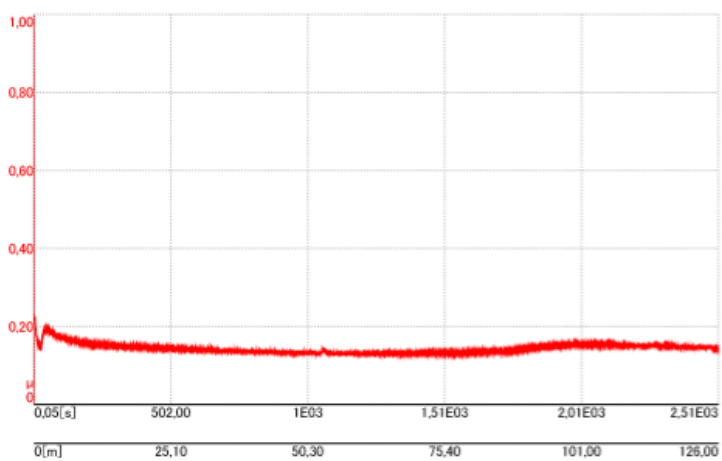
Tabulka 7 Kombinace vzorků pro měření Pin-on-Disc

	Vzorky s povlakem Nb-DLC		
Poměr Nb v DLC	5 %	8 %	22 %
Kuličky	ocel	ocel	ocel
	keramika	keramika	keramika
	PEEK	PEEK	PEEK

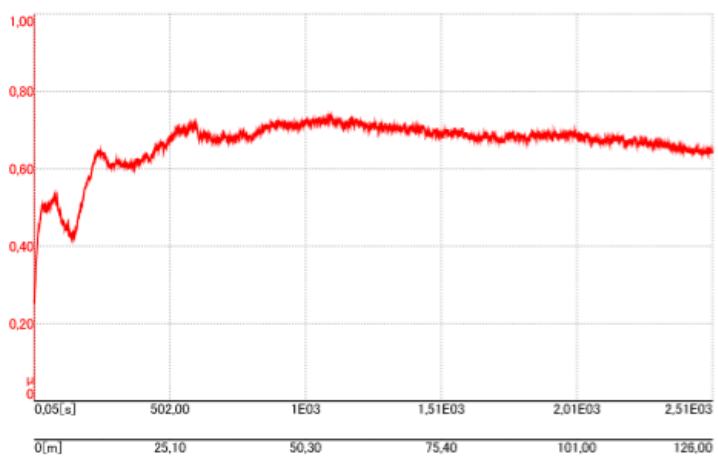
Výsledné grafy z měření koeficientu tření jsou na následujících obrázcích. Měření probíhalo pro vzorky s povlakem Nb-DLC s 5 % Nb (obrázek 30), 8 % Nb (obrázek 31) a 22 % Nb (obrázek 32) a ocelovou kuličkou. Zbývající průběhy jsou uvedeny v příloze.



Obrázek 30 Výsledný graf měření koeficientu tření pro povlak Nb-DLC (5 % Nb) a ocelovou kuličku



Obrázek 31 Výsledný graf měření koeficientu tření pro povlak Nb-DLC (8 % Nb) a ocelovou kuličku



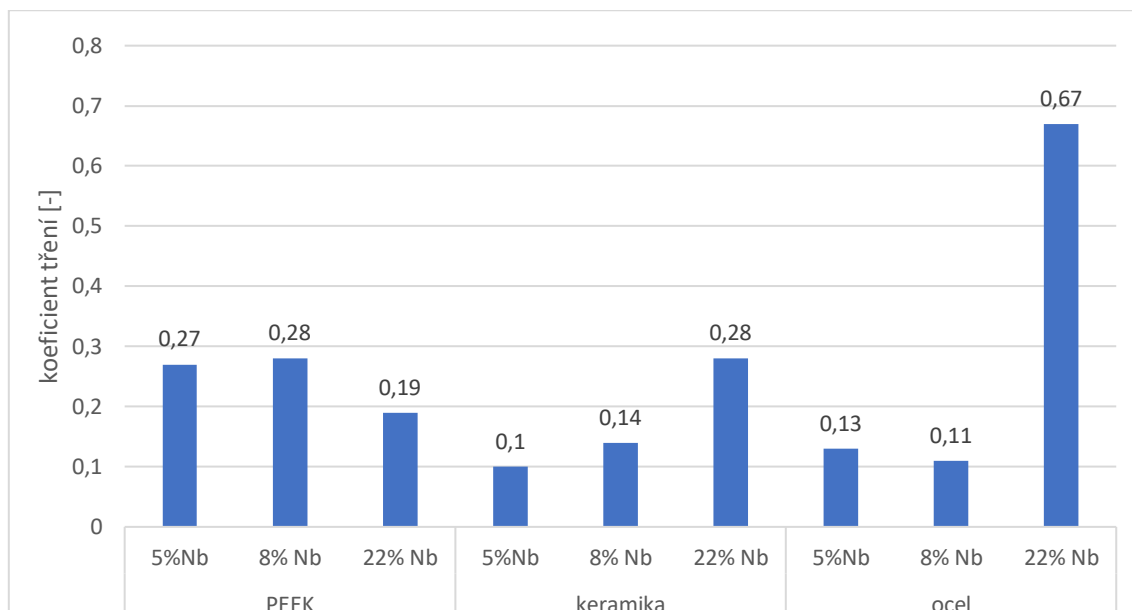
Obrázek 32 Výsledný graf měření koeficientu tření pro povlak Nb-DLC (22 % Nb) a ocelovou kuličku

Tabulka 8 znázorňuje výsledky, které byly naměřeny na tribometru metodou Pin-on-Disc. Postupně proběhlo 9 měření, které kombinovalo vzorky s různým poměrem Nb v povlaku Nb-DLC a to 5 %, 8 % a 22 % a kuličky různých materiálů a to keramické, ocelové a z PEEKu.

Tabulka 8 Výsledky měření koeficientu tření

Vzorek	Start	Minimum	Maximum	Průměrná hodnota	Standartní odchylka
5 %Nb	[-]				
PEEK	0,217	0,207	0,3	0,274	0,013
keramika	0,117	0,083	0,244	0,099	0,009
ocel	0,168	0,111	0,242	0,125	0,015
8 % Nb	[-]				
PEEK	0,181	0,171	0,315	0,283	0,014
keramika	0,139	0,118	0,159	0,141	0,007
ocel	0,218	0,122	0,24	0,114	0,013
22 % Nb	[-]				
PEEK	0,267	0,175	0,309	0,195	0,021
keramika	0,193	0,124	0,423	0,282	0,068
ocel	0,251	0,249	0,97	0,665	0,113

V tabulce 8 jsou uvedeny hodnoty koeficientu tření na začátku měření, kde největší hodnotu má kombinace Nb-DLC s 22 % Nb a kuličkou z PEEKu a zároveň nejmenší hodnotu má kombinace Nb-DLC s 5 % Nb a keramickou kuličkou. Další jsou hodnoty minima a maxima hodnoty koeficientu tření a dále nejdůležitější hodnota, která určuje průměrnou hodnotu koeficientu tření, kde má kombinace Nb-DLC s 22 % Nb a ocelovou kuličkou hodnotu největší a kombinace Nb-DLC s 5 % Nb a keramickou kuličkou má hodnotu koeficientu tření nejmenší.



Obrázek 33 Hodnoty koeficientů tření vzhledem k materiálům kuliček a procentuálnímu množství Nb v povlaku Nb-DLC

Z obrázku 33 je názorně vidět, jak se liší hodnoty koeficientu tření vzhledem k procentuálnímu množství niobu v povlaku vzorku a vzhledem ke zvolenému materiálu použitých kuliček. Pro kuličky z materiálu PEEK lze vidět, že koeficient tření s větším procentem Nb v povlaku vzorku mírně vzrostl, ale při ještě větším podílu Nb klesl o hodnotu až 0,1, proto je možné, že poměr niobu v povlaku Nb-DLC znatelně ovlivňuje koeficient tření u protikusu z PEEKu. Při měření, kde byly použity keramické kuličky docházelo ke zvyšování koeficientu tření vzhledem ke zvyšování Nb v povlaku, lze proto určit, že při použití protikusu z keramiky není výhodné zvyšovat procentuální podíl niobu v povlaku Nb-DLC. Posledním měřením je měření, kde byla použita kulička ocelová. Mírný pokles u zvýšeného množství Nb ve vzorku, ale zároveň výrazný nárůst koeficientu tření pro největší podíl niobu a to pro 22 % Nb. Tato hodnota je nejvyšší v celém měření. Pro zvyšování procentuálního podílu niobu v povlaku Nb-DLC na měřených vzorcích lze určit, že nejlepší možností materiálu pro protikus je PEEK, což je jediný ze tří materiálů, kde dochází k výraznému kladnému ovlivňování koeficientu tření.

Optická mikroskopie

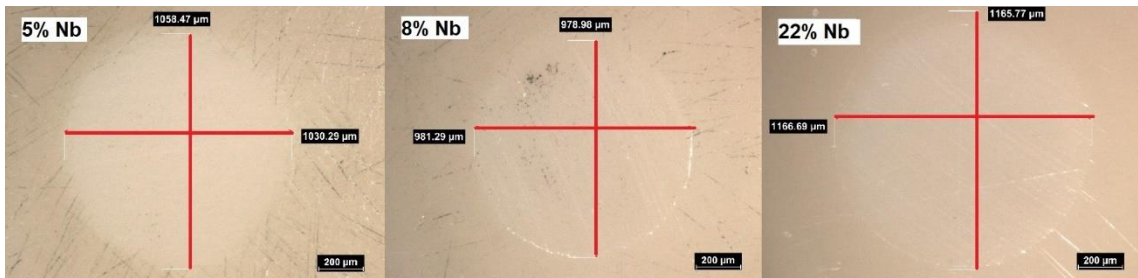
Pro vyhodnocení kuličky a disku byla použita optická mikroskopie. Na použitých kuličkách byly po skončení měření změřeny dva na sebe kolmé průměry. Pomocí těchto průměrů byl následně dopočítán objemový úbytek pinu podle následující rovnice:

$$V_{pin} = \frac{\pi A^3 B}{32D}$$

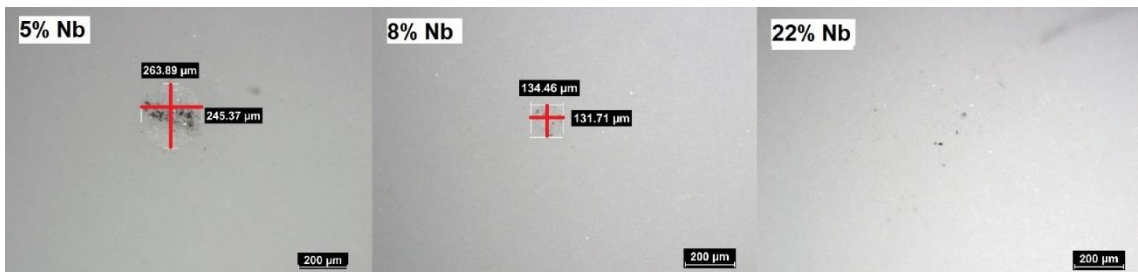
Kde: A - Nejmenší průměr stopy

B - Průměr v kolmém směru

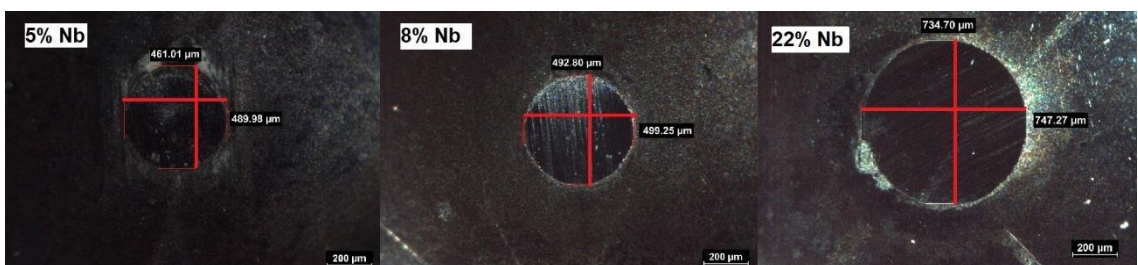
D - Průměr kulového vzorku (6mm)



Obrázek 34 Opotřebení kuliček z PEEKu



Obrázek 35 Opotřebení kuliček z keramiky



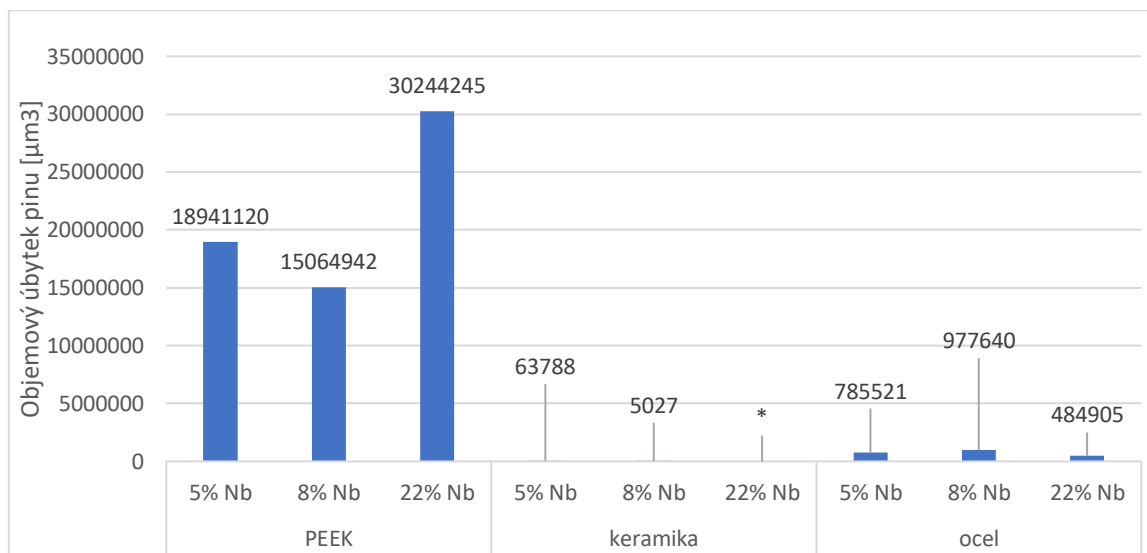
Obrázek 36 Opotřebení kuliček z oceli

Na předchozích obrázcích lze vidět opotřebení kuliček po provedení testů na tribometru. U kuliček z PEEKu (obrázek 34) jsou průměry nejvyšších hodnot. Pro keramické kuličky (obrázek 35) je opotřebení nejmenší a zmenšuje se postupně s větším podílem Nb v povlaku, z obrázku lze vidět, že pro 22 % Nb v povlaku není opotřebení viditelné. Vzhledem k ocelovým kuličkám (obrázek 36) dochází ke zvětšování průměrů se zvyšujícím se podílem Nb v povlaku protikusu.

Tabulka 9 Výsledky měření objemového úbytku pinu

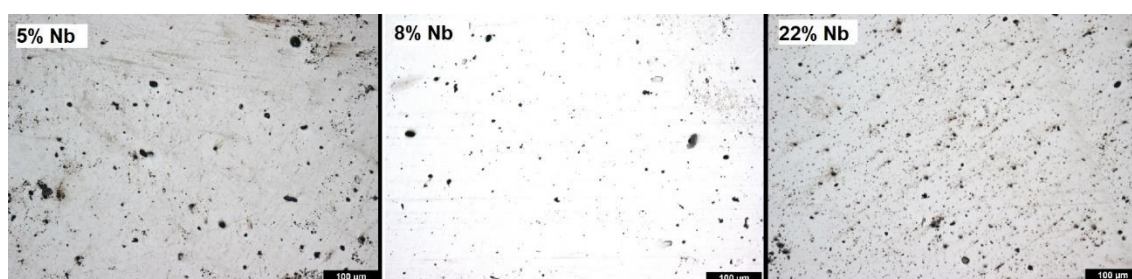
Vzorek	Nejmenší průměr stopy	Průměr v kolmém směru	Objemový úbytek pinu	Rychlost opotřebení pinu
5% Nb	[μm]		[μm^3]	[mm^3/Nm]
PEEK	1030,29	1058,47	18941119,81	$3,007 \times 10^{-5}$
keramika	245,37	263,89	63787,56	$1,013 \times 10^{-7}$
ocel	461,01	489,98	785521,43	$1,247 \times 10^{-6}$
8% Nb	[μm]		[μm^3]	[μm^3]
PEEK	978,98	981,29	15064942,4	$2,391 \times 10^{-5}$
keramika	131,71	134,46	5026,87	$7,979 \times 10^{-9}$
ocel	492,8	499,25	977639,67	$1,552 \times 10^{-6}$
22% Nb	[μm]		[μm^3]	[μm^3]
PEEK	1165,77	1166,69	30244244,78	$4,8 \times 10^{-5}$
keramika	X	X	X	X
ocel	734,7	747,27	4849046,08	$7,367 \times 10^{-6}$

Tabulka 9 ukazuje výsledky z měření kuliček (pinů) a to jejich nejmenší průměry stop a průměry v kolmém směru pomocí kterých byl dopočítán objemový úbytek pinu v μm^3 a také rychlost opotřebení pinů v mm^3/Nm . První část tabulky určuje objemové úbytky pinů a rychlosti opotřebení pro protikusy s 5 % Nb v povlaku, kde nejmenší hodnotou disponuje keramická kulička, v druhé části tabulky je protikus s 8 % Nb v povlaku, kde nejmenší hodnotu má opět keramika a ve třetí části pro 22 % Nb v povlaku opět hodnota u keramické kuličky, kde nebylo možné změřit průměr. Největších hodnot objemových úbytků i rychlostí opotřebení na kuličkách dosahuje PEEK s největší hodnotou pro vzorek s 22 % Nb v povlaku a nejmenší hodnotou pro vzorek s 8 % Nb v povlaku protikusu, kde je tato hodnota přibližně o polovinu menší než u 22 % Nb v povlaku.

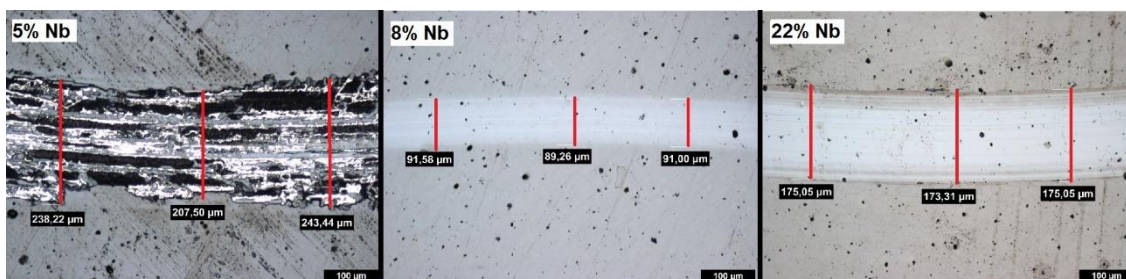


Obrázek 37 Objemové úbytky pinů vzhledem k materiálům kuliček a procentuálnímu množství Nb v povlaku Nb-DLC

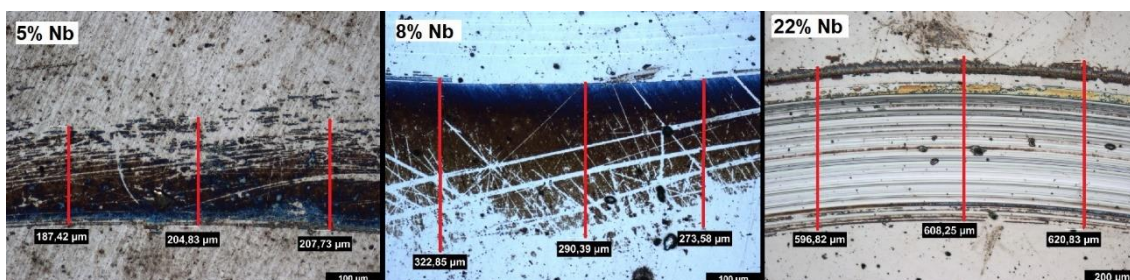
Obrázek 37 znázorňuje hodnoty objemového úbytku pinů z keramiky, oceli a PEEKu. Lze vyčíst že velmi výrazné jsou hodnoty pro PEEK a nejmenších hodnot dosahuje keramika. U kuliček z PEEKu pro nejvyšší podíl niobu v povlaku u protikusu jsou hodnoty nejvyšší. U keramiky jsou si hodnoty velice podobné a lze vidět, že procento niobu v povlaku nijak zvláště neovlivňuje opotřebení pinu, podobně je tomu i u ocelových pinů, kde je opotřebení vyšší, ale opět je rozdíl hodnot pro různé poměry Nb v povlaku zanedbatelný vzhledem k hodnotám PEEKových kuliček.



Obrázek 38 Opotřebení vzorků pomocí PEEK kuličky



Obrázek 39 Opatřebení vzorků pomocí keramické kuličky



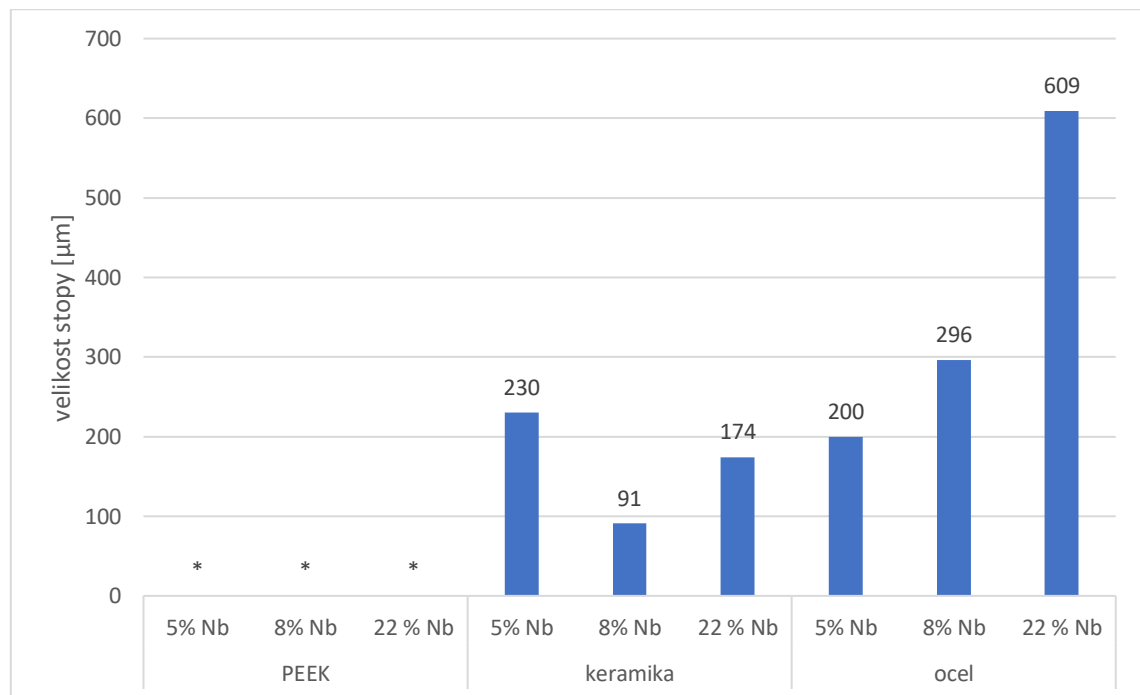
Obrázek 40 Opatřebení vzorků pomocí ocelové kuličky

Obrázky ukazují stopy, které vytvořila kulička na protikusech vzorků s povlakem Nb-DLC s různými poměry Nb ku DLC. Obrázek 38 vyobrazuje, že na vzorcích, kde byla použita kulička z PEEKu není viditelná žádná stopa. Obrázek 39 stopy pro použití keramických kuliček, nejvýraznější pro nejmenší podíl Nb. Obrázek 40 opotřebení pomocí ocelové kuličky, kde je stopa ve všech případech nejvýraznější.

Tabulka 10 Měření stop na vzorcích

Vzorek	1. rozměr	2. rozměr	3. rozměr	Průměr
5 % Nb	[μm]			
PEEK	X	X	X	X
keramika	238,22	207,50	243,44	229,72
ocel	187,42	204,83	207,73	199,99
8 % Nb	[μm]			
PEEK	X	X	X	X
keramika	91,58	89,26	91,00	90,61
ocel	322,85	290,39	273,58	295,61
22 % Nb	[μm]			
PEEK	X	X	X	X
keramika	175,05	173,31	175,05	174,47
ocel	596,82	608,25	620,83	608,63

Tabulka 10 shrnuje předchozí výsledky z obrázků. Vzorky, kde byl jako protikus neboli kulička použit materiál PEEK nebyl změřitelný. Dále u použití keramických kuliček se hodnoty s vyšším Nb v povlaku nejdříve snižuje a následně opět zvyšuje a v neposlední řadě při použití ocelových kuliček se hodnoty zvyšují skoro o polovinu vždy se zvětšením podílu Nb v povlaku Nb-DLC.

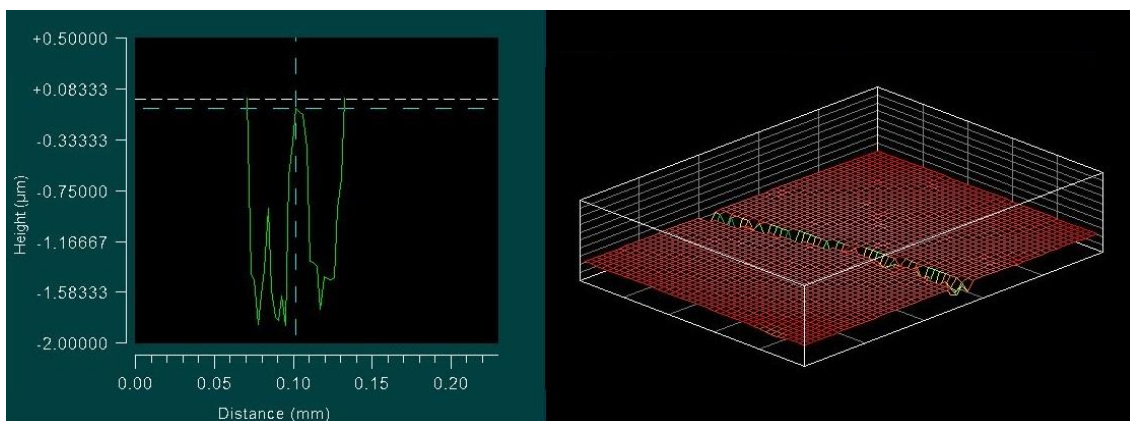


Obrázek 41 Hodnoty velikosti opotřebení vzorků, vzhledem k použitým kuličkám

Z obrázku 41 je tedy možné určit závěr měření a to, že nejlepší možností pro následující vzorky s povlakem Nb-DLC je použití PEEKových protikusů, kde nedošlo k žádnému viditelnému poškození vzorku. U keramických vzorků bylo opotřebení viditelné, ale nejmenší pro hodnotu s 8 % Nb v povlaku. Pro ocelové kuličky bylo opotřebení nejvýraznější a dosahovalo nejvyšších hodnot. Tyto hodnoty se zvyšovaly s procentem Nb v povlaku Nb-DLC.

Měření pomocí optického profilometru

Velikost otěrových stop na vzorcích byla měřena postupně pro každý vzorek. Proběhlo celkem 9 měření z toho měření pro různé disky, kde byla použita kulička z PEEKu nevykazovaly ani pod mikroskopem viditelnou stopu, proto nebylo možné změřit hodnoty pro tyto vzorky.

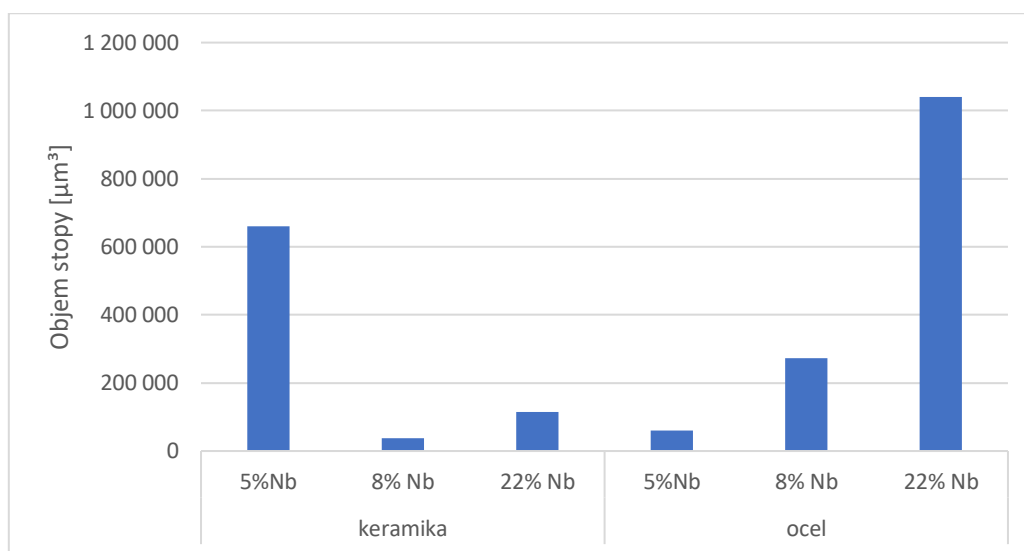


Obrázek 42 Správný výsledek z profilometru pro vzorek s povlakem s 5 % Nb a protikusem z keramiky

Obrázek 42 znázorňuje průběh měření na profilometru, konkrétně u vzorku s povlakem Nb-DLC s 5 % niobu v povlaku, kde byl jako protikus použita kulička z keramiky. Na levé straně je diagram, vyjadřující rozměry stopy, jako je hloubka a šířka. Na pravé straně je 3D snímek měřené části stopy. Bylo změřeno více částí stopy, z kterých byly dopočítány objemy stop a následně také rychlost opotřebení vzorku. Hodnoty jsou v tabulce 11.

Tabulka 11 Výpočty objemu pinu a rychlosti opotřebení

Materiál protikusu	Množství Nb v povlaku [%]	Objem stopy [μm^3]	Rychlost opotřebení [mm^3/Nm]
Keramika	5	659 860	$1,0474 \times 10^{-6}$
	8	37 649	$5,976 \times 10^{-8}$
	22	113 939	$1,806 \times 10^{-7}$
Ocel	5	59 904	$9,509 \times 10^{-8}$
	8	273 193	$4,336 \times 10^{-7}$
	22	1 039 742	$1,650 \times 10^{-6}$



Obrázek 43 Vypočtené objemy stop

Jednoznačně menších hodnot dosahují vzorky s keramickým protikusem. Pro použití keramických protikusů je nejlepší možností povlak s 8 % Nb a nejhorší možností povlak s 5 % Nb. Naopak u vzorků, kde byl použit jako protikus ocelová kulička, je nejlepší možností vzorek s 5 % Nb a nejhorší možností povlak s 22 % Nb.

Měření nanotvrdosti

Nanotvrdost byla měřena na vzorcích s povlakem Nb-DLC s 5 % Nb; 8 % Nb, 22 % Nb.

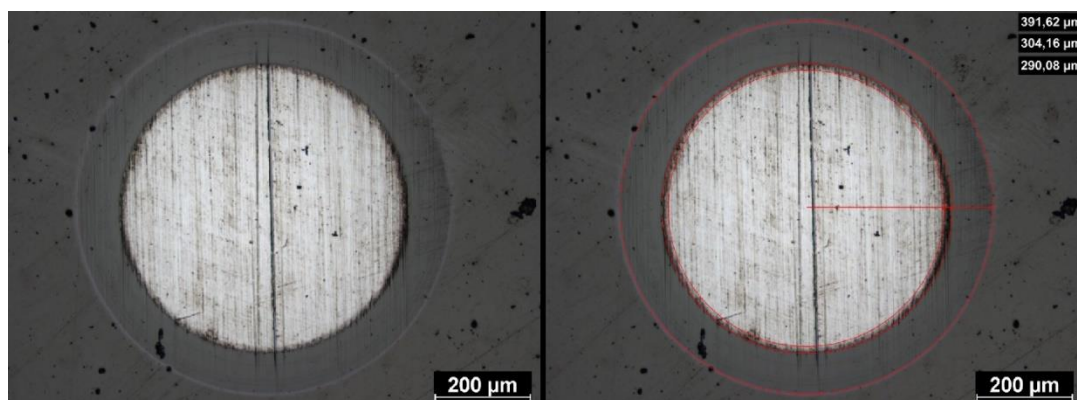
Tabulka 12 Výsledné hodnoty z nanotvrdoměru

Množství niobu v povlaku Nb-DLC	Tvrdost [Gpa]	Modul pružnosti [GPa]
5 % Nb	14.463	135.980
8 % Nb	14.967	149.869
22 % Nb	27.927	302.843

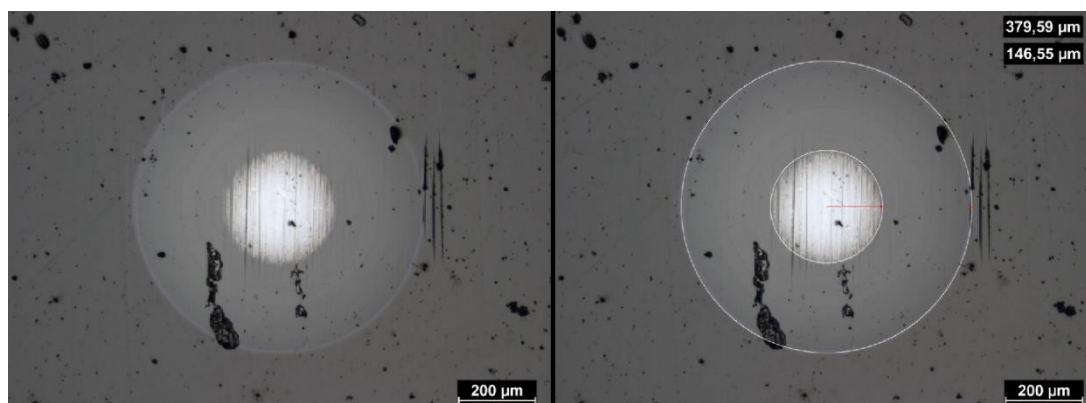
Hodnoty tvrdosti i modulu pružnosti jsou si velice podobné, lze určit že množství niobu v povlaku neovlivňuje tvrdost ani modul pružnosti. Pouze u 22 % Nb vzrostly obě hodnoty skoro o polovinu. Podrobnější výsledky nanotvrdosti jsou obsaženy v příloze.

Měření tloušťky vrstvy

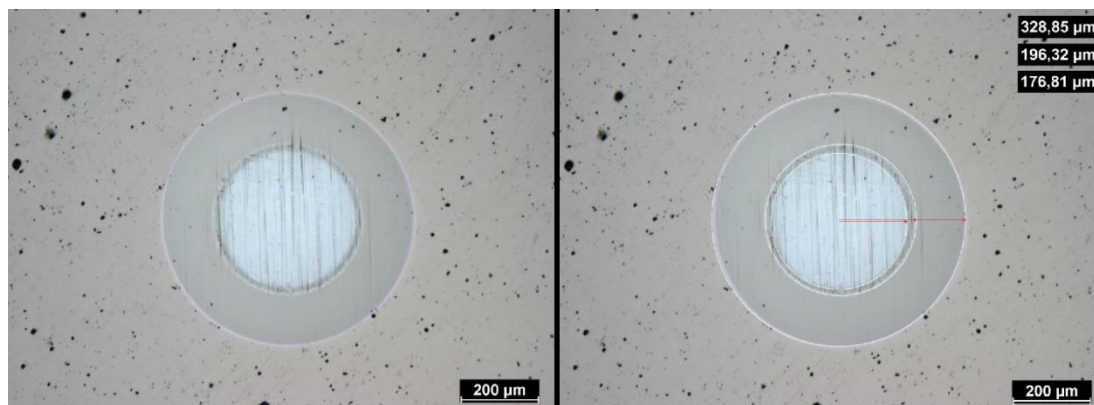
Při kalotestu byly použity vzorky s povlakem Nb-DLC s různým množstvím Nb v povlaku, a to 5 % niobu, 8 % niobu a 22 % niobu. Rotující kulička přitlačována na povrch měla průměr 30 mm.



Obrázek 44 Vzorek po provedení kalotestu Nb-DLC (5 % Nb)



Obrázek 45 Vzorek po provedení kalotestu Nb-DLC (8 %)



Obrázek 46 Vzorek po provedení kalotestu Nb-DLC (22 %)

Optickým mikroskopem byly odměřeny rozměry průměrů třech kružnic, dle kterých byla vypočtena funkční tloušťka vrstvy, která je obsažena v tabulce 13.

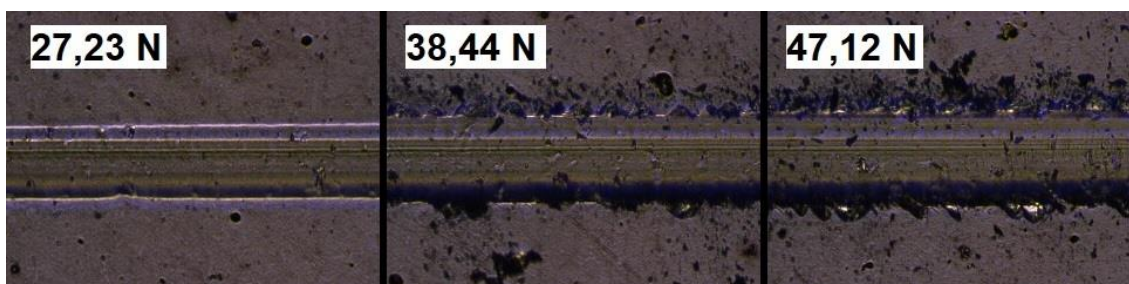
Tabulka 13 Výsledky tloušťky vrstev Nb-DLC, TiNb a celkové tloušťky

Vzorek	Tloušťka vrstvy [μm]		
	Nb-DLC	TiNb	celkem
Nb-DLC (5 % Nb)	2,03	0,28	2,31
Nb-DLC (8 % Nb)	3,81	0,28	4,09
Nb-DLC (22 % Nb)	2,44	0,28	2,72

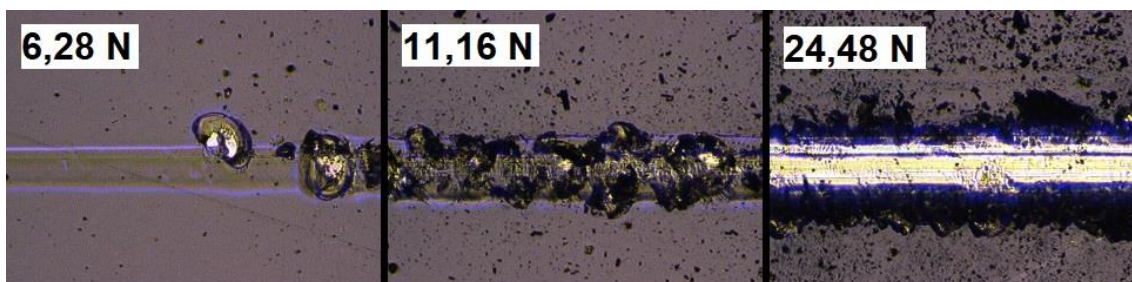
Pro povlak s 5 % Nb je tloušťka DLC vrstvy 2,03 μm , která je srovnatelná s hodnotou 2,44 μm , kterou má povlak s 22 % Nb. U povlaku s 8 % Nb nebylo možné změřit tloušťku samostatné Nb-DLC vrstvy, ale pouze celkové tloušťky, kde je hodnota 4,09 μm . Vzhledem k tomu že tloušťka mezivrstvy TiNb je v obou změřených případech 0,28 μm je možné tak dopočítat tloušťku Nb-DLC, která má hodnotu 3,81 μm , která je o polovinu vyšší než hodnoty ostatní.

Měření adheze tenké vrstvy

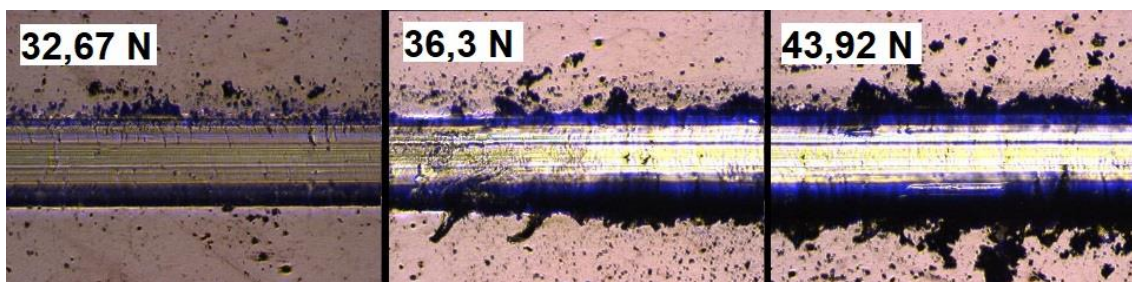
Adheze tenké vrstvy byla změřena pomocí scratch testu. Měření byly opět vystaveny vzorky s povlakem Nb-DLC s různými poměry niobu v povlaku (5;8;22 %). Pro měření bylo použito zatížení progresivní od 1 N do 50 N. Rychlost vrypování byla 10 mm/min. Diamantový jehlan s radiusem 200 μm byl použit jako indentor. Z celého průběhu zkoušky bylo vybráno pět hodnot.



Obrázek 47 Porušení tenké vrstvy pro vzorek s 5 % Nb v povlaku.



Obrázek 48 Porušení tenké vrstvy pro vzorek s 8 % Nb v povlaku



Obrázek 49 Porušení tenké vrstvy pro vzorek s 22 % Nb v povlaku

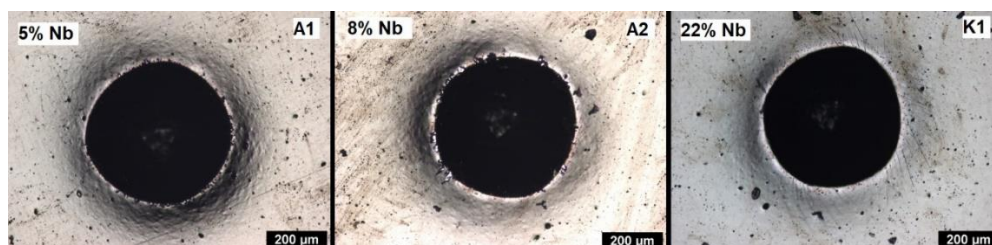
Předchozí obrázky znázorňují průběhy scratch testů a tedy zatížení, při kterém došlo k viditelnému porušení adheze tenké vrstvy. Při pozorování těchto zatížení, jde vidět, že u povlaku s 5 % Nb (obrázek 48) dochází k porušení až při zatížení 38 N, tato hodnota je velmi podobná hodnotě u povlaku s 22 % Nb v povlaku (obrázek 50), kde je toto zatížení 36 N. Nejmenší zatížení při kterém došlo k porušení adheze tenké vrstvy je u povlaku s 8 % Nb v povlaku (obrázek 49) kde je tato hodnota 11 N. Tabulka 14 shrnuje všechny hodnoty vybraných zatížení včetně těch, při kterých dochází k porušení tenké vrstvy, které jsou znázorněny červenou.

Tabulka 14 Výsledné hodnoty ze Scratch testu

	5 % Nb	8 % Nb	22 % Nb
Vybraná měření	Zatížení [N]		
1	6,	6	27
2	11	11	32
3	27	24	36
4	38	36	43
5	47	44	48

Adheze pomocí vnikacího testu

Vzniklé vpichy byly posouzeny dle tabulky. První třída určuje drobné popraskání, druhá třída vyšší stupeň poškození a třetí třída určuje adhezní selhání. Na obrázku 51 jsou vyobrazeny vpichy na všech povlakovaných vzorcích a to Nb-DLC s 5;8;22 % Nb.

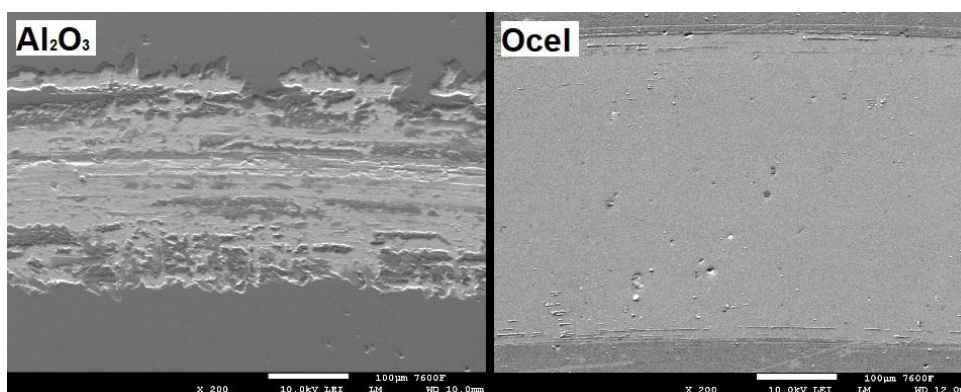


Obrázek 50 Výsledky Rockwellova testu

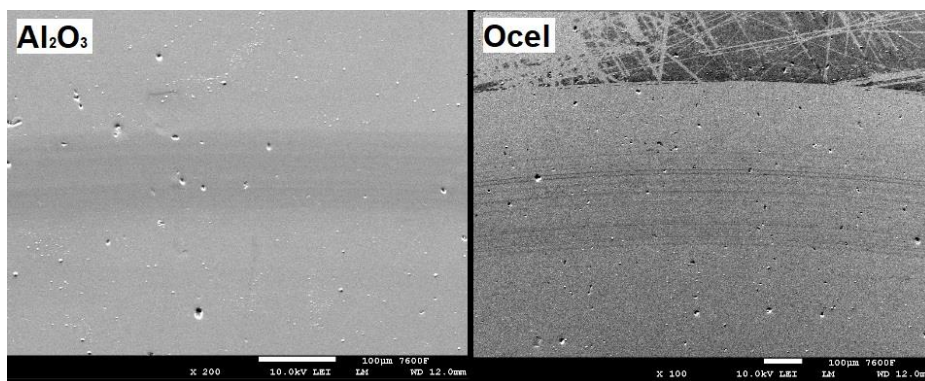
Na základě srovnání snímků s tabulkou, která určuje poškození. Byl povlak s 5 % Nb hodnocen jako A1 (drobné popraskání), povlak s 8 % Nb byl hodnocen jako A2 (vyšší stupeň poškození) a povlak s 22 % Nb jako K1 (drobné popraskání). Z tohoto měření stejně jako z předchozího, kdy byla adheze měřena pomocí scratch-testu má nejhorší adhezi tenké vrstvy vzorek s povlakem Nb-DLC s 8 % Nb.

Elektronová mikroskopie

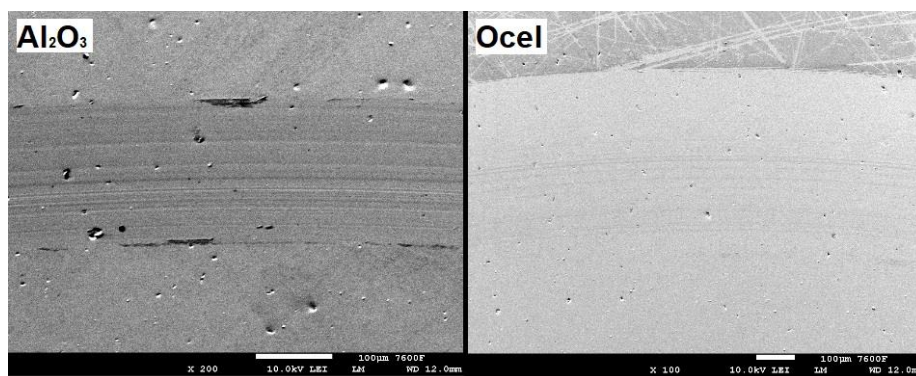
Na elektronovém mikroskopu byly také zkoumány stopy na vzorcích i jejich chemické složení. Opět byly zkoumány pouze vzorky, kde byl jako protikus při zkoušce pin-on-disk použit materiál kuliček keramika a ocel, na vzorcích, kde byla použita PEEKová kulička, nebylo vidět nic ani na tomto mikroskopu.



Obrázek 51 200x zvětšené snímky stop na povlaku Nb-DLC s 5 % Nb

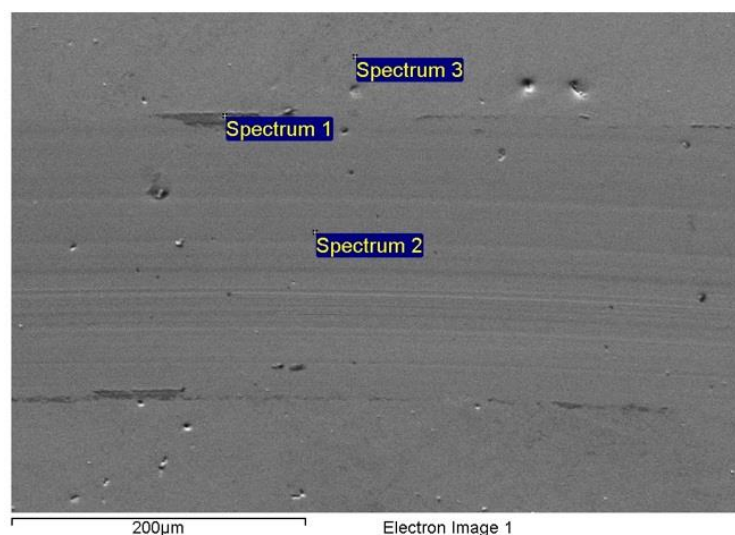


Obrázek 52 200x zvětšený snímek (vlevo) a 100x zvětšený snímek (vpravo) stop na povlaku Nb-DLC s 8 % Nb



Obrázek 53 200x zvětšený snímek (vlevo) a 100x zvětšený snímek (vpravo) stop na povlaku Nb-DLC s 22 % Nb

Předchozí snímky zobrazují porovnání stejných vzorků, kde stopu vytvořila kulička z keramiky na levé straně a na pravé straně kulička z oceli. Na první pohled je ze snímku vidět, že při použití keramických kuliček, je stopa užší než u použití kuliček z oceli, kde je ovlivněna i velká část okolo stopy na vzorku. Pro detailní porovnání stop byla využita chemická analýza, která byla provedena EDS metodou.

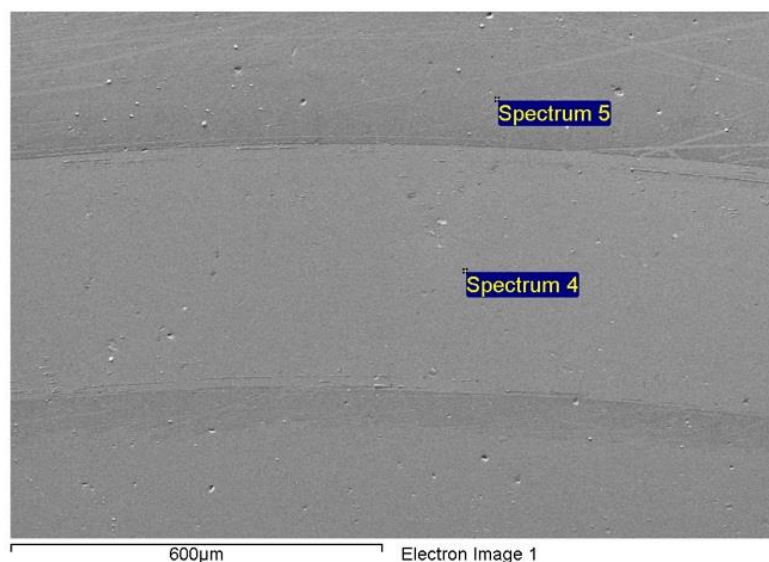


Obrázek 54 Chemická analýza stopy vytvořené keramickou kuličkou (22 % Nb)

Tabulka 15 Procentuální porovnání prvků obsažených ve třech místech vzorku (keramická kulička)

Prvky	hm. % Spectrum 1	at% Spectrum 2	at% Spectrum 3
C	50,11	74,39	74,73
O	27,76	X	X
Al	0,15	X	X
Ar	0,32	0,37	0,37
Nb	21,66	25,24	24,86

Z tabulky 15, kde je možné vidět prvky, které jsou obsaženy v různých místech vzorku lze určit, že neporušená část vzorku mimo stopy má totožné chemické složení jako místo uprostřed stopy. To dokazuje, že povrch stopy má totožné chemické složení jako původní povlak. Jako Spectrum 1 je označen okraj stopy, kde byla zjištěna přítomnost kyslíku O a také hliníku Al, lze tedy určit, že se může jednat o nečistotu, která pochází z keramické kuličky



Obrázek 55 Chemická analýza stopy vytvořené ocelovou kuličkou (5 % Nb)

Tabulka 16 Procentuální porovnání prvků obsažených ve třech místech vzorku (ocelová kulička)

Prvky	at% Spectrum 4	at% Spectrum 5
C	92,49	89,83
Ar	1,15	1,17
Cr	1,11	6,21
Fe	0,04	0,49
Nb	5,21	5,31

Při porovnání procentuálního množství prvků z tabulky 16 v místech stopy a mimo stopu jsou tyto hodnoty velice podobné, proto lze říci, že nedošlo k ovlivnění povlaku při zkouškách pin-on-disk.

7 Závěr

Vhodná volba základního materiálu a povlaku může výrazně ovlivnit životnost třecích dvojic u kloubních spojení. Z provedených experimentů bylo cílem určit, zda procentuální množství niobu je schopné ovlivnit rychlost opotřebení a tribologické vlastnosti. Potvrzeno bylo:

1. Množství niobu v povlaku Nb-DLC značně ovlivňuje některé tribologické a mechanické vlastnosti mezi které patří zejména adheze, tření a rychlost opotřebení. Z výsledků měření nanotvrdosti nebyly zjištěny výrazné změny, pouze u vysokého množství 22% Nb v povlaku.
2. Při tribologickém měření třecích dvojic, dosáhla nejlepších výsledků keramika v kombinaci s povlakem Nb-DLC s 8 % Nb. Tato kombinace měla nejnižší hodnoty koeficientu tření, opotřebení kuličky i opotřebení vzorku.
3. Množství niobu v povlaku ovlivňuje kombinace s protikusy z oceli a PEEKu. Během testů třecích dvojic s použitím PEEKu dochází ke kladnému ovlivnění tribologických vlastností třecích dvojic jako je koeficient tření a rychlost opotřebení. Naopak při použití oceli dochází k výraznému zhoršení těchto vlastností.
4. Chemická analýza prokázala, že nedochází k ovlivnění chemického složení povlaku Nb-DLC ani k změně chemického složení stopy na vzorku, vzniklé při testování metodou Pin-on-disk.

Použitá literatura

- [1] ŠORM, Martin. *Pulsní laserová depozice nanostrukturovaných biomateriálů na bázi titanu a hydroxyapatitu*. Plzeň, 2015. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.
- [2] ADÁMKOVÁ, Linda. *Polymerní kostní implantáty: Přehled trvalých a vstřebatelných náhrad a výplní*. Zlín, 2015. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
- [3] Overview of implant materials in orthopedics. *Blog.peekmed.com* [online]. 2016 [cit. 2019-07-18]. Dostupné z: <https://blog.peekmed.com/overview-implant-materials-orthopedics/>
- [4] *Biokompatibilní materiály* [online]. 15.02.2012 [cit. 2019-07-18]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/biokompatibilni-materialy.html>
- [5] *3D tisk* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.prospon.cz/3d-tisk>
- [6] REDWOOD, Ben. *Medical 3D Printing Applications* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/medical-3d-printing-applications>
- [7] *Individuální onkologické implantáty* [online]. Kladno: BEZNOSKA, 2017 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: http://www.beznoska.cz/wp-content/uploads/2013/11/katalog_Onk_nahrady_CZ_posledni_2017.02.16.pdf
- [8] HORÁK, Z., D. POKORNÝ, P. FULÍN, M. ŠLOUF, D. JAHODA a A. SOSNA. Polyetheretherketon (PEEK) - I. část: Perspektivní materiál pro ortopedickou a traumatologickou praxi. *ACTA CHIRURGIAE ORTHOPAEDICAE ET TRAUMATOLOGIAE ČECHOSL.*, [online]. 2010, 463-469 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.achot.cz/detail.php?stat=412>
- [9] SINHA, Sujeet K a Yemei LIU. Mechanical and tribological properties of PEEK particle-filled UHMWPE composites: The role of counterface morphology change in dry sliding wear. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2013, (32), 1614–1623. DOI: 10.1177/0731684413497112.
- [10] *Polyetereterketon (PEEK)* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.vink.cz/polyetereterketon>

- [11] KURTZ, Steven M. *PEEK Biomaterials Handbook*. 15. 3. 2019. William Andrew, 2019. ISBN 012812525X, 9780128125250.
- [12] *Solvay's PEEK product enables durable all-polymer knee implant from Okani Medical Technology* [online]. 6. března 2018 [cit. 2019-07-25].
- [13] *Polyetheretherketone (PEEK). Part I: Prospects for Use in Orthopaedics and Traumatology* [online]. 2010, 1-7 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Miroslav_Slouf/publication/49744710_Polyetheretherketone_PEEK_Part_I_Prospects_for_Use_in_Orthopaedics_and_Traumatology/links/56d5858c08aeac0593334727/Polyetheretherketone-PEEK-Part-I-Prospects-for-Use-in-Orthopaedics-and-Traumatology.pdf
- [14] ŠLOUF, Miroslav, Taťána VACKOVÁ, Martina NEVORALOVÁ, et al. ULTRAVYSOKOMOLEKULÁRNÍ POLYETHYLEN PRO KLOUBNÍ NÁHRADY SE ZVÝŠENOU ŽIVOTNOSTÍ. *Chemické listy*. Praha, 2013, (107), 783–790.
- [15] Making the Change. *Shreya's Materials, Energy, and the Environment Blog* [online]. 2016 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <https://thermoplasticsblog.wordpress.com/>
- [16] Research Projects. *Implant Research Center* [online]. 2011 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.pages.drexel.edu/~db434/research.html>
- [17] ŠLOUF, Miroslav. *Porovnání vlastností různých typů UHMWPE v současných kloubních náhradách* [online]. 2011, 1-14 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.beznoska.cz/wp-content/uploads/2013/11/001166.pdf>
- [18] *Seznam Mezinárodní organizace pro normalizaci standardů: List of International Organization for Standardization standards* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: https://cs.qwerty.wiki/wiki/List_of_International_Organization_for_Standardization_standards
- [19] *KOMPOZITNÍ MATERIÁLY V MEDICÍNĚ* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: http://www.csm-kompozity.wz.cz/tomas_suchy_kompozity.pdf
- [20] KALUŽNÁ, Anežka. *Kovové a polymerní materiály pro mediální aplikace: Typy, vlastnosti a jejich srovnání*. Pardubice, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.
- [21] *Biokompozitní náhrady kostní tkáně* [online]. Praha: AV ČR, 2015 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: https://www.irms.cas.cz/materialy/oddeleni/5/vkn_21web.pdf

- [22] POKORNÝ, D. et al. Polyetheretherketon (PEEK) - II. část: Poznatky o využití v klinické praxi. *ACTA CHIRURGIAE ORTHOPAEDICAE ET TRAUMATOLOGIAE ČECHOSL.*, 77, 2010, p. 470–478
- [23] BUZKOVÁ, Eva. 3D tisk v lékařském inženýrství. *MM Průmyslové spektrum* [online]. 11.04.2018, 2018(4), 44 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.digitovarna.cz/clanek-84/3d-tisk-v-lekarskem-inzenyrstvi.html>
- [24] From the printer: Potential of three-dimensional printing for orthopaedic applications. *Journal of Orthopaedic Translation*. Singapur: Elsevier, 2016, (6), 42–49.
- [25] BLAŽEK, Tomáš. *Studium vlastností tenkých vrstev a jejich aplikace v medicíně*. Liberec, 2015. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Prof. Ing. Petr Louda, CSc.
- [26] KRAUSOVÁ, Michaela. *Hodnocení povrchu lékařských nástrojů při opakovaném sterilizačním procesu*. Praha, 2017. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Ing. Ladislav Cvrček Ph.D.
- [27] Použití DLC povlaků (nejen) v automobilovém průmyslu. *MM Průmyslové spektrum* [online]. 2013, 04.06.2013, (2013 / 6), 92 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/pouziti-dlc-povlaku-nejen-v-automobilovem-prumyslu.html>
- [28] HUBÁČEK, Tomáš a Václav ŠVORČÍK. PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI TENKÝCH UHLÍKOVÝCH VRSTEV. *Chemické listy* [online]. Praha, 2016, (110), 430-439 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/29472550-Priprava-a-vlastnosti-tenkych-uhlikovych-vrstev-tomas-hubacek-a-vaclav-svorcik-obsah-1-uvod-2-historie-pripravy-dlc-vrstev.html>
- [29] Effect of plasma energy on enhancing biocompatibility and hemocompatibility of diamond-like carbon film with various titanium concentrations. *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier, 2009, 931-935.
- [30] PROCHÁZKOVÁ, Adéla. *Testování tenkých vrstev pro implantáty: Testing of Thin Films for Implants*. Praha, 2017. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Ing. Jan Mikšovský, Ph.D.
- [31] YATE, Luis, Emerson COY, Danijela GREGUREC, Willian APERADOR, Sergyo E. MOYA a Goucheng WANG. Nb–C Nanocomposite Films with Enhanced Biocompatibility and Mechanical Properties for Hard-Tissue Implant Applications. *ACS Appl. Mater* [online]. 2015, , 6351-6358 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b01193>

- [32] DONNET, Christopher a Ali ERDEMIR. *Tribology of Diamond-like Carbon Films:: Fundamentals and Applications*. Springer, 2008. ISBN 978-0-387-30264-5.
- [33] *Periodická tabulka: Niob* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/41.html>
- [34] NIINOMI, Mitsuo, Takayuki NARUSHIMA a Masaaki NAKAI. *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions*. Berlín: Springer, 2015. ISBN 978-3-662-46836-4.
- [35] *Niobum* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <https://tradium.com/niob/>
- [36] OLIVARES-NAVARRETE, René, Jhon Jairo OLAYA, Claudia RAMÍREZ a Sandra Elizabeth RODIL. Biocompatibility of Niobium Coating. *Coatings 2011*. 2011. DOI: 10.3390/coatings1010072. ISSN 2079-6412.
- [37] CHANG, Yin-Yu, Da-Yung WANG a WeiTe WU. Characterization of nitrogen-doped a-C:H films deposited by cathodic-arc activated deposition process. *Diamond and Related Materials*. Elsevier, 2003, (12), 2077–2082.
- [38] BOUABIBSA, Imane, Salim LAMRI a Frederic SANCHETTE. Structure, Mechanical and Tribological Properties of Me-Doped Diamond-Like Carbon (DLC) (Me = Al, Ti, or Nb) Hydrogenated Amorphous Carbon Coatings. *Coatings*. 2018, (2018/8), 1-15. DOI: 10.3390.
- [39] NEDFORS, N., O. TENGSTRAND, A. FLINK, A. M. ANDERSSON, P EKLUND, L. HULTMAN a U. JANSSON. Reactive sputtering of NbCx-based nanocomposite coatings: an up-scaling study. *Surface & Coatings Technolog.* 2014. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.02.
- [40] BRAIC, M., V. BRAIC, M. BALACEANU, A. VLADESCU, C.N. ZOITA, I. TITORENCU, V. JINGA a F. MICULESCU. Preparation and characterization of biocompatible Nb–C coatings. *Thin Solid Films*. Elsevier, 2011, (519), 4064–4068.
- [41] GALLO, J., M. HARTL, M VRBKA, T. NÁVRAT a I. KŘUPKA. Co by měl vědět ortoped o biotribologii totální endoprotézy kyčelního kloubu: What Should an Orthopaedic Surgeon Know about Biotribology of Total Hip Arthroplasty. *ACTA CHIRURGIAE ORTHOPAEDICAE ET TRAUMATOLOGIAE ČECHOSL.* Olomouc, 2013, **2013**(80), 377–385.
- [42] *Využití kostních náhrad v praxi*. Bakalářská práce. Karlova Univerzita v Praze.
- [43] *Tenké povlaky pro snížení ztrát třením: Tribologie povlaků typu DLC* [online]. 2011 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22011/tenke-povlaky-pro-snizeni-ztrat-trenim-tribologie-povlaku-typu-dlc.htm>

- [44] ŘEHÁK, Kamil. *Vývoj endoprotéz*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Zdeněk Florain, CSc.
- [45] DOLEŽALOVÁ, Petra. *Vlastnosti povlaků řezných nástrojů ze slinutého karbidu*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Karel Osíčka PhD.
- [46] SOSNOVÁ, Martina a Antonín KŘÍŽ. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování*. Plzeň, 2006. FRVŠ. Západočeská univerzita v Plzni.
- [47] ŠÍMA, Michal, Mojmír JÍLEK, Pavel HOLUBÁŘ a Ondřej ZINDULKA. Měření vlastností povlaků na nástrojích. *MM Průmyslové spektrum* [online]. 2004, (6), 30 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/mereni-vlastnosti-povlaku-na-nastrojich.html>
- [48] FOLTÝN, Michal. *Povlakované slinuté karbidy*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc.Ing. Anton Humár, CSc.
- [49] JANOŠÍK, Martin. *Měření tvrdosti funkčních částí materiálů forem*. Zlín, 2015. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Doc.Ing. David Maňas, Ph.D.
- [50] *Otěruvzdorné povrchové vrstvy a povlaky* [online]. Techmagazín, 2016 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.techmagazin.cz/45782>
- [51] JÄGER, M., C. ZILKENS, K. ZANGER a R. KRAUSPE. Significance of Nano- and Microtopography for Cell-Surface Interactions in Orthopaedic Implants. *J Biomed Biotechnol*. 2007. DOI: 10.1155/2007/69036.
- [52] *A new coating and surface solution for the orthopedic market* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <https://elosmedtech.com/a-new-coating-and-surface-solution-for-the-orthopedic-market/>
- [53] *Drsnost obrobeného povrchu* [online]. 2011 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.tumlikovo.cz/drsnost-obrobeneho-povrchu/>
- [54] *Tribologie a testování ortopedických implantátů* [online]. 2016 [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://www.opnews.com/2016/03/tribology-and-testing-of-orthopaedic-implants/11969>
- [55] JIN, Z.M., J. ZHENG, W. LI a Z.R. ZHOU. Tribology of medical devices. *Biosurface a Biotribology*. Elsevier, 2016, (4), 173-192.
- [56] MATTEI, L., F. DI PUCCIO, B. PICCIGALLO a E. CIULLI. Lubrication and wear modelling of artificial hip joints: A review. *Tribology International*. Elsevier, 2011, (5), 532-549.

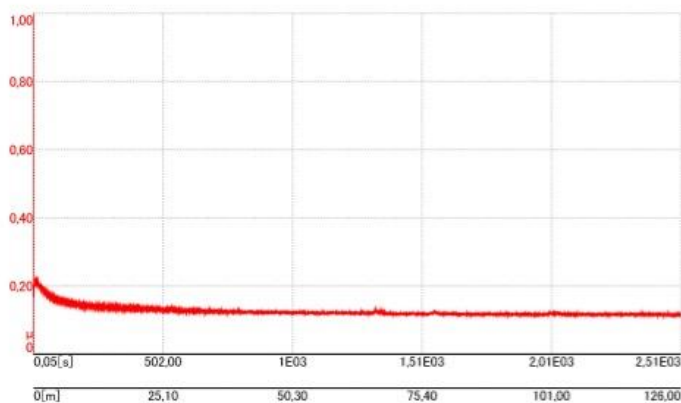
- [57] RIEKER, Claude B. Tribology of total hip arthroplasty prostheses: What an orthopaedic surgeon should know. *EFORT Open Rev.* 2016, , 52–57. DOI: 10.1302/2058-5241.1.000004.
- [58] *Tribologické vlastnosti* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <https://www.opi.zcu.cz/tribologie.html>
- [59] *Tribologie* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://umi.fs.cvut.cz/veda-a-vyzkum/laboratore/tribologie/>
- [60] *Měření jednotlivých vlastností vrstev* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: http://www.kom.tul.cz/to/sdilene/mereni_vrstev.pdf
- [61] *Tenké vrstvy* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf
- [62] *Elektronová mikroskopie* [online]. [cit. 2019-07-25]. Dostupné z: <http://umi.fs.cvut.cz/veda-a-vyzkum/laboratore/elektronova-mikroskopie/>

Přílohy

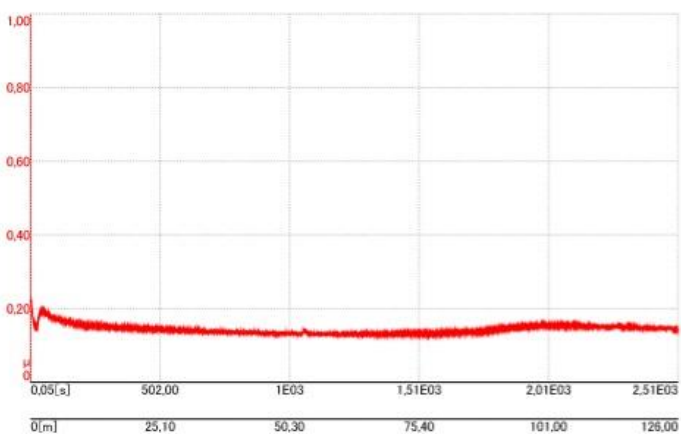
Příloha 1

Výsledky z tribologického měření Pin-On-Disk

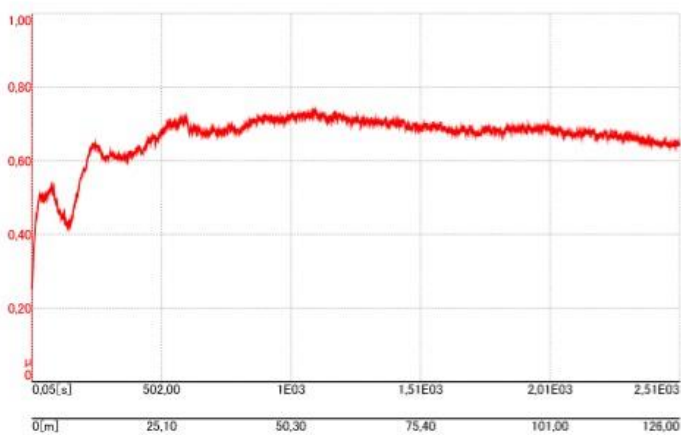
kulička - ocel



Nb-DLC (5% Nb)

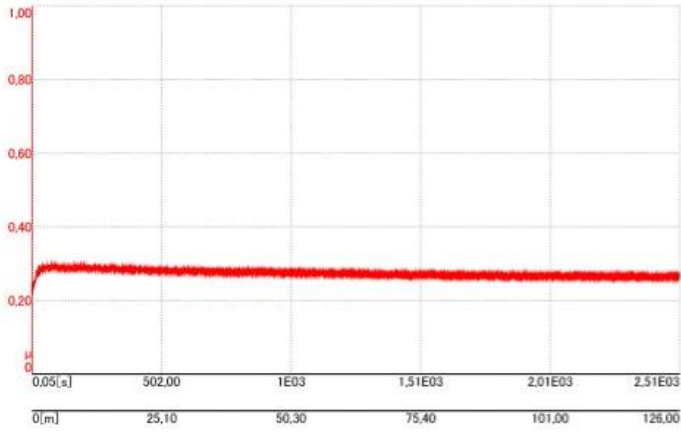


Nb-DLC (8% Nb)

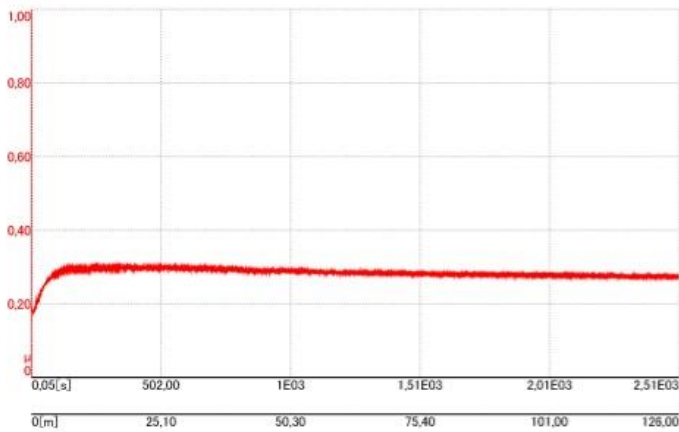


Nb-DLC (22% Nb)

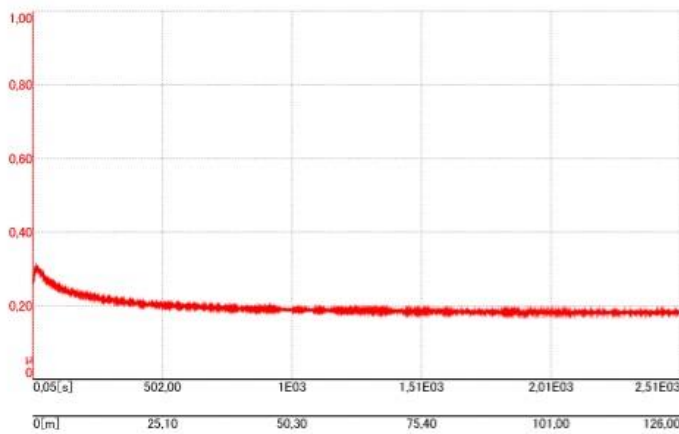
kulička - PEEK



Nb-DLC (5% Nb)

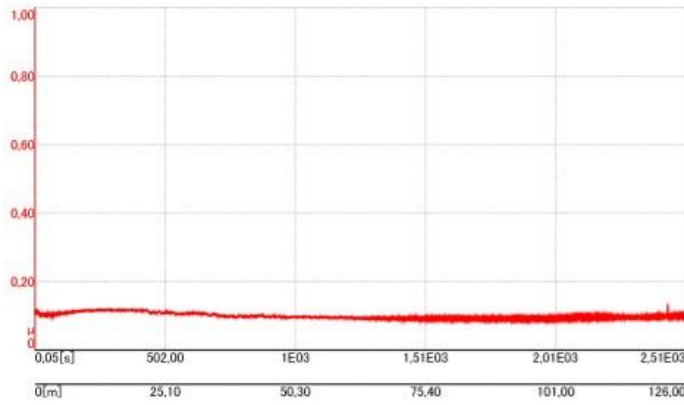


Nb-DLC (8% Nb)

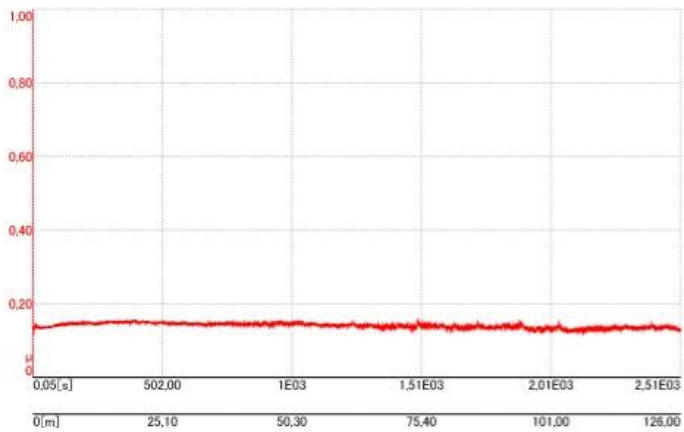


Nb-DLC (22% Nb)

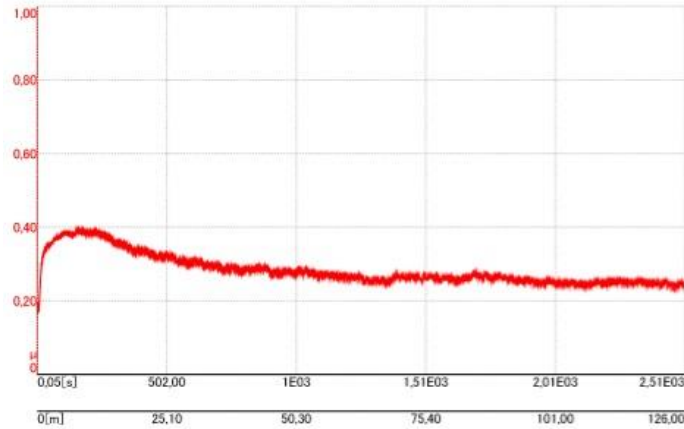
kulička - keramika



Nb-DLC (5% Nb)



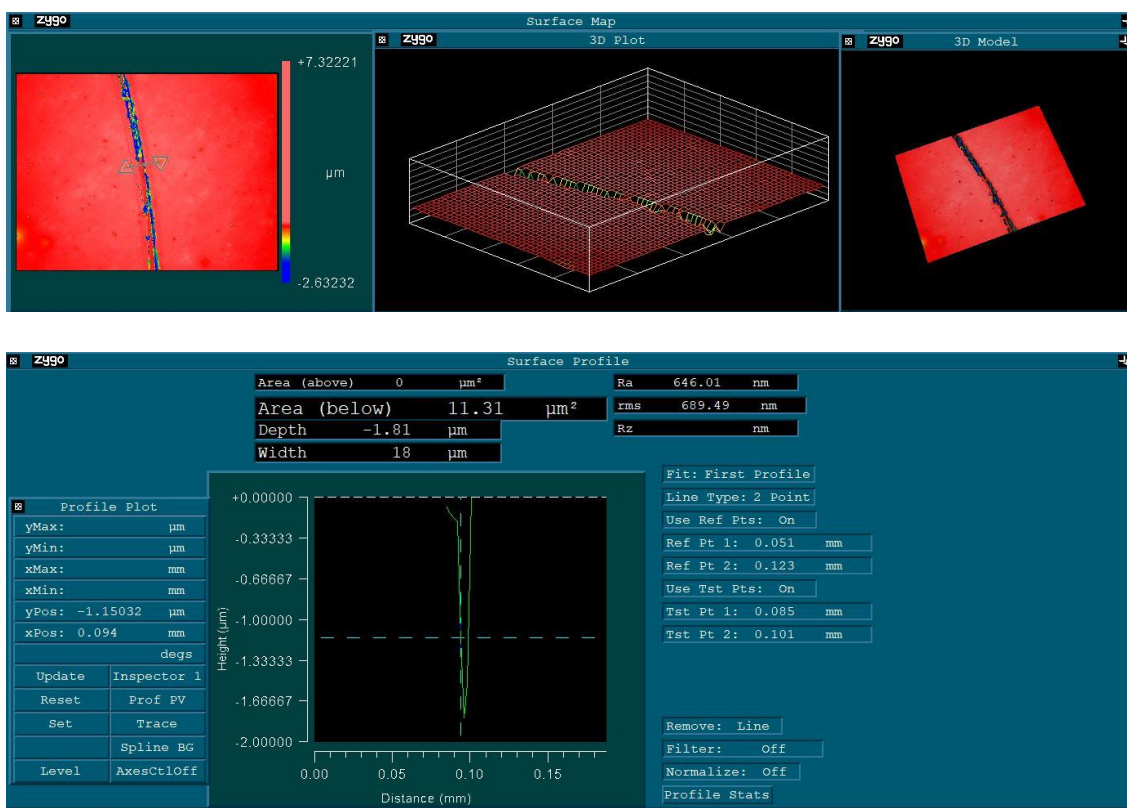
Nb-DLC (8% Nb)



Nb-DLC (22% Nb)

Příloha 2

Vzorové měření pomocí profilometru Zygo NewView 7200 – Povlak Nb-DLC (5 % Nb), protikus keramická kulička



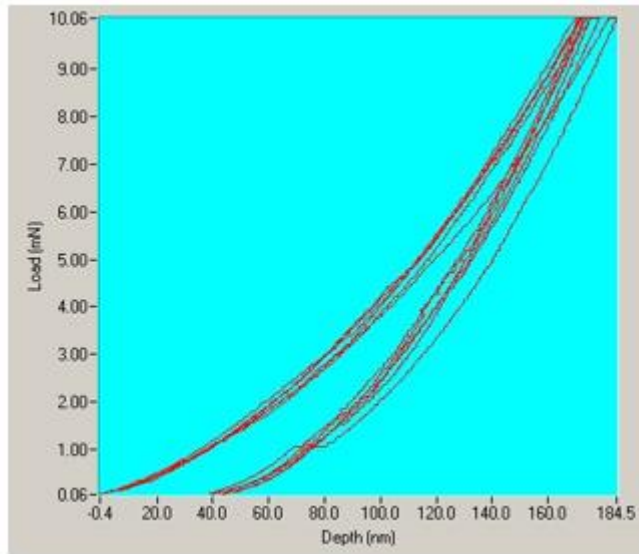
Příloha 3

Výsledky nanotvrdosti pomocí NanoTestu

Nb-DLC-5%											
Indent	Cycle	Max. Depth (nm)	Plastic Depth (nm)	Max. Load (mN)	Hardness (GPa)	Er (GPa)	ERP	Contact Compliance (nm/mN)	Plastic Work (nJ)	Elastic Work (nJ)	Fit MSE
	1	173.55930	114.97843	10.059998	15.160456	135.514240	0.509494	7.764199	0.178511	0.503062	0.003515
	2	172.84974	119.08801	10.059998	14.403831	143.929667	0.451445	7.125480	0.186903	0.484109	0.000737
	3	178.31993	118.28438	10.059998	14.547063	129.528028	0.507553	7.957000	0.185228	0.513018	0.001396
	4	184.48616	127.24747	10.059998	13.066439	128.757791	0.449822	7.586310	0.211241	0.516300	0.000863
	5	175.17073	119.16181	10.059998	14.390788	138.092383	0.470024	7.423317	0.200291	0.493591	0.002052
	6	171.49150	114.71589	10.059998	15.210902	140.055545	0.494924	7.524933	0.157244	0.499230	0.001492
	Mean	175.97956	118.91266	10.059998	14.463246	135.979609	0.480544	7.563540	0.186569	0.501551	0.001676
	Errors	4.781004	4.539772	0.000000	0.776140	5.971174	0.027113	0.285882	0.018568	0.012036	0.001018

Nb-DLC-8%											
Indent	Cycle	Max. Depth (nm)	Plastic Depth (nm)	Max. Load (mN)	Hardness (GPa)	Er (GPa)	ERP	Contact Compliance (nm/mN)	Plastic Work (nJ)	Elastic Work (nJ)	Fit MSE
1	1	169.96607	114.75577	10.059998	15.203222	143.990010	0.481111	7.317469	0.190649	0.481418	0.000998
2	1	169.80896	112.82784	10.059999	15.581587	141.240604	0.505027	7.552169	0.202863	0.490697	0.000719
3	1	164.93447	120.20309	10.059998	14.208721	171.810511	0.372132	5.928615	0.213677	0.420510	0.002930
4	1	188.18563	134.35748	10.059998	12.052607	131.496949	0.400634	7.134282	0.249902	0.476144	0.000836
5	1	166.27152	113.42021	10.059998	15.463770	151.700347	0.465978	7.004813	0.198995	0.470072	0.000804
6	1	164.82352	110.59016	10.059998	16.039629	150.561954	0.490400	7.187988	0.214293	0.475442	0.002464
7	1	170.08730	117.73097	10.059998	14.647000	149.035507	0.444712	6.939210	0.196675	0.470653	0.000936
8	1	157.28171	102.68394	10.059998	17.840713	157.730552	0.531707	7.236286	0.190152	0.475910	0.001194
9	1	166.73389	114.64908	10.059998	15.223782	152.733671	0.454298	6.903224	0.193081	0.473783	0.001873
10	1	175.37212	125.06844	10.059998	13.403968	148.388960	0.402209	6.667155	0.206823	0.466912	0.001292
Mean		169.34652	116.62870	10.059998	14.966500	149.868907	0.454821	6.987121	0.205711	0.470154	0.001405
Errors		8.124935	8.580457	0.000000	1.555247	10.565686	0.050726	0.445341	0.017809	0.018662	0.000765

Nb-DLC-15-k											
Indent	Cycle	Max. Depth (nm)	Plastic Depth (nm)	Max. Load (mN)	Hardness (GPa)	Er (GPa)	ERP	Contact Compliance (nm/mN)	Plastic Work (nJ)	Elastic Work (nJ)	Fit MSE
1	1	121.91969	86.567564	10.059998	22.676991	274.638718	0.408376	4.685505	0.183786	0.314090	0.001607
2	1	113.68937	76.244004	10.059998	26.984842	282.843661	0.491125	4.962939	0.162389	0.304452	0.001266
3	1	112.66387	78.735760	10.059998	25.831225	305.419964	0.430911	4.496769	0.186961	0.293480	0.001882
4	1	119.61451	84.573729	10.059998	23.419000	281.575571	0.414322	4.644240	0.213597	0.295578	0.003528
5	1	118.88475	84.948489	10.059998	23.276593	289.854670	0.399492	4.497849	0.141148	0.306373	0.001815
6	1	99.306786	64.392098	10.059998	33.817391	339.583442	0.542220	4.627527	0.104824	0.294239	0.001172
7	1	99.333111	60.687275	10.059998	36.549009	318.947876	0.636803	5.122047	0.101565	0.314494	0.001226
8	1	103.33410	69.001416	10.059998	30.857610	329.881452	0.497565	4.550391	0.114646	0.300744	0.001731
Mean		111.09327	75.643792	10.059998	27.926583	302.843169	0.477602	4.698408	0.151114	0.302931	0.001778
Errors		9.236294	9.928240	0.000000	5.242888	24.387939	0.082097	0.226893	0.042107	0.008418	0.000760



Nb-DLC (5% Nb)