



ÚVOD

Současná medicína je nucena používat celou řadu umělých náhrad částí těla. Existuje několik důvodů: závažná onemocnění, nepřiměřené namáhání, které může být způsobeno obezitou nebo úrazem a v neposlední řadě nevhodně zvolenými pohybovými aktivitami. V souvislosti s tím je nutné zajistit co nejvyšší kvalitu využívaných materiálů.

Jedním z možných způsobů získání kvalitního biomateriálu je aplikace povrchových úprav. Základní materiál zajišťuje nosné mechanické vlastnosti a povrchová úprava pak další charakteristiky (např. korozivzdornost a biokompatibilitu). Titan a jeho slitiny v kombinaci s vhodnými povrchovými úpravami spadají mezi perspektivní biomateriály.

U titanu a jeho slitin je možno využít jeho schopnosti samovytváření pasivační vrstvy, která splňuje výše uvedené požadavky. Pasivační vrstvu je možno využít jako finální povrchovou úpravu, ale zároveň také jako mezistupeň před další modifikací povrchu.

CÍLE PRÁCE

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

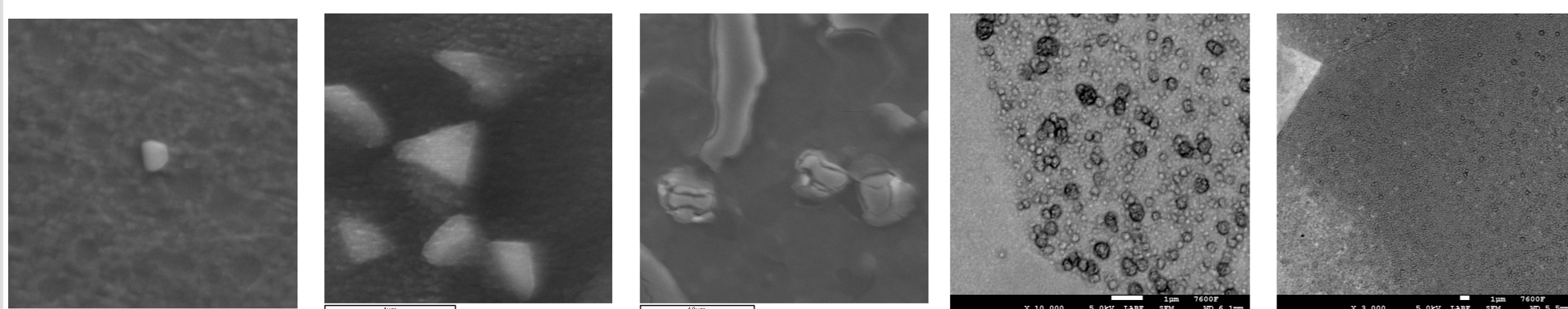
EXPERIMENT

Pro experiment byly použity materiály dodané: CP titan grade 2 (T), titanová slitina Ti-6Al-4V ELI (TAV), Ti39-hm.%Nb (TN), Ti35-hm.%Nb2-hm.%Zr (TNZ) a Ti25-hm.%Nb4-hm.%Ta8-hm.%Sn (TNTS).

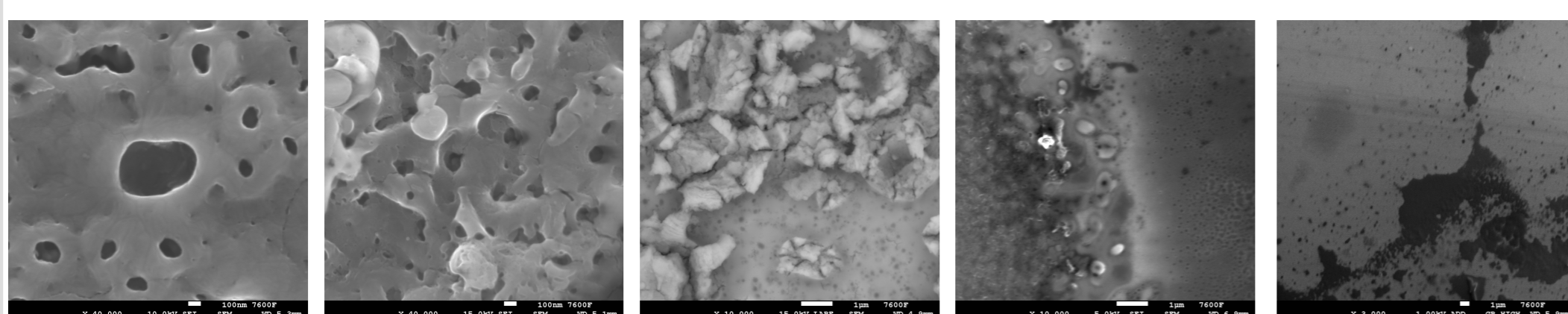
Leštěné vzorky byly termicky (pec LAC LH 30/13 s regulátorem MT825-A; 600 °C; vzduch; 8 hodin) a anodicky (zdroj SZ 20 110/400; 1 M H₂SO₄; 100 V; 50 mA/cm²; 1 hodina) oxidovány. Po oxidaci byla na všech vzorcích hodnocena změna zbarvení povrchu a jeho drsnosti. Na elektronovém mikroskopu byla hodnocena tloušťka vrstev a morfologie jejich povrchu. Pomocí metody XPS bylo určováno chemické složení povrchu oxidovaných vzorků. Atomová struktura oxidické vrstvy byla hodnocena pomocí Ramanovy spektroskopie. Biologické vlastnosti vrstev byly hodnoceny pomocí: 1) ponoření do Hanksova roztoku (HBSS), kde byl sledován růst kalciumfosfátové vrstvy; 2) kolonizace povrchu vybraných vzorků buňkami MG-63.

VÝSLEDKY

- Při oxidaci slitin T a TAV dochází při obou metodách oxidace k vytvoření kompaktní oxidické vrstvy.
- U slitiny TN došlo při obou metodách k oxidaci k nerovnoměrnému a nekompatnímu zbarvení povrchu. Termicky oxidované slitiny TNZ a TNTS vykazovaly podobné rozložení zbarvení povrchu jako slitina TN. Naopak anodická oxidace slitin TNZ a TNTS vedla k vytvoření rovnoměrného a kompaktního zbarvení povrchu.
- U většiny termicky i anodicky oxidovaných vzorků byla pozorován zhruba 3-5 násobný nárůst drsnosti povrchu.
 - Termická oxidace vzorku ze slitiny TAV vedla hodnotě k drsnosti, která byla zhruba 16x vyšší než u leštěného vzorku. Po anodické oxidaci stejného materiálu byl pozorován rozdíl odpovídající téměř 29 násobku povrchové drsnosti leštěného vzorku. Anodická oxidace vzorku TN způsobila nárůst drsnosti na zhruba 10x hodnoty drsnosti leštěných vzorků.
- Ve většině případů se tloušťka oxidické vrstvy připravená termickou i anodickou oxidací pohybuje v řádech stovek nm. Pouze vrstva připravená anodickou oxidací na slitině TAV (3 800 nm) a vrstva připravená termickou oxidací na slitině TNZ (neměřitelná; ze zbarvení je možný odhad 20-50 nm) jsou výjimkou.



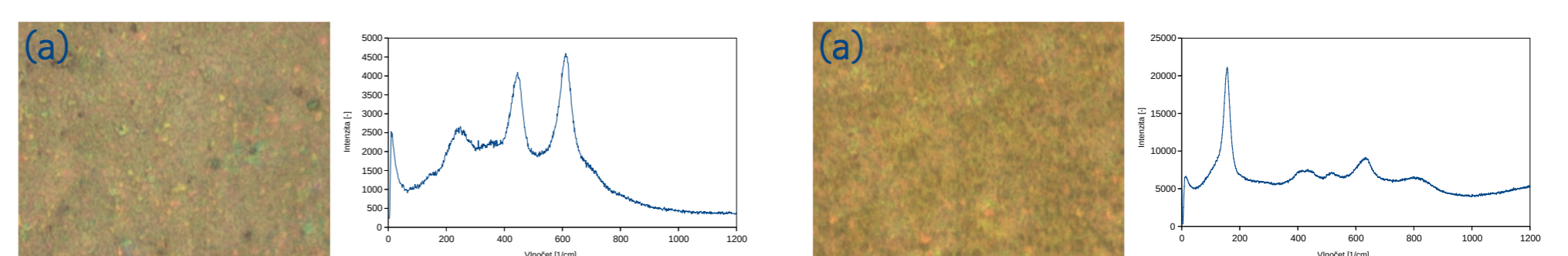
Obr. 1: Morfologie povrchu po termické oxidaci: T, TAV, TN, TNZ, TNTS (zleva doprava) [1,2]



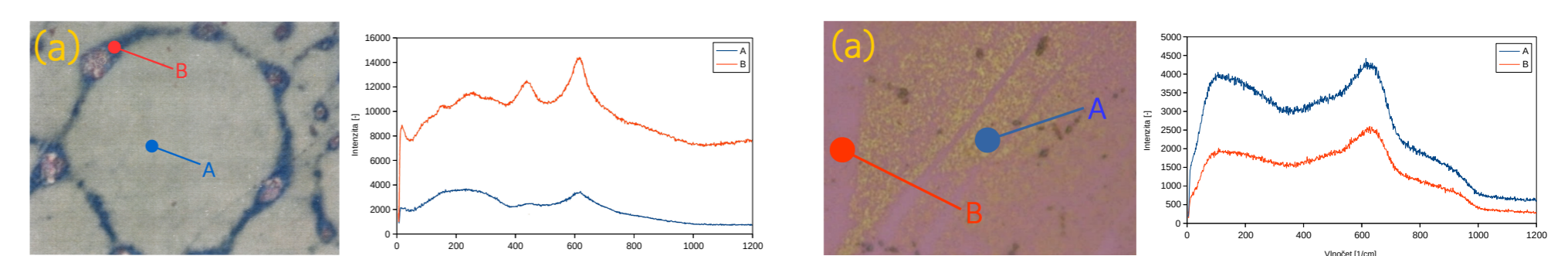
Obr. 2: Morfologie povrchu po anodické oxidaci: T, TAV, TN, TNZ, TNTS (zleva doprava) [1,2,3]

Tabulka 1: Chemické složení oxidovaných vzorků T, TAV, TN, TNZ a TNTS [1,2]

Vzorek	O [at.%]	O _c [at.%]	Ti [at.%]	Al [at.%]	V [at.%]	Nb [at.%]	Zr [at.%]	Ta [at.%]	Sn [at.%]	C [at.%]
T termicky	48,0	8,0	28,0	---	---	---	---	---	---	16,0
T anodicky	51,0	10,0	27,0	---	---	---	---	---	---	12,0
TAV termicky	38,0	14,0	22,0	7,0	4,0	---	---	---	---	15,0
TAV anodicky	53,0	9,0	23,0	3,0	2,0	---	---	---	---	10,0
TN termicky	52,0	5,0	18,0	---	---	7,0	---	---	---	18,0
TN anodicky	44,0	13,0	16,0	---	---	6,0	---	---	---	21,0
TNZ termicky	50,0	8,5	21,5	---	---	5,0	0,0	---	---	15,0
TNZ anodicky	42,0	12,0	17,7	---	---	6,0	0,3	---	---	22,0
TNTS termicky	47,2	6,0	22,0	---	---	3,2	---	0,8	1,3	19,5
TNTS anodicky	40,3	9,5	16,5	---	---	4,0	---	1,5	1,2	27,0

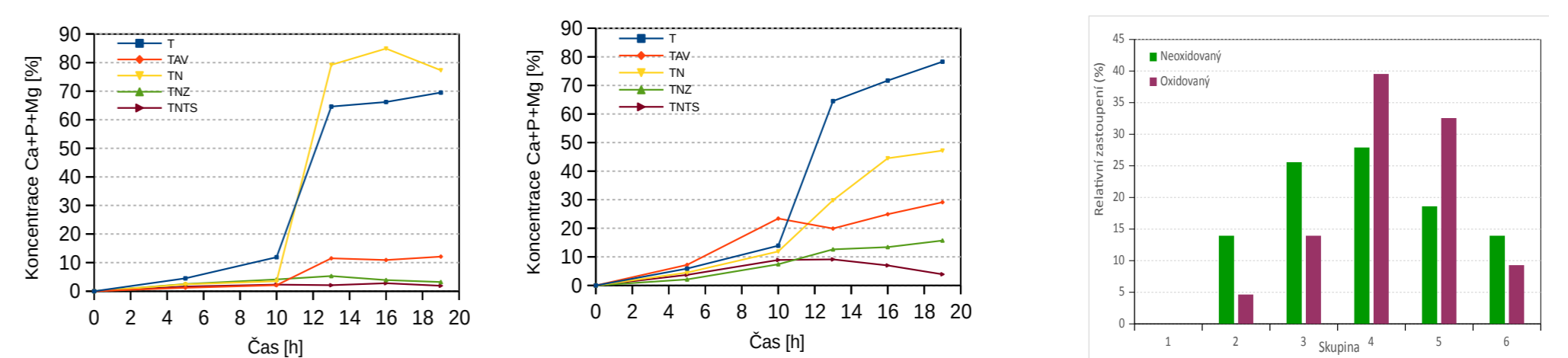


Obr. 3: Ramanova analýza: snímky povrchu a ramanova spektra z nich získaná na površích termicky (vlevo) a anodicky (vpravo) oxidovaného vzorku TAV



Obr. 4: Ramanova analýza: snímky povrchu a ramanova spektra z nich získaná na površích termicky (vlevo) a anodicky (vpravo) oxidovaného vzorku TN

- Analýza chemického složení povrchu oxidovaných vzorků ukazuje, že oxidická vrstva je primárně složena z oxidu titaničitého (TiO₂).
 - Většina legujících prvků je v oxidické vrstvě primárně přítomna ve formě substitučních atomů TiO₂.
- Povrch termicky oxidovaného vzorku TAV byl tvořen kompaktní a jednolitou vrstvou, která je tvořena primárně rutilovou strukturou a zbytky anatasové fáze TiO₂. Anodickou oxidací připravená vrstva na vzorku TAV je také jednolitá a kompaktní a je tvořena převážně anatasovou fází TiO₂. Dva z menších píků také ukazují na přítomnost rutilové struktury. [4]
- Povrch termicky oxidovaného vzorku TN je pokryt nekompatní vrstvou se dvěma typy oblastí. Stříbrné oblasti mají amorfni strukturu s náznaky rutilových píků, modré oblasti mají rutilovou strukturu. Povrch anodicky oxidovaných vzorků TN je také tvořen nekompatní vrstvou. Fialový podklad má amorfni strukturu a oblasti se zlatou barvou mají amorfni strukturu, ale křivka o vyšších intenzitách odpovídá masivnější povrchové vrstvě. V obou případech je také přítomen náznak rutilového píku. [4]



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

Obr. 6: Kolonizace povrchu vzorků TAV; skupiny dle Sturgesova pravidla v závislosti na překrytí povrchu [3]

ZÁVĚRY

- Na hodnocených β -titanových slitinách měla připravená oxidická vrstva obdobné charakteristiky z hlediska změny zbarvení, drsnosti povrchu a tloušťky vrstvy.
- Porézní povrchová struktura byla anodickou oxidací připravena, vyjma CP Ti Grade 2, na slitinách Ti-6Al-4V ELI a Ti-39Nb. Náznaky této struktury byly přítomny také na anodicky oxidovaném vzorku slitiny Ti-35Nb-2Zn.
 - Je možné využít tuto metodu oxidace ke strukturování povrchů různých titanových slitin.
- Analýza chemického složení ukázala, že oxidické vrstvy jsou tvořeny primárně TiO₂, bez výraznější závislosti na chemickém složení slitiny, nebo metodě oxidace.
 - Jedinou výjimkou je slitina Ti-6Al-4V ELI, která se v obou případech oxidace prokazovala výraznějším obsahem Al a V v oxidické vrstvě.
- Ramanova analýza potvrdila rutilovou strukturu u termicky oxidované slitiny TAV; v případě anodické oxidace výsledky naznačily, že vyšší oxidační napětí vede u stejné slitiny ke vzniku anatasové struktury se zárodky rutilu.
- Morfologie povrchu ve spojení s ramanovou analýzou u termicky oxidovaných β -titanových slitin prokázaly, že dochází k různé rychlosti oxidace v různých orientovaných zrnech struktury a hranicích zrn, což je jev, který není v dostupné literatuře popsán.
- Růst sloučeninové vrstvy podobné hydroxylapatitu porovnáním všech vzorků prokázal že:
 - CP Ti grade 2 je možné brát jako etalon pro ostatní slitiny.
 - Vznik povrchové struktury u Ti-6Al-4V ELI navyšuje biologickou aktivitu buněk.
 - Slitina Ti-39Nb dosáhla výraznějšího výsledku po termické oxidaci – možný vliv rutilové struktury a nepatrně vyššího obsahu Nb v oxidické vrstvě.
 - Zárodek povrchové morfologie získané anodickou oxidací u slitiny Ti-35Nb-2Zn se projevil podporou růstu sloučeninové vrstvy.
 - Kolonizace buněk na povrchu anodicky oxidovaného vzorku slitiny TAV prokázala příznivý vliv povrchové morfologie na aktivitu buněk.