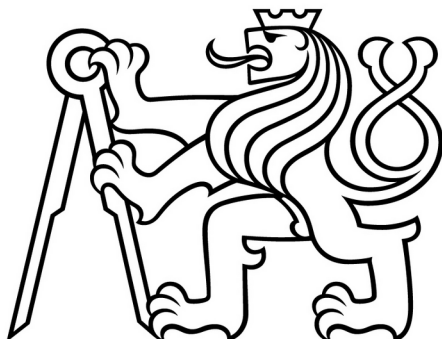


**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**TEZE
DISERTAČNÍ
PRÁCE**

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE

Studium oxidických vrstev pro úpravu povrchu biomateriálů

Ing. Jan Krčil

Doktorský studijní program: Strojní inženýrství

Studijní obor: Materiálové inženýrství

Školitel: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

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

Praha

Duben 2021

Název anglicky: The study of oxide layers for improvement of
biomaterial surfaces

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

Disertant: Ing. Jan Krčil

Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní ČVUT v Praze
Karlovo náměstí 13, Praha 2, 120 00

Školitel: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní ČVUT v Praze
Karlovo náměstí 13, Praha 2, 120 00

Školitel-specialista: Doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D.

Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní ČVUT v Praze
Karlovo náměstí 13, Praha 2, 120 00

Oponenti:

Teze byly rozeslány dne:

Obhajoba disertace se koná dne v hod.

v zasedací místnosti ústavu materiálového inženýrství, Fakulty strojní ČVUT
v Praze, Karlovo náměstí 13, Praha 2, 120 00

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

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

Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

předseda oborové rady oboru Materiálové inženýrství

Fakulta strojní ČVUT v Praze

Obsah

| | |
|---|----|
| 1. Současný stav řešené problematiky..... | 6 |
| 1.1. Úvod..... | 6 |
| 1.2. Charakteristika oxidických vrstev na slitinách titanu..... | 6 |
| 2. Cíle disertační práce..... | 8 |
| 3. Experiment..... | 8 |
| 3.1. Experimentální materiál..... | 8 |
| 3.2. Popis experimentu..... | 9 |
| 4. Výsledky a jejich diskuze..... | 12 |
| 4.1. Zbarvení a drsnost povrchu..... | 12 |
| 4.2. Tloušťka oxidických vrstev..... | 14 |
| 4.3. Morfologie povrchu..... | 15 |
| 4.4. Chemické složení oxidických vrstev..... | 18 |
| 4.5. Struktura oxidické vrstvy..... | 18 |
| 4.6. Růst hydroxylapatitu..... | 21 |
| 4.7. Hodnocení biokompatibility..... | 22 |
| 5. Závěry..... | 23 |
| 5.1. Závěry disertační práce..... | 23 |
| 5.2. Perspektiva pro další výzkum..... | 24 |
| Literatura..... | 25 |
| Publikace vztahující se k tématu disertační práce..... | 29 |
| Tématické publikace v databázích WOS a SCOPUS..... | 29 |
| Tématické publikace v ostatních databázích..... | 29 |
| Anotace..... | 30 |
| Summary..... | 30 |

1. Současný stav řešení problematiky

1.1. Úvod

Současná medicína je nucena používat celou řadu umělých náhrad kloubů, kostí a jiných částí těla. Existuje několik důvodů, mezi nejdůležitější patří závažná onemocnění, dále také nepřiměřené namáhání, které může být způsobeno obezitou nebo úrazem a v neposlední řadě nevhodně zvolenými pohybovými aktivitami. V souvislosti s tím, jak vzrůstá potřeba implantátů, je nutné zajistit také co nejvyšší kvalitu využívaných materiálů.

Vědci stále hledají nové materiály a jejich úpravy, jejichž kombinací budou získány vlastnosti zajišťující funkčnost implantátů a zároveň budou schopné pozitivní interakce s tělem.

Předložená práce je primárně zaměřena na titanové slitiny s využitím v biomedicíně především pro kostní náhrady; tyto materiály budou tedy dále přednostně zmiňovány.

Jedním z možných způsobů získání kvalitního biomateriálu je aplikace vhodné technologie povrchových úprav. Následně pak základní materiál zajišťuje nosné mechanické vlastnosti a povrchová úprava pak další charakteristiky, jako např. korozivzdornost a biokompatibilitu.

Titan a jeho slitiny v kombinaci s vhodnými povrchovými úpravami spadají mezi perspektivní biomateriály. S jejich využitím je nejčastěji možné se setkat u dentálních, kloubních a kostních náhrad; dále také u různých typů instrumentária a pomůcek sloužících k urychlení či usnadnění hojícího procesu. V případě specifických slitin také u kardiovaskulárních nástrojů (např. stenty vyráběné ze slitiny Ni a Ti).

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. Přirozené vytvoření takové vrstvy je však velmi dlouhodobá záležitost, a proto se přistupuje k postupům, které tento proces urychlují. [1, 2]

1.2. Charakteristika oxidických vrstev na slitinách titanu

Termická oxidace

Termickou oxidací titanových slitin je možné připravovat povrchovou vrstvu složenou primárně z TiO_2 . [3–6]

Tloušťka oxidické vrstvy je výrazně závislá na teplotě oxidace, v menší míře na oxidační době. Je možné dosahovat tlouštěk vrstev od jednotek až po desí-

tky μm . Rostoucí tloušťka oxidické vrstvy ale zároveň snižuje adhezi vrstvy k podkladovému materiálu. Současně mohou také vysoké oxidační teploty vést k výrazné difuzi O_2 do základního materiálu a tím ovlivňovat jeho strukturu (a tím tedy i mechanické vlastnosti). Teploty vyšší než 882°C mohou u α - β a β slitin způsobovat překrytalizaci a změnu struktury. [6–8]

Z hlediska vlastností vrstvy vede rostoucí tloušťka termicky připravené oxidické vrstvy k zbarvení povrchu, od modré po šedou či zlatou. Existence termické oxidické vrstvy zvyšuje drsnost i tvrdost povrchu. [2, 7, 9–11]

Povrchová morfologie je u termicky připravené oxidické vrstvy charakteristická krystaly, jejichž hrubost závisí na tloušťce vrstvy a oxidačních podmínkách. [10, 12–14]

Krystalickou strukturu TiO_2 je možné rozdělit dle teploty oxidace, pod oxidační teplotou 500°C vzniká směs anatasové a rutilové struktury, nad 500°C převažuje struktura rutilová. [7, 10, 15, 16]

Anodická oxidace

Anodickou oxidací v elektrolytu je možné na titanových slitinách připravovat oxidické vrstvy o tloušťkách, které jsou obdobné jako u termické oxidace to-tožných slitin. Výsledná oxidická vrstva je závislá na oxidovaném materiálu a na výběru elektrolytu a oxidačních parametrů, nejvýraznějším faktorem je napětí. [2, 3, 17, 18]

Oxidická vrstva je i v případě anodické oxidace tvořena primárně TiO_2 a také vlastnosti vrstvy jsou tedy shodné, nebo velmi podobné, jako je tomu u vrstev připravených termickou oxidací. Výrazným rozdílem je, že při oxidačním procesu nedochází k difuznímu vnikání O_2 do základního materiálu, který pak není ovlivněn, a nejsou tedy ovlivňovány ani mechanické vlastnosti.

V závislosti na tloušťce oxidické vrstvy dochází také ke změně zbarvení povrchu, které je podobné jako při termické oxidaci. [7, 16, 18, 19]

Vhodně zvoleným elektrolytem a oxidačními podmínkami lze anodickou oxidací titanových slitin vytvářet výraznou morfologii bez toho, aby bylo nutné používat komplexní elektrolyt. Při napětích okolo 100 V vzniká na povrchu oxidické vrstvy struktura tvořená póry, jejichž velikost se pohybuje v desítkách až stovkách nm. Zvyšující se napětí poté vede ke zvětšování porů až po jednotky μm . [2, 16, 19]

Krystalická struktura TiO_2 vrstev připravených anodickou oxidací při nižších napětích je primárně anatasová, ale při vyšších napětích (od 100 V a výše) je možné zaznamenat (v závislosti na oxidované slitině) změnu anatasu na fázi rutilovou. [7, 16, 19–23]

Strukturovaná oxidická vrstva byla touto metodou anodické oxidace (s napětím ~100 V) připravena pouze na vzorcích z CP Ti grade 2 [16, 19].

Výsledky z přípravy strukturované oxidické vrstvy touto metou nejsou v literatuře pro jiné titanové slitiny dostupné.

2. Cíle disertační práce

Tato disertační práce je zaměřena na povrchové úpravy titanových slitin určených pro užití v lékařství, specificky na možnosti úpravy povrchu těchto slitin metodami řízené oxidace. Z rešerše vyplývá, že příprava strukturované oxidické vrstvy anodickou oxidací (bez užití fosfátových elektrolytů) nebyla dosud aplikována na jiné titanové slitině mimo CP Ti grade 2.

Cíle práce je možné rozdělit do několika následujících bodů:

- 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.

3. Experiment

3.1. Experimentální materiál

Pro experiment byly použity materiály dodané od firmy Beznoska, s.r.o.: CP titan grade 2 (*T*), titanová slitina Ti-6Al-4V ELI (*TAV*); a od firmy UJP Praha, s.r.o.: Ti39-hm.%Nb (*TN*), Ti35-hm.%Nb2-hm.%Zr (*TNZ*)

a Ti25-hm.%Nb4-hm.%Ta8-hm.%Sn (*TNTS*). Chemická složení použitých materiálů uvádí tabulka 1.

Tab. 1: Chemické složení T, TAV, TN, TNZ a TNTZ udávané výrobcem

| T: Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty) | | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|--------|
| O | N | C | H | Fe | Al | V | Ni | Mo | Jiné | Ti |
| 0,25 | 0,03 | 0,08 | 0,01 | 0,30 | --- | --- | --- | --- | --- | Zbytek |
| TAV: Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty) | | | | | | | | | | |
| O | N | C | H | Fe | Al | V | Ni | Mo | Jiné | Ti |
| 0,13 | 0,05 | 0,08 | 0,01 | 0,25 | 6,50 | 4,50 | --- | --- | --- | Zbytek |
| TN: Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty) | | | | | | | | | | |
| O | N | C | H | Fe | Nb | Zr | Ta | Sn | Jiné | Ti |
| 0,10 | 0,03 | 0,08 | 0,01 | 0,2 | 39,00 | --- | --- | --- | --- | Zbytek |
| TNZ: Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty) | | | | | | | | | | |
| O | N | C | H | Fe | Nb | Zr | Ta | Sn | Jiné | Ti |
| 0,10 | 0,03 | 0,08 | 0,01 | 0,2 | 35,00 | 2,00 | --- | --- | --- | Zbytek |
| TNTS: Chemické složení (hm.%) (maximální hodnoty) | | | | | | | | | | |
| O | N | C | H | Fe | Nb | Zr | Ta | Sn | Jiné | Ti |
| 0,10 | 0,03 | 0,08 | 0,01 | 0,2 | 25,00 | --- | 4,00 | 8,00 | --- | Zbytek |

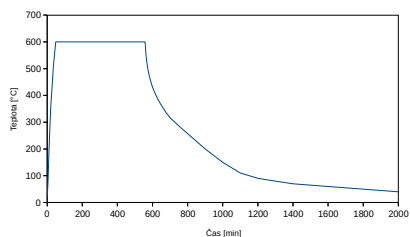
3.2. Popis experimentu

Polotovarem všech materiálů byly tyče o průměru 14 mm, které byly nařezány na disky o tloušťce 3-4 mm. Vzorky byly broušeny a leštěny za účelem získání definovaného povrchu, na kterém bude připravena a hodnocena povrchová oxidická vrstva. Povrch byl leštěn k dosažení zrcadlového lesku.

Následovala termická a anodická oxidace vzorků. Oxidační podmínky vyplynuly z předcházejících prací a experimentů [24, 25] a také z dostupné literatury. Pro termickou oxidaci: 600 °C – teplota, kdy se vytváří rutilová struktura [7] bez ovlivnění struktury (změna β v α). U anodické oxidace byl zvolen 1 M roztok H_2SO_4 a napětí 100 V, kdy by mělo docházet k vytváření kompaktní a strukturované oxidické vrstvy. [16, 19]

Termická oxidace byla realizována v peci LAC LH 30/13 s regulátorem MT825-A. Atmosférou byl během oxidace atmosferický vzduch cirkulující v peci. Vzorky byly vloženy do pece za teploty okolí (25 °C), poté byla pec zapnuta s rychlostí ohřevu 7,5 °C/min bylo dosaženo 600 °C. Na této teplotě vzorky setrvaly po 8 hodin, následně byla pec vypnuta a vzorky v ní byly po-

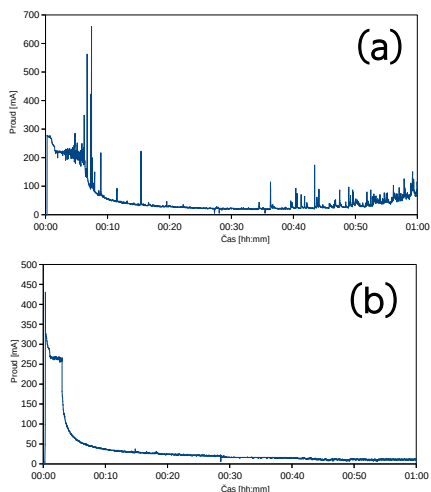
nechány k pomalému chladnutí (viz Obr.1). Vzorky byly z pece vyjmuty, jakmile bylo dosaženo pokojové teploty.



Obr. 1: Průběh procesu termické oxidace

Anodická oxidace probíhala za pokojové teploty v 1 M H_2SO_4 . Elektrolyt byl umístěn do polymerní nádržky a jeho cirkulace byla zajištěna pomocí stlačeného vzduchu. Anodická oxidace byla realizována pomocí platinových katod za použití zdroje SZ 20 110/400, NES Nova Dubnica, SR. Oxidace probíhala při napětí 100 V a proudové hustotě 50 mA/cm^2 po dobu 1 hodiny.

Průběh anodické oxidace byl zaznamenán v podobě proudových křivek (viz Obr. 2), které odpovídají křivkám uváděným literaturou [26–28].



Obr. 2: Proudové křivky anodické oxidace, (a) T a TAV; (b) TN, TNZ a TNTS

Hladký průběh proudových křivek bez výrazných píků (Obr. 24b) odpovídá křivkám, které jsou uváděny autory [27, 28] a měl by vypovídat o vzniku rovnoměrné a homogenní oxidické vrstvy. Naopak křivky s výraznými píky (Obr. 24a) by měly ukazovat na vznik povrchové morfologie (pórů, trubic atd.), jak uvádí autoři článku [26, 29].

Pro zjednodušení a snazší orientaci jsou dále v této práci užívána zkrácená označení „termická oxidace“ a „anodická oxidace“. Obě značení odkazují k výše popsaným procesům.

Po oxidaci byla na všech vzorcích hodnocena změna zbarvení povrchu.

Dále byla hodnocena drsnost povrchu oxidovaných vzorků na drsnoměru Hommel Tester T1000 (jehla s 5 μm hrotem a úhlem hrotu 90°; dráha 5 mm). Měření bylo provedeno pro všechny typy vzorků a oba způsoby oxidace. Na každém vzorku bylo provedeno 5 měření, která byla statisticky vyhodnocena. Získané hodnoty drsnosti povrchu byly ověřeny na laboratorním drsnoměru Mahr MarSurf LD 120 (sonda s 2 μm diamantovým hrotem s úhlem hrotu 60°; dráha 1,25 mm). Drsnost byla porovnána s neoxidovanými vzorky.

Ploušťky vrstev byly měřeny na příčných řezech vzorků. Z každé skupiny materiálů a typů oxidace byl připraven vždy jeden metalografický výbrus. Vzorečky nebyly řezány, aby nedocházelo k ovlivnění nebo poškození oxidické vrstvy. Vzorky byly dle normy [30] obaleny hliníkovou folií. Fixované vzorky byly postupně odbroušeny a vyleštěny opět směsí OP-S a H_2O_2 . Vyleštěné vzorky byly naleptány Krollovým leptadlem (88 ml desitilovaná H_2O , 10 ml HNO_3 , 2 ml HF), aby se zvýšil kontrast mezi strukturou vzorku a oxidickou vrstvou. Ploušťka oxidických vrstev byla hodnocena na řádkovacích elektronových mikroskopech (SEM) Jeol JEM 5410 a Jeol JSM 7600F. Ploušťka oxidické vrstvy byla na každém vzorku měřena vždy pětkrát na náhodně vybraných místech. Hodnoty byly posléze statisticky hodnoceny.

Na SEM byla také hodnocena povrchová morfologie oxidických vrstev. Vzorky byly pouze očištěny acetonem v ultrazvukové lázni.

Chemické složení povrchu oxidické vrstvy bylo měřeno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Použitý spektrometr se skládá z vysokovákuového (UHV) aparátu ($p \approx 10^{-7}$ Pa) s dvojitou rentgenkou (Al/Mg) a pětikanálovým analyzátozem Omicron EA 125; Al anoda (s energií 1486,6 eV) byla použita při experimentálním měření. Koncentrace povrchových prvků byla vypočtena pomocí metody relativní citlivosti.

Hodnocení struktury oxidických vrstev u oxidovaných vzorků bylo realizováno na Mikro-Ramannově spektrometru RM 1000 (Renishaw). Struktura byla hodnocena pouze u vybraných vzorků. Pro toto hodnocení struktury byly vybrány slitiny TAV a TN a zastoupeny byly obě metody oxidace. Výběr re-

flektoval zastoupení konvenční i perspektivní titanové slitiny. Zároveň byl brán zřetel na fakt, že slitina TAV je jedním z primárně používaných materiálů pro implantáty a v současnosti i hlavním 3D tištěným kovem. Slitina TN zastoupila perspektivní β -titanové slitiny.

Hodnoceny byly také bio-vlastnosti všech oxidovaných vzorků. Nejdříve se přistoupilo k modelové simulaci růstu kosti podobné vrstvy v tzv. Hanksově roztoku (Hank's balanced salt solution – HBSS) - komerčně dostupné variantě simulované tělní tekutiny (simulated body fluid – SBF). Vzorky byly ponořeny do HBSS a byly udržovány na teplotě 37 °C. Po definovaných časových intervalech (0, 5, 10, 13, 16, 19 hodin) byl vzorek vyjmut z HBSS a bylo měřeno chemické složení povrchu pomocí metody XPS. Byl pozorován nárůst prvků Ca, P a Mg (tvořící $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), které po delší době tvoří hydroxylapatit. Zastoupení Ca+P+Mg pak bylo vždy vztaženo k zastoupení ostatních prvků slitiny (byly vynechány prvky O a C). Bylo tedy možné hodnotit překrytí povrchu vrstvou Ca+P+Mg. Pokud by byla vrstva tvořena pouze těmito třemi prvky, bylo by překrytí považováno za 100%.

Druhou metodou použitou metodou je hodnocení tzv. cytocompatibility povrchu. Z kapacitních důvodů nebylo možno provést hodnocení na celém souboru materiálů. K hodnocení byl vybrán pouze jeden materiál, který na základě předcházejících zkoušek vykazoval vhodnou kombinaci výsledků; jednalo se o anodicky oxidované vzorky ze slitiny TAV.

Cytocompatibility povrchu vzorků byla hodnocena na oxidovaných i neoxidovaných vzorcích. Cytocompatibility povrchu materiálu je vyjádřena stanovením plochy povrchu kterou obsadí buňky po třídenní kultivaci. Jedná se o metodu, která je běžně užívána [31] a akreditována ČIA (Český institut pro akreditaci). Na povrch vzorků byly nasazeny buňky MG63 a po třídenní kultivaci byla hodnocena kolonizace povrchu. Povrch byl následně zmapován a bylo vypočteno procentuální pokrytí povrchu buňkami. Pro pozorování kolonizace povrchu bylo použito časosběrných snímků pořízených pomocí mikroskopu Nikon SMZ500. Posléze byla počítána plocha překrytí povrchu buňkami a byly provedeny statistické analýzy.

4. Výsledky a jejich diskuze

4.1. Zbarvení a drsnost povrchu

Při oxidaci slitin T a TAV dochází při obou metodách oxidace k vytvoření kompaktní oxidické vrstvy (K). Zbarvení u vzorků T bylo stejné po termické i anodické oxidaci. U TAV vedla každá z metod oxidace k odlišnému zbarvení. U β -Ti slitin bylo zbarvení povrchu variabilnější. U slitiny TN došlo

při obou metodách k oxidaci k nerovnoměrnému a nekompatnímu zbarvení povrchu (N). Část povrchu vzorku byla pokryta zbarvením (odlišným dle metody) se skvrnami stříbřité barvy. Termicky oxidované slitiny TNZ a TNTS vykazovaly podobné rozložení zbarvení povrchu jako slitina TN. Došlo k nerovnoměrnému, nekompatnímu zbarvení povrchu se skvrnami. Naopak anodická oxidace slitin TNZ a TNTS vedla k vytvoření rovnoměrného a kompaktního zbarvení povrchu. [32–35]

Tabulka 2 uvádí zbarvení povrchu pozorované na vzorcích po termické i anodické oxidaci.

Tab. 2: Změna zbarvení povrchu a jeho kompaktnost po termické a anodické oxidaci u vzorků ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS [32–35]

| Materiál | Metoda oxidace | Zbarvení povrchu | Kompaktnost vrstvy |
|-----------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|
| T | Termická | Šedá | K |
| | Anodická | Šedá | K |
| TAV | Termická | Fialovo-zlatá | K |
| | Anodická | Zlatá / bronzová | K |
| TN | Termická | Nazelenale stříbrná | N (skvrny) |
| | Anodická | Nazelenale fialová | N (skvrny) |
| TNZ | Termická | Světle-tmavě modrá | N (skvrny) |
| | Anodická | Lesklá, světle vínová | K |
| TNTS | Termická | Světle zlatá | N (skvrny) |
| | Anodická | Matná, tmavě vínová | K |

U většiny termicky i anodicky oxidovaných vzorků byla pozorován zhruba 3-5 násobný nárůst drsnosti povrchu. U tří vzorků byl pozorován abnormální nárůst povrchové drsnosti.

Termická oxidace vzorku ze slitiny TAV vedla hodnotě k drsnosti, která byla zhruba 16× vyšší než u leštěného vzorku. Po anodické oxidaci stejného materiálu byl pozorován ještě markantnější rozdíl odpovídající téměř 29 násobku povrchové drsnosti leštěného vzorku. Třetím ze vzorků u kterého byla naměřena vyšší povrchová drsnost, je anodicky oxidovaný vzorek TN. Hodnota drsnosti v tomto případě dosahovala zhruba 10× hodnoty drsnosti leštěných vzorků. Měření drsnosti bylo zřejmě ovlivněno skvrnami, které byly zmíněny výše.

Tabulka 3 uvádí výsledky z měření povrchové drsnosti na neoxidovaných, termicky a anodicky oxidovaných vzorcích.

Tab. 3: Drsnost povrchu neoxidovaných a termicky i anodicky oxidovaných vzorků ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS [32, 33, 35]

| Materiál | Metoda oxidace | Ra [μm] |
|-----------------|-----------------------|----------------|
| T | Neoxidovaný | 0,009 ±0,001 |
| | Termická | 0,041 ±0,008 |
| | Anodická | 0,048 ±0,007 |
| TAV | Neoxidovaný | 0,010 ±0,001 |
| | Termická | 0,168 ±0,021 |
| | Anodická | 0,288 ±0,029 |
| TN | Neoxidovaný | 0,011 ±0,002 |
| | Termická | 0,046 ±0,008 |
| | Anodická | 0,117 ±0,019 |
| TNZ | Neoxidovaný | 0,008 ±0,001 |
| | Termická | 0,031 ±0,005 |
| | Anodická | 0,032 ±0,007 |
| TNTS | Neoxidovaný | 0,010 ±0,001 |
| | Termická | 0,032 ±0,004 |
| | Anodická | 0,036 ±0,006 |

4.2. Tloušťka oxidických vrstev

Výsledky z měření tloušťky oxidických vrstev ukazují, že ve většině případů se oxidická vrstva připravená termickou i anodickou oxidací pohybuje v řádech stovek nm. Jedinými dvěma výjimkami jsou: 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).

Oxidická vrstva získaná anodickou oxidací je ve všech případech tlustší. Nejmenšího rozdílu mezi termickou a anodickou vrstvou bylo dosaženo u slitiny TNTS (rozdíl pouze 40 nm). Největšího rozdíl byl pozorován u slitiny TAV (3 350 nm). U ostatních slitin byl rozdíl zhruba dvojnásobný ve prospěch anodické oxidace.

Lze vidět, že u β -Ti slitin se maximálně dosáhlo tloušťky ~200 nm. Na slitině TNZ došlo k vzniku tlustší vrstvy anodickou oxidací (a termicky vznikla vrstva pouze v řádech desítek nm); naopak u slitiny TNTS nevedla anodická oxidace k vytváření výrazně tlustší vrstvy ve srovnání s termickou oxidací. Výsledky u TN je možné označit jako průměr mezi dvěma předcházejícími.

Naměřené hodnoty tloušťky oxidických vrstev uvádí Tabulka 4

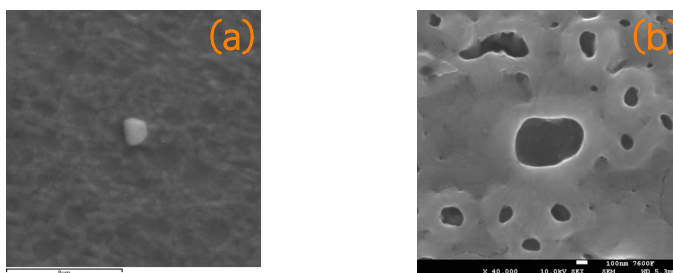
Tab. 4: Tloušťka oxidických vrstev připravených termickou a anodickou oxidací na vzorcích ze slitin T, TAV, TN, TNZ a TNTS [32–36]

| Materiál | Metoda oxidace | Tloušťka vrstvy [nm] |
|----------|----------------|----------------------|
| T | Termická | 250 ±29 |
| | Anodická | 400 ±21 |
| TAV | Termická | 450 ±45 |
| | Anodická | 3 800 ±92 |
| TN | Termická | 100 ±12 |
| | Anodická | 200 ±15 |
| TNZ | Termická | --- (20-50)* |
| | Anodická | 230 ±18 |
| TNTS | Termická | 100 ±17 |
| | Anodická | 140 ±13 |

* vrstva neměřitelná; odhad na základě zbarvení [2, 7, 9]

4.3. Morfologie povrchu

U termicky oxidovaných vzorků T je povrch pokryt rovnoměrnou a kompaktní vrstvou. Je patrný světlejší reliéf jemných oxidů na tmavším pozadí a místy hrubší oxidické krystaly (viz 3a). Na Obr. 3b je povrch anodicky oxidovaného vzorku T. Na povrchu se nachází rovnoměrná oxidická vrstva s patrnou rovnoměrně rozmístěnou strukturou tvořenou póry. Rozměr pórů se pohybuje v rozmezí od 20 po 650 nm. [32, 33]

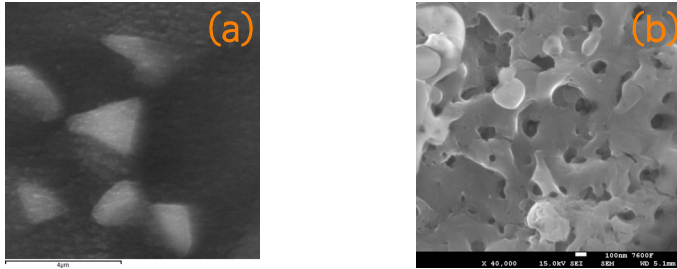


Obr. 3 Detaily morfologie povrchu termicky (a) a anodicky (b) oxidovaných vzorků slitiny T [32, 33]

Povrch termicky oxidovaného vzorku TAV (Obr. 4a) je podobný vrstvě na slitině T (Obr. 3a): kompaktní a rovnoměrný povrch. Světlejší reliéf oxidů je

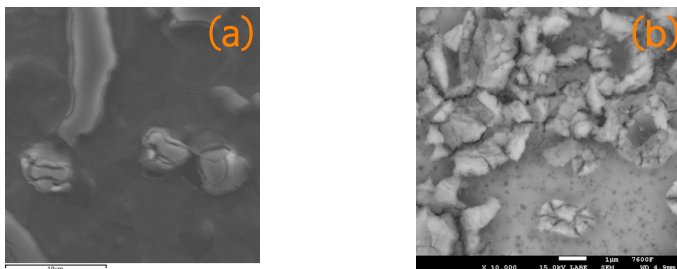
hrubší a světlé oxidické krystaly jsou zastoupeny ve větším množství. Je možné pozorovat polyedrické útvary o různých stupních šedé. [32]

Anodickou oxidací byla na povrchu vzorku ze slitiny TAV připravena vrstva s výraznou strukturou (Obr. 4b). Oxidická vrstva je kompaktní, ale nerovnoměrná: na povrchu se nacházejí „krátery“. Na samotném povrchu, i uvnitř kráterů, se nachází struktura tvořená póry. Póry samotné jsou zde více kruhovitě a jejich velikost méně proměnlivá (40-160 nm). [33, 36]



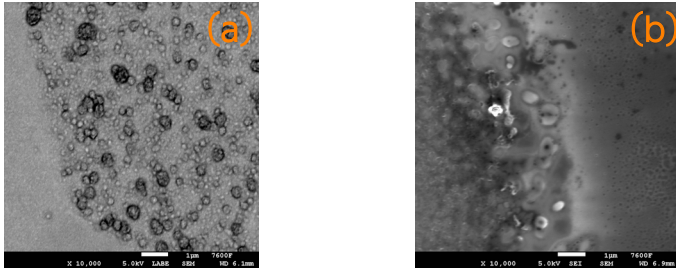
Obr. 4 Detaily morfologie povrchu termicky (a) a anodicky (b) oxidovaných vzorků slitiny TAV [32, 33, 36]

Termická oxidická vrstva na povrchu vzorku TN je nerovnoměrná (Obr. 5a). Jsou zde oblasti na nichž dochází k přednostnímu růstu oxidů. V okolí těchto oblastí je vidět podklad, na kterém se vyskytují menší oxidické ostrůvky. Podobný charakter povrchu oxidické vrstvy byl pozorován i u anodicky oxidovaného vzorku TN (Obr. 5b). Nerovnoměrná vrstva charakterizována oblastmi, na kterých je zřetelný výraznější růst oxidů. V tomto případě je oblast je tvořena hrubými krystaly mezi nimiž se nachází jemně strukturovaná vrstva: póry s velikostí 100-300 nm. [32–34]



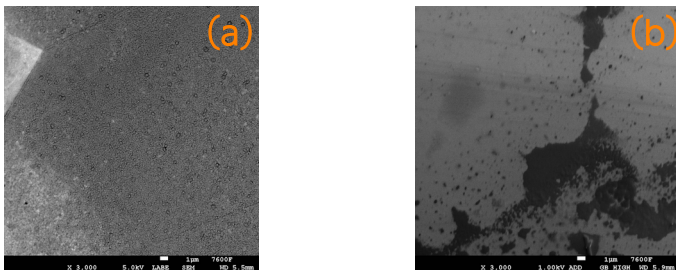
Obr. 5 Detaily morfologie povrchu termicky (a) a anodicky (b) oxidovaných vzorků slitiny TN [32, 33]

Termickou oxidací byla na povrchu vzorku TNZ (Obr. 6a) připravena nerovnoměrná vrstva. Lze vidět polyedrické oblasti, které se odlišují povrchovou strukturou. Jednotlivé oblasti oxidické vrstvy jsou jasně ohraničeny liniemi a v každé z oblastí jsou oxidické krystaly o různých velikostech. Povrch vzorku TNZ byl po anodické oxidaci (Obr. 6b) pokryt vrstvou, která na většině povrchu kopírovala vyleštěný podklad. Na několika místech se nacházely oblasti s intenzivněji narostlými oxidy. Na rozhraní mezi oblastmi s výraznými oxidy je pruh, ve kterém je viditelná struktura tvořená póry.



Obr. 6 Detaily morfologie povrchu termicky (a) a anodicky (b) oxidovaných vzorků slitiny TNZ

U termicky oxidovaného vzorku TNTS (Obr. 7a) byl povrch pokryt oxidickou vrstvou, která byla rozdělena do zřetelně ohraničených oblastí. V jednotlivých oblastech lze pozorovat oxidické krystaly, které mají různou zrnitost v závislosti na oblasti, kde se nacházejí. Na povrchu anodicky oxidovaného vzorku TNZ (Obr. 7b) došlo k nejméně podstatným změnám. Povrch zde je pokryt pouze z části a to velmi nepravidelnými skvrnami oxidů. Ani při větších zvětšeních nelze pozorovat náznaky povrchové struktury.



Obr. 7 Detaily morfologie povrchu termicky (a) a anodicky (b) oxidovaných vzorků slitiny TNTS

4.4. Chemické složení oxidických vrstev

Chemické složení povrchu po termické a anodické oxidaci uvádí tabulka 5.

Analýza chemického složení povrchu oxidovaných vzorků ukazuje, že oxidická vrstva je primárně složena z oxidu titaničitého (TiO_2). Toto je určeno z poměrů procentuálního zastoupení O_2 a Ti a výsledků měření: Ti 2p na 458,8 eV (což je Ti+IV) a O 1s na 530,1 eV, které dohromady tvoří vazbu O-Ti. Vzorky ze slitiny T vykazují povrch s plně oxidovaným Ti+IV pro obě oxidační metody. [32, 33]

Tab. 5: Chemické složení oxidovaných vzorků T, TAV, TN, TNZ a TNTS [32–34]

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

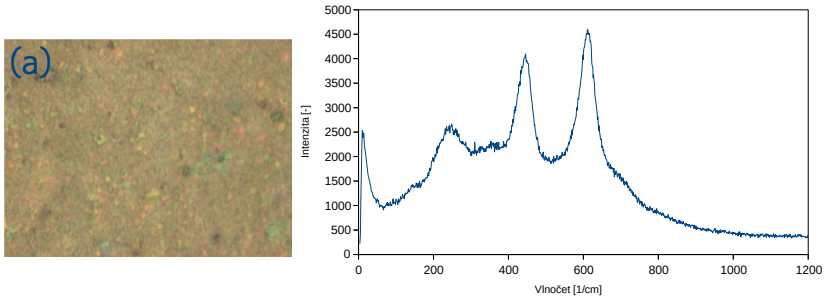
U termické oxidace vzorku TNZ nebyla na povrchu zjištěna přítomnost Zr a v případě anodické oxidace pouze jeho malé množství. Toto může být způsobeno menší entalpií Ti oproti Zr. Je možné, že Ti segregoval na povrch a odstínil Zr, což je umocněno oxidací za vyšších teplot (urychlením difuze).

Z hlediska chemického složení není v termických a anodických oxidických vrstvách výrazného rozdílu. Porovnáním s měřením chemického složení čistých slitin a na základě přítomnosti Al 2s píku, lze usuzovat, že většina legujících prvků je v oxidické vrstvě primárně přítomna ve formě substitučních atomů TiO_2 . [37]

4.5. Struktura oxidické vrstvy

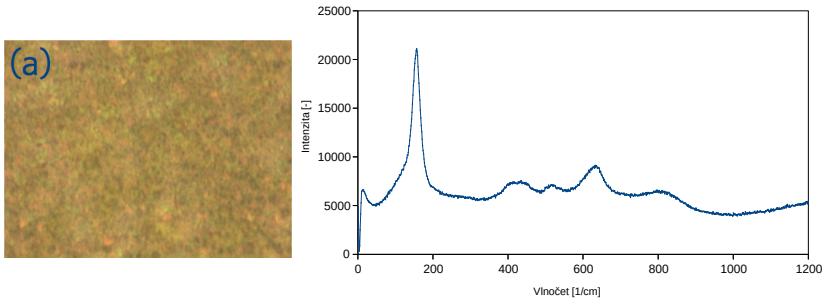
Povrch termicky oxidovaného vzorku TAV byl tvořen kompaktní a jednolitou vrstvou (viz Obr. 8a), což bylo ověřeno měřeními na různých místech,

kteřá ůstila ve vřdy shodnř vřsledky. Ramanovo spektrum ziskanř z tohoto povrchu (Obr. 40b) vypovrdř, ře oxidickř vrstva je tvořena primřrnř ruti-
lovou strukturou a zbytky anatasovř fřze TiO₂.



Obr. 8: Povrch termicky oxidovanřho vzorku TAV (a) a Ramanovo spektrum ziskanř z tohoto povrchu (b)

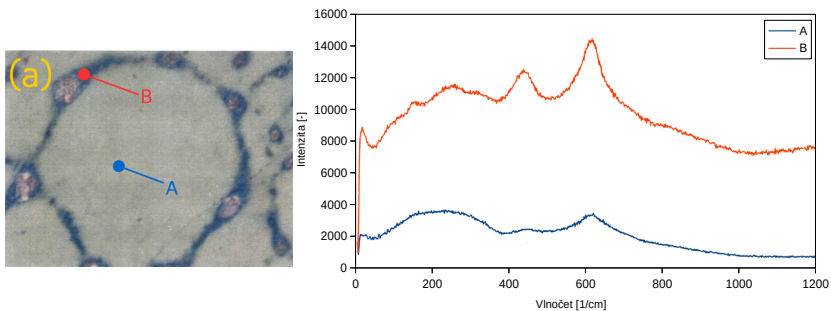
Anodickou oxidacrd připravenř vrstva na vzorku TAV (Obr. 9) je takř jednolita a kompaktnrd (viz Obr. 9a), coř bylo z hlediska struktury ovřřeno mřřenrdm v rřznřch mrdstech. Vřslednř Ramanovo spektrum (Obr. 9b) ukazuje, ře oxidickř vrstva je tvořena převřrnř anatasovou fřzrd TiO₂. Dva z menřrdch pdkř takř ukazujrd na přrdtomnost rutilovř struktury.



Obr. 9: Povrch anodicky oxidovanřho vzorku TAV (a) a Ramanovo spektrum ziskanř z tohoto povrchu (b)

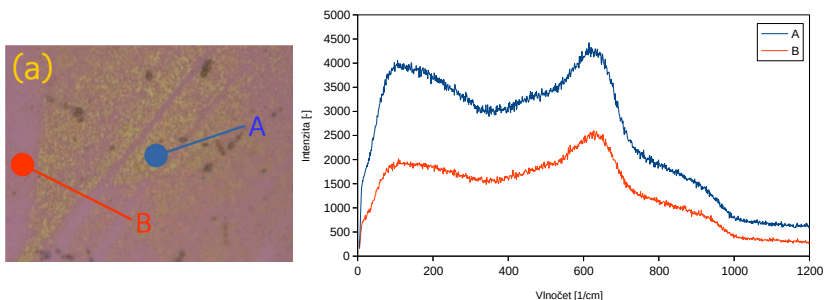
Na povrchu termicky oxidovanřho vzorku TN (Obr. 10) je mořnř vidřt ne-
kompaktnrd povrchovou vrstvou, kteř je charakterizovřna oblastmi s jasnř od-
liřenřm zbarvenrdm (viz Obr. 10a). Povrch lze rozliřit na dvř rřznř oblasti –
střbrbnř zbarvenř oblasti (na snrdmku označenř A) a modrř oblasti (na snrdmku

označené B). Na obou oblastech bylo provedena analýza struktury a výsledná Ramanova spektra se nacházejí na Obr. 10b. Ve stříbrně zbarvených oblastech (značeno A) byla analýzou zjištěna amorfní struktura s náznaky rutilových píků, kdežto v modrých oblastech (značených B) byla zjištěna vrstva s rutilovou strukturou. [38, 39]



Obr. 10: Povrch termicky oxidovaného vzorku TN (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu v místech A a B (b)

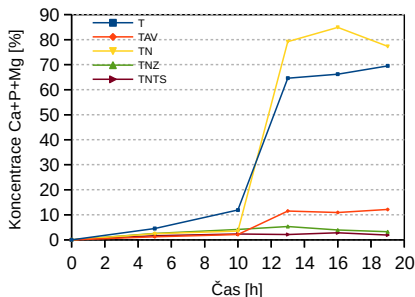
Povrch anodicky oxidovaných vzorků TN (Obr. 11) je tvořen nekompaktní vrstvou. V tomto případě je vrstva složena z fialového podkladu, na kterém se nacházejí zlaté oblasti (viz Obr. 11a). Dvěma různými oblastem odpovídají i dvě Ramanova spektra (viz Obr. 11b). V případě místa B, odpovídajícího fialovému podkladu, vypovídá Ramanovo spektrum o amorfní struktuře vrstvy. Oblasti zlaté barvy (místo A) dle spektra také odpovídá amorfní struktura, ale křivka o vyšších intenzitách odpovídá masivnější povrchové vrstvě. V obou případech je také přítomen náznak rutilového píku. [38, 39]



Obr. 11: Povrch anodicky oxidovaného vzorku TN (a) a Ramanovo spektrum získané z tohoto povrchu v místech A a B (b)

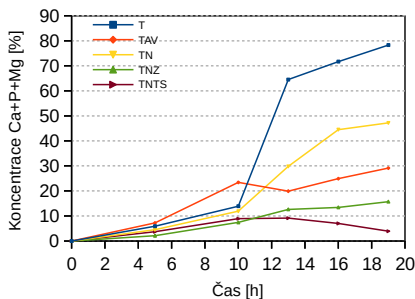
4.6. Růst hydroxylapatitu

Charakter růstu Ca+P+Mg vrstvy na termicky oxidovaných vzorcích se nachází na obrázku 12. U všech materiálů byl zaznamenán obdobný trend růstu sloučeninové vrstvy: Velmi pozvolný začátek, poté intenzivní (míra intenzity závisí na materiálu) nárůst a posléze stagnace.



Obr. 12: Porovnání průběhu růstu Ca+P+Mg na povrchu termicky oxidovaných vzorků T, TAV, TN, TNZ a TNS v HBSS při 37 °C po 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin [32]

Na anodicky oxidovaných vzorcích (Obr. 13) byl pozorován odlišný charakter: Začátek růstu sloučeninové vrstvy je výraznější pro většinu materiálů (vyjma T, který je podobný jako u termické oxidace), poté opět intenzivní růst, následně nedochází ke stagnaci, ale růst vrstvy pomalu pokračuje.



Obr. 13: Porovnání průběhu růstu Ca+P+Mg na povrchu anodicky oxidovaných vzorků T, TAV, TN, TNZ a TNS v HBSS při 37 °C po 0, 5, 10, 13, 16 a 19 hodin [32]

Vzorky T se chovají téměř stejně při termické i anodické oxidaci, pouze u anodické oxidaci nedochází k zastavení růstu vrstvy. U TAV je naopak vi-

dět výrazný rozdíl mezi termickou a anodickou oxidací. Termická oxidace podporuje pouze velmi pomalý růst HA vrstvy, kdežto po anodické oxidaci je možné pozorovat trojnásobně rychlý růst.

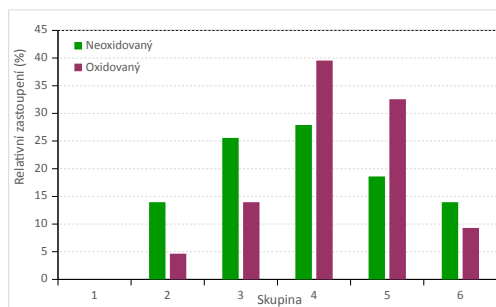
U vzorků TN je dosaženo výraznějších výsledků u termické oxidace, kdy došlo ke zhruba 80% překrytí povrchu sloučeninovou vrstvou. Pro anodickou oxidace jsou hodnoty nižší, ale stále velmi výrazné. Obecně by výrazný růst sloučeninové vrstvy bylo možné připsat přítomnosti Nb v oxidické vrstvě, což je v souladu s fakty uváděnými autory článku [40]. Výrazný výsledek u termicky oxidovaných vzorků by v tomto případě mohl mít souvislost s rutilovou strukturou.

U vzorků TNZ a TNTS byl po termické oxidaci zjištěn téměř nulový růst Ca+P+Mg vrstvy; u anodicky oxidovaných vzorků byl růst poněkud výraznější. Zejména u slitiny TNZ (kde byly pozorovány náznaky povrchové porézní morfologie). U vzorku TNTS sice došlo nejdříve k nárůstu, ale posléze se vrstva postupně rozpouštěla. Špatný růst Ca+P+Mg vrstvy na termicky oxidovaných vzorcích by mohl být připsán vzniku tenkých oxidických vrstev.

4.7. Hodnocení biokompatibility

Snímky povrchu byly dle Sturgesova pravidla rozděleny do 6 skupin v závislosti na míře kolonizace (1 představuje nejméně kolonizované části povrchu, 6 naopak nejvíce). Byla provedena jejich kvantifikace a jakou míru kolonizace povrchu tento počet představuje. V případě neoxidovaného vzorku TAV bylo kolonizováno 56,9 % povrchu a v případě anodicky oxidovaného vzorku TAV bylo kolonizováno 63,5 % povrchu. [36]

Gaussovské rozdělení jednotlivých skupin povrchu dle toho, jakou kolonizaci povrchu (relativní zastoupení) představují, je na Obr. 14.



Obr. 14: Procento kolonizace povrchu neoxidovaných a anodicky oxidovaných vzorků TAV; skupiny dle Sturgesova pravidla v závislosti na překrytí povrchu [36]

Z výsledků je patrné, že v obou případech (neoxidovaných i anodicky oxidovaných vzorků) dochází ke standardnímu Gaussovu rozdělení. Rozdíl je v posunu maxima výsledků – u anodicky oxidovaných vzorků je vyšší zastoupení více kolonizovaných skupin. [36]

5. Závěry

5.1. Závěry disertační práce

V předkládané práci zabývající se možnostmi úprav povrchu titanových slitin používaných jako biomateriálů byly na vybraných titanových slitinách byly metodami termické a anodické oxidace připraveny povrchové oxidické vrstvy. Na základě výše popsánoho experimentu lze konstatovat následující:

- 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, zejména 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 různě rychlosti oxidace v různě 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.

5.2. Perspektiva pro další výzkum

Z hlediska dalších experimentálních hodnocení v rámci sledované problematiky autor předložené práce doporučuje provést následující:

- Oxidaci totožných slitin za jiných podmínek – různé teploty, časy, možnost kyslíkové atmosféry u termické oxidace, jiné elektrolyty a napětí u anodické oxidace.
- Optimalizaci oxidačních parametrů pro jednotlivé slitiny. U β -titanových využít vyšších napětí za cílem přípravy strukturovaného povrchu oxidické vrstvy.
- V případě β -titanových se podrobněji zaměřit na vliv krystalografické struktury na růst oxidické vrstvy. Pomocí metod jako jsou EBSD nebo RTG difrakce vyhodnotit vliv orientace zrn na rychlost růstu oxidů.
- Provést oxidaci tenkých vrstev různých titanových slitin nanesených na jiné materiály (např. polymerní) a tím ovlivnit jejich biokompatibilitu.

Literatura

- [1] VITERI, V. S. de a E. FUENTES. Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials. *Tribology - Fundamentals and Advancements* [online]. 2013 [vid. 2018-11-10]. Dostupné z: doi:10.5772/55860
- [2] YOSHIKI, O. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials* [online]. B.m.: Elsevier, 2007 [vid. 2018-11-10]. ISBN 978-0-08-045142-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-045142-8.X5000-2
- [3] *Corrosion resistance of titanium* [online]. [vid. 2018-11-10]. Dostupné z: <http://www.timet.com/assets/local/documents/technicalmanuals/corrosion.pdf>
- [4] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* [online]. 2003, **48**(5), 53–229. ISSN 0167-5729. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-5729(02)00100-0
- [5] ANIOLEK, K., M. KUPKA, A. BARYLSKI a Ł MIESZCZAK. Characteristic of Oxide Layers Obtained on Titanium in the Process of Thermal Oxidation. *Archives of Metallurgy and Materials* [online]. 2016, **61**(2), 853–856. Dostupné z: doi:10.1515/amm-2016-0144
- [6] JAMESH, M., T. S. N. SANKARA NARAYANAN a Paul K. CHU. Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2013, **138**(2), 565–572. ISSN 0254-0584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2012.12.020
- [7] ZORN, G., A. LESMAN a I. GOTMAN. Oxide formation on low modulus Ti45Nb alloy by anodic versus thermal oxidation. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, **201**(3), 612–618. ISSN 0257-8972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2005.12.009
- [8] ABDOLLDHI, Z, ZIAEE A.A. a A. AFSHAR. Investigation of Titanium Oxide Layer in Thermal-Electrochemical Anodizing of Ti6Al4V Alloy. 2008, **2**(8), 4.
- [9] HAMILTON, M. D., A. BUTT, S. PATEL, C. SUKOTJO, D. ROYHMAN a C. G. TAKOUDIS. Anatase Phase, Hydrophilicity, and Thickness of Thermally Oxidized TiO₂ Layer on Titanium-V Alloy. 2013, 4.
- [10] KUMAR, S., T. S. N. S. NARAYANAN, S. G. S. RAMAN a S. K. SESSHADRI. Thermal oxidation of CP Ti — An electrochemical and structural characterization. *Materials Characterization* [online]. 2010, **61**(6), 589–597. ISSN 1044-5803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2010.03.002
- [11] SARTALE, S. D., A. A. ANSARI a S. -J. REZVANI. Influence of Ti film thickness and oxidation temperature on TiO₂ thin film formation via thermal oxidation of sputtered Ti film. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2013, **16**(6), 2005–2012. ISSN 1369-8001. Dostupné z: doi:10.1016/j.mssp.2013.07.006
- [12] JAMESH, M., S. KUMAR a T. S. N. SANKARA NARAYANAN. Effect of Thermal Oxidation on Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium in Acid Medium. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2012, **21**(6), 900–906. ISSN 1059-9495, 1544-1024. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-011-9970-8

- [13] HANSEN, A. W., L. V. R. BELTRAMI, L. M. ANTONINI, D. J. VILLARINHO, J. C. K. das NEVES, C. E. B. MARINO a C. de F. MALFATTI. Oxide Formation on NiTi Surface: Influence of the Heat Treatment Time to Achieve the Shape Memory. *Materials Research* [online]. 2015, **18**(5), 1053–1061. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/1516-1439.022415
- [14] WANG, G., J. LI, K. LV, W. ZHANG, X. DING, G. YANG, X. LIU a X. JIANG. Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1), 31769. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep31769
- [15] JIANG, H., M. HIROHASI, Y. LU a H. IMANARI. Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti–(0–50 at.%)Al. *Scripta Materialia* [online]. 2002, **46**(9), 639–643. ISSN 1359-6462. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6462(02)00042-8
- [16] CUI, X., H. -M. KIM, M. KAWASHITA, L. WANG, T. XIONG, T. KOKUBO a T. NAKAMURA. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. *Dental Materials* [online]. 2009, **25**(1), 80–86. ISSN 0109-5641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2008.04.012
- [17] ASRI, R. I. M., W. S. W. HARUN, M. SAMYKANO, N. A. C. LAH, S. A. C. GHANI, F. TARLOCHAN a M. R. RAZA. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2017, **77**, 1261–1274. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2017.04.102
- [18] BAUER, S., P. SCHMUKI, K. VON DER MARK a J. PARK. Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces. *Progress in Materials Science* [online]. 2013, **58**(3), 261–326. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2012.09.001
- [19] YANG, B., M. UCHIDA, H.-M. KIM, X. ZHANG a T. KOKUBO. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials* [online]. 2004, **25**(6), 1003–1010. ISSN 0142-9612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(03)00626-4
- [20] SELIMIN, M. A., M. I. IDRIS a H. Z. ABDULLAH. Anodic Oxidation of Titanium in Acetic Acid for Biomedical Application. *Advanced Materials Research* [online]. 2015, **1125**, 455–459. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1125.455
- [21] SU, Z., L. ZHANG, F. JIANG a M. HONG. Formation of crystalline TiO₂ by anodic oxidation of titanium. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2013, **23**(3), 294–301. ISSN 10020071. Dostupné z: doi:10.1016/j.pnsc.2013.04.004
- [22] PEDEFERRI, M. P. Titanium Anodic Oxidation: A Powerful Technique for Tailoring Surfaces Properties for Biomedical Applications. In: THE MINERALS, METALS & MATERIALS SOCIETY, ed. *TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2015 [vid. 2020-04-24], s. 515–520. ISBN 978-3-319-48608-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-48127-2_65

- [23] DIAMANTI, M. V. a M. P. PEDEFERRI. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science* [online]. 2007, **49**(2), 939–948. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2006.04.002
- [24] KRČIL, J. *Nanášení a charakterizace oxidových vrstev na titanu*. Praha, 2012. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.
- [25] KRČIL, J. *Vlastnosti a struktura oxidických vrstev na slitinách titanu*. Praha, 2014. Diplomová práce. ČVUT v Praze.
- [26] LIU, Hong, Liang TAO a Wenzhong SHEN. Controllable current oscillation and pore morphology evolution in the anodic growth of TiO₂ nanotubes. *Nanotechnology* [online]. 2011, **22**(15), 155603. ISSN 0957-4484, 1361-6528. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/22/15/155603
- [27] PARK, H., H.-G. KIM a W.-Y. CHO. Characterizations of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Obtained by Anodic Oxidation. *Transactions on Electrical and Electronic Materials* [online]. 2010, **11**(3), 112–115. Dostupné z: doi:10.4313/TEEM.2010.11.3.112
- [28] CHONG, B., D. YU, R. JIN, Y. WANG, D. LI, Y. SONG, M. GAO a X. ZHU. Theoretical derivation of anodizing current and comparison between fitted curves and measured curves under different conditions. *Nanotechnology* [online]. 2015, **26**(14), 145603. ISSN 0957-4484, 1361-6528. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/26/14/145603
- [29] FAN, R., X. CHEN, Z. WANG, D. CUSTER a J. WAN. Flow-Regulated Growth of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanotubes in Microfluidics. *Small* [online]. 2017, **13**(30), 1701154. ISSN 16136810. Dostupné z: doi:10.1002/sml.201701154
- [30] *ČSN EN ISO 1463: Kovové a oxidové povlaky - Měření tloušťky povlaku - Mikroskopická metoda*. B.m.: Český normalizační institut. 2004
- [31] HOMOLKOVÁ, M. a V. BŘEZINA. Interakce slitiny kovu a buněčné linie. *Chemické Listy*. nedatováno, **109** (2015)(2), 151–154.
- [32] KRČIL, J., Z. RAFAJ, V. MÁRA, S. KRUM, V. STARÝ, V. NEHASIL a J. SOBOTOVÁ. The analysis of thermal and anodic oxide layers on selected biocompatible titanium alloys. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2018, **50**(11), 1007–1011. ISSN 01422421. Dostupné z: doi:10.1002/sia.6466
- [33] KRČIL, J., V. MÁRA, S. KRUM a J. SOBOTOVÁ. The characterization of anodic oxide layers on selected bio-compatible titanium alloys. *Acta Polytechnica* [online]. 2018, **58**(4), 240. ISSN 1805-2363, 1210-2709. Dostupné z: doi:10.14311/AP.2018.58.0240
- [34] KRČIL, J., V. MÁRA, J. SOBOTOVÁ a S. KRUM. The Influence of Titanium-niobium Alloys on the Growth of the Oxide Layer. *Acta Polytechnica CTU Proceedings* [online]. 2017, **8**, 8–10. ISSN 2336-5382. Dostupné z: doi:10.14311/APP.2017.8.0008
- [35] KRČIL, J. a J. SOBOTOVÁ. Properties and Structure of Oxide Layers on a Thin Coating of a Titanium-niobium. *Materials Engineering*. 2015, **22**(4), 11. ISSN 1335-0803.

- [36] KRČIL, J., V. BŘEZINA a J. VANĚK. Cytokompatibilita anodizovaných povrchů implantačních materiálů. *Česká stomatologie a Praktické zubní lékařství*. 2019, **119**(4), 7. ISSN 1213-0613.
- [37] BHARTI, B., S. KUMAR, H.-N. LEE a R. KUMAR. Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1), 32355. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep32355
- [38] TOLDE, Z., V. STARÝ, L. CVRČEK, M. VANDROVCOVÁ, J. REMSA, S. DANIŠ, J. KRČIL, L. BAČÁKOVÁ a P. ŠPATENKA. Growth of a TiNb adhesion interlayer for bioactive coatings. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2017, **80**, 652–658. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2017.07.013
- [39] STARÝ, V., L. CVRČEK, S. DANIŠ, J. KRČIL, J. MALEK a Z. TOLDE. Characterization of TiNb Films on Ti Alloys for Hard Tissue Replacement. *Solid State Phenomena* [online]. 2016, **258**, 345–349. ISSN 1662-9779. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.258.345
- [40] JIRKA, I., M. VANDROVCOVÁ, O. FRANK, Z. TOLDE, J. PLŠEK, T. LUXBACHER, L. BAČÁKOVÁ a V. STARÝ. On the role of Nb-related sites of an oxidized β -TiNb alloy surface in its interaction with osteoblast-like MG-63 cells. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2013, **33**(3), 1636–1645. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.12.073

Publikace vztahující se k tématu disertační práce

Tématické publikace v databázích WOS a SCOPUS

- [32] KRČIL, J., Z. RAFAJ, V. MÁRA, S. KRUM, V. STARÝ, V. NEHASIL a J. SOBOTOVÁ. The analysis of thermal and anodic oxide layers on selected biocompatible titanium alloys. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2018, **50**(11), 1007–1011. ISSN 01422421. Dostupné z: doi:10.1002/sia.6466
- [33] KRČIL, J., V. MÁRA, S. KRUM a J. SOBOTOVÁ. The characterization of anodic oxide layers on selected bio-compatible titanium alloys. *Acta Polytechnica* [online]. 2018, **58**(4), 240. ISSN 1805-2363, 1210-2709. Dostupné z: doi:10.14311/AP.2018.58.0240
- [38] TOLDE, Z., V. STARÝ, L. CVRČEK, M. VANDROVCOVÁ, J. REMSA, S. DANIŠ, J. KRČIL, L. BAČÁKOVÁ a P. ŠPATENKA. Growth of a TiNb adhesion interlayer for bioactive coatings. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2017, **80**, 652–658. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2017.07.013
- [39] STARÝ, V., L. CVRČEK, S. DANIŠ, J. KRČIL, J. MALEK a Z. TOLDE. Characterization of TiNb Films on Ti Alloys for Hard Tissue Replacement. *Solid State Phenomena* [online]. 2016, **258**, 345–349. ISSN 1662-9779. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.258.345

Tématické publikace v ostatních databázích

- [34] KRČIL, J., V. MÁRA, J. SOBOTOVÁ a S. KRUM. The Influence of Titanium-niobium Alloys on the Growth of the Oxide Layer. *Acta Polytechnica CTU Proceedings* [online]. 2017, **8**, 8–10. ISSN 2336-5382. Dostupné z: doi:10.14311/APP.2017.8.0008
- [35] KRČIL, J. a J. SOBOTOVÁ. Properties and Structure of Oxide Layers on a Thin Coating of a Titanium-niobium. *Materials Engineering*. 2015, **22**(4), 11. ISSN 1335-0803.
- [36] KRČIL, J., V. BŘEZINA a J. VANĚK. Cytokompatibilita anodizovaných povrchů implantačních materiálů. *Česká stomatologie a Praktické zubní lékařství*. 2019, **119**(4), 7. ISSN 1213-0613.

Anotace

Studium oxidických vrstev pro úpravu povrchu biomateriálů

Práce se věnuje přípravě, studiu a hodnocení oxidických vrstev na vybraných titanových slitinách určených pro lékařskou aplikaci.

Oxidické vrstvy byly připraveny na zástupcích konvenčních slitin titanu (CP Ti grade 2 a Ti-6Al-4V ELI) a na skupině reprezentující nové perspektivní β -slitiny (legovaných Nb, Ta, Zr, Sn). Oxidace byla prováděna termicky (600 °C / vzduch) a anodicky (1 M H₂SO₄ / 100 V / 50 mA).

Vytvořené termické a anodické oxidické vrstvy byly hodnoceny z hlediska stavu jejich povrchu (zbarvení, drsnost, morfologie), tloušťky, chemického složení, struktury a biokompatibility.

V závěru práce jsou uvedeny výsledky analýz, které jsou také vzájemně porovnány a vztaženy k obecným trendům. Práce doplňuje poznatky o možnostech oxidace nových β -titanových slitin.

Z hlediska aplikace termické a anodické oxidace pro různé titanové slitiny jsou vyvozeny předpoklady, které by měly umožnit usnadnění jejich přípravy a hodnocení.

Summary

The study of oxide layers for improvement of biomaterial surfaces

The work deals with a preparation, analysis and evaluation of oxide layers on selected titanium alloys which are designated for biomedical use.

The oxide layers were prepared on commonly used alloys (CP Ti grade 2 and Ti-6Al-4V ELI) and a group representing new, perspective alloys (alloyed by Nb, Ta, Zr, Sn). The oxidation was carried out by thermic method (600 °C / air atmosphere) and anodic method (1 M H₂SO₄ / 100 V / 50 mA).

Thermic and anodic oxide layers which were prepared were then analyzed in terms of their surface characteristics (the color, roughness and morphology), thickness, chemical composition, structure and bio-compatibility.

At the end of this work the results of analyses are presented, mutually compared and related to general trends. The work aims to fill in new findings about the oxidation of new β -titanium alloys.

In terms of application of thermic and anodic oxide layers for different titanium alloys, the assumptions are drawn with aim for easier preparation and evaluation of those oxide layers.