



# Studium degračních procesů modifikovaných povrchů implantátů

## Disertační práce

*Studijní program:* P2301 – Strojní inženýrství  
*Studijní obor:* 3911V011 – Materiálové inženýrství  
*Autor práce:* **Ing. Lukáš Voleský**  
*Vedoucí práce:* prof. Ing. Petr Louda, CSc.



## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

## Poděkování

Děkuji prof. Petru Loudovi za odborné vedení a podporu při tvorbě této práce. Dále děkuji doktorům Pavlu Kejzlarovi, Totce Bakalové, Zuzaně Andršové a Nikolay Petkovi za veškerou pomoc a nezměrnou ochotu při realizaci experimentů. Děkuji projektu SGS za poskytnutí nemalých finančních prostředků.

.....  
Lukáš Voleský

## **Anotace**

**Téma:** Studium degradačních procesů modifikovaných povrchů implantátů

**Abstrakt:** Tato práce je zaměřena na volbu různých typů tenkých vrstev s využitím v oblasti medicínských implantátů a na volbu jejich depozice na zvoleném substrátu při použití odlišných metod depozice. Teoretická část se zabývá materiály pro medicínské implantáty a jejich vlastnostmi, se zaměřením na tenké vrstvy. Experimentální část zahrnuje výrobu tenkých vrstev s různými parametry depozice testováním jejich vlastností vzhledem k aplikaci na medicínské implantáty, se zaměřením na jejich degradaci, biokompatibilitu a tribologické vlastnosti.

**Klíčová slova:** medicínské implantáty, depozice tenkých vrstev, biokompatibilita, degradace tenkých vrstev, tribologické vlastnosti tenkých vrstev

## **Annotation**

**Topic:** Study of degradation processes on modified surfaces of implants

**Abstract:** This work focuses on the choice of different types of thin layers for medical implants and the choice of their deposition on the selected substrate using different deposition methods. The theoretical part deals with materials for medical implants and their properties, focusing on thin layers. The experimental part involves the production of thin layers with different deposition parameters and the testing of their properties with respect to application to medical implants, with a focus on their degradation, biocompatibility and tribological properties.

**Key words:** medical implants, thin layer deposition, biocompatibility, thin layer degradation, tribological properties of thin layers

## Obsah

1	Úvod.....	10
2	Cíle práce.....	12
3	Teoretická část.....	13
3.1	Biokompatibilita.....	13
3.2	Materiály používané pro medicínské implantáty .....	15
3.2.1	Kovové materiály .....	16
3.2.2	Keramické materiály .....	18
3.2.3	Polymerní materiály .....	19
3.2.4	Tenké vrstvy na povrchu implantátů .....	19
3.3	Metody depozice tenkých vrstev .....	24
3.3.1	Chemická depozice (CVD) .....	25
3.3.2	Fyzikální depozice (PVD) .....	26
3.3.3	Metoda RF PACVD/MS .....	30
3.4	Degradace tenkých vrstev.....	30
3.4.1	Mechanická degradace .....	31
3.4.2	Chemická degradace.....	31
3.5	Metody pro hodnocení tenkých vrstev.....	31
3.5.1	Hodnocení struktury tenkých vrstev.....	32
3.5.2	Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové emergie.....	32
3.5.3	Hodnocení adhezně-kohezního chování tenkých vrstev .....	35
3.5.4	Hodnocení tribologických vlastností tenkých vrstev.....	37
3.5.5	Hodnocení vyluhovatelnosti tenkých vrstev .....	39
3.5.6	Hodnocení tloušťky tenkých vrstev .....	40
3.5.7	Hodnocení tvrdosti tenkých vrstev .....	41
4	Experimentální část .....	43
4.1	Příprava s hodnocení užitečných vlastností DLC tenkých vrstev nanesených metodou PACVD .....	44
4.1.1	Příprava substrátů a depozice tenkých vrstev .....	45
4.1.2	Hodnocení tloušťky nanesených DLC vrstev .....	47
4.1.3	Morfologie povrchu a chemická analýza DLC vrstev deponovaných metodou PECVD.....	48
4.1.4	Hodnocení adheze DLC vrstev deponovaných metodou PACVD .....	50
4.1.5	Hodnocení vyluhovatelnosti prvků u DLC vrstev deponovaných metodou PECVD51	
4.1.6	Diskuse dosažených výsledků u vrstev připravovaných metodou PACVD	55
4.2	Příprava a hodnocení užitečných vlastností tenkých vrstev nanesených metodou RF PA-CVD/MS (radio-frekvenčně plazmatem asistovaná chemická metoda depozice s magnetronovým naprašováním) .....	56
4.2.1	Příprava substrátů a depozice tenkých vrstev metodou RF PACVD/MS	57
4.2.2	Analýza chemického složení tenkých vrstev .....	59

4.2.3	Měření tloušťky tenkých vrstev deponovaných metodou RF PACVD/MS	61
4.2.4	Hodnocení nanotvrdosti tenkých vrstev deponovaných metodou RF PACVD/MS .....	62
4.2.5	Hodnocení adheze vytvořených DLC a TiN povlaků k základnímu materiálu .....	62
4.2.6	Tribologické vlastnosti tenkých vrstev .....	64
4.2.7	Vyhodnocení opotřebení třecí dvojice .....	65
4.2.8	Morfologie povrchu DLC a TiN tenkých vrstev .....	69
4.2.9	Diskuse dosažených výsledků pro tenké vrstvy deponované metodou RF PACVD/MS .....	71
4.3	Příprava s hodnocení užitečných vlastností tenkých vrstev nanosených metodou PVD napařování elektrickým obloukem (Cathodic Arc Deposition) .....	75
4.3.1	Příprava substrátů a depozici tenkých vrstev metodou Arc-PVD .....	76
4.3.2	Hodnocení hydrofobních vlastností tenkých vrstev.....	77
4.3.3	Hodnocení adhezních vlastností vytvořených tenkých vrstev.....	78
4.3.4	Hodnocení tloušťky tenkých vrstev DLC 5 a DLC 6, a vrstev připravených metodou Arc-PVD.....	79
4.3.5	Hodnocení nanotvrdosti tenkých vrstev .....	80
4.3.6	Hodnocení drsnosti povrchu tenkých vrstev DLC 5 a DLC 6, a vrstev připravených metodou Arc-PVD.....	81
4.3.7	Studium chování tenkých vrstev při „in vitro“ testování.....	83
4.3.8	Diskuse dosažených výsledků pro tenké vrstvy deponované metodami Arc-PVD a RF PACVD/MS.....	90
4.4	Degradace tenkých vrstev po interakci s fyziologickým roztokem a biologickým materiálem (buněční nasazení).....	92
4.4.1	Příprava vzorků pro studium degradace .....	92
4.4.2	Hodnocení adheze vrstev po interakci s roztoky .....	92
4.4.3	Hodnocení morfologie povrchu.....	93
4.4.4	Hodnocení tloušťky vrstvy .....	102
4.4.5	Měření tvrdosti vrstev po interakci s medii.....	103
4.4.6	Hodnocení tribologických vlastností .....	104
4.4.7	Diskuze naměřených výsledků z degradace tenkých vrstev.....	106
5	Diskuze .....	111
5.1	Shrnutí poznatků k vrstvám deponovaným metodou RF PACVD .....	111
5.2	Shrnutí poznatků k vrstvám deponovaným metodou RF PACVD / MS .....	112
5.3	Shrnutí poznatků k vrstvám deponovaným metodou Arc-PVD .....	114
5.4	Shrnutí poznatků k degradaci vrstev .....	115
6	Závěr.....	117
	Literatura .....	119
	Seznam ilustrací.....	125
	Seznam tabulek .....	129
	Seznam publikací.....	132

## Seznam použitých zkratk a symbolů

<b>Al</b>	hliník
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>C</b>	uhlík
<b>Ca</b>	vápník
<b>CVD</b>	Chemical Vapour Deposition
<b>Co</b>	kobalt
<b>Cr</b>	chrom
<b>CrCN</b>	Chromium Carbo-Nitride
<b>ČSN</b>	Česká státní norma
<b>DC</b>	Direct Current
<b>DLC</b>	Diamond Like Carbon
<b>E</b>	[MPa]; Youngův modul pružnosti v tahu
<b>GPa</b>	gigapascal
<b>HRC</b>	[-]; Rockwell Harness, C scale
<b>HV</b>	[-]; Vickers Hardness
<b>Lc<sub>1-3</sub></b>	body kritického zatížení
<b>MF</b>	Microwave Frequency
<b>Ni</b>	nikl
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
<b>O</b>	kyslík
<b>OH</b>	hydroxid



<b>P</b>	fosfor
<b>PVD</b>	Physical Vavour Deposition
<b>R, r</b>	[mm]; poloměr
<b>Sa</b>	střední aritmetická odchylka drsnosti povrchu [ $\mu\text{m}$ ]
<b>Rz</b>	absolutní výška nerovností povrchu [ $\mu\text{m}$ ]
<b>RF</b>	Radio Frequency
<b>RF PACVD/MS</b>	Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition
<b>Si</b>	křemík
<b>t</b>	[mm]; tloušťka
<b>Ti</b>	titan
<b>TiN</b>	Titanium Nitride
<b>TiCN</b>	Titanium Carbo-Nitride
<b>V<sub>x</sub></b>	[mm <sup>3</sup> ]; objem
<b>W<sub>x</sub></b>	[J]; práce
<b>Zr</b>	zirkon
<b>ZrN</b>	Zirconium Nitride
<b>γ<sub>x</sub></b>	[J]; povrchová energie
<b>ρ</b>	[kg/m <sup>3</sup> ]; měrná hmotnost
<b>[mm]</b>	milimetr; 1 mm=0,001 m (metru)
<b>[μm]</b>	mikrometr, mikron; 1 μm=0,000001 m (metru)
<b>[GPa]</b>	gigapascal
<b>[nm]</b>	nanometr; 1 nm=0,000000001 m (metru)

# 1 Úvod

Lidské tělo se skládá z orgánových soustav, kostry a svalů, které jsou vzájemně úzce propojeny. Společně zajišťují životaschopnost a pohyblivost člověka. V důsledku nadměrného opotřebení, ať už věkem či následkem úrazů, může dojít k selhání některých součástí, což často musí být řešeno formou transplantací, kdy je poškozená součást chirurgicky nahrazena umělou náhradou – implantátem.

Pro úspěšnou aplikaci implantátů jako jsou náhrady kostí, kloubů, zubních výplně, stehy, kostních desky a šrouby je třeba zajistit požadované mechanické vlastnosti, chemickou stabilitu a biologickou kompatibilitu materiálů, ze kterých jsou implantáty vyráběny. Nejčastějšími materiály, využívanými pro výrobu implantátů, jsou různé druhy keramik (především velké klouby, zubní náhrady a další části vysoce zatěžované tlakem a otěrem), dále slitiny kovů – před. korozivzdorných (převážně austenitických) ocelí či titanu (kloubní náhrady, destičky, šrouby), ale i různé druhy odolných polymerů – nejčastěji akrylátů, jejichž polymerace probíhá v interakci s monochromatickým zářením (před. zubní výplně a dočasné náhrady).

V případě kovových implantátů je krom mechanických vlastností a korozivzdornosti velmi důležitou vlastností biokompatibilita – dříve biokompatibilní materiály, jako je např. titan, jsou nyní nezřídka původci alergických reakcí. Velmi příhodným řešením pro zlepšení biokompatibility, ale i zlepšení otěruvzdornosti či korozivzdornosti současně používaných implantátů z kovových materiálů jsou modifikace povrchu. Nejčastěji využívanými metodami jsou iontová implantace nebo depozice tenkých vrstev. Zatímco iontová implantace proniká pouze do hloubky cca 0,3  $\mu\text{m}$ , při aplikaci tenkých vrstev se na povrchu implantátu vytváří vrstvy o tloušťce řádově několika jednotek mikrometrů. Mezi nejčastěji používané materiály povrchových úprav implantátů patří např. TiN, TiCN, CrCN, ZrN, DLC a další.

Předkládaná disertační práce je zaměřena na volbu různých typů tenkých vrstev s využitím v oblasti tělních implantátů a na volbu jejich depozice na zvoleném substrátu při použití odlišných metod depozice. U deponovaných tenkých vrstev byla charakterizována mikrostruktura a provedeny testy hodnotící mechanické a tribologické vlastnosti zvolených povlaků. Součástí práce bylo také hodnocení

cytotoxicity zkoumaných vrstev při kontaktu s lidskými buňkami a posouzení jejich bariérní schopnosti po vystavení vrstev kontaktu s různými tekutinami. Dále bylo testem vyluhovatelnosti zjišťováno množství prvků, jež se ze substrátu uvolnily do použitých roztoků. V průběhu testování tenkých vrstev byla sledována také jejich degradace vlivem prostředí přibližující se k prostředí lidského organismu. Vrstvy byly charakterizovány po interakci s fyziologickým roztokem a biologickým materiálem a následně byl vyhodnocen stupeň jejich degradace.

## 2 Cíle práce

Cíle řešení disertační práce byly upřesňovány v průběhu doktorského studia na základě nově získávaných poznatků při přípravě literární rešerše, při spolupráci s jinými výzkumnými pracovišti a při aktivní účasti na tuzemských a mezinárodních konferencích. Cíle práce zahrnují:

- Získání souboru experimentálních údajů o funkčnosti zvolených tenkých vrstev s významem v oblasti medicínských implantátů, nanesených odlišnými metodami depozice.
- Analýzu vlivu strukturních a mechanických parametrů navrhovaných tenkých vrstev na jejich chování v podmínkách blízkých podmínkám v lidském organismu a posouzení významnosti zjištěných veličin na některé užité vlastnosti tenkých vrstev souvisejících s jejich degradačním chováním a mírou opotřebení.
- Řešení konkrétních problémů souvisejících s praktickým využitím tenkých vrstev v oblasti medicínských implantátů.
- Posouzení vhodnosti a vypovídací schopnosti použitých experimentálních technik analýzy vlastností nově vytvořených tenkých vrstev a klasifikace těch nejvýznamnějších pro konkrétní využití v oblasti medicínských implantátů.
- Výzkum užitečných vlastností tenkých vrstev z tribologického hlediska a charakterizace jejich významu u nově vzniklých funkčních povrchů v oblasti medicínských implantátů.

## 3 Teoretická část

V teoretické části se práce zabývá řešením v oblasti materiálů používaných na medicínské implantáty se zaměřením na využití tenkých vrstev. Dále se zabývá metodami depozice a hodnocení vlastností tenkých vrstev s přihlédnutím k aplikaci na medicínské implantáty.

### 3.1 Biokompatibilita

Implantování náhrady - implantátu do lidského těla umožňuje obnovit biologické a mechanické funkce lidského organismu a zlepšit tak kvalitu života. Implantát musí odolávat mechanickým zatížením v závislosti na konkrétní aplikaci a musí splňovat nároky na dlouhodobou životnost, která je krom odolnosti proti opotřebení dána také příznivou interakcí s prostředím – organismem. Povrch implantátů, na něž se zaměřuje tato práce, ovlivňuje nejvíce právě tuto interakci (konkrétně adsorpci proteinů, které ovlivňují adhezi a chování buněk).

**Biokompatibilita** je, zjednodušeně řečeno, schopnost lidského organismu snášet implantovaný materiál. Pro biokompatibilitu materiálů, používaných pro medicínské implantáty, jsou důležité následující podmínky:

- nesmí iniciovat žádné škodlivé reakce ve tkáních obklopujících implantát;
- musí být neškodné pro organismus, tzn. nekarcinogenní, netoxické, nealergenní, nezpůsobující zánětlivé projevy;
- musí být chemicky stálé a inertní;
- musí mít vhodné mechanické vlastnosti dle zamýšlené aplikace, např. dostatečnou pevnost, tvrdost, houževnatost, odolnost proti opotřebení, únavovou pevnost atd.;
- dle aplikace musí často mít specifické fyzikální vlastnosti, např. rentgenkontrastní chování, tvarovou paměť apod.;
- musí mít vhodné tribologické vlastnosti (úzce spojeno s odolností proti opotřebení);
- musí být dobře zpracovatelné (především vzhledem k obvyklé složitosti tvarů implantátů);

- měly by být při splnění výše uvedených podmínek i cenově dostupné. [1-3]

Implantát by měl mít také srovnatelné mechanické vlastnosti jako nahrazovaný biologický materiál (kost, zub ...). Tato vlastnost je tzv. **biomechanická kompatibilita**. Mechanické vlastnosti kostí kolísají v závislosti na druhu kosti a jejím tvaru. Modul pružnosti v tahu u se kostí pohybuje v rozsahu 4 – 20 GPa. V současné době je největším problémem modul pružnosti implantovaných materiálů, který je vyšší než modul pružnosti kosti. To může vést k deformacím kosti, případně k uvolnění implantátu a dochází také k odumření kostních buněk. [4, 5]

**Testování biokompatibility** materiálů je popsáno v příslušných normách. Testy biokompatibility závisí na konkrétní aplikaci materiálu. V případě medicínských implantátů se zaměřujeme především na **cytotoxicitu** (cytotoxické jsou látky, jež mají destruktivní účinek na buňky). Cytotoxicky může působit materiál sám o sobě, nebo se z něj mohou uvolňovat látky, které poškozují buňky. Testování cytotoxicity lze provádět principiálně dvěma způsoby - *in vitro* či *in vivo*. **In vitro** (z latiny ve „skle“) je obecné označení metody, která má za cíl připravit ve zkumavce pro buňky stejné podmínky, jako jsou v reálném organismu. Jedná se o proces, při kterém jsou buňky kultivovány za kontrolovaných laboratorních podmínek. Pod pojmem kultivace buněk si lze představit pěstování, resp. růst buněk jedné tkáně získané z mnohobuněčného organismu, nejčastěji od živočichů. **In vivo** (z latiny „ v živém“ je obecné značení metody, která má za cíl pozorovat testované materiály a chování buněk přímo v živém organismu. [6,7]

Standartní testy na cytotoxicitu jsou prováděny *in vitro*, na komerčně dostupných myších nebo lidských buněčných liniích. Jak je popsáno normou ISO 10993, kultivace probíhá v kultivačních nádobách s použitím živného média. Následně jsou buňky vystaveny přímému nebo nepřímému kontaktu s testovanou látkou nebo s jejím extraktem. Pokračuje se v kultivaci a periodicky se odebírá vzorek k podrobnější mikroskopické analýze. U buněk se sleduje změna jejich velikosti, seskupení, vzhledu a tvaru buněčných organel. Testy jsou citlivým, rychlým a nenákladným prostředkem pro určení, zda materiál obsahuje negativně působící látky. [8]

## **3.2 Materiály používané pro medicínské implantáty**

Na materiálové složení implantátů jsou kladeny specifické požadavky, a to především s ohledem na jejich biokompatibilitu a mechanické vlastnosti. Materiály vhodné pro implantaci do lidského organismu můžeme rozdělit do čtyř základních skupin – kovy, keramika, polymery a kompozity. Blíže jsou jednotlivé skupiny materiálů popsány kap. 3.2.1 – 3.2.3, pro pochopení souvislostí je však nutné na začátku této kapitoly vymežit několik důležitých základních pojmů, týkajících se materiálů používaných pro medicínské implantáty:

### ***Biotolerantní materiály***

Biotolerantní materiály jsou materiály, u kterých dochází v průběhu vhojování implantátu ke vzniku různě silných spojovacích vazivových mezivrstev mezi implantátem a tkání. Tato vlastnost není úplně vhodná vzhledem k dlouhodobému hojení. Historicky první materiály používané pro implantáty, patřící do této skupiny byly drahé kovy, nejčastěji zlato či platina. Tyto materiály mají dvě zásadní nevýhody. Těmi jsou vysoká pořizovací cena a špatné mechanické vlastnosti. Nástupcem drahých kovů byly korozivzdorné austenitické oceli na bázi Cr-Ni. U tohoto typu materiálu však existuje možnost uvolňování karcinogenních prvků Ni, Cr do organismu. Alternativou k austenitickým ocelím jsou slitiny Co.. V současnosti se výzkum zaměřuje na stabilizaci povrchu a povrchové úpravy těchto materiálů. [1]

### ***Bioinertní materiály***

Bioinertní materiály jsou schopny tkáň plně akceptovat a nedochází u nich při vhojování implantátu ke vzniku vazivových mezivrstev. Takovými materiály jsou kovové slitiny na bázi tantalu či titanu, keramické vrstvy na bázi oxidů hliníku a zirkonia a uhlíkové materiály. [1]

### ***Bioaktivní materiály***

Bioaktivní materiály při implantaci do kosti uvolňují z kosti kalciové a fosfátové ionty a dochází tak ke vzniku fyzikálně-chemické vazby mezi implantátem a kostí (tzv.

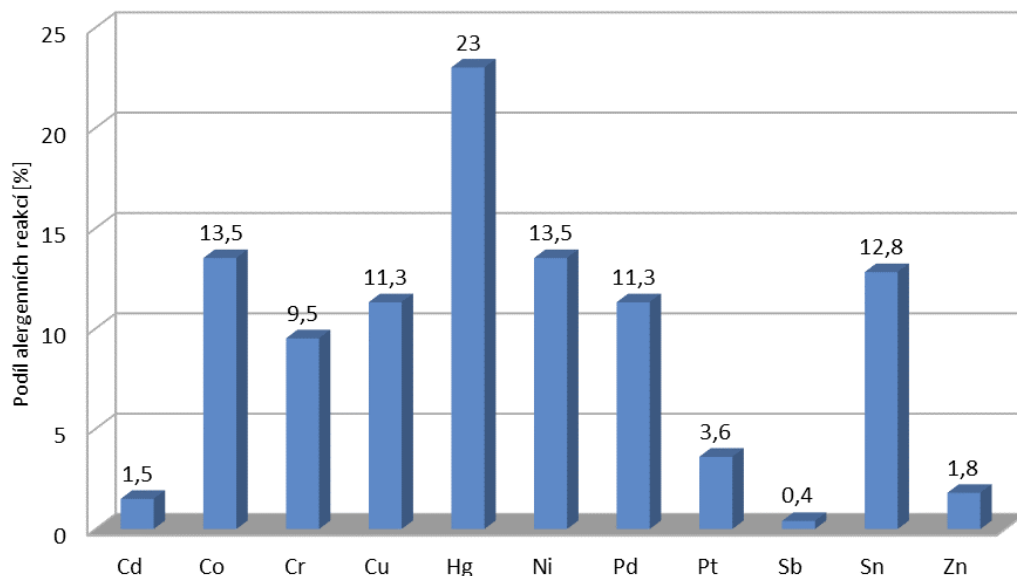
biointegraci). Materiály, patřící do této skupiny, jsou hydroxyapatitová, tri- a tetrakalciumfosfátová keramika či bioaktivní sklokeramika. [1]

### **3.2.1 Kovové materiály**

Kovové materiály jsou hojně využívány pro výrobu např. kloubních implantátů, zejména pro jejich velmi dobré mechanické vlastnosti a dobrou obrobitelnost. Nevýhodou při použití těchto materiálů však je vysoce korozivní prostředí organismu (dochází zde k elektrochemickým reakcím, které podněcují oxidaci a korozi kovových materiálů). Proto lze využívat pouze kovy s dostatečnou chemickou odolností, jako jsou například vzácné kovy nebo Cr, Co), a kovy se schopností tvořit pasivační vrstvu (Ti). V mnoha oblastech aplikací (zejména v ortopedii) jsou kovové implantáty nenahraditelné jakýmkoliv jiným materiálem. Požadovaných vlastností slitin používaných pro implantáty je zpravidla dosaženo legováním. Při použití takto legovaných kovů je však třeba brát na zřetel, že velké množství lidské populace trpí kontaktními alergiemi na některé kovy. Alergická reakce lidského organismu na kovy je poměrně častá (viz graf na obr. 3.1). Nežádoucí reakce lidského organismu na kovy se může projevit ve formě ekzému, zhoršení stavu zranění, reakce těla napodobující infekci, bolesti, kopřivky, vaskulitidy apod. Alergické reakce na implantát jsou navíc obtížně predikovatelné i identifikovatelné. Především kvůli její složitosti a nemožnosti odhadnout chování lidského těla nelze predikovat časový horizont, ve kterém se projeví případná alergická reakce. Projev alergické reakce v důsledku negativní reakce na kontakt tkáně s kovem proto může u pacientů nastat v řádu několika týdnů až let. Z tohoto důvodu je při volbě materiálu pro implantát nutná značná obezřetnost a znalost dlouhodobé anamnézy pacienta.

Tato relativně složitá situace může být vyřešena použitím tzv. bariérových povlaků, které také výrazně zlepšují kvalitu a užité vlastnosti povrchu. Velmi často se používají povlaky typu TiN, ZrN, ZrOx, TiCN, DLC aj. Podrobněji se tenkým vrstvám na povrchu implantátů věnuje kap. 3.2.4. [9-11]





**Obr. 3.1:** Grafické znázornění podílů alergenních reakcí na vybrané prvky. [12, 13, 14]

### ***Austenitické oceli***

Velmi často se pro implantáty používají austenitické korozivzdorné oceli, které se vyznačují především velmi snadnou obrobiteľností, možností dosažení velkého rozsahu mechanických vlastností (legováním, tepelným či chemicko-tepelným zpracováním) a ve srovnání s ostatními materiály nízkou nákladovostí. Tyto materiály se používají hlavně pro tzv. fixační implantáty (šrouby, destičky). Jednou z nejčastěji používaných austenitických ocelí pro implantáty je WNr 1.4404 (ČSN 17 349), kde se vysoké korozní odolnosti dosahuje vyšším obsahem chromu, niklu (12%) a molybdenu a sníženým obsahem uhlíku. Vysoký obsah chromu snižuje elektrochemický potenciál, nikl rozšiřuje oblast austenitu do normálních teplot a snížený obsah uhlíku zabraňuje tvorbě komplexních karbidů  $Cr_{23}C_6$  ( $M_{23}C_8$ ). Molybden pak zvyšuje odolnost proti lokální korozi. [12-15]

### ***Slitiny kobaltu***

Slitiny na bázi Co se vyznačují vynikající odolností vůči korozi a opotřebení. Tyto vlastnosti jsou však v protívážce s vyšší cenou, horší obrobiteľností, špatným koeficientem tření a vyšší hmotností materiálu oproti ocelím. Právě pro jejich špatný koeficient tření je třeba mezi kontaktní plochy implantátů, vyrobených z těchto

materiálů, vkládat ještě kluznou vložku (nejčastěji se jedná o vysokomolekulární polyetylen či keramiku). [12-15]

### ***Titan a jeho slitiny***

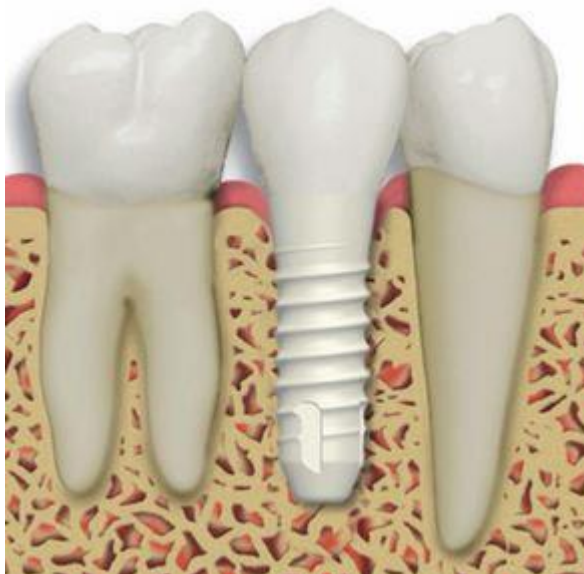
Titan a jeho slitiny se vyznačují dobrou korozní odolností, mechanickými vlastnostmi, nízkou měrnou hmotností a dobrou biokompatibilitou. U titanových implantátů se na povrchu vytváří pasivační vrstva oxidu, která bariérovým mechanismem zabraňuje následné korozi implantátu i při vystavení tak korozivnímu prostředí, jako je v lidském organismu. Značnou nevýhodou slitin titanu je nízká odolnost proti opotřebení, tendence k frettingu a složitý technologický proces výroby implantátů, jenž implantáty prodražuje (prášková metalurgie).

Čistý titan je využíván převážně pro tvorbu povrchových úprav implantátů, pro použití na výrobu kompletních implantátů nemá dostatečnou pevnost pro přenos větších zatížení. Implantáty jsou tedy převážně vyráběny ze slitin Ti. Alergie na titan je vzácností, většinou se jedná spíše o alergickou reakci na legury ve slitinách titanu, resp. na korozní produkty. [12, 15, 16, 17]

### **3.2.2 Keramické materiály**

Velmi atraktivním moderním materiálem pro tvorbu implantátů je keramika. Keramika je zpravidla inertní vůči korozivně působícím látkám vyskytujícím se přirozeně v lidském těle, je tedy také biokompatibilní. Keramické materiály velmi dobře odolávají opotřebení a mají relativně vysokou tvrdost. Velkou nevýhodou toho materiálu je jeho křehkost, což znamená, že při rázovém namáhání může dojít k porušení integrity povrchu implantátu a následné degradaci implantátu. Další nevýhodou je technologicky náročný proces výroby implantátu (slinování), který se značně promítá ve výsledné ceně. Při výrobě implantátu je navíc třeba počítat se změnou rozměrů implantátu v důsledku vytváření keramických vazeb.

Implantování keramických náhrad vykazuje velmi dobré výsledky, proto tyto materiály nachází široké uplatnění především v ortopedii, stomatologii (obr. 3.2), ústní a čelistní chirurgii a mnoha dalších oborech medicíny.



**Obr. 3.2:** Keramický zubní implantát. [18]

Klinicky nejpoužívanějším keramickým materiálem je zatím  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ale stále více se začíná prosazovat keramika na bázi  $\text{ZrO}_2$  nebo směsi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$ , přičemž  $\text{ZrO}_2$  je částečně stabilizovaný. Tyto materiály se vyznačují vysokými hodnotami mechanických vlastností (pevnost, únavová odolnost), korozní odolností a vykazují dobrou biokompatibilitu, což dokazují publikované výsledky klinického testování. [18]

### 3.2.3 Polymerní materiály

Pro výrobu implantátů se také využívají některé polymerní materiály, jako je PTFE (Teflon), PEEK (polyetheretherketon) a polyethylen (s ultra vysokou molekulovou hmotností, tzv. UHMWPE, používaný na výstelku kloubní jamky kovových kloubních náhrad). Polymery se používají na vstřebatelné i trvalé implantáty (umělé tkáně, zubní implantáty, kostní implantáty). Vyznačují se vysokou biokompatibilitou i chemickou odolností, avšak oproti keramice nebo kovům mají omezené pevnostní charakteristiky. [19]

### 3.2.4 Tenké vrstvy na povrchu implantátů

Tenké vrstvy kovových a nekovových prvků se na implantáty z konvenčních, především kovových materiálů nanášejí z několika důvodů. Především pro zlepšení

biokompatibilitě (v posledních letech roste citlivost populace i na prvky, které byly dříve považovány za plně biokompatibilní), zlepšení kluzných a mechanických vlastností a odolnosti vůči opotřebením. V závislosti na aplikaci se využívají různé typy vrstev dle jejich specifických vlastností. Významné zlepšení chemické stability, mechanických a tribologických vlastností lze dosáhnout povlakováním materiálů tvrdými keramickými povlaky jako jsou např. TiN, TiNbN a TiCN. Tvrdost TiN se pohybuje v rozmezí 22-26 GPa a tvrdost TiCN je vyšší než 30 GPa. Bylo prokázáno, že tyto povlaky snižují opotřebení a uvolňování kovových iontů v tkáňovém médiu při zachování dobré mechanické odolnosti a biokompatibilitě. V posledních letech byla věnována zvláštní pozornost uhlíkovým (DLC) tenkým filmům. Důvodem je jejich vynikající biokompatibilita a velmi dobré mechanické vlastnosti. Řada autorů považuje uhlíkové vrstvy za velmi slibné pro biologické aplikace. [20-23]

Při depozici na implantáty tvoří vrstvy bariéru mezi substrátem (materiál implantátu) a lidskou tkání, čímž zabraňují kontaktu tkáně s potenciálně škodlivými prvky z implantátu. Výhodou takto upravených implantátů je možnost zachování relativně snadné obrobitelnosti a nízké ceny implantátu (např. austenitické oceli) a optimalizace mechanických, biologických a biochemických vlastností povrchu, který je ve styku s lidskou tkání. Na tomto systému je velmi důležitým faktorem kvalita spojení na rozhraní vrstva-substrát tak, aby nedocházelo k uvolňování částic z povrchu vrstvy, resp. k uvolňování iontů kovů z povrchu substrátu do tkáně. [20-23]

### ***Hydroxyapatitové vrstvy***

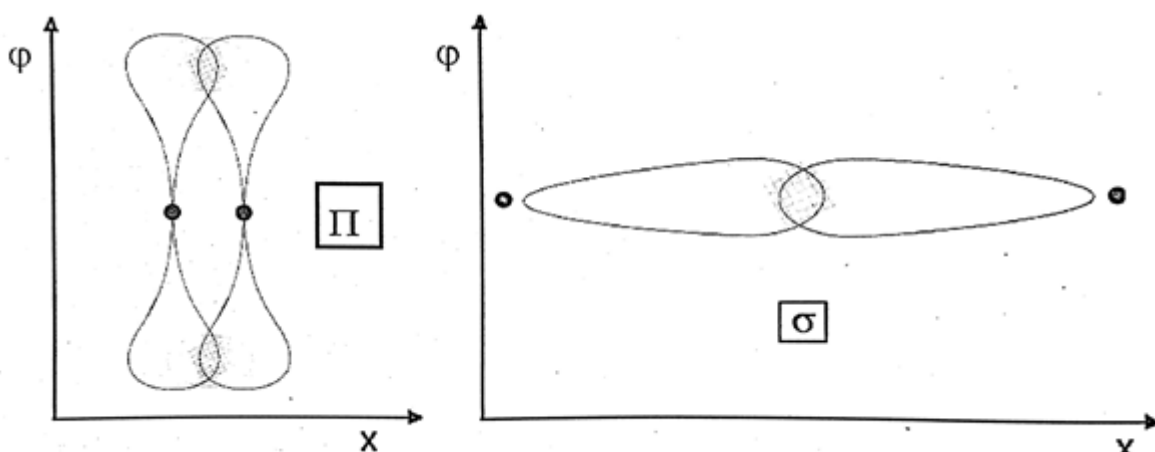
Hydroxyapatit vápenatý ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) je jedním z nejznámějších materiálů používaných zpravidla pro povlakování implantátů v ortopedii. Tento povlak se vyznačuje tím, že obsahuje přirozenou formu vápníku a fosforu (tyto prvky jsou hlavní složkou zubů a kostí).

Hydroxyapatit nelze použít pro samonosnou konstrukci implantátu, je totiž velmi křehký, ale lze ho využít právě jako povlak. Takto připravené implantáty se velmi rychle spojí s ostatní tkání a brání zároveň uvolňování nežádoucích prvků ze substrátu do lidského organismu. Tenká vrstva hydroxyapatitu na povrchu implantátu vytváří téměř dokonalou chemickou vazbu, což pozitivně ovlivňuje osteogenezi. Toto je možné ještě podpořit použitím substrátu z titanu, který svou pórovitostí umožňuje na povrchu vytvoření mechanického spoje. [24-27]

### Uhlíkové vrstvy

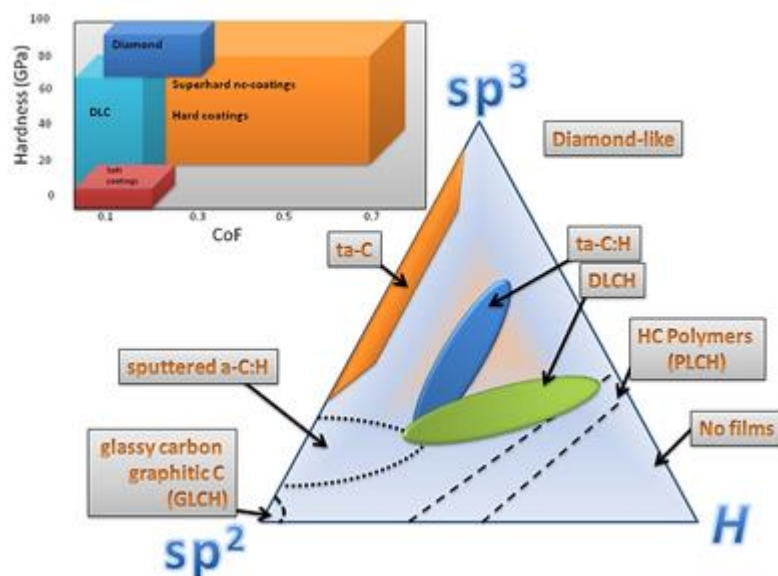
Vrstev na bázi uhlíku existuje mnoho typů. Jejich hlavní doménou je nízký koeficient tření, tvrdost v rozsahu 15–50 GPa a tepelná odolnost do 600 °C. Snahou při vývoji těchto vrstev je vytvoření optimální kombinace mezi tvrdou a kluznou vrstvou.

Uhlík je prvek, jehož atomy mohou být spojeny různými typy vazeb. Jeho valenční elektrony mohou tvořit vazby typu  $\sigma$  (hybridy  $sp$  nebo  $sp^2$ ), přičemž zbylé elektrony mohou tvořit vazbu typu  $\pi$  anebo mohou tvořit několik vazeb typu  $osp^3$  v závislosti na stavu vybuzení. Vazba uhlíku typu  $\sigma$  je nejsilnější kovalentní vazbou vyskytující se v přírodě. Na obr. 3.3 je zobrazen rozdíl mezi orbitalem typu  $\pi$  a typu  $\sigma$ . Proto se neustále vytváření různé alotropické formy uhlíku, u kterých se markantně liší vlastnosti.



**Obr. 3.3:** Rozdíl mezi orbitální vazbou typu  $\pi$  a typu  $\sigma$  ( $\varphi$ -vlnová funkce,  $x$ -umístění). [28]

Tento velký rozsah složení vrstev na bázi uhlíku je znázorněn na ternárním fázovém diagramu (obr. 3.4), kde jsou vyznačeny hlavní skupiny uhlíkových vrstev, a to podle objemu vodíku a typů vazeb uhlíku. Diamantovou vazbu zastupuje bod  $sp^3$  a grafitovou vazbu bod  $sp^2$ . Změnou poměru H,  $sp^2$  a  $sp^3$  dochází k modifikacím chemických a mechanických vlastností vrstev. [29]



**Obr. 3.4:** Ternární fázový diagram klasifikující uhlíkové vrstvy v závislosti na obsahu vodíku a fází  $sp^2$  a  $sp^3$ . [28]

Uhlíkové vrstvy jsou plně kompatibilní s lidským organismem. Vysoká chemická odolnost, mechanická odolnost a odolnost vůči opotřebení předurčují vrstvy na bázi uhlíku k použití na kloubní implantáty, u kterých je nutné vytvoření vrstvy dlouhodobě odolné proti tření. Třecí elementy vytvořené z tradičních materiálů podléhají opotřebení, které má za následek vznik vůlí s následným negativním ovlivněním pohybového mechanismu. Vrstvy na bázi uhlíku dále vynikají vysokou korozní odolností a umožňují tak vytvořit velmi kvalitní bariéru zabráňující uvolňování kovových iontů z implantátů vyrobených z kovových materiálů a snížit tak riziko metalózy. Vzhledem k velké variabilitě uhlíkových vrstev lze vytvořit uhlíkové vrstvy, které zabraňují dosedání a usazování krevních destiček na povrchu implantátů (stenty, umělé srdeční chlopně ...) nebo vrstvy, ke kterým dobře přiléhají kostní buňky (lze tedy vytvořit spojení mezi kostí a implantátem). [29, 30]

Jak již bylo zmíněno, nejčastěji aplikovanými tenkými vrstvami na bázi uhlíku jsou **DLC vrstvy** (Diamond Like Carbon). Povlak DLC je složen z uhlíku, který je konfigurován jako diamant (v  $sp^3$  konfiguraci), je tedy velmi tvrdý (mikrotvrdość přesahuje 30 GPa). Amorfní povaha DLC povlaků je předurčuje jako vynikající základovou vrstvu, která může být legována různými prvky, jako jsou Si, F, N, O, W, V, Co, Mo, Ti a jejich kombinacemi, které nemění amorfní fázi povlaku. Tímto způsobem lze dále ovlivnit vlastnosti povlaku, jako jsou tribologické vlastnosti,

elektrická vodivost, povrchová energie a biologické reakce buněk v kontaktu s povrchem. V oblasti biologických aplikací jsou hlavní dvě využití DLC povlaků – pro implantáty s kontaktem s krví (srdeční chlopně a stenty) a pro implantáty se snížením opotřebení nosných ploch. DLC povlaky tak mají potenciál pro povlakování ortopedických implantátů díky vynikajícím mechanickým a tribologickým vlastnostem, včetně tvrdosti, vysoké odolnosti proti opotřebení a biokompatibilitě. Nevýhodou je nízká přilnavost, nízká houževnatost a vyšší zbytkové napětí. [30, 31]

### ***Titanové vrstvy***

Titanové vrstvy o vhodné drsnosti povrchu (1 až 3  $\mu\text{m}$ ) vytvářejí vhodné prostředí pro adhezi a růst buněk. Titanové vrstvy se používají především pro povlakování kovových a plastových implantátů. Je však třeba poznamenat, že použití čistého titanu je spíše ojedinělé, častěji se vyskytují vrstvy, kde je titan kombinován s dalšími prvky (C, N, Al aj.), a to především z důvodu nedostatečných mechanických vlastností. Tvrdost TiN se pohybuje v rozmezí 22-26 GPa a tvrdost TiCN je vyšší než 30 GPa. Bylo prokázáno, že tyto povlaky snižují opotřebení a uvolňování kovových iontů v tkáni při zachování dobré mechanické odolnosti a biokompatibility. [32]

### ***Vrstvy z TiN***

Vrstvy založené na bázi TiN mají rovněž velmi dobrou odolnost vůči opotřebení a adhezi, jsou chemicky odolné a zároveň splňují podmínku biokompatibility, proto je lze použít jak pro povlakování chirurgických nástrojů, tak i pro povlakování implantátů. Tyto vrstvy jsou nejčastěji používány na ochranné povlaky implantátů vyrobených z titanu, respektive chirurgické oceli za účelem fixace či léčby zlomenin. Tento materiál lze též použít pro implantáty v oblasti páteře či v ortopedii pro povlakování kontaktních ploch. TiN vrstvy velmi dobře odolávají jak zásaditému, tak kyselému prostředí, ani při sterilizačních cyklech nedochází k degradačním procesům, a proto jsou tyto vrstvy vhodnou náhradou i za galvanické chromování dentálních, respektive chirurgických, nástrojů. [33 - 35]

### ***Vrstvy z TiCN***

TiCN vrstvy vykazují vynikající odolnost proti opotřebení, vysokou tvrdost a korozní odolnost. TiCN je široce aplikován na řezné a lékařské nástroje, necytotoxický

charakter materiálu spojený s mechanickými a korozními vlastnostmi, jej činí velmi zajímavým i pro biomedicínské aplikace, opět především pro implantáty v ortopedii. [33, 36, 37]

### ***Vrstvy z CrN***

Velmi dobrou otěruvzdornost, adhezi k substrátu a vysokou lomovou houževnatost mají vrstvy na bázi CrN. Tyto vrstvy jsou proto velmi vhodné pro aplikaci na vysoce zatížené náhrady a pro místa, kde hrozí poškození při pádu. Vrstvy na bázi CrN jsou velmi chemicky odolné a odolávají i sterilizačním cyklům. [33]

### ***Vrstvy z CrCN***

Vrstvy na bázi CrCN mají velmi nízký koeficient tření, vynikající adhezi k povrchu. Mezi další výhody patří vysoká lomová houževnatost a velmi malá odrazivost světla, což předurčuje tyto vrstvy pro povlaky všech možných chirurgických pomůcek. Tyto vrstvy lze vystavit jak alkalickému, tak kyselému prostředí, můžeme tedy hovořit o vhodné náhradě za galvanické chromování. [38]

### ***Vrstvy ze ZrN***

Tyto vrstvy se vyznačují velmi dobrou adhezí k substrátu, nízkým pnutím a velmi dobrou odolností vůči opotřebení. ZrN vrstvy jsou chemicky odolné vůči alkalickému i kyselému prostředí a sterilizačním cyklům. [39]

## **3.3 Metody depozice tenkých vrstev**

Pod pojmem tenká vrstva rozumíme vrstvu nanesenou na substrát, kde tato vrstva má tloušťku v rozmezí několika desítek nanometrů až po desítky mikrometrů.

Existuje řada různých metod pro vytváření tenkých vrstev. Používané metody lze rozdělit do tří základních skupin, které se liší svým základním principem a používanými pracovními teplotami - **metody chemické depozice** (CVD - Chemical Vapor Deposition), **metody fyzikální depozice** (PVD - Physical Vapor Deposition) a **metody chemické depozice za iniciace plazmy** (PA CVD nebo PE CVD). Uvedené metody samozřejmě doznaly také řady modifikací. Depozice tenkých vrstev na zvoleném substrátu je finální proces, který se provádí na hotovém, již připraveném povrchu. Pro zajištění spolehlivé adheze mezi vrstvou a podkladovým materiálem se



klade velký důraz na vysokou čistotu povrchu substrátu. Podle používaného typu substrátu je v některých případech třeba provést i předdepoziciční úpravy povrchu, např. chemické či iontové čištění. Existuje i možnost opakovaného nanášení tenkých vrstev neboli tzv. redepozice. V tomto případě se před obnovením povlaku provádí nejprve stripování (odstranění povlaku) a poté až čištění povrchu a depozice. [40]

### **3.3.1 Chemická depozice (CVD)**

Tato metoda využívá pro tvorbu vrstev plynných prekurzorů, nejčastěji jsou využívány reaktivní plyny (např.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  ...). Takovéto plynné atmosféře je nutné dodat energii, aby bylo možné deponovat vrstvy nejjednodušším způsobem. Metodou, jak energii do systému dodat, je použití vysoké teploty (900 - 1100°C). Vysoká teplota zvýší energii molekul a podporuje vzájemnou chemickou reakci složek plynné atmosféry při tlacích v rozmezí  $10^{-6}$  až  $10^5$  Pa. Nevýhodou těchto vysokých teplot je nemožnost deponovat vrstvy na běžně používané kovové materiály – dochází k tepelnému ovlivnění substrátu, s následným ovlivněním mechanických vlastností. [40-42]

Vrstvy deponované CVD mají vysokou odolnost vůči opotřebení a vyznačují se velmi dobrou adhezí k substrátu. Nejčastěji jsou připravovány povlaky na nástroje ze slinutých karbidů a keramických součástí, které jsou tvarově složité a s dutinami.

Vysoké teploty vznikající v průběhu depozice lze snížit podpořením jiným typem energie, např. plazmatem. Plazma výboj lze vyvolat buzením stejnosměrným napětím (DC) nebo vysokofrekvenčním napětím (radiofrekvenční - RF, mikrovlnné - MF). Podmínkou pro depozici vrstvy je, aby plynné sloučeniny vstupující do procesu byly stabilní. Ty se vlivem přidané energie (vysoká teplota, plazma výboj, laser ...) chemicky rozkládají a výsledkem rozkladu jsou produkty hlavní, které ulpívají na povrchu, a produkty vedlejší, které jsou odčerpány z komory. [40-42]

### ***Plazmou asistovaná chemická depozice (PA CVD)***

Plazmou asistovaná chemická metoda depozice je proces, který probíhá za asistence plazmatu. Použitím plazmatu lze deponovat vrstvy za nižších teplot, než tomu je u konvenční CVD metody, a to v rozmezí 300 – 600 °C. Touto metodou je tak

možné deponovat vrstvy i na teplotně citlivější materiály substrátu. Ve vakuové komoře je v průběhu procesu zvyšována energie plynné atmosféry ionizací a aktivací v plazmatickém výboji. Tento proces umožňuje snížení teploty potřebné pro ukládání povlaku na substrát. Pro „zapálení“ plazmového výboje je nutný externí zdroj napětí. Tento zdroj napětí může být stejnosměrného, nízkofrekvenčního, vysokofrekvenčního nebo stejnosměrného pulzního charakteru. [40, 43]

### 3.3.2 Fyzikální depozice (PVD)

Fyzikální depozice převádí nanášený materiál na plynnou fázi. V tomto skupenství je materiál za vysokého vakua transportován k substrátu, kde se k nanesení na povrch využívá kondenzačních reakcí. Částice jsou ionizovány a reagují s atmosférou složenou z inertních a reaktivních plynů. Reakcí kovových par a plynných prekurzorů vzniká požadované složení atmosféry, které následně pomocí záporného předpětí na substrátu urychluje ionty atmosféry k povrchu substrátu, kde vzniká požadovaná vrstva. Teploty, za kterých tento proces probíhá, se pohybují v rozmezí 150–500 °C. Tento rozsah již umožňuje depozice vrstev i na běžně používané materiály, jakými jsou nástrojové a rychlořezné oceli, plasty, tkaniny..., aniž by byla tepelně ovlivněna struktura a mechanické vlastnosti materiálu substrátu. [40, 42, 44, 45]

Obecně existují dva principy fyzikální depozice tenkých vrstev dle aplikovaného fyzikálního principu, tj. **napařování** nebo **naprašování**.

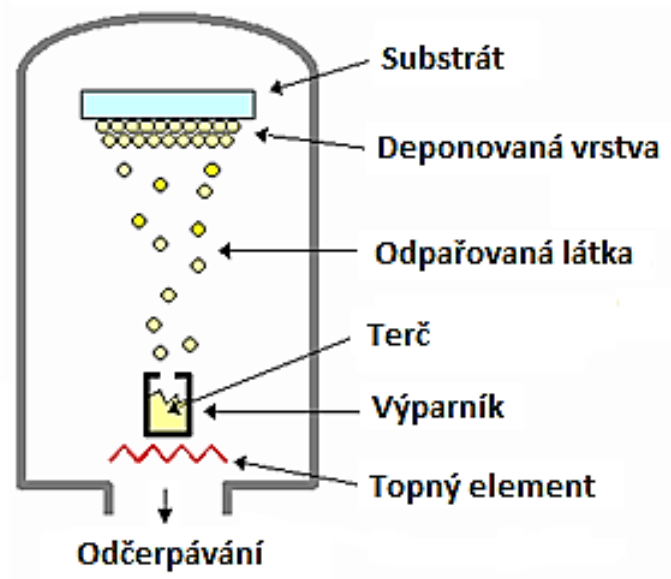
#### **Napařování**

Při napařování dochází k odpaření materiálu targetu, typicky odporovým ohřevem, elektrickým obloukem, elektronovým svazkem nebo laserem. Z targetu jsou emitovány atomy, které následně reagují s atmosférou komory. Aby bylo možné snížit bod varu materiálu targetů, který je za atmosférického tlaku příliš vysoký, probíhá tento proces za vysokého vakua řádově v rozmezí od  $10^{-8}$  do  $10^{-3}$ . [44, 45]

##### - **napařování odporovým ohřevem**

Princip této metody (viz obr. 3.5) napařování je jedním z nejjednodušších. Napařovaný materiál je umístěn v žáruvzdorné nádobce a odpařování je provedeno

elektrickým odporovým ohřevem. Tato metoda není příliš efektivní, a to především pro její nízké teploty vznikající při ohřevu odpařovaného materiálu. [44, 45]



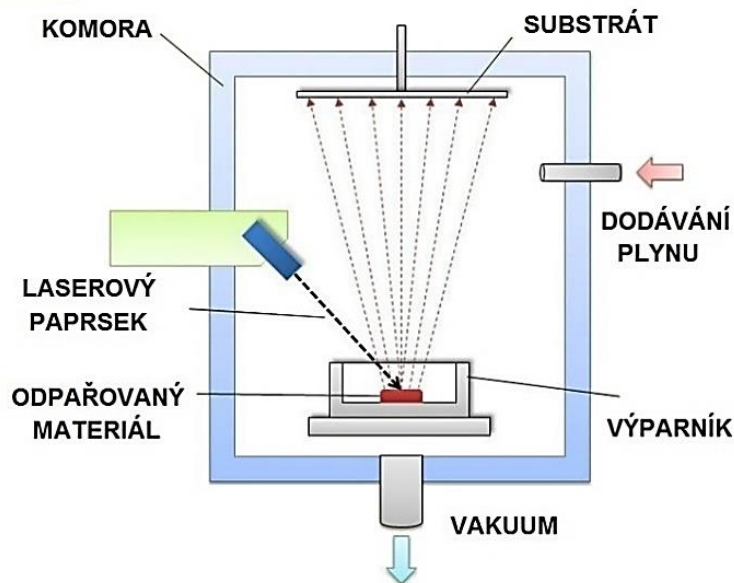
*Obr. 3.5: Princip odporového napařování.*

- ***napařování elektrickým obloukem***

Elektrický oblouk používaný u této metody hoří vždy mezi katodou (targetem) a anodou (stěnami komory). Elektrický oblouk hoří po celé ploše komory a na targetu pouze v tzv. katodové skvrně (jedná se úzkou oblast katody – targetu). Pozici katodové skvrny lze regulovat pomocí magnetického pole a mluvíme tak o tzv. řízeném oblouku, který napomáhá k efektivnějšímu využití potenciálu targetu a zvýšení kvality deponované vrstvy. Nevýhodami této metody jsou nemožnost odpařovat nevodivé materiály a možnost vzniku nežádoucích makročásteček na povrchu substrátu (lze eliminovat pomocí magnetických filtrů). [44, 45]

- ***napařování laserem***

K odpařování materiálu targetu se zde využívá fokusovaný laserový paprsek (viz obr. 3.6). Předností této metody je vysoká přesnost dosahované stechiometrie povlaku a produkce vysokoenergetických složek zlepšujících kvalitu povlaku. [44, 45]



Obr. 3.6: Princip napařování laserem.

### ***Naprašování***

U depozice tenkých vrstev metodou naprašování se využívá elektrického výboje v přivedeném pracovním plynu, kde dochází ke vzniku iontů. Takto vzniklé ionty dopadají (bombardují) povrch targetu deponovaného materiálu s velkou kinetickou energií a odprašují částice z povrchu – ty posléze výše uvedeným způsobem ulpívají na substrátu.

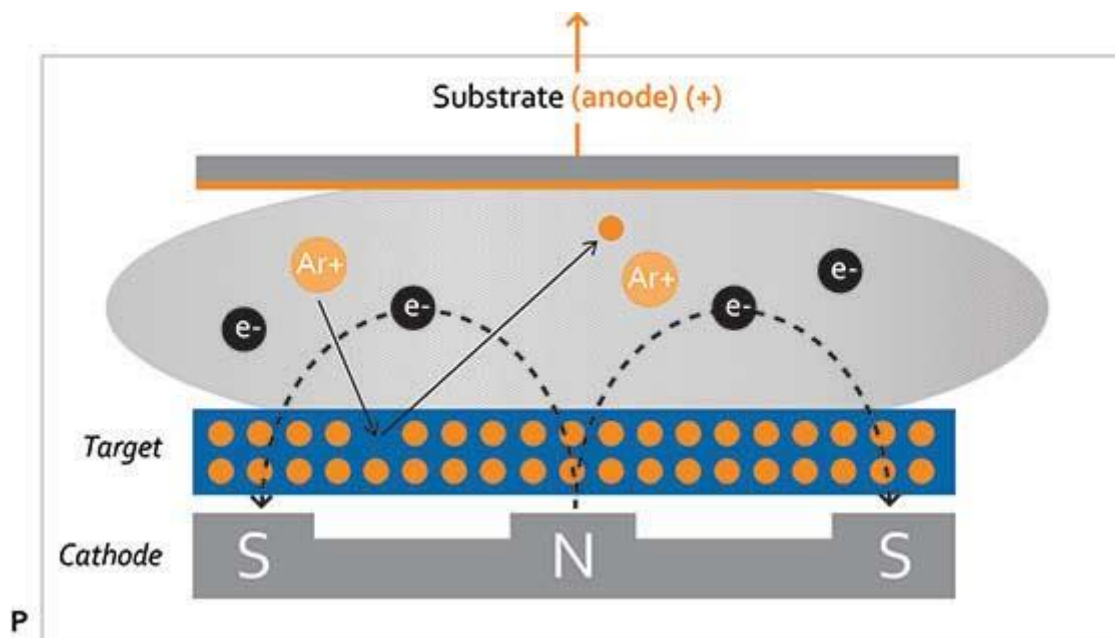
Při depozici nitridů, resp. karbidů kovových materiálů je do prostoru komory krom inertního pracovního plynu (nejčastěji argon) přiveden i reaktivní plyn (dusík, resp. uhlovodíky). V určitém poměru umožňují vznik požadovaného stechiometrického složení deponované vrstvy. Tato metoda umožňuje depozici vrstev téměř z jakéhokoli materiálu targetu. [44, 45]

#### ***- naprašování doutnavým výbojem***

Tento velmi jednoduchý systém depozice sestává z targetu (katody) a držáku se substrátem (anody). Tyto dvě elektrody jsou v aparatuře umístěny proti sobě, kde vzdálenost mezi elektrodami je v rozmezí 50-100mm. Target, který je zdrojem povlakovaného materiálu a elektronů, udržujících doutnavý výboj je třeba chladit. U tohoto systému jsou nevýhodou nízké rychlosti růstu vrstev a vlivem odprášených částic může také docházet k tepelnému ovlivnění struktury substrátu. [44, 45]

#### ***- magnetronové naprašování***

Ve vakuové komoře, zapojené jako katoda, se provádí při tlaku v rozsahu 0,1–10 Pa magnetronové naprašování. Do komory se přivádí inertní pracovní plyn (např. argon), který je vlivem přivedeného napětí na magnetron ionizován. Takto vzniklé ionty jsou elektrickým polem urychlovány k povrchu targetu, kde odprašují částice deponovaného materiálu. Vlivem magnetického pole magnetronu jsou dráhy elektronů prodlužovány, což má za následek zvýšení počtu srážek iontů s neutrálními atomy pracovního plynu. Takto vzniklé plazma produkuje větší počet iontů dopadajících na target s deponovaným materiálem a rychlost růstu tloušťek deponovaných vrstev je tak mnohem vyšší než v případě použití doutnavého výboje. Princip magnetronu je znázorněn na obr. 3.7 [44-46]



**Obr. 3.7:** Princip magnetronového naprašování [46]

- **radiofrekvenční magnetronové naprašování**

Při použití radiofrekvenčního zdroje napětí je možné deponovat i elektricky nevodivé materiály targetu, které při použití standardního stejnosměrného zdroje napětí není možné deponovat v důsledku kumulace elektrického náboje na povrchu nevodivého materiálu targetu. Radiofrekvenční zdroje napětí pracují nejčastěji na (vysoké) frekvenci 13,56 MHz. [44, 45]

### ***Iontová implantace***

Při naprašování či napařování lze energii dopadajících iontů libovolně zvyšovat, a to zvyšováním potenciálu mezi substrátem a zdrojem iontů. Ionty urychlené nad 100 keV pronikají pod povrch substrátu - tomuto jevu říkáme **iontová implantace**.

Proces iontové implantace probíhá ve vakuové komoře při tlacích v rozmezí od 0,01 do 10 Pa. Při přivedení reaktivního plynu dochází k reakci s povrchem deponovaného materiálu targetu a vzniká tak materiál vhodný pro depozici dané vrstvy. Ionty a atomy odprášené z materiálu targetu bombardují povrch substrátu, kde vzniká vrstva. Tyto atomy a ionty je možné urychlit zvýšením potenciálu mezi substrátem a materiálem targetu. Vznikající vrstva je zároveň částečně odprašována bombardujícími ionty, což má za následek zpomalení růstu vrstvy a zlepšení kvality povrchu vznikající vrstvy. Substrát je nutné chladit, aby vlivem iontového bombardu nedošlo k tepelnému ovlivnění struktury jeho materiálu. Při iontové implantaci vzniká vrstva nejen na povrchu substrátu, ale i pod jeho povrchem. Takto vzniklé vrstvy mají velmi vysokou adhezi k substrátu, velkou tvrdost a vysokou hustotu. [44, 45]

### **3.3.3 Metoda RF PACVD/MS**

Jedná se radiofrekvenční plazmou asistovanou chemickou metodu depozice s magnetronovým naprašováním. Pro depozici se využívá hybridní vakuová komora, která umožňuje kombinovat chemickou a fyzikální metodu depozice vrstev. Chemická metoda depozice je podpořena radiofrekvenční plazmatem o frekvenci 13,56 MHz.

Výhodou této metody je možnost odprášení materiálu targetu s následným rozkmitáním atomů pomocí RF plazmatu. Plazma způsobí rozštěpení molekul plynu se vznikem kladných iontů, které reagují s odprášenými atomy z materiálu targetu za vzniku vrstvy na povrchu substrátu. [44, 45]

## **3.4 Degradace tenkých vrstev**

Jedním z hlavních problémů systému povrchových úprav implantátů je jejich životnost a průběh chování těchto úprav během jejich životnosti. U vrstev může v průběhu používání implantátu dojít k poškození vlivem předpokládaného i nežádoucího opotřebení (například otěrem nevhodnou kombinací třecí dvojice,

vysokým tlakem působícím na implantát s vrstvou, delaminací vrstvy), ale může také dojít k degradaci vlivem interakcí s prostředím při použití vrstvy nevhodné pro danou aplikaci (např. korozními účinky prostředí, kterému je implantát s vrstvou vystaven).

### 3.4.1 Mechanická degradace

**Degradace vlivem opotřebení** je způsobena zparvidla špatnou volbou třecí dvojice, kdy vlivem tření bude docházet k opotřebení „měkké“ vrstvy se špatným koeficientem tření tak, že dojde k odhalení materiálu substrátu. Vlivem opotřebení jsou z povrchu vrstvy uvolněny částice. Odhalený substrát a uvolněné částice mohou vést k dalším komplikacím či reoperaci pacienta.

K **degradaci vrstvy vlivem nadměrného tlakového zatížení** implantátu s vrstvou může dojít v důsledku vzniku mikrotrhlin na povrchu vrstvy, kde tyto mikrotrhliny mohou vést ke ztrátě adheze této vrstvy k substrátu.

**Delaminace** povlaku je jednou z hlavních a doposud nepředvídatelných příčin selhání biomedicínských implantátů. Rychlost delaminace, která velmi ovlivňuje životnost povlakovaného implantátu, se může pohybovat od mikrometrů za rok až po milimetry za den. Zatímco rychlou delaminaci řádů stovek mikrometrů denně lze snadno odhalit, velmi pomalé delaminace řádově několika mikrometrů za rok nejsou tak snadno detekovatelné. Delaminací mikroskopických skvrn rostoucích jen několik desetin mikrometrů za rok může způsobit po několika letech selhání potaženého implantátu. [31]

### 3.4.2 Chemická degradace

V případě chemické degradace vrstev hovoříme především o působení rozkladu bílkovin za vzniku zásaditého prostředí, které má za následek vylouhování kovových iontů z materiálu vrstev. Dále může vlivem silně oxidačního prostředí docházet ke vzniku rozpustných solí kovů z materiálu vrstev. K tomu dochází především u pacientů trpících cukrovkou, příp. dnou. [47]

## 3.5 Metody pro hodnocení tenkých vrstev

Při hodnocení vlastností tenkých vrstev, známe-li jejich chemické složení, se zajímáme především o jejich strukturu, povrchové napětí, adhezně-kohezní chování,

tvrdosti, tloušťky, tribologické vlastnosti a vzhledem k aplikaci na implantáty také o vyluhovatelnost.

### 3.5.1 Hodnocení struktury tenkých vrstev

Pro sledování morfologie povrchu lze použít mikroskop atomárních sil. Tento mikroskop umožňuje nasnímání povrchu zkoumaného vzorku s následným vyhodnocením například drsnosti povrchu. Při použití tzv. super sharp katileveru lze tímto způsobem mapovat povrch v atomárním měřítku. Podle typu použité sondy, a především druhu interakce mezi sondou a zkoumaným vzorkem, rozlišujeme několik metod mikroskopie rastrující sondy. Mikroskop atomárních sil má však omezení ve skenované ploše, která se u tohoto typu zařízení pohybuje okolo 100 x 100  $\mu\text{m}$ , a v maximální výšce profilu 15  $\mu\text{m}$ . [48, 49]

### 3.5.2 Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie

Jedním z mnoha parametrů vypovídajících o dobré adhezi buněčného materiálu s následnou kultivací buněk na povrchu je **smáčivost**. Nejvhodnější pro optimální růst buněk je smáčivost v rozmezí kontaktních úhlů 50 - 70°. [ 50]

Kontaktní úhel kapaliny na povrchu pevné látky je definován mechanickou rovnováhou kapky pod působením tří mezifázových napětí – pevná látka/pára; pevná látka/kapalina; kapalina/pára. Kontaktní úhel (úhel smáčivosti) vypovídá o **volné povrchové energii materiálu**. Vzhledem k obtížnosti přímého měření volné povrchové energie pevných látek jsou používány nepřímé metody. Velmi jednoduchou metodou pro nepřímé měření povrchové energie je právě **metoda měření kontaktního úhlu**. [51]

**Měření kontaktního úhlu** lze snadno provést stanovením úhlu tečny kapaliny s povrchem pevné látky. **Stanovení volné povrchové energie** pevné látky z kontaktního úhlu pak závisí na vztahu, známým jako **Youngova rovnice** (1). Youngova rovnice popisuje rovnováhu sil mezi povrchovým napětím na třífázové hranici - pokud se kapka kapaliny  $\gamma$  dostane do kontaktu s plochým vodorovným pevným povrchem  $\sigma$  v plynové atmosféře  $\nu$ , může se buď rozprostřít na povrch, nebo převzít tvar kulového segmentu od ploché čocky až po téměř úplnou kouli:

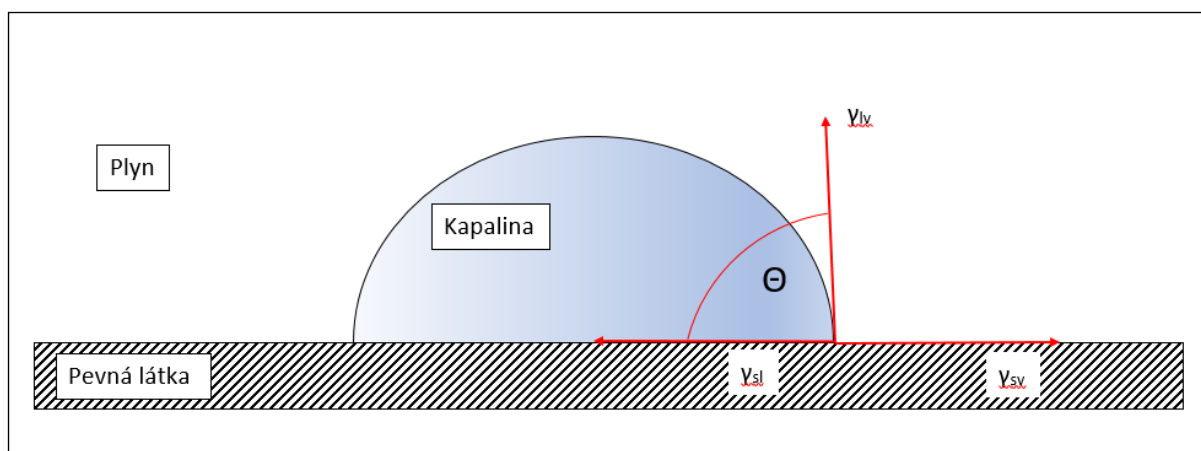


$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

Kde je  $\gamma_{sv}$  volná energie mezi rozhraním plyn - pevná látka,  $\gamma_{sl}$  je volná energie mezi rozhraním kapalina - pevná látka a  $\gamma_{lv}$  je mezifázové napětí plyn – kapalina.

V případě ideálně smáčivého povrchu vzorku se kontaktní úhel blíží  $0^\circ$  a v případě ideálně hydrofobního povrchu se kontaktní úhel blíží  $180^\circ$ . Obecně se dá považovat povrch za smáčivý, když naměřený kontaktní úhel je menší než  $90^\circ$ . Hydrofilní povrchy jsou takové povrchy, které mají vysokou volnou povrchovou energii a hydrofobní povrchy mají naopak volnou povrchovou energii nízkou, jsou to tzv. nízkoenergetické povrchy.

Úplného smočení povrchu (kontaktní úhel je roven  $0^\circ$ ) lze dosáhnout pouze v ideálním případě. Tedy kdy povrch je dokonale vyleštěný a vyčištěný, použitá kapalina není ničím kontaminována a měření je provedeno v inertní atmosféře, které je zcela bez kontaminantů. I krátkodobé vystavení povrchu plynné atmosféře o relativní vlhkosti menší než 1 %, podstatně mění povrchové vlastnosti vysokoenergetických povrchů. [51]



**Obr.3.8:** Popis stavu smáčení podle Younga.

Ze známých  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{sv}$  a  $\gamma_{lv}$  lze definovat následující termodynamické veličiny:

- **práce adheze:**  $W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv}(\cos \theta - 1) \quad (2)$

- **koeficient šíření:**  $S_e = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv}(\cos \theta - 1) \quad (3)$

- **energie smáčení:**  $W_e = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (4)$

V případě tekutých povrchů se termín "povrchové napětí" a termín "volná povrchová energie" často zaměňují. Termín povrchové napětí vznikl z historického pojetí, že kapalina má "kůži", která může vyvinout sílu na jednotku délky. Obecně platí, že povrchové napětí  $\gamma$  může být definováno jako obousměrná práce  $W$  při vytváření jednotkové plochy povrchu:

$$W = \gamma \Delta A \quad (5)$$

kde  $\Delta A$  je nově vytvořená plocha,  $\gamma$  [ $\text{Nm}^{-1}$ ]. [51]

### **Zařízení pro měření kontaktního úhlu**

See System je základní zařízení pro měření kontaktního úhlu a stanovení volné povrchové energie (viz Obr 3.9). Dá se však použít i pro stanovení samočistícího účinku fotokatalytických materiálů (podle normy ISO 27448:2009), jako je oxid titaničitý. Zařízení měří kontaktní úhel kapky přesného objemu kapaliny, nanesené na zkoušený povrch pomocí mikropipety.



**Obr. 3.9:** Zařízení pro měření kontaktního úhlu a stanovení volné povrchové energie.

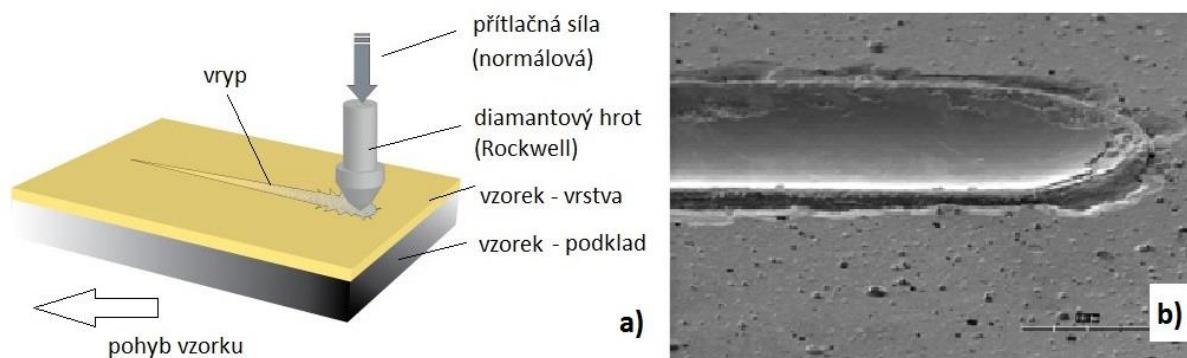
Software umožňuje výpočet povrchové energie na základě nejčastěji používaných modelů: Owens-Wendt-Rable-Kaeble, Lifshitz-van der Waals / acid-base, Li-Neumann, Wu Equation of State, Zisman. Rovněž umožňuje regresivní varianty modelů Owens-Wendt & acid-base.

### 3.5.3 Hodnocení adhezně-kohezního chování tenkých vrstev

Jednou z nejdůležitějších vlastností vypovídající o kvalitě deponované vrstvy je adheze této vrstvy k materiálu substrátu. Kvalitního spojení vrstvy se substrátem dosáhneme vytvořením dostatečně velkých vazebních sil, kde velikost těchto sil je ovlivněna strukturními vlastnostmi povrchu substrátu, schopnost difundace materiálu vrstvy pod povrch substrátu (velikost kinetické energie atomů a iontů) a čistota povrchu substrátu. Metody používané pro zjištění adhezně-kohezivního chování jsou založeny na principu vytvoření napětí potřebného k překonání vazebních sil rozhraní substrát a vrstva, což má za následek porušení respektive odtržení části vrstvy. [52]

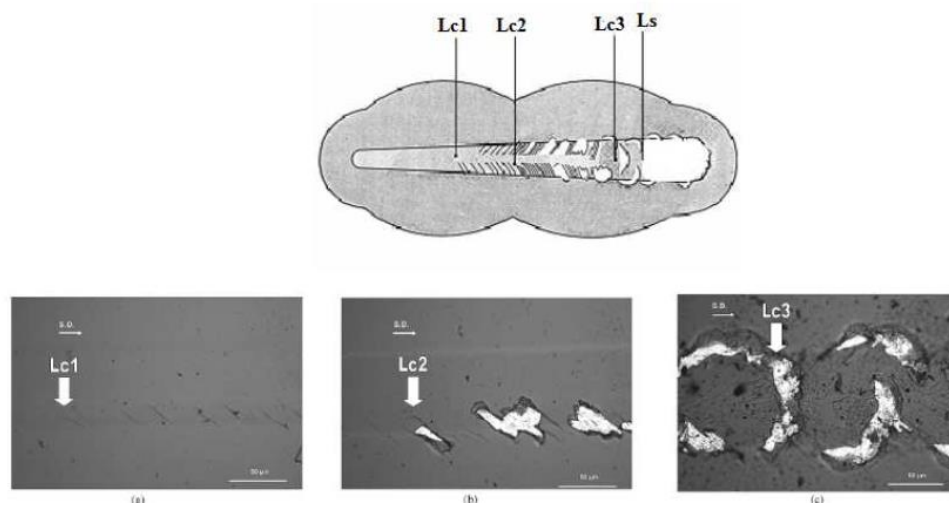
#### **Vrypová zkouška (*scratch test*)**

Vrypová zkouška patří k nejčastěji používaným metodám hodnocení adheze deponované vrstvy k substrátu. Principem této zkoušky je vytvoření vrypu Rockwellovým indentorem (viz obr. 3.10). Indentor je vlačován kolmo k povrchu zkoumaného vzorku a je zatěžován konstantní, resp. plynule se zvětšující silou. Za standardní podmínky měření je považována posuvová rychlost 10 mm/min a rychlost růstu zátěžné (normálové) síly 100 N/min. Působící síla generuje napětí, které při překročení mezní hodnoty způsobuje lokální odtržení vrstvy od substrátu. Míru adheze vrstvy k substrátu určuje hodnota kritického zatížení.



**Obr.3.10:** Vrypová zkouška; a) schema uspořádání, b) snímek vrypu ze skenovacího elektronového mikroskopu. [53]

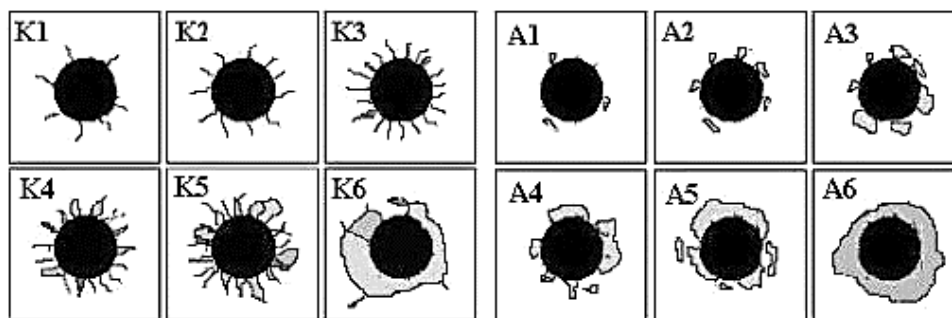
V průběhu experimentu se zaznamenávají normálová síla, tangenciální síla, akustické emise a dopočítává se koeficient tření. Po provedení vrypu se standardně provádí optické nasnímání vrypu pro komparaci s naměřenými daty. Na základě těchto skutečností je provedeno vyhodnocení adhezivně-kohezivního chování vrstvy. Při vyhodnocení se na záznamu zkoušky (vrypu) rozlišují tři body kritického zatížení (obr. 3.11), bod  $Lc_1$  odpovídá prvnímu porušení vrstvy,  $Lc_2$  značí začátek odlupování vrstvy a  $Lc_3$  úplné odtržení vrstvy. Pro eliminaci ovlivnění morfologií povrchu je vhodné, aby hodnota drsnosti povrchu vzorku nebyla větší než  $Ra < 0,25 \mu m$ . [52, 53]



**Obr.3.11: Místa kritického zatížení. [52]**

### **Vnikací metoda hodnocení adheze (Mercedes test)**

Vnikací metoda hodnocení adheze je založena na principu statického vtlačování cizího tělesa do systému vrstva-substrát. Indentorem je Rockwellův hrot, zatížení 1500N. Zatěžováním vnášíme do systému (rozhraní vrstva-substrát) napětí, které má za následek vznik prasklin na tomto rozhraní s následným šířením k povrchu vrstvy. Po provedení indentace je zkoumána morfologie povrchu v okolí vtisku. Typy vtisku jsou rozděleny do několika skupin (tříd) v závislosti na porušení vrstvy v okolí vtisku, kde jsou přiřazena adhezivní (A) a kohezivní (K) čísla charakterizující stupeň poškození povrchu (viz Obr. 3.12). [52]

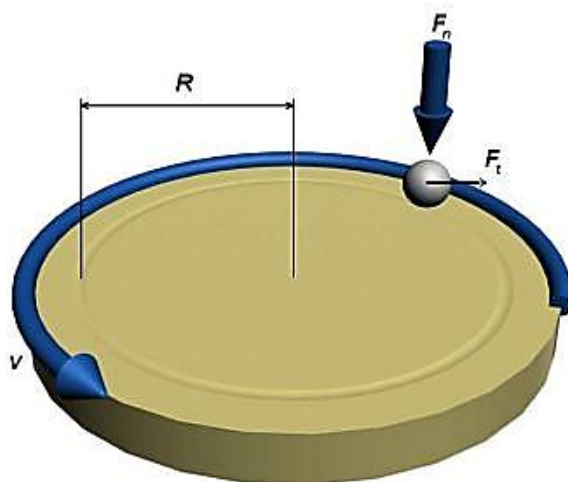


*Obr. 3.12: Vyhodnocení vtisků [52].*

### 3.5.4 Hodnocení tribologických vlastností tenkých vrstev

Zkoumáním vzájemného působení dvou kontaktních materiálů ve vzájemném pohybu se zabývá tribologie. Oba materiály na sebe působí a vyvolávají tak mezi sebou tření s následným opotřebením. Materiály proto nazýváme třecí dvojicí. Tření mezi těmito materiály vyvolává ztrátu mechanické energie, o které nejvíce vypovídá tzv. koeficient tření.

Pro vyhodnocení tribologických vlastností třecí dvojice se nejčastěji používají dvě metody hodnocení: „Pin-on-Disc“ a „Ball-on-Disc“ (viz Obr. 3.13). Principem těchto zkoušek je vtlačování cizího tělesa (kuličky, resp. pinu) do povrchu zkoumaného vzorku definovaným zatížením. Vzorek se při tomto zatížení otáčí definovanou úhlovou rychlostí a vykonává tak stanovený počet rotačních cyklů nebo stanovenou dráhu. Tření je definováno jako odpor kladený třecí dvojicí vzájemnému pohybu v oblasti styku. Koeficient tření je pak dán závislostí třecí síly zatěžovací síle. [52], [53]

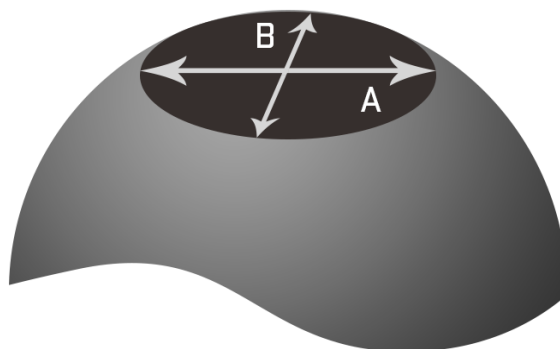


**Obr. 3.13:** Princip metody Ball-on-Disc.

Kromě stanovení koeficientu tření, který nepřímo udává ztrátu energie mezi třecí dvojicí, je třeba sledovat i opotřebení obou materiálů, neboť i při velmi nízkém koeficientu tření mezi třecí dvojicí může docházet k nadměrnému opotřebení. Opotřebení se stanovuje úbytkem hmotnosti disku (vzorku zkoumaného materiálu) a protikusů - vnikacího tělesa (kulička, pin). Tzn. Nepřímo určit objem odbroušeného kulového vrchlíku (viz Obr. 3.14) na kuličce/pinu a drážky na disku. Objem odebraného materiálu kuličky je stanoven předpisem:

$$V_{ball} = \frac{\pi A^3 B}{32D} \quad (6)$$

Kde  $A [m]$  je nejmenší průměr vytřené kulového vrchlíku - viz obr. 3.5.4.2,  $B [m]$  je průměr kulového vrchlíku v kolmém směru k  $A$ ,  $D [m]$  je průměr kuličky.

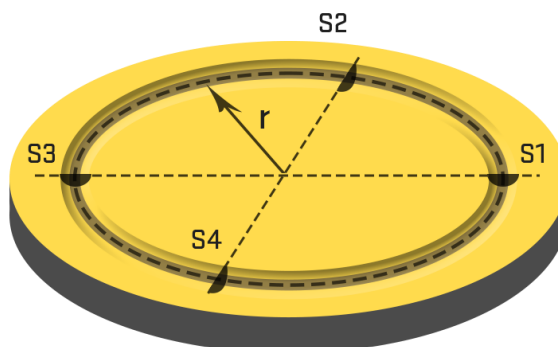


**Obr. 3.14:** Schéma vyhodnocení opotřebení kuličky.

Opotřebení disku je vyhodnoceno ze stopy ve tvaru kružnice (viz obr 3.15):

$$V_{disk} = \frac{\pi r(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)}{2} \quad (7)$$

kde  $r$  [m] je poloměr brusné stopy a  $S_1$ - $S_4$  jsou plochy průřezu stopy ve vzájemném úhlu  $90^\circ$ . Opotřebení disku je měřeno nejčastěji profilometrem. [52], [53]



**Obr. 3.15:** Schéma vyhodnocení opotřebení disku.

### 3.5.5 Hodnocení vyluhovatelnosti tenkých vrstev

Pro hodnocení vyluhovatelnosti předmětů implantovaných do lidského organismu není dostupná žádná adekvátní norma. Proto byl experiment v této práci realizován podle nejbližší známé normy ČSN EN 1811. Tato norma je určena pro hodnocení konkrétního alergenního prvku (Ni) a týká se předmětů, které přicházejí do kontaktu s pokožkou. [55]

Zkoumaný předmět je umístěn do zkušební roztoku a ten je spolu se vzorkem umístěn do laboratorní sušárny/inkubátoru, kde je udržován při teplotě  $30^\circ\text{C}$  po dobu 168 hodin. Po uplynutí časového intervalu je vzorek z roztoku vyjmut a roztok je analytickou metodou (ICP) zkontrolován. Sleduje se množství niklu ve výluhu, kde přípustná hranice výluhu niklu je  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$  do 1l roztoku. Vybavením potřebným k provedení experimentu jsou laboratorní sušárna s termostatem, schopná udržet teplotu  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  a nádoba s víkem vyrobeným z nekovového materiálu (fischerova nádoba). Při experimentu je třeba počítat pouze s plochou, vystavenou kontaktu s kapalinou, kde minimální velikost plochy vzorku je  $0,2 \text{ cm}^2$ . V případě potřeby lze zamaskovat takovou plochu, u které není třeba či je nežádoucí měřit vyluhovatelnost. Toto maskování se provádí nanesením vosku respektive laku na tento povrch, který musí být před aplikací masky odmaštěn. [55]

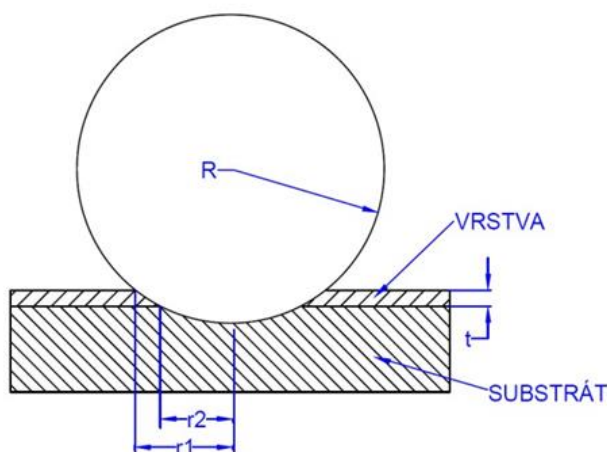
### 3.5.6 Hodnocení tloušťky tenkých vrstev

#### **Kalotest**

Jednou z možností jak měřit tloušťku tenké vrstvy je tzv. kalotest. Princip metody spočívá v tom, že kulička o známém průměru rotuje na povrchu tenké vrstvy bez působení přitlačné síly. Mezi vrstvou a kuličkou se přidává diamantová suspenze (velikost zrna  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ ), jejímž působením dochází k abrazi na povrchu vrstvy. Na povrchu kuličky se tak vybrušuje kulový vrchlík. Vyhodnocení dále probíhá na optickém mikroskopu - na obrázku se vybroušená vrstva jeví jako mezikruží, tzv. kalota (obr. 3.16). Na základě hodnot průměrů mezikruží je vypočtena tloušťka zkoumané vrstvy:

$$t = \sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2} \quad (8)$$

kde  $R$  je poloměr použité koule,  $r_1$  vnější poloměr mezikruží,  $r_2$  vnitřní poloměr mezikruží,  $t$  tloušťka tenké vrstvy. [52]



**Obr. 3.16:** Schématické znázornění principu kalotestu.

#### **Metalografie**

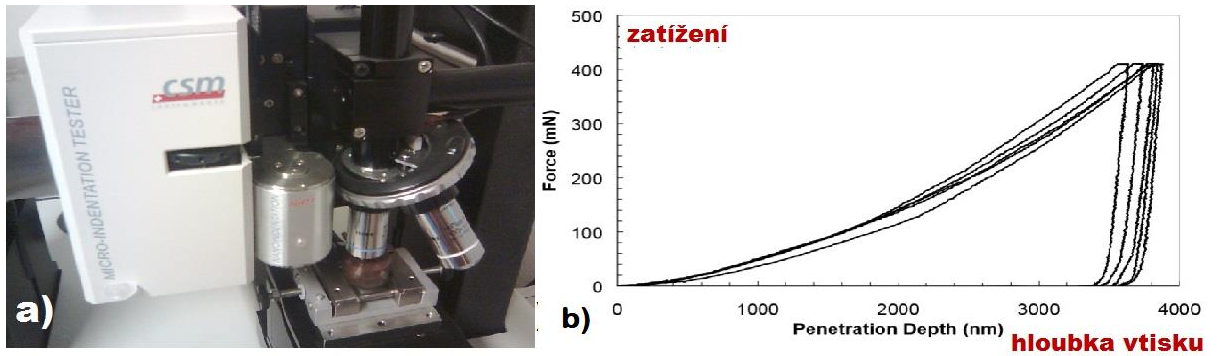
Pro určení přesné tloušťky vrstvy lze využít metalografie. Nejprve je potřeba ze vzorku vypreparovat část, kde má být stanovena tloušťka vrstev. Řez je nutné provádět tak, aby vrstva byla kolmo k řezu a aby nedošlo k ovlivnění vzorku odpadním teplem.



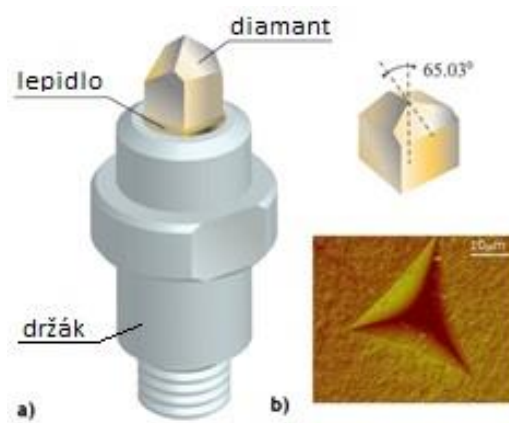
Vypreparovaný vzorek se následně zafixuje pomocí sponek tak, aby byl řez kolmo k povrchu podložky, a vzorek je v této poloze zapouzdřen do pryskyřice (dle typu vrstvy za tepla/za studena, dle mikroskopické metody do vodivé/nevodivé pryskyřice, resp. dle potřeby do transparentních hmot, pomalu tvrdnoucích hmot apod.) Po zapouzdření se metalografický vzorek brousí a leští v příčném směru, dle materiálu substrátu s použitím diamantových/SiC brusných kotoučů s vodním chlazením, resp. textilních kotoučů a diamantových suspenzí, v několika krocích s optimální volbou zrnitostí kotoučů/suspenzí, přítlaků a otáček až do dosažení zrcadlového lesku. Vrstvy se posléze snímají a proměřují v příčném řezu za použití vhodných mikroskopických technik.

### 3.5.7 Hodnocení tvrdosti tenkých vrstev

Mluvíme-li o zkouškách tvrdosti tenkých vrstev, pak se zcela jednoznačně jedná o měření tzv. nanotvrdosti, tj. měření **při extrémně malých hodnotách zatížení** – až 0,01 gramu. Takto vytvořené vtisky mají často rozměry menší než 100 nm. V případě měření nanotvrdosti se z hloubky průniku stanovuje veličina, která se označuje jako tzv. univerzální tvrdost. Ta se určuje ze záznamu zkoušky (síla/hloubka průniku), kterým je tzv. **nanoindentační křivka** (viz obr. 3.17). V řadě případů je získaný záznam využíván ke stanovení dalších mechanických veličin, např. základních mechanických vlastností včetně modulu pružnosti v tahu, lomové houževnatosti křehkých materiálů atd. Pro měření nanotvrdosti se využívá obvykle metoda Berkovichova. Zkouška podle Berkoviche je metoda v principu shodná se zkouškou podle Vickerse – jedná se tedy o vnikací zkoušku, kdy se do zkoušeného materiálu vtlačuje indenter buď definovanou silou nebo do stanovené hloubky. V případě tenkých vrstev, kde nesmí hloubka vtisku přesáhnout 10% tloušťky vrstvy. Indentorem je v tomto případě pravidelný diamantový jehlan, jehož základnu tvoří rovnostranný trojúhelník, vrcholový úhel jehlanu je  $65^\circ$  - viz obr. 3.18. [52], [56]



Obr. 3.17.: Měření nanotvrdosti; a) mikro-nanotvrdoměr, b) nanoindentační křivka.



Obr. 3.18: Berkovichova zkouška; a) indentor, b) vtisk. [53]

## 4 Experimentální část

Na základě cílů uvedených v rámci řešení disertační práce je experimentální část rozdělena do následujících etap:

1. Volba odlišných metod nanášení tenkých vrstev, zejména PA CVD (chemická depozice vrstev za asistence plazmatu), RF PA CVD/MS (radio-frekvenční plazmou asistovaná chemická metoda depozice s magnetronovým naprašováním) a Cathodic Arc Deposition (aplikace katodického oblouku nebo Arc-PVD).
2. Hodnocení mechanických, fyzikálních a biologických vlastností analyzovaných tenkých povlaků a posouzení jejich vhodnosti a užitných vlastností v oblasti medicíny.
3. Studium chování tenkých vrstev při „in vitro“ testování a posouzení míry degradace tenkých povlaků po interakci s fyziologickým roztokem a biologickým materiálem.

Návrh postupu řešení:

- Volba vhodného materiálu pro nanášení tenkých vrstev.
- Depozice zvolených tenkých vrstev metodami PA CVD, RF PA CVD/MS a Arc-PVD.
- Návrh a realizace experimentálních metod při použití vhodných podmínek a parametrech provedení zkoušky.
- Analýza chemického složení tenkých vrstev pomocí energiově-disperzní analýzy.
- Hodnocení tloušťky nově nanesených tenkých vrstev metodou „kalotest“ a pomocí přípravy metalografických výbrusů pro vyhodnocení míry homogenity povlaků.
- Hodnocení nanotvrdosti tenkých povlaků pomocí nanoindentace.
- Hodnocení přilnavosti (adheze) tenkých povlaků k základnímu materiálu dle EN1071-3:2005.

- Hodnocení morfologie povrchu pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) a mechanického profilometru dle ISO 25178.
- Hodnocení tribologických vlastností tenkých vrstev metodou „Ball-on-Disc“ dle ASTM G99-95.
- Hodnocení smáčivosti povrchu kapkovou metodou
- Hodnocení vyluhovatelnosti prvků dle UNI EN 1811: 2011.
- Studium chování tenkých vrstev při „in vitro“ testování.
- Hodnocení degradace tenkých vrstev po interakci s fyziologickým roztokem a biologickým materiálem (buněčné nasazení).

V experimentální části jsou využity tři odlišné metody nanášení tenkých vrstev, zejména PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition), RF PACVD/MS (Radiofrequency Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition/Magnetron Sputtering) a Arc-PVD (Cathodic Arc Deposition). Na nanesených tenkých vrstvách byla provedena řada různých měření a použity vhodné metodiky hodnocení povrchů s cílem dosažení spolehlivosti a kvality výsledků.

#### **4.1 Příprava s hodnocení užitečných vlastností DLC tenkých vrstev nanesených metodou PACVD**

V rámci studia byly vytvořeny tři typy uhlíkových vrstev (DLC) nanesené metodou PACVD u kterých byl sledován vliv tloušťky vrstev na množství vyluhovaných nepříznivých prvků ze substrátu. Cílem studia bylo prozkoumání bariérových vlastností DLC tenkých vrstev používaných pro biomedicínské aplikace.

Hodnota použitého předpětí ( $U_{bias}$ ) u třech typů vrstev byla - 700 V, - 750 V a - 800 V, doba depozice vrstev se měnila od 1 min do 15 minut. Pracovní tlak metanu během procesu byl ve všech případech 20 Pa.

Proces depozice vrstev je velice citlivý na jakoukoliv změnu pracovních parametrů (pracovní tlak, průtoky plynů, pracovní výkon atd.). Proto byl zvolen jako proměnný parametr během procesu nanášení čas depozice. Tím byly získány vrstvy

o proměnné tloušťce. Dalším proměnlivým parametrem na výslednou uhlíkovou vrstvu byl pracovní výkon.

V rámci experimentu byly vytvořeny tři skupiny vrstev při pracovních výkonech:

- Skupina I:  $P = 160 \text{ W}$  a  $U_{bias} = - 700 \text{ V}$  (označení vzorků: DLC IA, DLC IB, DLC IC, DLC ID, DLC IE);
- Skupina II:  $P = 180 \text{ W}$  a  $U_{bias} = - 750 \text{ V}$  (označení vzorků: DLC IIA, DLC IIB, DLC IIC, DLC IID, DLC IIE);
- Skupina III:  $P = 200 \text{ W}$  a  $U_{bias} = - 800 \text{ V}$  (označení vzorků: DLC IIIA, DLC IIIB, DLC IIIC, DLC IIID, DLC IIIE).

#### 4.1.1 Příprava substrátů a depozice tenkých vrstev

Jako materiál substrátu pro tyto experimenty byla použita austenitická ocel WNr. 1.4404. Tato austenitická ocel je běžně využívána pro tvorbu všech druhů implantátů. Ocel byla zakoupena ve formě leštěného plechu, který byl následně nakrácen na rozměr 30 x 70 mm. Takto připravený substrát byl umístěn do kádinky s acetonem ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) a ohřát na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  v ultrazvukové lázni. Následovalo čištění ultrazvukem po dobu 10 minut s následným osušením proudem horkého vzduchu. Tento krok byl ještě jednou zopakován za použití Izopropylalkoholu ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) na místo acetonu. Poté byly vzorky umístěny do povlakovacího zařízení.

Před procesem nanášení bylo vykonáno iontové čištění substrátů, tzv. iontový bombard. Iontové čištění probíhalo u všech vzorků za stejných pracovních parametrů (Tabulka 4.1). Po dosažení pracovního tlaku v komoře 7 Pa, byl do komorového prostoru vpuštěn argon a pracovní tlak byl upraven na 12 Pa. Pomocí RF zdroje bylo zahájeno iontové čištění vzorků, které trvalo cca 5 minut. Následovalo vypnutí RF zdroje a zastavení průtoku argonu do pracovního prostoru komory. Pro depozici samotných DLC vrstev byl použit pracovní plyn methan  $\text{CH}_4$  s průtokem 15 sccm při tlaku 20 Pa.

**Tabulka 4.1:** Pracovní parametry iontového bombardu.

Iontový bombard	
Pracovní plyn	průtok Ar: 20 sccm
Čas, t [min]	5
Tlak, p [Pa]	12
Výkon zdroje, P [W]	200
U bias	-750 V

Poté byly připraveny tři sady sady vzorků. Pro každou skupinu vzorků byly připraveny vrstvy s depozičními časy 1, 2, 5, 10 a 15 min pro dosažení odlišné tloušťky DLC vrstev a sledování jejich užitečných vlastností. Pracovní podmínky depozic DLC vrstev a značení různých skupin vzorků a depoziční časy jsou znázorněny v Tabulce 4.2.

**Tabulka 4.2:** Zvolené parametry procesu depozice DLC vrstev

Označení vzorků	Předpětí $U_{bias}$ [V]	Tlak p [Pa]	Výkon zdroje P [W]	Průtok plynu $CH_4$ [sccm]	Čas t [min]
DLC IA	- 700	20	160	15	1
DLC IB					2
DLC IC					5
DLC ID					10
DLC IE					15
DLC IIA	-750	20	180	15	1
DLC IIB					2
DLC IIC					5
DLC IID					10
DLC IIE					15
DLC IIIA	- 800	20	200	15	1
DLC IIIB					2
DLC IIIC					5
DLC IIID					10
DLC IIIE					15

#### 4.1.2 Hodnocení tloušťky nanesených DLC vrstev

Měření tloušťky DLC vrstev vytvořených metodou RF PA-CVD bylo prováděno metodou kalotest. Na povrchu zkoumaného vzorku byly zhotoveny tři kaloty, následně změřené optickým mikroskopem Carl Zeiss Axio Imager M2. Vypočtené hodnoty tlouštěk vrstev jsou uvedeny v Tabulce 4.3 ( $U_{\text{bias}} = -700 \text{ V}$ ), v Tabulce 4.4 ( $U_{\text{bias}} = -750 \text{ V}$ ) a v Tabulce 4.5 ( $U_{\text{bias}} = -800 \text{ V}$ ).

**Tabulka 4.3:** Naměřené tloušťky tenkých DLC vrstev při depozici s předpětím - 700 V

Označení vrstev	DLC IA	DLC IB	DLC IC	DLC ID	DLC IE
Čas depozice [min]	1	2	5	10	15
Tloušťka [nm]	73	232	212	170	122
Směr. odchylka [nm]	$\pm 2$	$\pm 2$	$\pm 2$	$\pm 1$	$\pm 2$

**Tabulka 4.4:** Naměřené tloušťky tenkých DLC vrstev při depozici s předpětím - 750 V

Označení vrstev	DLC IIA	DLC IIB	DLC IIC	DLC IID	DLC IIE
Čas depozice [min]	1	2	5	10	15
Tloušťka [nm]	52	183	150	111	103
Směr. odchylka [nm]	$\pm 2$	$\pm 2$	$\pm 1$	$\pm 1$	$\pm 2$

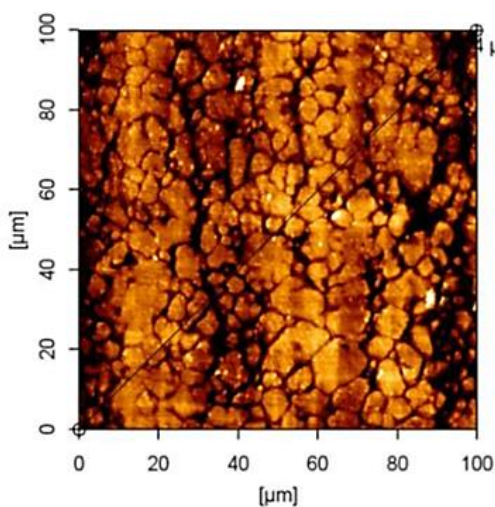
**Tabulka 4.5:** Naměřené tloušťky tenkých DLC vrstev při depozici s předpětím - 800 V

Označení vrstev	DLC IIIA	DLC IIIB	DLC IIIC	DLC IIID	DLC IIIE
Čas depozice [min]	1	2	5	10	15
Tloušťka [nm]	84	273	181	133	102
Směr. odchylka [nm]	$\pm 4$	$\pm 3$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 2$

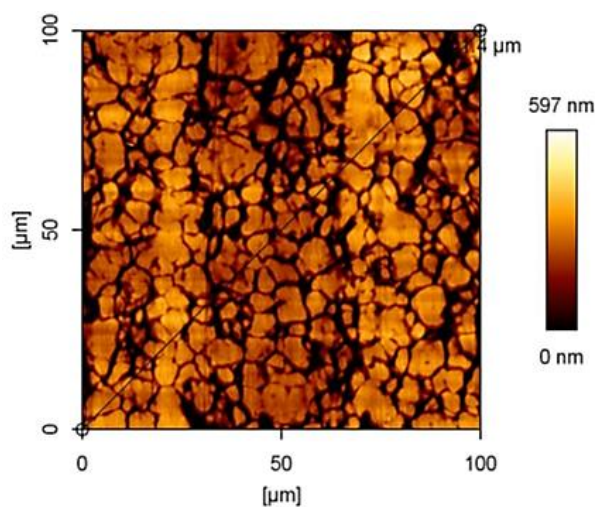
Z naměřených hodnot je patrné, že změna tloušťky nevykazuje lineární závislost na čase depozice. Původní předpoklad byl, že s navýšením délky depozičního času bude docházet k nárůstu tloušťky vrstev. Maximálních hodnot tlouštěk dosahovaly vrstvy (všech tří skupin) při depozičním čase 2 minuty. Další navýšení depozičního času vedlo opět ke snížení tloušťky deponovaných vrstev. Tento jev mohl být zapříčiněn procesem iontové implantace uhlíku pod povrch substrátu.

### 4.1.3 Morfologie povrchu a chemická analýza DLC vrstev deponovaných metodou PECVD

Hodnocení morfologie povrchu před a po nanesení DLC vrstev bylo provedeno pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM), použit byl mikroskop značky JPK Nanowizard III a naměřená data byla následně zpracována v softwaru Gwyddion 2.40. Sledovaná plocha v průběhu měření měla velikost 100 x 100  $\mu\text{m}$ . Na obrázcích 4.1 až 4.4 jsou znázorněny substrát před nanesením tenkých vrstev a po nanesení při použití  $U_{\text{bias}} = 700 \text{ V}$  (DLC IA), při použití  $U_{\text{bias}} = 750 \text{ V}$  (DLC IIA) a při použití  $U_{\text{bias}} = 800 \text{ V}$  (DLC IIIA). U všech vrstev pro porovnání byly použité nanesené vrstvy s depozičním časem 1 minuta a odlišným předpětím  $U_{\text{bias}}$  (- 700 V, - 750 V a - 800 V). Chemická analýza byla provedena pomocí energiově-disperzního spektrometru (EDS), který byl součástí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM).

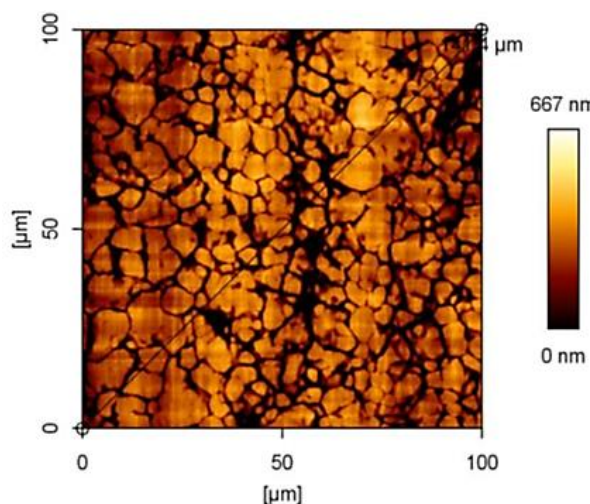


**Obr. 4.1:** Morfologie povrchu substrátu z oceli  
WNR 1.4404

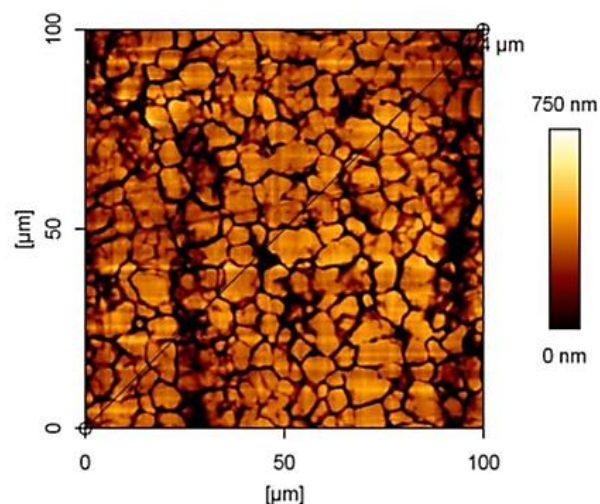


**Obr. 4.2:** Morfologie povrchu vzorku DLC IA  
(čas depozice 1 min.,  $U_{\text{bias}} = 700 \text{ V}$ )





**Obr. 4.3:** Morfologie povrchu vzorku DLC IIA (čas depozice 1 min.,  $U_{bias} = 750$  V)



**Obr. 4.4:** Morfologie povrchu vzorku DLC IIIA (čas depozice 1 min.,  $U_{bias} = 800$  V)

Dalším sledovaným parametrem spjatým s morfologií povrchu DLC vrstev deponovaných metodou PA-CVD je drsnost povrchu (konkrétně střední aritmetická drsnost z plochy  $S_a$ ), která je popsána v tabulkách 4.6 až 4.8.

**Tabulka 4.6:** Drsnost povrchu  $S_a$  [nm] při předpětí - 700 V, vzorky skupina I

	DLC IA	DLC IB	DLC IC	DLC ID	DLC IE
Depozice [min]	1	2	5	10	15
$S_a$ [nm]	102,3	106,9	114,6	144,4	162,7

**Tabulka 4.7:** Drsnost povrchu  $S_a$  [nm] při předpětí - 750 V, vzorky skupina II

	DLC IIA	DLC IIB	DLC IIC	DLC IID	DLC IIE
Depozice [min]	1	2	5	10	15
$S_a$ [nm]	118,7	125,4	111,3	140,6	141,8

**Tabulka 4.8:** Drsnost povrchu  $S_a$  [nm] při předpětí - 750 V, vzorky skupina III

	DLC IIIA	DLC IIIB	DLC IIIC	DLC IIID	DLC IIIE
Depozice [min]	1	2	5	10	15
$S_a$ [nm]	135,0	148,5	149,9	127,0	128,2

#### 4.1.4 Hodnocení adheze DLC vrstev deponovaných metodou PACVD

Hodnocení adheze jednotlivých uhlíkových vrstev k substrátu z oceli WNr. 1.4404 bylo provedeno metodou scratch test na přístroji Brucker UMT. Na každém ze sledovaných povrchů byla provedena tři měření. Zatěžovací síla lineárně rostla od 2 do 15 N po dráze 5 mm. Naměřené hodnoty kritického zatížení  $L_{c1}$  (síla při které dochází k prvnímu porušení vrstvy) a  $L_{c3}$  (zatížení při kterém dochází k úplnému odtržení vrstvy), jsou uvedeny v Tabulce 4.9 (skupina vzorků DLC I), v Tabulce 4.10 (skupina vzorků DLC II) a Tabulce 4.11 (skupinu vzorků DLC III).

**Tabulka 4.9:** Hodnoty adheze [N] u DLC vrstev ze skupiny I,  $U_{bias} = -700$  V,  $P = 160$  W

měření	DLC IA		DLC IB		DLC IC		DLC ID		DLC IE	
	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$
1	4,7	6,5	5,2	6,7	5,9	6,9	5,7	6,4	5,8	7,1
2	5,6	7,1	5,5	6,8	5,6	6,5	5,6	6,8	5,7	7,0
3	6,0	7,6	5,8	7,9	5,7	7,5	5,8	7,0	5,2	7,0
<b>Průměr</b>	<b>5,4</b>	<b>7,1</b>	<b>5,5</b>	<b>7,1</b>	<b>5,7</b>	<b>7,0</b>	<b>5,7</b>	<b>6,7</b>	<b>5,6</b>	<b>7,0</b>
<b>Sm. odch.</b>	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$	$\pm 0,1$	$\pm 0,4$	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,1$

**Tabulka 4.10:** Hodnoty adheze [N] u DLC vrstev ze skupiny II,  $U_{bias} = -750$  V,  $P = 180$  W

měření	DLC IIA		DLC IIB		DLC IIC		DLC IID		DLC IIE	
	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$
1	6,1	7,0	5,0	7,3	5,7	6,5	5,7	6,9	5,4	7,1
2	5,7	7,0	5,8	6,9	5,6	7,8	5,9	7,2	5,8	7,8
3	6,0	7,2	5,8	7,0	5,4	7,3	5,5	7,2	5,8	7,7
<b>Průměr</b>	<b>5,9</b>	<b>7,1</b>	<b>5,5</b>	<b>7,1</b>	<b>5,6</b>	<b>7,2</b>	<b>5,7</b>	<b>7,1</b>	<b>5,7</b>	<b>7,5</b>
<b>Sm.odch.</b>	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	$\pm 0,5$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$

**Tabulka 4.11:** Hodnoty adheze [N] u DLC vrstev ze skupiny II,  $U_{bias} = -800$  V,  $P = 200$  W

měření	DLC IIIA		DLC IIIB		DLC IIIC		DLC IIID		DLC IIIE	
	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$	$L_{c1}$	$L_{c3}$
1	5,6	7,1	5,5	7,1	6,2	7,8	5,7	7,2	6	7,7
2	5,3	7,1	5,7	7,8	5,9	8,2	5,7	7,2	5,9	8
3	6	7,7	5,9	7,7	6,4	8,2	5,6	7,5	6,1	7,7
<b>Průměr</b>	<b>5,6</b>	<b>7,3</b>	<b>5,7</b>	<b>7,5</b>	<b>6,2</b>	<b>8,1</b>	<b>5,7</b>	<b>7,3</b>	<b>6,0</b>	<b>7,8</b>
<b>Sm. odch.</b>	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$

Z naměřených hodnot je zřejmé, že nanesené DLC vrstvy na zvoleném substrátu ukázaly poměrně nízké hodnoty adheze. U většiny vrstev lze pozorovat poškození již při působení síly okolo 5 N. Naměřené nízké hodnoty adheze jsou pravděpodobně ovlivněny topografií povrchu a malou tloušťkou nadeponovaných deponovaných vrstev.

#### **4.1.5 Hodnocení vyluhovatelnosti prvků u DLC vrstev deponovaných metodou PECVD**

Vzorky opatřené tenkými DLC vrstvami a čistý substrát (WNR 1.4404) byly testovány na vyluhování alergenního niklu (Ni) podle normy UNI EN 1811: 2011 - Standard pro uvolňování niklu. Tato norma je zaměřena na kontaktní alergii s niklem, a proto byla pro účely experimentů mírně přizpůsobena:

- použité médium Fyziologický roztok
- teplota v sušárně 37 °C
- obsah niklu (Ni) v 45 ml testovaného roztoku
- čas experimentu 1 a 6 měsíců na místo 1 týdnů.

Příslušná norma ČSN EN 1811 pro šperky povoluje jako přípustnou hranici výluhu niklu do 1 l zkušebního roztoku  $0,5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$ . Pro porovnání s hraničními hodnotami normy byly naměřené hodnoty po uplynutí 1 a 6 měsíců přepočítány na  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$ . Toto porovnání je pouze orientační, protože lze předpokládat nelineární závislost vyluhování Ni v čase. Těmito testy byla hodnocena bariérová schopnost uhlíkových vrstev, tj. schopnost DLC vrstev zabránit vylučování alergenních prvků ze substrátu do zkušebního roztoku, tedy reálnou situaci v lidském organismu.

Povlakovací aparatura neumožňuje nanesení povlaků na základní materiál (substrát) ze všech stran, protože jsou vzorky položeny v povlakovací komoře a není možné je během procesu otáčet. Z toho důvodu byly nenapovlakované části vzorků zakryty bezbarvým lakem. Nanesená vrstva laku má za cíl zabránit úniku nežádoucích prvků ze substrátu do zkušebního roztoku. Kromě zkoumaných vrstev byly ještě připraveny dva referenční vzorky s označením:

- referenční vzorek austenitické oceli (A)

- vzorek austenitické oceli s nanesenou vrstvou laku (B) – účelem tohoto vzorku je prokázat, že po zalakování nedochází k přesunu nažadoucích prvků do roztoku.

Vzorky byly odloženy na 24 hodin z důvodu zaschnutí laku a poté vloženy do zkušební (fyziologického) roztoku, který se užívá při testování medicinských implantátů. Vzorky byly zcela ponořeny do 45 ml roztoku do uzavřených zkušebních nádob a vloženy do sušárny s termostatem. Nádoby se vzorky byly ponechány v klidu bez míchání při teplotě 37 °C po dobu jednoho měsíce. Pak byly vzorky vyjmuty z fyziologických roztoků a výsledné výluhy byly testovány na obsah niklu (Ni) pomocí ICP-EOS analýzy.

Obsah niklu (Ni), který se do fyziologického roztoku uvolnil z povrchu základního materiálu je uveden v Tabulce 4.12 společně s dalšími sledovanými prvky. Z dosažených výsledků je zřejmé, že z 1 cm<sup>2</sup> nemodifikované austenitické oceli se do zkušební roztoku po 1 měsíci vyluhuje 0,133 µg niklu. Pro porovnání s dosaženými výsledky existuje limit prvku Ni pro kontaktní alergie na módní šperky, která je 0,5 µg / cm<sup>2</sup> / týden. Ačkoli množství vyloučeného niklu z austenitické oceli bylo po jednom měsíci 5x nižší než limit uvedený v normě, je třeba podotknout, že později mohou vzniknout závažné problémy, které by vést k nutnosti operativního odstranění implantátu.

**Tabulka 4.12:** Výsledky vyluhovatelnosti prvků do zkušební roztoku u referenčního vzorku austenitické oceli (A) a u vzorku z austenitické oceli s nanesenou vrstvou laku (B)

Prvek	Referenční vzorek austenitické oceli (A)		Vzorek z austenitické oceli s nanesenou vrstvou laku (B)	
	Koncentrace prvku [mg/l]	Koncentrace prvku [µg/cm <sup>2</sup> /týden]	Koncentrace prvku [mg/l]	Koncentrace prvku [µg/cm <sup>2</sup> /týden]
<b>Cr</b>	< 0,04	< 0,67	< 0,02	< 0,33
<b>Cu</b>	< 0,02	< 0,33	< 0,02	< 0,33
<b>Fe</b>	0,05	0,83	0,06	1
<b>Mn</b>	< 0,02	< 0,33	< 0,02	< 0,33
<b>Mo</b>	< 0,05	< 0,83	< 0,05	< 0,83
<b>Ni</b>	<b>0,03</b>	<b>0,5</b>	< 0,02	< 0,33

Z výsledků je patrné, že nanesený lak na povrchu austenitické oceli plní potřebnou funkci, pro kterou byl použit, tj. zabraňuje vylučování prvků jako nikl (Ni) a chrom (Cr) ze substrátu do zkušební roztoku.

Výsledky vyluhovatelnosti ostatních vzorků jsou uvedeny v Tabulce 4.13 pro DLC vrstev skupinu I, v Tabulce 4.14 pro DLC vrstev skupinu II a v Tabulce 4.15 pro DLC vrstev skupinu III.

**Tabulka 4.13:** Hodnoty vyluhování Ni pro skupinu vzorků DLC I po 1 měsíci

	DLC IA	DLC IB	DLC IC	DLC ID	DLC IE
<b>Ni [mg/l]</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>Ni [<math>\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}</math>]</b>	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33

**Tabulka 4.14:** Hodnoty vyluhování Ni pro skupinu vzorků DLC II po 1 měsíci

	DLC IIA	DLC IIB	DLC IIC	DLC IID	DLC IIE
<b>Ni [mg/l]</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,03
<b>Ni [<math>\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}</math>]</b>	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33	0,5

**Tabulka 4.15:** Hodnoty vyluhování Ni pro skupinu vzorků DLC III po 1 měsíci

	DLC IIIA	DLC IIIB	DLC IIIC	DLC IIID	DLC IIIE
<b>Ni [mg/l]</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>Ni [<math>\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}</math>]</b>	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33

Na základě zjištěných výsledků lze konstatovat, že všechny nanosené DLC vrstvy (i s nejmenší tloušťkou 50 nm) dokážou vytvořit účinnou bariéru a zabránit vyluhování niklu do zkušebního roztoku po dobu alespoň 1 měsíce. Po šesti měsíční interakci vzorků s fyziologickým roztokem byly některé z DLC vrstev poškozené (výskyt mikroprasklin), viz výsledky popsány v Tabulce 4.16.

Po půlroční expozici tenkých DLC vrstev v testovaném roztoku, byl bariérový efekt potvrzen u 4 vzorků s nejvyšší hodnotou Ubias (- 800 V) a u 3 vzorků s nejnižší hodnotou Ubias (- 700 V).

Tabulka 4.17: Hodnoty obsahu niklu ve výluhu po 1. a 6. měsíci

U <sub>bias</sub> [V]	Referenční VZ. A	Referenční VZ. B	- 700 V					- 750 V					- 800 V								
			VZ- DLC IA	VZ- DLC IB	VZ- DLC IC	VZ- DLC ID	VZ- DLC IE	VZ- DLC IIA	VZ- DLC IIB	VZ- DLC IIC	VZ- DLC IID	VZ- DLC IIE	VZ- DLC IIIA	VZ- DLC IIIB	VZ- DLC IIIC	VZ- DLC IIID	VZ- DLC IIIE				
Čas depozice [min]	WNr 1.4404	nalakovaný vzorek	1	2	5	10	15	1	2	5	10	15	1	2	5	10	15				
Ni [µg/cm <sup>2</sup> /1 měsíc]	0,11	Pod detekční úroveň	Pod detekční úroveň																		
Ni [µg/cm <sup>2</sup> /6 měsíců]	0,22	0,11	0,27	Pod detekční úroveň					0,22	Pod de- te- kční úro- veň					0,48*	1,40*	0,27	1,88*	2,53*	Pod detekční úroveň	

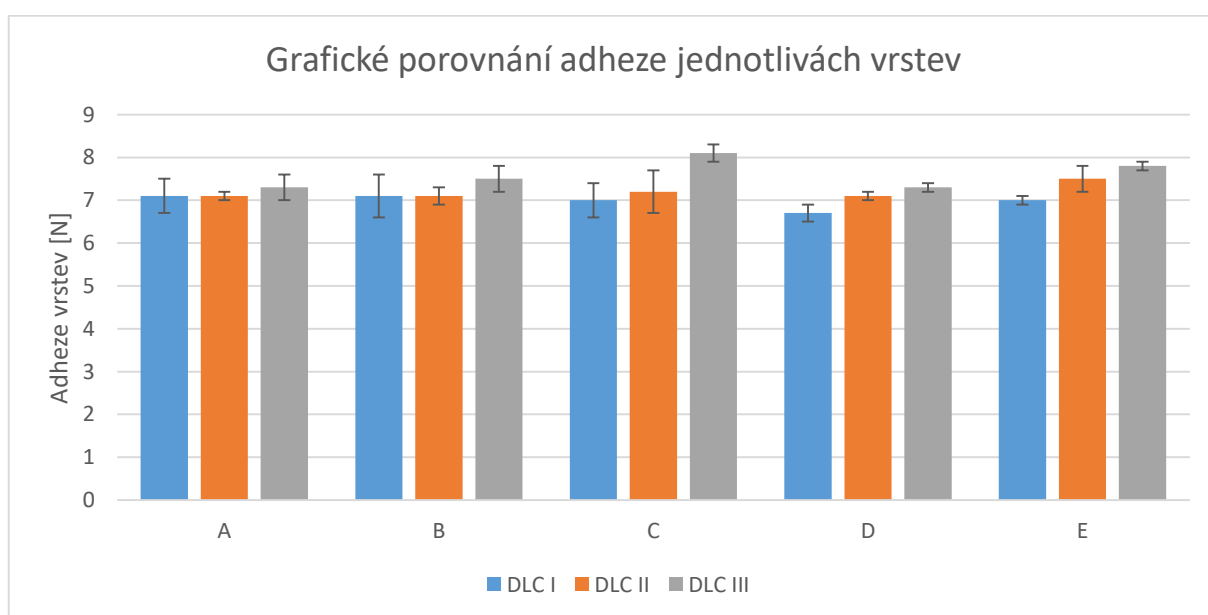
\* Poškozený lak

#### 4.1.6 Diskuse dosažených výsledků u vrstev připravovaných metodou PACVD

Výsledky tohoto studia jsou zaměřeny právě na bariérové vlastnosti DLC povlaků nanesených na povrch austenitické nerezové oceli s označením WNr 1.4404 pomocí vakuové depoziční metody PECVD. Bariérový efekt DLC povlaků s různými tloušťkami byl studován hodnocením vyluhování niklu (Ni) ze substrátu do fyziologického roztoku. V rámci studia bylo sledováno 15 různých typů DLC vrstev rozdělených do třech skupin dle používaných parametrů depozice, připravených za různých depozitních podmínek a s odlišnými tloušťkami.

Naměřená tloušťka u zkoumaných DLC vrstev se pohybovala v rozmezí od 50 do 270 nm. Vrstvy přímo kopírovaly strukturu zrn typickou pro substrát z austenitické oceli WNr 1.4404. Po jednom měsíci interakce s fyziologickým roztokem prokázaly všechny vrstvy bez výjimky bariérový účinek. Díky naneseným tenkým DLC vrstvám se sledovaný alergenní prvek nikl nedostal ze základního materiálu do fyziologického roztoku.

Standard pro uvolňování prvku nikl (Ni) UNI EN 1811: 2011 byl s určitým upravením použit i pro dlouhodobé testování vyluhovatelnosti z implantátů. U 8 vzorků s tenkou DLC vrstvou nebyl v testovacím roztoku registrován prvek nikl ani po šesti měsících. Výsledky studie naznačují, že tenké DLC povlaky jsou vhodné pro biomedicínskou aplikaci jako bariérové vrstvy pro zabránění přesunu alergenních prvků ze substrátů do lidského těla.



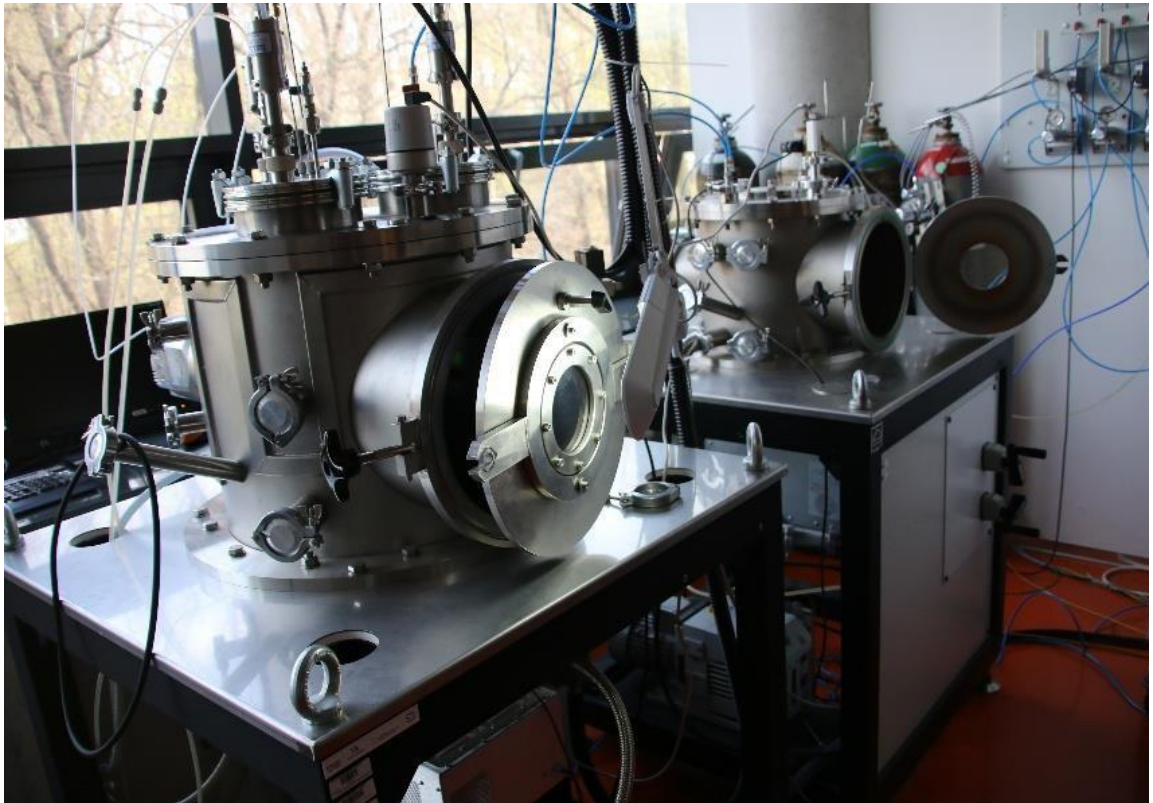
**Graf 4.1:** Grafické znázorněné porovnání adhezí tenkých vrstev

Výsledky prokázaly, že uhlíkové vrstvy deponované metodou PECVD nemají dostatečnou adhezi k povrchu základního materiálu (substrátu), viz grafické porovnání (Graf. 4.1). Proto byl další výzkum v rámci disertační práce zaměřen na přípravu DLC a TiN tenkých vrstev metodou RF PACVD/MS. Metoda umožňuje tvorbu tzv. adhezních mezivrstev (vazebních a gradientních), které jsou nejprve nanесeny na povrchu substrátu a následně je nanесena základní vrstva, což vede k zlepšení adheze této vrstvy.

#### **4.2 Příprava a hodnocení užitečných vlastností tenkých vrstev nanесeny metodou RF PA-CVD/MS (radio-frekvenčně plazmatem asistovaná chemická metoda depozice s magnetronovým naprašováním)**

Pro depozici vrstev byla použita metoda RF PACVD/MS (radio-frekvenční plazmatem asistovaná chemická metoda depozice s magnetronovým naprašováním). Výhodou této metody je, že teplota substrátu většinou nepřekračuje 150 °C a nedochází tak k nežádoucímu teplotnímu ovlivňování substrátu. Touto metodou lze také vytvořit adhezní vrstvy. Použitá komora disponuje třemi magnetrony a jsou k ní připojeny následující plyny: Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> (viz Obr 4.5). Touto metodou bylo vytvořeno několik druhů vrstev například DLC a TiN.



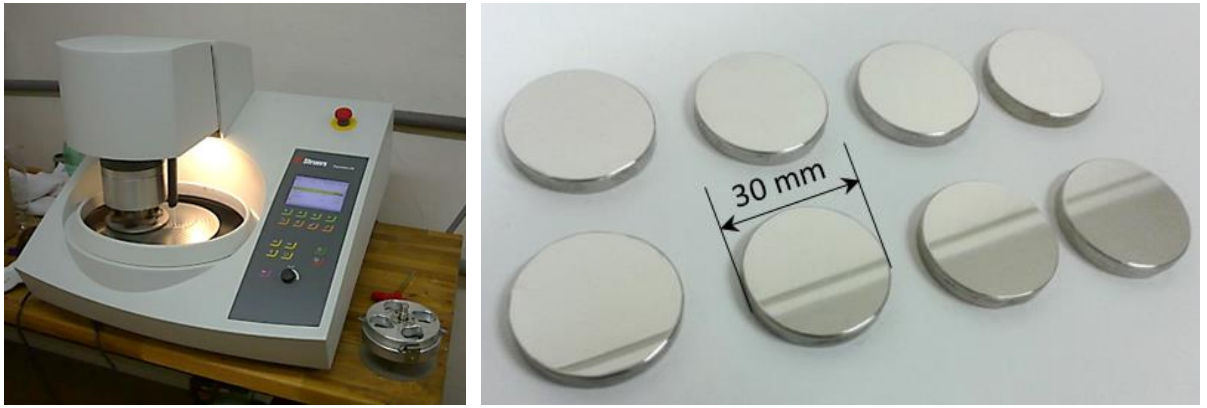


*Obr. 4.5: Fotografie povlakovací komory RF PACVD/MS*

#### **4.2.1 Příprava substrátů a depozice tenkých vrstev metodou RF PACVD/MS**

Jako substrát byla použita ocel WMr.1.4404. Materiál byl zakoupen ve formě tyčového polotovaru o průměru 30 mm. Při přípravě zkušebních vzorků byly z tyčoviny pomocí přesné pily, Struers Secotom 50 s diamantovým dělicím kotoučem, odděleny vzorky o tloušťce 5 mm.

Před depozicí vrstev bylo nutno upravit povrch zkušebních vzorků. To probíhalo pomocí broušení na automatické leštičce Struers Tegamin-25 se speciálními brusnými kotouči MD-Mezo pro titan (Ti) a MD-Piano pro WNr 1.4404 o zrnitosti 220, 500, 1200, 2000 a 4000 a pomocí finálního leštění za pomoci 1  $\mu\text{m}$  a  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  diamantové suspenze na speciálních kotoučích Struers MD-Nap. Popsanou metodikou přípravy povrchu zkoumaných vzorků, lze dosáhnout hodnotu drsnosti  $R_a \leq 10$  nm.



**Obr. 4.6:** Příklad přístroje Struers Tegramin-25 a vyleštěné vzorky z oceli WNr 1.4404

Před umístěním vzorků do povlakovací komory je nezbytné povrch vzorků dokonale očistit od všech nečistot včetně mastnoty. Připravené vzorky byly vloženy do kádinek s acetonem zahřátým na teplotu 60 °C a umístěny do ultrazvukové lázně, kde byly podrobeny ultrazvukovému čištění podobu 5 minut. Po vyjmutí vzorku z acetonu byl povrch vzorku osušen proudem vzduchu. Tento proces byl následně opakován při ponoření vzorků do kádinek s izopropylalkoholem.

Před samotným procesem depozice byly vzorky očištěny pomocí iontového leptání argonem přímo v povlakovací komoře. Pro zlepšení adhezních vlastností a snížení vnitřního napětí mezi povlakem a substrátem a ve finální vrstvě byla nejprve na povrch substrátů nanášena mezivrstva titanu s následnou gradientní vrstvou TiC (pro vrstvy na bázi uhlíku), respektive TiN (pro vrstvy na bázi TiN). Gradientní mezivrstva byla vytvořena postupným (po 1 sccm/min) přidáváním plynů CH<sub>4</sub> resp. N<sub>2</sub> do komorového prostoru do dosažení průtoku 7 sccm. Pak následovala samotná depozice tenkých vrstev.

Pro účely experimentů byly na povrch připravených substrátů deponovány DLC a TiN tenké vrstvy. V tabulkách 4.18 a 4.19 je uveden popis použitých parametrů pro leptání povrchu substrátu, pro nanášení gradientní vrstvy Ti před nanášením DLC povlaků a před nanášením TiN povlaků a pro následnou depozici obou typu vrstev DLC a TiN.

**Tabulka 4.18:** Parametry procesu depozice DLC vrstev s adhezní Ti a gradientní TiC vrstvou

Označení vzorků	Napětí	Tlak	Průtok plynu	Výkon magnetronu	Čas
	$U_{bias}$ [V]	$p$ [Pa]	Ar/CH <sub>4</sub> [sccm]	PM [W]	$t$ [min]
Leptání	-900	4	10/0	-	10
Ti - mezivrstva	-300	1,2	10/0	900	15
DLC1	-500	20	0/20	-	60
DLC2	-700	20	0/20	-	60
DLC3	-500	5	0/20	-	120
DLC4	-600	20	0/20	-	60

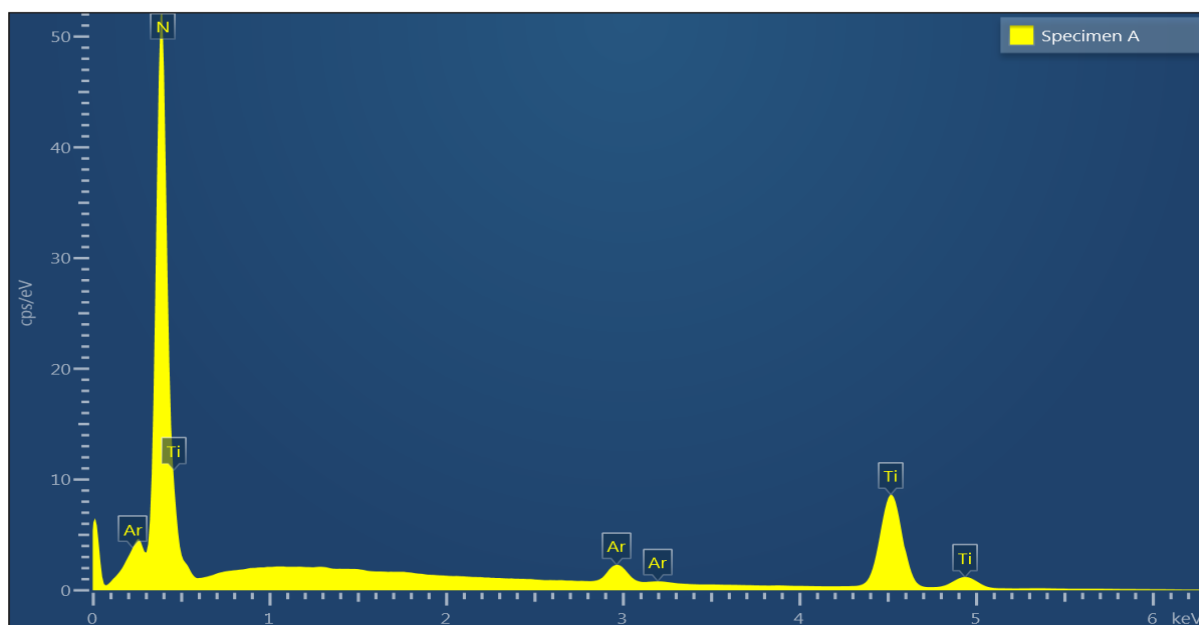
**Tabulka 4.19:** Parametry procesu depozice TiN vrstev s adhezní Ti a gradientní TiN vrstvou

Označení vzorků	Napětí	Tlak	Průtok plynu	Výkon magnetronu	Čas
	$U_{bias}$ [V]	$p$ [Pa]	Ar/N <sub>2</sub> [sccm]	PM [W]	$t$ [min]
Leptání	-900	4	10/0	-	10
Ti - mezivrstva	-300	1,2	10/0	1000	10
TiN1	-500	0,9	15/10	1000	60
TiN2	-200	0,9	15/13	1000	60
TiN3	-300	0,9	20/10	1000	60
TiN4	-200	0,9	15/10	1000	60

Před vlastním procesem depozice byl na substrát umístěn obdélníček z Si waferu, který byl po depozici odstraněn. Na demaskované ploše lze určit orientační tloušťku vrstvy pomocí profilometru respektive mikroskopu atomárních sil.

#### 4.2.2 Analýza chemického složení tenkých vrstev

Analýza chemického složení tenkých vrstev byla provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus pomocí plošné EDS analýzy (Obr. 4.7). Analýza čistoty chemického složení vrstev DLC je uvedena v Tabulce 4.20 a kontrolní analýza stechiometrie a čistoty TiN vrstev je uvedena v Tabulce 4.21.



**Obr. 4.7:** Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku TiN 1

**Tabulka 4.20:** Kontrola chemického složení vrstev na bázi DLC v [at. %]

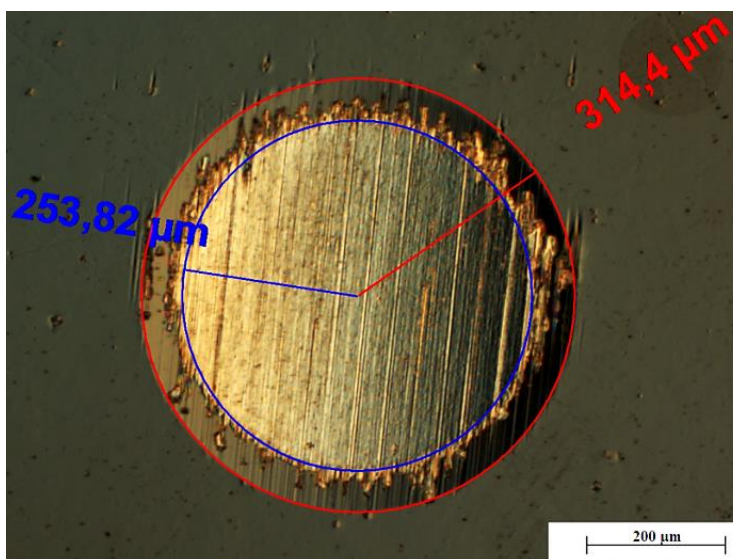
	<b>C</b> [at. %]	<b>Celkem</b> [at. %]
<b>DLC 1</b>	100	100
<b>DLC 2</b>	100	100
<b>DLC 3</b>	100	100
<b>DLC 4</b>	100	100

**Tabulka: 4.21:** Kontrola chemického vrstev na bázi TiN v [at. %]

	<b>N</b> [at. %]	<b>Ti</b> [at. %]	<b>Ar</b> [at. %]	<b>Celkem</b> [at. %]
<b>TiN 1</b>	51,0	46,7	2,4	100
<b>TiN 2</b>	52,4	46,7	0,9	100
<b>TiN 3</b>	53,1	45,1	1,8	100
<b>TiN 4</b>	52,8	45,9	1,3	100

### 4.2.3 Měření tloušťky tenkých vrstev deponovaných metodou RF PACVD/MS

Měření tloušťky tenkých vrstev bylo uskutečněno použitím metody „Kalotest“. Rotováním kuličky o průměru 30 mm a přidáním diamantové pasty bez působení přitlačné síly byl na povrchu tenké vrstvy vybroušen kulový vrchlík. Vybroušená vrstva se jeví jako mezikruží (Obr.4.8), jehož geometrie je využita k výpočtu tloušťky zkoumané vrstvy. Na focení obrázků byl použit optický mikroskop Carl Zeiss Axio Imager.



**Obr. 4.8:** Znárodnění vybroušeného kulového vrchlíku a rozměrů mezikruží optickým mikroskopem u vzorku DLC 3

Na povrchu každé ze zkoumaných vrstev byly provedeny tři měření z důvodu opakovatelnosti výsledků. Průměrné hodnoty tloušťky tenkých vrstev a směrodatné odchylky jsou popsány v Tabulkách 4.22 (vrstvy na bázi DLC) a 4.23 (vrstvy na bázi TiN).

**Tabulka 4.22:** Naměřené hodnoty tlouštěk vrstev DLC

Označení vrstev	DLC 1	DLC 2	DLC 3	DLC 4
Tloušťka [nm]	1211	1284	1208	1121
Směr. odchylka [nm]	± 9	± 11	± 8	± 12

**Tabulka 4.23:** Naměřené hodnoty tlouštěk vrstev TiN

Označení vrstev	TiN 1	TiN 2	TiN 3	TiN 4
Tloušťka [nm]	499	429	498	605
Směr. odchylka [nm]	± 13	± 12	± 14	± 14

#### 4.2.4 Hodnocení nanotvrdosti tenkých vrstev deponovaných metodou RF PACVD/MS

Hodnocení nanotvrdosti zkoumaných tenkých vrstev bylo provedeno na přístroji CSM Instruments Indentation. Hodnocení nanotvrdosti bylo provedeno s indentorem typu Berkovitch a vyhodnocen byl Youngův modul substrátu a zkoumaných vrstev.

Na každém vzorku bylo zhotoveno 12 indentů, vždy maximálně do 10% tloušťky vrstev. Samotný substrát byl měřen mikrotvrdoměrem metodou HV<sub>10</sub>. Naměřená hodnota tvrdosti substrátu je **223 ± 11 HV<sub>10</sub>** a Youngův modul pružnosti **102 ± 4 GPa**. Hodnoty tvrdosti a Youngova modulu pružnosti vrstev jsou uvedeny v Tabulce 4.24 (DLC vrstvy) a Tabulce 4.25 (TiN vrstvy).

*Tabulka 4.24: Hodnoty nanotvrdostí a Young. mod. tenkých vrstev DLC*

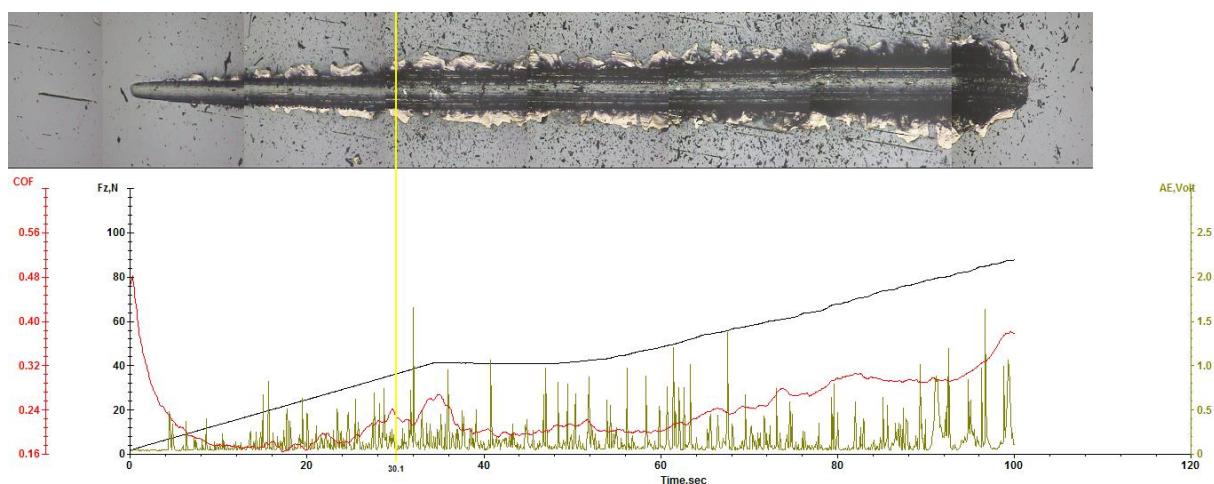
Hodnocené parametry	DLC 1	DLC 2	DLC 3	DLC 4
Nanotvrdost [HV]	1 715 ± 128	739 ± 39	1 226 ± 85	1 498 ± 123
Youngův modul [GPa]	122 ± 7	56 ± 3	94 ± 3	115 ± 8

*Tabulka 4.25: Hodnoty nanotvrdostí a Youn. Mod.tenkých vrstev TiN*

Hodnocené parametry	TiN 1	TiN 2	TiN 3	TiN 4
Nanotvrdost [HV]	2 352 ± 221	2 124 ± 247	1 838 ± 198	1 229 ± 38
Youngův modul [GPa]	289 ± 18	256 ± 7	225 ± 13	191 ± 14

#### 4.2.5 Hodnocení adheze vytvořených DLC a TiN povlaků k základnímu materiálu

Adheze tenkých vrstev k základnímu materiálu byla hodnocena na přístroji Brucker UMT podle normy EN1071-3:2005. Na každém ze sledovaných povrchů byla provedena tři měření a byl sledován parametr L<sub>c3</sub> (kritické zatížení při kterém dochází k úplnému odtržení vrstvy). Zatěžovací síla lineárně rostla od 2 do 120 N v průběhu celého experimentu po dráze 5 mm.



**Obr. 4.9:** Znáznornění zatěžovací síly ( $F_z$  [N]), koeficientu tření (COF [-]) a akustické emise AE [V] a optického systému na vzorku DLC 2

Velikost kritického zatížení, při kterém dochází k porušení vrstvy, bylo vyhodnoceno pomocí optického mikroskopu (Obr. 4.9). Dále byly sledovány záznamy průběhu normálové síly ( $F_z$ ), koeficientu tření (CoF) a akustické emise (AE). Na každém ze sledovaných vzorků byly provedeny 3 měření s následným statistickým vyhodnocením, výsledky jsou popsány v Tabulkách 4.26 a 4.27.

**Tabulka 4.26:** Hodnoty kritického zatížení  $L_{c3}$  [N] pro tenké vrstvy DLC

Měření	DLC 1	DLC 2	DLC 3	DLC 4
1	42,8	17,3	21,1	28,9
2	37,9	10,0	29,5	24,3
3	51,8	8,9	19,9	29,9
<b>Průměr</b>	44,2	12,1	23,5	27,7
<b>Směr. odchylka</b>	± 7,1	± 4,6	± 5,2	± 3,0

**Tabulka 4.27:** Hodnoty kritického zatížení  $L_{c3}$  [N] pro tenké vrstvy TiN

Měření	TiN 1	TiN 2	TiN 3	TiN 4
1	11,1	15,5	15,1	12,1
2	20,1	12,2	16,8	10,4
3	11,4	12,5	16,7	11,0
<b>Průměr</b>	14,1	13,4	16,2	11,2
<b>Směr. odchylka</b>	± 5,0	± 1,8	± 0,9	± 0,9

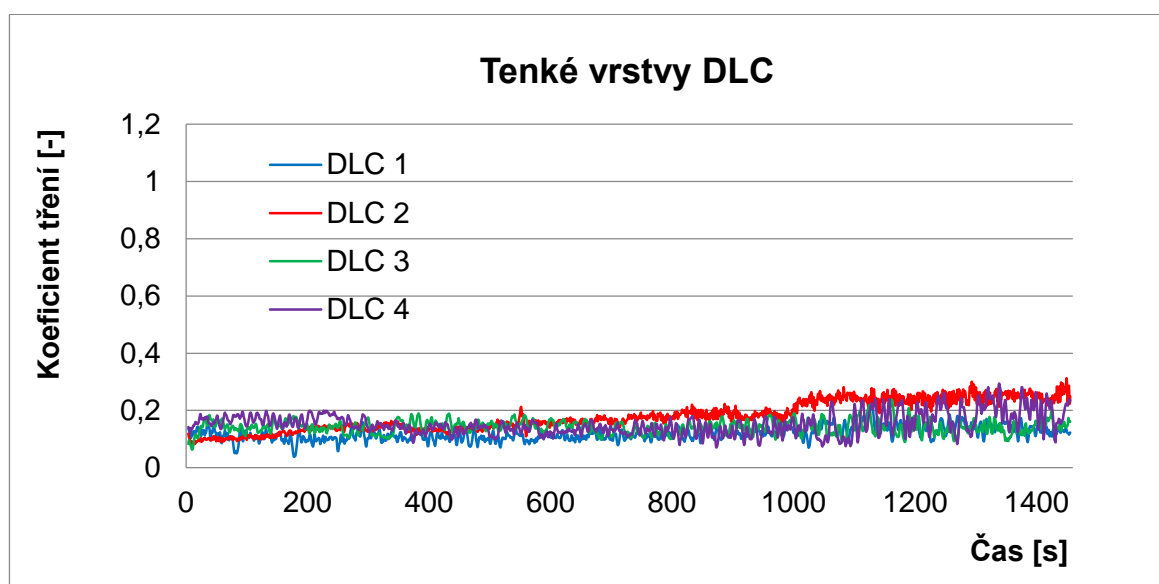
#### 4.2.6 Tribologické vlastnosti tenkých vrstev

Hodnocení tribologických vlastností bylo prováděno na zařízení Brucker UMT metodou Ball-on-Disk dle normy ASTM G99-95. Zvolené parametry tribologického experimentu jsou popsány v Tabulce 4.28. Po ukončení tribologických experimentů bylo provedeno vyhodnocení opotřebení třecí dvojice.

**Tabulka 4.28:** Parametry tribologického experimentu (Ball-on-Disc)

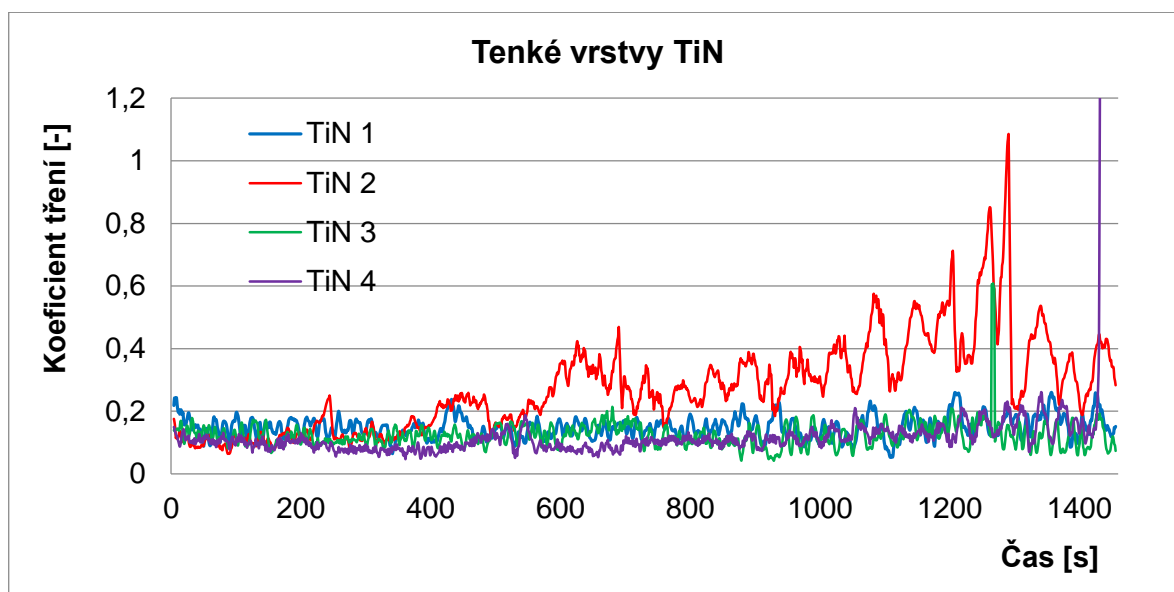
<b>Materiál protikusu</b>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
<b>Materiál substrátu</b>	W Nr 1.4404
<b>Zatížení</b>	3 N
<b>Průměr protikusu</b>	6,350 mm
<b>Rychlost otáčení</b>	60 ot/min
<b>Poloměr tribologické stopy</b>	11 mm
<b>Čas experimentu</b>	1 456 s
<b>Teplota</b>	22 °C
<b>Relativní vlhkost</b>	46 ± 2 %

V průběhu experimentu je zaznamenáván koeficient tření v závislosti na čase. Průběhy koeficientů tření jsou znázorněny na Obr. 4.10 (DLC tenké vrstvy) a na Obr. 4.11 (TiN tenké vrstvy).



**Obr. 4.10:** Záznamy koeficientů tření v průběhu experimentů u vzorků s DLC vrstvami v závislosti na čase





**Obr. 4.11:** Záznamy koeficientů tření v průběhu experimentů u vzorků s TiN vrstvami v závislosti na čase

Průměrné hodnoty koeficientů tření jsou uvedeny v Tabulce 4.29 (DLC vrstvy) a v Tabulce 4.30 (TiN vrstvy).

**Tabulka 4.29:** Průměrné hodnoty koeficientu tření u DLC vrstev

Označení vrstev	DLC 1	DLC 2	DLC 3	DLC 4
Koeficient tření [-]	0,12	0,18	0,14	0,15
Směr. odchylka	± 0,04	± 0,07	± 0,03	± 0,05

**Tabulka 4.30:** Průměrné hodnoty koeficientu tření u TiN vrstev

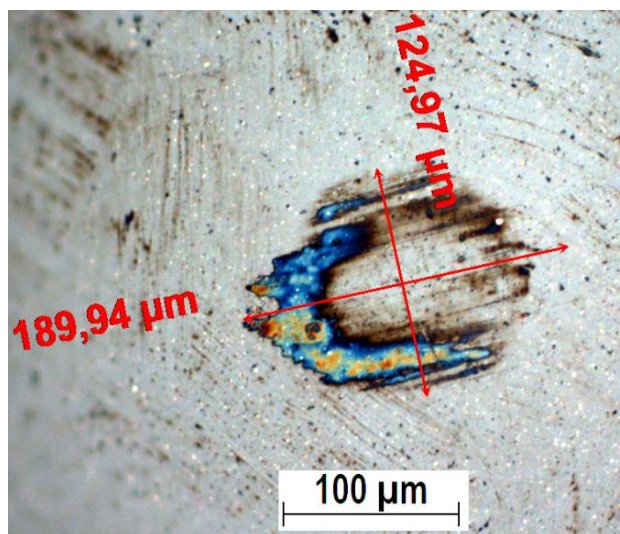
Označení vrstev	TiN 1	TiN 2	TiN 3	TiN 4
Koeficient tření [-]	0,15	0,28	0,12	0,11
Směr. odchylka	± 0,04	± 0,16	± 0,08	± 0,04

#### 4.2.7 Vyhodnocení opotřebení třecí dvojice

Opotřebení lze definovat jako progresivní ztrátu materiálu v důsledku relativního pohybu mezi povrchem jednoho materiálu a povrchem dalšího materiálu nebo substancí. Důsledkem je určité množství vydroleného materiálu. V některých případech taky dochází k plastické deformaci, čili vytlačení materiálu disku stranou, vlivem síly působící na kuličku. [57]

Pro vyhodnocení opotřebení třecí dvojice byly použity optický mikroskop Zeiss AXIO Imager M2 a mechanický profilometr Dektak™ XT podle normy EN 1071-13:2010.

Po ukončení tribologické zkoušky se na kuličce vytvoří brusná stopa ve tvaru elipsy. Optickým mikroskopem byla vyhodnocena velikost stopy zanechaná kuličkou z materiálu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> během tribologického měření (Obr. 4.12).



**Obr. 4.12:** Snímek obroušené části Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kuličky po trib. experimentu na vrstvě DLC 4

Podle normy na vyhodnocení opotřebení třecí dvojice EN 1071-13:2010, se opotřebení kuličky vypočte z rovnice (9):

$$V_{\text{pin}} = \frac{\pi \cdot A^3 \cdot B}{32 \cdot D} \quad (9),$$

kde: V<sub>pin</sub> - objem opotřebení kuličky; A - nejmenší průměr brusné stopy; B - průměr kolmý na nejmenší průměr brusné stopy; D - průměr kuličky.

Při vyhodnocení opotřebení kuličky z materiálu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ze zvolené třecí dvojice vůči tenkým vrstvám DLC a TiN, byly vypočteny hodnoty, které jsou uvedeny v Tabulkách 4.31 a 4.32.

**Tabulka 4.31:** Vypočtené objemy opotřebení kuliček z materiálu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vůči DLC tenkým vrstvám

Označení vrstev	DLC 1	DLC 2	DLC 3	DLC 4
Objem opotřebení kuličky [μm <sup>3</sup> ]	N/A	3520	N/A	5730

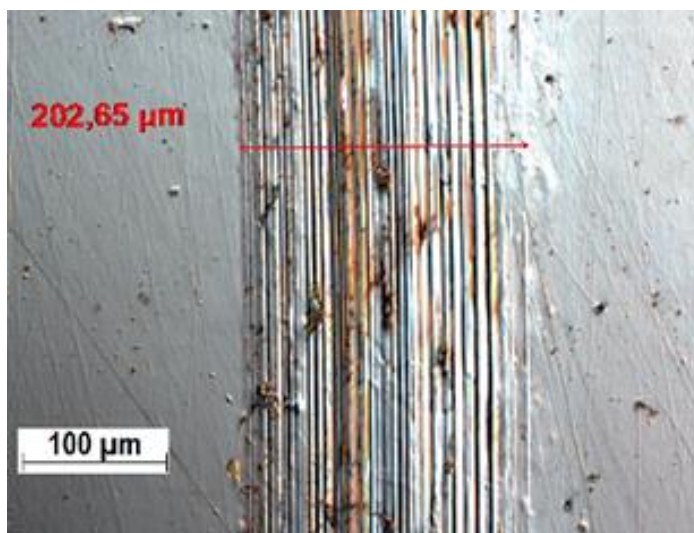
**Tabulka 4.32:** Vypočtené objemy opotřebení kuliček z materiálu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vůči TiN tenkým vrstvám

Označení vrstev	TiN 1	TiN 2	TiN 3	TiN 4
Objem opotřebení kuličky [μm <sup>3</sup> ]	N/A	206800	21700	282400

\* N/A - není možné vyhodnotit opotřebení

Opotřebení povrchu disku (základního materiálu s nanesenou tenkou vrstvou) bylo hodnoceno na základě analýzy stopy, která vznikla po tribologické zkoušce.

Pomocí optického mikroskopu Carl Zeiss Axio Imager byl vyhodnocen charakter profilu tribologické stopy. Obrázek umožňuje posouzení velikosti opotřebení tím, že lze změřit šířku vytvořené stopy (Obr. 4.13).



**Obr. 4.13:** Hodnocení šířky vytvořené stopy po tribologickém experimentu u vzorku s označením TiN 2 vůči kuličce Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Šířka profilu byla vyhodnocena na třech různých místech a průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami jsou popsány v následujících Tabulkách 4.33 a 4.34.

**Tabulka 4.33:** Měřené šířky stop vzniklých po tribologických experimentech na DLC vrstvách

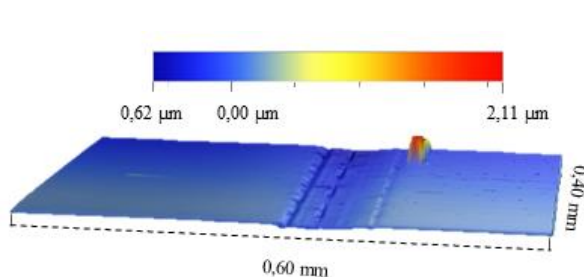
	DLC 1	DLC 2	DLC 3	DLC 4
Šířka profilu [μm]	155,6	149,2	146,4	78,3
Směr.Odchylka [μm]	1,2	0,8	1,4	1,0

**Tabulka 4.34:** Měřené šířky stop vzniklých po tribologických experimentech na TiN vrstvách

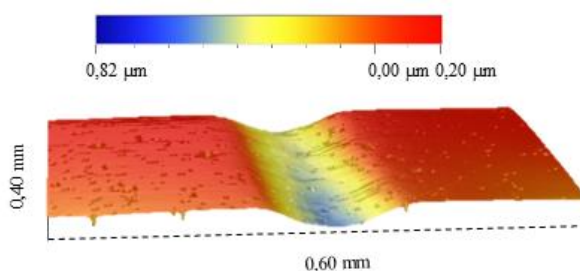
	TiN 1	TiN 2	TiN 3	TiN 4
Šířka profilu [μm]	189,8	205,8	194,1	256,7
Směr. odchylka [μm]	2,8	2,3	1,4	2,7

Pomocí mechanického profilometru Dektak XT byly kontaktním způsobem snímány morfologie povrchu a velikost profilu zkoumaných vrstev diamantovým hrotem s poloměrem zaoblení 2 μm. Během hodnocení je zkoumaný povrch vzorku v přímém kontaktu s diamantovým hrotem, který registruje hloubky a výšky profilu podél zvolené dráhy.

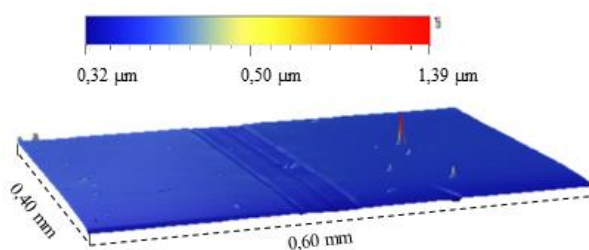
Velikost oblasti zkoumané pomocí mechanického profilometru byla 0,40 x 0,60 mm. Z naměřených dat byl vytvořen prostorový model tribologického profilu u DLC tenkých vrstev (Obr. 4.14 až Obr. 4.17) a u TiN tenkých vrstev (Obr. 4.18 až Obr. 4.21).



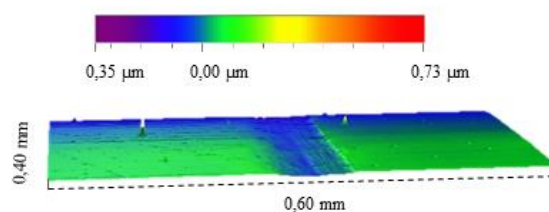
**Obr. 4.14:** Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku DLC 1



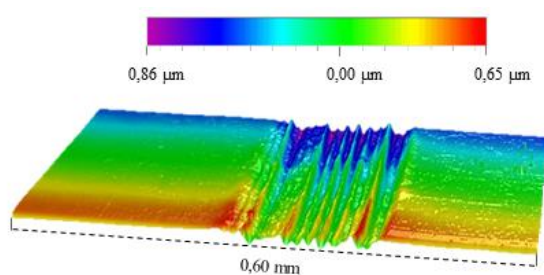
**Obr. 4.15:** Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku DLC 2



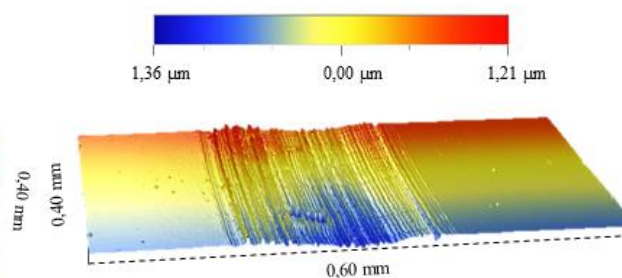
**Obr. 4.16:** Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku DLC 3



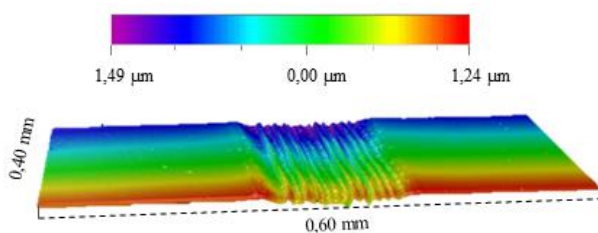
**Obr. 4.17:** Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku DLC 4



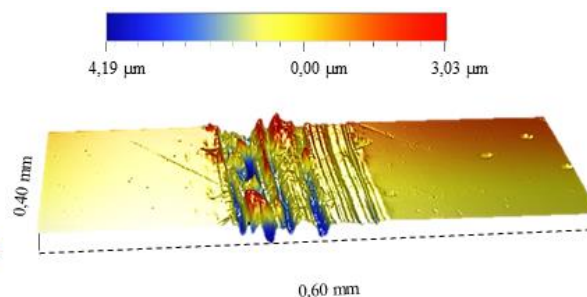
**Obr. 4.18:** Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku TiN 1



**Obr. 4.19:** Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku TiN 2



**Obr. 4.20:** Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku TiN 3



**Obr. 4.21:** Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku TiN 4

Z nasnímaných 3D map je patrné, že u vrstev DLC 2 až DLC 4 dochází v průběhu experimentů pouze k plastické deformaci, zatím co u vrstev DLC 1 a TiN1 až TiN4 dochází kromě plastické deformace také k vydrolení materiálu vrstvy.

#### 4.2.8 Morfologie povrchu DLC a TiN tenkých vrstev

Pro hodnocení morfologie povrchu a určení parametru drsnosti povlaků ( $S_a$ ) byla použita mikroskopie atomárních sil (AFM); přístroj JPK Nanowizard 3. Velikost skenované plochy na povrchu vzorků byla  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Hodnocení probíhalo v tzv. bezkontaktním režimu.

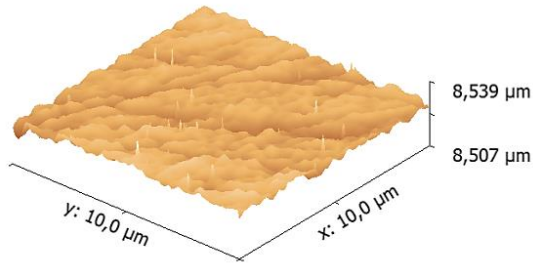
Naměřená data byla zpracována v softwaru Gwyddion 2.50, kde byla vypočtena průměrná drsnost povrchu  $S_a$  a vytvořen 3D model povrchu zkoumaného vzorku s rozlišením v jednotkách nanometrů. Vypočtené hodnoty drsnosti  $S_a$  jsou znázorněny v Tabulce 4.35 (pro vrstvy DLC) a v Tabulce 4.36 (pro vrstvy TiN).

**Tabulka 4.35:** Hodnoty průměrných drsností vrstev DLC

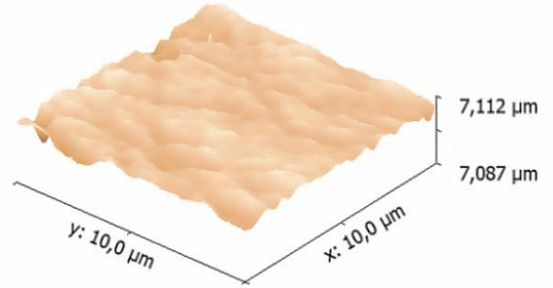
	vz-DLC 1	vz-DLC 2	vz-DLC 3	vz-DLC 4
<b><math>S_a</math> [nm]</b>	1,34	0,97	0,84	0,86
<b><math>S_z</math> [nm]</b>	32	25	47	23

**Tabulka 4.36:** Hodnoty průměrných drsností vrstev TiN

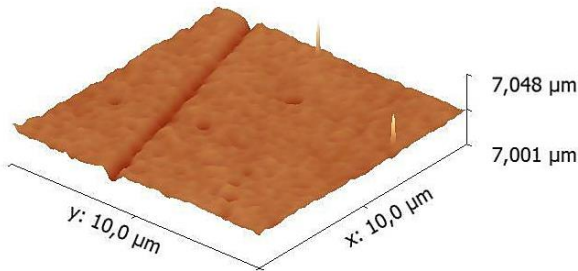
	vz-TiN 1	vz-TiN 2	vz-TiN 3	vz-TiN 4
<b><math>S_a</math> [nm]</b>	13,12	2,02	6,14	5,07
<b><math>S_z</math> [nm]</b>	24	19	106	130



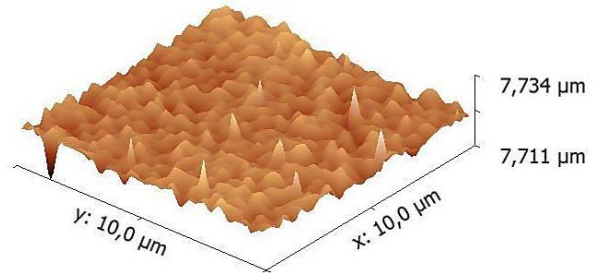
**Obr. 4.22:** Morfologie povrchu vrstvy DLC 1



**Obr. 4.23:** Morfologie povrchu vrstvy DLC 2

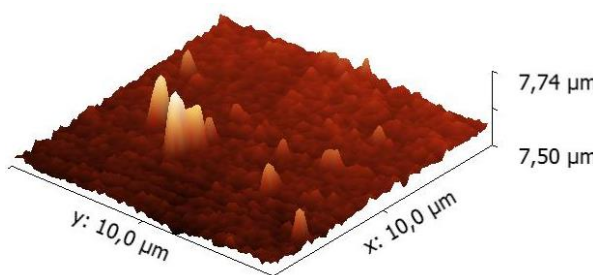


**Obr. 4.24:** Morfologie povrchu vrstvy DLC 3

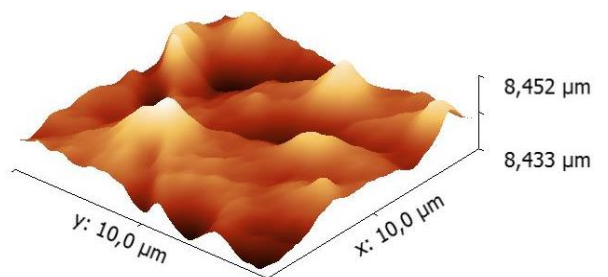


**Obr. 4.25:** Morfologie povrchu vrstvy DLC 4

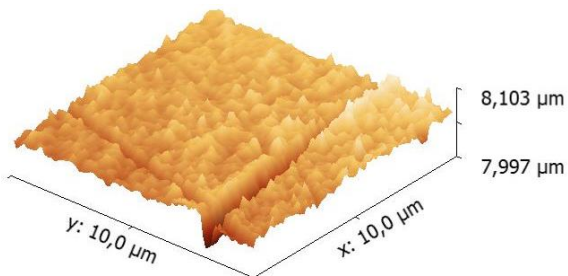
3D modely povrchů vzorků vrstev připravených metodou RF PA-CVD / MS jsou znázorněny v Obr. 4.22 až Obr 4.25 (pro vrstvy DLC) a v Obr. 4.26 až Obr. 4.29 pro vrstvy TiN. Z nasnímaných povrchů je patrné, že vzorky DLC vrstev mají podobnou morfologii povrchu a jejich drsnost se nemění v závislosti na parametrech depozice.



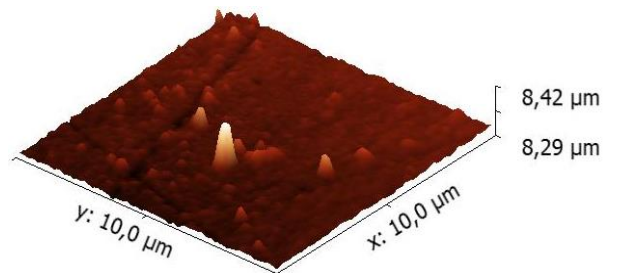
**Obr. 4.26:** Morfologie povrchu vrstvy TiN 1



**Obr. 4.27:** Morfologie povrchu vrstvy TiN



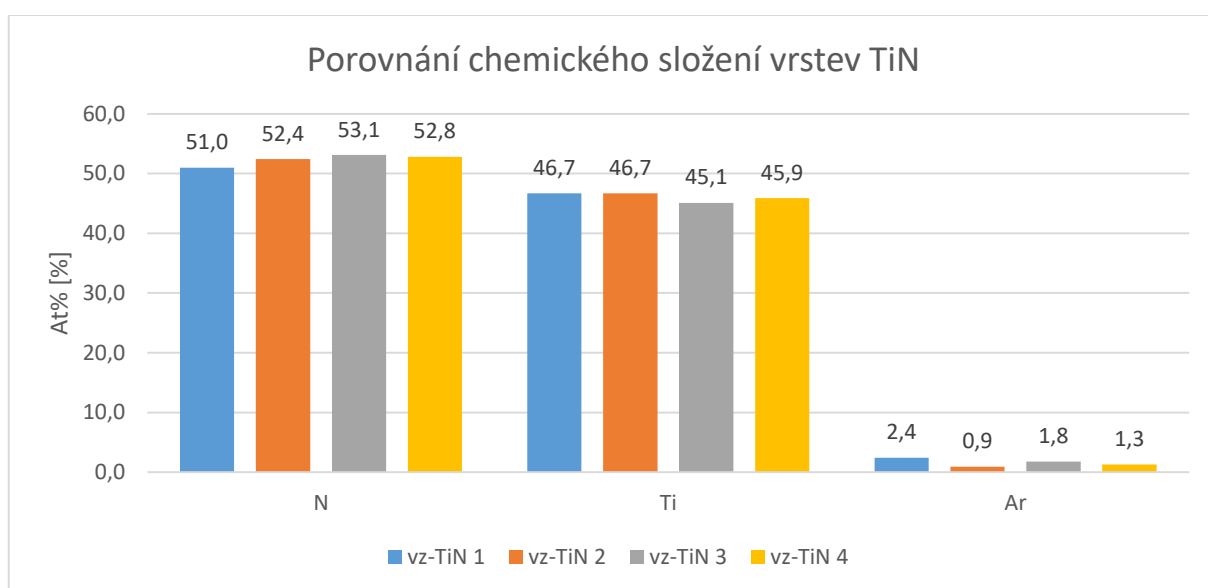
**Obr. 4.28:** Morfologie povrchu vrstvy TiN 3



**Obr. 4.29:** Morfologie povrchu vrstvy TiN 4

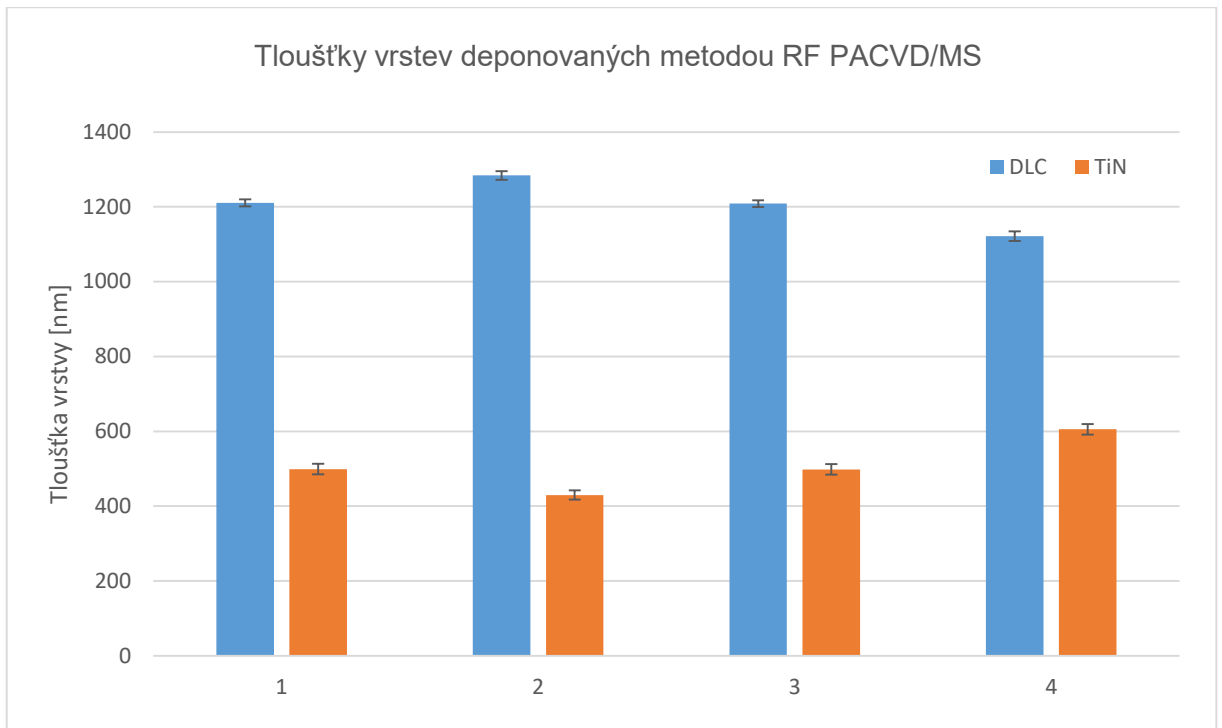
#### 4.2.9 Diskuse dosažených výsledků pro tenké vrstvy deponovány metodou RF PACVD/MS

Na zkoumaných vrstvách byla provedená EDS analýza chemického složení, která prokázala obsah dusíku (N) a titanu (Ti) v poměru přibližně 50 / 45 at. %, což potvrzuje stechiometrickou strukturu TiN povlaků (viz Graf 4.2). Detekovaný argon (Ar) se do povrchu vrstvy dostal vlivem magnetronového naprašování, při kterém se argon používá jako pracovní plyn, a při leptání povrchu před samotnou depozicí vrstvy, při čištění povrchu substrátu. U DLC vrstev byl dle předpokladu naměřeno pouze uhlík, to znamená, že nedošlo ke kontaminaci vrstvy v průběhu depozice, a k oxidaci vrstev po vyjmutí z povlakovací komory, na kterou jsou tyto vrstvy náchylné hned po procesu.



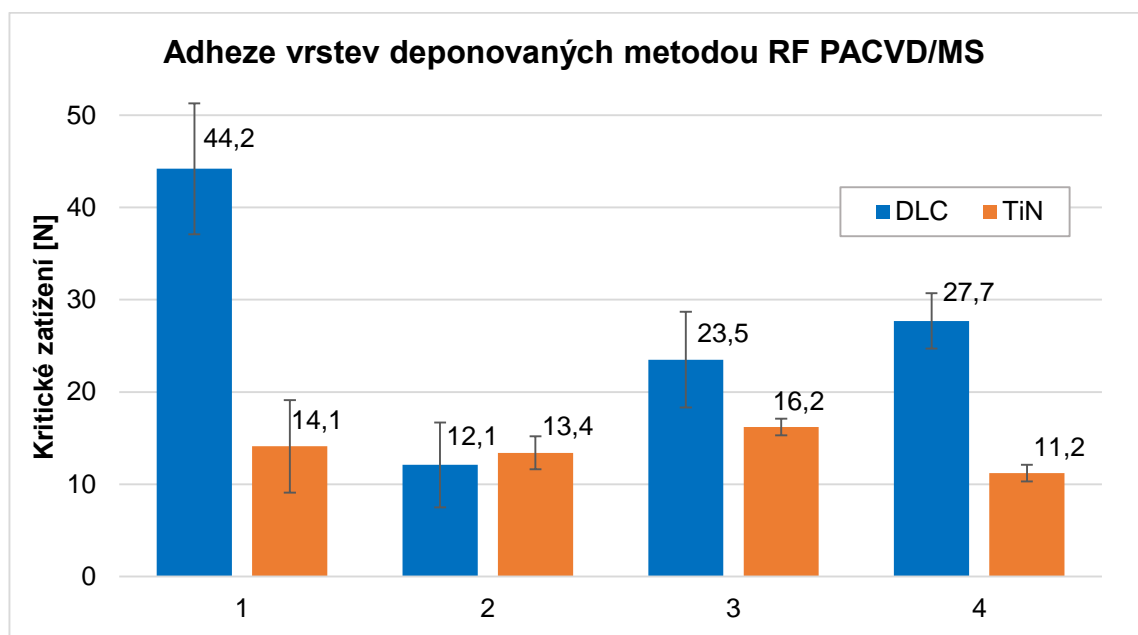
**Graf. 4.2:** Porovnání prvkového složení deponovaných vrstev TiN

Tloušťka se u TiN vrstev se pohyboval v rozmezí 500 až 600 nm a u DLC vrstev rozmezí 1150 až 1300 nm (viz Graf 4.3). Tloušťka nevykazovala žádnou závislost na parametrech depozice.



**Graf 4.3:** Porovnání tlouštěk vrstev

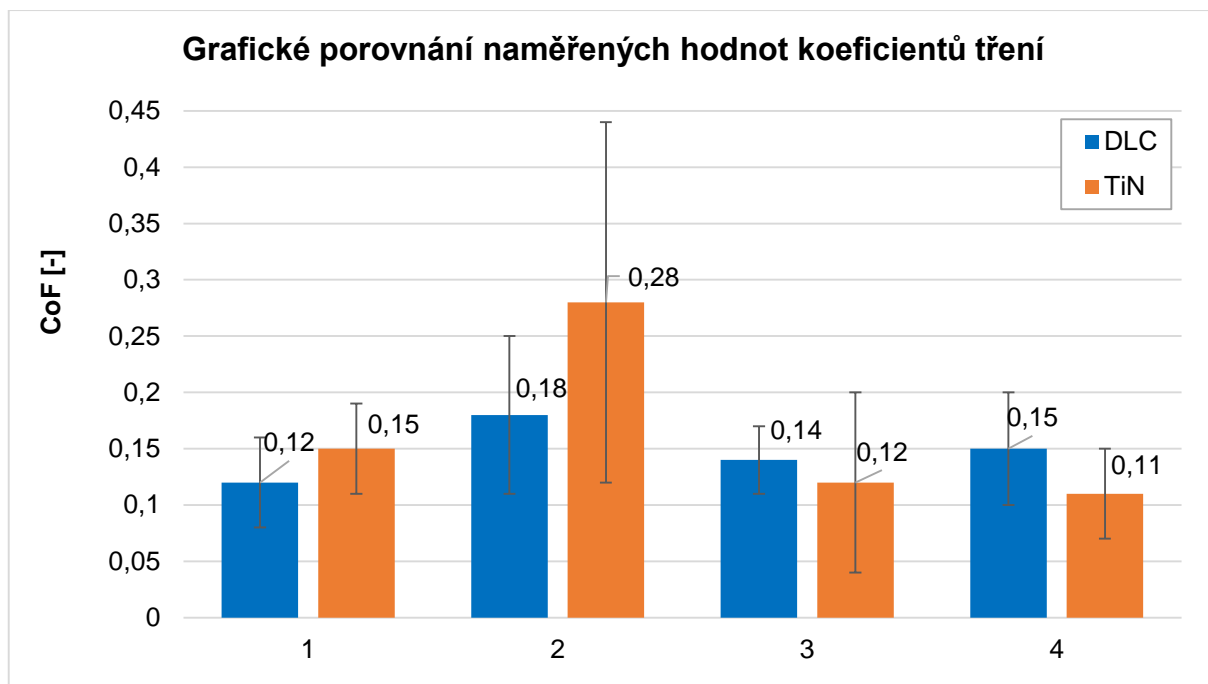
Provedená vrypová zkouška (Scratch test) prokázala u všech vrstev TiN velmi nízké hodnoty adheze, které se pohybují v rozmezí 11 - 16 N (Graf 4.4). U vrstev DLC byla dosažena adheze splňující podmínku danou průmyslem, tj.  $Lc_3 > 20$  N, výjimkou byla vrstva DLC 3. Zlepšení adheze povlaků lze dosáhnout optimalizací depozičního procesu v komoře a vytvořením kvalitnější mezivrstvy titanu pro zlepšení přilnavosti mezivrstvy TiN a TiC k substrátu.



**Graf: 4.4:** Porovnání kritických hodnot zatížení  $Lc_3$  při měření adheze

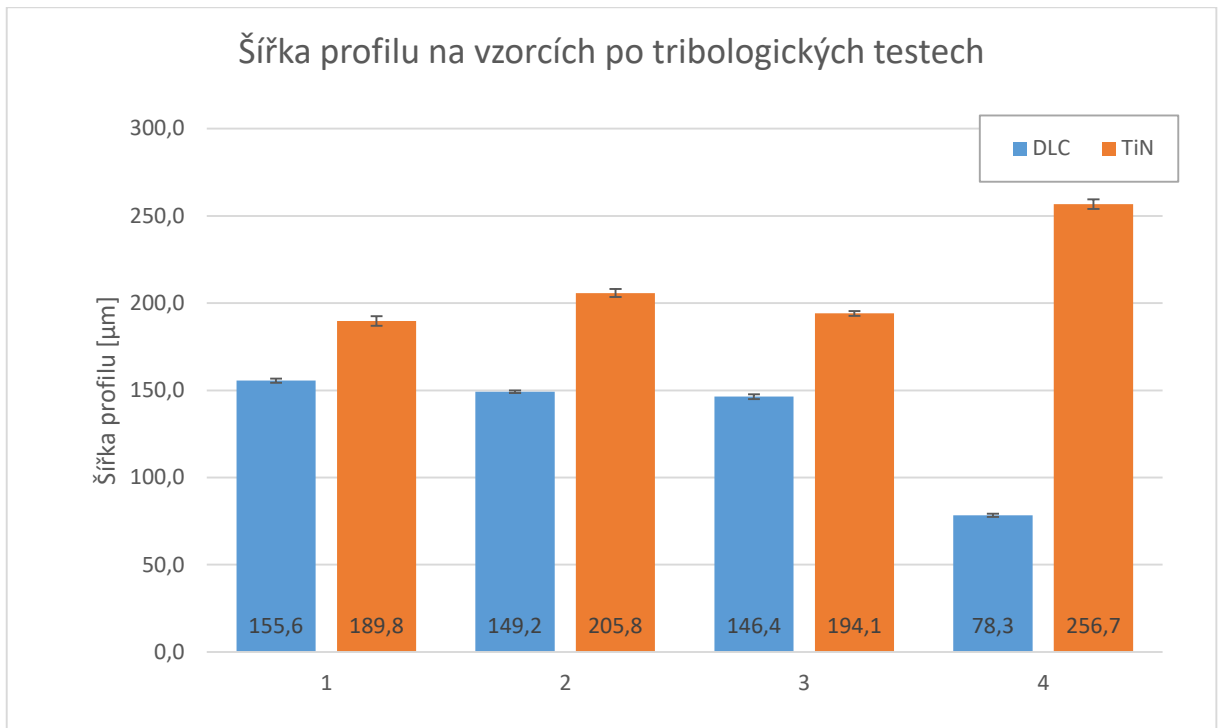


Nízká adheze povlaků k základnímu materiálu vedla při hodnocení kluzných vlastností a měření součinitele tření, k brzkému odtržení TiN vrstev od substrátu v průběhu testu. Tento jev měl za následek zvýšení průměrných hodnot koeficientu tření (0,28 u TiN 2) ve srovnání s DLC vrstvami, při použití protikusu z materiálu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (viz Graf 4.5).

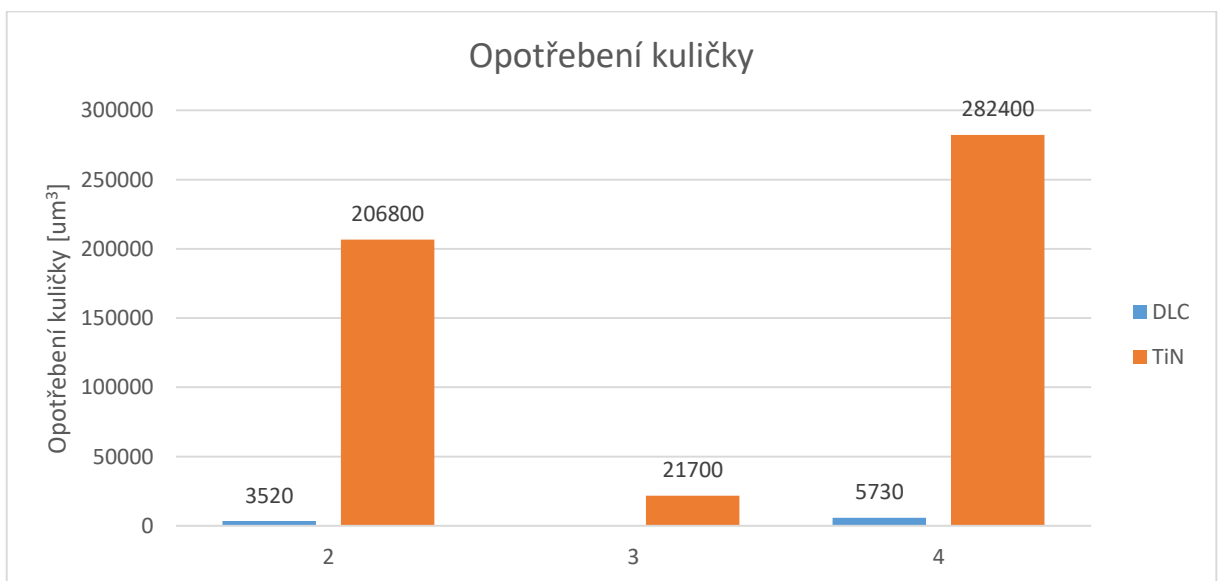


**Graf 4.5:** Grafické porovnání naměřených hodnot koeficientů tření

U vrstev DLC bylo pozorováno nižší opotřebení kuličky (Graf 4.6) i byla vybroušena menší stopa (Graf 4.7) na povlakovaném disku, která byla tvořena převážně plastickou deformací nanesené vrstvy. Na rozdíl od TiN vrstev, u kterých průběhu měření tribologických vlastností docházelo k vytrhávání částí povlaku. Z výsledků naměřených šířek profilů je patrné, že nejlepších výsledků opotřebení dosahuje vrstva DLC4.

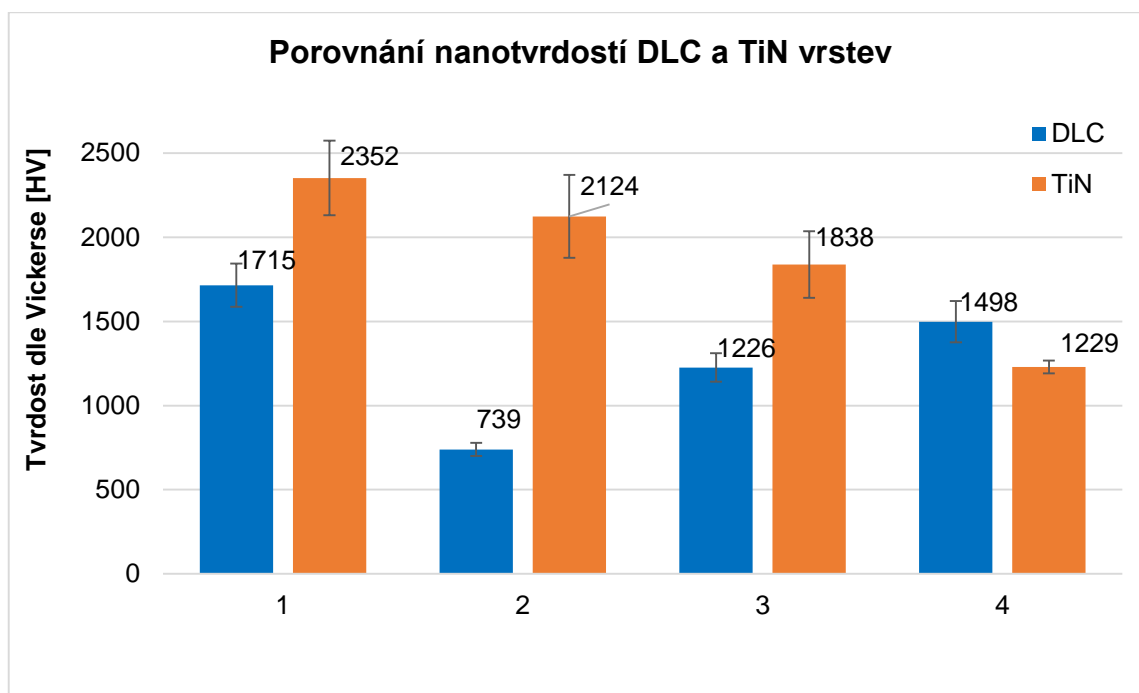


**Graf 4.6:** Grafické porovnání šířky profilů po tribologických experimentech



**Graf 4.7:** Grafické znázornění opotřebení kuličky (pouze měřitelných)

Hodnocení nanotvrdosti tenkých vrstev prokázalo, že vrstvy TiN ve srovnání s vrstvami DLC mají vyšší hodnoty tvrdosti (Graf 4.8). Nedostatkem nanosených TiN vrstev jsou velmi nízké hodnoty adheze. Proto je potřeba přistoupit k optimalizaci depozičního procesu, zlepšit proces čištění povrchu substrátu před depozicí a věnovat pozornost způsobu vytvoření mezivrstvy titanu, což by mělo vést ke zlepšení adhezních vlastností. Největší hodnota nanotvrdosti byla naměřená u vzorku TiN 1 (2 352 HV).

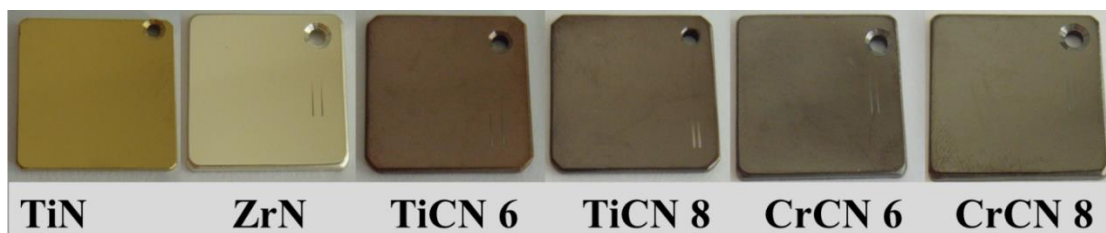


*Graf 4.8: Grafické porovnání naměřených hodnot nanotvrdoostí DLC a TiN vrstev*

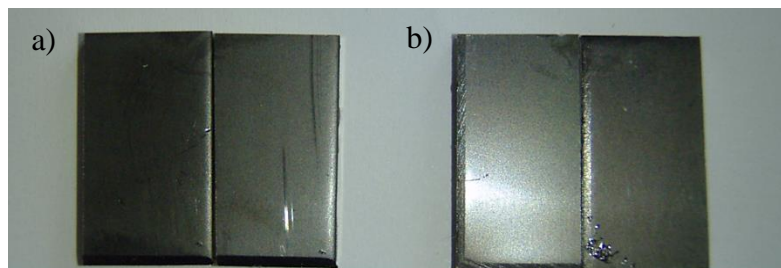
### 4.3 Příprava s hodnocení užitečných vlastností tenkých vrstev nanosených metodou PVD napařování elektrickým obloukem (Cathodic Arc Deposition)

V rámci dalšího výzkumu byla připravena skupina tenkých vrstev s odlišnými mechanickými a povrchovými vlastnostmi (Obr. 4.30 a 4.31). Pro nanosení tenkých vrstev TiN, ZrN, CrCN 6, CrCN 8, TiCN 6 a TiCN 8 byla zvolená metoda Cathodic Arc Deposition (Arc-PVD). K této skupině byly přidány dvě odlišné DLC tenké vrstvy (DLC 5 a DLC 6) deponované metodou RF PACVD/MS, které v předchozí kapitole disertační práce prokázaly dobrou odolnost vůči opotřebení (kapitola 4.2). Cílem bylo vytvořit širokou škálu tenkých povlaků, prozkoumat a porovnat jejich užitečné vlastnosti, a určit vhodnou tenkou vrstvou pro konkrétní účely v oblasti medicíny.

Aplikace katodického oblouku nebo Arc-PVD je technika fyzikálního vylučování par, ve kterém se elektrický oblouk používá k odpařování materiálu z katody. Odpařený materiál pak kondenzuje na připraveném substrátu a vytváří tenký film. Tato technika může být použita k povlakování kovových, keramických a kompozitních povrchů.



**Obr. 4.30:** Snímek vzorků s nanesenými tenkými vrstvami TiN, ZrN, CrCN-6, CrCN-8, TiCN-6 a TiCN-8



**Obr. 4.31:** Snímek vzorků s nanesenými tenkými vrstvami a) DLC 5 a b) DLC 6

#### 4.3.1 Příprava substrátů a depozici tenkých vrstev metodou Arc-PVD

Materiál substrátu byla austenitická ocel s označením WNr 1.4404 o rozměrech 20 mm × 20 mm × 2 mm. Do vzorků byly připraveny otvory, na které byly vzorky pověšeny během depozice v povlakovací komoře. Záměrem bylo rovnoměrně nanesení vrstev na substrát ze všech stran, kvůli následujícím experimentům (ponoření do fyziologického roztoku a Minimal Essential Media).

Substráty byly broušeny na horizontální brusce s magnetickým upínáním kotoučem o zrnitosti GRID 800. Před nanesením do povlakovací komory byly vzorky čištěny v ultrazvukové lázni s etanolem podobu 5 minut. Následně byly deponovány tenké vrstvy s označením TiN, ZrN, CrCN 6, CrCN 8, TiCN 6, TiCN 8 (metodou Arc-PVD) a DLC 5 a DLC 6 (metodou RF PACVD/MS). Parametry depozice nově nanesených tenkých vrstev jsou popsány v Tabulce 4.37 (vrstvy vytvořené metodou Ark-PVD) a v Tabulce 4.38 (vrstvy vytvořené metodou RF PACVD/MS). Pro depozici vrstev byly použity targety Ti, Cr a Zr o čistotě 99,99%.

**Tabulka 4.37:** Parametry procesu depozice tenkých vrstev nanesených metodou Arc-PVD

Označení vzorků	U <sub>bias</sub> [V]	Proud [A]	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> [%]	N <sub>2</sub> [sccm]	Teplota [°C]	Tlak P [Pa]	Čas t [min]
TiN	- 75	85 a 75		500	300	0,3	50
ZrN	- 90	120		480	240	0,3	45
TiCN 6	- 40		33,3/66,7		400	0,5	120
TiCN 8	- 40		58,3/46,2		400	0,5	120
CrCN 6	- 40	85	33,3/66,7		400	1,5	120
CrCN 8	- 40	85	58,3/46,2		400	1,5	120

Před vlastní depozicí vrstev metodou Arc-PVD byla komora vyhřívána na pracovní teplotu uvedenou v Tabulce 6.40. Následně pro všechny vrstvy deponované metodou CAD bylo nutné před depozicí stechiometrické vrstvy vytvořit na povrchy příslušnou adhezní vrstvu pod TiN, TiCN byla nanesena Ti vrstva, pod CrCN vrstva Cr a pod ZrN vrstva Zr s následnými gradientními vrstvami.

**Tabulka 4.38:** Parametry procesu depozice tenkých vrstev nanesených metodou RF PACVD/MS

Označení vzorků	U <sub>bias</sub> [V]	Ar [sccm]	CH <sub>4</sub> [sccm]	p [Pa]	PM [W]	t [min]
Adhezní Ti	300	10	-	1,3	1000	10
Gradient TiC			4 - 7		1000 - 800	1
DLC 5	600	-	20	20	-	60
DLC 6				15		

Před depozicí vrstev metodou RF PACVD/MS byla nejprve na povrch substrátu nanesena adhezní vrstva Ti a po ní následovala gradientní vrstva TiC. Gradientní mezivrstva byla vytvořena postupným (po 1 sccm/min) přidáváním plynů CH<sub>4</sub> do komorového prostoru a ubíráním výkonu magnetronu (po 50 W/min). Následně již byla deponována samotná vrstva DLC z plynného prekurzoru (CH<sub>4</sub>).

#### 4.3.2 Hodnocení hydrofobních vlastností tenkých vrstev

Každá z připravených tenkých vrstev byla testována následujícím způsobem. Na povrchu vrstvy byly nakapány kapičky destilované vody o objemu 3,5 µl. Pomocí softwaru SEE systems byl vyhodnocen úhel smáčivosti na povrchu základního materiálu (WNR 1.4404) a po nanesení tenkých vrstev TiN, ZrN, TiCN 6, TiCN 8, CrCN 6, CrCN 8, DLC 5 a DLC 6. Hodnocení smáčivosti bylo provedeno při pokojové teplotě

(22 °C) a vlhkosti vzduchu  $40 \pm 2\%$ . Na povrchu každé ze zkoumaných vrstev bylo provedeno 5 měření, výsledky jsou uvedeny v Tabulce 4.39.

**Tabulka 4.39:** Hodnoty naměřených kontaktních úhlů [°]

Měření	substrát	TiN	ZrN	TiCN 6	TiCN 8	CrCN 6	CrCN 8	DLC 5	DLC 6
1	63,82	95,17	97,65	87,18	96,49	101,93	105,46	63,27	68,46
2	64,41	97,52	97,01	92,36	97,68	104,22	103,46	67,71	69,24
3	61,58	93,85	96,19	91,09	96,49	108,99	102,91	65,46	72,14
4	63,50	96,39	95,69	92,38	97,31	104,33	108,62	62,15	67,95
5	60,48	100,61	95,84	93,38	96,47	101,53	103,28	65,72	69,93
<b>Průměr</b>	<b>62,76</b>	<b>96,71</b>	<b>96,48</b>	<b>91,28</b>	<b>96,89</b>	<b>104,2</b>	<b>104,75</b>	<b>64,86</b>	<b>69,54</b>
<i>Smodch</i>	$\pm 1,48$	$\pm 2,30$	$\pm 0,74$	$\pm 2,17$	$\pm 0,51$	$\pm 2,65$	$\pm 2,13$	$\pm 1,95$	$\pm 1,46$

Dle dosažených výsledků (Tabulka 4.39) byly největší úhly smáčivosti naměřeny u vzorků CrCN 6 a CrCN 8 (104°). Nejnižší úhly smáčivosti byly naměřeny na povrchu vzorků DLC 5, DLC 6 (65° a 70°) a na povrchu substrátu (63°). Optimální hodnota smáčivosti pro růst buněk je v rozmezí 50 – 70°.

### 4.3.3 Hodnocení adhezních vlastností vytvořených tenkých vrstev

Adheze vrstev vůči základnímu materiálu byla hodnocená podle normy EN1071-3:2005 použitím metodou Scratch Test, neboli tzv. vrypovou zkouškou. Zatěžovací síla lineárně rostla od 2 do 40 N v průběhu celého experimentu po dráze 5 mm, rychlost posunu vzorku vůči hrotu byla cca 83  $\mu\text{m/s}$  a rychlost zatěžování cca 0,63 N/s.

Na každém ze sledovaných povrchů byly provedeny 3 měření s následným statistickým vyhodnocením, výsledky jsou popsány v Tabulce 4.40.

**Tabulka 4.40:** Naměřené hodnoty adheze [N] u zkoumaných tenkých vrstev

Označení vzorků	Parametr	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Průměr	Smodch
TiN	$L_{c1}$	23,4	18,6	21,9	<b>21,3</b>	$\pm 2,0$
	$L_{c3}$	26,1	21,4	23,7	<b>23,7</b>	$\pm 1,9$
ZrN	$L_{c1}$	19,2	22,3	20,6	<b>20,7</b>	$\pm 1,3$
	$L_{c3}$	23,6	30,8	28,9	<b>27,8</b>	$\pm 3,0$
TiCN 6	$L_{c1}$	13,2	16,5	15,7	<b>15,1</b>	$\pm 1,4$
	$L_{c3}$	23,1	25,4	26,1	<b>24,9</b>	$\pm 1,3$
TiCN 8	$L_{c1}$	7,4	8,0	7,5	<b>7,6</b>	$\pm 0,3$
	$L_{c3}$	16,4	13,8	14,7	<b>15,0</b>	$\pm 1,1$
CrCN 6	$L_{c1}$	25,5	22,1	24,8	<b>24,1</b>	$\pm 1,5$
	$L_{c3}$	31,5	30,1	31,2	<b>30,9</b>	$\pm 0,6$
CrCN 8	$L_{c1}$	28,7	23,6	26,9	<b>26,4</b>	$\pm 2,1$
	$L_{c3}$	32,7	27,4	31,6	<b>30,6</b>	$\pm 2,3$
DLC 5	$L_{c1}$	25,3	24,1	27,7	<b>25,7</b>	$\pm 1,8$
	$L_{c3}$	35,2	30,3	32,1	<b>32,5</b>	$\pm 2,5$
DLC 6	$L_{c1}$	26,8	23,9	29,1	<b>26,6</b>	$\pm 2,6$
	$L_{c3}$	37,2	33,1	37,4	<b>35,9</b>	$\pm 2,4$

Téměř všechny vzorky splňují podmínku pro průmyslové použití, tedy adheze k substrátu je minimálně 20N, kromě vzorků TiCN 6 a 8, u kterých dochází k prvnímu porušení již mezi 7 a 15 N.

#### 4.3.4 Hodnocení tloušťky tenkých vrstev DLC 5 a DLC 6, a vrstev připravených metodou Arc-PVD

Hodnocení tloušťky studovaných vrstev proběhlo ve dvou etapách:

- příprava metalografických výbrusů - vzorky byly rozříznuty přesnou pilou a následně zalisovány do vodivé pryskyřice a broušeny a leštěny. Podmínky řezání byly zvoleny tak, aby nedošlo k poškození vrstev,
- hodnocení tloušťky tenkých vrstev - následně byly připravené řezy pozorovány na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Naměřené hodnoty tlouštěk u studovaných tenkých vrstev jsou znázorněny v Tabulce 4.41.

**Tabulka 4.41:** Změřené tloušťky studovaných vrstev v [nm]

Měření	TiN	ZrN	TiCN 6	TiCN 8	CrCN 6	CrCN 8	DLC 5	DLC 6
1	1430	1117	828	876	576	745	1286	1298
2	1443	1122	813	871	585	768	1224	1286
3	1422	1098	832	881	607	781	1189	1306
4	1412	1077	865	909	583	771	1209	1239
5	1443	1052	801	889	623	735	1150	1273
6	1443	1060	814	911	617	711	1245	1346
7	1434	1060	801	887	607	726	1170	1293
8	1443	1038	847	919	603	769	1268	1285
<b>Průměr</b>	1434	1078	825	893	600	751	1218	1291
<b>Směr.odchyłka</b>	± 11	± 29	± 21	± 17	± 16	± 23	± 44	± 28

### 4.3.5 Hodnocení nanotvrdosti tenkých vrstev

Nanotvrdost nanesených tenkých vrstev byla vyhodnocená pomocí přístroje s názvem CSM Instruments Indentation. Na každém ze zkoumaných povrchů bylo provedeno 10 měření s následným statistickým vyhodnocením. Hodnoty tvrdostí substrátu a nanotvrdosti zkoumaných tenkých vrstev jsou popsány v Tabulce 4.42.

**Tabulka 4.42:** Naměřené hodnoty nanotvrdosti [HV] zkoumaných tenkých vrstev

Označení vzorků	Naměřená tvrdost [HV]						
	1	2	3	4	5	Průměr	Smodch
<b>měření</b>							
<b>TiN</b>	2649	2413	2539	2485	2567	2531	± 79
<b>ZrN</b>	1710	1665	1817	1759	1693	1729	± 64
<b>TiCN 6</b>	2229	1917	1741	1883	1957	1945	± 202
<b>TiCN 8</b>	1948	1855	1938	1879	1931	1910	± 42
<b>CrCN 6</b>	2234	2438	2604	2341	2452	2414	± 151
<b>CrCN 8</b>	2872	2703	2861	2779	2816	2806	± 77
<b>DLC 5</b>	1498	1410	1570	1584	1468	1506	± 65
<b>DLC 6</b>	1682	1763	1826	1793	1695	1752	± 59
<b>Wnr 1.4404</b>	230	243	268	214	225	236	± 19

Z tabulky 4.42 je vidět, že po hodnocení nanotvrdosti největší hodnoty byly naměřeny na vzorcích TiN (2531 HV), CrCN 8 (2806 HV) a CrCN 6 (2414 HV), ostatní hodnoty se pohybují od 1506 (DLC 5) do 1945 [HV] u vrstvy TiCN 6.



### 4.3.6 Hodnocení drsnosti povrchu tenkých vrstev DLC 5 a DLC 6, a vrstev připravených metodou Arc-PVD

Hodnocení morfologie povrchu bylo uskutečněno pomocí mikroskopu atomárních sil značky JPK NanoWizard III. Hodnoceny byly dvě různé plochy jedna o velikosti 100 x 100  $\mu\text{m}$ , což je maximální skenovaná plocha přístroje, a další o velikosti 10 x 10  $\mu\text{m}$ . U skenované plochy 10 x 10  $\mu\text{m}$  byla zhotovena tři měření v různých částech povrchu zkoumaných vrstev. Měření morfologie probíhalo v takzvaném kontaktním módu.

Naměřená data byla zpracována v softwaru Gwyddion 2.50, kde výsledkem těchto měření jsou hodnoty průměrné drsnosti povrchu Sa, výšky nerovností Sz a 3D model povrchu vzorku. Vypočtené drsnosti povrchu včetně směrodatných odchylek jsou popsány v Tabulce 4.43 pro skenovanou plochu 10 x 10  $\mu\text{m}$  a Tabulce 4.44 pro skenovanou plochu 100 x 100  $\mu\text{m}$ .

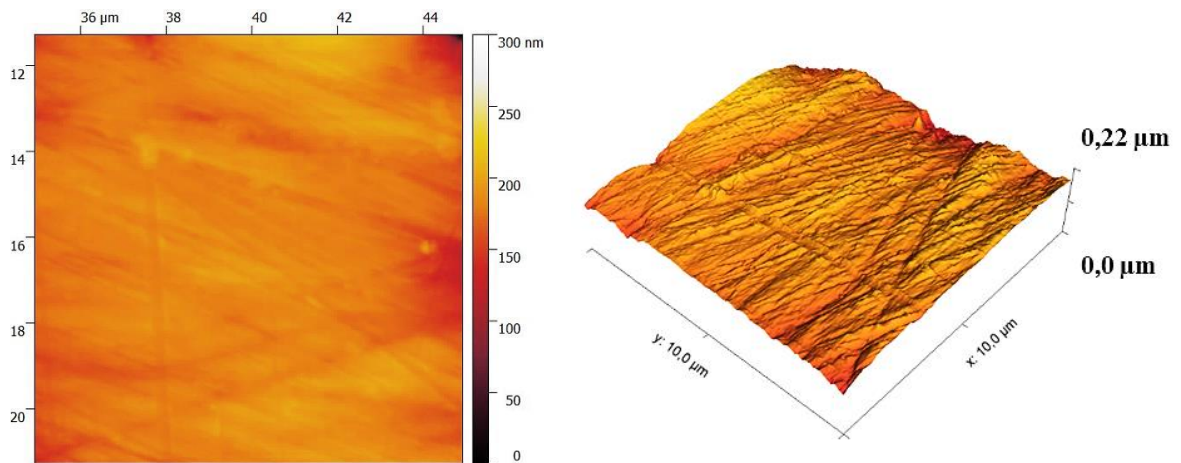
**Tabulka 4.43:** Naměřené hodnoty drsnosti povrchu Sa a Sz v [nm] o velikosti plochy 10 x 10  $\mu\text{m}$  u zkoumaných vzorků

Měření		1	2	3	Průměr	smodch
substrát	Sa [nm]	13,27	28,43	24,79	22,16	7,91
	Sz [nm]	195,32	467,18	399,81	354,10	141,58
vz-TiN	Sa [nm]	7,7	9,8	8,73	8,74	$\pm 0,86$
	Sz [nm]	441,38	574,62	570,07	528,69	$\pm 61,77$
vz-ZrN	Sa [nm]	3,69	4,06	4,09	3,95	$\pm 0,18$
	Sz [nm]	85,21	45,42	72,66	67,76	$\pm 16,61$
vz-TiCN 6	Sa [nm]	6,51	8,96	9,3	8,26	$\pm 1,24$
	Sz [nm]	278,94	242,75	406,91	309,53	$\pm 70,42$
vz-TiCN 8	Sa [nm]	6,73	6,66	7,95	7,11	$\pm 0,59$
	Sz [nm]	151,59	187,18	416,53	251,77	$\pm 117,41$
vz-CrCN 6	Sa [nm]	16,8	14,09	20,27	17,05	$\pm 2,53$
	Sz [nm]	258,49	230,44	332,46	273,8	$\pm 43,03$
vz-CrCN 8	Sa [nm]	7,53	9,05	7,67	8,08	$\pm 0,69$
	Sz [nm]	137,19	201,75	139,54	159,49	$\pm 29,90$
vz-DLC 4	Sa [nm]	50,77	46,24	47,01	48,01	1,98
	Sz [nm]	502,52	486,26	794,61	594,46	141,68
vz-DLC 5	Sa [nm]	47,88	39,42	49,66	45,65	4,47
	Sz [nm]	715,71	760,7	628,95	701,79	54,68

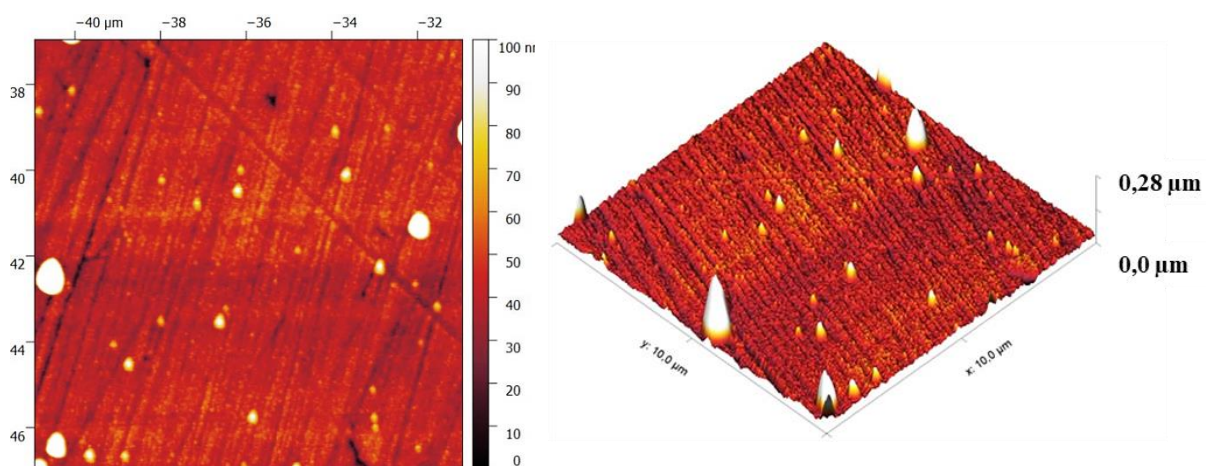
**Tabulka 4.44:** Naměřené hodnoty drsnosti povrchu Sa a Sz v [nm] o velikosti plochy 100 x 100 μm u zkoumaných vzorků

		100x100 μm
<b>substrát</b>	<b>Sa [nm]</b>	79,09
	<b>Sz [nm]</b>	1835,60
<b>vz-TiN</b>	<b>Sa [nm]</b>	150,25
	<b>Sz [nm]</b>	3532,42
<b>vz-ZrN</b>	<b>Sa [nm]</b>	7,35
	<b>Sz [nm]</b>	1019,2
<b>vz-TiCN 6</b>	<b>Sa [nm]</b>	38,69
	<b>Sz [nm]</b>	3434,95
<b>vz-TiCN 8</b>	<b>Sa [nm]</b>	11,71
	<b>Sz [nm]</b>	1069,64
<b>vz-CrCN 6</b>	<b>Sa [nm]</b>	48,03
	<b>Sz [nm]</b>	1430,89
<b>vz-CrCN 8</b>	<b>Sa [nm]</b>	11,42
	<b>Sz [nm]</b>	1219,11
<b>vz-DLC 4</b>	<b>Sa [nm]</b>	196,78
	<b>Sz [nm]</b>	1811,41
<b>vz-DLC 5</b>	<b>Sa [nm]</b>	174,27
	<b>Sz [nm]</b>	4775,44

Na obrázcích je znázorněná 3D topografie povrchu vzorku základního materiálu (Obr. 4.32) a vrstvy s označením TiCN 6 (Obr. 4.33). Jak je zřejmé z obrázku, struktura povrchu se liší pouze v částicích, které se napovrch dostali v důsledku nedokonalosti metody Arc-PVD. Nebýt této nedokonalosti vrstva by téměř dokonale kopírovala povrch substrátu



**Obr. 4.32:** 3D model povrchu austenitické oceli WNr. 1.4404, velikost skenované plochy 10 x 10 μm

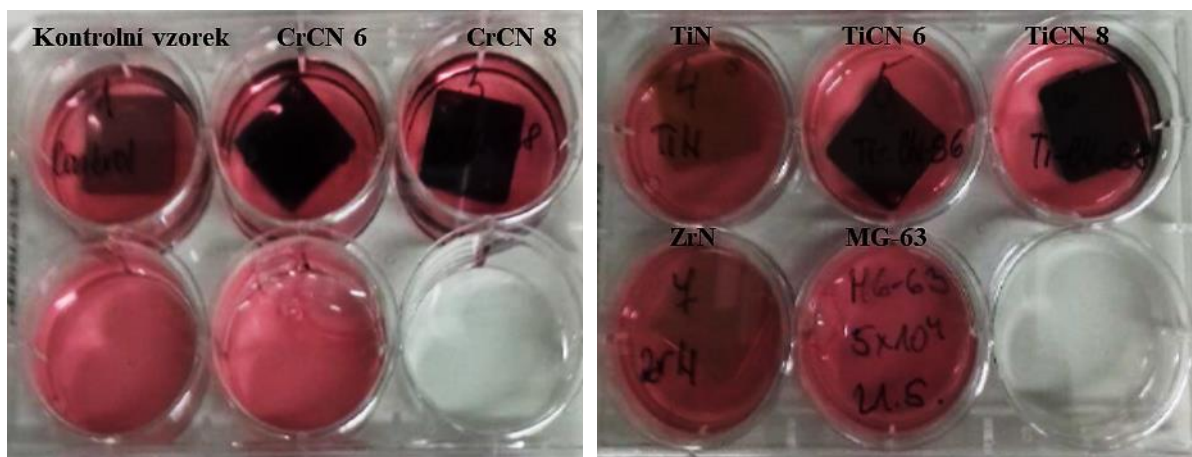


**Obr. 4.33:** 3D model povrchu vrstvy TiCN 6 velikost skenované plochy 10 x 10 μm

#### 4.3.7 Studium chování tenkých vrstev při „in vitro“ testování

Pro uskutečnění experimentu bylo připraveno a otestováno 9 různých povrchů (z nich 8 typů tenkých vrstev TiN, ZrN, TiCN 6, TiCN 8, CrCN 6 a CrCN 8 (metodou Arc-PVD) a DLC 5, DLC 6 (metodou RF PACVD/MS) a ocelový substrát (WNr 1.4404) – kontrolní vzorek o rozměrech 20 x 20 mm).

Připravené vzorky byly před samotným testováním vysterilizovány v autoklávu IcanClave N23C při teplotě 120 °C po dobu 60 minut. Po zchladnutí byly vzorky umístěny na dno šesti jamkové kultivační destičky (viz obr. 4.34).



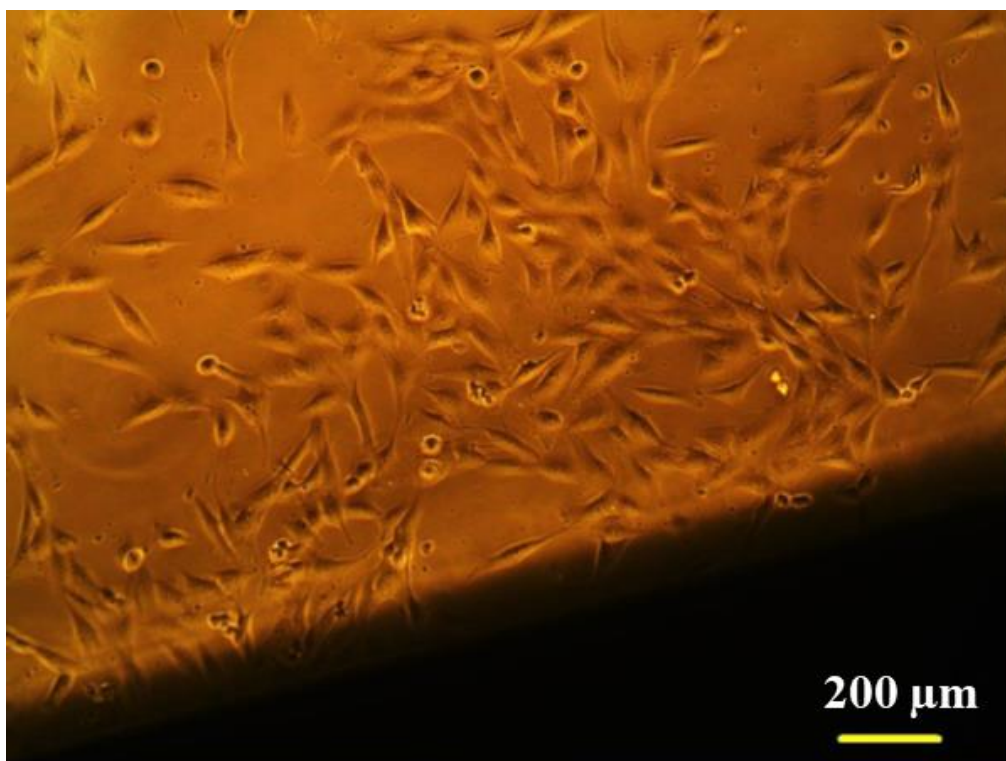
**Obr. 4.34** Testované materiály v jamkových destičkách v médiu po nasazení buněk

Testování in vitro bylo provedeno s osteoblasty MG 63 (ATCC, pasáž 18). Buňky byly kultivovány v kompletním médiu složeném z Minimal Essential Media (MEM), 10 % fetálního bovinního séra, 1 % glutaminu, 1 % neesenciálních aminokyselin (Biosera) a 1 % směsi antibiotik (penicilin, streptomycin, amfotericin B, Lonza). Po dosažení 80 % konfluency byly buňky zpasážovány a nasazeny na testované materiály v koncentraci  $5 \times 10^4$  buněk / jamku.

Stejným postupem byly buňky nasazeny také na povrch dna plastiku pro buněčné kultury (TCP - Tissue Culture Plastic). Morfologie buněk v okolí materiálu byla sledována pomocí optického mikroskopu.

Po 3 dnech od nasazení buněk, kdy se vytvořila na kontrolním plastiku subkonfluentní vrstva buněk, byly materiály dvakrát opláchnuty fosfátovým puřem (PBS - Phosphate Buffered Saline, pH 7,4) a zafixovány v 2,5 % glutaraldehydu (Sigma Aldrich) ve fosfátovém puřu při 4 °C po dobu 1 hodiny. Poté byly materiály opláchnuty fosfátovým puřem a inkubovány v roztoku PBS s obsahem 0,1 % bovinního sérového albuminu (BSA) a 0,1 % Tritonu X-100 pro permeabilizaci buněk. Poté byla obarvena aktinová vlákna buněk pomocí protilátky phalloidin-fluorescein isothiokyanát (FITC, ředění 1:1000, Sigma Aldrich) po dobu 30 minut ve tmě.

Po oplachu PBS byly materiály inkubovány 5 minut s fluorescenční barvou DAPI (4',6-diamidin-2-fenylindol), která zviditelňuje buněčná jádra. Po dvojím oplachu v PBS byly buňky vizualizovány fluorescenčním mikroskopem Nikon ECLIPSE Ti-E/B. Počet buněk byl kvantifikován ze snímků obarvených buněčných jader pomocí DAPI. Bylo pořizeno 10 snímků, které byly zpracovány softwarem MATLAB.



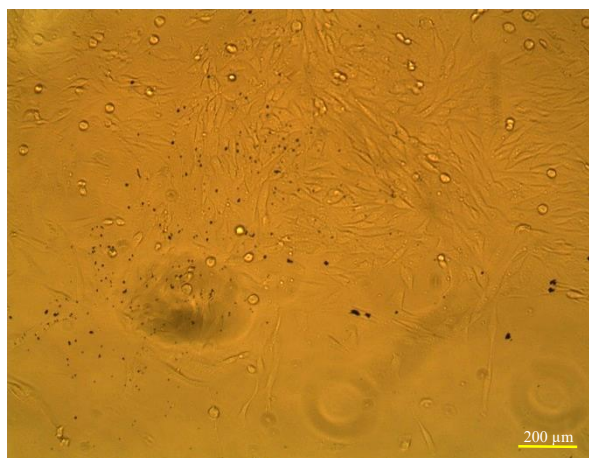
**Obr. 4.35:** Nasnímané rozhraní testovaného materiálu a buněk

Optická mikroskopie umožňuje sledovat buňky na rozhraní materiálu. Během třídní inkubace nebyly pozorovány změny v morfologii buněk (viz obr. 4.45). Pouze u tenké vrstvy s označením CrCN 8 bylo nafoceno méně buněk v okolí sledovaného materiálu v porovnání s ostatními testovanými materiály.

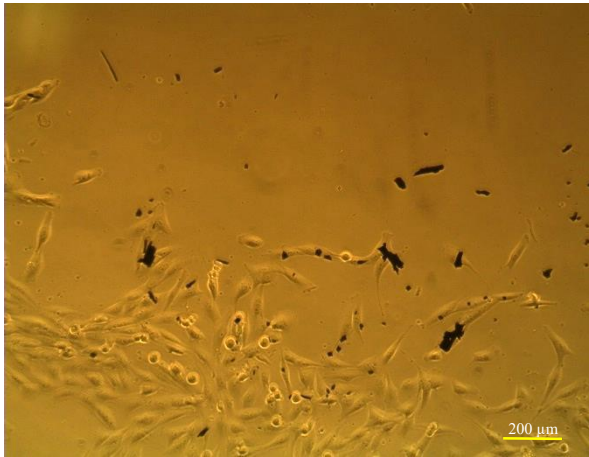
U některých z testovaných materiálů docházelo k odlučování povrchové vrstvy. Jednalo se o materiály po modifikaci CrCN 8, TiN, TiCN 8 a ZrN. Odloučené částičky jsou zobrazeny na obrázcích 4.46 až 4.49.



**Obr. 4.46:** Znázornění odlučování částic z povrchu u vrstvy s označením **CrCN 8**



**Obr. 4.47:** Znázornění odlučování částic z povrchu u vrstvy s označením **TiN**

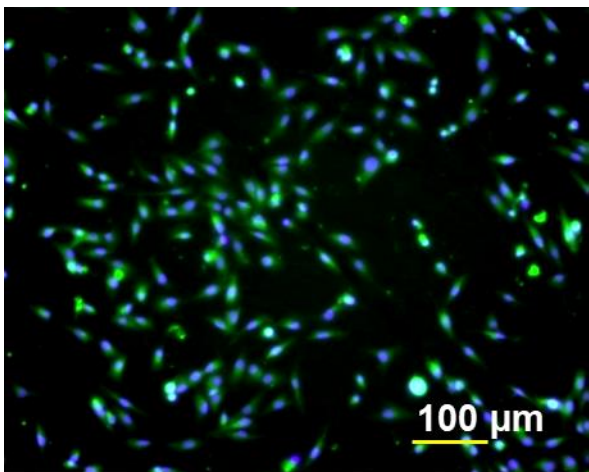


**Obr. 4.48:** Znárodnění odlučování částic z povrchu u vrstvy s označením **TiCN 8**

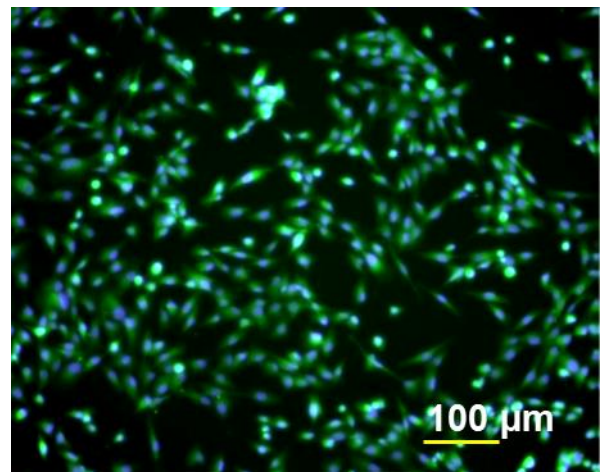


**Obr. 4.49:** Znárodnění odlučování částic z povrchu u vrstvy s označením **ZrN**

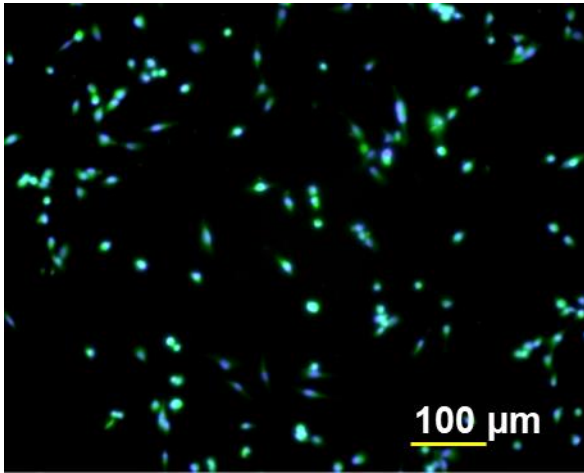
Po 3 dnech inkubace byly buňky na testovaných materiálech fluorescenčně obarveny. Míra jejich proliferace a rozprostření na jednotlivých površích je znázorněna na Obr. 4.50 až 4.59 z fluorescenčního mikroskopu (zeleně – aktinová vlákna cytoskeletu, modře – buněčná jádra) po 3 dnech kultivace. Byl konstatován výskyt buněk jak na kontrolním materiálu (Obr. 4.50), tak i na materiálu ošetřeném tenkou vrstvou CrCN 8 (Obr. 4.52). Tyto dva povrchy nejméně podporovaly proliferaci MG 63 osteoblastů, nicméně ani u těchto materiálů nebyla pozorována jejich cytotoxicita.



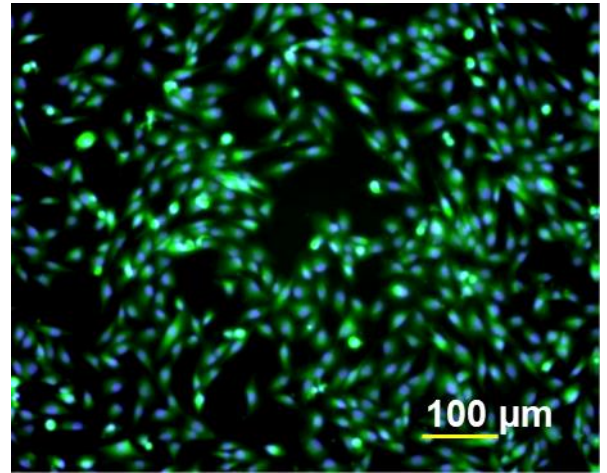
**Obr. 4.50:** Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu **kontrolního vzorku**



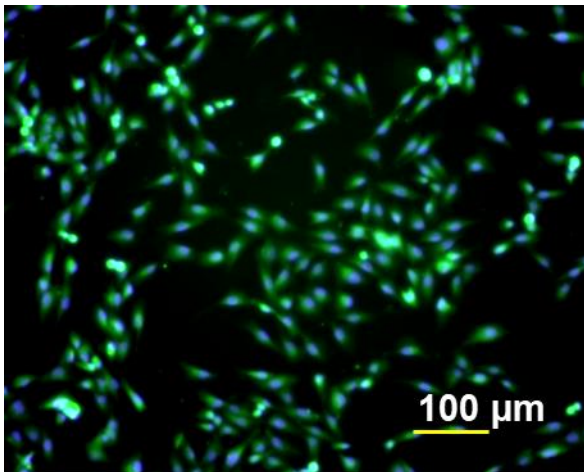
**Obr. 4.51:** Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu **CrCN 6** vrstvy



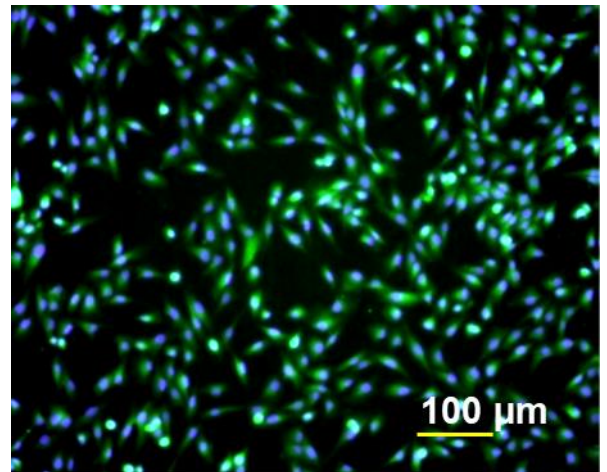
**Obr. 4.52:** Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu **CrCN 8** vrstvy



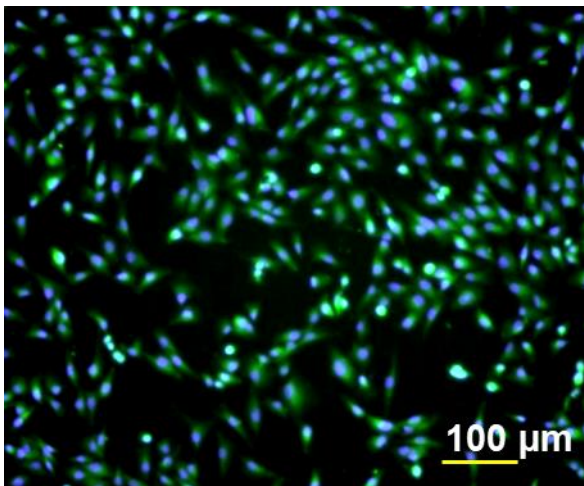
**Obr. 4.53:** Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu **TiCN 6** vrstvy



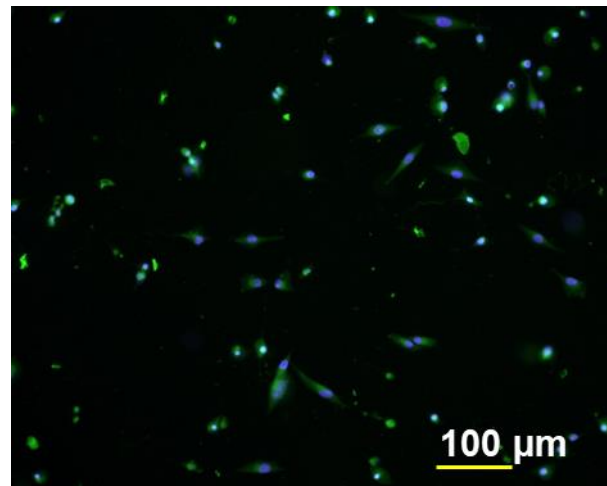
**Obr. 4.54:** Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu **TiCN 8** vrstvy



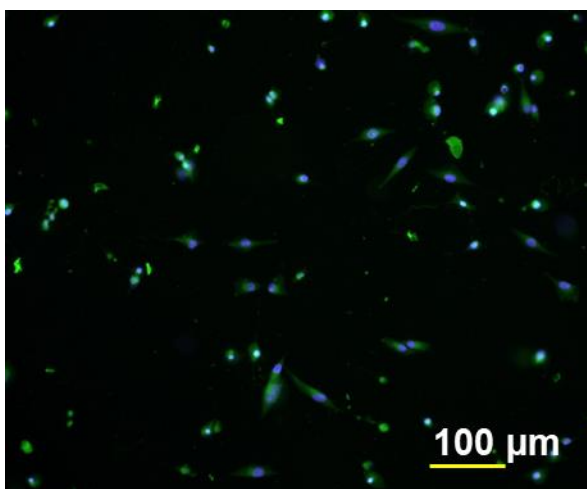
**Obr. 4.55:** Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu **TiN** vrstvy



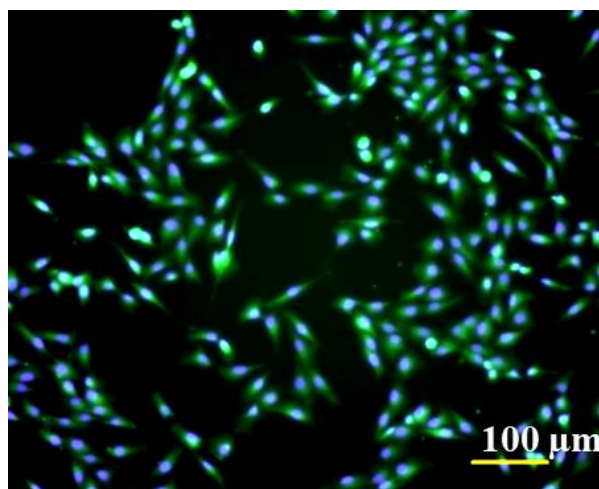
**Obr. 4.56:** Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu **ZrN** vrstvy



**Obr. 4.57:** Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu **DLC 5** vrstvy



**Obr. 4.58:** Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu **DLC 6** vrstvy



**Obr. 4.59:** Fluorescenčně obarvené buňky na dně kultivační jamky

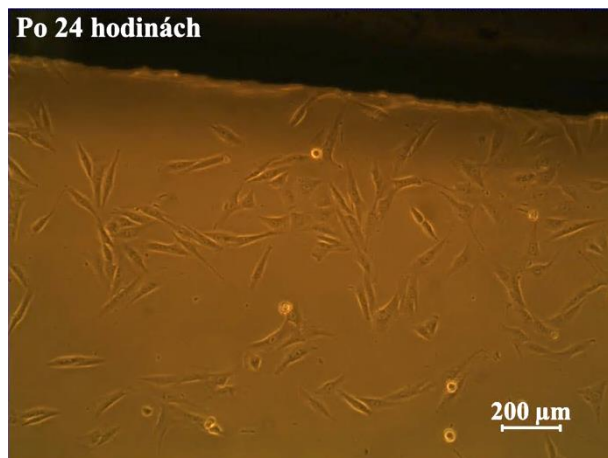
Obarvení buněčných jader umožňuje jejich kvantifikaci a porovnání počtu buněk mezi testovanými materiály viz Tabulka 4.45. Nejméně buněk se vyskytovalo na kontrolním materiálu ( $197 \pm 75$  buněk /  $1 \text{ mm}^2$ ) a na povrchu tenkých vrstev s označením DLC 5 ( $96 \pm 40$  buněk /  $\text{mm}^2$ ) a DLC 6 ( $130 \pm 40$  buněk /  $\text{mm}^2$ ). U vrstev DLC mohl být nízký výskyt buněk způsoben tím, že nebyly testovány se stejným štěpem buněk. Nejvíce buněk bylo napočítáno na povrchu tenké vrstvy s označením TiCN 6 ( $649 \pm 436$  buněk /  $\text{mm}^2$ ).

**Tabulka 4.45:** Naměřené hodnoty počtů buněk na  $1 \text{ mm}^2$

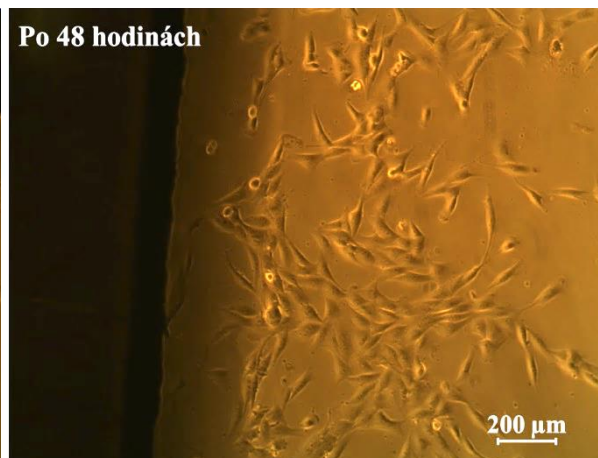
měření	Control	CrCN 6	CrCN8	TiCN 6	TiCN 8	TiN	ZrN	DLC 5	DLC 6;	TCP
1	226	187	53	174	534	543	467	112	240	327
2	261	217	132	232	578	740	507	78	114	275
3	291	280	87	253	519	661	621	105	126	248
4	272	300	108	358	513	465	627	105	109	310
5	250	331	128	401	341	307	491	97	91	322
6	208	361	162	575	288	384	501	67	124	310
7	122	408	141	934	255	259	466	95	130	344
8	102	416	243	1298	269	287	372	105	128	400
9	107	392	358	1265	288	460	308	112	122	420
10	127	289	245	998	429	523	339	88	120	362
<b>Průměr</b>	197	318	166	649	401	463	470	96	130	332
<b>Směr. Odchylka</b>	$\pm 75$	$\pm 78$	$\pm 91$	$\pm 436$	$\pm 127$	$\pm 160$	$\pm 107$	$\pm 15$	$\pm 40$	$\pm 53$



Na obrázcích 4.60 až 4.62 jsou snímky buněčného růstu na TiN vrstvě pořízené optickým mikroskopem v průběhu kultivace buněk a to po 24, 48 a 72 hodinách.



**Obr. 4.60:** Výsledek kultivace buněk na povrchu tenké vrstvy TiN po 24 hodinách



**Obr. 4.61:** Výsledek kultivace buněk na povrchu tenké vrstvy TiN po 48 hodinách



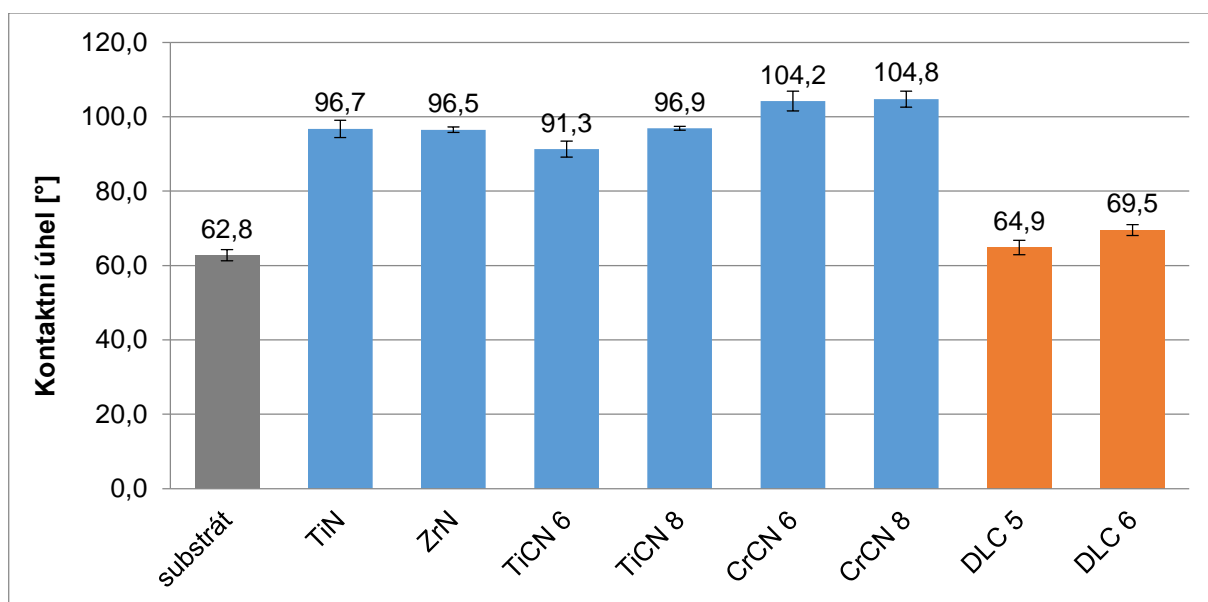
**Obr. 4.62:** Výsledek kultivace buněk na povrchu tenké vrstvy TiN po 72 hodinách

Všechny testované materiály vykazovaly cytokompatibilitu s osteoblasty MG 63. Při pozorování buněk na rozhraní s materiálem pomocí optické mikroskopie nebyly pozorovány změny morfologie buněk. Tenké vrstvy s označením CrCN 8, TiCN 8, TiN a ZrN uvolňovaly částičky z povrchu do zkušebního média. Testované DLC vrstvy byly po 3 dnech částečně prorostlé osteoblasty MG 63. Na všech testovaných materiálech nasazené buňky adherovaly a proliferovaly. Experimentem byla prokázána cytokompatibilita všech testovaných materiálů.

#### 4.3.8 Diskuse dosažených výsledků pro tenké vrstvy deponované metodami Arc-PVD a RF PACVD/MS

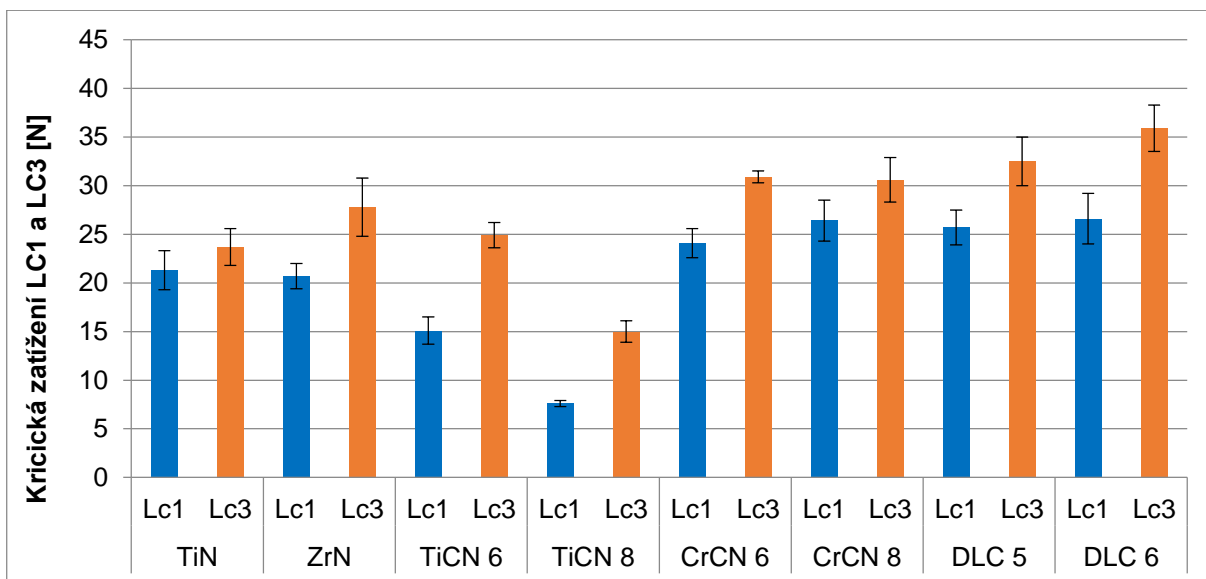
Na následujících grafech je porovnání dosažených výsledků při studiu vrstev připravených odlišnými povlakovacími metodami, zejména TiN, ZrN, TiCN 6, TiCN 8, CrCN 6 a CrCN 8 (metodou Arc-PVD) a DLC 5, DLC 6 (metodou RF PACVD/MS).

Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou znázorněny na Grafu 4.9. Nejvíce hydrofobní se jeví vrstvy CrCN 6 a CrCN 8. U vrstev DLC 5 a DLC 6 byl naměřen úhel smáčení cca 65°, což předpokládá dobrou interakci s buňkami. Vrstvy na bázi uhlíku však prokázaly nižší cytokompatibilitu. Lze předpokládat, že je to způsobeno jednak jiným štěpem testovaných buněk a jednak morfologií povrchu těchto vrstev. U vrstev DLC 5 a DLC 6 byla naměřena 2x až 3x větší drsnost povrchu ve srovnání s ostatními vrstvy.



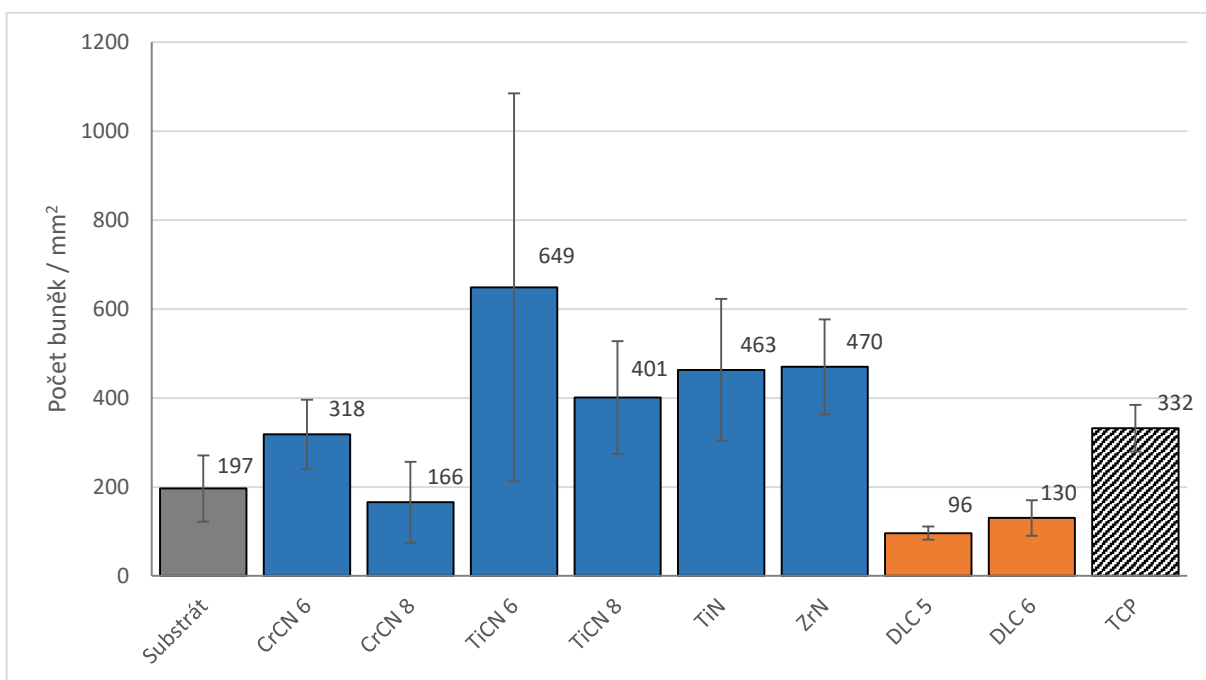
**Graf 4.9:** Grafické porovnání naměřeného kontaktního úhlu

Vrstvy deponované metodami Arc-PVD a RF PACVD/MS prokazují dostatečnou adhezi k základnímu materiálu a lze je použít pro povrchovou úpravu implantátů. Vycházíme z předpokladu, že průmyslu při využití vrstev na povlakování rezných nástrojů je stanovená kritická hodnota zatížení pro odtržení vrstvy min. 20 N. Z Grafu 4.10 lze vyhodnotit, že všechny vrstvy tomuto kritériu vyhovují, výjimkou je vrstva TiCN 8 u které došlo k úplnému odtržení již při 15 N a vrstva TiCN6 u které došlo k prvnímu narušení u zatížení 15,1 N, vrstva je sice dále použitelná, ale mohlo by dojít k uvolňování alergenních prvků z povrchu substrátu.



**Graf 4.10:** Znárodnění kritické hodnoty zatížení  $L_{c1}$  a  $L_{c3}$  při hodnocení adheze

Po provedených testech na buňkách (osteoblasty MG63) bylo konstatováno, že většinu připravených vrstev lze použít pro implantáty. Vrstvy vykazovaly dobrou cytokompatibilitu při interakci s buňkami (viz Graf 4.11). U některých vrstev (CrCN 8, TiCN 8, TiN a ZrN) došlo k uvolnění částice z povrchu. Jedná se o částice, které byly na povrch vrstvy nanoseny v průběhu depozice metodou Arc-PVD (jedná se o negativní efekt této metody). Samozřejmě by tyto částice mohly nepříznivě ovlivnit funkčnost implantátu v lidském organismu.



**Graf 4.11:** Porovnání počtu buněk na 1 mm<sup>2</sup> po 3 dnech kultivace

## **4.4 Degradace tenkých vrstev po interakci s fyziologickým roztokem a biologickým materiálem (buněční nasazení)**

Biokompatibilita povlakových materiálů má velký význam pro úspěšné použití v biomedicínských zařízeních. In vitro testy cytotoxicity jsou doporučeny Mezinárodní organizací pro normalizaci (ISO) jako primární indikaci biokompatibility materiálu. Navíc existují in vitro testy schopné vyhodnotit mutagenní charakter materiálu při použití v kontaktu se živými buňkami. Tyto testy se nazývají testy genotoxicity. Podle normy ISO 10993 (část 3) musí být zvážena genotoxicita materiálů určených pro kontakt s lidskými tkáněmi, ať už jsou dočasná nebo trvalá. V literatuře neexistují žádné informace o mutagenním charakteru implantátů potažených PVD TiCN.

Vzorky hodnocené v této kapitole jsou vrstvy deponované metodou Arc-PVD (TiN, ZrN, TiCN a CrCN) a metodou RF PA-CVD / MS (DLC), které byly vystaveny kapalnému médiu (Fyziologický roztok a Minimal Essential Media)

### **4.4.1 Příprava vzorků pro studium degradace**

Všechny vzorky a nádoby připravené pro studium degradace byly nejprve sterilizovány, toto bylo provedeno v Autokláv. Během procesu sterilizace dochází k usmrcení všech živých organismů. Proces sterilizace je prováděn za použití vodních par o teplotě 121 °C a tlaku 120 kPa po dobu 60 minut. Po ukončení sterilizace byly vzorky umístěny do nádobek a přility 80 ml fyziologickým roztokem respektive 8 ml MEM ve sterilním boxu.

Takto připravené vzorky s fyziologickým roztokem byly umístěny do sušárny po dobu 336 hodin za teploty  $37 \pm 2$  °C. Vzorky ponořené do MEM byly umístěny do inkubátoru, kde při teplotě  $37 \pm 2$  °C zůstaly umístěny po dobu 336 hodin. Po uplynutí této doby byly vzorky vyndány z roztoků a podrobeny následným testům mechanických vlastností.

### **4.4.2 Hodnocení adheze vrstev po interakci s roztoky**

Po interakci zkoumaných tenkých vrstev s fyziologickým roztokem respektive Minimal Essential Media (MEM) byla měřena adheze tenkých vrstev k substrátu. Změna adheze tenkých vrstev k substrátu po interakci s medii je uvedena v Tabulce 4.46.

Adheze mezi vrstvami a substrátem byla měřena za pomoci zařízení Brucker UMT metodou scratch test. Působící síla se lineárně zvyšovala v rozmezí od 2 do 40 N po dráze 5 mm s časem 60 s.

**Tabulka 4.46:** Měření adheze po interakci s kapalnými médii

		Bez ovlivnění	Fyziologický roztok	MEM
TiN	Lc1	21,3	16	16,6
	Lc3	23,7	22,6	23,2
ZrN	Lc1	20,7	17,1	13,9
	Lc3	27,8	23,4	21,1
TiCN	Lc1	15,1	16,7	16,6
	Lc3	24,9	24,8	20,6
TiCN 8	Lc1	7,6	9,4	13,8
	Lc3	15,0	28,7	21,2
CrCN 6	Lc1	24,1	18,6	17,0
	Lc3	30,9	23,2	24,9
CrCN 8	Lc1	26,4	19,8	19,4
	Lc3	30,6	27,2	24,7
DLC 5	Lc1	25,7	19,3	20,0
	Lc3	32,5	31,0	31,8
DLC 6	Lc1	26,6	21,9	17,9
	Lc3	35,9	30,2	27,2

#### 4.4.3 Hodnocení morfologie povrchu

Dalším důležitým parametrem umožňujícím sledovat degradaci vrstvy je morfologie povrchu deponovaných DLC vrstev a vrstev deponovaných metodou Arc-PVD. Vzorky vrstev TiN, ZrN, TiCN 6, TiCN 8, CrCN 6, CrCN 8, DLC 5 a DLC 6 byly naskenovány před samotným umístěním do roztoků a následně po uplynutí časového intervalu po vyjmutí z roztoků. Změna morfologie byla sledována pomocí mikroskopu atomárních sil na povrchu vrstvy, kde skenovaná oblast 10 x 10  $\mu\text{m}$  (Tabulka 4.47) a 100 x 100  $\mu\text{m}$  Tabulka 4.48.

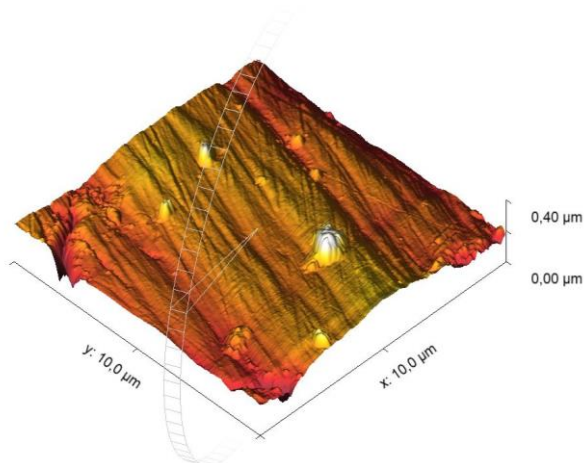
**Tabulka 4.47:** Naměřené hodnoty drsností před ovlivněním a po interakci s médií 10 x 10 µm

10 x 10 µm		Bez ovlivnění	Fyziologický roztok	MEM
Substrát	Sa [nm]	79,09	22,34	35,15
	Sz [nm]	1835,60	379,31	585,54
TiN	Sa [nm]	8,74	13,67	62,79
	Sz [nm]	528,69	477,42	1033,43
ZrN	Sa [nm]	3,95	25,64	25,54
	Sz [nm]	67,76	613,83	848,33
TiCN 6	Sa [nm]	8,26	19,51	12,54
	Sz [nm]	309,53	628,87	435,97
TiCN 8	Sa [nm]	7,11	17,92	12,41
	Sz [nm]	251,7	1140,93	426,4
CrCN 6	Sa [nm]	17,05	30,76	22,04
	Sz [nm]	273,79	588,38	320,61
CrCN 8	Sa [nm]	8,08	27,83	24,68
	Sz [nm]	159,49	371,57	623,25
DLC 4	Sa [nm]	48,01	51,09	47,82
	Sz [nm]	594,46	638,14	474,65
DLC 5	Sa [nm]	45,65	47,69	48,46
	Sz [nm]	701,79	534,64	610,80

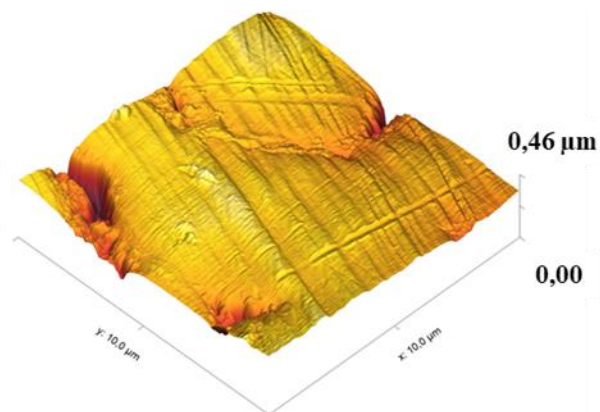
**Tabulka 4.48:** Naměřené hodnoty drsností před ovlivněním a po interakci s médií 10 x 10 µm

100 x 100 µm		Bez ovlivnění	Fyziologický roztok	MEM
Substrát	Sa [nm]	22,16	70,66	94,17
	Sz [nm]	254,10	1861,57	2477,38
TiN	Sa [nm]	150,25	14,72	83,75
	Sz [nm]	3532,42	1387,88	3529,81
ZrN	Sa [nm]	7,35	43,41	51,57
	Sz [nm]	1019,2	4502,46	3038,2
TiCN 6	Sa [nm]	38,69	14,66	15,72
	Sz [nm]	3434,95	1321,3	13,81,39
TiCN 8	Sa [nm]	11,71	11,98	17,83
	Sz [nm]	1069,64	1459,62	1316,08
CrCN 6	Sa [nm]	48,03	43,91	38,64
	Sz [nm]	1430,89	1392,57	1704,73
CrCN 8	Sa [nm]	11,42	42,04	17,86
	Sz [nm]	1219,11	1747,69	1521,34
DLC 4	Sa [nm]	196,78	157,40	164,70
	Sz [nm]	1811,41	2160,15	3080,10
DLC 5	Sa [nm]	174,27	144,35	125,80
	Sz [nm]	4885,44	1235,21	1172,56

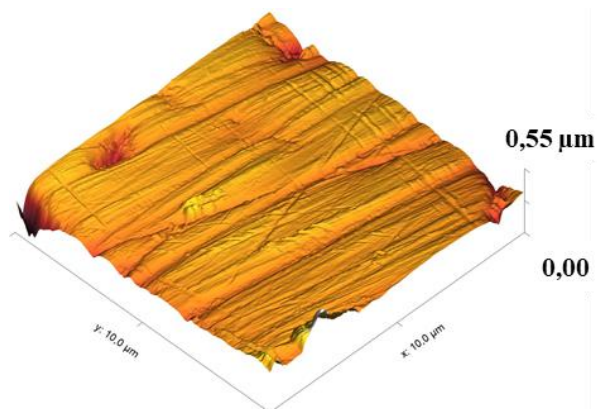
3D modely povrchu substrátu z austenitické oceli jsou znázorněny na Obr. 4.63 až Obr. 4.65 pro skenovanou plochu 10 x 10  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 4.63:** Povrch substrátu před ovlivněním 10x10 $\mu\text{m}$

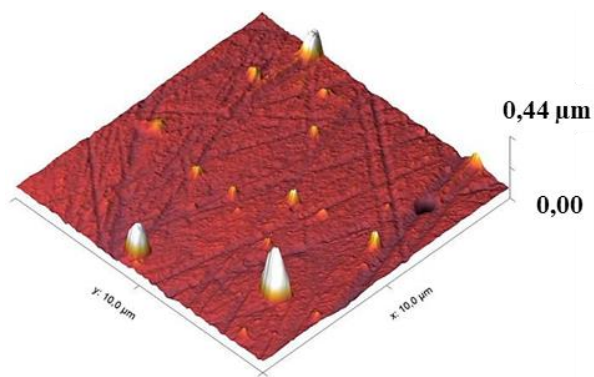


**Obr. 4.64:** Povrch substrátu po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10 $\mu\text{m}$

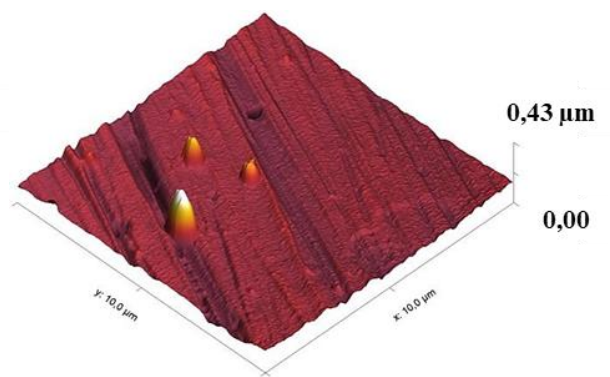


**Obr. 4.65:** Povrch substrátu po ovlivnění Minimal essential Media 10x10 $\mu\text{m}$

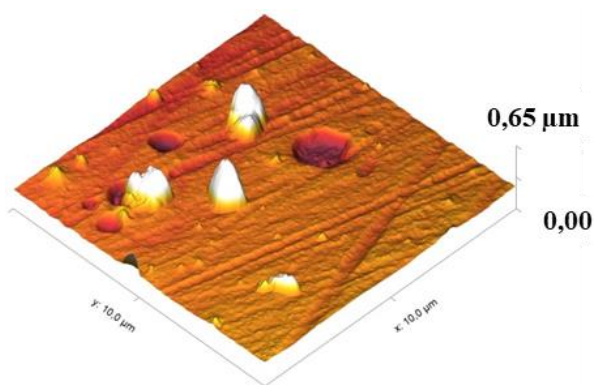
3D modely TiN vrstvy jsou znázorněny na Obr. 4.66 až Obr. 4.67 pro skenovanou plochu 10 x 10  $\mu\text{m}$ . Zde na těchto snímcích je viditelné uvolňování částic z povrchu TiN vrstvy do MEM roztoku.



**Obr. 4.66:** Povrch TiN vrstvy před ovlivněním 10x10μm

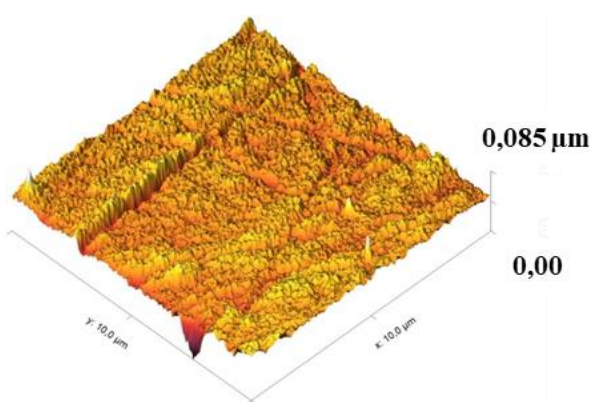


**Obr. 4.67:** Povrch TiN vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10μm

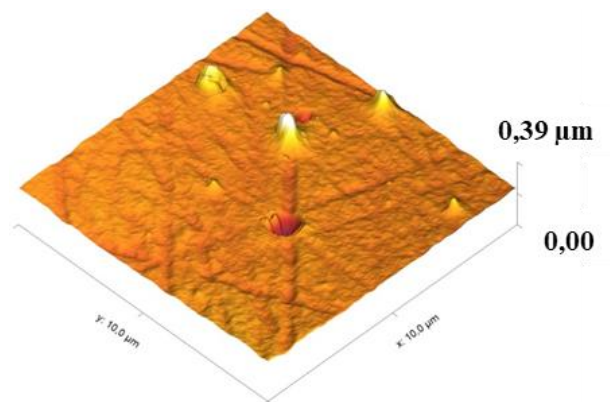


**Obr. 4.68:** Povrch TiN vrstvy po ovlivnění Minimal essential Media 10x10μm

3D modely ZrN vrstvy jsou znázorněny na Obr. 4.69 až Obr. 4.71 pro skenovanou plochu 10 x 10 um. Na snímcích lze pozorovat uvolnění částic, napařených při depozici vrstvy, z povrchu ZrN vrstvy do obou médií.

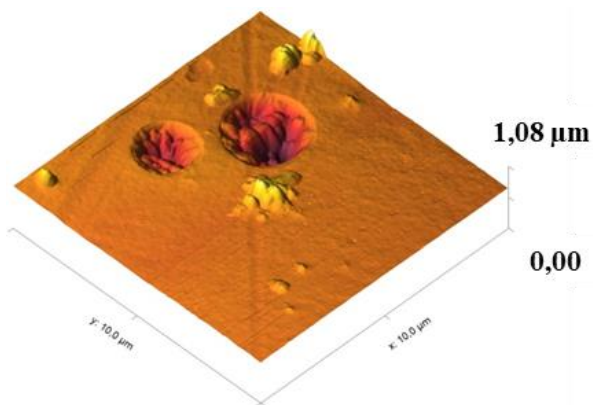


**Obr. 4.69:** Povrch ZrN vrstvy před ovlivněním 10x10μm



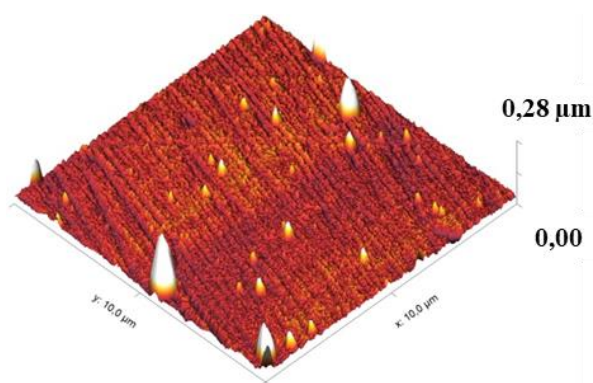
**Obr. 6.70:** Povrch ZrN vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10μm



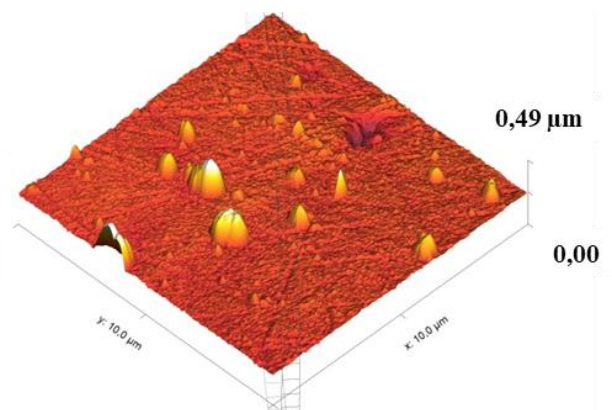


**Obr. 4.71:** Povrch ZrN vrstvy po ovlivnění  
Minimal essential Media 10x10μm

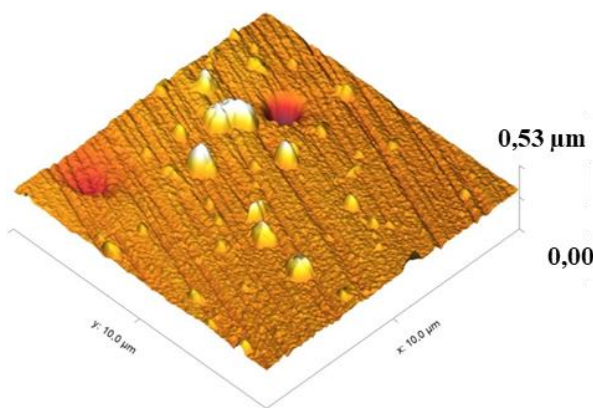
Změna morfologie povrchu tenké vrstvy TiCN 6 je znázorněna na Obr. 4.72 až Obr. 4.74 pro skenovanou plochu 10 x 10 μm.



**Obr. 4.72:** Povrch TiCN 6 vrstvy před  
ovlivněním 10x10μm

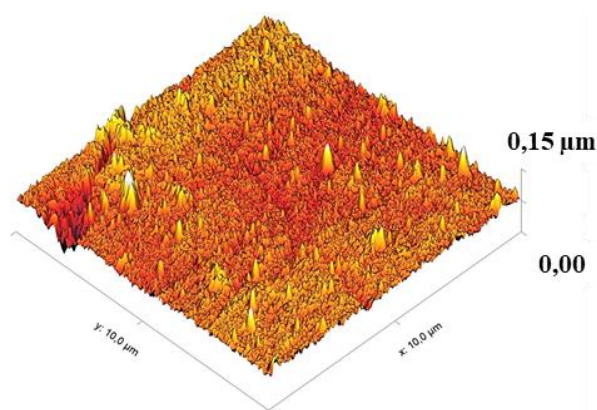


**Obr. 4.73:** Povrch TiCN 6 vrstvy po ovlivnění  
fyziologickým roztokem 10x10μm

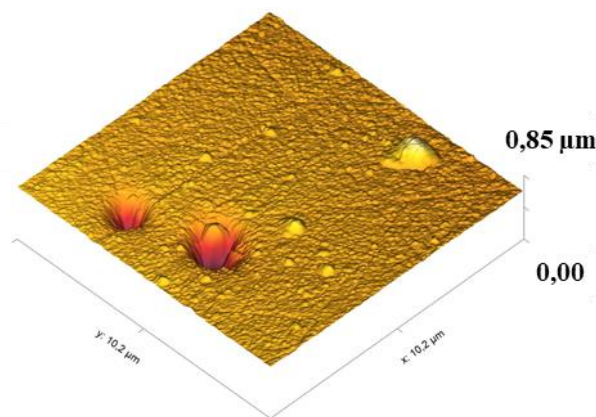


**Obr. 4.74:** Povrch TiCN 6 vrstvy po ovlivnění  
Minimal essential Media 10x10μm

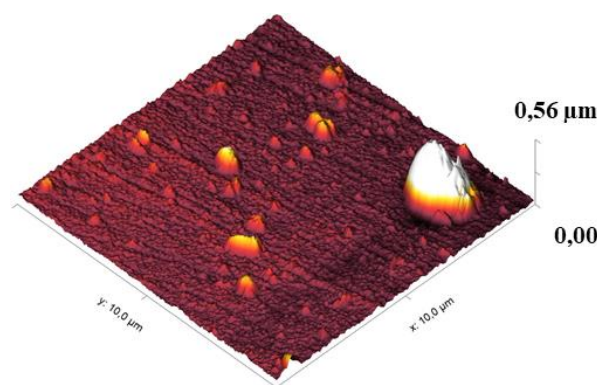
Změna morfolgie povrchu u tenké vrstvy s označením TiCN 8 před interakcí s roztoky, po interakci s fyziologickým roztokem, kde docházelo k uvolňování částic z povrchu vrstvy, a biologickým materiálem (buněční nasazení), je znázorněna na Obr. 4.75 až Obr. 4.77.



**Obr. 4.75:** Povrch TiCN 8 vrstvy před ovlivněním 10x10μm

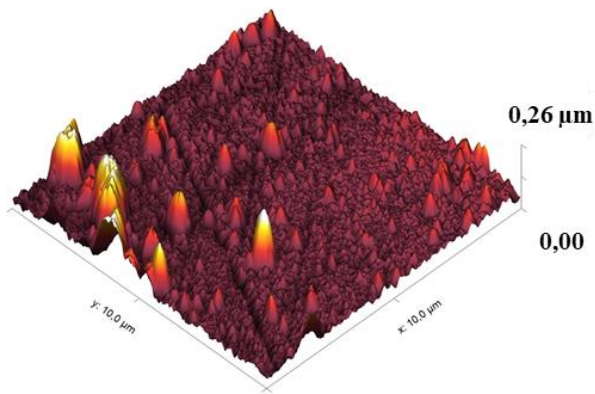


**Obr. 4.76:** Povrch TiCN 8 vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10μm

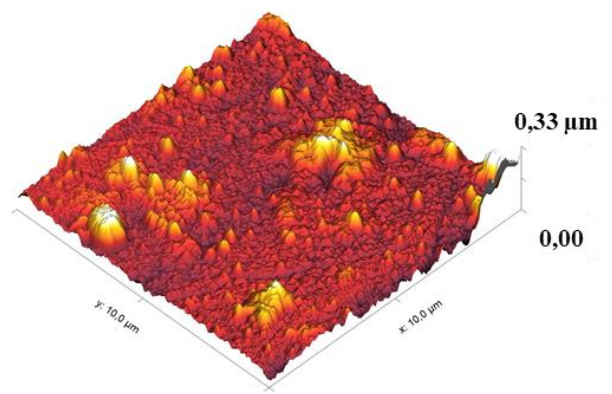


**Obr. 4.77:** Povrch TiCN 8 vrstvy po ovlivnění *Minimal essential Media* 10x10μm

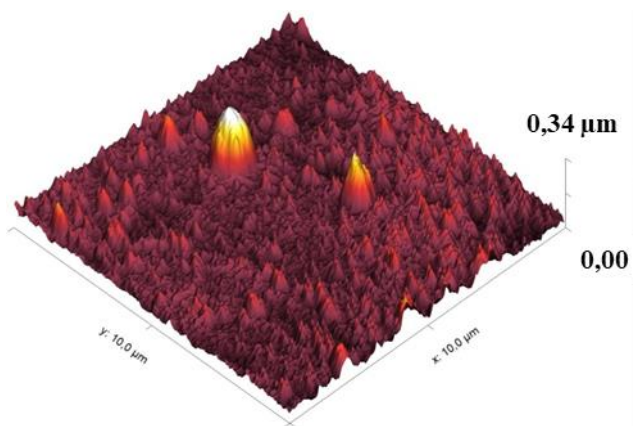
Změna morfolgie povrchu u tenké vrstvy s označením CrCN 6 před interakcí s roztoky, po interakci s fyziologickým roztokem a biologickým materiálem (buněční nasazení) je znázorněna na Obr. 4.78 až Obr. 4.80. U tohoto typu vrstev není na snímcích viditelná změna morfolgie povrchu.



**Obr. 4.78:** Povrch CrCN 6 vrstvy před ovlivněním 10x10μm

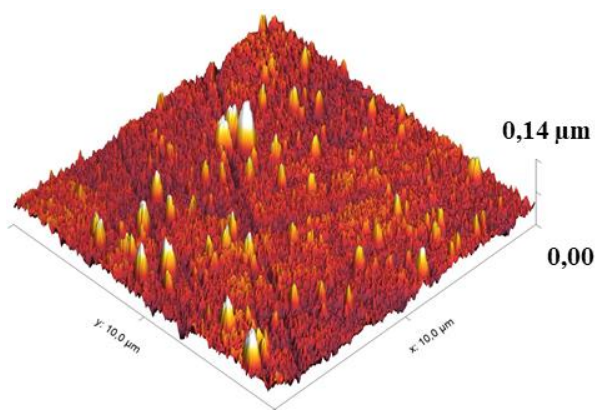


**Obr. 4.79:** Povrch CrCN 6 vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10μm

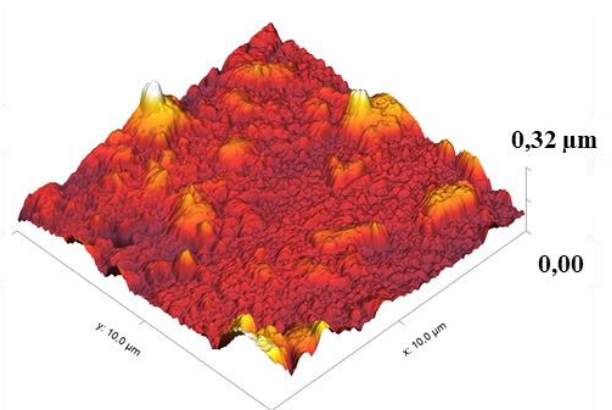


**Obr. 4.80:** Povrch CrCN 6 vrstvy po ovlivnění Minimal essential Media 10x10μm

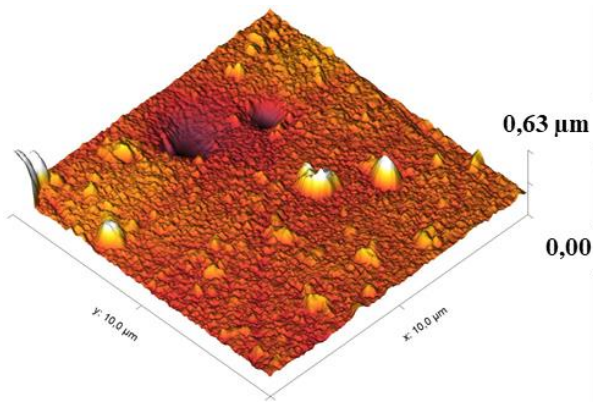
Změna morfologie povrchu u tenké vrstvy s označením CrCN 8 před interakcí s roztoky, po interakci s fyziologickým roztokem a biologickým materiálem (buněční nasazení) je znázorněna na Obr. 4.81 až Obr. 4.83.



**Obr. 4.81:** Povrch CrCN 8 vrstvy před ovlivněním 10x10μm

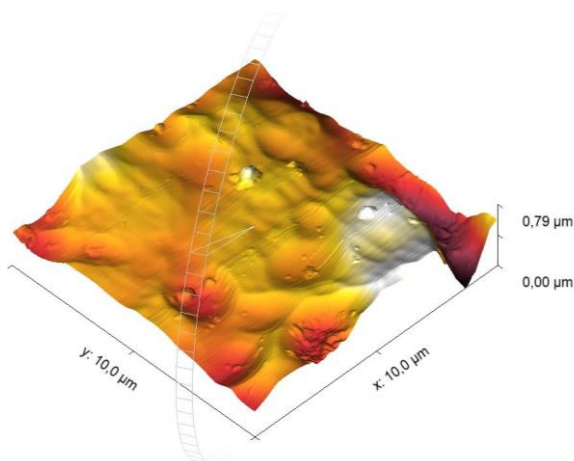


**Obr. 4.82:** Povrch CrCN 8 vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10μm

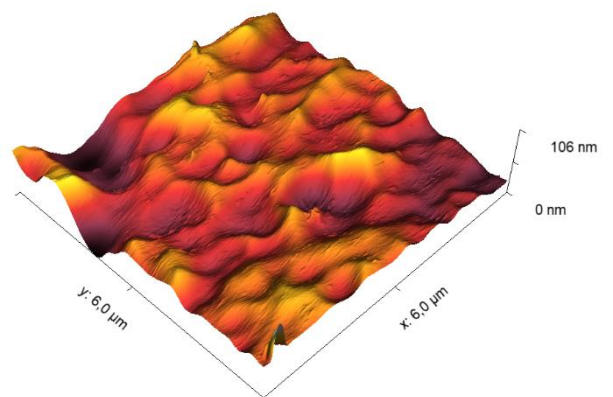


**Obr. 4.83:** Povrch CrCN 8 vrstvy po ovlivnění  
Minimal essential Media 10x10μm

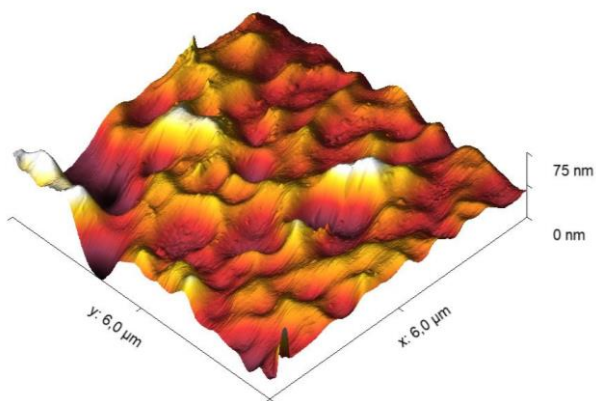
Změna morfologie povrchu u tenké vrstvy s označením DLC 5 před interakcí s roztoky, po interakci s fyziologickým roztokem a biologickým materiálem (buněční nasazení) je znázorněna na Obr. 4.84 až Obr. 4.86.



**Obr. 4.84:** Povrch DLC 5 vrstvy před  
ovlivněním 10x10μm

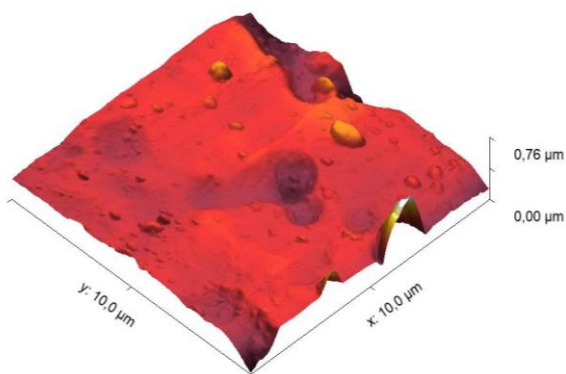


**Obr. 4.85:** Povrch DLC 5 vrstvy po ovlivnění  
fyziologickým roztokem 10x10μm

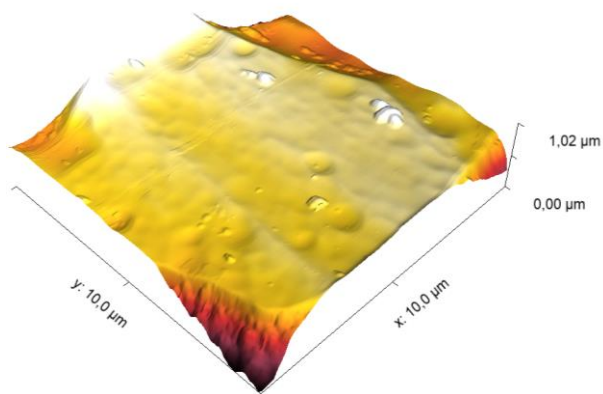


**Obr. 4.86:** Povrch DLC 5 vrstvy po ovlivnění  
Minimal essential Media 10x10μm

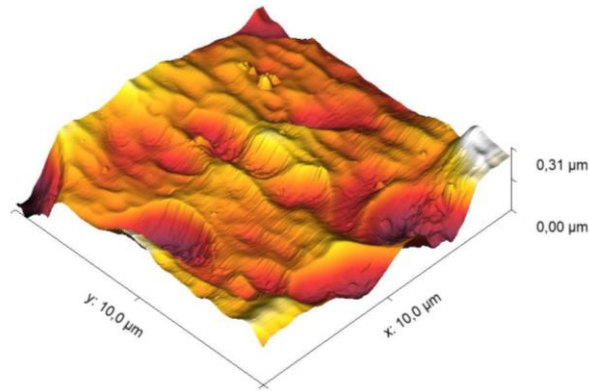
Změna morfologie povrchu u tenké vrstvy s označením DLC 6 před interakcí s roztoky, po interakci s fyziologickým roztokem a biologickým materiálem (buněční nasazení) je znázorněna na Obr. 4.87 až Obr. 4.89. U vrstev na bázi uhlíku nedocházelo uvolňování částic do roztoků a nebyla na jejich povrchu sledována žádná změna morfologie.



**Obr. 4.87:** Povrch DLC 6 vrstvy před  
ovlivněním 10x10μm



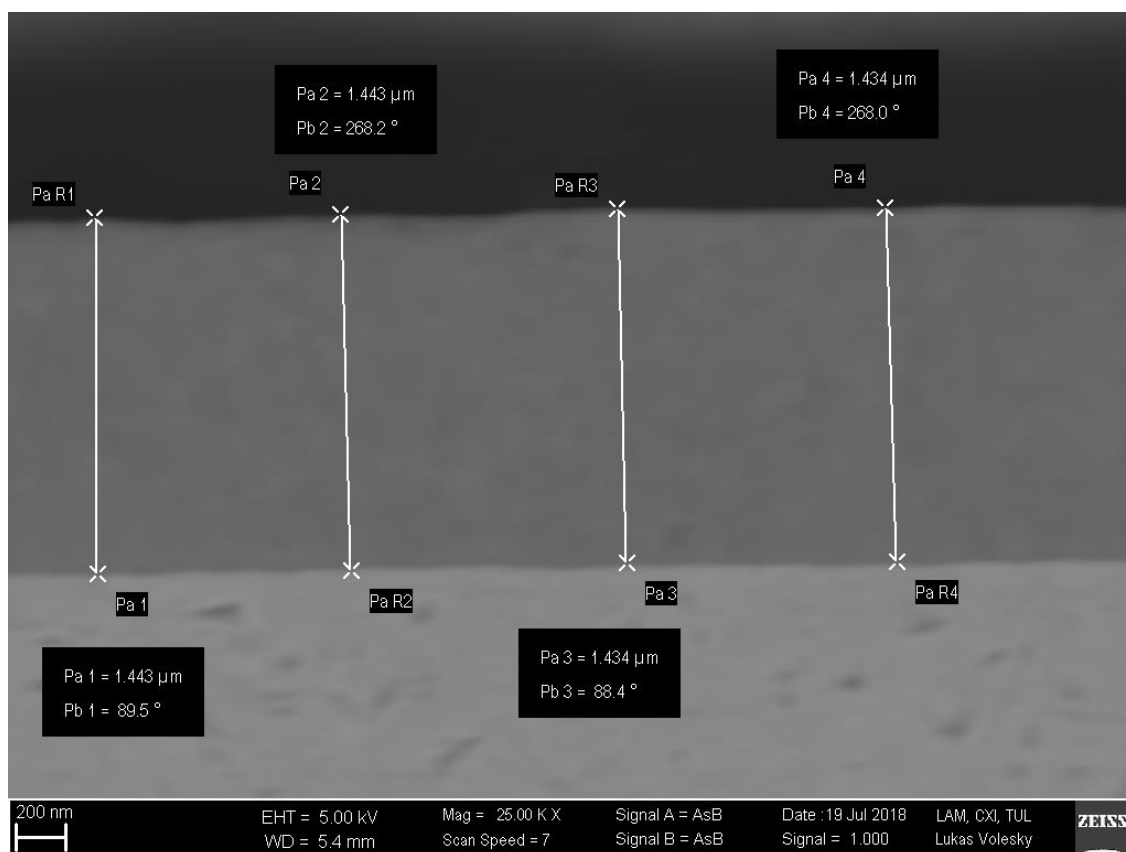
**Obr. 4.88:** Povrch DLC 6 vrstvy po ovlivnění  
fyziologickým roztokem 10x10μm



**Obr. 4.89:** Povrch DLC 6 vrstvy po ovlivnění  
*Minimal essential Media 10x10μm*

#### 4.4.4 Hodnocení tloušťky vrstvy

Tloušťka vrstvy v této kapitole byla hodnocena pomocí metalografických výbrusů. Z každého vzorku byl připraven metalografický výbrus za pomoci zařízení Struers Secotom 50 (přesná pila s diamantovým kotoučem), Citopress 10 (lis s lisovací vložkou o průměru 30 mm), a Tegramin 25 (metalografická bruska vybavená SiC kotouči o zrnitosti 250, 500, 1200, 2000 a 4000 a diamantovou suspenzí DiaDuo 1 um). Následně pomocí skenovacího elektronového mikroskopu bylo provedeno měření tloušťky vrstvy (viz Obr. 4.90).



**Obr. 4.90:** měření tloušťky vrstvy TiN po interakci s MEM

Výsledné naměřené tloušťky deponovaných vrstev, před interakcí i po interakci s kapalinami (fyziologický roztok a MEM), jsou uvedeny v Tabulce 4.49.

**Tabulka 4.49:** Tabulka naměřených hodnot tlouštěk vrstev

<b>Tloušťka [nm]</b>	<b>Před ovlivněním</b>	<b>fyziologický roztok</b>	<b>MEM</b>
<b>TiN</b>	1434	1087	1064
<b>ZrN</b>	1078	1053	981
<b>CrCN 6</b>	600	559	563
<b>CrCN 8</b>	751	720	586
<b>TiCN 6</b>	825	798	675
<b>TiCN 8</b>	893	823	772
<b>DLC 4</b>	1218	1100	1113
<b>DLC 5</b>	1291	1161	1270

#### 4.4.5 Měření tvrdosti vrstev po interakci s medii

Měření tvrdosti vrstev probíhalo na nano tvrdoměru CSM NanoIndent tester. U indentací bylo nutné dbát na to, aby maximální hloubka vtisku byla do 10% celkové tloušťky zkoumané vrstvy. Výsledky z měření jsou uvedeny v tabulce 4.50.

**Tabulka 4.50:** Hodnocení tvrdosti před a po interakci s medii

<b>Tvrdość [HV]</b>	<b>Před ovlivněním</b>	<b>Fyziologický roztok</b>	<b>MEM</b>
<b>TiN</b>	2534	2248	2291
<b>TiCN</b>	1731	1284	2507
<b>TiCN 8</b>	2425	2301	1619
<b>CrCN 6</b>	2812	2306	2368
<b>CrCN 8</b>	1962	1777	2453
<b>ZrN</b>	1914	1904	1302
<b>DLC 4</b>	1493	1401	1392
<b>DLC 5</b>	1757	1362	1362

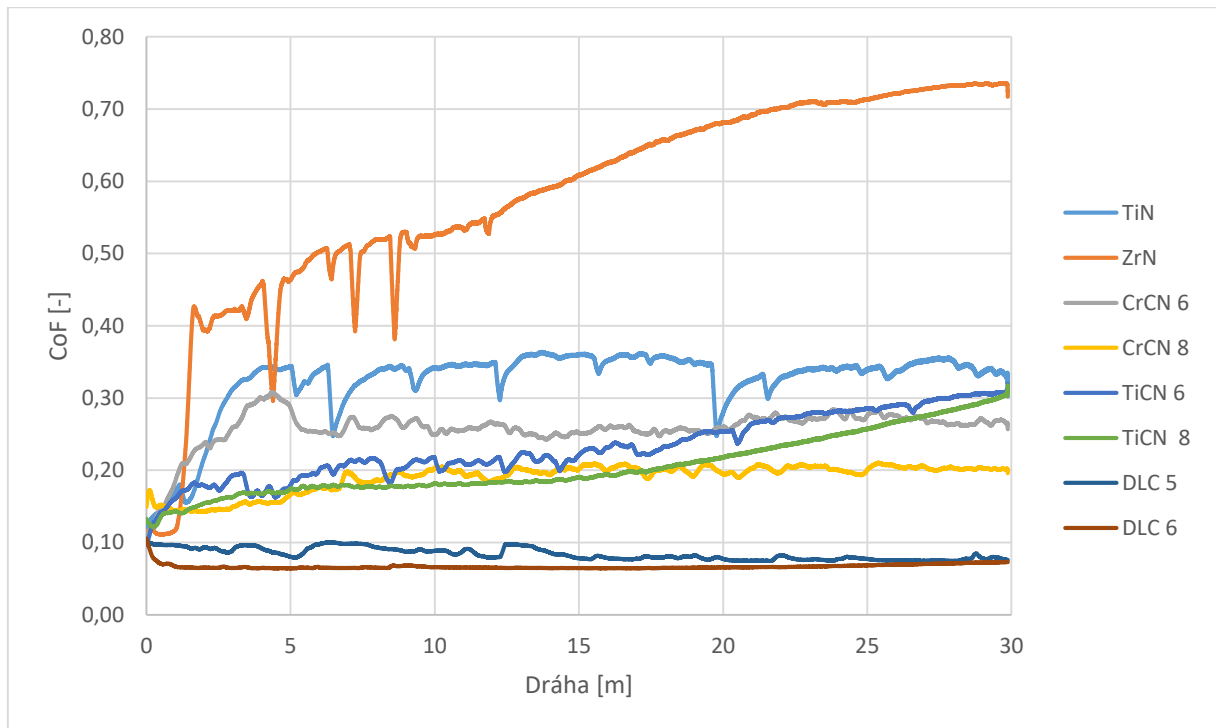
#### 4.4.6 Hodnocení tribologických vlastností

Hodnocení tribologických vlastností vrstev bylo provedeno na přístroji Anton PAAR TRB<sup>3</sup> v zapojení rotační tribologie s regulací teploty kapaliny. Zatížení bylo použito 5 N, poloměr rotace 5 mm, dráha 30 m a kulička z materiálu AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o poloměru 6 mm. Jako roztok byl použit fyziologický roztok, který byl ve vaničce před testem ohřát na teplotu 37 ± 2 °C, v průběhu experimentu byla tato teplota udržována. V průběhu experimentu byl zaznamenáván koeficient tření. Průměrné hodnoty koeficientu tření jsou uvedeny v Tabulce 4.51 a v Grafu 4.12 je znázorněn průběh koeficientu tření během experimentu.

**Tabulka 4.51:** Průměrné hodnoty koeficientu tření

	<b>TiCN8</b>	<b>TiCN6</b>	<b>TiN</b>	<b>CrCN8</b>	<b>CrCN6</b>	<b>ZrN</b>	<b>DLC4</b>	<b>DLC5</b>
<b>CoF [-]</b>	0,205	0,231	0,324	0,190	0,258	0,576	0,084	0,067
<b>Směr. Odchylka</b>	± 0,061	± 0,151	± 0,031	± 0,030	± 0,047	± 0,044	± 0,008	± 0,004





**Graf 4.12:** Grafické znázornění koeficientu tření v průběhu tribologického experimentu

Jak je z grafu patrné nejlepších výsledků dle očekávání dosahovali vrstvu DLC s průměrným koeficientem tření v rozsahu od 0,067 až 0,084. Kde konkrétně vrstva DLC 6 měla koeficient tření téměř konstantní.

Byla hodnocena hloubka opotřebení povrchu vrstvy pomocí konfokálního mikroskopu Sensofaar PL $\mu$  Neox. Měření probíhalo ve čtyřech bodech otočených o 90°. Výsledky z měření jsou uvedeny v Tabulce 4.52.

**Tabulka 4.52:** Měření hloubky opotřebení vrstev po tribologickém experimentu

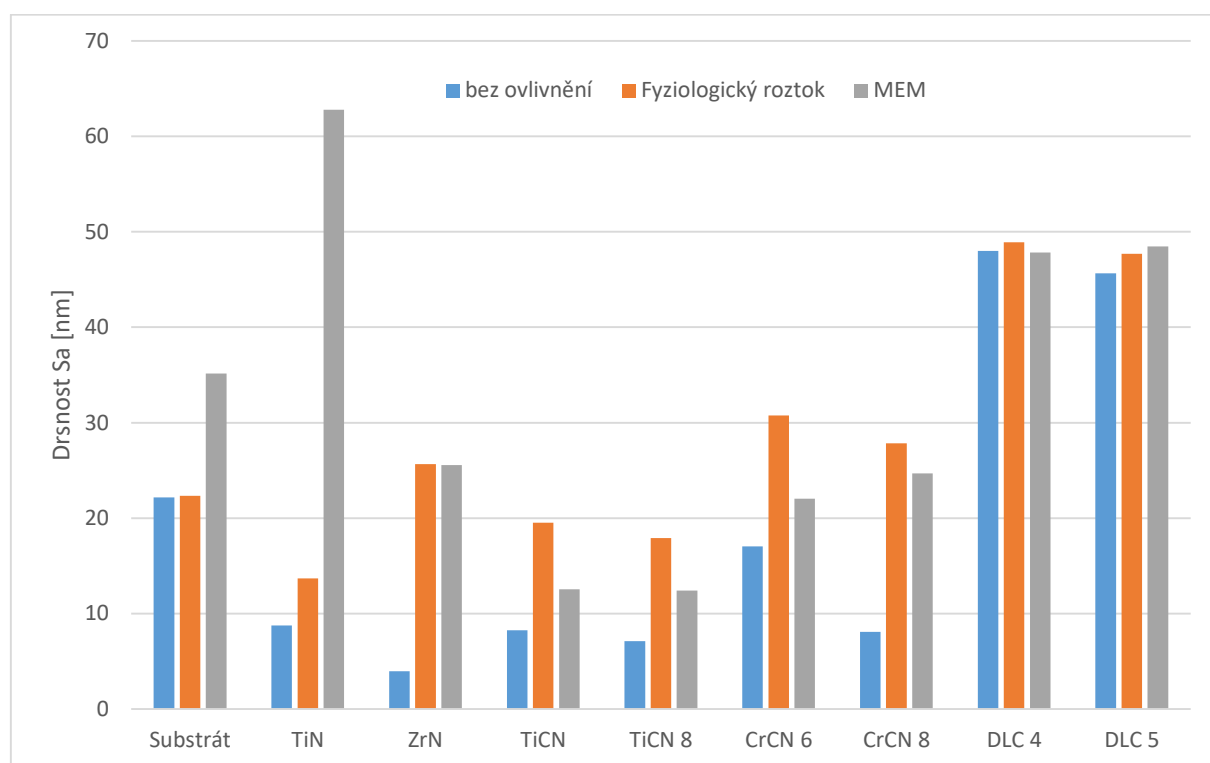
Hloubka [nm]	1	2	3	4	Průměr	Směr. odchylka
TiN	801	768	732	695	749	$\pm 40$
ZrN	1661	1595	1539	1442	1559	$\pm 80$
CrCN 6	1721	2065	2235	2485	2127	$\pm 278$
CrCN 8	1489	1458	1396	1403	1437	$\pm 39$
TiCN 6	530	596	547	604	569	$\pm 31$
TiCN 8	1313	1385	1273	1268	1310	$\pm 47$
DLC 5	155	169	158	161	161	$\pm 5$
DLC 6	230	251	234	268	246	$\pm 15$

**Tabulka 4.53:** Výpočet odbroušeného kulového vrchlíku na kuličce

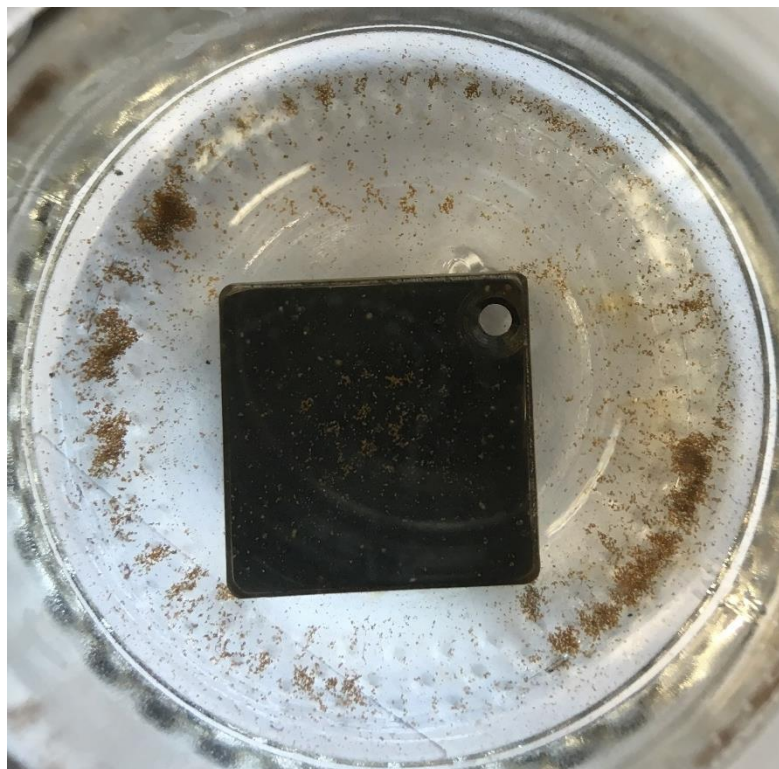
opotřebení kuličky [ $\mu\text{m}^3$ ]	Diagonála A [ $\mu\text{m}$ ]	Diagonála B [ $\mu\text{m}$ ]	$V_{\text{ball}}$ [ $\mu\text{m}^3$ ]
TiN	238,12	318,27	70310
ZrN	222,73	223,29	40368
CrCN 6	171,04	282,20	23104
CrCN 8	125,80	182,11	5932
TiCN 6	148,81	182,10	9818
TiCN 8	183,18	276,79	27837
DLC 5	106,00	149,17	2907
DLC 6	62,54	99,69	399

#### 4.4.7 Diskuze naměřených výsledků z degradace tenkých vrstev

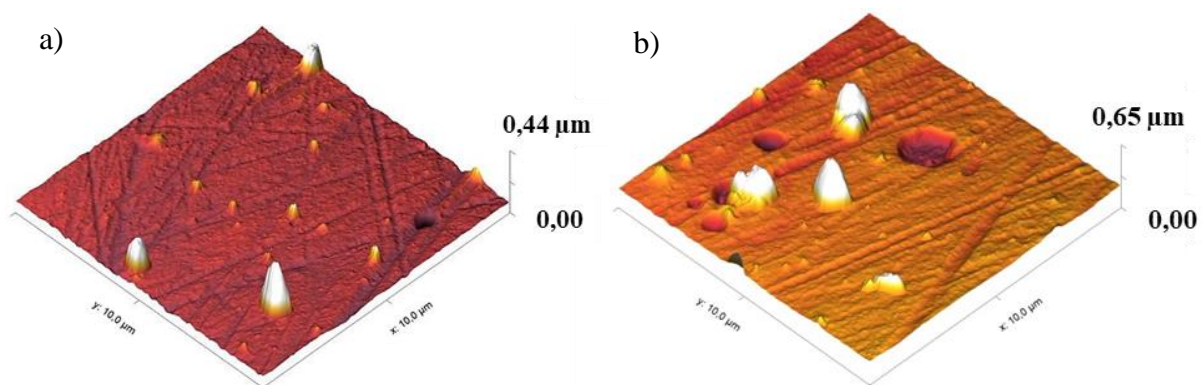
Jak je možné pozorovat z výsledků naměřených drsností tenkých vrstev, dochází v průběhu interakce povrchu vrstvy se simulovanými tělními tekutinami ke změně morfologie povrchu těchto vrstev. V průběh experimentu bylo možné pozorovat uvolňování částic z povrchu vrstvy do media (viz. Obr. 4.91 a Obr. 4.92), což koresponduje s naměřenými výsledky (viz Grafu 4.13).



**Graf 4.13:** Drsnost povrchů vzorku před a po interakci s kapalinami simulujícími tělní tekutiny

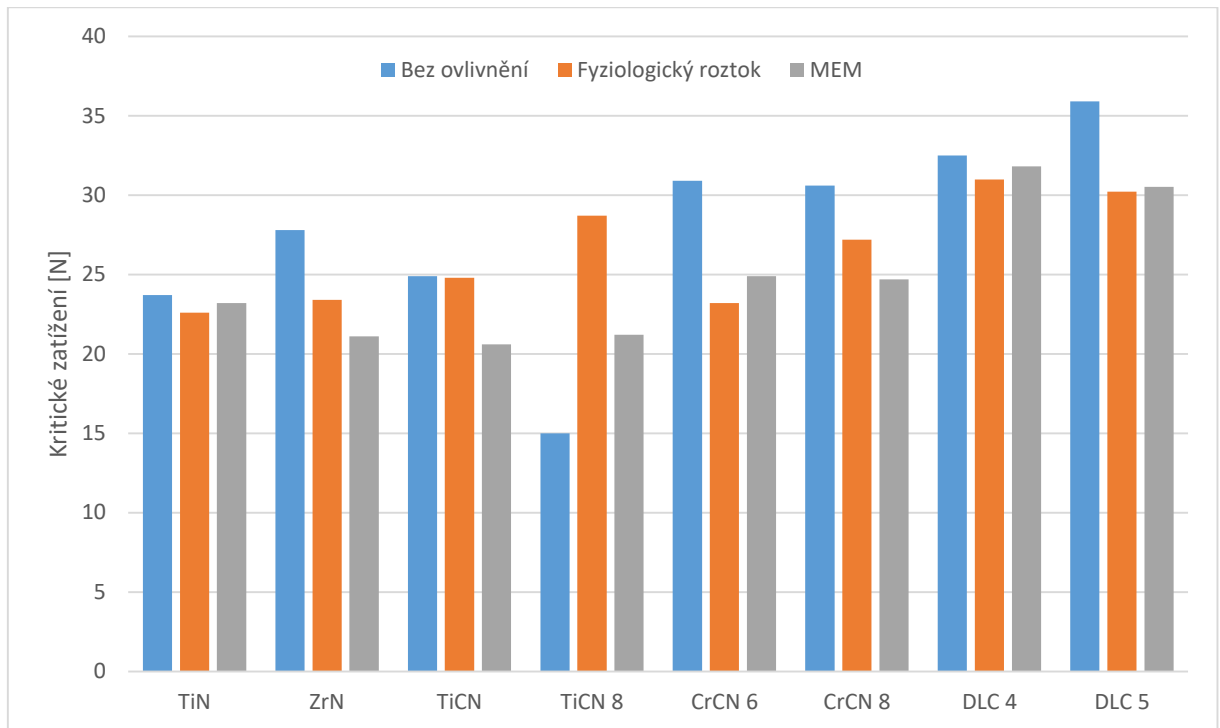


**Obr. 4.91:** Fotografie po expozici vrstvy TiCN 6 s fyziologickým roztokem



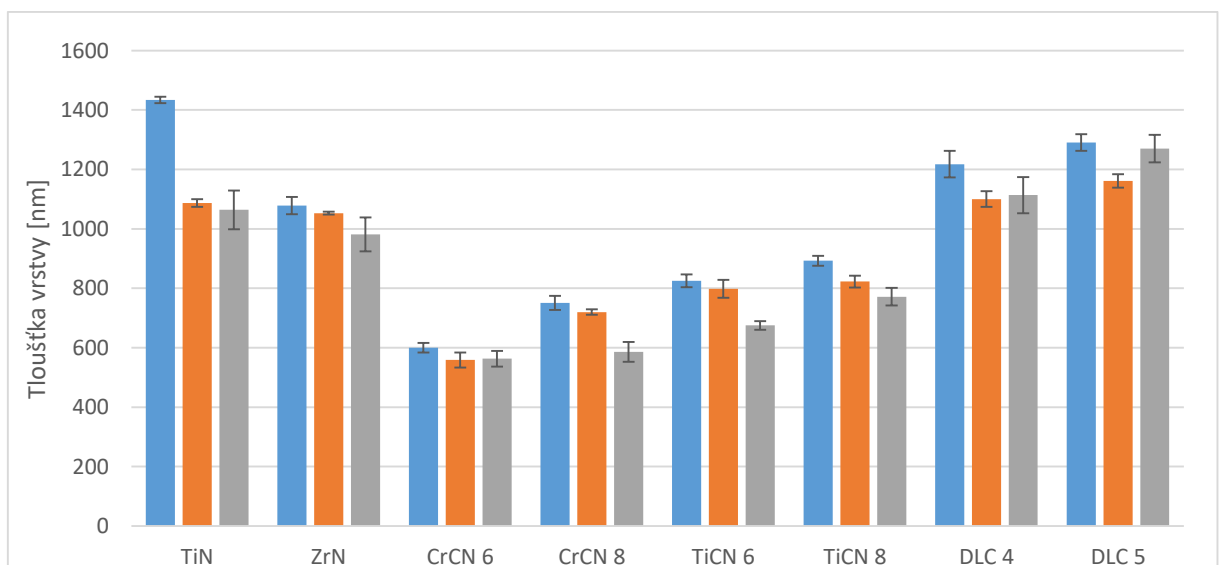
**Obr. 4.92:** Sken povrchu vzorku TiCN 6: a) před interakcí, b) po interakci s Minimal Essential Media

Sledováním adheze bylo prokázáno, že degradace vrstev, vystaveným simulovaným médiím v průběhu 336 hodin, nebyla natolik významná, aby bylo možné jednoznačně prohlásit, že došlo k narušení soudržnosti vrstvy ani její adhezi k substrátu (viz Graf 4.14).



**Graf 4.14:** Grafické znázornění adheze vrstvy k substrátu před a po interakci s kapalinami simulujícími tělní tekutiny

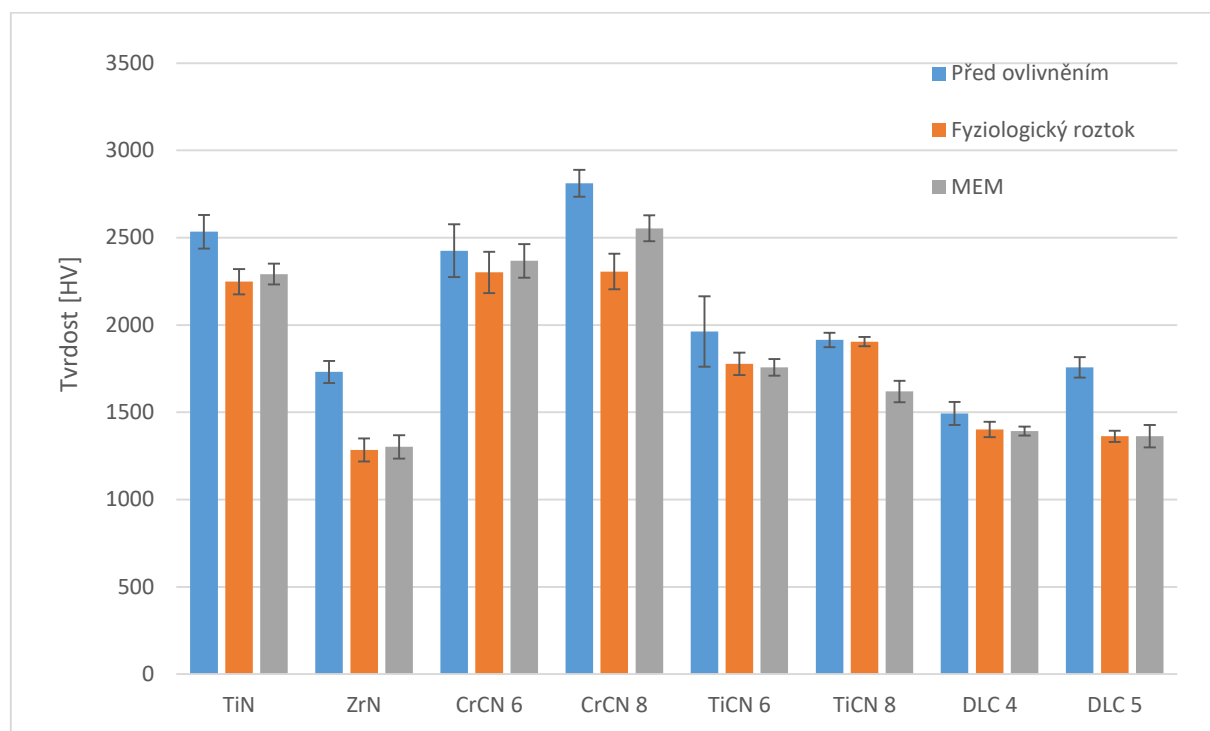
Při sledování tloušťky vrstev bylo zjištěno, že vrstvy vystavené simulačním tekutinám průběhu 336 hodin experimentu neměny svoji tloušťku na tolik, aby bylo možné jednoznačně rozhodnout, zda dochází k „rozpuštění“ vrstev v simulačních médiích viz graf. 4.15.



**Graf 4.15:** Grafické znázornění degradace tloušťky vrstev

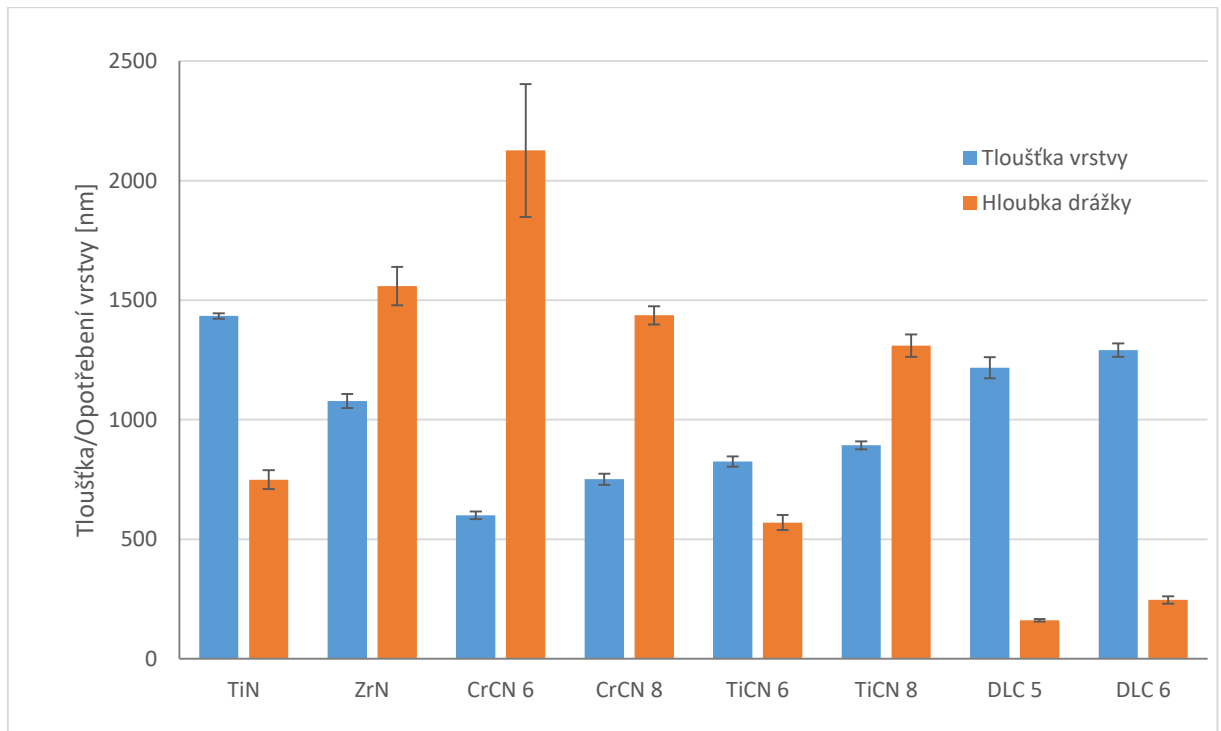
Z naměřených hodnot tvrdostí lze konstatovat, že u většiny vrstev dochází k degradaci povrchu vztahované k jeho tvrdosti (viz Graf 4.16) v obou simulovaných

tekutinách. U vrstev vytvořených metodou Arc-PVD je tento jev s největší pravděpodobností způsoben uvolněním částic v povrchu. Tyto částice mají větší tvrdost než samotná vrstva.



**Graf 4.16:** Změna tvrdosti vrstev po interakci s médií

Z naměřených hodnot opotřebení po tribologických experimentech lze konstatovat, že pouze u vrstev TiN, TiCN 6, DLC 5 a DLC 6 nedošlo k úplnému prodření vrstvy na substrát (viz Graf 4.17). U vrstvy TiN došlo v průběhu tribologického experimentu k přibližně 52 % opotřebení, u vrstvy TiCN 6 došlo k 69% opotřebení a u uhlíkových vrstev došlo k 13% opotřebení u DLC 5 a 19% opotřebení u vrstvy DLC 6.



**Graf 4.17:** Grafické znázornění hloubky drážky po tribologii s porovnáním ke tloušťkám vrstev

## 5 Diskuze

### 5.1 Shrnutí poznatků k vrstvám deponovaným metodou RF PACVD

V kapitole 4.1 byla popsána příprava vrstev na bázi uhlíku (DLC) metodou RF PACVD. Účelem studia těchto vrstev bylo ověřit vhodnost těchto vrstev k použití jakožto bariéry proti vyluhování nežádoucích prvků z povrchu substrátu (austenitické oceli WNr. 1.4404) do fyziologického roztoku. Bylo připraveno několik sad vzorků lišících se depozičními parametry (výkon/předpětí zdroje a čas depozice). Hodnocenými veličinami byly:

- tloušťka vrstev,
- morfologie povrchu vrstev,
- adheze vrstev k substrátu,
- bariérní schopnosti.

Bylo očekáváno, že s rostoucím depozičním časem poroste i tloušťka vrstev. Výsledky ukázaly, že maximální tloušťky bylo dosaženo v depozičním čase 2 minuty při všech použitých výkonech. Toto může být zapříčiněno pravděpodobně rostoucím vlivem odprašování při iontovém bombardování v průběhu procesu. Procesy v prostoru komory jsou velice komplikované a bylo by zapotřebí dalších testů a měření pro objasnění tohoto jevu. Vliv nastaveného předpětí zdroje na výslednou tloušťku nebyl prokázán.

Nebyl prokázán žádný vliv zvolených procesních parametrů na morfologii a drsnost deponovaných vrstev. Tyto parametry byly ovlivněny především morfologií povrchu substrátu. Pro relevantní vyhodnocení by bylo třeba vrstvy deponovat na dokonale hladký povrch (Si wafer; štípaná slída).

Pomocí scratch testu byly naměřeny nízké hodnoty adheze všech DLC vrstev vytvořených metodou RF PACVD, což je však do značné míry zapříčiněno velmi malou tloušťkou vrstev a členitým povrchem substrátu po procesu iontového čištění. Toto vedlo ke zkreslení výsledků testů.

Z výsledků testů vyluhovatelnosti je zřejmé, že i přes malou tloušťku všechny deponované vrstvy mají vynikající bariérní schopnosti, čímž prokázaly vhodnost pro využití jakožto bariérní vrstvy.

Zlepšení adheze DLC vrstev lze dosáhnout odlišnou metodou depozice, protože byly obdobné vrstvy připraveny metodou RF PACVD / MS, kde se nejprve vytváří tenká adhezní vrstva (nejčastěji Ti), s následnou gradientní mezivrstvou TiC.

## **5.2 Shrnutí poznatků k vrstvám deponovaným metodou RF PACVD / MS**

Metodou RF PACVD / MS byly připraveny dvě skupiny finálních vrstev – jedny uhlíkové a druhé na bázi TiN. Pod finální uhlíkové vrstvy byly nanесeny adhezní mezivrstvy Ti a gradientní mezivrstvy TiC; pro finální TiN vrstvy byly použity adhezní mezivrstvy Ti a gradientní mezivrstvy TiN. Pro depozici byly použity čisté plyny ( $\text{CH}_4$  pro DLC a  $\text{N}_2$  pro TiN).

Energiově-disperzní analýza představovala jedinou disponibilní metodu pro vyhodnocení chemického složení deponovaných vrstev. Pro kvantifikaci byl přístroj kalibrován na standardech Ti, TiC a TiN. Navzdory tomu je třeba brát výsledky měření (obzvláště u lehkých prvků jako C a N) pouze jako orientační. Na základě provedených analýz chemického složení lze říci, že ve všech případech bylo dosaženo obdobného chemického složení (přibližné stechiometrické TiN). Množství argonu implantovaného do vrstev záviselo na použitém předpětí – s rostoucím předpětím mírně roste podíl Ar ve vrstvě. Výsledný podíl Ar přímo závisí také na použitém poměru parciálních tlaků procesních plynů Ar/ $\text{N}_2$ .

Tloušťka uhlíkových vrstev je závislá na pracovním tlaku v komoře, proto při depozici DLC 3 bylo nutné použít delší depoziční čas. Zdvojnásobení depozičního času (z 60 na 120 sekund) vedlo k dosažení přibližně shodné tloušťky vrstvy při použití čtvrtinového pracovního tlaku v komoře (5 místo 20 Pa). Výsledky nepotvrdily vliv změny předpětí na vzorku na dosaženou tloušťku; pro rozsah předpětí -500 až -700 V byly při zachování shodných ostatních podmínek dosaženy obdobné tloušťky.

U vrstev typu TiN nebyla na základě výsledků měření prokázána žádná jednoznačná závislost na předpětí ani na poměru parciálních tlaků procesních plynů;



tloušťka všech vrstev se pohybovala okolo 500 nm. Pro upřesnění by bylo třeba realizovat další experimenty.

Měření nanotvrdosti prokázalo závislost výsledné nanotvrdosti DLC vrstvy na předpětí zdroje. Při použití nižšího předpětí byla naměřena vyšší tvrdost a modul pružnosti těchto vrstev; navýšení předpětí na -700 V vedlo k výraznému poklesu tvrdosti. Toto může být zapříčiněno rozdílným poměrem vznikajících  $sp^2$  /  $sp^3$  vazeb, tuto hypotézu by však bylo třeba potvrdit dalšími analýzami (XRD, Ramanova spektroskopie...).

U TiN vrstev bylo dosaženo maximální tvrdosti ( $2352 \pm 221$  HV) při použití nejvyššího předpětí (-500 V). Naopak nemenší tvrdost ( $1229 \pm 38$ ) měla vrstva získaná při nejnižším předpětí (-200 V).

DLC vrstvy deponované metodou RF PACVD / MS ukázaly oproti vrstvám deponovaným metodou RF PACVD výrazně vyšší hodnoty kritického zatížení, při němž dochází k úplnému odtržení vrstvy ( $Lc_3$ ). Hodnoty  $Lc_3$  v případě vytvoření adhezních mezivrstev dosahovaly přibližně 3 až 4-násobných hodnot ( $Lc_3 \approx 30$  N).

Na základě provedených měření lze konstatovat, že adheze vrstev deponovaných metodou RF PACVD / MS závisí na předpětí při depozici samotné DLC vrstvy. Při nižších předpětích na substrátu byla měřena vyšší adheze vrstvy. Naměřená adheze TiN vrstev nevykazovala žádnou závislost. Převezmeme-li podmínku adheze pro vrstvy používané na obráběcí nástroje, musí být adheze vrstvy k substrátu alespoň 20 N. Tuto podmínku splňují pouze vrstvy DLC 1, 3 a 4; ostatní vrstvy vytvořené touto metodou této podmínce nevyhovují.

Koeficienty tření DLC i TiN vrstev vytvořených metodou RFPVD / MS se pohybovaly v rozmezí od 0,11 do 0,18, kromě vrstvy TiN 2, u které byl naměřen koeficient tření 0,28. Na základě vyhodnocení opotřebení vrstev bylo zjištěno, že u vrstev TiN dochází k v průběhu experimentu kromě plastické deformace i k vydrolení materiálu vrstvy (obr. 4.18 až 4.21). U DLC vrstev došlo převážně k plastické deformaci vrstvy (obr. 4.14 až 4.17). Při hodnocení opotřebení keramické kuličky (protikusu) lze konstatovat, že kuličky použité pro tribologické experimenty na DLC vrstvách vykazovaly až 100-násobně nižší opotřebení než kuličky použité pro vrstvy na bázi TiN.

Průměrná drsnost povrchu byla hodnocena pomocí mikroskopie atomárních sil. Získané hodnoty drsnosti povrchu  $S_a$  se pohybují okolo 1 nm pro DLC vrstvy a v rozmezí 2 až 13 nm pro vrstvy TiN.

### **5.3 Shrnutí poznatků k vrstvám deponovaným metodou Arc-PVD**

V této kapitole byla popsána příprava několika typů vrstev, byly použity dvě metody depozice. Pro vrstvy TiN, TiCN, ZrN, CrCN byla použita metoda Arc-PVD, to především pro porovnání vlastností TiN vrstev, které, jak bylo prokázáno v předchozí kapitole, neměly dostatečnou adhezi. Pro vrstvy na bázi uhlíku byla použita metoda RF PACVD / MS, kde na rozdíl od předchozí kapitoly před samotnou depozicí vrstev byla kompletně čištěna a leptána komora.

Drop Test měl přiblížit vhodnost zkoumaných vrstev pro styk s buňkami. Z praxe vychází, že nejvhodnější pro růst buněk je hodnota kontaktního úhlu v rozmezí 50-70°. Této podmínce nejvíce odpovídaly vrstvy na bázi uhlíku, u kterých byl naměřen kontaktní úhel mezi 63 – 72°. U vrstev deponovaných metodou Arc-PVD byl naměřený kontaktní úhel v rozmezí 95 – 105°. Kontaktní úhel není jediný parametr, který ovlivňuje proliferaci buněk. Velký význam na proliferaci buněk má také morfologie povrchu a chemické složení.

Studium chování tenkých vrstev v kontaktu s osteoblasty MG63 v in vitro testech prokázalo, že všechny zvolené vrstvy jsou cytokompatibilní s osteoblasty MG63. Nejlepších výsledků proliferace dosahovala vrstva TiCN 6; až dvojnásobku proliferace buněk na TCP (kultivační jamka). Nejhorších výsledků dosahovaly vrstvy DLC 5 a DLC 6. Toto je pravděpodobně způsobeno tím, že DLC vrstvy nebyly testovány společně s vrstvami vytvořenými metodou Arc-PVD; bylo použito jiného štěpu buněk osteoblastů.

Hodnocení adheze vrstev prokázalo, že téměř všechny deponované vrstvy vyhovují podmínce použití, že minimální kritické zatížení  $Lc_1$  (první porušení vrstvy) je 20 N. U vrstev TiCN 6 a 8 došlo k prvnímu narušení vrstvy mezi 7 – 15 N.

Měření drsnosti povrchu bylo zjištěno, že navzdory předpokladu, že se zvyšující se drsností povrchu se zvyšuje proliferace buněk nejlépe proliferovaly buňky na vrstvě TiCN 6, kde drsnost povrchu  $S_a = 8$  nm, na vrstvě ZrN při drsnosti povrchu  $S_a = 4$  nm, na vrstvě TiN při drsnosti povrchu  $S_a = 8$  nm. Nejhuře pak buňky

proliferovaly na vrstvách DLC 5 (drsnost povrchu Sa = 48 nm) a DLC 6 (drsnost povrchu Sa = 45 nm).

#### 5.4 Shrnutí poznatků k degradaci vrstev

Byly připraveny vrstvy metodou Arc-PVD (TiN, TiCN, CrCN a ZrN) a RF PACVD/ MS (DLC). Tyto vrstvy byly podrobeny následnému testování ve dvou médiích simulujících tělní tekutiny (fyziologický roztok a Minimal Essetial Medium - MEM). Vzorky s připravenými vrstvami byly do těchto roztoků ponořeny a umístěny do laboratorní sušárny, resp. do inkubátoru, kde byly ponechány po dobu 336 hodin při teplotě 37 °C. Po tomto zatížení byla na vzorcích sledována degradace vrstev.

Při měření adheze nebylo možné jednoznačně určit, zda dochází k degradaci vrstev. Proto bylo třeba zhotovit tzv. Studentův T-Test (definuje, zda se zjištěné střední hodnoty liší). Jeli výsledná hodnota menší jak 5 %, došlo s největší pravděpodobností k degradaci vrstvy. Jak je z tabulky 5.1 zřejmé, TiN vrstva nedegradovala ani v jedné tekutině na rozdíl od např. CrCN 6 vrstvy, která degradovala v obou tekutinách. Celkový vliv degradace na systém vrstva-substrát nelze jednoznačně predikovat vzhledem ke krátkému času interakce mezi deponovanými vrstvami a použitými médii.

**Tabulka 5.1:** Výsledky T-Testu pro adhezi vrstev k substrátu

	T-Test [%]	
	Fyz. roztok	MEM
<b>TiN</b>	28,06	38,35
<b>ZrN</b>	8,78	4,23
<b>CrCN 6</b>	0,11	2,29
<b>CrCN 8</b>	10,19	2,94
<b>TiCN 6</b>	48,25	1,12
<b>TiCN 8</b>	0,94	0,79
<b>DLC 5</b>	15,46	22,33
<b>DLC 6</b>	0,20	0,26

Při hodnocení tloušťky vrstev byla zjištěna mírná změna u všech testovaných vzorků. Tato změna však může být způsobena nehomogenitou deponovaných vrstev.

Měření tvrdosti prokázalo povrchovou degradaci vrstev vztaženou k tvrdosti. Na základě provedeného T-Testu (výsledky viz Tabulka 5.2), lze prohlásit, že vrstvy TiN, ZrN, CrCN 6 a DLC degradují při vystavení fyziologickému roztoku a MEM. Vzhledem ke krátkému času interakce těchto vrstev s médii, není možné jednoznačně

stanovit vliv této degradace na celkové chování systému vrstva-substrát při vystavení médiu po delší časový interval.

**Tabulka 5.2:** Výsledky T-Testu z měření nanotvrdosti

T-Test [%]		
	Fyz. roztok	mem
TiN	1,60	2,46
ZrN	0,12	0,14
CrCN 6	20,77	33,85
CrCN 8	0,31	1,35
TiCN 6	19,18	11,81
TiCN 8	40,24	0,36
DLC 5	7,44	7,44
DLC 6	0,17	0,16

Dle předpokladu vykazovaly vrstvy na bázi uhlíku nejlepší chování při měření tribologických vlastností ve fyziologickém roztoku a teplotě 37 °C. Koeficient tření DLC vrstev se pohyboval v rozmezí 0,06 – 0,09 a v průběhu experimentu došlo k plastické deformaci vrstvy a to pouze v rozsahu 13 – 20 %. Vrstva TiN měla koeficient tření 0,324 a došlo k opotřebení vrstvy do hloubky přibližně 52 %. Koeficient tření vrstvy TiCN 6 byl 0,231 a opotřebení vrstvy po tribologickém experimentu bylo 69 %. Nejhorší chování vykazovaly vrstvy ZrN, CrCN 6, CrCN 8 a TiCN 8, u kterých došlo v průběhu experimentu k prodření na substrát. Koeficient tření těchto vrstev je zkrácen koeficientem tření mezi substrátem (materiál WNr 1.4404) a kuličkou (materiál Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 6 Závěr

V práci byla řešena problematika depozice vrstev pro medicínské aplikace s využitím několika různých metod depozice. Příprava vrstev metodou RF PACVD se zvolenými parametry depozice není zcela vhodná pro vrstvy pro medicínské aplikace z důvodu nedostatečné adheze. Pro úspěšnou aplikaci této metody přípravy vrstev by bylo třeba zhotovit ještě vhodnou adhezní mezivrstvu. Vrstvy připravené touto metodou však pomohly prokázat, jaká minimální tloušťka vrstvy je potřebná k vytvoření dostatečné bariery, která zabrání uvolňování alergenních prvků ze substrátu do simulovaných tekutin.

Uhlíkové vrstvy deponované metodou RF PACVD / MS po odladění vhodných parametrů depozice a volbě vhodných adhezních a gradientních mezivrstev vykazovaly nejlepší odolnost vůči opotřebení s velmi nízkým koeficientem tření při tribologických testech. Při studiu degradace vrstev prokázala vrstva DLC 5 velmi dobrou odolnost při interakci s fyziologickým roztokem a MEM, kde jako jediná nevykazovala téměř žádný sklon k degradaci.

Vrstvy deponované metodou Arc-PVD se vyznačovaly vysokou tvrdostí a relativně nízkou drsností povrchu, avšak při přípravě vrstev docházelo k nežádoucímu napaření částic o velikosti jednotek mikrometrů, které se pevně nezabudovávaly do vrstvy. Tyto částice byly z vrstvy následkem degradačních procesů uvolňovány. Je předpokladem, že by mohly způsobovat problémy při interakci s tkání.

Hodnocením biokompatibility bylo prokázáno, že morfologie povrchu, povrchová energie a chemické složení vrstvy ovlivňují proliferaci buněk osteoblastu MG63. Avšak všechny použité vrstvy prokázaly biokompatibilní chování na testované buňky.

Studium degradačních procesů prokázalo změny v morfologii povrchů vrstev vystavených tekutinám, fyziologickému roztoku a MEM, dále byly zjištěny změny tvrdosti a adheze připravených vrstev. Při takto krátké interakci nedocházelo k žádným extrémním změnám. Pro jednoznačné posouzení odolnosti vrstev vůči degradaci v simulačních médiích by bylo třeba provést experimenty s delší interakcí.

Ačkoliv byla práce realizována v omezeném rozsahu, přesto přinesla mnoho užitečných a zajímavých poznatků týkajících se vrstev používaných pro medicínské

implantáty. Na základě výsledků bylo možno posoudit vhodnost jednotlivých metod depozice tenkých vrstev pro přípravu vrstev použitelných pro medicínské implantáty, byly navrženy a ověřeny postupy tvorby biokompatibilních tenkých vrstev a experimentálně byly posouzeny jejich užité vlastnosti. Byl posouzen vliv morfologie, chemického složení a povrchového napětí (prostřednictvím měření kontaktního úhlu) na biokompatibilitu deponovaných tenkých vrstev. Zároveň byla vypracována nová metodika hodnocení biokompatibility a užité vlastností tenkých vrstev určených pro aplikaci na medicínské implantáty.

## Literatura

- [1] KLUSÁK, O. Biokompatibilní materiály na bázi kovů a jejich využití. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010, 74 s.
- [2] MITURA, S.; NIEDZIELSKI, P; WALKOWIAK, B. (Eds.), NANODIAM. New technologies for medical applications : studying and production of carbon surfaces allowing for controllable bioactivity. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006. ISBN 978-83-01-14951-2.
- [3] RATNER, B. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, 851 s. ISBN 01-258-2463-7.
- [4] VAVŘÍK P. et.al. Endoprotéza kolenního kloubu průvodce obdobím operace, rehabilitací a dalším životem, Praha: Triton 2005, 35 s. ISBN 8072545493.
- [5] GEETHA M., SINGH A.K., ASOKAMANI K., GOGIA A.K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants [cit. 20.4.2015]. Dostupné na [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udiB6TX14V47C931&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&view=c&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=61a3456b349ff1c43627004a2934add3](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udiB6TX14V47C931&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=61a3456b349ff1c43627004a2934add3).
- [6] SOCHOVÁ, L. Stanovení biokompatibility materiálů. Brno: Masarykova univerzita, Ústav biochemie, 2017, 46 s.
- [7] FARLEX, INC. Cytotoxicity [online]. Farlex, Inc:© 2003 – 2017 [cit. 10.05.2018] Citováno z: <http://medicaldictionary.thefreedictionary.com/cytotoxicity>.
- [8] WALLIN, Richard. A practical guide to ISO 10993-5: Cytotoxicity. Medical Device and Diagnostic Industry. 1998, vol. 20, pp. 96 – 98.
- [9] MÜNCH, H. J., et al, The association between metal allergy, total knee arthroplasty, and revision, Acta Orthopaedica, 2015; 86 (2), DOI 10.3109/17453674.2014.999614.
- [10] FRIGERIO E, Pigatto P D, Guzzi G, Altmare G., Metal sensitivity in patients, with orthopaedic implants: a prospective study. Contact Dermatitis 2011; 64: 273-9.
- [11] THOMAS, P., Thomsen, M., Krenn, V., Summer, B., Patients with suspected metal implant allergy: potential clinical pictures and allergological diagnostic approach (review), Travmatologija i ortopedija rosiji, 2014 – 3 (73).
- [12] RATNER, B. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, 851 s. ISBN 01-258-2463-7.

- [13] NIINOMI, M. Recent metallic materials for Biomedical Applications. Metallurgical and materials Transactions A. March 2002. vol 33 A. s. 477-486.
- [14] HÁJKOVÁ P., L. VOLESKÝ, J. CMELIK, Barrier effect of dlc thin films for potential application in biomedicine, NANOCON 2015, Conference Proceedings, 2015, pp. 495-499. ISBN 978-80-87294-63-5.
- [15] STEJSKAL, P. Kovové biokompatibilní materiály. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 41 s.
- [16] HANSEN, D.C., Metal corrosion in the human body: the ultimate bio-corrosion scenario, Electrochem. Soc. Interface 17 (2008) 31–34.
- [17] LONG, M., H. J. RACK, Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective, Biomaterials 19 (1998) 1621.
- [18] Keramické zubní implantáty [online]. Copyright ©2013 [cit. 13.06.2018]. Dostupné z: <http://www.keramicke-zubni-implantaty.cz/pro-pacienty/alergie-na-kovy>
- [19] ADÁMKOVÁ, Linda. Polymerní kostní implantáty: Přehled trvalých a vstřebatelných náhrad a výplní. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015, 52 s.
- [20] SERRO, A.P., C. Completo, R. Colaco, F. dos Santos, C. Lobato da Silva, J.M. Cabral, H. Araújo, E. Pires, B. Saramago, A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 3701–3707.
- [21] LOVE, C. et al., Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants -a review, Tribol. Int. 63 (2013) 141–150.
- [22] JOSKA, L., Fojt, J., The effect of porosity on barrier properties of DLC layers for dental implants, Applied Surface Science 262, 2012, p. 234– 239.
- [23] ROY, R. K. and K.-R. Lee, Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: a review, Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials 83B, 2007, p. 72–84.
- [24] DAVIS, J.R. (ed.). Handbook of materials for medical devices. Materials Park, OH: ASM International, c2003, 341 s. ISBN 087170790X.
- [25] FURMANEK I. Vliv teploty oceli AISI 316L na tvorbu uhlíkové vrstvy v procesu RF PACVD. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, 2008.69 s.



- [26] JELÍNEK, M. Aplikace laserových tenkých vrstev v lékařství. Fakulta biomedicínského inženýrství ČVUT. [cit. 2015-04-13] Dostupné na: <http://www.fbmi.cvut.cz/files/nodes/612/public/FBMI%20PhD%202-prof.%20Jelínek.PDF>.
- [27] Ortopedické implantáty společnosti MEDIN. [cit. 2015-04-13] Dostupné na: <http://www.medin.cz/ortopedicke-nahrady-implantaty-m/>.
- [28] NIEDZIELSKI, Piotr. Warstwy węgłowe na narzędziach skrawajacych. Lodz: Wydawnictwo PolitechnikiLodzkiej, 2005. ISSN 0137-4834.
- [29] TŮMOVÁ Š.; ZBIGNIEW R.; LOUDA P. Uhlíkové vrstvy a jejich aplikace v medicíně. Jemná mechanika a optika. 2007, 52 (3), 69-70. ISSN 0447-6441.
- [30] DORNER-REISEL, C. SCHURER, C. NISCHAN, O. SEIDEL, E. MULLER, Diamond-like carbon: alteration of the biological acceptance due to Ca–O incorporation, Thin Solid Films 420–421 (2002) 263–268.
- [31] HAUERT R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. Tribol Int 2004;37:991–1003.
- [32] GRABARCZYK J. Podstawy syntezy biowarstw węglowych w skali przemysłowej dla chirurgii kostnej. Zeszyty Naukowe Nr 1115, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2012. ISSN 0137-4834.
- [33] Powlaky Medthin™ pro lékařské účely. [cit. 2015-04-13] Dostupné na: <http://www.ionbond.com/cz/zakazkove-povlakovani/prospekty-ke-stazeni/>
- [34] COLL, B. F., P. JACQUOT, Surface modification of medical implants and surgical devices using TiN layers, Surf. Coat. Technol. 36 (1988) 867.
- [35] SOVAK, G., A. WEISS, I. GOTMAN, Osseointegration of Ti6Al4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method, J. Bone Joint Surg. Br. 82 (2000) 290.

- [36] SURVILIENE, S., S. BELLOZOR, M. KURTINAITIENE, V. A. SAFONOV, Protective properties of the chromium-titanium carbonitride composite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2004) 193–201.
- [37] GISPERT, M. P., A. P. SERRO, R. COLAÇO, E. PIRES, B. SARAMAGO, Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316 L austenitic stainless steel for orthopedic applications, *Wear* 263 (2007) 1060–1065.
- [38] SURVILIENE, S., S. BELLOZOR, M. KURTINAITIENE, V. A. SAFONOV, Protective properties of the chromium-titanium carbonitride composite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2004) 193–201.
- [39] BALACEANU, M., T. PETREUS, V. BRAIC, C. N. ZOITA, A. VLADESCU, C. E. COTRUTZ, M. BRAIC, Characterization of Zr-based hard coatings for medical implants applications, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2046–2050.
- [40] MARTIN, Edited by Peter M. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology . 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009, 861 s. ISBN 978 – 081 – 5520 -313.
- [41] GEORGE, Joy. Preparation of thin films. New York: M. Dekker, 1992, x, 374 p. ISBN 0824781961.
- [42] SESHAN, Krishna (ed.). Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002, xxviii, 629 s. Materials science and process technology series. ISBN 0-8155-1442-5.
- [43] KULHÁNEK, Petr. Úvod do teorie plazmatu. Vyd. 1. Praha: AGA, 2011. ISBN 978-80-904582-2-2.
- [44] MATTOX, Donald M., Physical vapor deposition (PVD) processes, Volume 100, Supplement 1, 2002, 394-408.

- [45] SREEHARSHA, K. Principles of physical vapor deposition of thin films. 1st ed. Boston: Elsevier, 2006. ISBN 008044699X.
- [46] Magnetron Sputtering Deposition Systems – Denton Vacuum. [cit. 31.7.2018] Dostupné na: <https://dentonvacuum.com/products-technologies/magnetron-sputtering>.
- [47] LÜLLMANN, H. Farmakologie a toxikologie. Praha: Grada Publishing, 2004. 80-247-0836-1
- [48] KUBÍNEK, R., Vujtek, M., Holubová, R.: Mikroskopie atomárních sil, MFMI, 10, 2001/9, str. 536-547, ISSN 1210-1761.
- [49] HOWLAND, Rebecca; BENATAR, Lisa. A Practical Guide: To Scanning Probe Microscopy. Park scientific instruments, 1996.
- [50] GENTLEMAN, M. M.; GENTLEMAN, E. (2014). The role of surface free energy in osteoblast–biomaterial interactions. International Materials Reviews. 59(8): 417–429.
- [51] MITTAL K.L.: Contact Angle, Wettability and Adhesion. vol. 4, VSP, Boston 2006. ISBN 90-6764-436-6.
- [52] VELEŠ, P.: Mechanické vlastnosti a zkoušení kovů. SNTL, Praha, 1989; p. 19-389; ISBN 80-227-2178-6.
- [53] CSM INSTRUMENTS, [citováno dne 30.7.2017]. Dostupné na: <http://www.csm-instruments.com/scratch>.
- [54] SOSNOVÁ, M. Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování. [Online] 2006. [Citace: 15. 6.2017.] Dostupné na: [https://www.opi.zcu.cz/FRVS\\_zprava\\_dalsi\\_studium\\_sosnova.pdf](https://www.opi.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf).

- [55] ČSN EN 1811: Stanovení niklu uvolněného z výrobků přicházejících do přímého a dlouhodobého styku s pokožkou - Referenční zkušební metoda. Český normalizační institut, Praha, říjen 2008.
- [56] MARTINEZ, E. et al., Nanoindentation stress–strain curves as a method for thin-film complete mechanical characterization: application to nanometric CrN/Cr multilayer coatings, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 77 (3–4), (2003) 419–427.
- [57] T. Bakalova, N. Petkov, Hr. Bahchedzhiev, P. Kejzlar, P. Louda, "Comparison of mechanical and tribological properties of TiCN and CrCN coatings deposited by CAD", *Manufacturing Technology*, Vol. 16, No. 5, pp. 854 – 858 (2016) ISSN 1213-2489.

# Seznam ilustrací

<b>Obr. 3.1:</b> Grafické znázornění podílů alergenních reakcí na vybrané prvky	17
<b>Obr. 3.2:</b> Keramický zubní implantát	19
<b>Obr. 3.3:</b> Rozdíl mezi orbitální vazbou typu $\pi$ a typu $\sigma$ ( $\varphi$ -vlnová funkce, x-umístění	21
<b>Obr. 3.4:</b> Ternární fázový diagram klasifikující uhlíkové vrstvy v závislosti na obsahu vodíku a fází $sp^2$ a $sp^3$	22
<b>Obr. 3.5:</b> Princip odporového napařování	27
<b>Obr. 3.6:</b> Princip napařování laserem.	28
<b>Obr. 3.7:</b> Princip magnetronového napařování	29
<b>Obr.3.8:</b> Popis stavu smáčení podle Younga	33
<b>Obr. 3.9:</b> Zařízení pro měření kontaktního úhlu a stanovení volné povrchové energie.	35
<b>Obr. 3.10:</b> Vrypová zkouška; a) schéma uspořádání, b) snímek vrypu ze skenovacího elektronového mikroskopu.	36
<b>Obr.3.11:</b> Místa kritického zatížení	37
<b>Obr. 3.12:</b> Vyhodnocení vtisků	37
<b>Obr. 3.13:</b> Princip metody Ball-on-Disc.	38
<b>Obr. 3.14:</b> Schéma vyhodnocení opotřebení kuličky	39
<b>Obr. 3.15:</b> Schéma vyhodnocení opotřebení disku	38
<b>Obr. 3.16:</b> Schématické znázornění principu kalotestu.	40
<b>Obr. 3.17.:</b> Měření nanotvrdosti; a) mikro-nanotvrdoměr, b) nanoindentační křivka.	42
<b>Obr. 3.18:</b> Berkovichova zkouška; a) indenter, b) vtisk	42
<b>Obr. 4.1:</b> Morfologie povrchu substrátu z oceli WNr 1.4404	48
<b>Obr. 4.2:</b> Morfologie povrchu vzorku DLC IA (čas depozice 1 min., $U_{bias} = 700$ V)	48
<b>Obr. 4.3:</b> Morfologie povrchu vzorku DLC IIA (čas depozice 1 min., $U_{bias} = 750$ V)	49
<b>Obr. 4.4:</b> Morfologie povrchu vzorku DLC IIIA (čas depozice 1 min., $U_{bias} = 800$ V)	49
<b>Obr. 4.5:</b> Fotografie pvlakovací komory RF PACVD/MS	57
<b>Obr. 4.6:</b> Přístroj Struers Tegramin-25 a vyleštěné vzorky z oceli WNr 1.4404	58
<b>Obr. 4.7:</b> Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku TiN 1	60

<b>Obr. 4.8:</b> Znárodnění vybroušeného kulového vrchlíku a rozměrů mezikruží optickým mikroskopem u vzorku DLC 3	61
<b>Obr. 4.9:</b> Znárodnění zatěžovací síly ( $F_z$ [N]), koeficientu tření (COF [-]), akustické emise AE [V] a optického systému na vzorku vz-DLC 2	63
<b>Obr. 4.10:</b> Záznamy koeficientů tření v průběhu experimentů u vzorků s DLC vrstvami v závislosti na čase	64
<b>Obr. 4.11:</b> Záznamy koeficientů tření v průběhu experimentů u vzorků s TiN vrstvami v závislosti na čase	65
<b>Obr. 4.12:</b> Snímek obroušené části Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kuličky po trib. experimentu na vrstvě DLC 4	66
<b>Obr. 4.13:</b> Hodnocení šířky vytvořené stopy po tribologickém experimentu u vzorku s označením TiN 2 vůči kuličce Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	67
<b>Obr. 4.14:</b> Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku DLC 1	68
<b>Obr. 4.15:</b> Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku DLC 2	68
<b>Obr. 4.16:</b> Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku DLC 3	68
<b>Obr. 4.17:</b> Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku DLC 4	68
<b>Obr. 4.18:</b> Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku TiN 1	68
<b>Obr. 4.19:</b> Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku TiN 2	68
<b>Obr. 4.20:</b> Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku TiN 3	69
<b>Obr. 4.21:</b> Profil odbroušeného materiálu po tribologické zkoušce na vzorku TiN 4	69
<b>Obr. 4.22:</b> Morfologie povrchu vrstvy DLC 1	70
<b>Obr. 4.23:</b> Morfologie povrchu vrstvy DLC 2	70
<b>Obr. 4.24:</b> Morfologie povrchu vrstvy DLC 3	70
<b>Obr. 4.25:</b> Morfologie povrchu vrstvy DLC 4	70
<b>Obr. 4.26:</b> Morfologie povrchu vrstvy TiN 1	70
<b>Obr. 4.27:</b> Morfologie povrchu vrstvy TiN 2	70
<b>Obr. 4.28:</b> Morfologie povrchu vrstvy TiN 3	70
<b>Obr. 4.29:</b> Morfologie povrchu vrstvy TiN 4	70
<b>Obr. 4.30:</b> Snímek vzorků s nanesenými tenkými vrstvami TiN, ZrN, CrCN-6, CrCN-8, TiCN-6 a TiCN-8	76
<b>Obr. 4.31:</b> Snímek vzorků s nanesenými tenkými vrstvami a) DLC 5 a b) DLC 6	76
<b>Obr. 4.32:</b> 3D model povrchu austenitické oceli WNr. 1.4404, velikost skenované plochy 10 x 10 $\mu$ m	83
<b>Obr. 4.33:</b> 3D model povrchu vrstvy TiCN 6 velikost skenované plochy 10 x 10 $\mu$ m	83

<i>Obr. 4.34</i>	<i>Testované materiály v jamkových destičkách v médiu po nasazení buněk</i>	84
<i>Obr. 4.35:</i>	<i>Nasnímané rozhraní testovaného materiálu a buněk</i>	85
<i>Obr. 4.46:</i>	<i>Znázornění odlučování částic z povrchu u vrstvy s označením <b>CrCN 8</b></i>	85
<i>Obr. 4.47:</i>	<i>Znázornění odlučování částic z povrchu u vrstvy s označením <b>TiN</b></i>	85
<i>Obr. 4.48:</i>	<i>Znázornění odlučování částic z povrchu u vrstvy s označením <b>TiCN 8</b></i>	86
<i>Obr. 4.49:</i>	<i>Znázornění odlučování částic z povrchu u vrstvy s označením <b>ZrN</b></i>	86
<i>Obr. 4.50:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu <b>kontrolního vzorku</b></i>	86
<i>Obr. 4.51:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu <b>CrCN 6</b> vrstvy</i>	86
<i>Obr. 4.52:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu <b>CrCN 8</b> vrstvy</i>	87
<i>Obr. 4.53:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu <b>TiCN 6</b> vrstvy</i>	87
<i>Obr. 4.54:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu <b>TiCN 8</b> vrstvy</i>	87
<i>Obr. 4.55:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu <b>TiN</b> vrstvy</i>	87
<i>Obr. 4.56:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu <b>ZrN</b> vrstvy</i>	87
<i>Obr. 4.57:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu <b>DLC 5</b> vrstvy</i>	87
<i>Obr. 4.58:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na povrchu <b>DLC 6</b> vrstvy</i>	88
<i>Obr. 4.59:</i>	<i>Fluorescenčně obarvené buňky na dně kultivační jamky</i>	88
<i>Obr. 4.60:</i>	<i>Výsledek kultivace buněk na povrchu tenké vrstvy <b>TiN</b> po 24 hodinách</i>	89
<i>Obr. 4.61:</i>	<i>Výsledek kultivace buněk na povrchu tenké vrstvy <b>TiN</b> po 48 hodinách</i>	89
<i>Obr. 4.62:</i>	<i>Výsledek kultivace buněk na povrchu tenké vrstvy <b>TiN</b> po 72 hodinách</i>	89
<i>Obr. 4.63:</i>	<i>Povrch substrátu před ovlivněním 10x10<math>\mu</math>m</i>	95
<i>Obr. 4.64:</i>	<i>Povrch substrátu po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10<math>\mu</math>m</i>	95
<i>Obr. 4.65:</i>	<i>Povrch substrátu po ovlivnění <b>Minimal essential Media</b> 10x10<math>\mu</math>m</i>	95
<i>Obr. 4.66:</i>	<i>Povrch <b>TiN</b> vrstvy před ovlivněním 10x10<math>\mu</math>m</i>	96
<i>Obr. 4.67:</i>	<i>Povrch <b>TiN</b> vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10<math>\mu</math>m</i>	96
<i>Obr. 4.68:</i>	<i>Povrch <b>TiN</b> vrstvy po ovlivnění <b>Minimal essential Media</b> 10x10<math>\mu</math>m</i>	96
<i>Obr. 4.69:</i>	<i>Povrch <b>ZrN</b> vrstvy před ovlivněním 10x10<math>\mu</math>m</i>	96

<b>Obr. 6.70:</b> <i>Povrch ZrN vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10<math>\mu</math>m</i>	96
<b>Obr. 4.71:</b> <i>Povrch ZrN vrstvy po ovlivnění Minimal essential Media 10x10<math>\mu</math>m</i>	97
<b>Obr. 4.72:</b> <i>Povrch TiCN 6 vrstvy před ovlivněním 10x10<math>\mu</math>m</i>	97
<b>Obr. 4.73:</b> <i>Povrch TiCN 6 vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10<math>\mu</math>m</i>	97
<b>Obr. 4.74:</b> <i>Povrch TiCN 6 vrstvy po ovlivnění Minimal essential Media 10x10<math>\mu</math>m</i>	97
<b>Obr. 4.75:</b> <i>Povrch TiCN 8 vrstvy před ovlivněním 10x10<math>\mu</math>m</i>	98
<b>Obr. 4.76:</b> <i>Povrch TiCN 8 vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10<math>\mu</math>m</i>	98
<b>Obr. 4.77:</b> <i>Povrch TiCN 8 vrstvy po ovlivnění Minimal essential Media 10x10<math>\mu</math>m</i>	98
<b>Obr. 4.78:</b> <i>Povrch CrCN 6 vrstvy před ovlivněním 10x10<math>\mu</math>m</i>	99
<b>Obr. 4.79:</b> <i>Povrch CrCN 6 vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10<math>\mu</math>m</i>	99
<b>Obr. 4.80:</b> <i>Povrch CrCN 6 vrstvy po ovlivnění Minimal essential Media 10x10<math>\mu</math>m</i>	99
<b>Obr. 4.81:</b> <i>Povrch CrCN 8 vrstvy před ovlivněním 10x10<math>\mu</math>m</i>	99
<b>Obr. 4.82:</b> <i>Povrch CrCN 8 vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10<math>\mu</math>m</i>	99
<b>Obr. 4.83:</b> <i>Povrch CrCN 8 vrstvy po ovlivnění Minimal essential Media 10x10<math>\mu</math>m</i>	100
<b>Obr. 4.84:</b> <i>Povrch DLC 5 vrstvy před ovlivněním 10x10<math>\mu</math>m</i>	100
<b>Obr. 4.85:</b> <i>Povrch DLC 5 vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10<math>\mu</math>m</i>	100
<b>Obr. 4.86:</b> <i>Povrch DLC 5 vrstvy po ovlivnění Minimal essential Media 10x10<math>\mu</math>m</i>	101
<b>Obr. 4.87:</b> <i>Povrch DLC 6 vrstvy před ovlivněním 10x10<math>\mu</math>m</i>	101
<b>Obr. 4.88:</b> <i>Povrch DLC 6 vrstvy po ovlivnění fyziologickým roztokem 10x10<math>\mu</math>m</i>	101
<b>Obr. 4.89:</b> <i>Povrch DLC 6 vrstvy po ovlivnění Minimal essential Media 10x10<math>\mu</math>m</i>	102
<b>Obr. 4.90:</b> <i>měření tloušťky vrstvy TiN po interakci s MEM</i>	103
<b>Obr. 4.91:</b> <i>Fotografie po expozici vrstvy TiCN 6 s fyziologickým roztokem</i>	107
<b>Obr. 4.92:</b> <i>Sken povrchu vzorku TiCN 6: a) před interakcí, b) po interakci s Minimal Essential Media</i>	107



# Seznam tabulek

<b>Tabulka 4.1:</b> Pracovní parametry iontového bombardu.	46
<b>Tabulka 4.2:</b> Zvolené parametry procesu depozice DLC vrstev	46
<b>Tabulka 4.3:</b> Naměřené tloušťky tenkých DLC vrstev při depozici s předpětím - 700 V	47
<b>Tabulka 4.4:</b> Naměřené tloušťky tenkých DLC vrstev při depozici s předpětím - 750 V	47
<b>Tabulka 4.5:</b> Naměřené tloušťky tenkých DLC vrstev při depozici s předpětím - 800 V	47
<b>Tabulka 4.6:</b> Drsnost povrchu $S_a$ [nm] při předpětí - 700 V, vzorky skupina I	49
<b>Tabulka 4.7:</b> Drsnost povrchu $R_a$ [nm] při předpětí - 750 V, vzorky skupina II	49
<b>Tabulka 4.8:</b> Drsnost povrchu $R_a$ [nm] při předpětí - 750 V, vzorky skupina III	49
<b>Tabulka 4.9:</b> Hodnoty adheze [N] u DLC vrstev ze skupiny I, $U_{bias} = - 700$ V, $P = 160$ W	50
<b>Tabulka 4.10:</b> Hodnoty adheze [N] u DLC vrstev ze skupiny II, $U_{bias} = - 750$ V, $P = 180$ W	50
<b>Tabulka 4.11:</b> Hodnoty adheze [N] u DLC vrstev ze skupiny II, $U_{bias} = - 800$ V, $P = 200$ W	50
<b>Tabulka 4.12:</b> Výsledky vyluhovatelnosti prvků do zkušebního roztoku u referenčního vzorku austenitické oceli (A) a u vzorku z austenitické oceli s nanesenou vrstvou laku (B)	52
<b>Tabulka 4.13:</b> Hodnoty vylouhování Ni pro skupinu vzorků DLC I po 1 měsíci	53
<b>Tabulka 4.14:</b> Hodnoty vylouhování Ni pro skupinu vzorků DLC II po 1 měsíci	53
<b>Tabulka 4.15:</b> Hodnoty vylouhování Ni pro skupinu vzorků DLC III po 1 měsíci	53
<b>Tabulka 4.17:</b> Hodnoty obsahu niklu ve výluhu po 1. a 6. měsíci	54
<b>Tabulka 4.18:</b> Parametry procesu depozice DLC vrstev s adhezí Ti a gradientní TiC vrstvou	59
<b>Tabulka 4.19:</b> Parametry procesu depozice TiN vrstev s adhezí Ti a gradientní TiN vrstvou	59
<b>Tabulka 4.20:</b> Kontrola chemického složení vrstev na bázi DLC v [at. %]	60
<b>Tabulka 4.21:</b> Kontrola chemického složení vrstev na bázi TiN v [at. %]	60
<b>Tabulka 4.22:</b> Naměřené hodnoty tlouštěk vrstev DLC	61
<b>Tabulka 4.23:</b> Naměřené hodnoty tlouštěk vrstev TiN	61
<b>Tabulka 4.24:</b> Hodnoty nanotvrdostí a Young. mod. tenkých vrstev DLC	62
<b>Tabulka 4.25:</b> Hodnoty nanotvrdostí a Young. Mod. tenkých vrstev TiN	62
<b>Tabulka 4.26:</b> Hodnoty kritického zatížení $Lc_3$ [N] pro tenké vrstvy DLC	63

<b>Tabulka 4.27:</b> Hodnoty kritického zatížení Lc3 [N] pro tenké vrstvy TiN	63
<b>Tabulka 4.28:</b> Parametry tribologického experimentu (Ball-on-Disc)	64
<b>Tabulka 4.29:</b> Průměrné hodnoty koeficientu tření u DLC vrstev	65
<b>Tabulka 4.30:</b> Průměrné hodnoty koeficientu tření u TiN vrstev	65
<b>Tabulka 4.31:</b> Vypočtené objemy opotřebení kuliček z materiálu Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> vůči DLC tenkým vrstvám	66
<b>Tabulka 4.32:</b> Vypočtené objemy opotřebení kuliček z materiálu Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> vůči TiN tenkým vrstvám	66
<b>Tabulka 4.33:</b> Měřené šířky stop vzniklých po tribologických experimentech na DLC vrstvách	67
<b>Tabulka 4.34:</b> Měřené šířky stop vzniklých po tribologických experimentech na TiN vrstvách	67
<b>Tabulka 4.35:</b> Hodnoty průměrných drsností vrstev DLC	69
<b>Tabulka 4.36:</b> Hodnoty průměrných drsností vrstev TiN	69
<b>Tabulka 4.37:</b> Parametry procesu depozice tenkých vrstev nanesených metodou Arc-PVD	77
<b>Tabulka 4.38:</b> Parametry procesu depozice tenkých vrstev nanesených metodou RF PACVD/MS	77
<b>Tabulka 4.39:</b> Hodnoty naměřených kontaktních úhlů [°]	78
<b>Tabulka 4.40:</b> Naměřené hodnoty adheze [N] u zkoumaných tenkých vrstev	79
<b>Tabulka 4.41:</b> Změřené tloušťky studovaných vrstev v [nm]	80
<b>Tabulka 4.42:</b> Naměřené hodnoty nanotvrdosti [HV] zkoumaných tenkých vrstev	80
<b>Tabulka 4.43:</b> Naměřené hodnoty drsnosti povrchu Sa a Sz v [nm] o velikosti plochy 10 x 10 μm u zkoumaných vzorků	81
<b>Tabulka 4.44:</b> Naměřené hodnoty drsnosti povrchu Sa a Sz v [nm] o velikosti plochy 100 x 100 μm u zkoumaných vzorků	82
<b>Tabulka 4.45:</b> Naměřené hodnoty počtů buněk na 1 mm <sup>2</sup>	88
<b>Tabulka 4.46:</b> Měření adheze po interakci s kapalnými médii	93
<b>Tabulka 4.47:</b> Naměřené hodnoty drsností před ovlivněním a po interakci s médii 10 x 10 μm	94
<b>Tabulka 4.48:</b> Naměřené hodnoty drsností před ovlivněním a po interakci s médii 10 x 10 μm	94
<b>Tabulka 4.49:</b> Tabulka naměřených hodnot tlouštěk vrstev	103
<b>Tabulka 4.50:</b> Hodnocení tvrdosti pře a po interakci s medii	104
<b>Tabulka 4.51:</b> Průměrné hodnoty koeficientu tření	104
<b>Tabulka 4.52:</b> Měření hloubky opotřebení vrstev po tribologickém experimentu	105

<b>Tabulka 4.53:</b> Výpočet odbroušeného kulového vrchlíku na kuličce	106
<b>Tabulka 5.1:</b> Výsledky T-Testu pro adhezi vrstev k substrátu	115
<b>Tabulka 5.2:</b> Výsledky T-Testu z měření nanotvrdosti	116

## Seznam publikací

- 1) KACZMAREK, ŁUKASZ, PIOTR KULA, TOMASZ WARGA, et al. CREATION OF A 3D STRUCTURE BASED ON THE HIGH STRENGTH METALLURGICAL GRAPHENE®. *Surface Review and Letters* [online]. 2018 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1142/S0218625X18502062. ISSN 0218-625X. Dostupné z: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0218625X18502062>
- 2) ANDRŠOVA, Zuzana, Pavel KEJZLAR, Lukáš VOLESKÝ a Michal PETRŮ. The effect of deposition of metal charge compensation coating on surface morphology of samples for sem. In: NANOCON 2017. Ostrava: Tanger, 2018, s. 848-853. ISBN 978-808729481-9.
- 3) ACKERMANN, Michal, Jiří ŠAFKA, Lukáš VOLESKÝ, Jiří BOBEK a Jitendra Reddy KONDAPALLY. Impact Testing of H13 Tool Steel Processed with Use of Selective Laser Melting Technology. *Materials Science Forum*[online]. 2018, **919**, 43-51 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.919.43. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.919.43>
- 4) MARTINEK, Michal, Sumita SWAR, Veronika ZAJÍCOVÁ, et al. Pre-treatment of polyethylene terephthalate by Grignard reagents for high quality polypyrrole coatings and for altering the hydrophobicity. *Chemical Papers* [online]. 2017, **71**(12), 2403-2415 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1007/s11696-017-0235-3. ISSN 2585-7290. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11696-017-0235-3>
- 5) KUDLEK, Edyta, Daniele SILVESTRI, Stanisław WACŁAWEK, Vinod V.T. PADIL, Martin STUHLÍK, Lukáš VOLESKÝ, Pavel KEJZLAR a Miroslav ČERNÍK. TiO<sub>2</sub> immobilised on biopolymer nanofibers for the removal of bisphenol A and diclofenac from water. *Ecological Chemistry and Engineering S* [online]. 2017, **24**(3), 417-429 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1515/eces-2017-0028. ISSN 1898-6196. Dostupné z: <http://content.sciendo.com/view/journals/eces/24/3/article-p417.xml>
- 6) SWAR, Sumita, Veronika ZAJÍCOVÁ, Miroslava RYSOVÁ, Irena LOVĚTINSKÁ-ŠLAMBOROVÁ, Lukáš VOLESKÝ a Ivan STIBOR. Biocompatible surface modification of poly(ethylene terephthalate) focused on pathogenic bacteria: Promising prospects in biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2017, **134**(26) [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1002/app.44990. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.44990>
- 7) SUTYGINA, A. N., N. N. NIKITENKOV, E. B. KASHKAROV, et al. Influence of the plasma-immersion ion implantation of titanium on the structure, morphology, and composition of the surface layer of Zr–1Nb alloy. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* [online]. 2017, **11**(2), 452-457 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1134/S1027451017020343. ISSN 1027-4510. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S1027451017020343>
- 8) BAKALOVA, Totka, Lucie SVOBODOVÁ, Petra ROSICKÁ, Karolína BORŮVKOVÁ, Lukáš VOLESKÝ a Petr LOUDA. The application potential of SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or Ag nanoparticles as

- fillers in machining process fluids. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, **142**, 2237-2243 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.11.054. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652616318923>
- 9) KEJZLAR, Pavel, Zuzana ANDRŠOVÁ, Martin ŠVEC, Lukáš VOLESKÝ a Michal TREGLER. Possibilities of Usage of EBSD for Study of DC06 Steel Deformation. *Materials Science Forum* [online]. 2017, **891**, 101-105 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.891.101. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.891.101>
  - 10) BURIK, Peter, Pavol ZUBKO, Ladislav PEŠEK a Lukáš VOLESKÝ. Steel Pile-Up Characterization by Atomic Force Microscopy. *Materials Science Forum* [online]. 2017, **891**, 78-82 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.891.78. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.891.78>
  - 11) KASHKAROV, E.B., N.N. NIKITENKOV, A.N. SUTYGINA, M.S. SYRTANOV, O.V. VILKHIVSKAYA, T.S. PRYAMUSHKO, V.N. KUDIAROV a L. VOLESKY. Effect of titanium ion implantation and deposition on hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2016, **308**, 2-9 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.111. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897216309161>
  - 12) ŠAFKA, J, M ACKERMANN a L VOLESKÝ. Structural properties of H13 tool steel parts produced with use of selective laser melting technology. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2016, **709** [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1088/1742-6596/709/1/012004. ISSN 1742-6588. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/709/i=1/a=012004?key=crossref.82176b76031fe762aa0d265bbb211350>
  - 13) BAKALOVA, T, L SVOBODOVÁ, K BORŮVKOVÁ, P LOUDA a L VOLESKÝ. The influence of nanoadditives on the tribological properties of process fluids. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2016, **709** [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1088/1742-6596/709/1/012001. ISSN 1742-6588. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/709/i=1/a=012001?key=crossref.adc281f486d3f4de52612635bd038f70>
  - 14) BAKALOVA, Totka, Nikolay PETKOV, Tomáš BLAŽEK, Pavel KEJZLAR, Petr LOUDA a Lukáš VOLESKÝ. Influence of Coating Process Parameters on the Mechanical and Tribological Properties of Thin Films. *Defect and Diffusion Forum* [online]. 2016, **368**, 59-63 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.368.59. ISSN 1662-9507. Dostupné z: <https://www.scientific.net/DDF.368.59>
  - 15) BAKALOVA, Totka, Lucie SVOBODOVÁ, Adéla COUFALOVÁ, Nikolay PETKOV, Pavel KEJZLAR, Petr LOUDA a Lukáš VOLESKÝ. Biocompatibility of Surfaces of TiCN Thin Films. *Defect and Diffusion Forum* [online]. 2016, **368**, 64-68 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.368.64. ISSN 1662-9507. Dostupné z: <https://www.scientific.net/DDF.368.64>
  - 16) VOLESKÝ, Lukáš, Totka BAKALOVA, Karolína BORŮVKOVÁ a Petr LOUDA. The Impact of the Deposition Parameters on the Mechanical Properties of Thin Carbon Layers. *Defect and Diffusion Forum* [online]. 2016, **368**, 95-98 [cit. 2018-09-03]. DOI:

10.4028/www.scientific.net/DDF.368.95. ISSN 1662-9507. Dostupné z:  
<https://www.scientific.net/DDF.368.95>

- 17) ACKERMANN, Michal, Jiří ŠAFKA a Lukáš VOLESKÝ. Selective Laser Melting Technology and Manufacturing of Accurate Thin Structures. *Materials Science Forum* [online]. 2016, **862**, 104-111 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.862.104. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.862.104>
- 18) BEDIKYAN, LIDIYA, STOIL ZAKHARIEV, PAVEL KEJZLAR, LUKAS VOLESKY, ARGARITA ZAKHARIEVA, NIKOLAY PETKOV a PETR LOUDA. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TIO<sub>2</sub> THIN FILMS FOR UV SENSOR. *MM Science Journal* [online]. 2015, **2015**(04), 818-820 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.17973/MMSJ.2015\_12\_201520. ISSN 18031269. Dostupné z: <http://www.mmscience.eu/december-2015.html#201520>
- 19) BURIK, Peter, Ladislav PEŠEK a Lukáš VOLESKÝ. Pile-Up Correction of Mechanical Characteristics of Individual Phases in Various Steel by Depth Sensing Indentation. *Key Engineering Materials* [online]. 2015, **662**, 7-10 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.662.7. ISSN 1662-9795. Dostupné z: <https://www.scientific.net/KEM.662.7>
- 20) HÁJKOVÁ, P., L. VOLESKÝ a J. ČMELÍK. Barrier effect of DLC thin films for potential application in biomedicine. In: *Nanocon 2015*. Ostrava: Tanger, 2015, s. 495-499. ISBN 978-808729463-5.
- 21) SOBCZYK-GUZENDA, A., S. OWCZAREK, H. SZYMANOWSKI, A. WYPYCH-PUSZKARZ, L. VOLESKY a M. GAZICKI-LIPMAN. Plasma enhanced chemical vapor deposition of iron doped thin dioxide films, their structure and photowetting effect. *Thin Solid Films* [online]. 2015, **589**, 605-612 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.06.025. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060901500632X>
- 22) SOBCZYK-GUZENDA, A., S. OWCZAREK, H. SZYMANOWSKI, L. VOLESKY, B. WALKOWIAK, S. MISZCZAK a M. GAZICKI-LIPMAN. Iron doped thin TiO<sub>2</sub> films synthesized with the RF PECVD method. *Ceramics International* [online]. 2015, **41**(6), 7496-7500 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.02.071. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215002904>
- 23) BURIK, Peter, Ladislav PEŠEK a Lukáš VOLESKÝ. Effect of Pile-Up on the Mechanical Characteristics of Steel by Depth Sensing Indentation. *Key Engineering Materials* [online]. 2014, **606**, 81-84 [cit. 2018-09-03]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.606.81. ISSN 1662-9795. Dostupné z: <https://www.scientific.net/KEM.606.81>