



# Studium mechanických vlastností tenkých vrstev použitelných pro totální endoprotézy Temporomandibulárního kloubu

## Bakalářská práce

*Studijní program:*

*Autor práce:*

*Vedoucí práce:*

B0715A270008 Strojírenství

**Anna Krobotová**

Ing. Lukáš Voleský, Ph.D.

Katedra materiálu





## Zadání bakalářské práce

# Studium mechanických vlastností tenkých vrstev použitelných pro totální endoprotézy Temporomandibulárního kloubu

*Jméno a příjmení:* **Anna Krobotová**  
*Osobní číslo:* S19000277  
*Studijní program:* B0715A270008 Strojírenství  
*Zadávací katedra:* Katedra materiálu  
*Akademický rok:* 2021/2022

### Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou totálních endoprotéz Temporomandibulárního kloubu
2. Seznamte se s problematikou tvorby a hodnocení tenkých vrstev
3. Navrhněte a vytvořte vhodné vrstvy pro totální endoprotézy Temporomandibulárního kloubu
4. Experimentálně ověřte vlastnosti vytvořených vrstev
5. Diskutujte dosažené výsledky a formulujte závěry

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy: 40  
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická  
Jazyk práce: Čeština



### Seznam odborné literatury:

SEDLÁČEK, Vladimír. *Povrchy a povlaky kovů*. Praha: Ediční středisko ČVUT, 1992. ISBN 80-01-00799-5.  
*Materials surface processing by directed energy techniques*. Editor Yves PAULEAU. Amsterdam: Elsevier, 2006. ISBN 0-08-044496-2.  
DAŘOUREK, Karel. *Vybrané technologie povrchových úprav*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-807372-168-8.  
MACHOŇ, Vladimír. *Léčba onemocnění čelistního kloubu*. Praha: Grada, 2008. ISBN 9788024723945

Vedoucí práce: Ing. Lukáš Voleský, Ph.D.  
Katedra materiálu

Datum zadání práce: 13. října 2021  
Předpokládaný termín odevzdání: 3. února 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan

L.S.

prof. Ing. Petr Louda, CSc.  
vedoucí katedry

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

22. května 2022

Anna Krobotová

## Poděkování

Tato bakalářská práce byla zpracována s využitím výsledků dosažených za použití infrastruktury v režimu open access v rámci projektu „Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin“ (LM2018119), který finančně podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Lukáši Voleskému, Ph.D. za rady, vedení a pomoc při realizaci bakalářské práce. Mé velké díky z hlediska odborné pomoci a času při zpracování patří zejména Ing. Totce Bakalové, Ph.D. a Ing. Michalu Krafkovi.

Dále patří poděkování paní Mgr. Oldřišce Parmové za jazykovou a stylistickou korekturu této práce. V neposlední řadě bych ráda poděkovala Ing. Janu Kouteckému, vedoucímu vývojového týmu firmy MEDIN a.s., a panu Ing. Michalu Sívrovi z firmy ProSpon, spol. s.r.o. za informace a cenné rady z praxe.

Srdečné poděkování patří mé rodině a okruhu mých nejbližších přátel, kteří mi byli velkou morální a psychickou oporou v průběhu celého studia, i mimo něj.

## Anotace

Bakalářská práce je zaměřena na tenké vrstvy použitelné pro totální endoprotézy temporomandibulárního kloubu. Teoretická část se zabývá popisem temporomandibulárního kloubu a jeho kloubní náhrady, tvorbou tenkých vrstev a metodami jejich hodnocení. V experimentální části se uvádí zvolený substrát pro nanášení vrstev, výběr tenkých vrstev, jejich depozice a vyhodnocení tenkých vrstev. Byla provedena chemická analýza vzorků, zkouška vyluhovatelnosti a hodnocení jejich tloušťky, morfologie, nanotvrdosti a tribologických vlastností.

**Klíčová slova:** temporomandibulární kloub, totální endoprotéza, depozice tenkých vrstev, metody hodnocení tenkých vrstev

## Annotation

This bachelor thesis is focused on thin layers suitable for total temporomandibular joint endoprostheses. The theoretical part deals with the description of the temporomandibular joint and its replacement, formation of thin layers and methods of their evaluation. The experimental part presents the chosen substrate for the application of the layers and their selection, deposition and evaluation. Chemical analysis of the samples was performed together with the leachability test and the evaluation of their thickness, morphology, nanohardness and tribological properties.

**Keywords:** temporomandibular joint, total joint replacement, thin layers deposition, evaluation methods for coatings

# Obsah

1	Úvod.....	10
2	Teoretická část .....	11
2.1	Temporomandibulární kloub a jeho endoprotéza .....	11
2.1.1	Temporomandibulární kloub.....	11
2.1.2	Totální endoprotéza temporomandibulárního kloubu .....	12
2.2	Tvorba tenkých vrstev .....	16
2.2.1	Metoda Physical Vapour Deposition.....	16
2.2.2	Metoda Chemical Vapour Deposition .....	19
2.3	Hodnocení tenkých vrstev .....	20
2.3.1	Struktura, morfologie a chemická analýza povrchu.....	20
2.3.2	Měření tloušťky vrstvy .....	21
2.3.3	Tribologické vlastnosti .....	22
2.3.4	Scratch test .....	23
2.3.5	Tvrdomost tenkých vrstev .....	24
2.3.6	Vyluhovatelnost .....	25
3	Experimentální část.....	26
3.1	Materiál substrátu a navržené tenké vrstvy .....	26
3.2	Příprava vzorků.....	26
3.3	Depozice tenkých vrstev .....	26
3.4	Hodnocení tenkých vrstev .....	30
3.4.1	Měření tloušťky tenkých vrstev .....	30
3.4.2	Chemická analýza vzorků .....	30
3.4.3	Morfologie vzorků.....	34
3.4.4	Nanotvrdomost tenkých vrstev .....	37

3.4.5	Tribologické vlastnosti vzorků.....	37
3.4.6	Zkouška vyluhovatelnosti vzorků .....	42
4	Diskuze a vyhodnocení výsledků.....	45
4.1	Tloušťka tenkých vrstev .....	45
4.2	Chemická analýza vzorků.....	45
4.3	Morfologie tenkých vrstev.....	46
4.4	Nanotvrdost tenkých vrstev .....	46
4.5	Tribologické vlastnosti tenkých vrstev .....	47
4.6	Zkouška vyluhovatelnosti tenkých vrstev .....	47
5	Závěr .....	48
	Zdroje .....	49
	Seznam obrázků .....	53
	Seznam tabulek .....	55



## Seznam zkratek

<b>ZKRATKA</b>	<b>VÝZNAM</b>	<b>POPIS</b>
CVD	Chemical Vapour Deposition	Chemická depozice par
DLC	Diamond-Like Carbon	Tenká vrstva, uhlíková
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy	Energiově disperzní spektroskopie
IPA	Isopropyl alcohol	Izopropylalkohol
PACVD	Plasma Enhanced CVD	Plazmaticky aktivovaná metoda CVD
PMMA	Polymethylmetaakrylát	
PTFE	Polytetrafluoroetylen	
PVD	Physical Vapour Deposition	Fyzikální depozice par
SEM	Scanning Electron Microscope	Rastrovací elektronový mikroskop
TEP	Totální endoprotéza	Úplná kloubní náhrada
TI	Tolerable intake	Tolerované příjmy pro expozici
TMK	Temporomandibulární kloub	Čelistní kloub
UHMWPE	Ultra-high-molecular-weight polyethylene	Ultravysokomolekulární polyethylen

# 1 Úvod

Tenkové vrstvy mají široké spektrum aplikací. Ve zdravotnictví jsou deponovány na materiály chirurgických nástrojů, nebo implantátů. Jejich význam spočívá ve zlepšení biokompatibility a také zvýšení odolnosti proti opotřebení. Pro implantáty se běžně užívají kovové materiály, jejich slitiny, polymery a keramika. Z kovů je to zejména titan a jeho slitiny (např. Ti6Al4V), neboť vykazuje vysokou biokompatibilitu. Avšak podle záznamů organizace MELISA, zabývající se diagnostikou citlivosti na kovy, prokazují 4% pacientů senzitivitu na titan a jeho slitiny.

Temporomandibulární kloub je jeden z nejsložitějších a nejvíce zatěžovaných kloubů v těle. Totální endoprotéza TMK nahrazuje jeho plnou funkci, tudíž jsou na ni kladeny vysoké nároky proti opotřebení. Pan doktor Machoň napsal ve své práci *Léčba onemocnění čelistního kloubu* „i malé věci mohou způsobovat velké potíže“. <sup>[1]</sup> Dále The National Institute of Dental and Craniofacial Research (NIDCR) udává "less is often best in treating TMJ disorders" <sup>[2]</sup>, což v překladu znamená, že méně je často pro léčbu poruch TMK to nejlepší. To bohužel naplatí ve všech případech. V těch nejzávažnějších je nutno využít kloubní náhradu. Totální endoprotézy čelistního kloubu zhotovují čtyři klíčoví výrobci - Zimmer Biomet <sup>[3]</sup>, TMJ Concepts<sup>[4]</sup>, Xilloc Medical Int BV<sup>[32]</sup> a Ortho Baltics Implants<sup>[5]</sup>. Dva z nich mezi využitými materiály pro danou kloubní náhradu uvádějí tenké vrstvy.

Cílem této práce bylo seznámit se s problematikou endoprotéz temporomandibulárního kloubu, tvorby a hodnocení tenkých vrstev, navrhnout a vytvořit vhodné vrstvy pro danou kloubní náhradu. Následně experimentálně ověřit a vyhodnotit zkoumané vlastnosti navržených a vytvořených vrstev. Provést diskuzi o dosažených výsledcích a formulovat závěry.

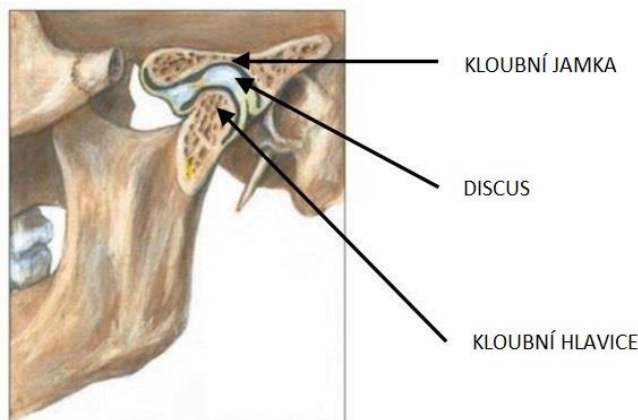
## 2 Teoretická část

### 2.1 Temporomandibulární kloub a jeho endoprotéza

Totální endoprotéza temporomandibulárního kloubu slouží k plnému nahrazení funkce čelistního kloubu. Tento kloub je jedním z nejvíce zatěžovaných kloubů v lidském těle. Zároveň patří ke kloubům nejsložitějším.<sup>[1]</sup> Tyto aspekty platí i pro jeho kloubní náhradu. První pokusy o použití kloubní náhrady TMK jsou zaznamenány v první polovině 19. století, kdy byl jako materiál využit kus dřeva. Moderní historie v této oblasti udává, že chirurg Christensen roku 1964 implantoval TEP pro TMK. V současnosti jde o standardní metodu léčby.<sup>[6][1]</sup>

#### 2.1.1 Temporomandibulární kloub

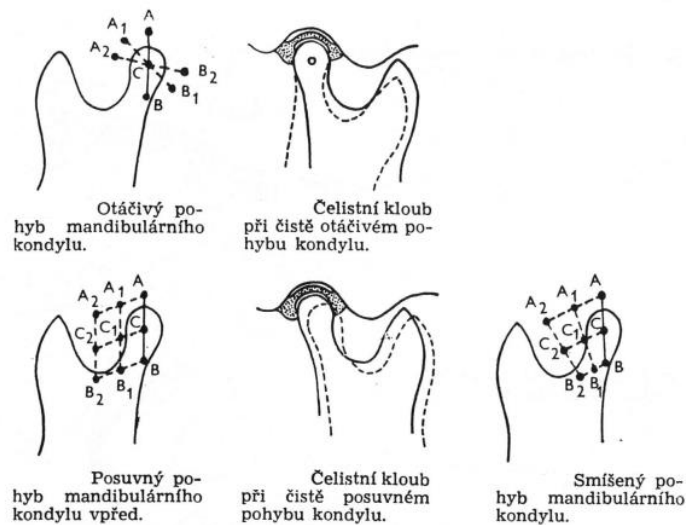
Čelistní kloub spojuje dolní čelist s lebkou a umožňuje pohyb této čelisti. Je to párový kloub. Z anatomického hlediska je složeným kloubem, což znamená, že obsahuje chrupavčitý terčík zvaný discus (*discus articularis*). Skládá se z kloubní hlavice (*caput mandibulae*) a kloubní jamky (*fossa mandibularis*), mezi které je vložen discus (obrázek 1). Ten rozděluje kloub na dva nekomunikativní prostory. Kloubní hlavice se nachází na dolní čelisti (*mandibulae*) a jamka na spánkové kosti (*os temporale*).<sup>[1][7]</sup>



Obrázek 1: Temporomandibulární kloub (upraveno) [7]

Z kinematického hlediska umožňuje TMK dva typy pohybů - rotační a translační. Během rotačního pohybu se discus stlačuje a vytahuje do tloušťky a při posuvném pohybu se vytahuje a smršťuje do délky. (obrázek 2). Ve většině případů se tyto dva pohyby kombinují. Při abdukci a addukci, tj. při oddálení a přiblížení dolní a horní čelisti, nejprve hlavice vykoná rotaci, po které následuje translační pohyb. V průběhu protruze a retruze, posunu dolní čelisti dopředu a dozadu, jde o translaci. Vychýlení dolní čelisti do stran se nazývá laterotruze, zde se jedná o

kombinaci translačních pohybů do strany při posunu čelisti jednoho kloubu a rotaci druhého kloubu.<sup>[8] [1] [7]</sup>



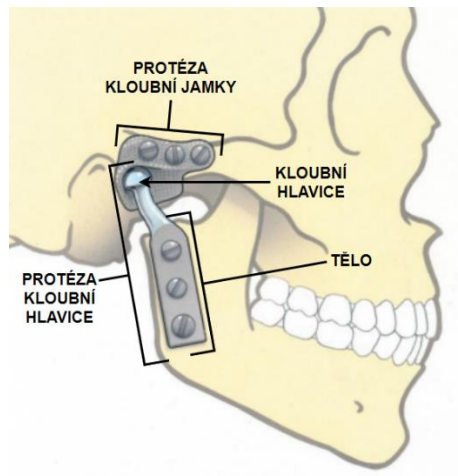
Obrázek 2: Kinematické pohyby čelistního kloubu (upraveno) [8]

### 2.1.2 Totální endoprotéza temporomandibulárního kloubu

V současné době TEP pro TMK vyrábí převážně firmy Zimmer Biomet, TMJ Concepts, Xilloc Medical Int BV a Ortho Baltics Implants.<sup>[3][4][5][32]</sup> Totální endoprotézy jsou zhotoveny buď komerčně nebo zakázkově. Komerční výroba se vyznačuje nízkou cenou, jelikož jsou kloubní náhrady předem vyráběny v konkrétních velikostních řadách. Takto vyrobená TEP však nemusí korespondovat s pacientovými potřebami, jelikož nezohledňuje přesnou anatomii. Pokud není možnost využít komerčně vyráběnou TEP nebo dojde k jejímu selhání, je zvolena zakázková výroba.<sup>[25] [16] [3] [4] [5]</sup>

Pro kloubní náhradu TMK byl zhotoven seznam deseti nároků – pohyb dolní čelisti bez omezení, přesná imitace pohybu kloubní hlavičky během otevírání úst, přizpůsobení vůči anatomii dolní čelisti a spánkové kosti, životnost více jak 20 let, stabilní fixace ke kosti, biokompatibilní materiál, mechanická odolnost, odolnost proti opotřebení, částice vzniklé opotřebením TEP nesmí poškodit okolní tkáň a implantace TEP musí být bezpečná a jednoduchá.<sup>[25]</sup>

Samotná endoprotéza TMK se dělí na protézu kloubní jamky a protézu kloubní hlavice. Protéza kloubní hlavice se skládá ze dvou částí - těla a kloubní hlavice (obrázek 3). Výrobce spolu s kloubní náhradou dodává i fixační šrouby.<sup>[26] [5]</sup>



Obrázek 3: Popis totální endoprotézy temporomandibulárního kloubu (upraveno) [16]

### 2.1.2.1 Materiály

U materiálů pro TEP je podmínkou, aby splňovaly vysoké požadavky. Musí být biokompatibilní, odolné proti otěru, mechanicky odolné, částice vzniklé opotřebením nesmějí poškodit okolní tkáň a samotný materiál musí mít schopnost osteogeneze. Kloubní náhrady pro TMK jsou tvořeny z kovových nebo polymerních materiálů, či jejich kombinací. Moderní endoprotézy TMK jsou vyrobeny z titanu a jeho slitin, slitin kobalt-chrom-molybden a z polymeru UHMWPE.<sup>[25] [16]</sup>

Z kovových materiálů byla dříve využívána korozivzdorná ocel bez příměsí niklu a slitiny kobaltu a chromu. Slitiny kobaltu a chromu v některých případech zapříčiňovaly alergické reakce a infekce, ocel traumata tkáňe a degenerativní stavy. Nyní je využit titan, slitiny titanu a slitiny kobaltu, chromu a molybdenu. Titan a jeho slitiny mají vyšší toleranci tělem, avšak kvůli nižší odolnosti materiálu je nutná povrchová úprava. U slitin kobaltu, chromu a molybdenu je bezpodmínečně nutný obsah niklu nižší než 1%.<sup>[6] [16] [13]</sup>

Jako polymerní materiály bývaly použity PMMA a PTFE. PMMA v dnešní době nebývá součástí zdravotnických prostředků z důvodu opotřebením materiálu, bolestem a infekcím. PTFE kvůli vyššímu riziku zánětů. V moderních kloubních náhradách TMK je zahrnut polymer vodíku a uhlíku UHMWPE.<sup>[6] [16] [13]</sup>

### 2.1.2.2 Totální endoprotézy pro TMK jednotlivých výrobců

Zimmer Biomet se zabývá výrobou nejrůznějších zdravotnických zařízení. Jejich kloubní náhrada pro TMK (obrázek 4a) je zhotovena ve třech velikostech pro každý komponent jednotlivě. Celá protéza kloubní hlavice (kloubní hlavice i tělo) je vyrobena buď ze slitiny kobalt-chrom-molybden a nebo ze slitiny titanu Ti-6Al-4V. Oba typy materiálu jsou potaženy povlakem ze slitiny titanu. Materiálem pro kloubní jamku je UHMWPE. Šrouby se vyrábí ze slitiny titanu.<sup>[3]</sup>

TEP od firmy TMJ Concepts (obrázek 4b) je zhotovena individuálně pro každého pacienta dle jeho anatomie, její výroba je zakázková. Materiálem pro kloubní hlavici je slitina kobalt-chrom-molybden s titanovou tenkou vrstvou a pro tělo protézy kloubní hlavice slitina titanu Ti-6Al-4V. Tato slitina titanu je také využita pro fixační šrouby. Protéza kloubní jamky je vyrobena z UHMWPE a síťoviny z nelegovaného titanu.<sup>[4] [16]</sup>

Výrobce Xilloc Medical Int BV se zabývá zakázkovou výrobou TEP pro TMK (obrázek 4c). Tělo dané protézy je vyrobeno z titanu Ti-6Al-4V, protéza kloubní jamky z Ti-6Al-4V a je vybavena destičkou z oxidu zirkoničitého (ZrO<sub>2</sub>). Kloubní hlavice se skládá z polymeru UHMWPE a kuličky vyhotovené z ZrO<sub>2</sub>. Materiál šroubů a povlak není výrobcem specifikován.<sup>[32]</sup>

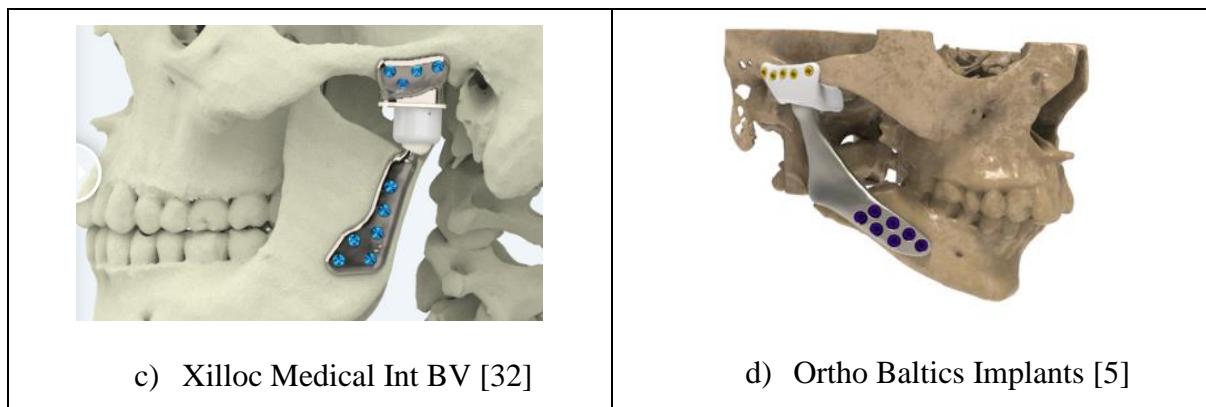
Firma Ortho Baltics Implants je jediným výrobcem s registrací pro zakázkově vyráběné endoprotézy pro TMK v Evropě. Jedná se o zakázkovou výrobu TEP (obrázek 4d). Pro kloubní hlavici je použita slitina titanu Ti-6Al-4V a pro kloubní jamku polymer UHMWPE. Materiál pro šrouby výrobce neudává.<sup>[5]</sup>



a) Zimmer Biomet [3]



b) TMJ Concepts [4]



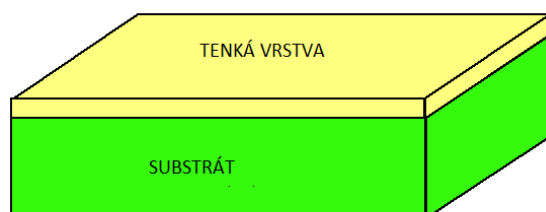
Obrázek 4: TEP pro TMK od jednotlivých firem

Tabulka 1: Přehled využívaných materiálů TEP pro TMK u jednotlivých firem

VÝROBCE	Zimmer Biomet	TMJ Concepts	Xilloc Medical Int BV	Ortho Baltics Implants
<b>DRUH VÝROBY</b>	komerční	zakázková	zakázková	zakázková
<b>KLOUBNÍ HLAVICE</b>	slitina Co-Cr-Mo +	slitina Co-Cr-Mo +	UHMWPE +	
<b>TĚLO</b>	Ti povlak NEBO Ti-6Al-4V +	Ti povlak  Ti-6Al-4V	ZrO <sub>2</sub>  Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V
<b>KLOUBNÍ JAMKA</b>	UHMWPE	UHMWPE +	Ti-6Al-4V +	UHMWPE
<b>ŠROUBY</b>	slitina Ti	síťovina z nelegovaného Ti Ti-6Al-4V	nespecifikováno	nespecifikováno

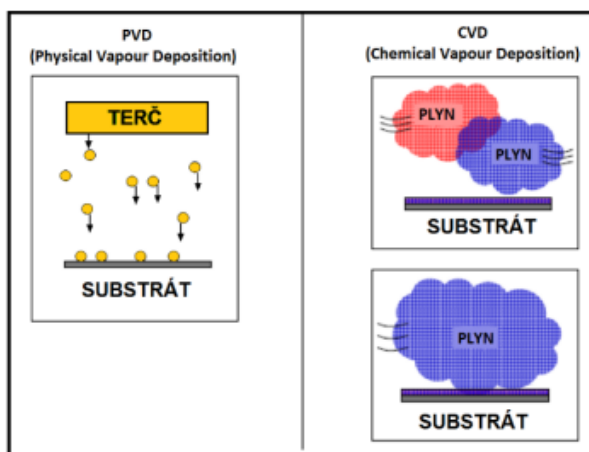
## 2.2 Tvorba tenkých vrstev

Tenké vrstvy jsou látky, které vzniknou na povrch substrátu nebo jsou na něj nanесeny (obrázek 5). Využívají se ke zlepšení vlastností potřebných pro využití základního materiálu, neboli substrátu, na který jsou nanášeny. [9]



Obrázek 5: Systém tenká vrstva – substrát (upraveno) [19]

Základními metodami depozice tenkých vrstev jsou PVD a CVD (obrázek 6). Tvorba tenkých vrstev metodou CVD se začala využívat ke konci 60. let minulého století a metodou PVD o dekádu dříve. V současnosti jsou obě metody průmyslově aplikovány v podobném množství. Obě tyto metody mají dvě hlavní operace – příprava povrchu před nanášením povlaku a tvorba povlaku. [9] [14] [20]



Obrázek 6: Metody PVD a CVD (upraveno) [14]

### 2.2.1 Metoda Physical Vapour Deposition

U způsobu PVD se využívá fyzikálních principů. Řadí se sem napařování, napařování a iontové plátování. Napařování lze využít pro kovy a slitiny, napařování a iontové plátování pro sloučeniny. Jelikož se PVD uskutečňuje na základě fyzikálních procesů, jde o ekologicky šetrnou metodu. Provádí se při nízkých teplotách, pod 500 °C. Díky čemuž se touto metodou

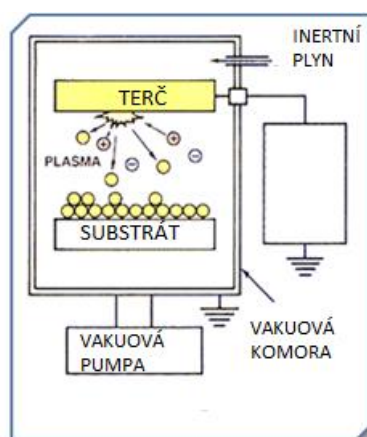


mohou povlakovat také oceli. Pro rovnoměrné vytvoření tenké vrstvy je nutno předmětem pohybovat, k tomu slouží rotační držáky. <sup>[9] [21] [14]</sup>

Materiál pro tvorbu vrstvy se převede pomocí zdroje částic elektronového děla nebo nízkonapěťového oblouku do plynného skupenství. To probíhá za sníženého tlaku ochranné atmosféry nebo vysokého vakua. Jako ochranná atmosféra bývá zpravidla využit argon. Většina tenkých vrstev se při PVD připravuje tak, že se sloučenina dávkuje v přesných hodnotách. Sloučenina vznikne cestou ze zdroje částic k substrátu. Tato metoda se nazývá metoda reaktivní depozice. Díky iontům ochranného plynu dochází k zlepšení přilnavosti povlaku. <sup>[9]</sup>

### 2.2.1.1 Naprašování

Částice jsou uvolňovány z katody, tzv. terče, procesem odprašování materiálu terče (obrázek 7). Jako ochranná atmosféra je využit inertní plyn nebo směs inertního a reaktivního plynu. V přítomnosti inertního plynu, např. argonu, se provádí depozice tenkých vrstev s totožným složením jako materiál odprašovaného terče. Pro reaktivní tvorbu tenkých vrstev různých chemických sloučenin se užívá směs inertního a reaktivního plynu. Tato metoda se uskutečňuje buď ve vakuu, při nízkém tlaku, anebo za vyšších tlaků při ohřívání částic. Ve vakuu nebo při nízkých tlacích (pod 0,7 Pa) ochranné atmosféry se odprašené částice dostanou na povrch substrátu. Při vyšších tlacích (0,7-2 Pa) se částice mezi zdrojem a substrátem ohřívají na základě kolize s ionty plynu. Samotná tenká vrstva vzniká ukládáním odprašených částic na substrátu. Touto metodou vznikají rovnoměrné vrstvy. <sup>[14] [21]</sup>

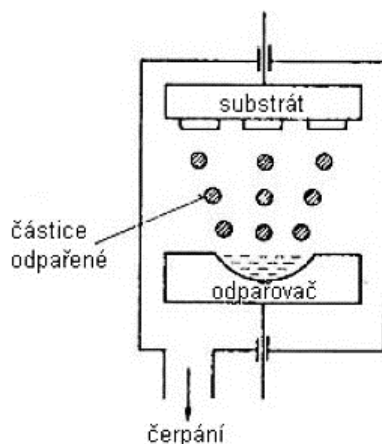


Obrázek 7: Schéma naprašování (upraveno) [22]

### 2.2.1.2 Napařování

Terče, které jsou zdroje odpařovaného materiálu, jsou v průběhu procesu zahřívány elektronovým svazkem, obloukovým výbojem nebo pomocí laseru (obrázek 8). Následně se

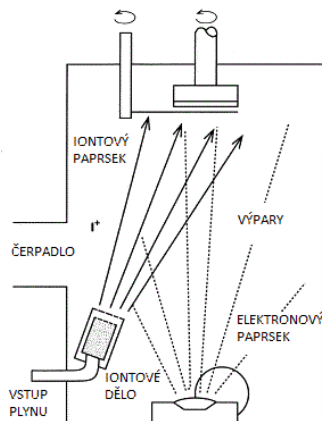
z nich materiál odpařuje. Metoda se uskutečňuje ve vakuu při tlaku  $10^{-3} - 10^{-8}$  Pa. Tenká vrstva vzniká kondenzací par na substrátu. Pro rovnoměrně vzniklý povrch je přiváděn plyn, např. argon, pod tlakem 0,7 – 26,7 Pa. Následkem toho dochází ke kolizi částic s částicemi plynu. Pokud by nedocházelo ke srážkám částic, vznikla by nerovnoměrná vrstva. Materiál terče se nachází v roztaveném stavu, tudíž je umístěn v dolní části celého zařízení. <sup>[14][21]</sup>



Obrázek 8: Schéma napařování [14]

### 2.2.1.3 Iontové plátování

Při iontovém plátování se využívá bombardování svazku částic s vysokou energií na substrát nebo deponovaný povlak (obrázek 9). Jde o kombinaci metod, kdy se využívá odpařování nebo odprašování jako zdroj složek. V průběhu procesu dojde k elektrickému výboji z důvodu silného elektrického pole (50-1000 V) mezi terčem a substrátem. V důsledku výboje jsou částice plynu a odpařené částice terče ionizovány. Následnou reakcí iontů vznikne povlak na substrátu. Využívá se pro široké spektrum povlaků s různým složením a dobrými mechanickými vlastnostmi. <sup>[21]</sup>



Obrázek 9: Schéma vakuového iontového plátování (upraveno) [23]

## 2.2.2 Metoda Chemical Vapour Deposition

Při metodě CVD jde o tvorbu tenké vrstvy na základě chemických reakcí v plazmě. Povlaky je zde možno tvořit i ze sloučenin. Ty vzniknou na povrchu ohřátého materiálu požadovanou chemickou reakcí. Pro tento způsob jsou charakteristické vysoké reakční teploty, 700-1500 °C. Z tohoto důvodu není metoda CVD vhodná pro veškeré povlakované materiály. Vedle klasické metody se využívají čtyři modifikace – tepelně indukovaná, plazmaticky aktivovaná, elektronově indukovaná (paprsek elektronů) a fotonově indukovaná (př. laser). Těmito metodami se vyrábí převážně karbidy, například karbid titanu. <sup>[9][21]</sup>

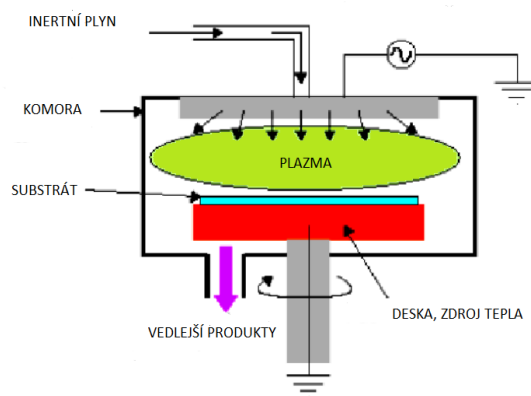


Reakční složky potřebné pro povlakování jsou připraveny mimo prostor samotné reakce a jsou přiváděny v plynné formě. U depozice karbidy a nitridy je nutno využít dalšího plynu schopného chemické reakce po přivedení dostatečné energie, př. N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Celá metoda probíhá v ochranné atmosféře nosného plynu, př. argonu. Produkt reakce se dostává na povrch substrátu, kde tvoří tenkou vrstvu. Její rovnoměrný růst je ovlivněn dopravou látek na místo reakce v nosném plynu. <sup>[14][21]</sup>

Při metodě CVD vznikají tenké vrstvy s vysokou adhezí a odolností proti opotřebení. Tenké vrstvy mají rovnoměrnou tloušťku i u tvarově složitějších součástí. Nevýhodou je energetická náročnost a dlouhý pracovní cyklus. Vzhledem k tomu, že tenké vrstvy touto metodou vznikají chemickými reakcemi je CVD ekologicky náročnější. <sup>[14]</sup>

### 2.2.2.1 Metoda Plasma Enhanced CVD

Plazmaticky aktivovaná metoda CVD je nejčastěji využívanou modifikací metody CVD tvorby tenkých vrstev. Při PACVD se využívá plazma, která se tvoří u povrchu substrátu (obrázek 10). V ní následně probíhá samotná reakce, jejímž produktem je požadovaná látka pro tvorbu tenké vrstvy. Plazma je vytvořeno pomocí reaktivního plynu (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) nebo vnějšího elektrického napájecího zdroje. Chemická reakce vzniká na základě ionizovaného plazmového výboje. Oproti klasické metodě CVD probíhá PACVD za nižších teplot, 400-600 °C. <sup>[14][21]</sup>



Obrázek 10: Schéma metody PACVD (upraveno) [24]

## 2.3 Hodnocení tenkých vrstev

U tenkých vrstev hodnotíme jejich vlastnosti jako je struktura, tvrdost, tloušťka, povrchové napětí, adheze a tribologické vlastnosti. U zdravotnických prostředků, pod něž spadají i kloubní náhrady, posuzujeme dále vyluhovatelnost.

### 2.3.1 Struktura, morfologie a chemická analýza povrchu

Struktura vrstvy se určuje řádkovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Pro zjištění morfologie povrchu se užívá mikroskopie atomárních sil (ATM) a pro chemickou analýzu vzorků energiově disperzní spektroskopie (SEM-EDS).

Při analýze SEM je použit pohyblivý elektronový paprsek, který působí na vzorek. Dopad svazku elektronů na vzorek zapříčiňuje pohyb elektronů z atomů vzorku. Tím vznikají tzv. sekundární elektrony (ionizace vzorku) a elektrony paprsku se od povrchu vzorku odráží. Pro tvorbu obrazu se detekují oba typy elektronů. Při této metodě je možné vysoké rozlišení povrchu a velké zvětšení (25-100 000%).<sup>[28]</sup>

Rastrovací elektronový mikroskop může být spojen s energiově disperzní spektroskopií (SEM-EDS). Metodou EDS se odhaluje rentgenové záření atomů v povrchové vrstvě vzorku. To vzniká následkem obsazení volného místa v elektronovém vnitřním obalu atomu. Volné místo je důsledkem vytržením elektronu elektronovým paprskem. Toto místo je následně obsazeno elektronem z vnějšího obalu.<sup>[28]</sup>

Metoda AFM je realizována na základě vzájemné interakci hrotu a povrchu zkoumaného vzorku. Zobrazuje se s ní 3D struktura povrchu s vysokým rozlišením. Skenování povrchu touto metodou probíhá pohybem hrotu připojeného k raménku nad vzorky. Podle typu pohybu jsou využívány 4 režimy snímání – kontaktní, nekontaktní, poklepový (přerušovaný kontakt)

a dynamický režim. V průběhu kontaktního režimu se hrot pohybuje v těsné blízkosti (v řádech nm) povrchu vzorků. Jejich nerovnostmi je ohýbán, na základě čehož je sestaven obraz. Při nekontaktním režimu se hrot bez dotyku pohybuje nad vzorkem v předem dané vzdálenosti. Na základě přitažlivých sil a změn amplitud oscilací po dotyku hrotu s povrchem vzorku vzniká obraz. Poklepový režim pracuje na základě kombinace výše popsaných režimů. V průběhu dynamického režimu je využito harmonických sil, kdy hrot na raménku osciluje. Atomární síly zapříčiňují fázový posuv kmitání, na jehož základě jsou dodány výsledky.<sup>[31]</sup>

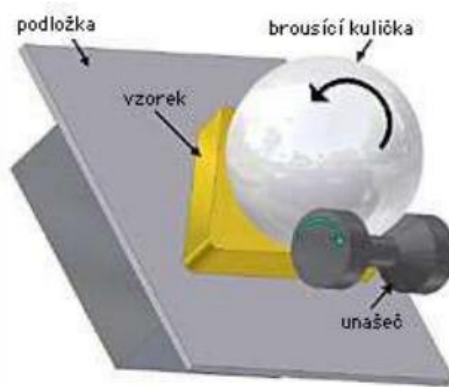
### 2.3.2 Měření tloušťky vrstvy

Tloušťky tenkých vrstev se dají měřit mikroskopem na výbrusu nebo metodou zvanou kalotest. Tyto způsoby využíváme, jelikož tloušťka tenkých vrstev se pohybuje v řádech mikrometrů a nelze ji určit na příčném řezu.<sup>[12]</sup>

Mikroskopem se měří metalografický příčný výbrus. Ten je vytvořený pod malým úhlem k povrchu. Další metodou je měření skoku, který vznikne v průběhu tvorby vrstvy na základě zamaskování části jejího povrchu. Skok se zjišťuje pomocí měřidel pro drsnost.<sup>[12] [14]</sup>

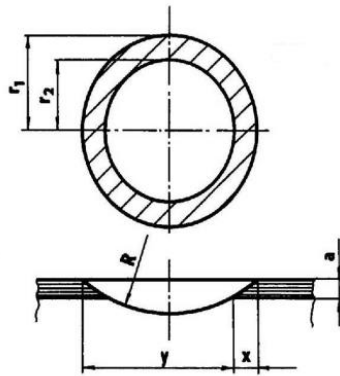
#### 2.3.2.1 Kalotest

Při kalotestu je povrch vrstvy probušován. Výbrus vypadá v průmětu jako mezikruží. Obvykle se pro tuto metodu využívá kalená ocelová kulička, která vyvíjí rotační pohyb (obrázek 11). Ta má průměr 25 mm a bývá potřena diamantovou brusnou pastou.



Obrázek 11: Schéma zařízení pro kalotest [14]

Tloušťka vrstvy se stanovuje mikroskopickým změřením, kdy zjišťujeme rozměry vzniklého mezikruží nebo průmětu důlku (obrázek 12).<sup>[14]</sup>



Obrázek 12: Stanovení tloušťky metodou kalotest [14]

$$t = \sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2}$$

t – tloušťka vrstvy

R – poloměr kuličky / vzniklého důlku

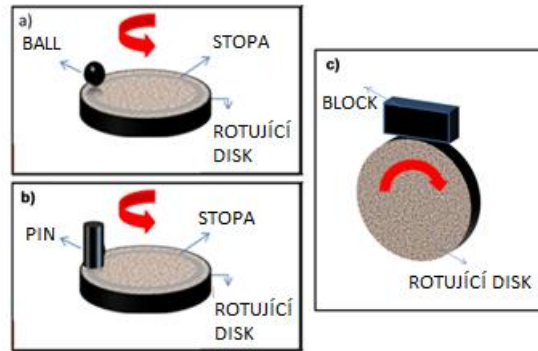
r<sub>1</sub> – vnější poloměr mezikruží

r<sub>2</sub> – vnitřní poloměr mezikruží

### 2.3.3 Tribologické vlastnosti

Tribologické zkoušky se provádí pro hodnocení konkrétních vlastností povrchu, zejména tření materiálů při kontaktu se zvoleným protitělesem (kulička/pin) a jejich následnému opotřebení. Tření nastává při vzájemném kontaktním pohybu povrchů dvou materiálů. Měření je prováděno na přístroji zvaném tribometr. Ke zkoumání tribologických vlastností materiálů užívaných pro zdravotnické prostředky se nejčastěji volí metody Pin-on-Disc, Ball-on-Disc a Block-on-Disc (obrázek 13). [10] [12] [13]

Tyto metody vychází z principu zatlačování pevně uchyceného tělesa z předem definovaného materiálu do povrchu vzorku o tvaru kotouče při daném zatížení. Těleso má tvar válečku s plochým zakončením (Pin, obrázek 13b), kuličky (Ball, obrázek 13a) nebo krychle (Block, obrázek 13c). Vzorek se v průběhu testu otáčí předem definovanou rychlostí a zvoleným počtem otáček/cyklů. U metod Pin-on-Disc a Ball-on-Disc se na povrchu vzorku vytvoří stopa na daném poloměru, která je následně hodnocena (opotřebení povrchu, který je v kontaktu s protitělesem). Tyto metody jsou uskutečňovány v horizontální poloze vzorku. Při metodě Block-on-Disc, která probíhá ve vertikální poloze vzorku, je zkouška prováděna na jeho boční straně. [9] [14] [15]



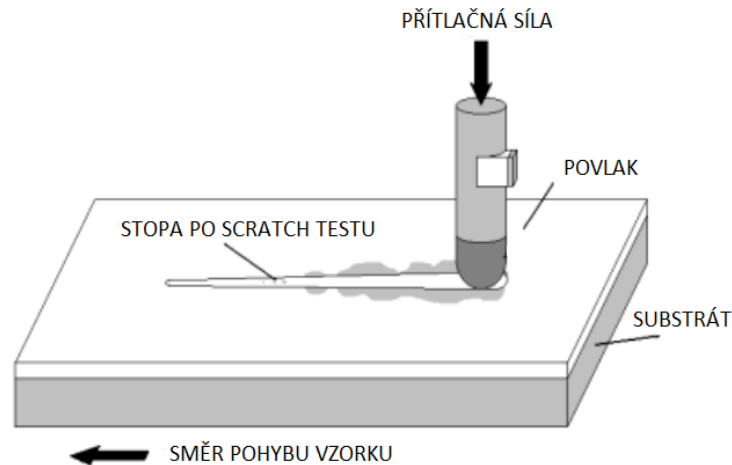
Obrázek 13: Metody a) Ball-on-Disc, b) Pin-on-Disc, a c) Block-on-Disc (upraveno) [13]

Výstupem zkoušky je udávání tzv. hodnoty koeficientu tření a průběhu jeho změny během experimentu a informace o míře opotřebení vzorku a tělesa (kuličky/pinu). Hodnota koeficientu tření a velikost opotřebení závisí také na velikosti styčných ploch, tj. geometrii tělíska. Zásadní pro metody Pin-on-Disc a Ball-on-Disc je volba poloměru stopy. Ta se promítá na opotřebení tělíska, jelikož u většího poloměru těleso vykoná větší dráhu při stejném počtu cyklů. Ve výstupním grafu se udává koeficient tření v závislosti na počtu cyklů nebo čase. V průběhu zkoušky mohou být použity mazací látky, např. procesní kapaliny, zapříčiňující změnu koeficientu tření. Dále se mohou upravovat teplotní podmínky měření. [12] [15]

### 2.3.4 Scratch test

Vrypovou zkouškou, jinak zvanou Scratch test se vyhodnocuje adheze. Soudržnost mezi povlakem a substrátem je mezi produkty dána vazbami. Veškeré vazby pro celkové spojení základního materiálu s vrstvou závisí na tzv. užité vlastnosti celku. [9]

V průběhu vrypové zkoušky nástroj s hrotem (Rockwell, diamantový hrot) ryje do povrchu zkoušeného materiálu. Kolmo k povrchu tenké vrstvy je zatěžován silou přítlaku, která je měněna krokově nebo plynule. Tím vzniká v povlaku stopa rytí (obrázek 14). Následně dochází k odtržení tenké vrstvy při konkrétním zatížení, tzv. kritickém zatížení. V průběhu této zkoušky může dojít k úplnému odstranění vrstvy, nebo k místnímu oddělení při menších zatíženích. Dále může dojít k malému odtržení při posuvu na délce 1 cm, což je považováno za mezní případ. Při Scratch testu je nutno zohledňovat řadu vlivů jako tvrdost podložky, tvrdost povlaku či mezní drsnost povrchu, proto jsou standardní úchyly 10-20%. Pro určení přesného okamžiku odtržení se může využít i snímání vibrací nebo koeficientu tření. Vibrace se při odtržení zvýší a u koeficientu tření dojde ke změně hodnoty. [9] [12]



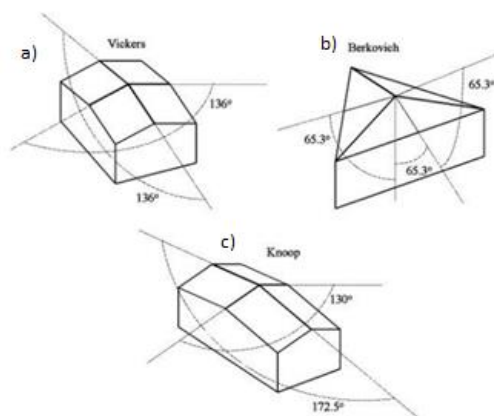
Obrázek 14: Scratch test (upraveno) [27]

### 2.3.5 Tvrdost tenkých vrstev

Pro tenké vrstvy se vyhodnocuje tzv. nanotvrdost, která spadá pod zkoušky tvrdosti a je měřena na nanotvrdoměrech. Zjišťujeme ji z důvodu velmi malé tloušťky vrstvy, kdy je nutno provádět vtisk do hloubky pod jeden mikrometr, tj. méně jak jednu desetinu tloušťky. Při využití metod pro měření tvrdosti nebo mikrotvrdosti dochází k ovlivnění daného měření základním materiálem.<sup>[12]</sup>

Nanotvrdost je měřena při velmi malých zatíženích. Zde udáváme hodnotu zvanou univerzální tvrdost, která je zjištěna na základě hloubky vtisku po zatížení. Pro samotné měření jsou využívány statické vnikací zkoušky jako Vickers, Berkovich nebo Knoop. Spočívají v pozvolném vtlačování tzv. indentoru do povrchu materiálu - do určené hloubky nebo stanovenou silou. Při zkoušce podle Vickerse se využívá diamantový pravidelný čtyřboký jehlan svírající úhel  $136^\circ$  (obrázek 15a), podle Berkoviche diamantový jehlan s rovnostranným trojúhelníkem jako základnou a vrcholovým úhlem  $65^\circ 3'$  (obrázek 15b) a podle Knoopa diamantový jehlan s kosočtvercovou základnou (obrázek 15c). Nejčastěji se používá indentor Berkovichův.<sup>[10] [12] [17]</sup>





Obrázek 15: Indentory pro měření nanotvrdosti [18]

U nanotvrdosti se neměří plocha vtisku, nýbrž hloubka. Ta je podle tvaru indentoru přepočtena na plochu. Výsledkem celé zkoušky je zatěžovací a odlehčovací křivka, kde se na jedné ose nachází zátěž nebo síla a na druhé hloubka průniku. [10] [12] [17]

### 2.3.6 Vyluhovatelnost

Pomocí testu na vyluhovatelnost pro zdravotnické předměty hodnotíme množství látky vylouhované z daného zařízení. Vyhodnocení a limity jsou udávány v normě ISO 10993-17. V průběhu této zkoušky je zkoumaný prostředek vložen do nádoby se zkušebním roztokem. Ta se umístí v inkubátoru v laboratoři za standardních podmínek času a teploty. Následně je vzorek vyňat a roztok zkoumán. V něm se zjišťuje přítomnost složek, které by mohly být potenciálním zdrojem poškození zdraví a následnou analýzou rizik. Hodnocení rizik pro směsi vylouhovaných látek se zakládají na faktorech jako chemické a fyzikální vlastnosti, výskyt a použití zdravotnického prostředku, dávka každé látky, která je přijatá pacientem nebo TI. Norma tudíž neudává konkrétní hodnoty pro průběh zkoušky, ani její vyhodnocení. [11]

Nejbližší norma udávající konkrétní hodnoty pro průběh a vyhodnocení zkoušky k dané problematice je ČSN EN 1811. Týká se uvolňování Ni z předmětů, které jsou v přímém nebo dlouhodobém styku s pokožkou nebo souprav určených pro vkládání do propíchnutých částí lidského těla. Samotný experiment probíhá za teploty  $30 \pm 2$  °C v lázni. Lázeň je připravena v nádobě z nekovového materiálu, která je umístěna do sušárny s možností termoregulace. Využívá se vzorek s minimální velikostí plochy  $0,2 \text{ cm}^2$ , v průběhu zkoušky se počítá pouze s plochou v kontaktu s tekutinou. Roztok je připraven z deionizované vody, v níž se nachází 0,5% NaCl, 0,1% kyselina mléčná, 0,1% močovina a jednomolární NaOH. Tímto experimentem je sledováno vylouhované množství Ni. Jako hraniční hodnota se udává  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  za týden v 1l roztoku. [29]

### 3 Experimentální část

Experimentální část se zabývá materiálem substrátu, dále pak návrhem, tvorbou a hodnocením tenkých vrstev využitelných pro totální endoprotézu temporomandibulárního kloubu.

#### 3.1 Materiál substrátu a navržené tenké vrstvy

Použitým substrátem byla ocel AISI 316L. Tento materiál pro TEP čelistního kloubu nejvýznamnější výrobci nevyužívají. Ocel AISI 316L je austenitická Cr-Ni-Mo ocel s obsahem uhlíku do 0,03%. Obsahuje jiné příměsové látky než materiály běžně užívané pro kloubní náhradu TMK (viz 2.1.2 Totální endoprotéza temporomandibulárního kloubu). Z tohoto důvodu má nižší biokompatibilitu než slitiny titanu.

Na základě toho byly navrženy tenké vrstvy na bázi TiN, TiC a ZrN.

*Tabulka 2: Materiál substrátu a tenké vrstvy využité v experimentální části*

<b>Substrát</b>	AISI 316L		
<b>Tenká vrstva</b>	TiN	TiC	ZrN

#### 3.2 Příprava vzorků

Pro vzorky byly využity destičky z materiálu AISI 316L jako substrát. Ty byly připraveny z leštěného plechu rozřezaného laserem nebo vodním paprskem na požadovanou velikost (tabulka 3). Následně bylo nutné provést zaoblení hran vzorků do hladka, aby ostré hrany nezapříčiňovaly poranění osob nebo poničení věcí v průběhu testů. Pro hodnocení veškerých vlastností byly zhotoveny vzorky čtvercového tvaru o velikosti 20 x 20 mm.

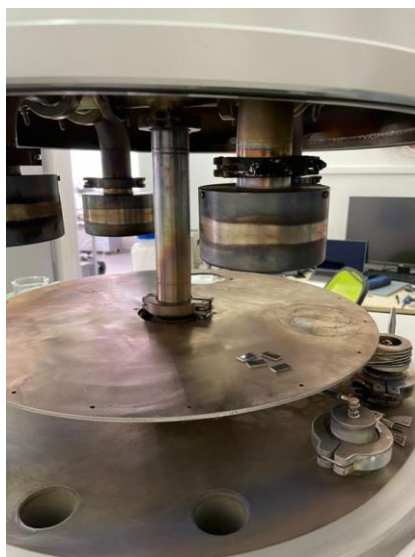
*Tabulka 3: Velikost využitých vzorků*

<b>Zkoušky</b>	<b>Tvar</b>	<b>Délka (mm)</b>	<b>Šířka (mm)</b>
Veškeré	Destička	20	20

#### 3.3 Depozice tenkých vrstev

Před depozicí byly vzorky očištěny pomocí isopropylalkoholu. Tento úkon byl prováděn po dobu 15 minut v ultrazvukové čističce, kde byly vzorky ohřáty na teplotu 60 °C. Před vložením do depoziční komory byly vzorky osušeny mikroutěrkou. Čištění probíhalo totožně před nanesením veškerých vrstev.

Následně bylo provedeno vložení vzorků do povlakovací komory (obrázek 16). Zde bylo uskutečněno leptání k úplnému dočištění vzorků před depozicí. Leptání probíhalo po dobu 10 minut při pracovním tlaku v zařízení 4 Pa a výkonu zdroje 1,5 kW. Pro úkon byl jako pracovní plyn využit argon, který byl do komory vpouštěn při průtoku 160 sccm po dosažení pracovního tlaku (tabulka 4).



Obrázek 16: Vzorky umístěné v depoziční komoře

Tabulka 4: Parametry leptání

<b>Tlak (Pa)</b>	<b>Výkon zdroje (kW)</b>	<b>Pracovní plyn</b>	<b>Průtok pracovního plynu (sccm)</b>	<b>Celkový čas (min)</b>
4	1,5	Ar	160	10

Depozice vrstev byla uskutečněna magnetronovým naprašováním ve výše uvedené povlakovací komoře. Tímto způsobem je možno nanášet vrstvy metodou PVD. Jedná se o metodu naprašování, kdy je zdrojem iontů pracovního plynu plazma. Ionty pracovního plynu se využívají pro odprášení částic z terče. Magnetron, který slouží k tvorbě magnetického pole, vytváří výboj směrem k terči (katoda) a substrátu (anoda). Ve využití povlakovací komoře se nachází 4 magnetrony umístěné ve výši 200 mm nad plochou pro uložení vzorků. Každý magnetron se využívá pro tvorbu jiných povlaků.

Při tomto procesu bylo možno tvořit tenké vrstvy pouze z jedné strany substrátu, jelikož zde není umožněno jejich otáčení. Jednotlivé tenké vrstvy byly tvořeny za pracovního tlaku 0,3 Pa

a výkonu zdroje 1,5 kW. K depozici jednotlivých vrstev byl užít odlišný pracovní plyn, jeho průtok a celkový čas.

Tenká vrstva pro vzorek s názvem TiN1 (tabulka 5) byla tvořena vrstvou nitridu titanu, která vznikla uvolněnými částicemi titanu z terče s přivedeným plynem N<sub>2</sub>. Plyn dusíku měl průtok 20 sccm. Jako pracovní plyn byl využit argon o průtoku 160 sccm. Celý proces trval 60 minut.

*Tabulka 5: Parametry depozice vzorku TiN1*

<b>VZOREK</b>	<b>TiN1</b>				
Vrstva	Tlak (Pa)	Výkon zdroje (kW)	Pracovní plyn	Průtok pracovního plynu (sccm)	Celkový čas (min)
TiN	0,3	1,5	Ar / N <sub>2</sub>	160 / 20	60

Vzorek nazvaný TiN2 (tabulka 6) se skládá z adhezní vrstvy titanu, na niž byla napovlakována vrstva nitridu titanu. Tento typ adhezní vrstvy vznikl z terče titanu při průtoku pracovního plynu (argonu) 160 sccm v čase 10 minut. Vrchní vrstva nitridu titanu byla deponována po dobu 60 minut. Jako pracovní plyn byl využit argon o průtoku 160 sccm a jako reaktivní plyn dusík o průtoku 20 sccm. Povlak byl nadeponován uvolněnými částicemi Ti z targetu a vpuštěním plynu dusíku.

*Tabulka 6: Parametry depozice vzorku TiN2*

<b>VZOREK</b>	<b>TiN2</b>				
Vrstva	Tlak (Pa)	Výkon zdroje (kW)	Pracovní plyn	Průtok pracovního plynu (sccm)	Celkový čas (min)
Ti	0,3	1,5	Ar	160	10
TiN	0,3	1,5	Ar / N <sub>2</sub>	160 / 20	60

Vzorek TiC (tabulka 7) je vytvořen z adhezní vrstvy titanu, na niž byla deponována vrstva karbidu titanu. Adhezní mezivrstva Ti vzniká při stejných parametrech jako u vrstev TiN2, tedy vpuštěním argonu za průtoku 160 sccm jakožto pracovního plynu za dobu 10 min. Titan karbid

byl deponován po dobu 60 min. Pracovním plynem byl argon a reaktivním plynem methan; průtok pro Ar 160 sccm a pro CH<sub>4</sub> 25 sccm. Vzorky byly deponovány za využití Ti terče.

*Tabulka 7: Parametry depozice vzorku TiC*

<b>VZOREK</b>	<b>TiC</b>				
Vrstva	Tlak (Pa)	Výkon zdroje (kW)	Pracovní plyn	Průtok pracovního plynu (sccm)	Celkový čas (min)
Ti	0,3	1,5	Ar	160	10
TiC	0,3	1,5	Ar / CH <sub>4</sub>	160 / 25	60

Vzorek ZrN (tabulka 8) byl zhotoven z adhezni vrstvy zirkonu, na níž byla deponována vrstva nitridu zirkonu. Adhezni vrstva Zr byla deponována při totožných parametrech jako u vrstev TiN<sub>2</sub> a TiC, tedy vpuštěním argonu za průtoku 160 sccm jakožto pracovního plynu za dobu 10 min. Nitrid zirkonu byl deponován po dobu 60 minut. Jako pracovní plyn byl využit argon s průtokem 160 sccm a reaktivním plynem byl dusík s průtokem 20 sccm. Vzorky byly deponovány za využití Zr terče.

*Tabulka 8: Parametry depozice vzorku ZrN*

<b>VZOREK</b>	<b>ZrN</b>				
Vrstva	Tlak (Pa)	Výkon zdroje (kW)	Pracovní plyn	Průtok pracovního plynu (sccm)	Celkový čas (min)
Zr	0,3	1,5	Ar	160	10
ZrN	0,3	1,5	Ar / N <sub>2</sub>	160 / 20	60

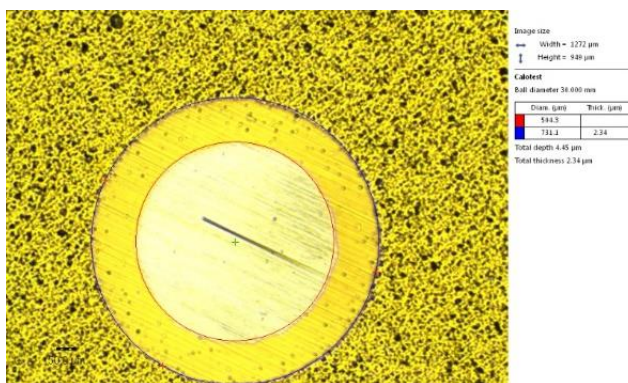
## 3.4 Hodnocení tenkých vrstev

### 3.4.1 Měření tloušťky tenkých vrstev

Tloušťky vrstev byly měřeny metodou zvanou kalotest. Do tenkých vrstev každého vzorku bylo vytvořeno rotující kuličkou o průměru 30 mm několik výbrusů (kalot) jevících se v průřezu jako mezikruží. Kaloty byly následně zobrazeny optickým mikroskopem. Tloušťky vrstev byly vyhodnocovány v programu, v němž byl měřen rozměr vzniklého mezikruží.

Tabulka 9: Naměřené hodnoty tlouštěk tenkých vrstev

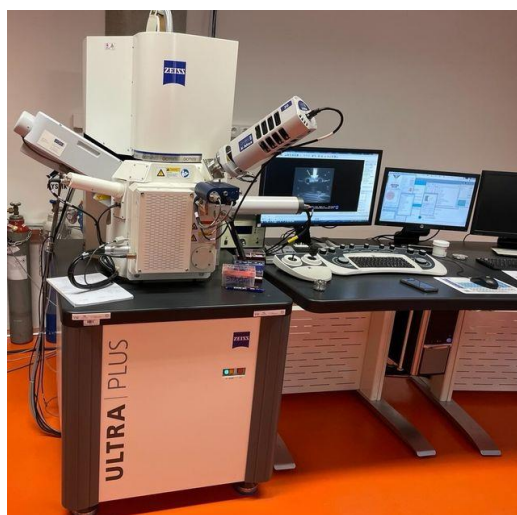
Tloušťka (nm)					
Vzorek	Měření č. 1	Měření č. 2	Měření č. 3	Průměr	Směrodatná odchylka
TiN1	306	493	381	393	±77
TiN2	828	809	774	804	±22
TiC	322	251	417	330	±68
ZrN	736	984	877	865	±102



Obrázek 17: Vyhodnocení tloušťky vzorku TiN metodou kalotest

### 3.4.2 Chemická analýza vzorků

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s mikro analýzou Zeiss ULTRA Plus (obrázek 18) byla uskutečněna chemická analýza. Toto hodnocení bylo provedeno pro každou nadeponovanou tenkou vrstvu. Z důvodu porovnání a vyhodnocení byla chemická analýza provedena i pro substrát samotný.

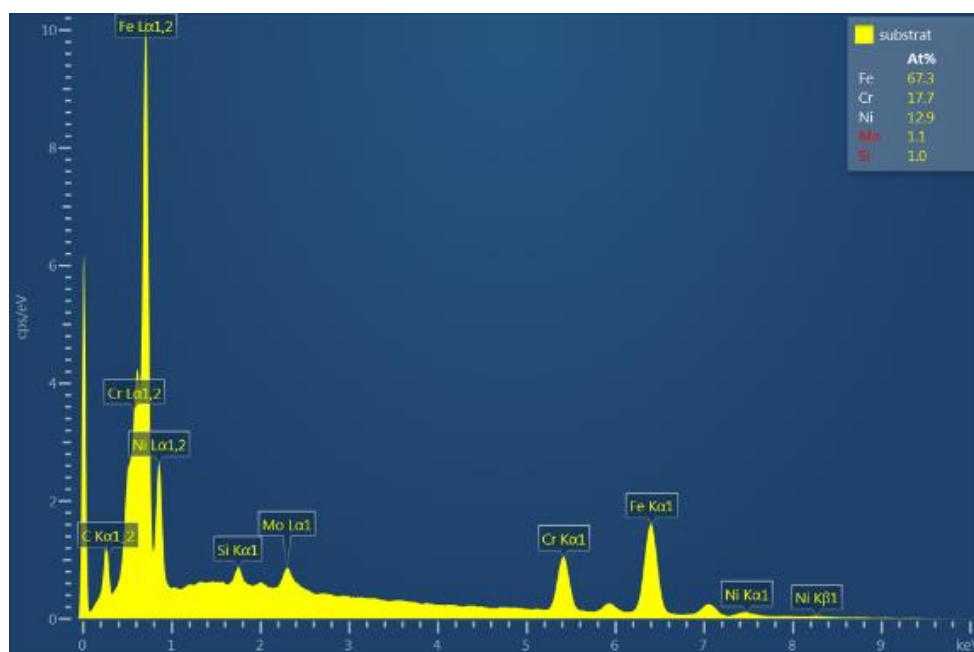


Obrázek 18: Mikroskop Zeiss ULTRA Plus

Na základě tohoto hodnocení byly získány obsahy prvků v atomárních procentech a energiově – disperzní spektrum chemického složení vzorků.

Tabulka 10: Chemické složení substrátu v atomárních procentech (at. %)

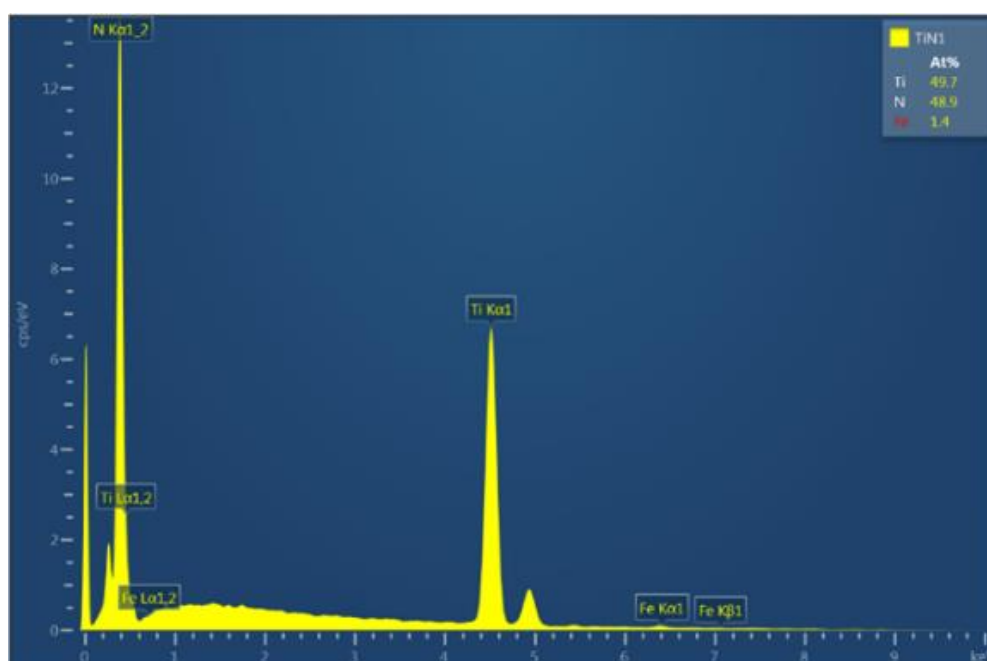
Atomární procenta (at. %)					
Substrát					
Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Celkem
67,30	17,66	12,93	0,98	1,13	100



Obrázek 19: Energiově-disperzní spektrum chemického složení substrátu

Tabulka 11: Chemické složení vzorku TiN1 v atomárních procentech (at. %)

Atomární procenta (at. %)			
TiN1			
Ti	N	Fe	Celkem
49,75	48,89	1,36	100

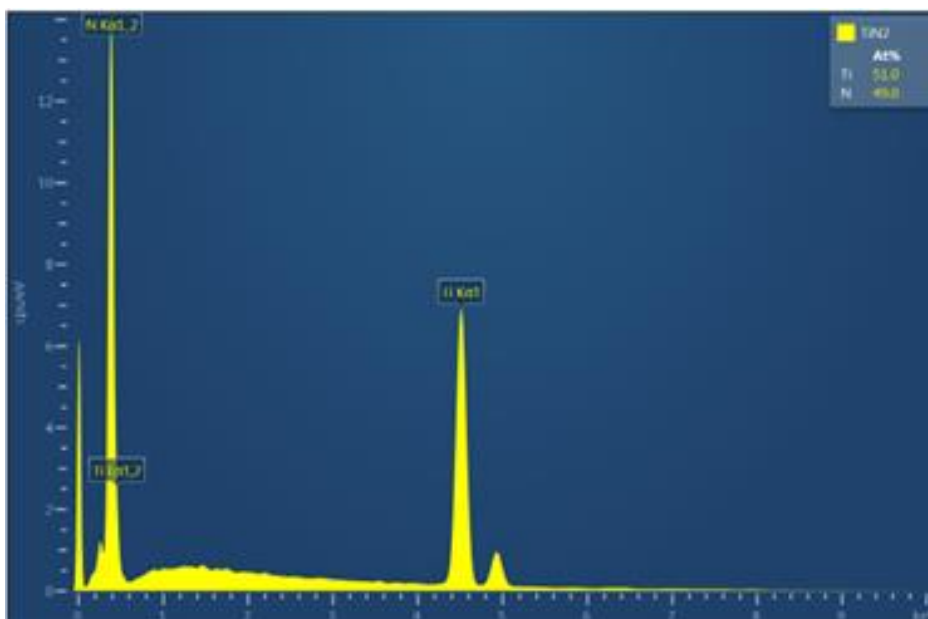


Obrázek 20: Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku TiN1

Tabulka 12: Chemické složení vzorku TiN2 v atomárních procentech (at. %)

Atomární procenta (at. %)		
TiN2		
Ti	N	Celkem
51,01	48,99	100

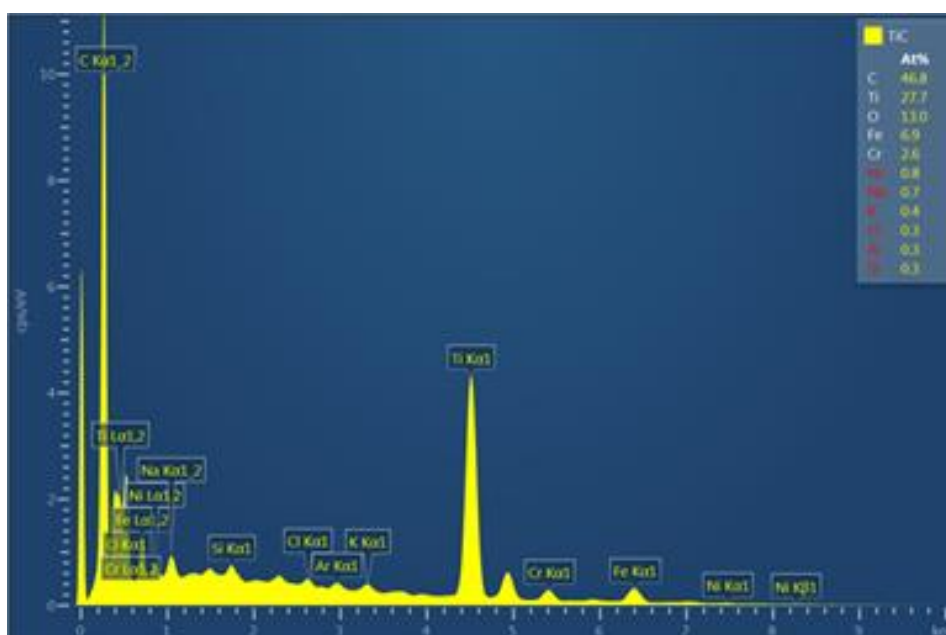




Obrázek 21: Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku TiN<sub>2</sub>

Tabulka 13: Chemické složení vzorku TiC v atomárních procentech (at. %)

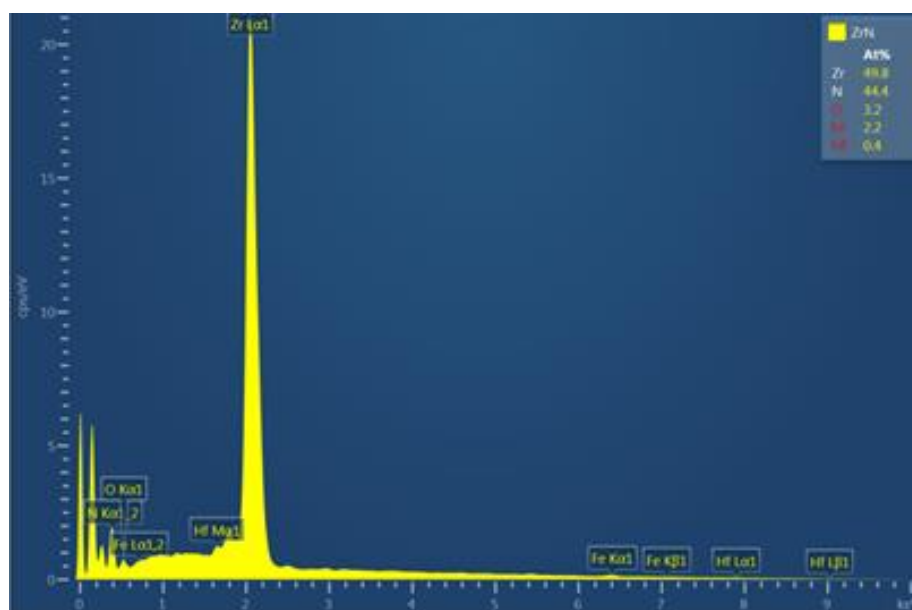
Atomární procenta (at. %)											
TiC											
Ti	C	Fe	O	Cr	Ni	Cl	Ar	K	Na	Si	Celkem
27,74	46,82	6,88	13,04	2,57	0,81	0,35	0,33	0,42	0,72	0,31	100



Obrázek 22: Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku TiC

Tabulka 14: Chemické složení vzorku ZrN v atomárních procentech (at. %)

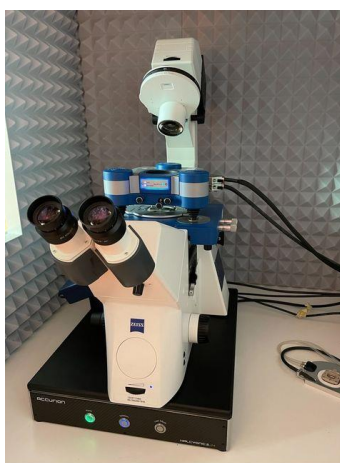
Atomární procenta (at. %)					
ZrN					
Zr	N	O	Fe	Hf	Celkem
49,79	44,44	3,15	2,22	0,40	100



Obrázek 23: Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku ZrN

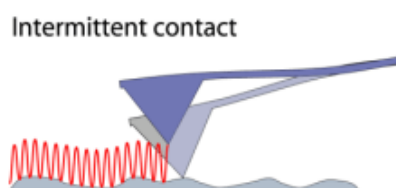
### 3.4.3 Morfologie vzorků

Morfologie povlaků byla zjišťována mikroskopicky, pomocí mikroskopu s rastrující sondou (SPM) JPK Nanowizard 3 (obrázek 24), který umožňuje práci v režimu mikroskopie atomárních sil (AFM). Drsnosti povrchu byly vyhodnocovány dle normy ISO 25178. Byla měřena průměrná aritmetická výška ( $S_a$ ) a největší výška ( $S_z$ ) povrchů vzorků.



Obrázek 24: Mikroskop JPK Nanowizard 3

Hodnocení morfologie povrchu bylo provedeno JPK Nanowizard 3. Drsnost povrchu byla hodnocena mikroskopii atomárních sil v tzv. bezkontaktním režimu (AC mode) se sondou typu PPP-NCLR-20. Daný režim umožňuje kombinaci kontaktního a bezkontaktního režimu. Tento režim funguje na principu kmitající sondy nad povrchem vzorku. Sonda se v nejnižším bodě dotýká povrchu (obrázek 25). Na základě změn amplitudy a frekvence se určuje interakce s povrchem. Pomocí laseru a fotodetektoru je vyobrazena struktura vzorku. Velikost přitlačné síly byla zvolena dle typu sondy.



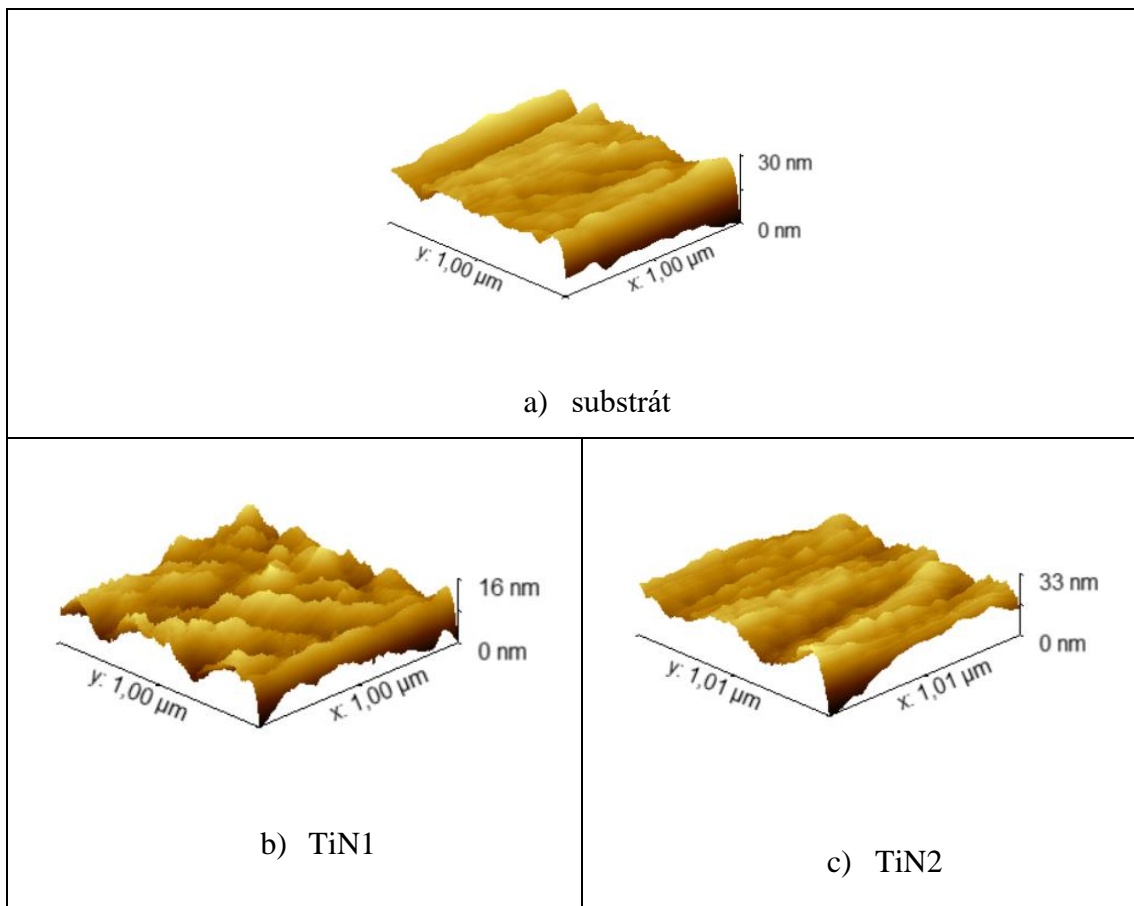
Obrázek 25: Režim přerušovaného kontaktu (AC mode) [30]

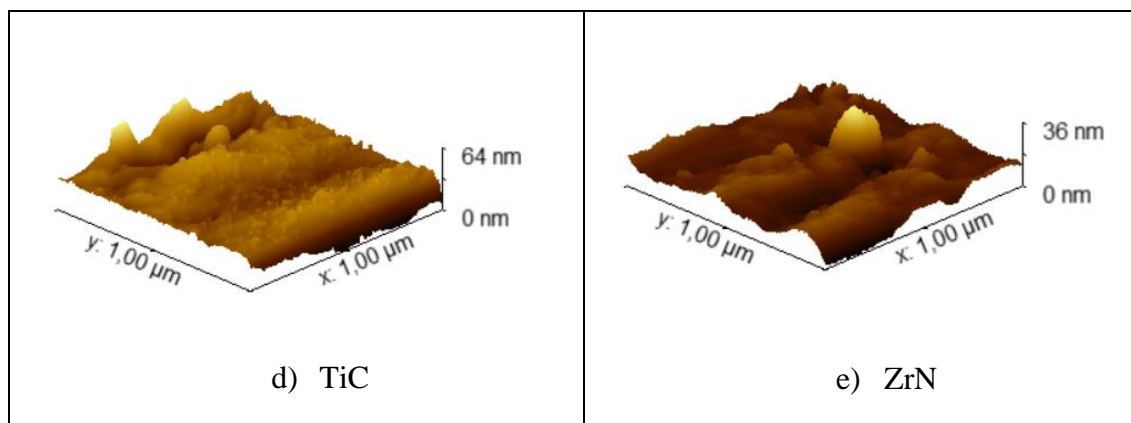
Bylo uskutečněno pět měření v oblasti o velikosti  $1 \times 1 \mu\text{m}$  s rozlišením  $512 \times 512 \text{ px}$  pro každý vzorek. Drsnost tenkých vrstev (tabulka 15) byla vyhodnocena v programu Gwyddion.

Tabulka 15: Naměřené hodnoty drsností vzorků

Číslo měření	1	2	3	4	5	Průměr	Směrodatná odchylka
<b>VZOREK</b>	<b>Substrát</b>						
Sa (nm)	2,048	2,132	1,531	1,739	2,660	2,022	$\pm 0,38$
Sz (nm)	27,40	30,38	16,22	29,05	57,46	32,10	$\pm 13,64$
<b>VZOREK</b>	<b>TiN1</b>						
Sa (nm)	2,241	1,529	2,019	4,113	1,559	2,292	$\pm 0,95$
Sz (nm)	20,54	16,13	25,79	48,92	16,16	25,51	$\pm 12,23$
<b>VZOREK</b>	<b>TiN2</b>						
Sa (nm)	2,251	1,538	2,058	2,479	2,146	2,094	$\pm 0,31$
Sz (nm)	28,40	25,25	16,42	33,10	27,24	26,08	$\pm 5,48$

Číslo měření	1	2	3	4	5	Průměr	Směrodatná odchylka
<b>VZOREK</b>	<b>TiC</b>						
Sa (nm)	2,931	4,412	2,895	4,559	2,620	3,483	±0,83
Sz (nm)	34,62	60,68	45,28	63,72	40,95	49,05	±11,30
<b>VZOREK</b>	<b>ZrN</b>						
Sa (nm)	3,393	2,480	3,271	2,067	2,174	2,677	±0,55
Sz (nm)	35,00	36,06	36,92	43,33	51,11	40,48	±6,05





Obrázek 26: 3D modely morfologie vzorků

### 3.4.4 Nanotvrdost tenkých vrstev

Tvrdost tenkých vrstev byla měřena pomocí nanotvrdoměru CSM Instruments Indentation Microhardness tester.

Jako indentor byl použit Berkovichův diamantový hrot (obrázek 15b). Maximální hloubka vpichu indentoru do tenkých vrstev byla nastavena na 10% jejich naměřené minimální tloušťky, aby byl vyloučen vliv tvrdosti substrátu na výsledné hodnoty. Bylo uskutečněno 20 indentací, z nichž 5 bylo vybráno pro zhotovení tzv. zátěžové křivky udávající závislost zatížení na hloubce. Na základě této křivky byla v softwaru stanovena tvrdost vzorků, Youngův modul pružnosti a byly získány statistické údaje hodnot (tabulka 16).

Tabulka 16: Hodnoty nanotvrdosti a Youngův modul pružnosti tenkých vrstev

VZOREK	Nanotvrdost (MPa)	Nanotvrdost (HV)	Youngův modul pružnosti (GPa)
<b>TiN1</b>	39 522,8 ± 11 565,3	3 660,2 ± 1 071,1	574,6 ± 83,4
<b>TiN2</b>	22 533,4 ± 1 835,7	2 086,8 ± 1 835,7	312,2 ± 28,6
<b>TiC</b>	23 279,2 ± 10 456,9	2 155,9 ± 968,4	247,9 ± 83,8
<b>ZrN</b>	22 857,2 ± 2 471,8	2 116,8 ± 228,9	324,3 ± 32,6

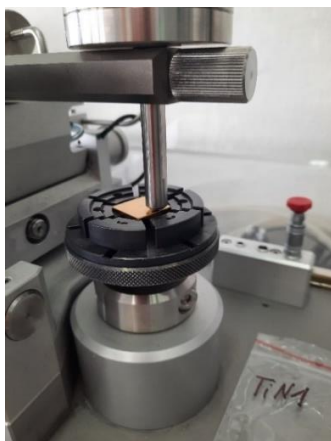
### 3.4.5 Tribologické vlastnosti vzorků

Zkoušky pro hodnocení tribologických vlastností byly provedeny na tribometru pro suché a kapalně prostředí od firmy Anton Paar. Hodnotí se jím opotřebení v návaznosti na tření při kontaktu dvou materiálů. Přístroj poskytuje velké rozsah zatížení a otáček, umožňuje provádět testy metodami Pin-on-Disc, Ball-on-Disc a lze jím uskutečnit Lineární vratný tribologický test.

Pro experiment byla využita metoda Ball-on-Disc. Těleso tvaru kuličky (Ball) o průměru 6,35 mm z materiálu  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , které bylo pevně uchycené (obrázek 27), bylo při zatížení 3 N vtlačováno do vzorku. Vzorek byl otáčen rychlostí 60 ot/min. Byla zvolena dráha stopy 100 m (tabulka 17).

Tabulka 17: Parametry pro tribologickou zkoušku metodou Ball-on-Disc

Vzorek	Materiál kuličky	Průměr kuličky (mm)	Zatížení (N)	Rychlost otáčení (ot/min)	Dráha stopy (m)	Čas (s)
<b>Substrát</b>	$\text{Si}_3\text{N}_4$	6,35	3	60	100	2277
<b>TiN1</b>	$\text{Si}_3\text{N}_4$	6,35	3	60	100	2278
<b>TiN2</b>	$\text{Si}_3\text{N}_4$	6,35	3	60	100	2277
<b>TiC</b>	$\text{Si}_3\text{N}_4$	6,35	3	60	100	2277
<b>ZrN</b>	$\text{Si}_3\text{N}_4$	6,35	3	60	100	2276



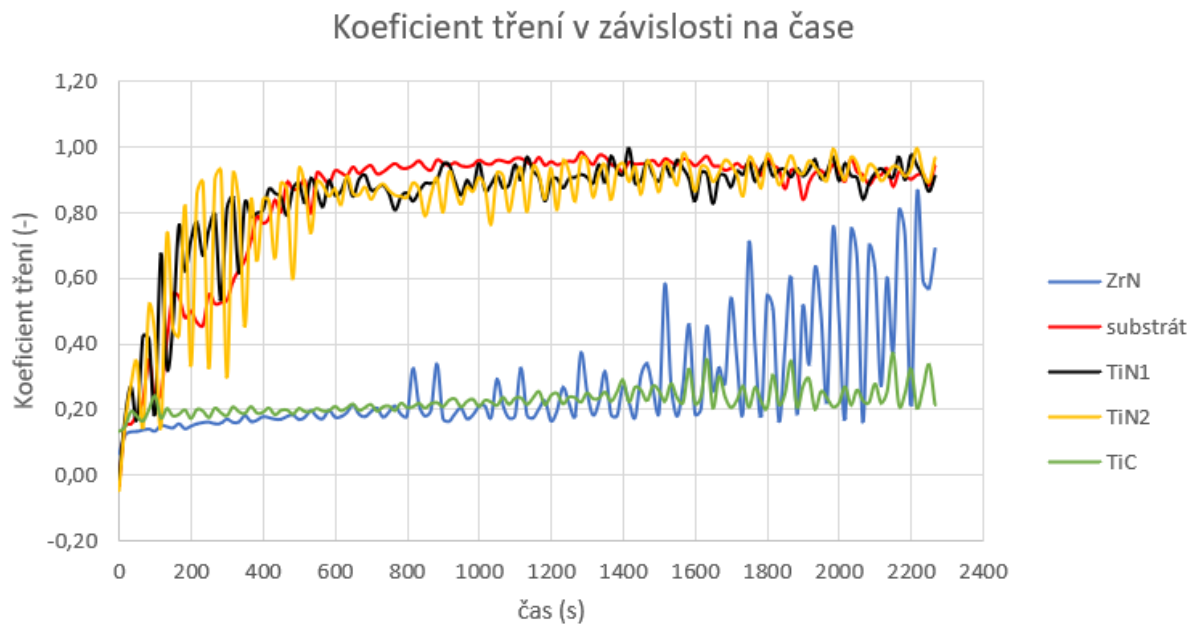
Obrázek 27: Průběh zkoušky pro hodnocení tribologických vlastností

Výstupem byl průběh hodnot koeficientu tření, času a délky stopy, které byly zaznamenány softwarem. Data byla podrobena statistickému zhodnocení (tabulka 18) a vytvořen graf závislosti koeficientu tření na čase (graf 1).

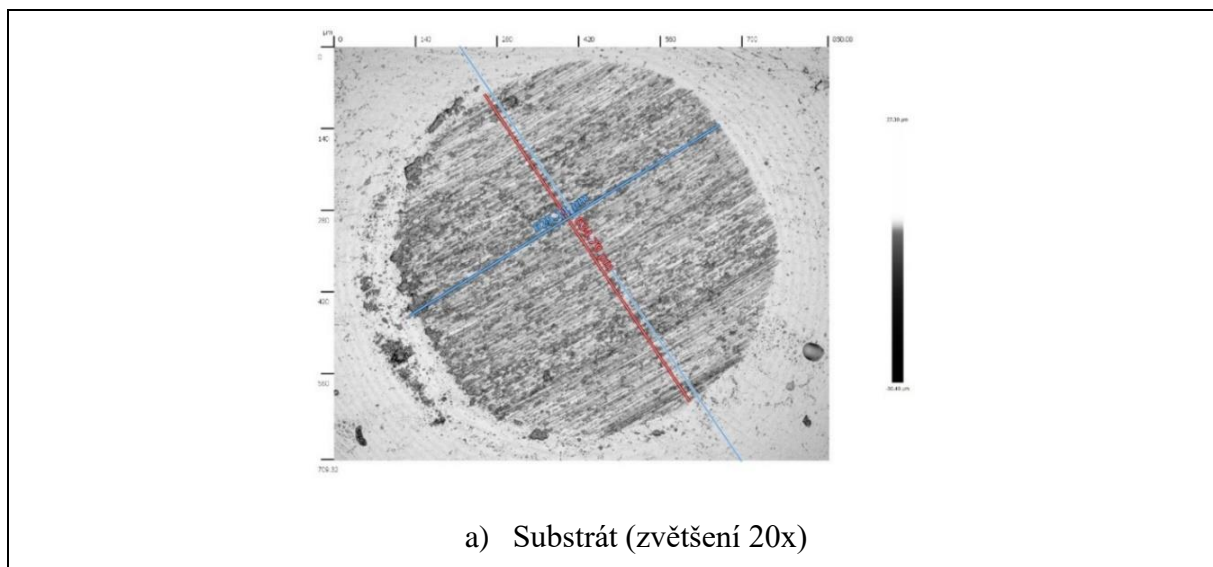
Tabulka 18: Výsledky koeficientu tření z tribologických zkoušek

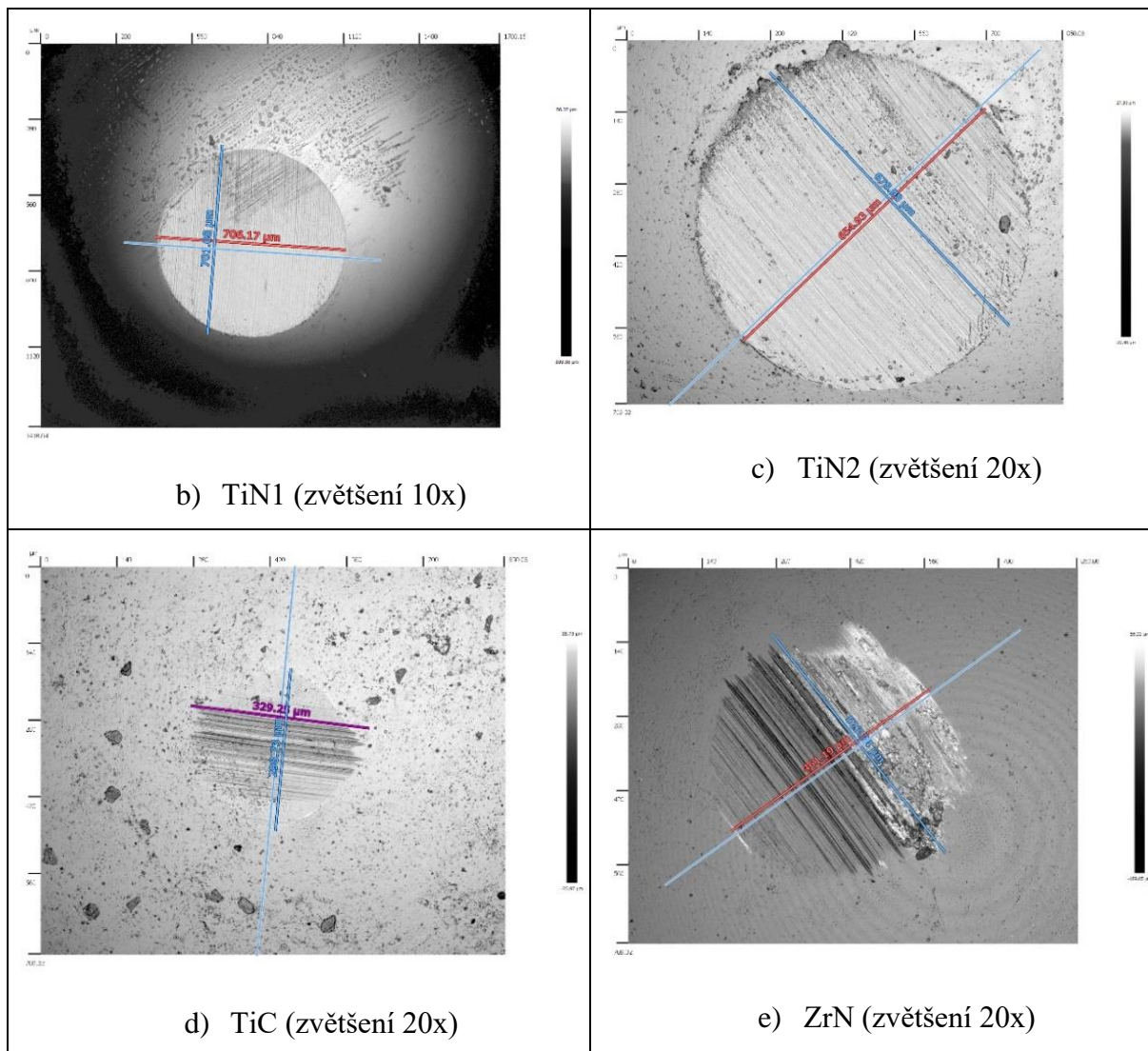
Vzorek	Substrát	TiN1	TiN2	TiC	ZrN
<b>Koeficient tření <math>\mu</math></b>	$0,8417 \pm 0,199$	$0,9462 \pm 0,160$	$0,8379 \pm 0,184$	$0,2267 \pm 0,037$	$0,2794 \pm 0,176$

Graf 1: Závislost koeficientu tření na čase pro jednotlivé vzorky



Dále bylo zjišťováno opotřebení tělesa (kuličky, Ball) na konfokálním mikroskopu firmy Sensofar. Pro zhodnocení opotřebení kuličky (Ball) byly měřeny dva průměry brusné stopy, z nichž jeden byl nejmenší a druhý kolmý na tento průměr.





Obrázek 28: Rozměry pro výpočet objemu opotřebení tělesa (kuličky)

Hodnocení objemu opotřebení tělesa (kuličky, Ball) bylo uskutečněno na základě níže uvedeného vzorce: <sup>[33]</sup>

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

A - Nejmenší průměr stopy (m)

B - Průměr v kolmém směru na nejmenší průměr (m)

D - Průměr tělesa (kuličky) (m)

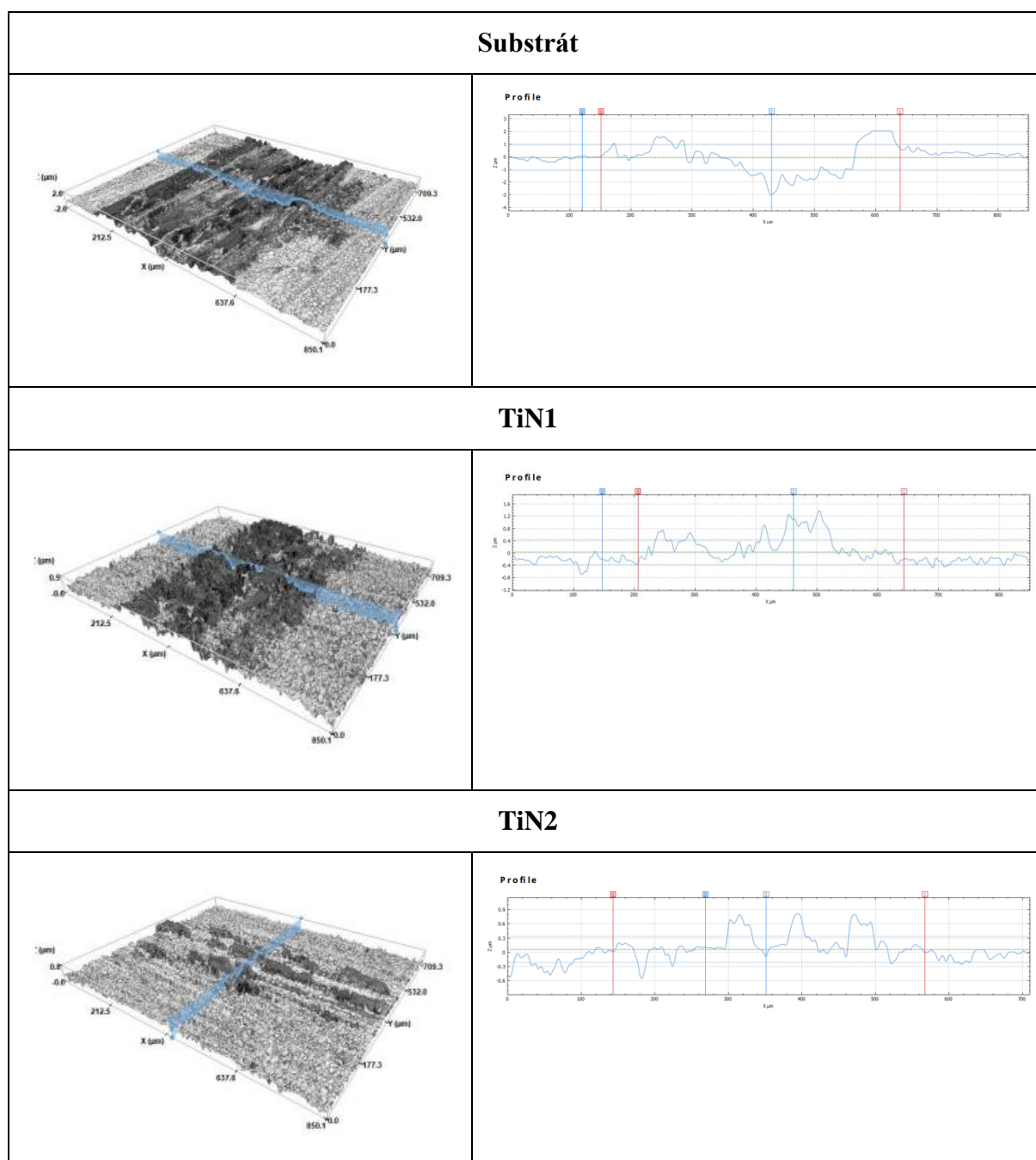
$V_{pin}$  - Objem opotřebovaného tělesa ( $\text{mm}^3$ )

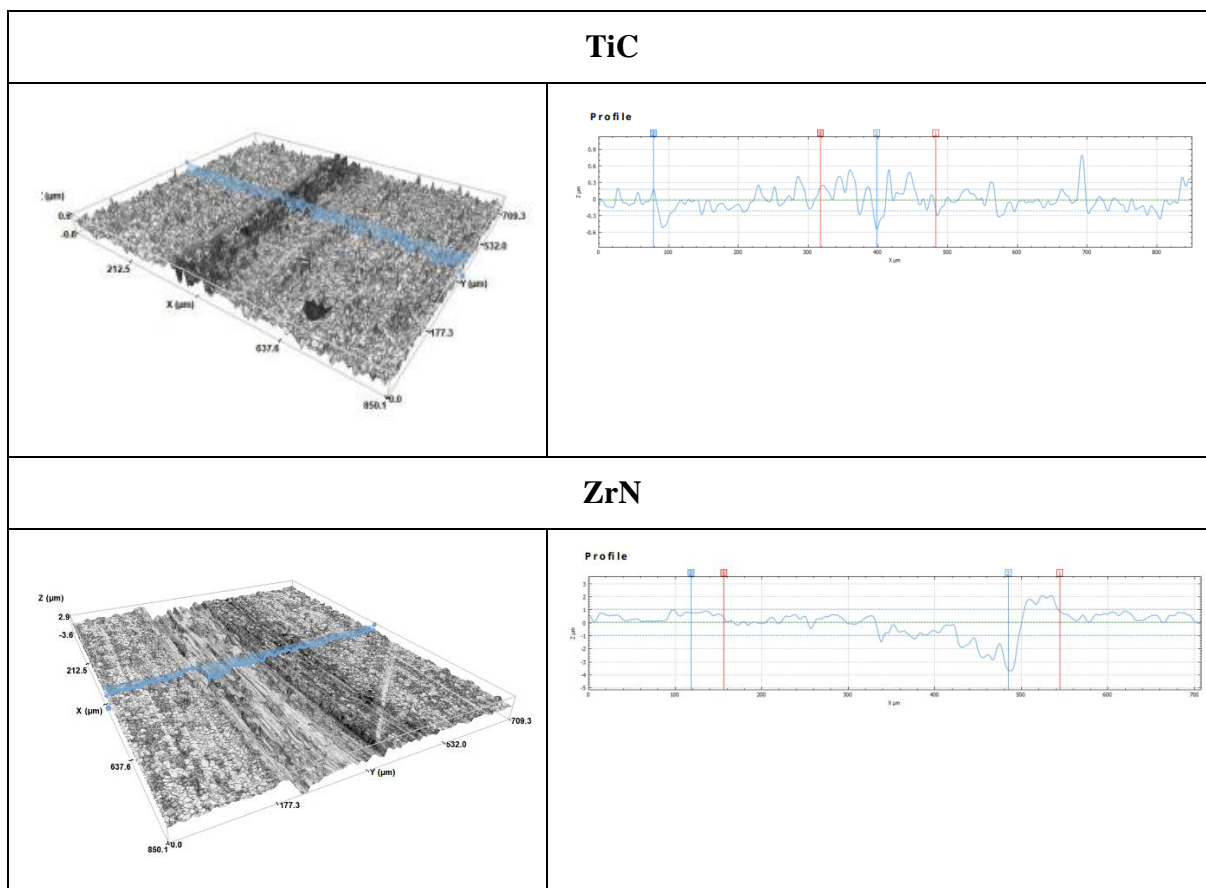


Tabulka 19: Vypočtený objem opotřebení tělesa pro jednotlivé vzorky

Vzorek	Substrát	TiN1	TiN2	TiC	ZrN
<b>Objem opotřebeného tělesa (mm<sup>3</sup>)</b>	2,397*10 <sup>-3</sup>	3,762*10 <sup>-3</sup>	2,949*10 <sup>-3</sup>	0,136*10 <sup>-3</sup>	0,794*10 <sup>-3</sup>

Vzniklé tribologické stopy na vzorcích byly podrobeny měření profilu na konfokálním mikroskopu při optickém zvětšení 20x na ploše 850,08 x 709,32 μm (obrázek 29).





Obrázek 29: Hodnocení profilu opotřebení vzorků

### 3.4.6 Zkouška vyluhovatelnosti vzorků

V průběhu depozice nebyly vzorky napovlakovány na substrát ze všech stran. Tato skutečnost by ovlivnila samotný experiment, jelikož by došlo k nežádoucímu úniku látek ze substrátu. Proto byly před experimentem části základního materiálu, na něž nebylo možno nanést povlaky, pokryty lodním lakem. Po jeho vyschnutí a vytvrzení v sušárně byl proveden samotný experiment.

Ke vzorkům s tenkými vrstvami byly přidány dva vzorky s označením referenční a slepý. U slepého vzorku byly veškeré jeho plochy pokryty lakem za účelem hodnocení nepropustnosti laku. U referenčního vzorku nebyla pokryta jedna strana substrátu lakem z důvodu zkoumání přestupu prvků z oceli AISI 316L do výluhu.

Vyluhovatelnost pro zdravotnické prostředky by měla být zkoušena a vyhodnocována podle normy ISO 10993-17. Ta však neudává konkrétní hodnoty pro průběh zkoušky, ani její vyhodnocení. Tudiž byly veškeré vzorky testovány na vyluhovatelnost dle normy ČSN EN 1811. Ta se týká uvolňování niklu z předmětů, které jsou v přímém nebo dlouhodobém styku s pokožkou nebo souprav určených pro vkládání do propíchnutých částí

lidského těla. Tato norma přímo nezahrnuje zdravotnické prostředky, které jsou určeny pro implantaci do lidského těla. Z tohoto důvodu bylo během zkoušky využito jiné médium a zkouška probíhala za vyšší teploty. Ta odpovídá hraniční teplotě lidského těla.

Při testu byly vzorky vloženy do nádob s 50 ml fyziologického roztoku. Pro každý vzorek byla připravena samostatná nádoba. Fyziologický roztok byl využit jako médium. Experiment byl proveden v sušárně při teplotě 40 °C, kam byly nádoby se vzorky uloženy. Vzorky byly vyluhovány po dobu 1 týdnů. Vyhodnocení testu probíhalo podle výše zmíněné normy. Ta udává jako hraniční hodnotu 0,5 µg/cm<sup>2</sup> Ni vylouhovaného za týden v 1l roztoku.

*Tabulka 20: Základní parametry pro průběh a vyhodnocení testu na vyluhovatelnost*

<b>Norma</b>	<b>Teplota (°C)</b>	<b>Médium</b>	<b>Množství média (ml)</b>	<b>Doba experimentu</b>	<b>Přípustná hranice Ni ve výluhu</b>
ČSN EN 1811	40	Fyziologický roztok	50	1 týden	0,5 µg/cm <sup>2</sup> /1 týden

Chemická analýza výluhů (tabulka 21) byla provedena v ORLEN UniCRE, a. s. v Ústí nad Labem.

*Tabulka 21: Výsledky vyluhovatelnosti vzorků, koncentrace prvku (mg/l)*

<b>Prvek</b>	<b>Vzorek</b>					
	<b>Slepý</b>	<b>Referenční</b>	<b>ZrN</b>	<b>TiC</b>	<b>TiN1</b>	<b>TiN2</b>
	Koncentrace prvku (mg/l)					
<b>Cr</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>Fe</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>Ni</b>	< 0,02	0,05	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>Ti</b>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<b>Zr</b>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Hodnocení přípustné hranice niklu bylo uskutečněno na základě vzorce uvedeného v normě.<sup>[29]</sup>

$$d = \frac{V \cdot (C_1 - C_2)}{1000 \cdot a}$$

a – plocha vzorku (cm<sup>2</sup>)

V – objem média (ml)

C<sub>1</sub> – koncentrace prvku ze vzorku v médiu (µg / l)

C<sub>2</sub> – koncentrace prvku ze slepého vzorku v médiu (µg / l)

Tabulka 22: Výsledky koncentrace prvku niklu ve výluhu (µg/cm<sup>2</sup>/týden)

Prvek	Vzorek				
	Referenční	ZrN	TiC	TiN1	TiN2
	Koncentrace prvku (µg/cm <sup>2</sup> /týden)				
Ni	0,375	0	0	0	0

## 4 Diskuze a vyhodnocení výsledků

Tenké vrstvy byly vybrány na základě povlaků využívaných pro zdravotnické prostředky. Výrobci totální endoprotézy temporomandibulárního kloubu uvádí, že pro dané náhrady čelistního kloubu užívají titanové povlaky. Konkrétní složení není specifikováno, proto byly v práci zvoleny povlaky TiN a TiC. Dále byl zkoumán vzorek s tenkou vrstvou ZrN.

Depozice tenkých vrstev byla provedena metodou magnetronového naprašování. Bylo hodnoceno chemické složení, morfologie, tloušťka, tvrdost a tribologické vlastnosti vzorků. V průběhu práce byla provedena zkouška vyluhovatelnosti.

### 4.1 Tloušťka tenkých vrstev

Tloušťka tenkých vrstev byla hodnocena metodou kalotest. Tento experiment byl primárně proveden pro zjištění možné hloubky indentace při hodnocení nanotvrdosti. Daná metoda poskytla možnost rychlého vyhodnocení potřebných výsledků.

Na základě porovnání výsledků bylo zjištěno, že největší tloušťky tenkých vrstev dosahují vzorky ZrN s průměrnou tloušťkou  $865 \pm 102$  nm a TiN<sub>2</sub> s průměrnou tloušťkou  $804 \pm 22$ . Tyto vrstvy byly deponovány po delší celkový čas než vzorky TiN<sub>1</sub> a TiC, jelikož u nich bylo provedeno povlakování mezivrstvy, Ti pro TiN<sub>2</sub> a Zr pro ZrN (viz 3.3 Depozice tenkých vrstev). Vrstva TiN<sub>1</sub> nabývala průměrné hodnoty  $393 \pm 77$  nm a TiC  $330 \pm 68$  nm. Několikanásobným měřením tenkých vrstev pro každý vzorek bylo prokázáno, že tloušťka vrstvy není homogenní, což dokazují vyhodnocené velké směrodatné odchylky. Tato skutečnost vznikla tím, že vrstvy kopírují členitou strukturu povrchu substrátu.

### 4.2 Chemická analýza vzorků

Jako substrát byla využita austenitická ocel AISI 316L. Tato ocel obsahuje chrom, nikl a molybden jako příměsové prvky, což bylo na základě chemické analýzy potvrzeno. Dále zde byl v minimálním množství detekován výskyt křemíku, který může být součástí oceli s tímto označením.

U vzorku označeného TiN<sub>1</sub> byl zjištěn krom titanu a dusíku výskyt železa. Tento prvek je součástí substrátu, jeho detekce byla dána tloušťkou vrstvy. Ta byla menší než u vzorku TiN<sub>2</sub>. Ve vrstvě s označením TiN<sub>2</sub> byly zjištěny pouze předpokládané prvky – titan a dusík.

Pro vzorek TiC byly detekovány krom predikovaných prvků (titan a uhlík) prvky nacházející se v substrátu a kyslík. Výskyt železa, chromu a niklu byl dán tloušťkou vrstvy. Před samotnou chemickou analýzou byl každý vzorek očištěn IPA, proto byl ve výsledcích zahrnut i kyslík.

Hodnocením vzorku s názvem ZrN byla zjištěna přítomnost zirkonu, niklu, železa, hafnia a kyslíku. Výskyt železa byl způsoben faktem popsaným pro vzorky TiN1 a TiC, obsah kyslíku byl zjištěn z důvodů uvedených u vzorku TiC. Hafnium se vyskytuje v zirkonových targetech, tudíž byl tento prvek vnesen do vrstvy v průběhu depozice.

### 4.3 Morfologie tenkých vrstev

Morfologie vrstev byla zjišťována pomocí AFM mikroskopu na ploše 1x1  $\mu\text{m}$ . V důsledku vysoké citlivosti přístroje je tato metoda velmi senzitivní na podmínky a okolní vlivy měření. Byla měřena průměrná aritmetická výška (Sa) a největší výška (Sz).

Z 3D modelů morfologie povrchů je patrné, že vrstvy kopírují strukturu povrchu substrátu, který nebyl hladký. Nejvyšší hodnoty drsnosti byly naměřeny u vrstev TiC a ZrN, pro Sa byly zjištěny hodnoty v rozmezí 2,1-4,6 nm a pro Sz 34,6-63,7 nm. Zbylé zkoumané vzorky dosahovaly hodnot pro Sa 1,5-2,6 nm a pro Sz 16,2-57,5 nm.

Drsnost povrchu ovlivňuje hodnotu koeficientu tření, při nižších hodnotách drsnosti by měl být zjištěn nižší rozptyl hodnot koeficientu tření. Tato skutečnost nebyla ve výsledcích jednoznačně pozorována, což mohlo být zapříčiněno velkou citlivostí mikroskopu AFM. Z důvodu citlivosti přístroje doporučuji pro další zpracování také hodnocení plochy o větší velikosti, např. 10 x 10  $\mu\text{m}$  a 100 x 100  $\mu\text{m}$ .

### 4.4 Nanotvrdost tenkých vrstev

Pro hodnocení nanotvrdosti byla využita nanoindentace s indentorem typu Berkovich z důvodu hrotu ve tvaru pyramidy se stejným úhlem sklonu.

Největší tvrdost byla naměřena pro vzorek TiN1 s hodnotou  $3\,660,2 \pm 1\,071,1$  HV. Pro vzorky TiN2 a ZrN byly zjištěny hodnoty tvrdosti v rozmezí 2000 – 2150 HV, které byly nižší než u zbylých dvou vrstev. Vzorky s nejnižší tvrdostí byly deponovány s mezivrstvou samotného prvku, Ti pro TiN2 a Zr pro ZrN (viz 3.3 Depozice tenkých vrstev). Tento druh povlakování ovlivnil celkovou tvrdost vzorků. Největší Youngův modul pružnosti byl vyhodnocen pro TiN1 s hodnotou  $574,6 \pm 83,4$  GPa a nejnižší pro TiC s hodnotou  $247,9 \pm 83,8$  GPa.

## 4.5 Tribologické vlastnosti tenkých vrstev

Vrstvy TiN1 a TiN2 mají podobný průměrný koeficient tření vůči keramickému tělesu (Ball) z materiálu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jako samotný substrát. U substrátu je koeficient tření  $0,8417 \pm 0,199$ , u vrstev TiN1 a TiN2 dosahuje koeficient tření 0,8-0,95. Povlaky s názvy TiC a ZrN mají podstatně nižší průměrný koeficient tření, 0,2-0,3. Na základě závislosti průběhu koeficientu tření na čase a vzdálenosti je patrné, že se koeficient tření u všech vzorků, včetně substrátu, přibývajícím časem (vyšší ujetou vzdáleností) ustálí na určitém rozmezí hodnot. To může být zapříčiněno změnou drsnosti a změnou kontaktní plochy vzorků v průběhu testu.

Nejvyšší hodnotu objemu opotřebení tělesa (Ball) vykazovaly vrstvy TiN1 a TiN2 s hodnotami  $3 \cdot 10^{-3}$  -  $4 \cdot 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>. Opotřeбенý objem těchto vrstev nabýval vyšších hodnot než u substrátu, kde byl vypočítaný objem  $2,397 \cdot 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>. Pro vrstvy TiC a ZrN bylo opotřebení kuličky (Ball) podstatně nižší,  $0,1-0,8 \cdot 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>.

Pro využití v biomedicíně, pod což spadají i kloubní náhrady, je vhodné zvolit povlaky, které pomohou snížit hodnoty výše popsaných parametrů. U totálních endoprotéz volíme využití tenkých vrstev pro zvýšení odolnosti proti opotřebení dané náhrady. To splňují povlaky TiC a ZrN. Zjištěné hodnoty koeficientu tření a opotřebení tělesa odpovídají připraveným podmínkám. Pro další zpracování doporučuji uskutečnit tribologii na vzorcích využitých pro zkoušku vyluhovatelnosti. Následně provést vyhodnocení testů před a po interakci s médiem.

## 4.6 Zkouška vyluhovatelnosti tenkých vrstev

Zkouška vyluhovatelnosti byla prováděna po dobu jednoho týdnu za výše zmíněných podmínek. Koncentrace prvků byly stanoveny v laboratoři externí firmy. Výsledky byly přepočítány dle vzorce uvedeného v normě. Dle výsledků bylo u referenčního vzorku nalezeno  $0,375 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$  niklu. U povlakovaných vzorků nebyla detekována přítomnost tohoto prvku. Dále byly zkoumány prvky Cr, Fe, Ti a Zr. Ani jeden z těchto prvků nebyl objeven ve výluhu pro žádný vzorek. Norma udává hraniční hodnotu niklu  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$  v 1 litru média. Tyto hodnoty splňovaly veškeré vzorky včetně referenčního.

Tyto výsledky mohly být dány nevhodnou úpravou podmínek zkoušky. Vzorky byly vyluhovány v 50 ml fyziologického roztoku a měly zkoumanou plochu 4 cm<sup>2</sup>. Zvolené množství média mohlo být vysoké vůči velikosti plochy vzorků.

## 5 Závěr

Pro zpracování bakalářské práce byly vybrány tenké vrstvy na základě předběžné rešerše využívaných povlaků pro implantáty a jiné zdravotnické prostředky. V lékařství a stomatologii se pro výplně a implantáty používají vrstvy z titanu a zirkonu. Kloubní náhradu temporomandibulárního kloubu zhotovují čtyři hlavní výrobci, z nichž dva uvádějí mezi využitými materiály také tenké vrstvy. Pro dané náhrady čelistního kloubu se užívají titanové povlaky. Výrobci nespecifikují konkrétní složení, proto byly v práci zvoleny povlaky TiN a TiC. Dále byl zkoumán vzorek s tenkou vrstvou ZrN.

Veškeré vzorky byly deponovány metodou magnetronového naprašování. Bylo hodnoceno jejich chemické složení, morfologie, tloušťka, tvrdost a tribologické vlastnosti. V průběhu práce byla provedena zkouška vyluhovatelnosti, při níž bylo zjišťováno množství prvků vyluhovaných ze substrátu do média. Jelikož je materiál substrátu ocel AISI 316L měkký, nebylo možné vyhodnotit výsledky adheze. Scratch test proto není uveden v experimentální části. Tímto zpracováním byly splněny stanovené cíle.

Tloušťky vrstev nabývaly vyšších hodnot v návaznosti na rostoucí čas depozice. Na základě hodnocení bylo prokázáno, že morfologie vzorků nebyla ovlivněna parametry depozice. Tenké vrstvy využité pro totální endoprotézy temporomandibulárního kloubu jsou voleny za účelem zlepšení biokompatibility a zvýšení odolnosti proti opotřebením. Hodnocením tribologických vlastností byly posuzovány hodnoty koeficientu tření a objemu opotřebením využitého tělesa (Ball). Nejnižších hodnot tohoto zkoumání nabývaly vrstvy TiC a ZrN, u nichž bylo patrné snížení hodnot koeficientu tření a objemu opotřebením kuličky oproti užitému substrátu. Na základě zkoušky vyluhovatelnosti bylo prokázáno, že veškeré deponované povlaky zlepšují biokompatibilitu oproti využitému substrátu. Nepropustily do média zkoumané prvky.

V průběhu práce byla stanovena doporučení na další hodnocení tenkých vrstev pro pokračování ve zkoumání dané problematiky. Pro další zpracování by bylo vhodné provést zhodnocení vzorků využitých pro zkoušku vyluhovatelnosti a provést porovnání jejich vlastností před a po interakci s médiem.



## Zdroje

- [1] MACHOŇ, Vladimír. *Léčba onemocnění čelistního kloubu*. 1. vyd. Praha: Grada, 2008, 88 s. ISBN 9788024723945.
- [2] TMD (Temporomandibular Disorders). *National Institute of Dental and Craniofacial Research* [online]. [cit. 2021-11-08]. Dostupné z: <https://www.nidcr.nih.gov/health-info/tmd>
- [3] *Zimmer Biomet* [online]. [cit. 2021-11-08]. Dostupné z: <https://www.zimmerbiomet.com>
- [4] *TMJ Concepts* [online]. [cit. 2021-11-08]. Dostupné z: <https://tmjconcepts.com>
- [5] *Ortho Baltic Implants* [online]. [cit. 2021-11-08]. Dostupné z: <http://balticimplants.eu>
- [6] DRIEMEL, O., S. BRAUN, U.D.A. MÜLLER-RICHTER, M. BEHR, T.E. REICHERT, M. KUNKEL a R. REICH. Historical development of alloplastic temporomandibular joint replacement after 1945 and state of the art. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* [online]. 2009, 38(9), 909-920 [cit. 2021-12-29]. DOI: 10.1016/j.ijom.2009.01.022. ISSN 09015027. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0901502709008704>
- [7] ČIHÁK, Radomír. *Anatomie*. 2., upr. a dopl. vyd. Ilustroval Milan MED, ilustroval Ivan HELEKAL. Praha: Grada, 2004. ISBN 80-7169-970-5.
- [8] VACEK, Mojmír a Jiří BITTNER. *Gnatologie*. 1 vyd. Praha: Avicenum, 1986, 175 s.
- [9] SEDLÁČEK, Vladimír. *Povrchy a povlaky kovů*. Praha: České vysoké učení technické, 1992., str 86
- [10] VELEŠ, P.: *Mechanické vlastnosti a zkoušení kovů*. SNTL, Praha, 1989; p. 19- 389; ISBN 80-227-2178-6.
- [11] ISO 10993-17. *Biologické hodnocení zdravotnických prostředků – Část 17: Stanovení přípustných limitů pro vyluhovatelné látky*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009. Třídící znak 85 5220.
- [12] DAĐOUREK, Karel. *Vybrané technologie povrchových úprav*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-168-8.

- [13] Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials* [online]. 2015, (8), 2749-2768 [cit. 2022-01-16]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma8052749
- [14] Tenké vrstvy [online]. [cit. 2022-01-16]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
- [15] KŘÍŽ, Antonín. TRIBOLOGICKÁ ANALÝZA PIN ON DISC. Hradec nad Moravicí: *Metal*, 2004. [cit. 2022-02-12]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/TRIBOLOGICKA\\_ANALYZA\\_PIN-ON-DISC.pdf](https://www.opi.zcu.cz/TRIBOLOGICKA_ANALYZA_PIN-ON-DISC.pdf)
- [16] Biomaterials in temporomandibular joint replacement: current status and future perspectives—a narrative review. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* [online]. 2018, 2018(47), 518-533 [cit. 2021-11-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijom.2017.10.001>
- [17] ČIŽMÁROVÁ, Elena a Jana SOBOTOVÁ. Nauka o materiálu I. a II.: cvičení. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05550-2.
- [18] GIANNAKOPOULOS, A. Elastic and viscoelastic indentation of flat surfaces by pyramid indentors. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* [online]. 2006, vol. 54, iss. 7, s. 1305-1332 [cit. 2022-02-19]. ISSN 00225096. DOI: 10.1016/j.jmps.2006.01.011. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509606000214>
- [19] KOÇAK, Alper. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING #Thin Film Preparation, Particle Size and Thickness Analysis Experimental Report* [online]. 2018 [cit. 2022-02-19]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/323105896\\_MATERIALS\\_SCIENCE\\_AND\\_ENGINEERING\\_Thin\\_Film\\_PreparationParticle\\_Size\\_and\\_Thickness\\_Analysis\\_Experimental\\_Report](https://www.researchgate.net/publication/323105896_MATERIALS_SCIENCE_AND_ENGINEERING_Thin_Film_PreparationParticle_Size_and_Thickness_Analysis_Experimental_Report)
- [20] KŘÍŽ, Antonín. Systém tenká vrstva substrát v aplikaci na řezných nástrojích. Hradec nad Moravicí: *Metal*. 2005. [cit. 2022-02-12]. Dostupné z: [http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal\\_05/papers/69.pdf](http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal_05/papers/69.pdf)
- [21] HUMÁR, Anton. *Materiály pro řezné nástroje* [online]. Brno, 2006 [cit. 2022-03-12]. VYSOKÉ UČENÍ TECHNOCKÉ V BRNĚ.

- [22] What is sputtering?. *TC Bonding, Inc.* [online]. [cit. 2022-03-05]. Dostupné z: <http://www.tcbonding.com/sputtering.html>
- [23] MATTOX, Donald. *Ion plating - past, present and future. Surface and Coatings Technology.* [online]. 2000, č. 133-134, s. 517-521 [vid. 2022-03-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897200009221>
- [24] *Development of thick film PECVD Amorphous silicon with low stress for MEMS applications* [online]. [cit. 2022-03-05]. Dostupné z: doi:10.1117/12.810441
- [25] VAN LOON, J.-P., L.G.M. DE BONT, B. STEGENGA, F.K.L. SPIJKERVET a G.J. VERKERKE Groningen temporomandibular joint prosthesis. Development and first clinical application. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* [online]. 2002, 31(1), 44-52 [cit. 2022-01-23]. ISSN 09015027. Dostupné z: DOI:10.1054/ijom.2001.0175
- [26] DANG, Rushil a Pushkar MEHRA. Alloplastic reconstruction of the temporomandibular joint. *Journal of Istanbul University Faculty of Dentistry* [online]. 2017, 31-40 [cit. 2022-01-13]. Dostupné z: doi:10.17096/jiufd.87994
- [27] *The Scratch Test: Calibration, Verification and the Use of a Certified Reference Material* [online]. United Kingdom: National Physical Laboratory, 2002 [cit. 2022-01-13]. ISSN 1368-6550. Dostupné z: <https://www.npl.co.uk/special-pages/guides/mgpg54>
- [28] *SEM-EDS* [online]. [cit. 2022-03-11]. Dostupné z: <https://sisu.ut.ee/heritage-analysis/book/export/html/19893>
- [29] ČSN EN 1811+A1. *Referenční zkušební metoda pro uvolňování niklu ze souprav, které se vkládají do propíchnutých částí lidského těla, a z předmětů určených k přímému a dlouhodobému styku s pokožkou.* Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016. Třídící znak 42 1656
- [30] *Nano Wizard: AFM Hand Book* [online]. Berlin: JPK Instruments, 2012 [online]. In: . [cit.2022-05-06]. Dostupné z: <http://nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/afm/jpk/manuf-manuals/handbook-2.2a.pdf>

- [31] KUSÁK, Ivo. AFM mikroskop. In: *Www.fce.vutbr.cz* [online]. Ústav fyziky, fakulta stavební VUT Brno [cit. 2022-05-06]. Dostupné z: [http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/AFM\\_mikroskopie.pdf](http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/AFM_mikroskopie.pdf).
- [32] *Xilloc Medical: Patient specific implants* [online]. In: . [cit. 2022-05-13]. Dostupné z: <https://www.xilloc.com/>
- [33] ČSN EN 1071-13, *Speciální technická keramika - Metody zkoušení kermaických povlaků - Část 13: Stanovení opotřebení metodou drák na disku*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010.

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Temporomandibulární kloub (upraveno) [7] .....	11
Obrázek 2: Kinematické pohyby čelistního kloubu (upraveno) [8] .....	12
Obrázek 3: Popis totální endoprotézy temporomandibulárního kloubu (upraveno) [16] .....	13
Obrázek 4: TEP pro TMK od jednotlivých firem .....	15
Obrázek 5: Systém tenká vrstva – substrát (upraveno) [19] .....	16
Obrázek 6: Metody PVD a CVD (upraveno) [14] .....	16
Obrázek 7: Schéma napařování (upraveno) [22] .....	17
Obrázek 8: Schéma napařování [14] .....	18
Obrázek 9: Schéma vakuového iontového plátování (upraveno) [23] .....	18
Obrázek 10: Schéma metody PACVD (upraveno) [24] .....	20
Obrázek 11: Schéma zařízení pro kalotest [14] .....	21
Obrázek 12: Stanovení tloušťky metodou kalotest [14] .....	22
Obrázek 13: Metody a) Ball-on-Disc, b) Pin-on-Disc, a c) Block-on-Disc (upraveno) [13] ..	23
Obrázek 14: Scratch test (upraveno) [27] .....	24
Obrázek 15: Indentory pro měření nanotvrdosti [18] .....	25
Obrázek 16: Vzorky umístěné v depoziční komoře .....	27
Obrázek 17: Vyhodnocení tloušťky vzorku TiN metodou kalotest .....	30
Obrázek 18: Mikroskop Zeiss ULTRA Plus .....	31
Obrázek 19: Energiově-disperzní spektrum chemického složení substrátu .....	31
Obrázek 20: Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku TiN1 .....	32
Obrázek 21: Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku TiN2 .....	33
Obrázek 22: Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku TiC .....	33
Obrázek 23: Energiově-disperzní spektrum chemického složení vzorku ZrN .....	34
Obrázek 24: Mikroskop JPK Nanowizard 3 .....	34
Obrázek 25: Režim přerušovaného kontaktu (AC mode) [30] .....	35

Obrázek 26: 3D modely morfologie vzorků .....	37
Obrázek 27: Průběh zkoušky pro hodnocení tribologických vlastností.....	38
Obrázek 28: Rozměry pro výpočet objemu opotřebení tělesa (kuličky).....	40
Obrázek 29: Hodnocení profilu opotřebení vzorků.....	42

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled využívaných materiálů TEP pro TMK u jednotlivých firem .....	15
Tabulka 2: Materiál substrátu a tenké vrstvy využité v experimentální části .....	26
Tabulka 3: Velikost využitých vzorků .....	26
Tabulka 4: Parametry leptání .....	27
Tabulka 5: Parametry depozice vzorku TiN1 .....	28
Tabulka 6: Parametry depozice vzorku TiN2 .....	28
Tabulka 7: Parametry depozice vzorku TiC .....	29
Tabulka 8: Parametry depozice vzorku ZrN .....	29
Tabulka 9: Naměřené hodnoty tlouštěk tenkých vrstev .....	30
Tabulka 10: Chemické složení substrátu v atomárních procentech (at. %) .....	31
Tabulka 11: Chemické složení vzorku TiN1 v atomárních procentech (at. %) .....	32
Tabulka 12: Chemické složení vzorku TiN2 v atomárních procentech (at. %) .....	32
Tabulka 13: Chemické složení vzorku TiC v atomárních procentech (at. %) .....	33
Tabulka 14: Chemické složení vzorku ZrN v atomárních procentech (at. %) .....	34
Tabulka 15: Naměřené hodnoty drsností vzorků .....	35
Tabulka 16: Hodnoty nanotvrdosti a Youngův modul pružnosti tenkých vrstev .....	37
Tabulka 17: Parametry pro tribologickou zkoušku metodou Ball-on-Disc .....	38
Tabulka 18: Výsledky koeficientu tření z tribologických zkoušek .....	38
Tabulka 19: Vypočtený objem opotřebení tělesa pro jednotlivé vzorky .....	41
Tabulka 20: Základní parametry pro průběh a vyhodnocení testu na vyluhovatelnost .....	43
Tabulka 21: Výsledky vyluhovatelnosti vzorků, koncentrace prvku (mg/l) .....	43
Tabulka 22: Výsledky koncentrace prvku niklu ve výluhu ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$ ) .....	44