

Teze habilitační práce

**Komplexní analýza vlivu výroby, zpracování a povrchových
úprav na vlastnosti vybraných kovových materiálů pro
implantologii**

Ing. Josef Hlinka, Ph.D.

Ostrava, 2026

Materiálové vědy a inženýrství

Poděkování:

Rád bych tímto poděkoval vedení Fakulty materiálově-technologické Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava za vytvoření podmínek k realizaci výzkumu spojeného s náplní této práce a umožnění samotného habilitačního řízení. Děkuji také všem současným i bývalým kolegům z Katedry materiálového inženýrství a recyklace, kteří se na výzkumu v rámci této práce také podíleli, či mi byli nápomocni radami i nesčetnými konzultacemi. Děkuji tímto i kolegům z ostatních pracovišť naší univerzity, nejvíce pak z Katedry fyziky, Laboratoře integrity konstrukcí a designu materiálu a Centra 3D tisku Protolab, díky kterým mohly vzniknout cenné výsledky z této práce. Mé díky patří také zahraničnímu kolegovi, Nadimulu H. Faisalovi, Ph.D. z Robert Gordon University, na jehož pracovišti jsem měl možnost provádět některá elektrochemická měření, jejichž výsledky jsou v rámci této práce uvedeny. Velké díky patří také prof. Dr. Ing. Jaroslavu Sojkovi za jeho rady a mentoring při vypracování této práce. V neposlední řadě bych také rád poděkoval celé mé rodině za její duševní podporu.

Další poděkování patřím i následujícím projektům a projektovým partnerům, bez jejichž podpory by práce nemohla vzniknout:

- CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008441 – Inovativní léčebné metody pohybového aparátu v úrazové chirurgii.
- TQ15000364 – Povrchové úpravy kovových implantátů odolné vůči degradačním procesům při opakované sterilizaci
- TJ01000404 – Progresivní úpravy titanových implantátů za účelem zvýšení jejich bioaktivity

Firma Medin, a.s.

Firma Timplant s.r.o.

OBSAH

1	Úvod, představení a cíle práce.....	1
2	Koroze jako degradační mechanismus kovových materiálů ve zdravotnictví	3
3	Austenitické korozivzdorné oceli ve zdravotnictví	5
3.1	Biokompatibilita korozních produktů ocelí typu AISI 316	6
4	Vliv tepelného zpracování na vlastnosti oceli aisi 316l připravené metodou SLM	8
4.1	Parametry výroby a tepelného zpracování.....	8
4.2	Porozita, chemické složení a mikrostruktura.....	11
4.3	Hodnocení zcitlivění hranic zrn elektrochemickou potenciokinetickou reaktivační metodou (EPR-DL)	14
4.4	Stanovení korozních charakteristik oceli v izotonickém roztoku 0,9 % NaCl16	
4.5	Závěry.....	19
5	Vliv deformace za studena na vlastnosti oceli aisi 316l připravené metodou SLM.....	20
5.1	Testovaný materiál a jeho zpracování	21
5.2	Mikrostrukturní a fázová analýza	23
5.3	Vliv deformace na mikrotvrdost materiálu.....	27
5.4	Vliv deformace na magnetické vlastnosti.....	28
5.5	Vliv deformace na elektrochemické a korozní vlastnosti.....	30
5.6	Vliv deformace na smáčení povrchu	33
5.7	Závěry.....	35
6	Titan a jeho slitiny v medicíně	37
7	Anodická oxidace trvalých zubních implantátů z ultrajemnozrného titanu	39
7.1	Použitý materiál a jeho zpracování anodickou oxidací	40
7.2	Vliv anodizace na topografii povrchu	41
7.3	Vliv anodizace na korozní vlastnosti.....	43
7.4	Vliv anodizace na smáčivost povrchu	44
7.5	Vliv anodizace na adhezi a proliferaci buněk.....	45

7.6	Možnosti interkalace anodizovaného povrchu bioaktivními látkami.....	47
7.7	Anodizace reálných implantátů a simulovaný test otěruvzdornosti při jejich zavádění.....	48
7.8	Závěry.....	50
Seznam použité literatury		52

1 ÚVOD, PŘEDSTAVENÍ A CÍLE PRÁCE

Tato habilitační práce je zaměřena na studium vzájemného vztahu mezi materiálovými charakteristikami a vlastnostmi povrchu materiálů přímo určených k produkci dočasných i trvalých implantátů, a proto se při jejím řešení prolínaly přístupy typické jak pro materiálové, tak povrchové inženýrství. Jednotlivé charakterizační metody i procesy hodnocení specifických vlastností byly vzhledem k přesahu samotné práce do praxe vybrány cíleně a mohou být použity jako základní podklady za účelem vývoje a následné certifikace vybraných zdravotnických prostředků dle aktuální legislativy spojené s dodržováním standardu ISO 13485, který je pro všechny výrobce zdravotnických prostředků závazný.

Významnou součástí této práce je proto komplexní charakterizace všech sledovaných materiálových systémů – od elektrochemických metod (potenciodynamická polarizace, EIS) [1], přes tribologická a mechanická hodnocení [2], až po testy biokompatibility a cytotoxicity v souladu s normami ČSN EN ISO 10993 [3]. Vzájemné propojení výsledků jednotlivých metod pak umožňuje nejen hlubší pochopení degračních mechanismů spojených s biokompatibilitou studovaných materiálů, ale i návrh optimalizovaných technologických postupů vedoucích k vyšší spolehlivosti a bezpečnosti implantátů. Tento směr výzkumu odpovídá současným trendům v oblasti biomateriálů, kde je cílem nikoliv pouze zajistit dostačenou stálost povrchových vlastností kovových implantátů v průběhu jejich životnosti, ale zároveň aktivně řídit jejich interakci s biologickým prostředím – ať už zvýšením bioaktivity pro pevnou osteointegraci v případě trvalých implantátů, nebo naopak minimalizací imunologické odezvy v případě dočasných implantátů [4].

Výsledky prokázaly úzkou vazbu mezi parametry výroby, následným zpracováním a povrchovými úpravami na jedné straně a mikrostrukturou, fázovým složením, korozní odolností a biologickou odezvou na straně druhé. Práce přináší nové poznatky o optimalizaci technologie Selective Laser Melting (SLM) pro austenitické oceli, rozšiřuje aplikovatelnost ultrajemnozrnného titanu s nanostrukturovanými oxidickými vrstvami a poskytuje doporučení pro zajištění vyšší bezpečnosti a životnosti implantátů.

Předkládanou habilitační práci lze z pohledu jejího zaměření tematicky rozdělit do dvou částí. První z nich se věnuje komplexní analýze vztahů mezi výrobními procesy, tepelným zpracováním a vlivem plastické deformace na základní vlastnosti související s použitelností aditivně vyrobené oceli AISI 316L jako materiálu pro trvalé implantáty. Druhá část práce je

pak zaměřena na povrchové zpracování zubních implantátů z titanu komerční čistoty s ultrajemnozrnnou strukturou.

Práce je členěna do sedmi základních kapitol, kdy rozsáhlejšími kapitolám s experimentálními výsledky vždy předchází kratší kapitoly se spíše teoretickým obsahem, jejichž úkolem je především představit studované kovové materiály, jejich výhody a nevýhody, ale i omezení související s jejich použitím ve zdravotnictví. Obsah kapitol s výsledky vlastního výzkumu je pak přímo spojen s řešením národních a mezinárodních výzkumných projektů a je zde zmíněn i dílčí přesah do praxe. Se zaměřením práce souvisí i cíle jednotlivých kapitol obsahující výsledky vlastního výzkumu.

Cílem **kapitoly 4**, která je zaměřena na vliv tepelného zpracování oceli AISI 316L vyrobené metodou SLM, bylo stanovit vliv žíhání při 650°C a 1050°C na:

- Výslednou pórovitost a mikrostrukturu;
- Krátko – i dlouhodobé korozní vlastnosti v prostředí simulujícím lidské tělo;
- Míru zcitlivění hranic zrn.

V **kapitole 5**, ve které byla opět studována ocel AISI 316L vyrobená metodou SLM, bylo hlavním cílem popsat vliv různé míry předchozí plastické deformace na:

- Rozvoj vnitřních vad a mikrostrukturní změny;
- Vnik napětí ově indukovaných fází;
- Změny korozních vlastností v prostředí simulujícím lidské tělo;
- Změny magnetických vlastností;
- Změnu smáčivosti povrchu.

Kapitola 7 je zaměřena na úpravy povrchu reálných zubních implantátů za účelem zvýšení jejich biokompatibility. Cílem této kapitoly pak bylo popsat vliv anodické oxidace zubního implantátu na:

- Výsledný charakter a topografii povrchu;
- Výsledné korozní vlastnosti v prostředí simulujícím lidské tělo;
- Smáčivost povrchu;
- Bioaktivitu volného povrchu;
- Možnosti interkalace povrchových vrstev biologicky aktivními látkami;
- Mechanickou odolnost povrchu.

2 KOROZE JAKO DEGRADAČNÍ MECHANISMUS KOVOVÝCH MATERIÁLŮ VE ZDRAVOTNICTVÍ

Koroze kovových materiálů ve zdravotnictví může být popsána jako samovolný elektrochemický děj, při němž dochází v důsledku interakce mezi materiálem a prostředím k přechodu látky do stabilnějšího stavu, čímž dojde ke snížení celkové volné entalpie systému. V souvislosti s biomateriály je uvažována nejčastěji koroze ve vodných prostředích. Většina organismů obsahuje více než 70 % vody, ve které jsou rozpuštěny také látky iontové povahy, které lze považovat za nosiče elektrického náboje. Jsou-li brány v potaz jen kovové biomateriály, které jsou používány vně organismů, i u těchto dochází k četnému působení vodných roztoků (dezinfekce, čištění atd.), které opět zpravidla obsahují aktivní látky iontové povahy. Korozní děj probíhající ve vodném prostředí je vždy tvořen tzv. spřaženými reakcemi, tj. oxidací a redukcí. Při tomto ději dochází k oxidaci kovu na ionty a redukci molekul vody, přičemž produkty redukční reakce jsou mimo jiné odvislé od koncentrace kyslíku v roztoku [5].

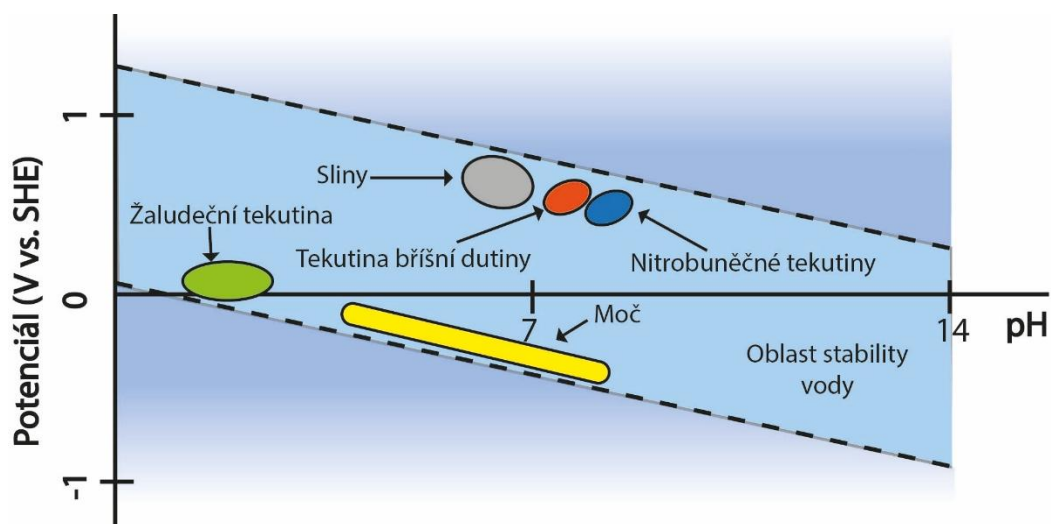
V oblastech se špatným prokrvením (při hypoxii, v důsledku špatné vaskularizace či fibrózy) nebo jen velmi omezeným přestupem kyslíku (v hlubokých tkáních-např. v případě kloubních náhrad, vnitřních dlah a jejich fixačních prvků) se redukce kyslíku omezuje, a hlavní katodický proces tedy přechází na redukci vodíkových iontů nebo vody. Tato reakce je z hlediska kinetiky pomalejší, a její dominance může být spojena s nižší rychlostí koroze, ale zároveň i s vyšším rizikem vzniku lokalizované koroze, pokud dojde k porušení pasivní vrstvy, neboť z důvodu nízkého parciálního tlaku kyslíku je omezen proces jejího opětovného vzniku (tzv. respasivace). Pokud navíc tato reakce probíhá rychleji, než je schopnost okolních tkání odvádět vodík, mohou v těchto tkáních vznikat tzv. vodíkové kapsy, které sekundárně působí další komplikace [6–9].

O korozním chování kovu nerozhoduje pouze oxidační schopnost prostředí, ale i jeho pH. Oxidační schopnost prostředí přitom úzce souvisí s hodnotou elektrodového potenciálu (E) – čím vyšší je potenciál, tím vyšší je oxidační schopnost prostředí, tedy schopnost podporovat elektrochemickou oxidaci kovu. Naopak nižší potenciály odpovídají prostředí s redukčním charakterem. Stabilita kovových materiálů ve vodných prostředích různého pH může být efektivně znázorněna pomocí tzv. Pourbaixova diagramu (E -pH diagramu), který popisuje vztah mezi elektrodovým potenciálem, pH prostředí a termodynamicky stabilními formami daného kovu či jeho sloučenin. Tento typ diagramu umožňuje predikovat, zda bude kov v daném prostředí termodynamicky stabilní (oblast imunity), případně se bude nacházet v

pasivním (přítomnost ochranné vrstvy oxidů či hydroxidů), nebo aktivním (intenzivně korodujícím) stavu [10].

Z hlediska biologických aplikací je nejdůležitější oblast Pourbaixova diagramu odpovídající pH v rozmezí přibližně 4 až 9, což zahrnuje většinu extracelulárních tekutin a fyziologických prostředí, včetně extrémních stavů tkání po masivním traumatu spojených se zaváděním implantátu, či poškozením tkáně v důsledku přetížení apod. Ve specifických případech, například ve spodní části žaludku, může pH klesnout až na hodnotu kolem 1,5. Rozmezí elektrodových potenciálů relevantní pro tělesná prostředí se zpravidla pohybuje mezi $-0,5$ až $+1,0$ V vůči standardní vodíkové elektrodě (SHE) [7].

Pourbaixovy diagramy tak poskytují cenný nástroj pro předběžné hodnocení korozního chování kovů v simulovaných tělních prostředích. Příklad takového diagramu s vyznačenou oblastí elektrochemické stability vody doplněný o oblasti odpovídající různým fyziologickým prostředím je uveden na Obrázku 2.1.



Obrázek 2.1 Pourbaixův (E-pH) diagram stability vody se schematicky zakreslenými oblastmi pro vybrané typy tělních tekutin. (Převzato z [11] a upraveno)

O míře biologické tolerance kovového implantátu nerozhoduje pouze chemické složení vznikajících korozních produktů, ale především jejich koncentrace, rozpustnost a elektrochemická stabilita v okolním biologickém prostředí. Nízká rozpustnost korozních produktů, a tím i uvolňování iontů v koncentracích hluboko pod hranicí cytotoxicity, obvykle nezpůsobuje nežádoucí biologickou odpověď. Pokud je však rozpustnost vyšší a koncentrace uvolněných iontů překročí určitou mez, může dojít ke vzniku obranné reakce organismu. Tato reakce se může projevit lokálním podrážděním, alergickou odpovědí, vznikem zánětu, nebo v závažnějších případech až akutní nebo chronickou intoxikací příslušným kovem [12–14].

3 AUSTENITICKÉ KOROZIVZDORNÉ OCELI VE ZDRAVOTNICTVÍ

Chemické složení je klíčovým parametrem ovlivňujícím mikrostrukturu, vlastnosti a korozní chování korozivzdorných ocelí. Dominantní roli hraje chrom, který je klíčový pro tvorbu pasivní vrstvy, nikl nebo mangan pro stabilizaci austenitu, molybden a dusík pro odolnost proti lokalizované korozi, zatímco uhlík, síra a některé další prvky (Si, Ti, Nb) ovlivňují stabilitu majoritní austenitické fáze spojenou s případnou precipitací minoritních fází. Výsledné chemické složení daného typu oceli je pak odvozeno od požadavků na mechanické a technologické vlastnosti, v případě medicínských aplikací pak také na korozní odolnost ve specifických prostředích. Vliv jednotlivých legur v korozivzdorných ocelích je komplexní a často synergický [15].

V ocelích s relativně nízkou energií vrstevné chyby a s nedostatečným obsahem austenitotvorných prvků může při plastické deformaci za studena či vlivem kryogenních teplot vznikat deformací indukovaný martenzit ϵ s hexagonální nebo martenzit α' s tetragonální (v případě nízkého obsahu uhlíku spíše kubickou prostorově centrovanou) mříží. Ten způsobuje výrazné zvýšení pevnosti i tvrdosti, ale může také snižovat korozní odolnost a měnit magnetické chování materiálu. Zpětná transformace martenzitu na austenit je možná vhodným tepelným zpracováním [16, 17].

V austenitických korozivzdorných ocelích se zvýšeným obsahem uhlíku a dusíku mohou nejčastěji vlivem tepelného zpracování precipitovat také karbidické či nitridické fáze. Pokud jsou tyto fáze na bázi chromu, je velmi pravděpodobné, že v jejich těsném okolí došlo k lokálnímu ochuzení matrice o tento prvek a tím i snížení korozní odolnosti. Proto je vhodné volit takové tepelné zpracování, které precipitaci těchto fází potlačí [18].

Korozivzdorné oceli s austenitickou maticí určené pro medicínské použití mohou opět vlivem nevhodného zpracování obsahovat i intermetalické fáze bohaté chromem a molybdenem. Podobně jako v případě karbidů a nitridů i v tomto případě dochází k lokálnímu ochuzení okolní matrice právě o tyto prvky a tím i snížení korozní odolnosti. Mezi maticí a ochuzenými místy navíc mohou vznikat galvanické mikročlánky, které následně iniciují vznik lokálních druhů koroze [19].

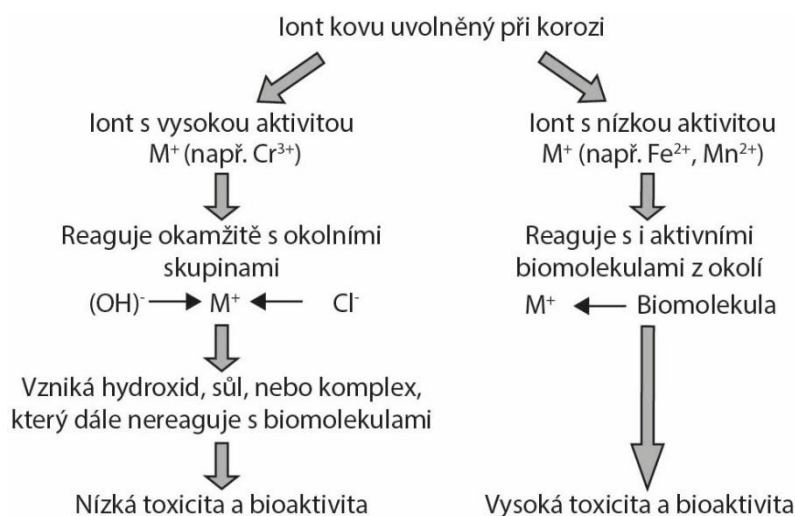
Nejčastěji používanými typy ocelí v biomedicíně jsou AISI 316L a AISI 316LVM, kde písmeno „L“ v obou případech označuje nízký obsah uhlíku („low carbon“). Ten je zpravidla redukován na úroveň nižší než 0,03 hm. %, což je méně než v typech AISI 304 nebo 316 s obsahem uhlíku do 0,08 hm. %. Nižší obsah uhlíku významně snižuje riziko precipitace karbidů bohatých chromem na hranicích zrn, čímž se minimalizuje mezikrystalová koroze v tělním

prostředí [20]. V případě oceli AISI 316LVM poslední dvě písmena odkazují na způsob výroby ocelí vakuovým tavením (VM z angl. Vacuum Melting). Tím je dosaženo obecně vyšší čistoty materiálu, především pak podstatného snížení obsahu fosforu a síry. Jsou to právě elektrochemicky méně stabilní sulfidy, které se v agresivních prostředích primárně rozpouštějí, a způsobují tak iniciaci lokalizovaného korozního napadení exponovaného povrchu implantátu, známého také jako metastabilní pitting [21]. Minimalizovat riziko vzniku bodové koroze z důvodu přednostního rozpouštění sulfidů lze pouze dostatečným snížením obsahu síry v základní kompozici materiálu.

3.1 Biokompatibilita korozních produktů ocelí typu AISI 316

Při korozním napadení austenitických korozivzdorných ocelí dochází k anodickému rozpouštění materiálu, a to jak FCC matrice, tak případných částic sekundárních fází za vzniku korozních produktů, které jsou buď v tělních tekutinách rozpustné a potenciálně toxické, nebo dochází ke vzniku nerozpustných sloučenin, které jsou zpravidla absorbovány okolními tkáněmi. Kovové ionty, které se uvolňují v důsledku koroze (nebo mechanického opotřebení), nemusí nutně vždy způsobovat poškození biologických struktur. Klíčovým faktorem, který ovlivňuje jejich biologický účinek, je typ molekuly, s níž iont v organismu interaguje. Každá molekula v tělních tekutinách má potenciál vázat se na uvolněný iont, jehož chemická aktivita dále určuje, jaké reakce budou následovat a které produkty mohou vznikat. Kovový iont je obecně velmi reaktivní a bezprostředně vstupuje do interakcí s molekulami vody či anorganickými anionty, přičemž výsledný charakter reakce závisí na jeho velikosti, náboji a hmotnosti. Například ionty chromu (Cr^{3+}) vykazují vysokou chemickou aktivitu a snadno reagují s hydroxylovými radikály a anionty za vzniku oxidů a solí. Takto vzniklé sloučeniny jsou obvykle nerozpustné a mají nízkou afinitu k biomolekulám, což znamená nízkou pravděpodobnost jejich vazby na buněčné struktury. Přesto se možnost takové vazby zcela nevylučuje. Oproti tomu ionty některých jiných kovů uvolněných z ocelí typu AISI 316, jako je nikl (Ni^{2+}) nebo mangan (Mn^{2+}), se vyznačují relativní chemickou stabilitou a nižší tendencí k rychlé interakci s vodními molekulami či anorganickými anionty. V důsledku toho přetrvávají v biologickém prostředí déle ve volné iontové formě, a mají tedy vyšší pravděpodobnost interakce s biomolekulami, což zvyšuje jejich potenciální toxicitu [22]. V obou případech musí být těžké kovy při jejich vyloučení z těla dále metabolizovány játry, tyto metabolity jsou

následně zachycovány z oběhu ledvinami a vyloučeny močí [23]. Princip interakce iontů uvolněných při korozi korozivzdorných ocelí s tělním prostředím je ilustrován obrázkem 3.1.



Obrázek 3.1 Schématické porovnání biologické aktivity více a méně aktivních iontů uvolněných při korozi oceli typu AISI 316. (Vytvořeno na základě [22])

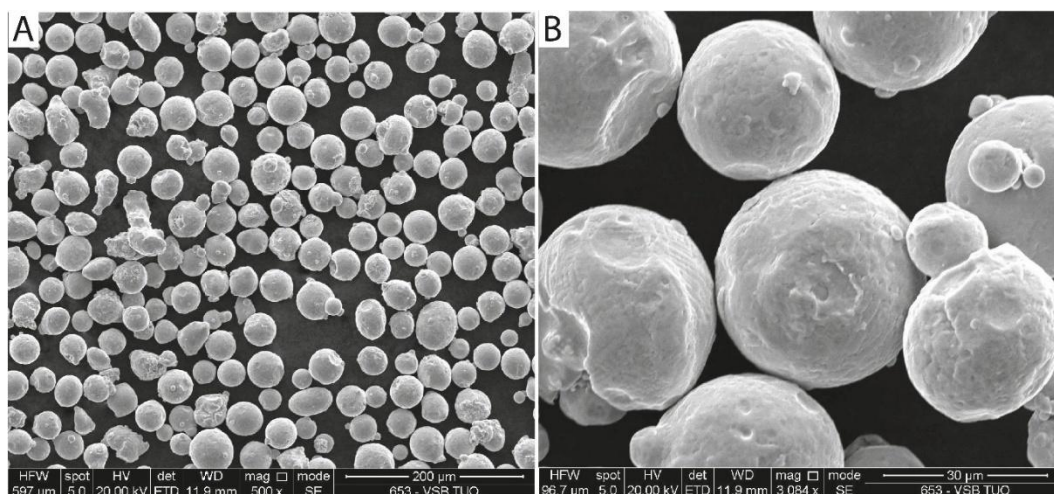
Uvedené poznatky jednoznačně potvrzují, že chemická stabilita a korozní odolnost korozivzdorných ocelí hrají klíčovou roli při hodnocení jejich biologické bezpečnosti v prostředí lidského těla. Vzhledem k možnosti uvolňování toxicky působících iontů v důsledku korozních procesů je nezbytné nejen pečlivě volit chemické složení, ale rovněž optimalizovat výrobní a technologické parametry, které mohou významně ovlivnit mikrostrukturu materiálu a tím i jeho korozní chování. Implantáty z austenitických korozivzdorných ocelí, zejména typu AISI 316L, jsou z tohoto pohledu považovány za vhodné řešení spíše pro dočasné aplikace, kde není vyžadováno dlouhodobé setrvání materiálu v biologickém prostředí. V praxi jsou tyto implantáty zpravidla používány bez pokročilých povrchových modifikací, přičemž základní pasivace povrchu zpravidla postačuje k dosažení přijatelných korozních vlastností [24]. S rozvojem moderních výrobních metod, jako je selektivní laserové tavení (SLM), však dochází k zásadním změnám v morfologii a strukturních charakteristikách materiálu, které mohou zásadně ovlivnit jeho odolnost vůči degradačním procesům spojených s korozními ději. Z tohoto důvodu je nutné detailně studovat vliv následných technologických operací, jako je tepelné zpracování nebo mechanická deformace, na výsledné vlastnosti těchto ocelí ve vztahu k jejich stabilitě, použitelnosti a bezpečnosti při kontaktu s biologickým prostředím.

4 VLIV TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ NA VLASTNOSTI OCELI AISI 316L PŘIPRAVENÉ METODOU SLM

Aditivní výrobní technologie, zejména selektivní laserové tavení (SLM), představují perspektivní přístup k výrobě kovových implantátů s vysokou geometrickou složitostí a možností individuálního přizpůsobení, avšak současně přinášejí specifické mikrostrukturní a korozní výzvy vyplývající z extrémních teplotních gradientů a rychlého ochlazování během procesu [25]. Charakter vstupního prášku, průběh tavení a interakce s procesní atmosférou zásadně ovlivňují vznik vnitřních defektů, zbytkových napětí i případných sekundárních fází, které mohou lokálně narušit elektrochemickou stabilitu materiálu [26]. U austenitické korozivzdorné oceli AISI 316L, určené pro implantologické aplikace, je proto nezbytné posuzovat vhodnost technologie SLM nejen z hlediska mechanických vlastností, ale především ve vztahu ke korozní odolnosti v prostředí simulujícím lidské tělo, a to v souladu s požadavky kladenými na tento typ materiálu v medicíně [27, 28]. Tepelné zpracování představuje klíčový nástroj pro stabilizaci mikrostruktury, snížení vnitřních napětí a homogenizaci chemického složení, avšak při nevhodné volbě parametrů může vést ke zcitlivění hranic zrn a zvýšené náchylnosti k lokalizovaným formám koroze v důsledku precipitace karbidických fází bohatých chromem [29, 30]. Z těchto důvodů je v následující části kapitoly hodnocen vliv samotného procesu SLM a následného tepelného zpracování na mikrostrukturu, korozní chování a riziko mezikrystalové koroze oceli AISI 316L pomocí elektrochemických metod, včetně dlouhodobého sledování korozních procesů v prostředí simulujícím živý organismus.

4.1 Parametry výroby a tepelného zpracování

K výrobě testovaných vzorků byl použit certifikovaný prášek atomizované oceli AISI 316L dodávaný firmou Renisaw s garantovaným chemickým složením dle ASTM F138 [31]. Morfologie a topografie vstupního prášku je patrná z Obrázku 4.1 (A), resp. 4.1 (B), ze kterých je patrné, že částice jsou kulovitěho tvaru, jejich povrch je čistý, částečně dendritický, bez nežádoucí kontaminace či pozorovatelné významné oxidace. Střední velikost částic prášku byla $36,6 \pm 9,8 \mu\text{m}$.



Obrázek 4.1 Částice výchozího prášku AISI 316L od firmy Renishaw při malém (A) a velkém (B) zvětšení.

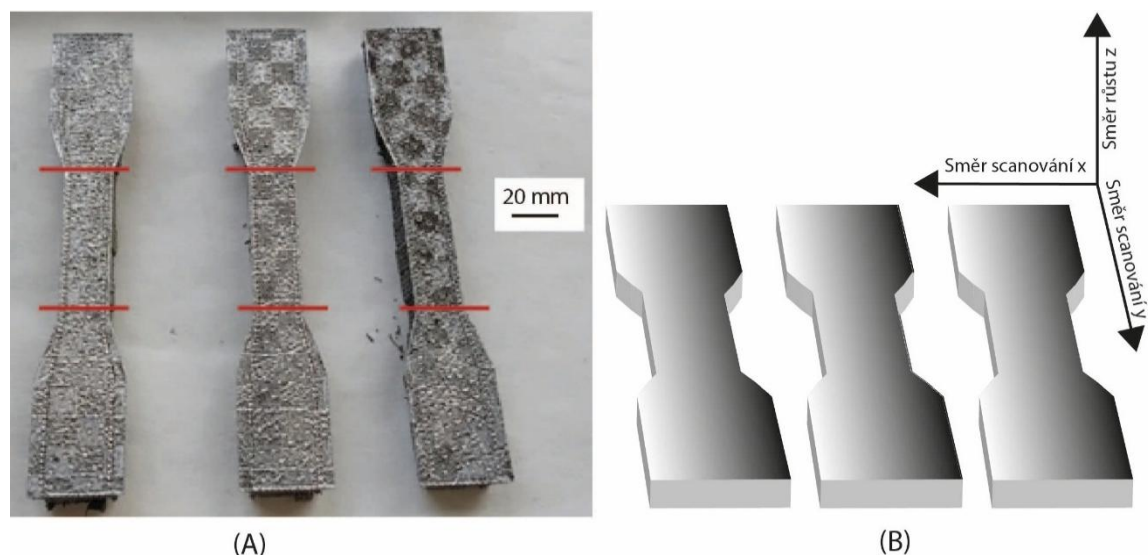
Převážně kulovitý tvar a absence oxidů na povrchu částic prášku je z hlediska výsledných korozních vlastností nejvýhodnější, neboť povrchová oxidace práškových částic vede ke vzniku oxidických inkluzí typu Cr_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 , apod. v mikrostruktuře aditivně vyrobených součástí. Tento typ inkluzí aktivně podporuje vznik galvanických mikročlánků při styku s agresivním prostředím a tím i anodické rozpouštění okolní matrice [32].

K výrobě vzorků ve tvaru plochých tahových tyčí bylo použito zařízení Renishaw AM400 v modu SLM. Proces tisku probíhal v inertní atmosféře 99,99 % argonu a tiskové parametry, které odpovídají doporučení výrobce prášku, byly nastaveny dle Tabulky 4.1. Směr růstu vzorků byl kolmý na podélnou osu tahových tyčí, tzn. že tahové tyče byly tištěny „na plocho“.

Tabulka 4.1 Parametry SLM výroby.

Výkon laseru [W]	200
Rychlost skenování [mm/s]	650
Expoziční doba [μs]	80
Průměr laserového paprsku [μm]	80
Tloušťka vrstvy prášku [μm]	50
Strategický vzor skenování	Šachovnice (5×5 mm)
Úhel pootočení skenovací dráhy (°)	60

Po ukončení procesu tisku byly vzorky (ploché tahové tyče tloušťky cca 5 mm) mechanicky separovány od podložky a pro další hodnocení byla vzhledem k vhodné velikosti použita pouze jejich střední část o délce cca 50 mm tak, jak je ilustrováno na Obrázku 4.2.



Obrázek 4.2 (A) Vzorky po SLM s vyznačenými oblastmi k přípravě a dalšímu testování, (B) Orientace vzorků při výrobě. (Převzato z [33] a upraveno)

Po vytištění byly 2 vzorky (HT1 a HT2) tepelně zpracovány ve vakuu (cca 200 Pa) za účelem simulace vybraného zpracování vhodného pro biomedicínské aplikace. Třetí vzorek (REF), který sloužil jako referenční, byl ponechán ve stavu po vytištění a nebyl dále tepelně zpracováván. Parametry tepelného zpracování jsou patrné z Tabulky 4.2.

Tabulka 4.2 Parametry tepelného zpracování vzorků.

Vzorek	HT1	HT2	REF
Teplota	650 °C	1050 °C	-
Rychlost náběhu na teplotu	20 °C / min	20 °C / min	-
Délka výdrže na teplotě	30 min	30 min	-
Ochlazování	Pomalé-v peci (cca 18 hodin)	Pomalé-v peci (cca 24 hodin)	-

Teploty tepelného zpracování byly voleny záměrně. Vzorek HT1 byl žhán na horní hranici teplotního intervalu vyplývajícího z EN 10088-2 [34] pro žhánání austenitických korozivzdorných ocelí za účelem odstranění vnitřního mechanického napětí. Obecně je pro

materiály vyráběné metodou SLM typický velký rozptyl ve velikosti zrna. V důsledku nerovnoměrného rozložení tepelných gradientů při a po průchodu laserového svazku dochází k nerovnoměrnému ochlazování struktury, s čímž souvisí i částečně heterogenní mikrostruktura a z ní vyplývající mechanické či technologické vlastnosti [35]. Z tohoto důvodu je především pro mechanicky namáhané části vhodné aplikovat rekrystalizační žíhání při teplotách 1000-1100°C [36], které vede k zrovnoměnění mikrostruktury, odstranění substruktur a ke zlepšení tažnosti bez výrazné ztráty pevnosti.

4.2 Porozita, chemické složení a mikrostruktura

Po tepelném zpracování byla část každého vzorku mechanicky oddělena a preparována pro další vyhodnocování. Jelikož byly vzorky tisknuty najednou v jedné tiskové úloze, lze předpokládat, že se jejich chemické složení významně neliší, a tak byl za účelem vyhodnocení chemického složení použit pouze referenční vzorek, u kterého byla provedena chemická analýza samotného materiálu. Pro tento účel byla použita metoda optické emisní spektrometrie s doutnavým výbojem (GDOES) a jejíž výsledky jsou patrné v Tabulce 4.3.

Tabulka 4.3 Chemické složení referenčního vzorku (v hm. %).

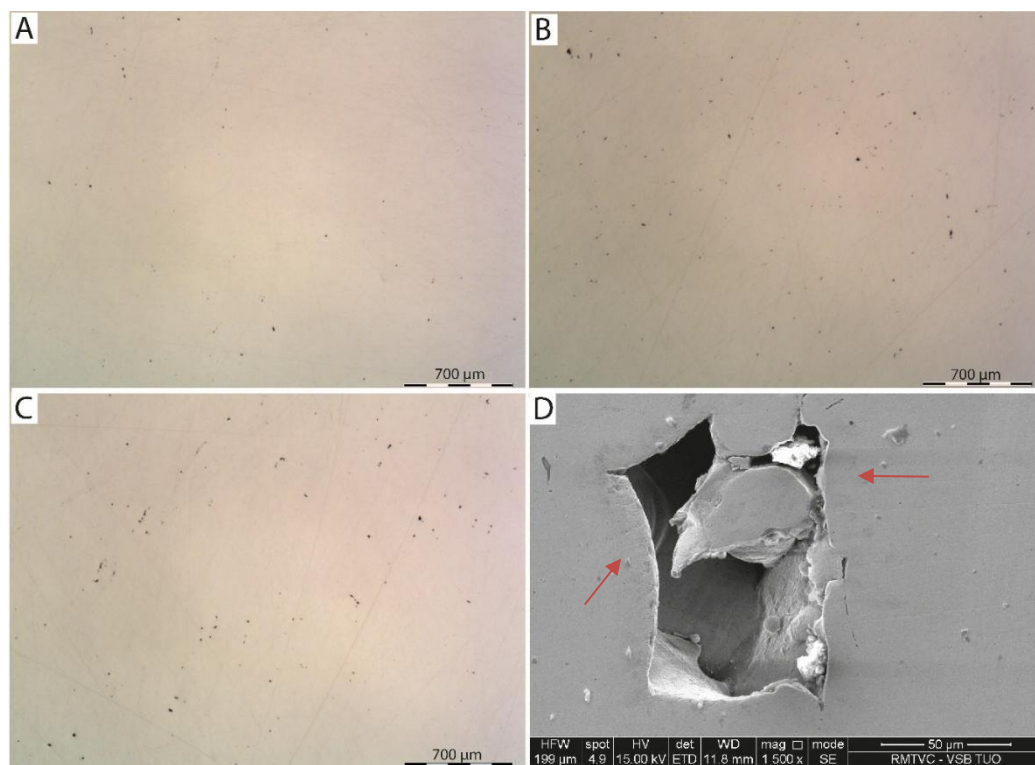
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
<0,010	1,717	0,220	0,023	0,001	17,726	14,245	2,739	0,0772
Co	B	Pb	V	W	Al	Nb	Ti	Fe
0,048	0,0022	<0,001	<0,001	0,191	0,010	0,013	0,003	Zbytek

Jedním z klíčových parametrů určujících mechanické vlastnosti kovových součástí vyrobených metodami aditivní výroby je porozita, tedy přítomnost dutin, která má zásadní vliv zejména na pevnost, únavovou životnost, odolnost vůči šíření trhlin a celkovou integritu materiálu [37]. Průměrné hodnoty porozity jednotlivých vzorků jsou ilustrovány v Tabulce 4.4.

Tabulka 4.4 Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky porozity pro jednotlivé vzorky vyhodnocené z příčných řezů.

Vzorek	Průměrná porozita (%)
TZ1	0,03 ± 0,01
TZ2	0,07 ± 0,02
REF	0,08 ± 0,02

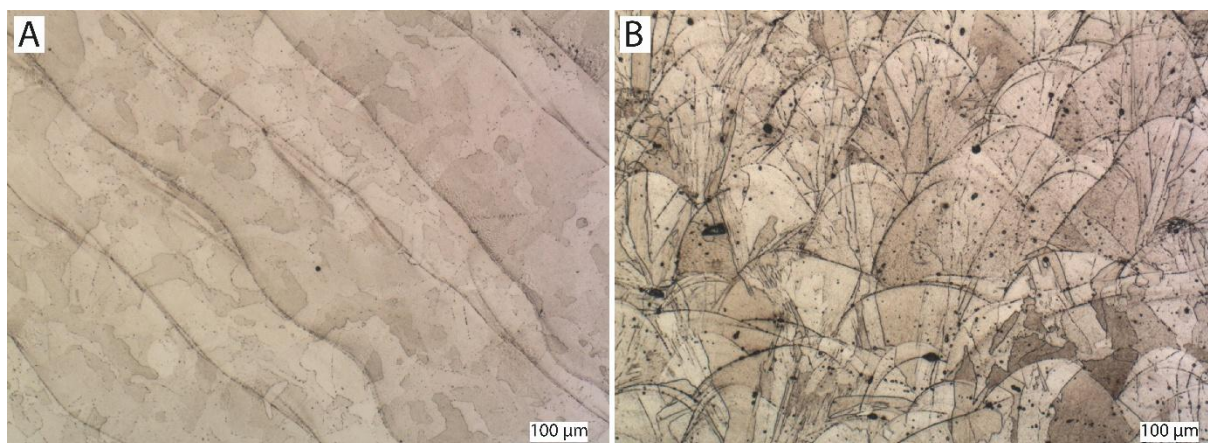
Snímky pro vyhodnocování porozity jsou ilustrovány na Obrázku 4.3, stejně jako typický příklad pórů ve struktuře všech sledovaných vzorků, kde je jasně rozpoznatelný druh vady typu „lack of fusion“ s přítomností neroztavených částic v objemu.



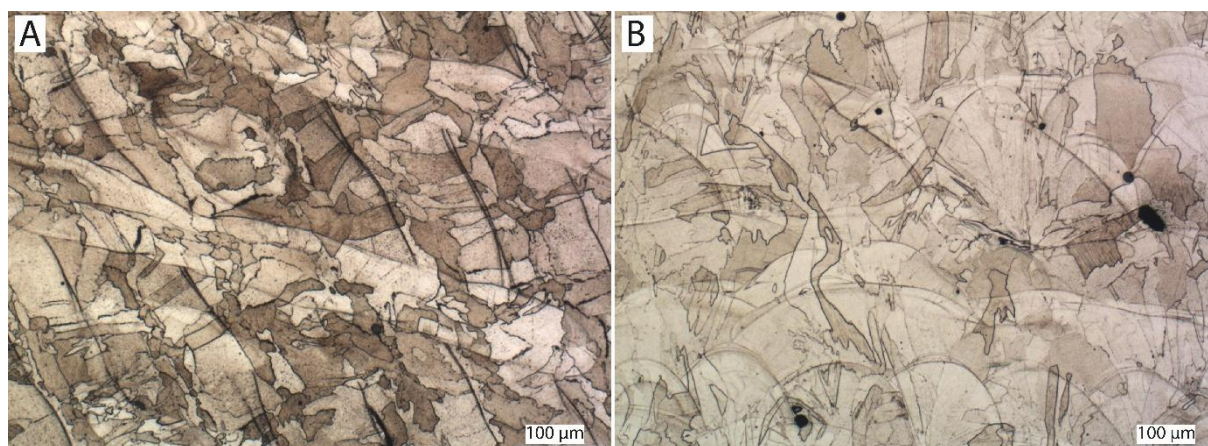
Obrázek 4.3 Snímek pro vyhodnocení porozity vzorku (A) HT1, (B) HT2, (C) REF, (D) Detail póru typu „lack of fusion“. (Převzato z [33] a upraveno)

Z výsledků je patrné, že všechny vzorky vykazují velmi nízké a srovnatelné hodnoty porozity. Rozdíly mezi jednotlivými vzorky však nejsou zásadní, a souvisí spíše s technologií a přesností měření než účinkem tepelného zpracování. Póry ve všech vzorcích měly obdobný charakter – typicky se jedná o nepravidelné dutiny s ostrými hranami, na jejichž stěnách a dně jsou patrné nedostatečně ztavené částice prášku, což nasvědčuje nedostatečnému přenosu energie během průchodu laserového paprsku, a tedy i neúplnému slinutí materiálu.

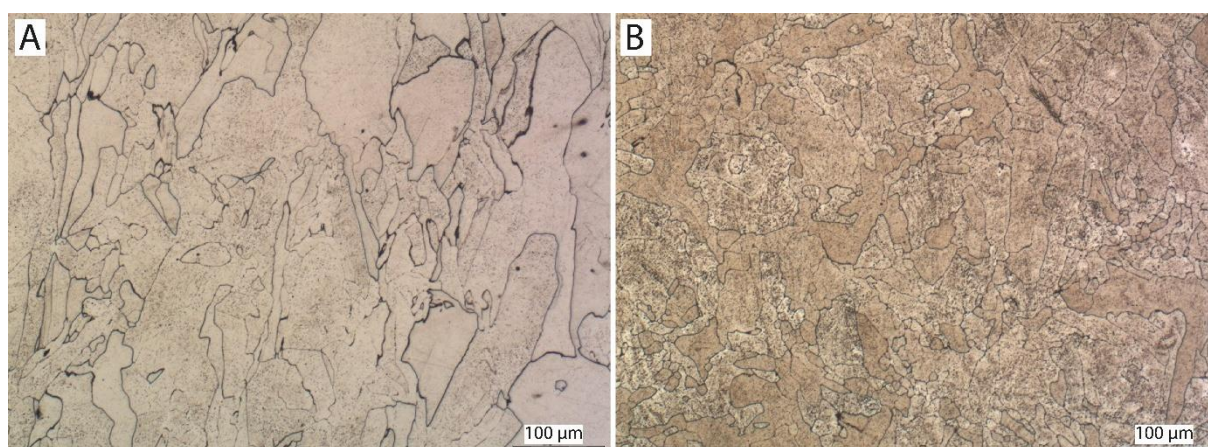
Na Obrázcích 4.4 až 4.6 jsou při zvětšení 100× znázorněny mikrostruktury jednotlivých vzorků jak v řezech kolmých růstu vzorku (A), tak rovnoběžných (B) se směrem růstu. Rozdíly mikrostruktury jsou oproti běžnými metodami vyráběné AISI 316L jasné patrné. To je dáno kombinací extrémně vysokých rychlostí tavení a ochlazování (řádově 10^3 – 10^6 K / s), směrového tuhnutí v úzkých taveninových stopách a vrstveného nanášení materiálu. Výsledkem je výrazná anizotropie mikrostruktury, jemná dendritická nebo buněčná substruktura a vysoký podíl zbytkových mechanických napětí [38].



Obrázek 4.4 Mikrostruktura vzorku REF (A) ve směru kolmém na směr růstu, (B) ve rovnoběžném se směrem růstu. (Převzato z [33])



Obrázek 4.5 Mikrostruktura vzorku HT1 (A) ve směru kolmém na směr růstu, (B) ve rovnoběžném se směrem růstu. (Převzato z [33])



Obrázek 4.6 Mikrostruktura vzorku HT2 (A) ve směru kolmém na směr růstu, (B) ve rovnoběžném se směrem růstu. (Převzato z [33])

V referenčním stavu, tj. bez následného tepelného zpracování, je mikrostruktura tvořena výrazně orientovanými taveninovými stopami, které sledují dráhu laseru. Jsou patrná typická obloukovitá rozhraní mezi jednotlivými vrstvami a výrazná textura. Buněčná substruktura je velmi jemná a hranice taveninových stop jsou dobře patrné. Tento stav odpovídá výsledkům jiných studií SLM ocelí AISI 316L, kde rychlé ochlazování vede k zachování metastabilní mikrostruktury s jemnozrnnými buňkami a vysokou dislokační hustotou [39].

Po žíhání při 650 °C po dobu 30 min lze pozorovat začátek rekrytalizačních procesů spojených pravděpodobně s částečným uvolněním zbytkových mechanických napětí. Hranice taveninových stop zůstávají čitelné, ale v porovnání s referenčním stavem dochází k částečnému „rozostření“ vnitřní buněčné substruktury. Nedochází však k významnému růstu zrn; mikrostruktura si zachovává jemnozrnný charakter.

Při žíhání na 1050 °C dochází k výrazné rekrytalizaci a zřetelné změně morfologie mikrostruktury. Původní vrstvená stavba je stále lokálně patrná, ale hranice taveninových stop jsou méně kontrastní a dochází k růstu nerovnoosých austenitických zrn. Výsledná mikrostruktura je tedy hrubší, více izotropní a lze očekávat, že má i nižší hustotu dislokací než v referenčním stavu [36].

4.3 Hodnocení zcitlivění hranic zrn elektrochemickou potenciokinetickou reaktivační metodou (EPR-DL)

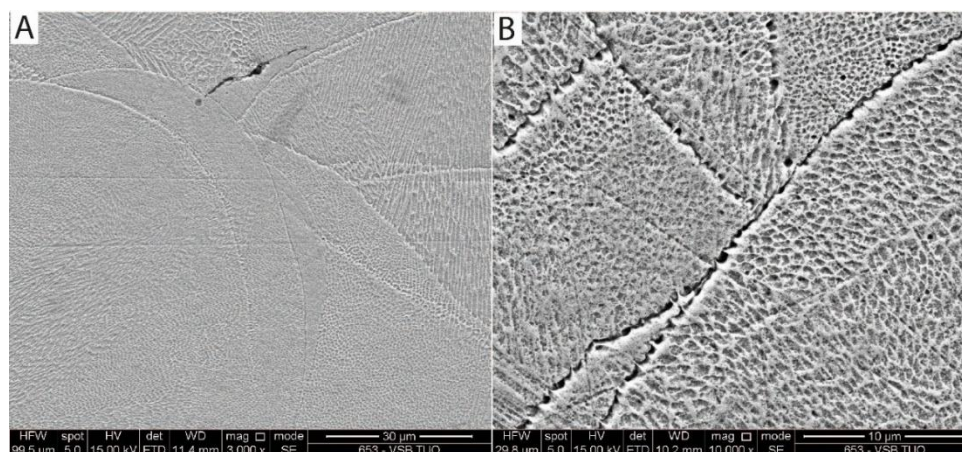
Mikrostruktura oceli AISI 316L vzorku REF (bez TZ) je typická s jemnou buněčno-dendritickou morfologií. Ačkoliv ke studiu mikrostruktury nebylo v tomto případě použito pokročilých zobrazovacích metod, na základě [41, 42] lze tvrdit, že tyto struktury se vyznačují obvykle vysokou hustotou dislokací a zároveň segregací legujících prvků (Cr, Mo, Si) v interdendritických oblastech. Stav bez TZ tak typicky vykazuje v důsledku rychlého a usměrněného tuhnutí výraznou chemickou mikrosegregaci a lokální oblasti s nižším obsahem Cr, což může zvyšovat náchylnost k lokální korozní degradaci. Žíhání při 650 °C po dobu 30 min (HT1) obecně podporuje precipitaci karbidů typu $M_{23}C_6$ na hranicích subzrn a dendritických buněk [43, 44]. Okolí těchto precipitátů je elektrochemicky méně stabilní než austenitická matrice, protože jejich vznik vede k lokálnímu ochuzení tuhého roztoku o chrom v jejich okolí, což se při EPR-DL zkoušce projeví zvýšenou reaktivační odezvou a vyššími hodnotami poměru proudových hustot reaktivační a aktivační křivky. Naopak žíhání při 1050 °C (HT2) způsobuje téměř úplné rozpuštění precipitátů na bázi karbidů chromu, homogenizaci chemického složení austenitu a částečnou rekrytalizaci struktury [45].

Citlivost oceli AISI 316L připravené metodou selektivního laserového tavení (SLM) k mezikrystalové korozi byla hodnocena elektrochemickou metodou dvojité potenciokinetické reaktivace (Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation, EPR-DL). V tabulce 4.5 sloužil poměr maximálních proudových hustot v aktivační a reaktivační větvi (J_R/J_A) získaných z polarizačních křivek jako kritérium míry zcitlivění. Z této tabulky vyplývá, že hodnoty hustot korozního proudu na reaktivační smyčce jsou pro všechny vzorky velmi nízké, a proto jsou výsledné poměry J_R/J_A pod hodnotou 2 %, která je obvykle považována za limitní, a nad kterou lze uvažovat o zcitlivění hranic zrn.

Tabulka 4.5 Vyhodnocení výsledků metody EPR-DL pro ocel AISI 316L připravené SLM v závislosti na podmínkách tepelného zpracování.

Vzorek	Maximální hodnota proudové hustoty pro aktivační smyčku J_A [A.cm ⁻²]	Maximální hodnota proudové hustoty pro reaktivační smyčku J_R [A.cm ⁻²]	Poměr proudových hustot J_R / J_A [%]	Klasifikace
HT1	2.31×10^{-02}	1.38×10^{-04}	0.60	< 2 %, bez zcitlivění
HT2	2.48×10^{-02}	1.00×10^{-04}	0.40	< 2 %, bez zcitlivění
REF	2.89×10^{-02}	4.94×10^{-04}	1.7	< 2 %, bez zcitlivění

Povrch všech vzorků byl následně sledován metodou SEM, přičemž charakter napadení byl pro všechny vzorky totožný. Z makroskopického pohledu (Obrázek 4.7 (A)) došlo k celkovému napadení povrchu a částečnému selektivnímu rozpouštění hranic jednotlivých tiskových vrstev. Z mikroskopického pohledu (Obrázek 4.7 (B)) pak došlo také k selektivnímu napadení buněčné substruktury, kdy objem jednotlivých buněk byl oproti jejich hranicím také rychleji rozpouštěn.

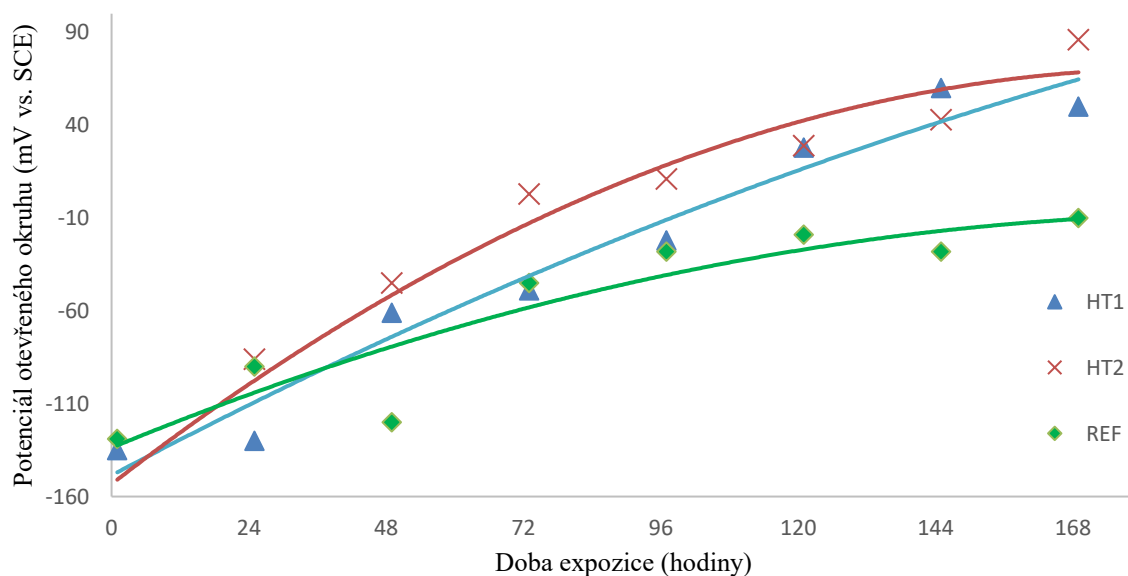


Obrázek 4.7 Povrch REF vzorku po EPR-DL metodě při malém (A) a velkém (B) zvětšení.

4.4 Stanovení korozních charakteristik oceli v izotonickém roztoku 0,9 % NaCl

. Pro základní hodnocení korozních vlastností v prostředí simulujícím lidské tělo je běžně používán základní izotonický fyziologický roztok s obsahem 0,9 hm.% NaCl, který je za tímto účelem i doporučován zdravotnickými autoritami [46, 47]. Na rozdíl od běžných výrobních metod při procesu SLM vzniká charakteristická mikrostruktura spojená s mikrosegregací některých prvků. Právě segregace legujících prvků a precipitace sekundárních fází představují potenciální slabá místa z hlediska korozní stability. Tento mikrostrukturní dualismus se odráží nejen v hodnotách potenciálu otevřeného okruhu (OCP), ale i ve výsledných parametrech potenciodynamických polarizačních testů, které detailněji popisují elektrochemické chování povrchu [44, 48].

Měření OCP bylo prováděno v pravidelných intervalech a celková doba expozice činila 169 h. Výsledky dlouhodobého měření jsou s graficky znázorněny na Obrázku 4.8. Z počátečních velmi negativních hodnot OCP lze usuzovat, že povrchy byly z počátku jen slabě zoxidovány a kryté jen relativně tenkou pasivní vrstvou [49]. Postupně se OCP posouvaly k pozitivnějším hodnotám, což souvisí s tvorbou stabilnějších hydratovaných oxidů [50] a hydroxidů [51].

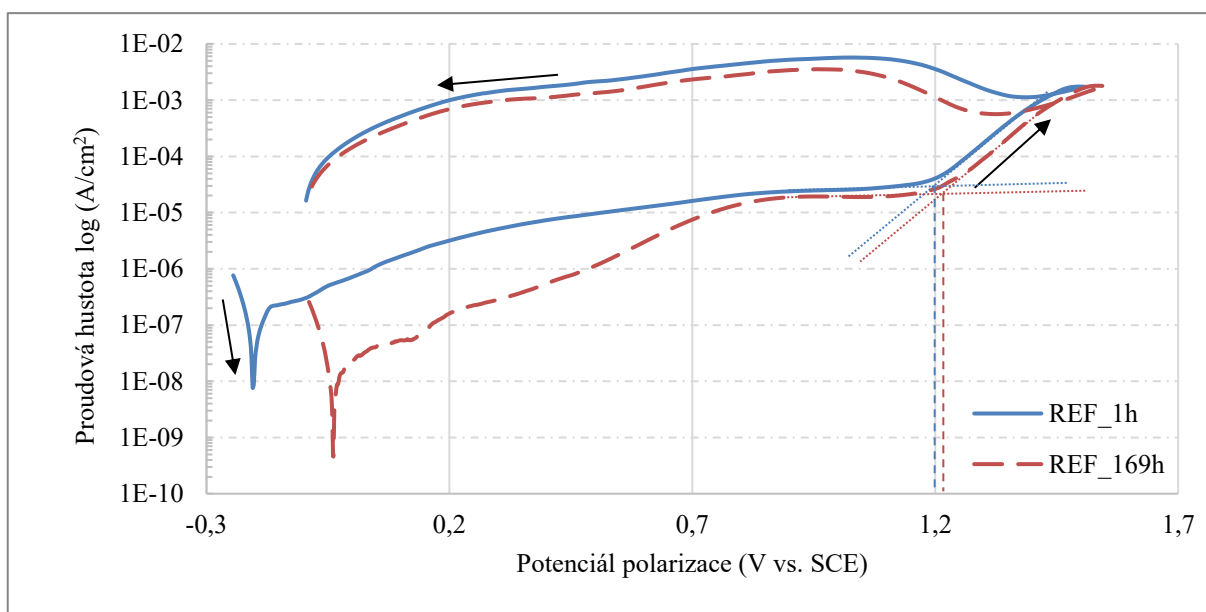


Obrázek 4.8 Grafické znázornění změny potenciálu otevřeného okruhu v čase pro vzorky oceli AISI 316L vyrobené metodou SLM v závislosti na TZ. (Převzato z [33] a upraveno)

Krátkodobě (počáteční měření po 1–25 h) hodnoty OCP odrážejí chemickou heterogenitu povrchu. Oblasti ochuzené o Cr a Mo (např. v centrech buněk vzniklých při SLM) vykazují

obvykle tendenci k negativnějším hodnotám OCP, neboť nedochází k dostatečné pasivaci [52]. Chromem a molybdenem bohaté zóny naopak podporují tvorbu ušlechtlejší pasivní vrstvy, což se projeví kladnějšími hodnotami OCP [42]. S delší dobou expozice (73–169 h) se rozdíly vyrovnávají díky postupné pasivaci povrchu, kdy se i v místech méně bohatých na chrom a molybden vytvoří dostatečně kompaktní vrstva jejich oxidů a hydroxidů. Nicméně přítomnost sekundárních částic, zejména sulfidických nebo oxidických inkluzí, které mohou působit jako anodická centra, obecně snižuje hodnoty OCP, zatímco částice obohacené o Mo mohou působit spíše protektivně a hodnoty OCP z dlouhodobého hlediska zvyšovat [44].

Po ukončení OCP testů byla při pokojové teplotě provedena potenciodynamická polarizační měření v aerovaném izotonickém roztoku. Pro porovnání korozních vlastností po delší době expozice byly korozní testy potenciodynamickou polarizací prováděny po 1 a 169 hodinách. Test potenciodynamické polarizace byl vždy ukončen ve chvíli, kdy hustota korozního proudu při zpětné polarizaci dosáhla záporných hodnot. Ilustrace grafického záznamu polarizační křivky pro referenční vzorek po obou expozičních časech je zachycena v rámci Obrázku 4.9 [33].



Obrázek 4.9 Polarizační křivky vzorku REF po 1 a 169 hodinách expozice v izotonickém roztoku 0,9% NaCl.

Pro vyhodnocení polarizačních křivek a stanovení korozních charakteristik byla využita Tafelova extrapolace [53]. Jednotlivé korozní parametry jsou pro každý vzorek a dobu exponování seřazeny v Tabulce 4.6 [33].

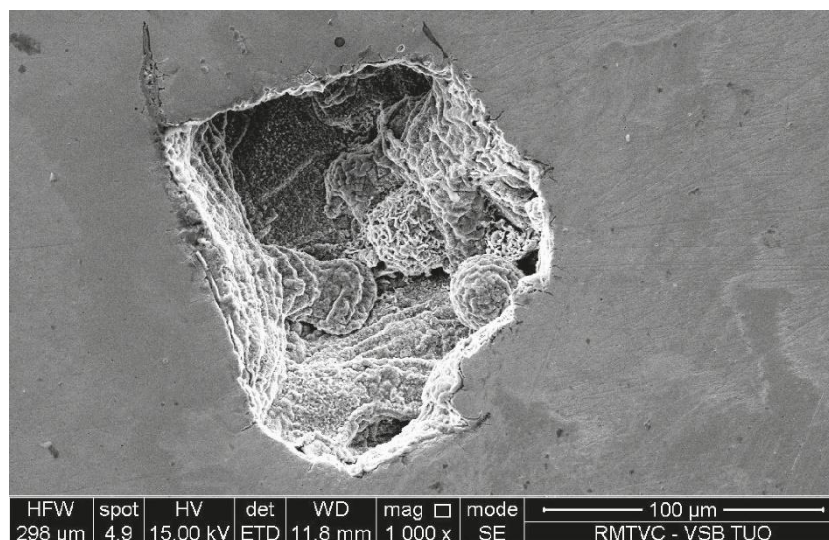
Tabulka 4.6 Korozní parametry stanovené z polarizačních křivek Tafelovou extrapolací.

Vzorek	Korozní rychlost C_r [nm/rok]		Korozní potenciál E_{cor} [mV vs. SCE]		Polarizační odpor R_p [$k\Omega \times cm^2$]	
	1 h	169 h	1 h	169 h	1 h	169 h
REF	1234	165	-206	-47	94	408
HT1	675	790	-166	-181	110	52
HT2	1967	1565	-255	-203	102	147

Z polarizačních křivek byly dále vyhodnoceny potenciály průrazu pasivní vrstvy, které vypovídají o její elektrochemické stabilitě v konkrétním prostředí. Hodnoty potenciálů průrazu přímo odečtené z polarizačních křivek jsou pak ilustrovány v Tabulce 4.7. Jelikož došlo k průrazu pasivní vrstvy u všech zkoušených vzorků, bylo možné předpokládat, že také došlo k rozvoji bodové koroze (pittingu). Toto bylo potvrzeno při sledování povrchů exponovaných vzorků, které sice nevykazovaly významné narušení povrchu, avšak při detailním studiu bylo u všech vzorků pozorováno identické napadení v oblasti již existujících vad (Obrázek 4.10).

Tabulka 4.7 Hodnoty potenciálu průrazu stanovené průsečíkovou metodou.

Vzorek	Potenciál průrazu [mV vs. SCE]	
	1 h	169 h
REF	1193	1244
HT1	1207	859
HT2	491	472

**Obrázek 4.10** Záznam korozního bodu na povrchu vzorku HT2 po potenciodynamické polarizaci.

4.5 Závěry

Na základě uvedených zjištění lze pro ocel AISI 316L vyrobenou metodou SLM a tepelně zpracovanou po dobu 30 minut při teplotách 650 °C a 1050 °C vyvodit následující závěry:

- Vzorke vykazovaly porozitu v rozmezí 0,03–0,08 %, která nebyla ovlivněna tepelným zpracováním. Póry měly charakter uzavřených dutin („lack of fusion“ vad) vyplněných částečně nenatavenými částicemi prášku.
- Mikrostruktury referenčního vzorku a vzorku žíhaného při 650 °C měly buněčný/dendritický charakter s patrným austenitickým zrnem. Vzorek žíhaný při 1050 °C vykázal významné hrubnutí zrna. U referenčního vzorku a vzorku žíhaného při 650 °C se zrna vyskytovala jak uvnitř tavných stop, tak i přes jejich hranice.
- Během expozice v izotonickém roztoku po dobu 169 hodin došlo u všech vzorků k posunu potenciálu otevřeného okruhu OCP do ušlechtilejší oblasti. Nejvýraznější posun byl zaznamenán u vzorku žíhaného při 1050 °C.
- Hodnoty rychlosti koroze stanovené potenciodynamickou polarizací byly hluboko pod doporučeným limitem pro implantáty. Referenční vzorek vykázal nejprůznivější výsledky, zejména po 169 hodinách expozice, zatímco nejvyšší korozní rychlost byla naměřena u vzorku žíhaného při 1050 °C po 1 hodině expozice.
- Na površích byly po provedení potenciodynamické polarizace pozorovány typické projevy lokální koroze, kdy se napadení koncentrovalo do oblastí již existujících vad.
- Referenční vzorek vykazoval velmi nízké zcitlivění hranic zrn, které bylo tepelným zpracováním dále potlačeno.

Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že korozivzdorná ocel AISI 316L vyrobená metodou SLM vykazuje příznivé vlastnosti pro výrobu lékařských nástrojů a implantátů, zejména s krátkodobou dobou aplikace. Bylo prokázáno, že tepelné zpracování těchto vzorků vede k nárůstu korozní rychlosti v podmínkách simulujících lidské tělo. Z tohoto důvodu není vysokoteplotní žíhání vhodné pro implantáty určené k dlouhodobému použití, neboť by vedlo k postupnému zvyšování uvolňovaného množství iontů z korodujícího materiálu. Uvedené poznatky je však nutné ověřit klinickými testy, které potvrdí jejich platnost před samotnou implementací do výrobní praxe.

5 Vliv deformace za studena na vlastnosti oceli AISI 316L připravené metodou SLM

Jedním z klíčových faktorů určujících spolehlivost a životnost konstrukčních i biomedicínských součástí je chování materiálu při plastické deformaci, a proto na předchozí kapitole zaměřenou na tepelné zpracování oceli AISI 316L vyrobené metodou SLM v této části přímo navazuje systematické studium vlivu plastické deformace na její vlastnosti.

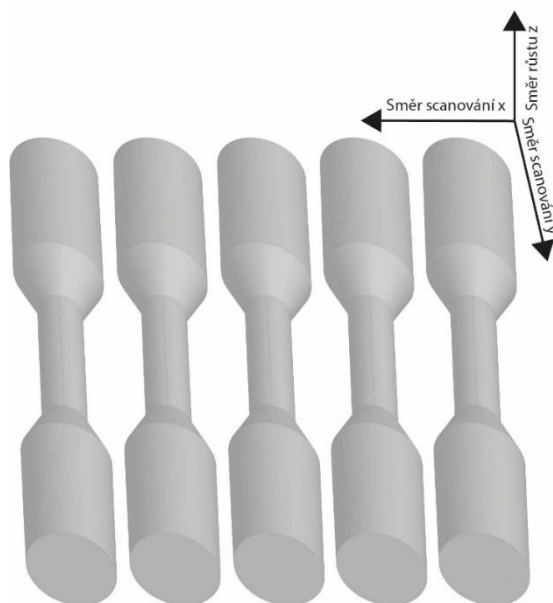
Předchozí plastická deformace mění nejen pevnostní charakteristiky, ale také zásadně ovlivňuje mikrostrukturu materiálu – vede ke vzniku nových dislokačních struktur, změně textury, případně až ke vzniku nových, mechanickým napětím indukovaných fází s odlišnými fyzikálními vlastnostmi [54]. V případě implantátů dochází k plastické deformaci jak při jejich výrobě, tak následně například při jejich zavádění do těla, při interakci s okolní tkání, ale i během dlouhodobé funkce, kdy jsou vystaveny cyklickému a víceosému mechanickému namáhání [24]. Tyto procesy mohou vést k degradaci mechanických vlastností a snížení korozní odolnosti, což může zásadně ovlivnit bezpečnost a životnost implantátu. Studium vlivu plastické deformace u aditivně vyráběné oceli AISI 316L je proto nezbytné jak z hlediska materiálového výzkumu, tak z hlediska praktických aplikací.

Cílem této kapitoly je komplexně analyzovat vliv plastické deformace na vlastnosti oceli AISI 316L vyrobené metodou SLM. V rámci experimentů je vyhodnoceno deformační chování testovaného materiálu, dále je sledován vztah mezi plastickou deformací, porozitou, mikrostrukturou, její texturou a fázovým složením. Pozornost je věnována i vlivu plastické deformace na tvrdost, magnetické vlastnosti a smáčivost povrchu materiálu. Kapitole pak uzavírá studium vlivu plastické deformace na korozní a jiné elektrochemické vlastnosti povrchů exponovaných v prostředích s rozdílnou koncentrací chloridů.

Komplexní charakter tohoto studia umožňuje propojit poznatky o vlivu plastické deformace oceli AISI 316L vyrobené metodou SLM na změny v mikrostruktuře, či korozních a technologických vlastnostech. Vzhled k rozmachu výroby implantátů s na míru přizpůsobenými rozměry dle fyziologických požadavků každého pacienta je klíčové porozumět tomu, jak plastická deformace takových implantátů ovlivní jejich základní vlastnosti a tím i použitelnost v praxi. Proto jsou výsledky této kapitoly navázány na řešení projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008441 – Inovativní léčebné metody pohybového aparátu v úrazové chirurgii. Výsledky z této kapitoly mohou přispět nejen k hlubšímu pochopení vztahu mezi výrobním procesem SLM a chováním oceli AISI 316L při deformaci, ale také k optimalizaci návrhu a použití implantátů s vyšší mírou spolehlivosti a delší životností.

5.1 Testovaný materiál a jeho zpracování

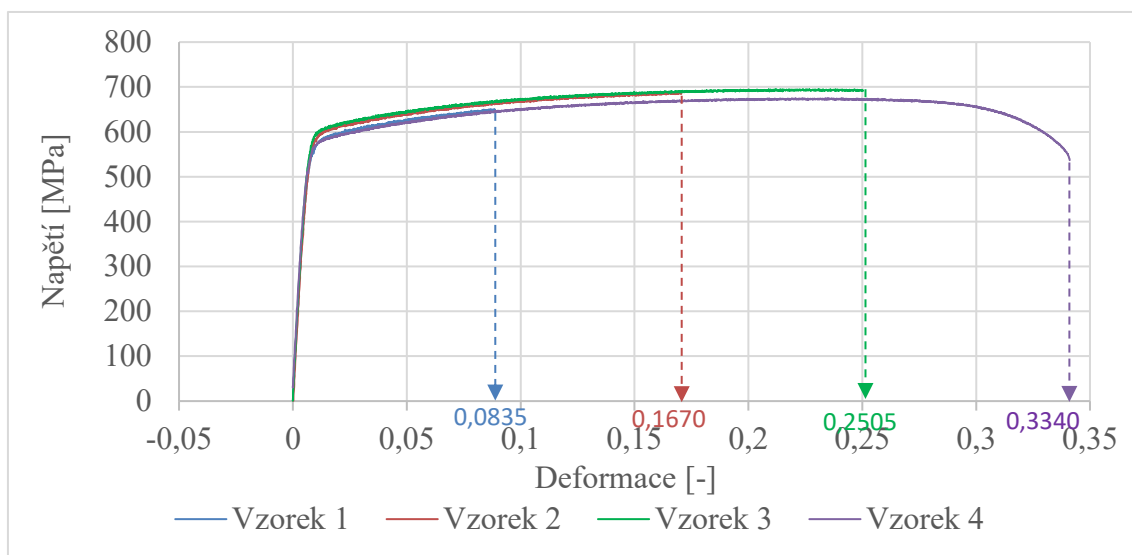
Za účelem testů uvažovaných v této kapitole byly metodou SLM vyrobeny vzorky v podobě tahových tyčí kruhového průřezu. Jejich orientace vzhledem ke směru růstu je ilustrována na Obrázku 5.1. Za účelem dalšího postupu byly vzorky označeny čísly 1 až 5.



Obrázek 5.1 Orientace vzorků vzhledem ke směru růstu a směrům scanování laserového paprsku.

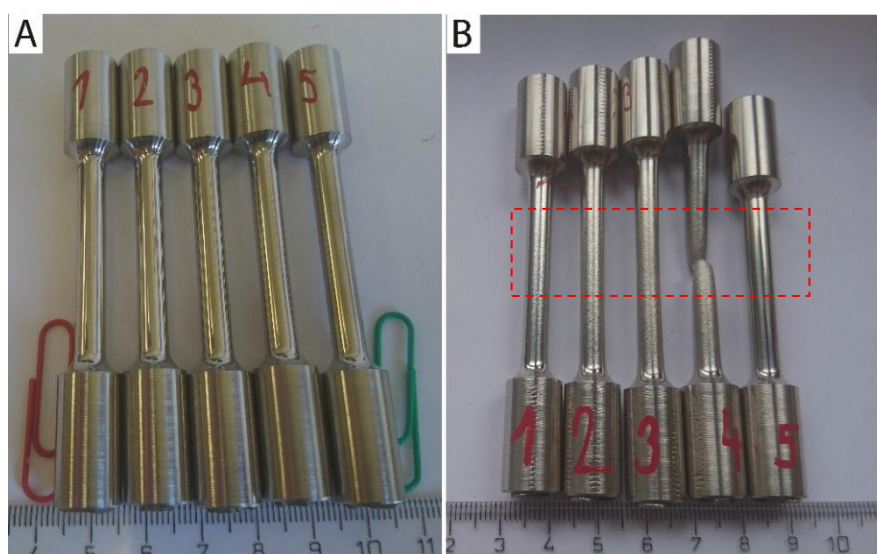
Chemické složení prášku oceli AISI 316L i nastavení SLM procesu bylo stejné jako v předešlé kapitole. Všechny vzorky sledované v rámci kapitol 4 a 5 byly připraveny v rámci jedné tiskové úlohy a za použití jedné dávky vstupního prášku, proto lze očekávat, že z hlediska chemického složení bude mezi jednotlivými vzorky pouze zanedbatelný rozdíl.

K plastické deformaci implantátů dochází v reálné praxi jak ve stádiu jejich výroby, tak při jejich aplikaci [55] nebo v průběhu životnosti [56]. Za účelem objasnění změny užitných vlastností zkoušeného materiálu bylo přistoupeno k deformaci zkušných vzorků, kdy vzorky 1 až 4 byly podrobeny různé deformaci tahem za studena, pátý vzorek pak byl ponechán jako referenční. Vzorek 4 byl nejdříve podroben zkoušce tahem do přetržení, kdy rychlost zatěžování byla volena 1 mm/min. Tahový diagram tohoto vzorku byl následně vyhodnocen a byla také stanovena maximální míra deformace do porušení, která byla pro vzorek 4 cca. 34 %. Interval 0 až 34 % byl následně rozdělen do čtyř stejných úseků, které odpovídaly procentu deformace, do nichž byly vzorky trhacím strojem nataženy. Z tahového diagramu na Obrázku 5.2 jsou tyto úseky jasně patrné, stejně jako celková deformace jednotlivých vzorků.



Obrázek 5.2 Tahové diagramy pro deformaci jednotlivých vzorků za studena.

Ze všech tahových tyčí byly následně v charakteristických oblastech s homogenní (rovnoměrnou) deformací odebrány vzorky pro další testování. Toto však neplatilo pro vzorek 4, u kterého bylo dosaženo maximální možné deformace, a proto byla oblast zájmu oblast krčku jakožto projevu nehomogenní plastické deformace. Porovnání tahových tyčí před a po deformaci včetně vyznačených oblastí odběru vzorků pro navazující testování je ilustrováno na Obrázku 5.3.



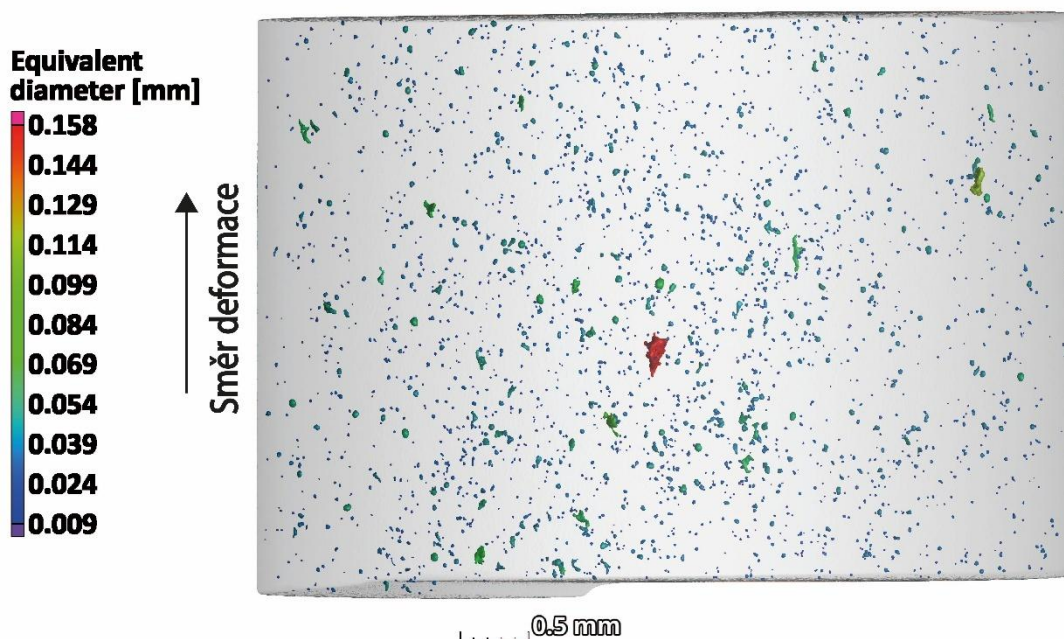
Obrázek 5.3 Dokumentace tahových tyčí (A) před deformací a (B) po deformaci vč. oblastí odběru vzorků pro další testování.

5.2 Mikrostrukturní a fázová analýza

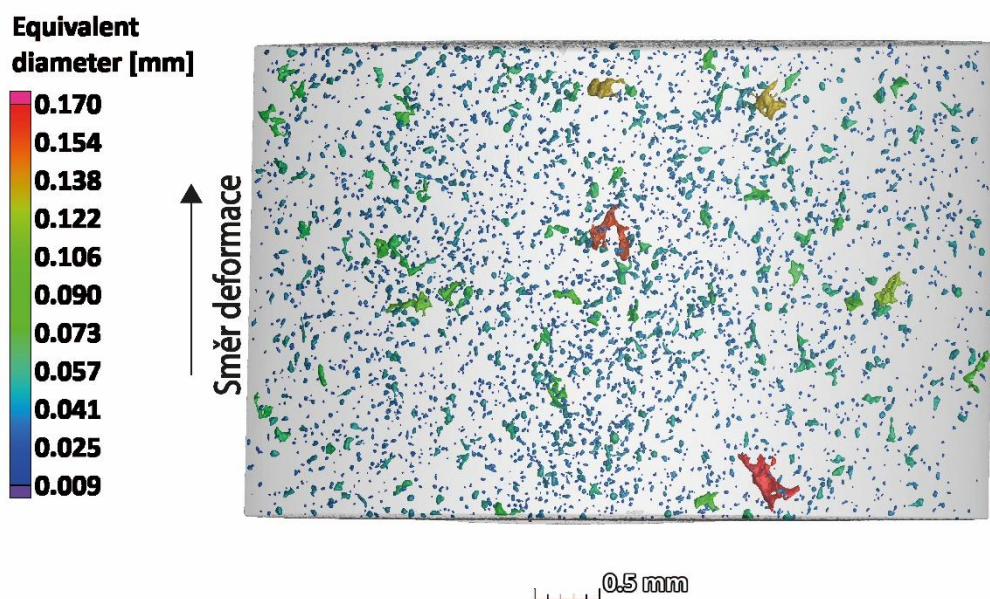
Jelikož při deformaci materiálu dochází ke kumulaci mechanického napětí právě v okolí pórů a jiných vnitřních vad, které pak iniciují vznik a následný růst prostorově orientovaných trhlin, byla pro přesnější popis pórovitosti, resp. charakterizaci vnitřního poškození použita metoda počítačové tomografie s vysokým rozlišením (Micro CT), která umožnila zachytit závislost rozvoje pórovitosti, resp. vnitřního poškození na míře předchozí plastické deformace. Obrázky 5.4 až 5.6 ilustrují evoluci pórovitosti v objemu vybraných vzorků (referenční, resp. s 16,7 % a 33,4 % deformací) stanovenou metodou Micro CT. Výsledky této metody stejně jako výsledky orientačního metalografického stanovení porozity jsou patrné z Tabulky 5.1.

Tabulka 5.1 Porovnání výsledků pórovitosti získaných obrazovou analýzou a metodou Micro CT.

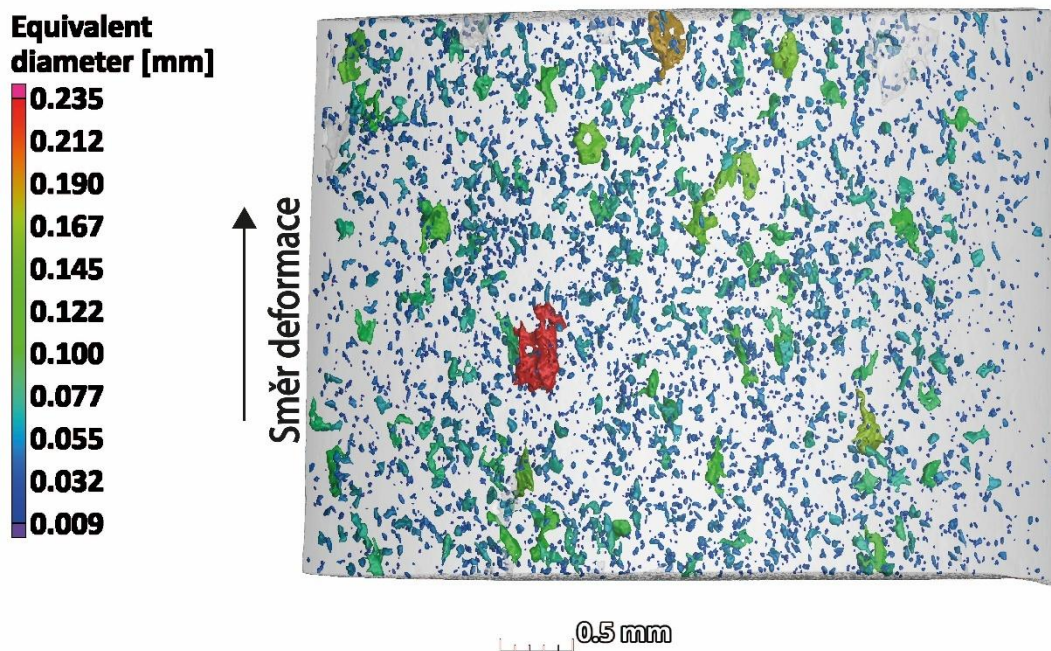
Vzorek	Deformace [%]	Průměrná pórovitost a směrodatná odchylka-obrazová analýza [%]	Pórovitost v objemu-Micro CT [%]
5- Ref. vzorek	0	$0,037 \pm 0,003$	0,020
1	8,35	$0,053 \pm 0,008$	0,030
2	16,7	$0,116 \pm 0,043$	0,050
3	25,05	$0,170 \pm 0,069$	0,080
4	33,4	$0,549 \pm 0,095$	0,192



Obrázek 5.4 3D snímek porozity v objemu referenčního vzorku po 0 % deformace.



Obrázek 5.5 3D snímek porozity v objemu o vzorku 2 po 16,7 % deformace.

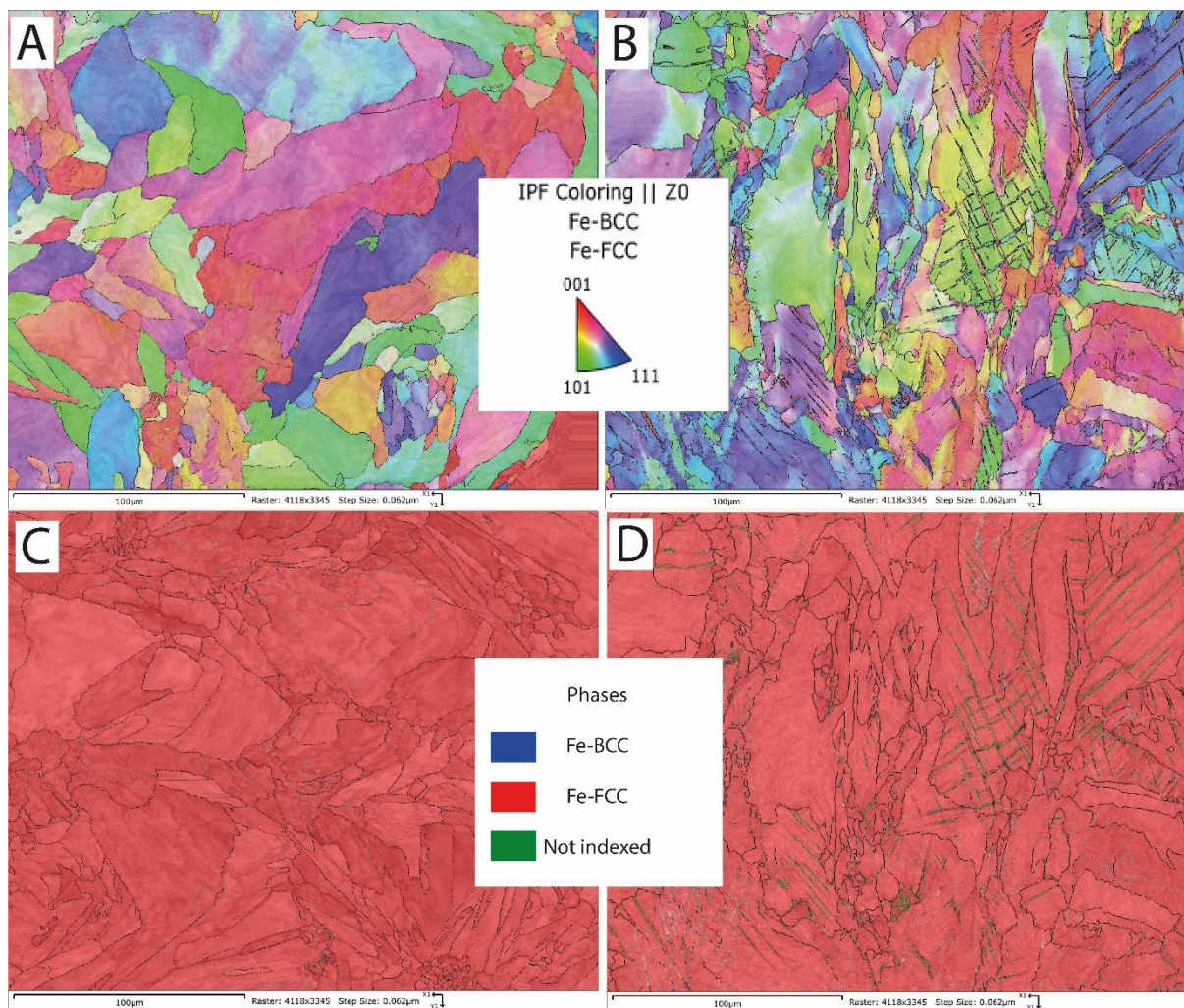


Obrázek 5.6 3D snímek porozity v objemu o vzorku 4 po 33,4 % deformace.

Při charakterizaci mikrostruktury bylo použito i metody difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD, z angl. Electron Backscattered Diffraction) a to především z důvodu dodatečného hodnocení přítomnosti deformačních dvojčat ve struktuře a případného ověření přítomnosti napětově indukovaných fází, především martenzitu α' s kubickou plošně centrovanou mřížkou (BCC), která je pro tento typ martenzitu vznikající v ocelích s velmi nízkým obsahem uhlíku ($< 0.03\%$) typická [57]. Pro každý vzorek byla nejdříve sestavena mapa orientace struktury, ze které byl následně určen charakter hranic jednotlivých zrn, resp. úhel dezorientace sousedních zrn a subzrn. Statistické vyhodnocení zastoupení nízko- a vysokoúhlových hranic zrn v mikrostruktuře jednotlivých vzorků je ilustrováno v Tabulce 5.2, která mimo to obsahuje i údaje o zastoupení hranic zrn s dezorientací 60° , které odpovídají deformačním dvojčatům. Následně pak byla sestavena i mapa fázového zastoupení, pro kterou byly uvažovány fáze s FCC a BCC strukturou, reprezentující přítomnost zrn austenitu, resp. delta-feritu či deformačního martenzitu. Samotné kompilace map, tj. mapy orientace mikrostruktury a fázového složení jsou pro příčné řezy vybranými vzorky (referenční a po 33,4 % deformace) ilustrovány na Obrázku 5.7.

Tabulka 5.2 Procentuální zastoupení hranic zrn ve vzorcích po různé deformaci.

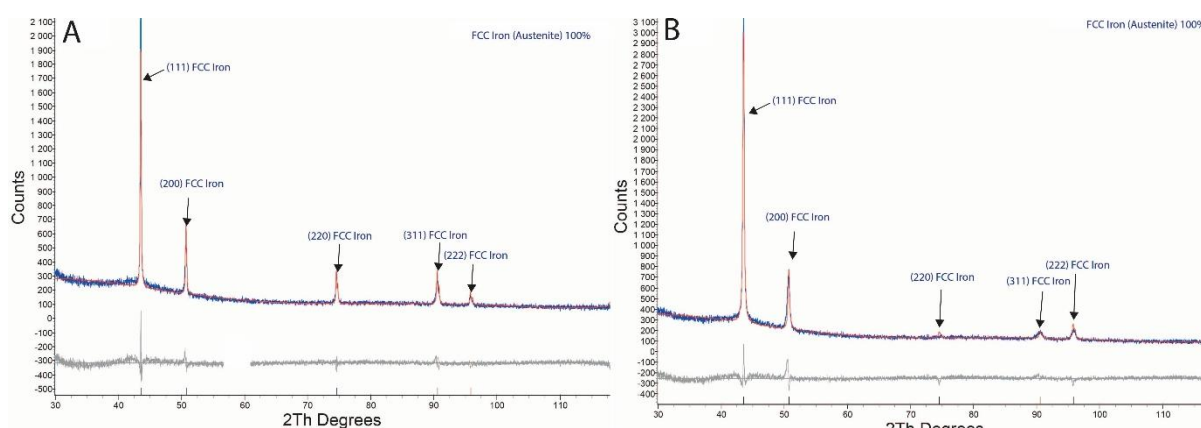
Číslo vzorku	Deformace [%]	Nízkoúhlové hranice 2° až 15° (%)		Vysokoúhlové hranice $> 15^\circ$ (%)		Hranice 60° pro směr $\langle 111 \rangle$ (%)	
		Podélný řez	Příčný řez	Podélný řez	Příčný řez	Podélný řez	Příčný řez
5- Ref. vzorek	0	16,84	18,19	83,16	81,81	0,46	1,10
1	8,35	42,39	15,70	57,61	84,30	24,36	4,03
2	16,7	30,79	16,26	69,21	83,74	31,93	50,12
3	25,05	20,01	20,23	79,99	79,77	46,82	42,18
4	33,4	22,29	31,92	77,71	68,08	63,78	37,63



Obrázek 5.7 Kompilace map orientace mikrostruktury pro příčné řezy vzorky po (A) 0 % deformaci (B) 33,4 % a map fázového složení pro příčné řezy vzorky po (C) 0 % deformaci (D) 33,4 %

Výsledky EBSD analýzy ukazují, že podíl hranic zrn se výrazně mění s rostoucí plasticou deformací. V případě nízkoúhlových hranic ($2\text{--}15^\circ$) dochází při malé deformaci ($\sim 8\%$) k jejich výraznému nárůstu, což ukazuje na vznik struktury s více subzrny. Při vyšších deformacích jejich podíl opět klesá, neboť část těchto hranic se transformuje na vysokoúhlové hranice. Podíl vysokoúhlových hranic ($>15^\circ$) je v referenčním stavu velmi vysoký ($\sim 82\%$) a po počátečním poklesu v průběhu deformace opět narůstá. Tento trend dokládá změnu mikrostruktury a vznik nových, orientačně odlišných oblastí. Zastoupení speciálních hranic s úhlem 60° pro směr $\langle 111 \rangle$ bylo v referenčním vzorku zanedbatelné, avšak již při malé deformaci prudce narostlo na $25\text{--}50\%$ a při dalším zvyšování deformace se stabilně udržuje na vysokých hodnotách. Mezi podélným a příčným řezem jsou patrné rozdíly, které souvisejí

pravděpodobně s anizotropní strukturou vyvolanou procesem SLM [58, 59]. V podélném řezu jsou změny podílů hranic výraznější, což naznačuje rychlejší fragmentaci zrn v tomto směru. Vzhledem k vysoké míře deformace vzorků z oceli typu AISI 316L byl na základě předchozí zkušenosti i zdrojů [60, 61] očekáván vznik napětově indukovaného α' martenzitu ve studované mikrostruktuře. Jelikož přítomnost této fáze nebyla metodou EBSD potvrzena ani u vzorků s maximální deformací, bylo přistoupeno ke studiu vzorků rentgenovou difrakcí (XRD z angl. X-ray Diffraction). Za tímto účelem byly sledovány vzorky v podélném řezu. Vzhledem k relativně velkému analyzovanému objemu a hloubce průniku svazku RTG záření však orientace odběru vzorku nehraje při stanovení fází významnou roli. Výsledky analýzy v podobě difraktogramů jsou pro referenční a vzorek s maximální deformací prezentovány na Obrázku 5.8. Z difraktogramů je patrné, že mikrostruktura je ve všech případech složena výhradně z austenitické γ -fáze, a lze tedy tvrdit, že obsah deformací indukovaných fází je pod hranicí rozlišitelnosti.

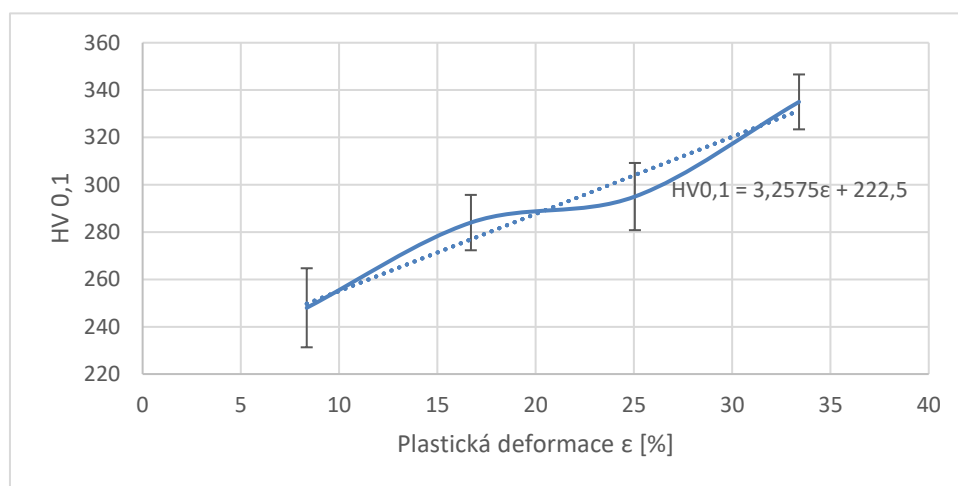


Obrázek 5.8 Difraktogramy vzorků po (A) 0 % deformaci a (B) 33,4 % deformaci.

5.3 Vliv deformace na mikrotvrdost materiálu

Měření mikrotvrdosti deformovaných tahových tyčí z oceli AISI 316L vyrobené metodou SLM doplňuje předchozí EBSD a XRD analýzy. Protože jsou hodnoty mikrotvrdosti citlivé na lokální změny hustoty dislokací, přítomnost vnitřních mechanických napětí či míru deformačního zpevnění, poskytuje tato metoda doplňující informace k procesům vedoucím ke změně mikrostruktury. Z praktického hlediska navíc hodnoty mikrotvrdosti souvisí s tribologickým i tribokorozním chováním a odolností proti opotřebení — vyšší tvrdost obecně snižuje míru abrazivního i adhezivního opotřebení v případě třecích spojů implantátů [62]. Samotné měření mikrotvrdosti probíhalo na podélných řezech deformovaných tahových tyčí.

V rámci měření bylo provedeno 10 vtisků HV 0,1 napříč průřezem vzorku. Pro vzorek 4 s maximální deformací byly vtisky umístěny do oblasti krčku a podél linie. Z průměrných hodnot tvrdosti, které jsou znázorněny v grafu v rámci Obrázku 5.9, jasně vyplývá, že mikrotvrдость oceli studovaného materiálu roste s předchozí plastickou deformací tahem přibližně lineárně. Tato závislost může být pro dané podmínky a sledovaný interval deformace popsána rovnicí (1), kde ε značí míru plastické deformace v %. Je však nutno brát v potaz, že v rámci grafu, resp. regresní analýzy v něm provedené jsou uvažovány jak podmínky rovnoměrné, tak nerovnoměrné deformace a analýza spojuje změnu tvrdosti ve stavu jednoosé a trojosé napjatosti do jedné funkce. Vzhledem k výše uvedenému je proto je vhodné rovnici (1) chápat spíše jako orientační.



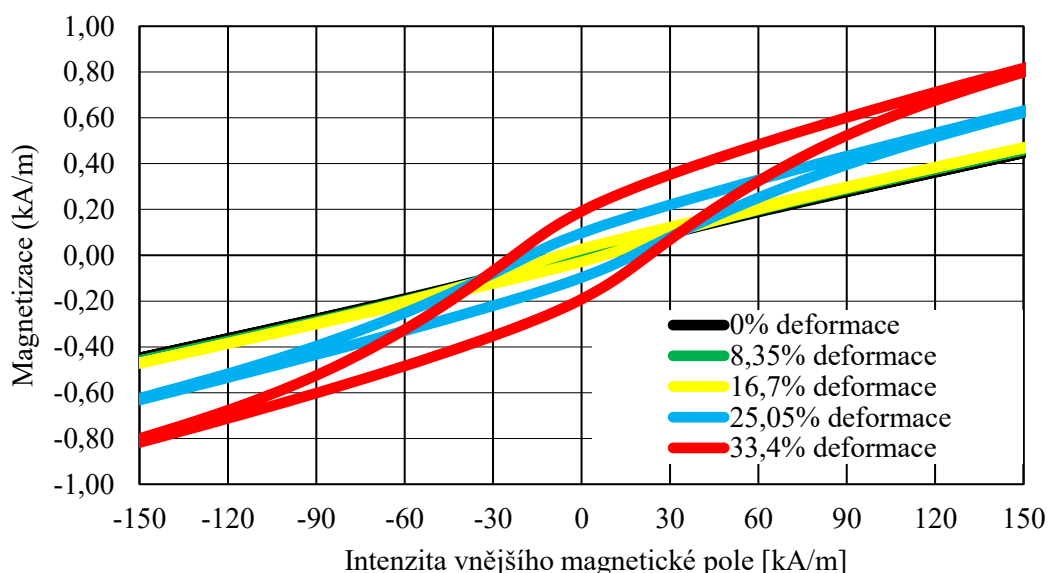
Obrázek 5.9 Grafické znázornění závislosti mikrotvrдости na předchozí plastické deformaci tahem.

$$HV\ 0,1 = 222,5 + 3,257 \times \varepsilon \quad (1)$$

5.4 Vliv deformace na magnetické vlastnosti

Pro austenitickou ocel 316L, uvažovanou pro výrobu dočasných i trvalých implantátů, je klíčové, aby si zachovala velmi nízkou magnetickou odezvu – jednak kvůli bezpečnosti a kompatibilitě v prostředí magnetické rezonance (MRI z angl. Magnetic Resonance Imaging), a také kvůli interakci s lékařskými nástroji využívající magnetickou indukci apod. [63]. Ačkoliv obecně platí, že žíhaný austenit je paramagnetický, plastická deformace může zvýšit jeho susceptibilitu (χ) a v krajním případě vyvolat i vznik napětově indukovaných fází se silnou

feromagnetickou odezvou [61]. U výrobků z procesu SLM navíc vstupují do hry specifika procesu (buněčná/dendritická substruktura, zbytková napětí, textura), takže ověření magnetických vlastností po deformaci je nezbytnou součástí kvalifikace materiálu pro použití v implantologii [58]. Pro test magnetizace byly připraveny válcovité vzorky odpovídající průměru tyče po deformaci o výšce cca 2 mm. Objemové magnetizační křivky, tj. závislosti magnetizace na vnějším magnetickém poli, byly měřeny za pokojové teploty pomocí vibračního magnetometru. Maximální aplikované magnetické pole dosahovalo velikosti ± 1600 kA/m, což odpovídá hodnotě 2 Tesla. Magnetizační křivky byly zaznamenány při symetrickém cyklování mezi oběma hraničními hodnotami, Obrázek 5.11 pak zachycuje výřez průběhem v oblasti magnetizace vnějším magnetickým polem v rozsahu intenzity ± 150 kA/m. Z křivek magnetizace byly následně vyhodnoceny základní magnetické parametry, které jsou shrnuty v Tabulce 5.3.



Obrázek 5.11 Křivky magnetizace pro rozsah intenzity vnějšího magnetického pole ± 150 kA/m.

Tabulka 5.3 Magnetické parametry deformovaných vzorků stanovené z magnetizačních křivek.

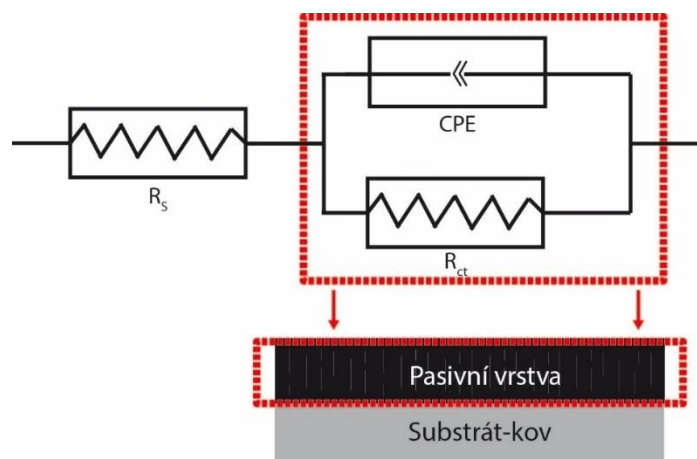
Číslo vzorku	Deformace [%]	M_2 [kA/m]	M_r [kA/m]	M_r/M_2 [-]	H_c [kA/m]
5- Ref. vzorek	0	4.382	0.014	0.0032	4.791
1	8,35	4.435	0.023	0.0052	6.353
2	16,7	4.451	0.028	0.0063	7.974
3	25,05	4.830	0.097	0.0201	17.524
4	33,4	4.769	0.192	0.0403	23.889

Parametr M_2 (magnetizace při maximálním poli 2 T) je u všech stavů velmi podobný, a i u vzorků po významné deformaci tahem, tj. 75 % a 100 % vykazuje jen mírné zvýšení, což dokazuje, že dominantní je stále paramagnetická odezva materiálu [64]. Naopak parametry M_r a H_c popisující permanentní magnetizaci (remanenci), resp. koercitivní pole feromagnetické složky s rostoucí deformací narůstají a u vzorku s nejvyšší deformací dosahují maxima. I přesto jsou však tyto hodnoty velmi nízké, což potvrzuje, že studovaný materiál vykazuje významnou odolnost vůči indukci feromagnetického chování, přičemž jsou jeho magnetické vlastnosti plastickou deformací ovlivněné jen nevýznamně [65].

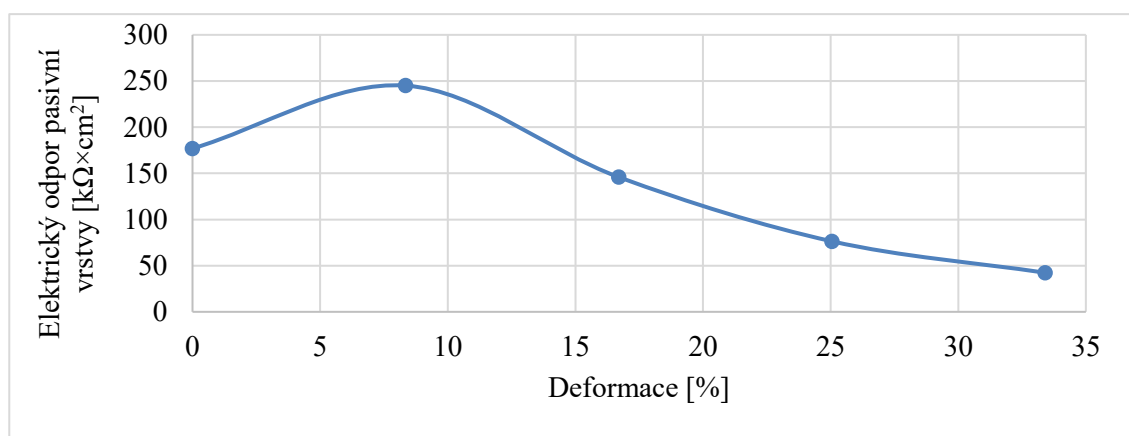
5.5 Vliv deformace na elektrochemické a korozní vlastnosti

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, za podmínek procesu SLM se vytváří jemně členěné elektrochemické články (oblasti s rozdílnou aktivitou chromu a molybdenu). Ty mohou být předchozí plastickou deformací narušeny či jinak modifikovány, což ovlivní i výsledný elektrochemický potenciál. Důsledkem toho pak může být odlišné chování při vystavení korozním roztokům, které může mít v porovnání s nedeformovaným materiálem i jiný průběh v čase. Vzhledem k plánovanému implatologickému použití studovaného materiálu byl opět jako korozní prostředí použit izotonický fyziologický roztok 0,9 % NaCl.

Charakter a chování pasivní vrstvy byl mimo jiné hodnocen metodou elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Při této metodě je na vzorek při korozním potenciálu přiváděno střídavé napětí s velmi malou amplitudou (10 mV) a je sledována proudová odezva. V průběhu měření byla měněna frekvence měření v intervalu 100 kHz až 0,1 Hz, kdy pro každou frekvenci byla určena hodnota celkové impedance elektrického obvodu. Z průběhu impedance byly následně sestaveny Nyquistovy a Bodeho) diagramy. Průběh křivek byl dále zpracován a na základě jejich charakteru byl odhadnut vhodný ekvivalentní elektrický okruh, který simuluje elektrické vlastnosti a chování vzorků [66]. Tento okruh je znázorněn na Obrázku 5.12, který obsahuje 3 základní členy, jenž mimo jiné popisují elektrochemické chování pasivní vrstvy. Z průběhu impedančních křivek byly následně kvantitativně vyhodnoceny vlastnosti jednotlivých prvků ekvivalentního elektrického okruhu, z nichž nejdůležitější veličinou je především elektrický odpor pasivní vrstvy, který vypovídá o možném průběhu migrace iontů přes tuto vrstvu a tím i možné iniciaci lokálního korozního napadení. Grafické znázornění závislosti elektrického odporu pasivní vrstvy na deformaci vzorků je znázorněno na Obrázku 5.13



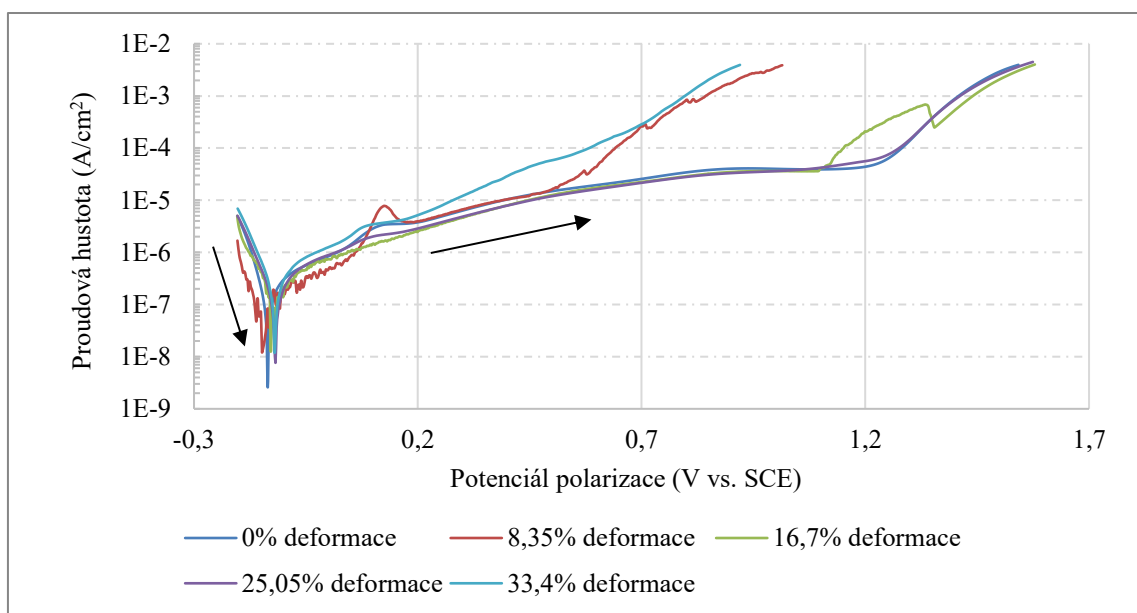
Obrázek 5.12 Ekvivalentní elektrický okruh sestavený pro deformované vzorky po 60 minutách v roztocích s různou koncentrací NaCl.



Obrázek 5.13 Závislost elektrického odporu pasivní vrstvy po 60 minutách exponování.

Impedanční měření ukázalo vliv stupně deformace na stabilitu pasivní vrstvy. Při vyšších deformacích (16,7–33,4 %) došlo v obou prostředích k výraznému poklesu elektrického odporu a zvýšení kapacity vrstvy, což indikuje oslabení pasivační schopnosti povrchu.

Díky nedestruktivnímu charakteru EIS metody (velmi nízká amplituda přiváděného potenciálu), následovalo po jejím ukončení vždy hodnocení povrchů potenciodynamickou polarizací, a to bez nutnosti vyndání vzorků z korozních cel, či jejich přeleštění. Měření bylo vždy započato při potenciálu o cca 100mV nižším, než byl odhadovaný korozní potenciál a probíhalo rychlostí 1 mV/s až do chvíle dosažení proudové hustoty řádově $4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, při které je nezpochybnitelné, že již došlo k průrazu pasivní vrstvy. Křivky potenciodynamické polarizace pro jednotlivé vzorky v roztoku 0,9 % NaCl jsou ilustrovány v rámci grafů na Obrázku 5.14, kde černé šipky znázorňují směr polarizace.



Obrázek 5.14 Polarizační křivky pro vzorky po deformaci exponované 60 minut v 0,9% NaCl.

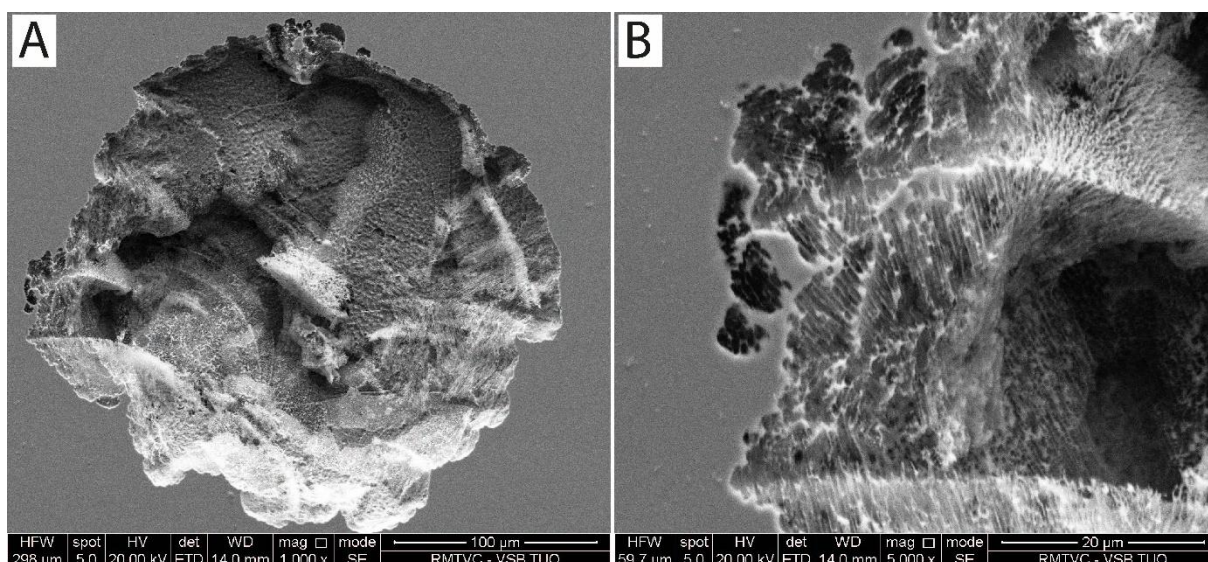
Z průběhu polarizačních křivek byly následně Tafelovou extrapolací softwarem Voltamaster 40 automaticky vyhodnoceny jednotlivé korozní parametry, které jsou uvedeny v Tabulce 5.4.

Tabulka 5.4 Hodnoty korozních parametrů pro vzorky exponované 60 minut v 0,9% NaCl.

Číslo vzorku	Deformace [%]	Korozní rychlost C_r [$\mu\text{m}/\text{rok}$]	Korozní potenciál E_{cor} [mV vs. SCE]	Polarizační odpor R_p [$\text{k}\Omega \times \text{cm}^2$]
5-Ref. vzorek	0	2,16	-130	97,47
1	8,35	0,95	-153	206,91
2	16,7	2,59	-128	101,64
3	25,05	2,82	-113	92,54
4	33,4	3,58	-111	87,22

Potenciodynamická polarizační měření ukázala, že jak míra plastické deformace, tak složení elektrolytu mají vliv na korozní chování zkoumaných vzorků. Nejlepší korozní odolnost prokázal vzorek s nižší plastickou deformací na úrovni 8,35 %, jehož polarizační křivka byla posunuta směrem k nižším proudovým hustotám. Vzorky s vyšším stupněm deformace naproti tomu vykazovaly vyšší proudové hustoty a menší polarizační odpory.

Jelikož u všech vzorků došlo v průběhu potenciodynamické polarizační zkoušky k překročení potenciálu průrazu, byly na exponovaných površích pozorovány místa rozvoje bodové koroze (pittingu). Charakter napadení byl pro všechny vzorky totožný a je ilustrovaný na obrázku 5.15.

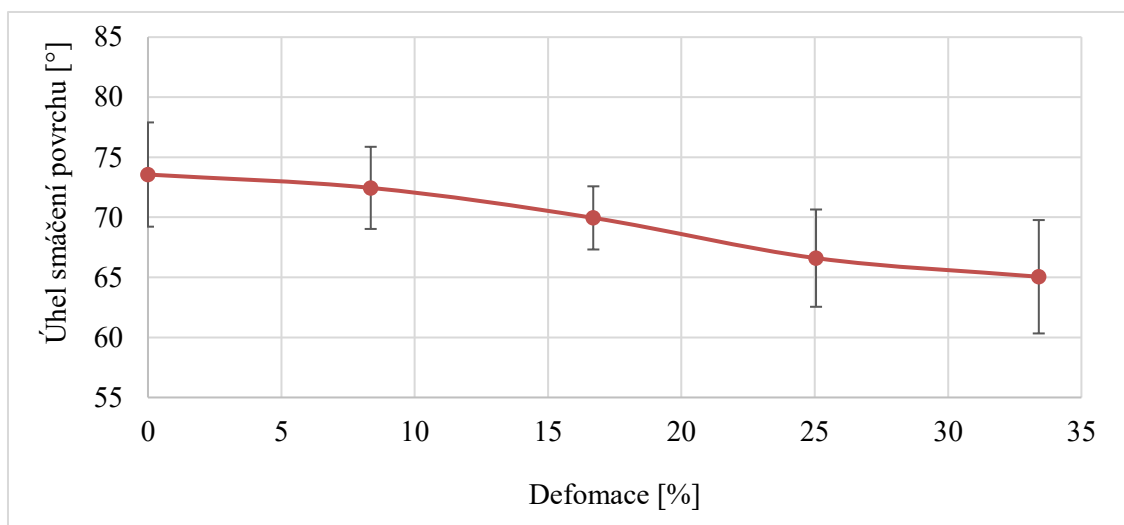


Obrázek 5.15 (A) Korozní bod vzniklý při polarizaci s (B) patrnou dendriticko-buněčnou strukturou anodicky rozpuštěného povrchu referenčního vzorku.

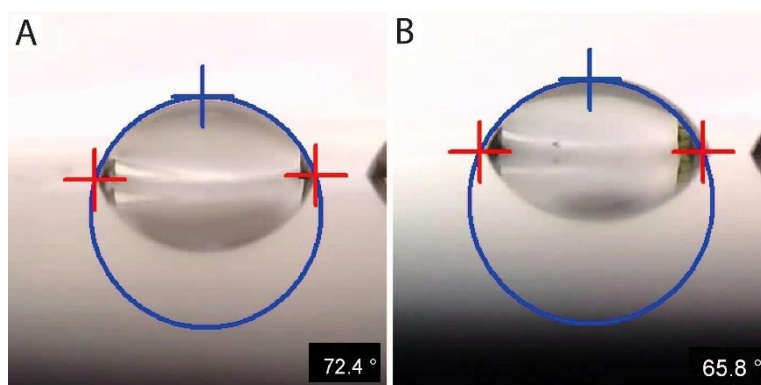
5.6 Vliv deformace na smáčení povrchu

Studium vlivu předchozí plastické deformace na úhel smáčení oceli AISI 316L vyrobené metodou SLM je významné zejména v souvislosti s jejím využitím v implantologii, kdy povrchové vlastnosti, zejména smáčivost a charakter úhlu smáčení, určují interakci mezi implantátem a biologickým prostředím – ovlivňují adhezi proteinů, buněčné osídlení i výsledný proces osteointegrace v případě aplikace do tvrdých tkání. Předchozí plastická deformace může měnit topografii a energetický stav povrchu, čímž zásadně modifikuje jeho hydrofilní či hydrofobní charakter [67]. Sledování vlivu deformace na úhel smáčení tak poskytuje důležité informace o vztahu mezi mechanickým zpracováním a biologickou odezvou, které jsou klíčové pro optimalizaci povrchových úprav implantátů. Vliv topografie byl však v tomto případě omezen z důvodu mechanického zpracování (broušení a leštění) vzorků po jejich deformaci. Úhel smáčení byl hodnocen na podélných řezech vzorků po jejich jemném broušení a leštění, kdy parametr drsnosti povrchu R_a byl nižší než $0,1 \mu\text{m}$. Měření probíhalo za pomoci přístroje SEE (Surface Energy Evaluation) System metodou volně ležící kapky o objemu $2 \mu\text{L}$. Z profilů kapek byl následně vyhodnocen úhel smáčení, jehož průměrné hodnoty vč. směrodatných

odchylek jsou pro každý vzorek graficky znázorněny v rámci obrázku 5.16. Typický tvar kapek na povrchu vzorků bez deformace a po maximální deformaci je pak ilustrován na Obrázku 5.17.



Obrázek 5.16 Závislost úhlu smáčení povrchu na přechozí plastické deformaci.



Obrázek 5.39 Charakteristický tvar kapek na povrchu vzorku s (A) 0 % deformací, (B) s 33,4 % deformací.

Naměřené hodnoty úhlu smáčení povrchu ukazují postupný pokles z původních hodnot nad 70° pro povrch nedeformovaného vzorku směrem k nižším hodnotám pro povrchy vzorků po vyšších deformacích. Závislost je spíše monotónní a má charakter lineárního poklesu k hodnotám cca 65° . Nejvyšší úhel smáčení byl pozorován u nedeformovaného vzorku, zatímco nejnižší hodnoty byly dosaženy při deformaci 33,4 %. Výsledky potvrzují dobrou reprodukovatelnost měření a jasný trend snižování hydrofobity povrchu s rostoucí deformací. Rozdíly mezi jednotlivými stavy po deformaci jsou však relativně malé a v praxi spíše nepodstatné.

5.7 Závěry

Na základě výše uvedených zjištění lze pro ocel AISI 316L vyrobenou metodou SLM a následně deformovanou jednoosým tahem formulovat následující závěry:

- Nedeformovaný vzorek vykazoval relativně nízkou porozitu (nejčastěji typu „lack of fusion“), která však s plastickou deformací rostla. V průběhu deformace vznikaly v materiálu nové nehomogenity a ty již přítomné zvětšovaly svou velikost ve směru působícího napětí.
- S rostoucí deformací se v objemu austenitických zrn objevovaly deformační dvojčata, nejvíce zastoupené byly ty na rovinách orientovaných pod úhlem cca 45° ke směru deformace.
- S rostoucí deformací postupně zanikala patrnost původní dendriticko-buněčné mikrostruktury v objemu austenitických zrn a narůstal také podíl nízkoúhlových hranic zrn. S vyšší deformací naopak narůstal podíl hranic zrn s dezorientací 60°, což odpovídalo deformačním dvojčatům.
- V mikrostruktuře nebyl potvrzen vznik deformačně indukovaných fází, avšak docházelo k drobným změnám mřížkového parametru z důvodu akumulace vnitřních napětí.
- Plastická deformace způsobila zvýšení tvrdosti materiálu, které mělo v závislosti na míře přetvoření přibližně lineární průběh.
- Plastická deformace způsobila změny magnetických vlastností, avšak materiál zůstal stále paramagnetický a vhodný pro použití v magnetických polích typických při vyšetření magnetickou rezonancí.
- Intenzivní deformace výrazně snižovala měrný elektrický odpor pasivní vrstvy a tím se snižovala i její korozní odolnost.
- Korozní potenciál se jevil spíše nezávislý na předchozí deformaci a jeho hodnoty souvisely pravděpodobně spíše s nehomogenitami ve struktuře.
- Hodnoty korozní rychlosti i polarizačního odporu potvrdily nejvyšší korozní odolnost vzorku s 8,35 % deformací. Naopak pro vzorky s intenzivní deformací byla korozní rychlost nejvyšší.
- Byla potvrzena slabá závislost úhlu smáčení leštěného povrchu na předchozí plastické deformaci, změna úhlu je však spíše nevýrazná a v implantologické praxi nebude mít výrazný dopad na chování implantátů.

Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že korozivzdorná ocel AISI 316L vyrobená metodou SLM je vhodná pro výrobu implantátů a lékařských nástrojů metodami tváření za působení tahových napětí, které kromě zpevnění materiálu nezpůsobuje vznik napětově indukovaných fází ve struktuře. Materiál se také jeví jako bezproblémový pro použití v magnetických polích typických pro metodu MRI. Korozní vlastnosti tohoto materiálu jsou srovnatelné, v některých případech i příznivější, než bylo pozorováno u klasickými technikami vyrobené oceli typu AISI 316L a ocelí z ní odvozených.

6 TITAN A JEHO SLITINY V MEDICÍNĚ

Titan a jeho slitiny patří k nejvýznamnějším kovovým biomateriálům využívaným ve zdravotnictví, především v implantologii a ortopedii. Jejich široké použití vychází z kombinace vysoké specifické pevnosti, vynikající biokompatibility a odolnosti vůči korozi v prostředí tělních tekutin [24]. V porovnání s korozivzdornými oceli a kobaltovými slitinami vykazují materiály na bázi titanu nižší modul pružnosti, jehož hodnota je bližší hodnotám lidské kosti. Tím je redukován negativní efekt (tzv. stress shielding), kdy rozdíl v tuhosti mezi kostí a implantátem způsobuje jejich rozdílnou deformaci a často také jistý skluz nejčastěji tvrdé tkáně po povrchu implantátu, čímž dochází k narušení vazeb proteinů na povrchu implantátu a tím i jeho destabilizaci [68]. Významnou roli hraje také přirozená tvorba stabilní vrstvy na bázi oxidu titaničitého (TiO_2), která v důsledku kombinace bariérového efektu a vysoké adheze k proteinům brání koroznímu poškození v prostředí tělních tekutin a zároveň zvyšuje buněčnou aktivitu tvrdých tkání na volném povrchu [69].

U titanu připraveného metodami tzv. Severe Plastic Deformation (SPD) s povrchovými úpravami byla prokázána zvýšená míra adheze osteoblastů (rakovinových kostních buněk) a urychlená osteointegrace ve srovnání s konvenčně zpracovaným, tzv. Commercial Purity titanem (CP-Ti) [70]. Tyto poznatky naznačují, že SPD procesy představují perspektivní cestu ke zlepšení vlastností titanu pro medicínské aplikace, zejména tam, kde je vyžadována kombinace vysoké pevnosti a biokompatibility při zachování velmi vysoké korozní odolnosti.

Mezi nejpoužívanější slitiny titanu ve zdravotnictví patří slitina Ti6Al4V, a to především její varianta se zvýšenou čistotou označovaná jako Ti6Al4V ELI (z angl. Extra Low Interstitials). Tato slitina je charakterizována dvoufázovou mikrostrukturou, složenou z α fáze (s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou, HCP) a β fáze (s kubickou prostorově centrovanou mřížkou, BCC). Kombinace obou fází poskytuje materiálu relativně vysokou pevnost, dostatečnou houževnatost a současně dobrou odolnost proti únavě [71]. Varianta ELI je vyráběna s výrazně sníženým obsahem intersticiálních prvků, zejména kyslíku a dusíku, což vede ke zvýšení houževnatosti a lomové houževnatosti.

Navzdory výhodné kombinaci mechanických vlastností a relativně dobré biokompatibility je dlouhodobě diskutovaným problémem potenciální uvolňování iontů vanadu a hliníku do okolní tkáně, což může vyvolávat nežádoucí biologické reakce [72]. I přesto zůstává slitina Ti6Al4V ELI z hlediska celkové bilance mechanických a biologických parametrů jedním z nejrozšířenějších materiálů v klinické praxi. Významná je rovněž možnost

povrchových úprav, které mohou dále cíleně zlepšit povrchové vlastnosti výsledného implantátu [40].

Titan není přirozenou součástí lidského organismu, a nemá tedy ani žádnou známou biologickou funkci. Přesto je považován za netoxický, a to i při relativně vysokých dávkách. Studie ukazují, že při perorálním příjmu až 0,8 mg titanu denně je většina tohoto prvku z organismu vyloučena bez významnější absorpce nebo metabolického využití [73]. Korozní produkty na bázi titanu také zpravidla nejsou toxické, neboť ionty titanu při anodickém rozpouštění díky své vysoké afinitě ke kyslíku či hydroxylovým skupinám vytváří téměř nerozpustné korozní produkty, které se však ve formě částic a jejich aglomerátů mohou ukládat v okolních tkáních a tím je iritovat [74]. Titanové implantáty nejsou obvykle odmítány imunitním systémem a vykazují velmi dobrou schopnost fyzikálně-chemického propojení s kostní tkání. Z hlediska in vitro experimentů však existují poznatky, že titan může „inhibovat osteogenní diferenciaci mezenchymálních kmenových buněk“ [75] a může vyvolat genetické změny v okolních měkkých tkáních [76]. Další studie navíc prokázaly, že submikročástice na bázi korozních produktů titanu vykazují velikostně specifické biologické účinky na bílé krvinky in vivo [77].

7 ANODICKÁ OXIDACE TRVALÝCH ZUBNÍCH IMPLANTÁTŮ Z ULTRAJEMNOZRNNÉHO TITANU

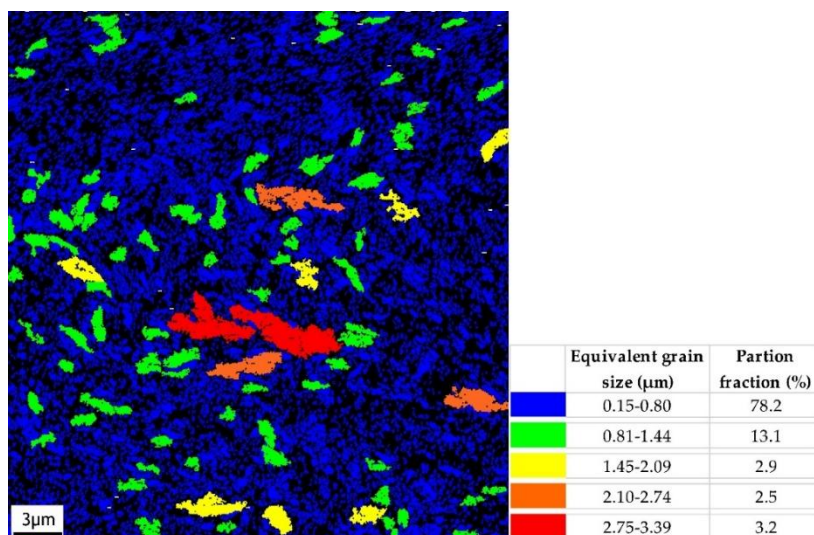
Z mechanického hlediska má CP-Ti obecně nižší pevnost než např. korozivzdorné oceli, a proto byla vyvinuta slitina Ti-6Al-4V ELI, která dosahuje meze pevnosti nad 850 MPa [78]. Tato slitina se díky tomu používá u silně zatěžovaných implantátů. Přestože slitiny titanu s přidavkem dalších prvků (např. Nb, Zr, Ta) vykazují zajímavé kombinace mechanických vlastností [79], jejich korozní odolnost bývá limitována přítomností sekundárních fází, které mohou iniciovat vznik galvanických mikročlánků a tím i urychlovat korozní procesy spojené s uvolňováním iontů s potenciálně negativním biologickým účinkem [80, 81]. V kontextu dentálních implantátů je proto výhodnější volbou komerčně čistý titan, který se vyznačuje vysokou biokompatibilitou a chemickou i elektrochemickou stabilitou.

Možnosti dalšího zlepšení mechanických vlastností CP-Ti přineslo zavedení technologií intenzivní plastické deformace (SPD), které umožňují získat ultrajemnozrnou (UFG) strukturu. UFG CP-Ti titan dosahuje mezí pevnosti přes 1000 MPa při zachování stabilní korozní odolnosti, neboť téměř neobsahuje sekundární fáze [82]. Vyšší podíl hranic zrn, kde je akumulováno velké množství energie však může iniciovat bodovou korozi právě v těchto místech [83]. Významným faktorem dlouhodobé životnosti dentálních implantátů je kvalita a charakter povrchu, jenž určuje rychlost a kvalitu osteointegrace. Titan je znám svou schopností vytvářet pevné vazby s kostní tkání díky stabilní vrstvě oxidu titaničitého (TiO_2), která interaguje s proteiny a aminokyselinami. Alternativou jsou chemické a elektrochemické metody úpravy povrchu, které umožňují řízeně vytvářet nanostrukturované vrstvy oxidu titaničitého. Proces anodizace (anodické oxidace) může vést k uspořádané tvorbě nanopórů či nanotrubiček na bázi TiO_2 , jejichž geometrie je ovlivnitelná působícím elektrickým napětím a dobou anodizace [84]. Tyto porézní struktury ovlivňují smáčivost povrchu [85], podporují biologickou aktivitu a mohou být dále využity pro sycení bioaktivními látkami či léčivy, čímž implantát získává funkci cíleného nosiče s řízeným uvolňováním léčiv [86]. Tato kombinace mechanicky vysoce odolného UFG titanu s nanotexturovaným a případně syceným povrchem představuje perspektivní směr výzkumu i klinického využití. Tato část práce shrnuje část výsledků z úspěšně řešeného projektu „Progresivní úpravy titanových implantátů za účelem zvýšení jejich bioaktivity“ (TJ01000404), jehož cílem bylo vytvořit a modifikovat nanostrukturovaný povrch na dentálních implantátech z ultrajemnozrného titanu komerční čistoty. Výstupem z tohoto projektu byly mimo jiné dva funkční vzorky a jeden užitečný vzor, který souvisí s aplikací povrchových úprav prezentovaných v této kapitole. Výzkum v rámci této kapitoly měl tedy

značný přesah do praxe a byl prováděn na komerčně získaném materiálu s již certifikovaným složením i mechanickými vlastnostmi.

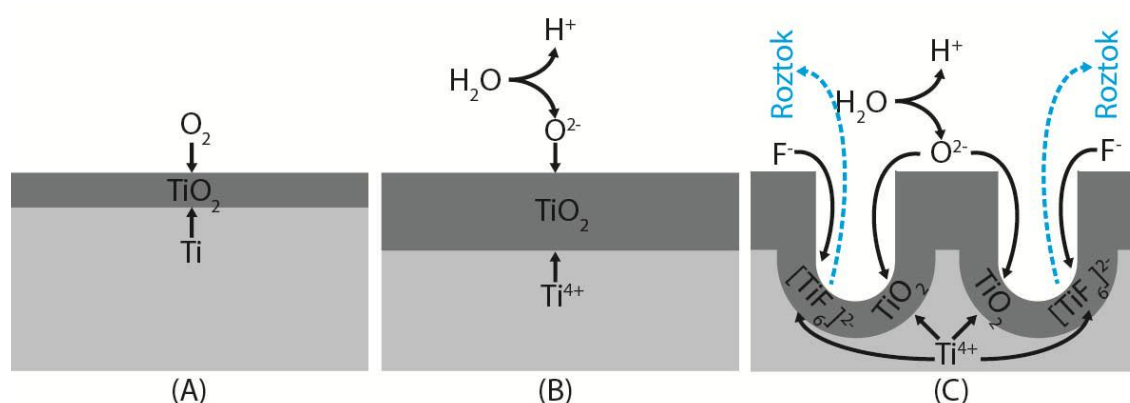
7.1 Použitý materiál a jeho zpracování anodickou oxidací

K dalšímu sledování byly použity především vzorky komerčně čistého titanu Grade 4 s ultrajemnozrnnou (UFG) strukturou. Tento materiál byl v rámci polokomerční výroby připraven na ruském Institutu Fyziky a Pokročilých Materiálů, Ufa State Aviation Technical University pomocí technologie intenzivní plastické deformace (SPD), konkrétně metodou rovnokanálového úhlového protlačování (ECAP). Proces probíhal při teplotě 300 °C s celkovým počtem 8 průchodů, kdy mezi jednotlivými průchody byl vzorek vždy otočen kolem své podélné osy o 90° (směr rotace byl pro všechna otočení stejný) [87]. Pro srovnání korozních vlastností byl do vybraných testů zahrnut rovněž komerčně čistý titan jakosti Grade 3 se standardní velikostí zrna. Oba tyto materiály jsou firmou Timplant s.r.o, partnerem VŠB-TUO ve výše uvedeném projektu, standardně používány k výrobě zubních implantátů. Na obrázku 7.1 je znázorněna mapa velikosti zrna titanu Grade 4 po zpracování metodou ECAP.



Obrázek 7.1 Mapa velikosti zrna pro CP-Ti grade 4 po ECAP.

Povrch vzorků byl následně anodizován po dobu 300 sekund v roztoku 79 hm. % ethylenglykolu, 20 hm. % destilované vody a 1 hm. % NH₄F [84, 88]. Obecně je mechanismus anodizace spojený s tvorbou porézní vrstvy TiO₂ na povrchu čistého titanu popsán na Obrázku 4.2.



Obrázek 7.2 (A) spontánní tvorba pasivní oxidické vrstvy, (B) urychlená elektrochemická oxidace související s elektrolýzou jako zdrojem kyslíku, (C) selektivní rozpouštění oxidické vrstvy během urychlené oxidace ve fluoridových roztocích. Vytvořeno na základě [89]

Za účelem nalezení optimálních podmínek anodizace byly vzorky ultrajemnozrného titanu (UFG Ti) po procesu ECAP anodizovány při třech rozdílných hodnotách napětí. Takto připravené vzorky byly následně podrobeny dalším testům s cílem vyhodnotit jejich morfologické, elektrochemické a biologické vlastnosti. Pro porovnání výsledků byl referenční vzorek z CP-Ti grade 3 ponechán jen v leštěném stavu a bez další povrchové úpravy. Podmínky anodické oxidace a značení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulce 7.1.

Tabulka 7.1 Podmínky anodizace a značení vzorků

Vzorek	Materiál	Anodizační napětí [V]	Čas anodizace [s]
UFG-20V	UFG CP-Ti grade 4	20	300
UFG-40V	UFG CP-Ti grade 4	40	300
UFG-60V	UFG CP-Ti grade 4	60	300
Referenční (Ref.)	CP-Ti grade 3	-	-

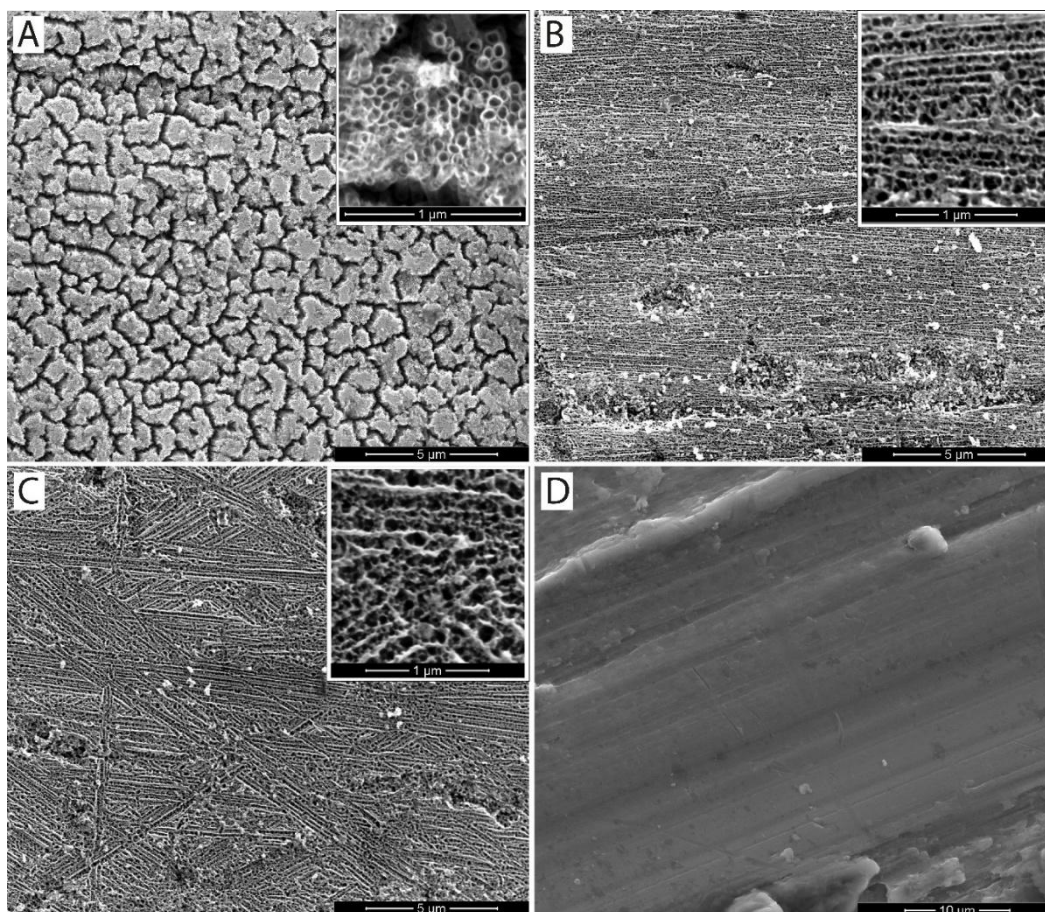
7.2 Vliv anodizace na topografii povrchu

Nejdříve byl vyhodnocen vliv procesu anodizace na výslednou drsnost povrchu. Za tímto účelem byl použit kontaktní profilometr s diamantovým hrotem o poloměru 2 μm, kterým byla analyzována délka 4 mm z připraveného povrchu. Hodnoty parametru drsnosti povrchu R_a před a po anodizaci jsou uvedeny v Tabulce 7.2.

Tabulka 7.2 Parametry drsnosti R_a před a po deformaci.

Vzorek	R_a [μm]	
	Před anodizací	Po anodizaci
UFG-20V	0,21	0,19
UFG-40V	0,18	0,17
UFG-60V	0,24	0,16
Referenční	0,20	-

I když bylo měření provedeno jen s jedním opakováním, a proto lze hodnoty drsnosti brát jako orientační, je z jejich průběhu patrné, že proces anodizace významně nemění drsnost povrchu, tedy alespoň v makroměřítku. Pro sledování charakteru povrchu po anodizaci byl použit pouze skenovací elektronový mikroskop, neboť sledované detaily byly značně pod rozlišovací schopností světelné i laserové konfokální mikroskopie. Z obrázku 7.3 je patrné, že proces anodizace zásadně změnil charakter exponovaného povrchu.

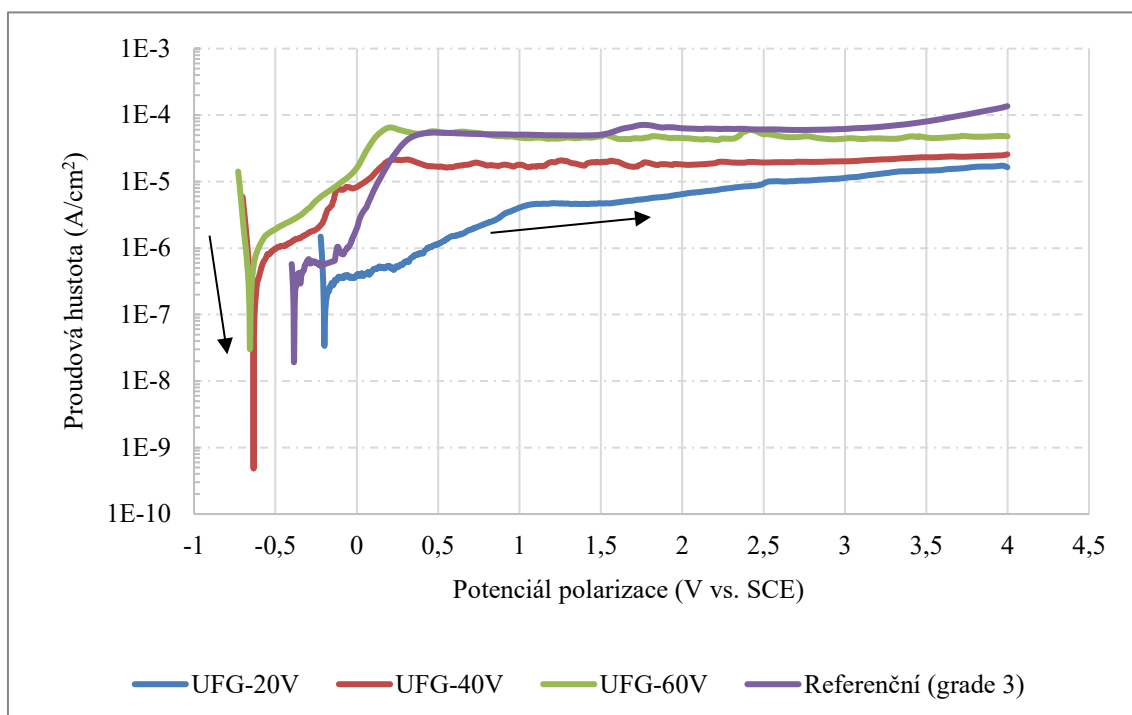


Obrázek 7.3 Stav povrchů UFG-Ti po ECAP anodizovaných při (A) 20 V, (B) 40 V, (C) 60 V v kontrastu s povrchem referenčního vzorku bez elektrochemické úpravy (D).

Povrch na Obrázku 7.3 (D) ilustruje stav referenčního vzorku po mechanickém zpracování, ale lze předpokládat, že podobný charakter měly i ostatní vzorky před anodizací. Obrázek 7.3 (A) dokládá stav vzorku UFG-20V, kde jsou jasně patrné nanotrubičky uspořádané do klastrů o velikosti cca 1-2 μm . Povrchy vzorků UFG-40V a UFG-60V pak měly podobný charakter, a byly pokryty velmi kompaktní vrstvou obsahující nanopóry různých velikostí

7.3 Vliv anodizace na korozní vlastnosti

Hodnocení korozních vlastností povrchů vzorků vycházelo z normy ASTM F746 a EN ISO 10993-15 pro provedení potenciodynamické polarizační zkoušky v prostředí fyziologického izotonického roztoku 0,9% NaCl ve vodě. Rozdíl oproti normě byl, že roztok nebyl v průběhu měření probubláván inertním plynem, neboť cílem testu bylo mimo jiné pozorovat korozní chování v relativně dobře okysličených prostředích, které by adekvátně simulovalo prostředí úst. Křivky zaznamenané pro jednotlivé vzorky v průběhu polarizace jsou v semilogaritmickém měřítku znázorněny na Obrázku 7.4.



Obrázek 7.4 Polarizační křivky anodizovaných povrchů v porovnání s referenčním vzorkem.

Následně byly z křivek softwarem Voltamaster 40 Tafelovou extrapolací vyhodnoceny základní korozní parametry, tj. korozní potenciál, polarizační odpor a hustota korozního

proudu, která byla dále použita pro výpočet korozní rychlosti [90, 91]. Hodnoty korozních parametrů pro každý vzorek jsou zachyceny v Tabulce 7.3.

Tabulka 7.3 Korozní parametry anodizovaných povrchů.

Vzorek	Korozní potenciál E_{cor} [mV vs. SCE]	Polarizační odpor R_p [$k\Omega \times cm^2$]	Hustota korozního proudu J_{cor} [nA/cm ²]	Korozní rychlost C_r [$\mu m/rok$]
gr4_20V	-204	125	143	1,3
gr4_40V	-632	76	184	1,7
gr4_60V	-652	41	410	3,7
gr4_ref	-376	101	137	1,2

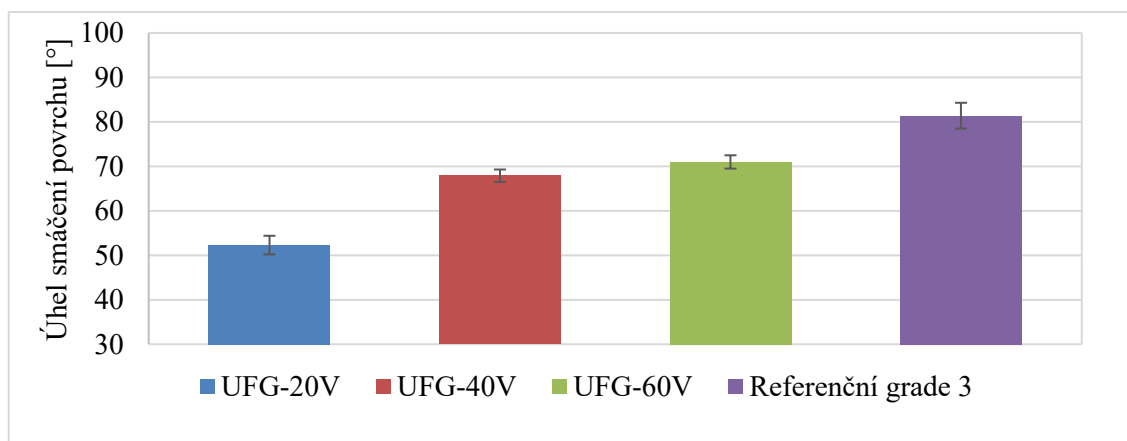
Na základě výsledků získaných Tafelovou extrapolací lze konstatovat, že se zvyšujícím se elektrickým napětím anodizace se povrch titanu posouvá k méně ušlechtilým hodnotám korozního potenciálu. Vyšší napětí anodizace se rovněž negativně promítá do rychlosti koroze, která vykazuje zřetelný nárůst. Současně dochází k významnému poklesu polarizačního odporu anodických vrstev, což odráží sníženou ochrannou schopnost povrchové oxidické vrstvy při vyšších napětích. Korozní parametry referenčního vzorku jsou z hlediska hodnot srovnatelné s anodizovanými vzorky. Z hodnot korozního potenciálu a polarizačního odporu lze usuzovat, že charakter vrstvy vzniklé na povrchu při anodizaci za napětí 20V bude značně odlišný od ostatních dvou.

Z průběhu polarizačních křivek nebyly zaznamenány výrazné nárůsty proudové hustoty, které by indikovaly iniciaci bodové koroze, a proto nebylo nutné provádět zpětnou polarizaci. Všechny vzorky zůstaly v pasivním stavu. Přestože tvary polarizačních křivek nenasvědčují přechodu povrchu do transpasivní oblasti, vyšší hodnoty proudové hustoty u anodizovaných vzorků naznačují možnost postupné elektrochemické degradace oxidické vrstvy vlivem anodických reakcí za velmi vysokých potenciálů [92]. Z průběhu křivek lze tedy usuzovat, že nedošlo k průrazu anodizované vrstvy, a tedy ani k rozvoji lokalizovaného korozního napadení. Při sledování povrchů po polarizačních zkouškách nebyly nalezeny žádné korozní body a povrchy zůstaly nezměněny.

7.4 Vliv anodizace na smáčivost povrchu

Z důvodu zamýšleného využití studovaných povrchových úprav pro povlakování reálných implantátů bylo nutné dále studovat očekávanou reakci mezi tvrdými tělními tkáněmi

a anodizovanými povrchy. Pro prvotní posouzení může mimo jiné sloužit také stanovení úhlu smáčení povrchu, které u inertních případně i bioaktivních povrchů částečně rozhoduje o preferovaném typu adherovaných buněk. K měření byla použita metoda volně ležící kapky destilované vody o objemu 2 μL . Výsledné hodnoty vč. směrodatných odchylek jsou pro jednotlivé vzorky ilustrovány v rámci Obrázku 7.5.



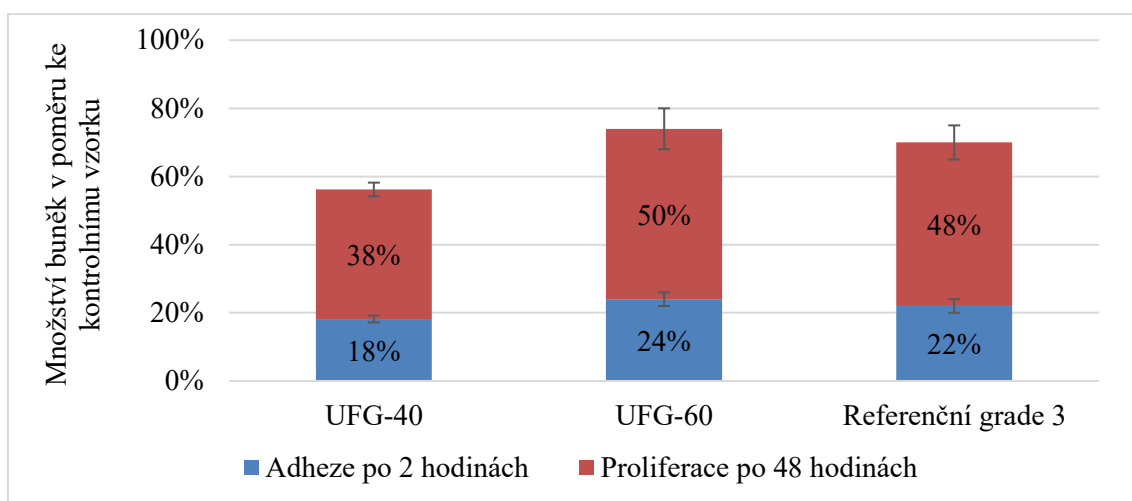
Obrázek 7.5 Grafické znázornění úhlu smáčení povrchu anodizovaných vzorků.

Na základě měření kontaktních úhlů bylo zjištěno, že referenční povrch titanu vykazuje nejvyšší smáčivost, zatímco anodizace jednoznačně snižuje úhel smáčení a tím zvyšuje hydrofilní charakter povrchu. Nejvyšší kontaktní úhly, a tedy nejvyšší smáčivost byly zaznamenány u vzorků anodizovaných při 20V. Se zvýšením napětí anodizace došlo k mírnému nárůstu kontaktních úhlů a tím ke snížení hydrofility, hodnoty však zůstávají příznivější než u referenčního vzorku s jen mechanicky zpracovaným povrchem. Vzhledem k rozdílům mezi hodnotami smáčení pro vzorek anodizovaný při 20V a 40V, resp. 60V lze usuzovat o rozdílném charakteru anodické vrstvy, což bylo potvrzeno dřívějším přímým pozorováním povrchu.

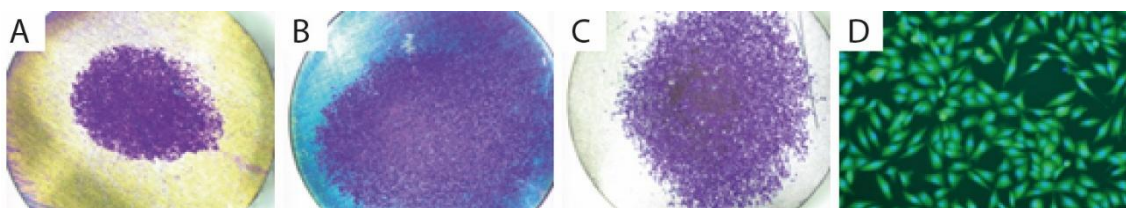
7.5 Vliv anodizace na adhezi a proliferaci buněk

Vzhledem k topografii povrchu vzorku anodizovaného při napětí 20 V, který je tvořen nekompaktní vrstvou nanotrubíček uspořádaných do klastrů, byl tento vzorek z důvodu jeho nevhodnosti pro použití v praxi z dalšího testování vyloučen. Pro anodickou oxidaci vzorků určenou pro biologické testování pak bylo použito pouze napětí 40 V a 60 V. K porovnání s elektrochemicky nezpracovaným a v implantologii běžně používaným povrchem byl také posuzován referenční vzorek s mechanicky broušeným povrchem.

K biologickým zkouškám anodizovaných povrchů byly použity osteoblasty (nádorové kostní buňky), které byly před zkouškou nejdříve vhodně kultivovány při 37 °C a 5 % CO₂ [93]. Za stejných podmínek byly vzorky udržovány i při samotném testu adheze a následné proliferace. Po ukončení kultivace byl roztok s hustotou 250 000 buněk/mL nanesen na čistý a sterilní povrch zkoušených vzorků. Adheze buněk byla hodnocena po 2 hodinách a proliferace po 48 hodinách od nasazení buněk. Grafické znázornění procentuálního porovnání jak buněk adherovaných na povrchu po 2 hodinách od jejich nasazení, tak jejich proliferace po 48 hodinách inkubace je ilustrováno na Obrázku 7.6. Na Obrázku 7.7 jsou patrné buňky po ukončení kultivace po 48 hodinách včetně jejich typické morfologie.



Obrázek 7.6 Porovnání míry adheze a proliferace buněk na povrchu vzorků.



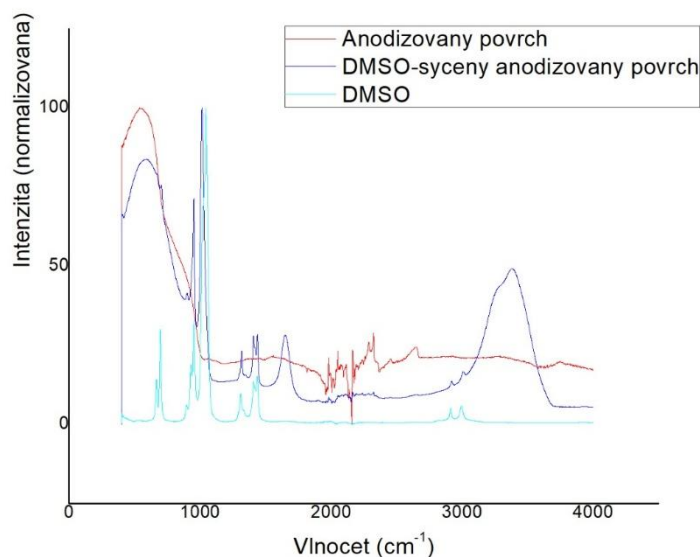
Obrázek 7.7 Osteoblasty obarvené krystalovou violetí na povrchu vzorků (A) UFG-40V, (B) UFG 60V, (C) Referenční grade 3. Morfologie osteoblastů je zachycena na (D). Zvětšení u (A,B,C) je 30×, u (D) 100×.

Na základě výše uvedených výsledků lze konstatovat, že všechny testované titanové povrchy byly pro kultury osteoblastů netoxické a morfologie buněk na všech površích zůstala nezměněna. Proliferace na vzorcích UFG-60 byla také nejvyšší v porovnání jak s referenčním vzorkem, tak povrchem anodizovaným při napětí 40 V, který vykazoval nejnižší míru adheze. Vzhledem k výsledkům biologických testů byl pro povrchové zpracování vzorků v dalších kapitolách zaměřených na interkalaci i hodnocení přídržnosti anodické vrstvy k substrátu vybrána anodizace při napětí 60 V.

7.6 Možnosti interkalace anodizovaného povrchu bioaktivními látkami

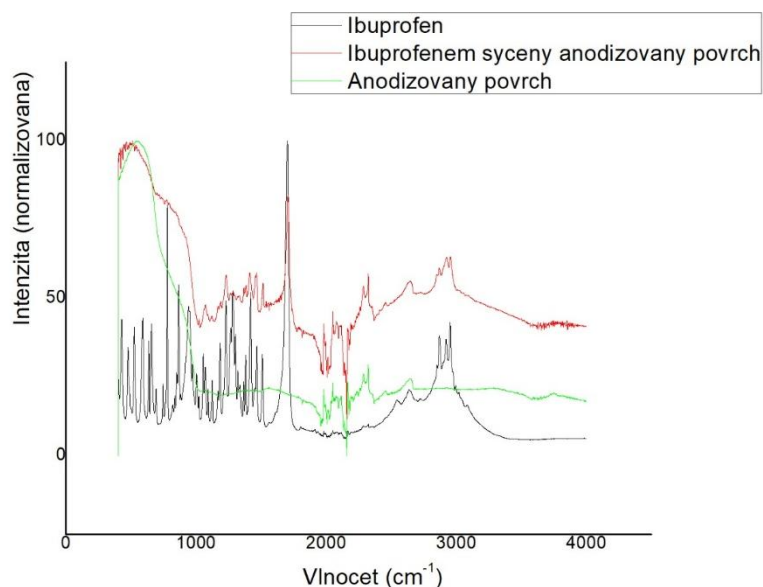
Submikroskopická struktura povrchu s dutými a relativně hlubokými póry byla již v minulosti zkoumána za účelem jejího použití jako tzv. „targeted drug delivery system“, jehož úkolem je nasytit se bioaktivními látkami, které by ze sebe po umístění do organismu aktivně uvolňoval [94]. Tento efekt však zatím nebyl zkoumán v kombinaci s titanem s ultrajemnozrnnou strukturou, a proto je tato kapitola zaměřena na možnosti sycení anodizovaného povrchu dvěma modelovými bioaktivními látkami. K testování byl použit povrch anodizovaný při napětí 60 V, jež se dle biologických testů jeví jako nejvhodnější. Pro interkalaci anodizovaných povrchů byly použity dva různé roztoky. Prvním byl 1% vodný roztok ibuprofenu, druhým pak bezvodý dimethylsulfoxid (DMSO). Pro stanovení adsorpční schopnosti povrchů byla použita Fourierova transformovaná infračervená spektroskopie (FTIR) v rozsahu vlnových délek 2,5–25 μm (interval vlnočtu 4000–400 cm^{-1}).

Povrch titanu dopovaný DMSO (viz Obrázek 7.8) vykazuje většinu charakteristických absorpčních pásů samotného DMSO: $\nu(\text{C-H})$ při 2995 a 2910 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_3)$ při 1435, 1405 a 1310 cm^{-1} a $\nu(\text{S=O})$ při 1010 cm^{-1} .



Obrázek 7.8 FTIR spektra pro anodizovaný povrch sycený DMSO.

U anodizovaných povrchů dopovaných ibuprofenem je situace méně jednoznačná, a i když je Ibuprofen na povrchu s jistotou detekován, a na základě spekter z Obrázku 7.9 nelze rozhodnout, jestli je v nanoporech a na volném povrchu vázán spíše chemi-, nebo fysisorpcí



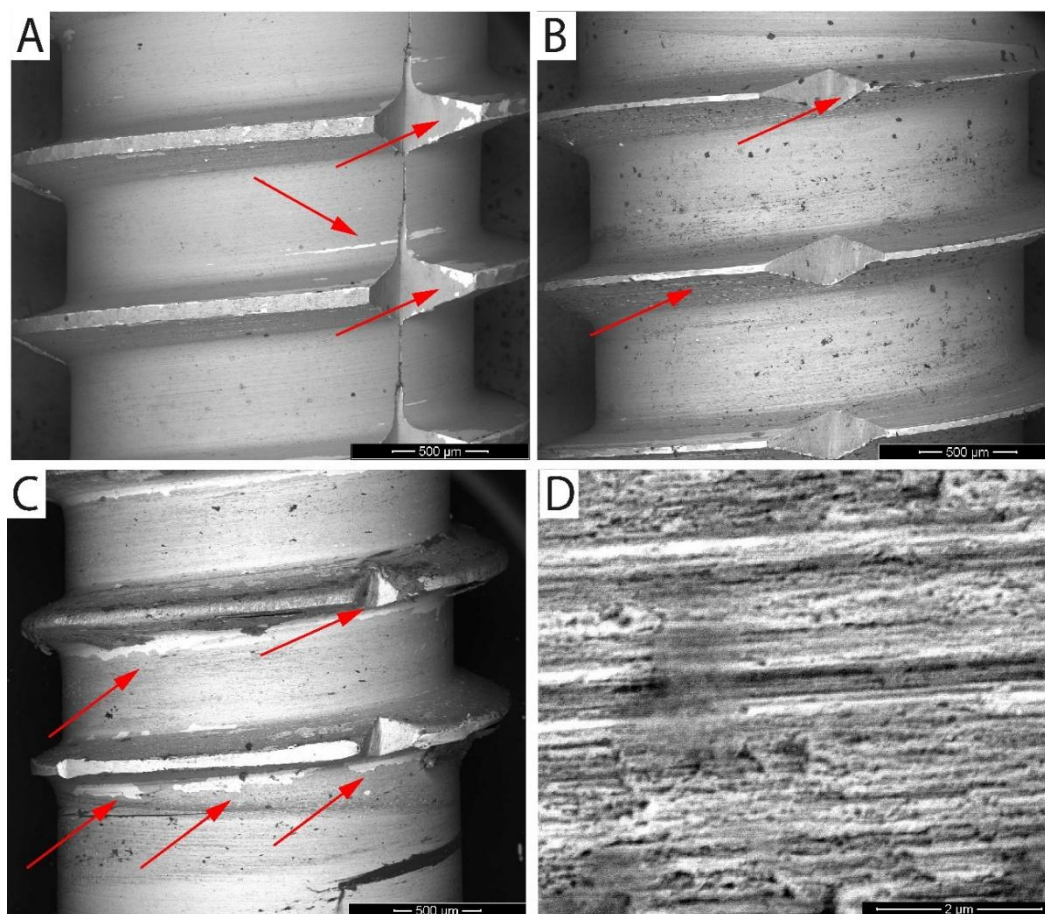
Obrázek 7.9 FTIR spektra pro anodizovaný povrch sycený Ibuprofenem.

7.7 Anodizace reálných implantátů a simulovaný test otěruvzdornosti při jejich zavádění

Na rozdíl od předchozích zkoušek prováděných na ideálních zkušebních vzorcích byl tento experiment zaměřen na ověření přenosu technologie anodizace z modelových vzorků na reálné implantáty. UFG-Ti grade 4 byl již úspěšně použit pro výrobu dentálních implantátů [95–97], a po specifických chemických povrchových úpravách byl firmou Timplant, s.r.o. certifikován jako Nanoimplant® [98]. Právě na tento typ implantátu s průměrem závitu 2,4 mm a celkovou délkou 20 mm s povrchem po mechanickém obrábění byl v rámci řešeného projektu aplikován proces anodizace při napětí 60 V.

Podmínky praktických testů otěruvzdornosti byly záměrně nastaveny tak, aby simulovaly reálný proces zavádění implantátu do kosti. V souladu s dřívějšími studiemi byly k napodobení tvrdých tkání (lidské kosti) použity tři různé materiály – model umělé kosti [99], suché dřevo jasanu [49] a čerstvé hovězí žebro [100, 101]. Postup odpovídal doporučené metodice pro reálnou implantaci [102, 103], s jedinou odlišností, že implantáty byly ihned po zavedení opět vyjmuty (rotací opačným směrem) a vyčištěny ultrazvukem v lázni 96% lihu tak. Po očištění byly povrchy extrahovaných implantátů analyzovány pomocí SEM tak, aby bylo možné vyhodnotit skutečné poškození anodizovaných vrstev. Obrázek 7.10 zachycuje porovnání povrchů implantátů extrahovaných z rozdílných testovacích extrahovaných prostředí, kdy šipky

označují kritická místa, kde došlo při procesu zavádění a následné extrakce k porušení, či úplné delaminaci anodické vrstvy z volného povrchu.



Obrázek 7.10 Povrch anodizovaného implantátu Nanoimplant® po extrakci z (A) umělé kosti, (B) sušeného jasanového dřeva a (C) hovězího žebra. (D) zachycuje detail nepoškozených částí anodické vrstvy z oblasti drážek závitů vzorku extrahovaného z hovězího žebra.

Povrch implantátu vyjmutého ze suchého dřeva jasanu vykazoval pouze drobné defekty omezené na okraje závitů, zatímco implantáty extrahované z modelu umělé kosti a hovězího žebra byly poškozeny výrazněji. Poškození se nejčastěji koncentrovalo do řezných hran závitů, kde docházelo k odlupování nebo porušení anodické vrstvy, zatímco povrchy mezi jednotlivými závitů zůstaly z velké části intaktní. Detailní snímek z povrchu nejvíce poškozeného vzorku zároveň ilustruje zachovalé oblasti anodické vrstvy v drážkách závitů, kde nedošlo k mechanickému porušení ani ke zjevným známkám delaminace. Je patrné, že míra poškození souvisí především s mechanickým namáháním v průběhu zavádění a vyjímání implantátu, přičemž ostré hrany závitů představují kritická místa náchylná k degradaci povrchové vrstvy v důsledku působení nejvyššího smykového napětí. Ve všech případech však lze usuzovat na relativně dobrou adhezi anodické vrstvy, která i po extrakci pokrývala ve všech případech více než cca 80 % aktivního povrchu.

7.8 Závěry

Na základě výše uvedených zjištění lze pro UFG titan Grade 4 anodizovaný při napětích 20–60V formulovat následující závěry:

- Anodizace při 20V vedla ke vzniku vrstev s nanotubulární morfologií uspořádanou do klastrů. Při vyšších napětích (40V a 60V) vznikaly homogenní nanopórovité vrstvy, přičemž průměr pórů narůstal s rostoucím anodizačním napětím.
- Morfologie povrchů UFG titanu anodizovaných při 40V a 60 V odpovídala povrchům titanu se standardní velikostí zrna, avšak připravených v elektrolytech s nižším obsahem vody.
- Korozní rychlost anodizovaných povrchů byla mírně vyšší než u mechanicky zpracovaného povrchu CP-Ti grade 3, nicméně zůstávala hluboko pod doporučenou hranicí pro implantologické aplikace.
- Korozní potenciál povrchů anodizovaných při vyšším napětí byl posunut k méně ušlechtilým hodnotám, což může zvyšovat riziko galvanické koroze při kontaktu s jinými materiály.
- Polarizační křivky nevykazovaly překročení potenciálu průrazu ani při polarizaci do 4000 mV vs. SCE v prostředí s přítomností chloridových iontů.
- Anodizace zvýšila smáčivost povrchů, což umožní jejich snadnější kolonizaci buňkami tvrdých tkání.
- Vrstvy vytvořené při 60V dostatečně odolávaly mechanickému namáhání při simulaci reálných implantačních procesů.
- Vysoce porézní povrchy po anodizaci při 60 V umožňovaly interkalaci molekul DMSO a ibuprofenu.
- Anodizované povrchy byly pro kultury osteoblastů netoxické.

Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že elektrochemická oxidace implantátů z UFG titanu Grade 4 pozitivně ovlivňuje jejich biologické vlastnosti, umožňuje cílenou interkalaci léčivy a současně zachovává vysokou korozní odolnost materiálu. Výsledky tohoto výzkumu mají také přímý přesah do implantologické praxe a vedly ke vzniku užitého vzoru zubního implantátu s anodickou povrchovou úpravou certifikovaného firmou Timplant s.r.o.

PEDAGOGICKÁ A VZDĚLÁVACÍ ČINNOST

Ing. Josef Hlinka, Ph.D. je garantem bakalářského studijního programu „Materiálové Inženýrství“ vyučovaného v anglickém jazyce. Pedagogická činnost je realizována formou cvičení, seminářů, konzultací a přednášek.

Předkladatel se podílí nebo podílel na výuce předmětů:

- Základy progresivních konstrukčních materiálů
- Povrchové inženýrství
- Úvod do studia materiálů a metalurgie
- Diplomový seminář
- Počítačová simulace a modelování v materiálovém inženýrství
- Základy progresivních technických materiálů
- Materiály pro speciální použití
- Modelování a simulace chování materiálu
- Bakalářský seminář
- Koroze a ochrana proti korozi
- Koroze a ochrana proti korozi v energetice
- Koroze a protikorozní ochrana
- Technologie povrchových úprav v automobilovém průmyslu
- Nauka o materiálech
- Technologie pro prototypování a výrobu zdravotnických prostředků

Za své působení na Katedře materiálového inženýrství a recyklace byl Ing. Josef Hlinka, Ph.D. vedoucím celkem 7 bakalářských a 12 diplomových prací, oponentem celkem 47 závěrečných prací.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MANSFELD, Florian. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. *Electrochimica Acta* [online]. 1990. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/0013-4686(90)80007-B
- [2] AHMAD, Khalil, Syeda Ammara BATOOL, Muhammad Tahir FAROOQ, Badar MINHAS, Jawad MANZUR, Muhammad YASIR, Abdul WADOOD, Egemen AVCU a Muhammad Atiq UR REHMAN. Corrosion, surface, and tribological behavior of electrophoretically deposited polyether ether ketone coatings on 316L stainless steel for orthopedic applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2023. ISSN 18780180. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2023.106188
- [3] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Biological Evaluation of Medical Devices Part 5: Tests for In Vitro Cytotoxicity*. 2009
- [4] WANG, Xiaojian, Shanqing XU, Shiwei ZHOU, Wei XU, Martin LEARY, Peter CHOONG, M. QIAN, Milan BRANDT a Yi Min XIE. *Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review* [online]. 2016. ISSN 18785905. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2016.01.012
- [5] KOPROWSKI, Robert. Book review of “The Biomedical Engineering Handbook” fourth edition, edited by Joseph D. Bronzino, Donald R. Peterson. *BioMedical Engineering OnLine* [online]. 2016. Dostupné z: doi:10.1186/s12938-015-0119-0
- [6] BRONZINO, Ed Joseph D, Joon B PARK a Young Kon KIM. Park, J. B. “Biomaterials.”. *Biomedical Engineering*. 2000.
- [7] WILLIAMS, David F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials* [online]. 2008. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2008.04.023
- [8] LANDOLT, Dieter. *Corrosion and surface chemistry of metals* [online]. 2007. ISBN 978-2-940222-11-7. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-7021(07)70081-0
- [9] ZHAO, Daoli, Andrew BROWN, Tingting WANG, Sayuri YOSHIZAWA, Charles SFEIR a William R. HEINEMAN. In vivo quantification of hydrogen gas concentration in bone marrow surrounding magnesium fracture fixation hardware using an electrochemical hydrogen gas sensor. *Acta Biomaterialia* [online]. 2018. ISSN 18787568. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2018.04.032
- [10] POURBAIX M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions Version 2*. 2016. ISBN 0915567989
- [11] DUMBLETON, Jonh a Jonhatan BLACK. *An introduction to orthopaedic materials*.

- B.m.: Charles C. Thomas, 1975. ISBN 9780398033682.
- [12] FILIP, Petr. *Progresivní varianty biomateriálů*. Ostrava: VŠB OSTRAVA, TUO, 1995. ISBN 80-7078-273-0.
- [13] UNGETHÜM, M a W WINKLER-GNIEWEK. *Metallische Werkstoffe in der Orthopädie und Unfallchirurgie* [online]. Stuttgart: Thieme, 1984. ISBN 9783136560013. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=Kb1AAAAACAAJ>
- [14] DAVIS, S.S. An introduction to tissue–biomaterial interactions. *Journal of Controlled Release* [online]. 2003, **93**(1), 85. ISSN 01683659. Dostupné z: doi:10.1016/S0168-3659(03)00331-6
- [15] SUN, Jianlin, Huajie TANG, Chenglong WANG, Zhao HAN a Shisen LI. *Effects of Alloying Elements and Microstructure on Stainless Steel Corrosion: A Review* [online]. 2022. ISSN 1869344X. Dostupné z: doi:10.1002/srin.202100450
- [16] KO, Gyeongbin, Wooseok KIM, Kyungjung KWON a Tae Kyu LEE. *The corrosion of stainless steel made by additive manufacturing: A review* [online]. 2021. ISSN 20754701. Dostupné z: doi:10.3390/met11030516
- [17] LO, K. H., C. H. SHEK a J. K.L. LAI. *Recent developments in stainless steels* [online]. 2009. ISSN 0927796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.mser.2009.03.001
- [18] Corrosion mechanisms in theory and practice. *Choice Reviews Online* [online]. 1996. ISSN 0009-4978. Dostupné z: doi:10.5860/choice.34-0946
- [19] FRANCIS, Roger a Glenn BYRNE. *Duplex stainless steels—alloys for the 21st century* [online]. 2021. ISSN 20754701. Dostupné z: doi:10.3390/met11050836
- [20] BÁRTOLO, Paulo Jorge a Bopaya BIDANDA. *Bio-Materials and Prototyping Applications in Medicine: Second Edition* [online]. 2020. ISBN 9783030358761. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-35876-1
- [21] NAKHAIE, D, M ZAKERI, M NAGHIZADEH a M H MOAYED. Effect of Thiosulfate on Pitting Corrosion of 316SS: II. Metastable Pitting and Transition to Stability. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2015. Dostupné z: doi:10.1149/2.0041504jes
- [22] HANAWA, Takao. Degradation of dental implants. In: *Degradation of Implant Materials* [online]. 2012. ISBN 9781461439424. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4614-3942-4_3
- [23] WITKOWSKA, Danuta, Joanna SŁOWIK a Karolina CHILICKA. *Review heavy metals and human health: Possible exposure pathways and the competition for protein binding sites* [online]. 2021. ISSN 14203049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules26196060

- [24] PRUITT, Lisa A. a Ayyana M. CHAKRAVARTULA. *Mechanics of biomaterials: Fundamental principles for implant design* [online]. 2011. ISBN 9780511977923. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9780511977923
- [25] YANG, Youwen, Chongxian HE, DIANYU E, Wenjing YANG, Fangwei QI, Deqiao XIE, Lida SHEN, Shuping PENG a Cijun SHUAI. *Mg bone implant: Features, developments and perspectives* [online]. 2020. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2019.108259
- [26] MERCELIS, Peter a Jean Pierre KRUTH. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal* [online]. 2006. ISSN 13552546. Dostupné z: doi:10.1108/13552540610707013
- [27] GAO, Wei, Yunbo ZHANG, Devarajan RAMANUJAN, Karthik RAMANI, Yong CHEN, Christopher B. WILLIAMS, Charlie C.L. WANG, Yung C. SHIN, Song ZHANG a Pablo D. ZAVATTIERI. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. *CAD Computer Aided Design* [online]. 2015. ISSN 00104485. Dostupné z: doi:10.1016/j.cad.2015.04.001
- [28] HALEEM, Abid a Mohd JAVAID. 3D printed medical parts with different materials using additive manufacturing. *Clinical Epidemiology and Global Health* [online]. 2019. ISSN 22133984. Dostupné z: doi:10.1016/j.cegh.2019.08.002
- [29] EO, Du Rim, Sun Hong PARK a Jung Wook CHO. Inclusion evolution in additive manufactured 316L stainless steel by laser metal deposition process. *Materials and Design* [online]. 2018. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2018.06.001
- [30] SOLTIS, J. *Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review* [online]. 2015. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2014.10.006
- [31] ASTM. *ASTM A240/240M - 20 Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications*. 2021
- [32] LALEH, Majid, Anthony E. HUGHES, Wei XU, Ian GIBSON a Mike Y. TAN. *A critical review of corrosion characteristics of additively manufactured stainless steels* [online]. 2021. ISSN 17432804. Dostupné z: doi:10.1080/09506608.2020.1855381
- [33] HLINKA, Josef, Martin KRAUS, Jiri HAJNYS, Marek PAGAC, Jana PETRU, Zbigniew BRYTAN a Tomasz TANSKI. Complex corrosion properties of aisi 316L steel prepared by 3D printing technology for possible implant applications. *Materials* [online]. 2020. ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13071527

- [34] STANDARD, European. EN 10088-2. *Metallic Materials*. 2005.
- [35] KONG, Decheng, Chaofang DONG, Xiaoqing NI, Liang ZHANG, Jizheng YAO, Cheng MAN, Xuequn CHENG, Kui XIAO a Xiaogang LI. Mechanical properties and corrosion behavior of selective laser melted 316L stainless steel after different heat treatment processes. *Journal of Materials Science and Technology* [online]. 2019. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2019.03.003
- [36] SALMAN, O. O., C. GAMMER, A. K. CHAUBEY, J. ECKERT a S. SCUDINO. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of 316L steel synthesized by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2019. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2019.01.110
- [37] KOUTIRI, Imade, Etienne PESSARD, Patrice PEYRE, Ouafae AMLOU a Thibaut DE TERRIS. Influence of SLM process parameters on the surface finish, porosity rate and fatigue behavior of as-built Inconel 625 parts. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2018. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2017.12.043
- [38] KRUTH, J. P., L. FROYEN, J. VAN VAERENBERGH, P. MERCELIS, M. ROMBOUTS a B. LAUWERS. Selective laser melting of iron-based powder. In: *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2004. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051
- [39] ANDREAU, Olivier, Imade KOUTIRI, Patrice PEYRE, Jean Daniel PENOT, Nicolas SAINTIER, Etienne PESSARD, Thibaut DE TERRIS, Corinne DUPUY a Thierry BAUDIN. Texture control of 316L parts by modulation of the melt pool morphology in selective laser melting. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2019. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2018.08.049
- [40] GABOR, Roman, Ladislav CVRČEK, Karel MAŠEK, Josef HLINKA, Oldřich MOTYKA, Jan WALTER, Grażyna Simha MARTYNKOVÁ, Gabriela MIKESKOVÁ a Jana SEIDLEROVÁ. *Tribological and corrosion properties of β -TiNb alloy modified by plasma electrolytic oxidation: Evaluation of the synergistic effect of composition and processing time through statistical evaluation* [online]. 2024. ISSN 22133917. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijrmhm.2023.106502
- [41] RIEMER, A., S. LEUDERS, M. THÖNE, H. A. RICHARD, T. TRÖSTER a T. NIENDORF. On the fatigue crack growth behavior in 316L stainless steel manufactured by selective laser melting. *Engineering Fracture Mechanics* [online]. 2014. ISSN 00137944. Dostupné z: doi:10.1016/j.engfracmech.2014.03.008

- [42] PUICHAUD, Anne-Helene, Camille FLAMENT, Aziz CHNIOUEL, Fernando LOMELLO, Elodie ROUESNE, Pierre-François GIROUX, Hicham MASKROT, Frederic SCHUSTER a Jean-Luc BÉCHADE. Microstructure and mechanical properties relationship of additively manufactured 316L stainless steel by selective laser melting. *EPJ Nuclear Sciences & Technologies* [online]. 2019. Dostupné z: doi:10.1051/epjn/2019051
- [43] CIHAL, V. *Korozivzorné oceli a slitiny*. Praha: Akademia Praha, 1999. ISBN 80-200-0671-0.
- [44] BAJAJ, P., A. HARIHARAN, A. KINI, P. KÜRNSTEINER, D. RAABE a E. A. JÄGLE. Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2020. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2019.138633
- [45] MOROZOVA, Iuliia, Christian KEHM, Aleksei OBROSOV, Yitong YANG, Kamal Uddin Mohammad MIAH, Elena ULUDINTCEVA, Sebastian FRITZSCHE, Sabine WEISS a Vesselin MICHAÏLOV. On the Heat Treatment of Selective-Laser-Melted 316L. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2023. ISSN 15441024. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-022-07404-0
- [46] ISO. ISO 10993-15: Identification and quantification of degradation products from metals and alloys. *61010-1* © Iec:2001. 2019.
- [47] ASTM STANDARD F746. Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials. *ASTM Book of Standards* [online]. 2014. ISSN 0740722X. Dostupné z: doi:10.1520/F0746-04R14.2
- [48] RENNER, Peter, Yan CHEN, Ming LI, Chao MA, Dilworth PARKINSON a Hong LIANG. Corrosive behavior of 3d-printed 316L stainless steel. *Materials Performance and Characterization* [online]. 2021. ISSN 21653992. Dostupné z: doi:10.1520/MPC20200082
- [49] HLINKA, Josef a Stanislav LASEK. Structure and corrosion properties of electrochemically treated surface of 1.4301 (AISI 304) steel for medical applications. In: *METAL 2016 - 25th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings*. 2016. ISBN 9788087294673.
- [50] ELIAZ, Noam. *Corrosion of metallic biomaterials: A review* [online]. 2019. ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12030407
- [51] KAYALI, Yusuf, Aysel BÜYÜKSAĞIŞ, Ibrahim GÜNEŞ a Yilmaz YALÇIN. Investigation of corrosion behaviors at different solutions of boronized AISI 316L

- stainless steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* [online]. 2013. ISSN 20702051. Dostupné z: doi:10.1134/S2070205113030192
- [52] ZHANG, Bi, Yongtao LI a Qian BAI. *Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review* [online]. 2017. ISSN 21928258. Dostupné z: doi:10.1007/s10033-017-0121-5
- [53] KUTZ, Myer. *Handbook of Environmental Degradation of Materials: Second Edition* [online]. 2012. ISBN 9781437734560. Dostupné z: doi:10.1016/C2010-0-66227-4
- [54] OLSON, G. B. a Morris COHEN. A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations. *Journal of The Less-Common Metals* [online]. 1972. ISSN 00225088. Dostupné z: doi:10.1016/0022-5088(72)90173-7
- [55] SUNDERLAND, Ian R.P., Glenn EDWARDS, James MAINPRIZE a Oleh ANTONYSHYN. A technique for intraoperative creation of patient-specific titanium mesh implants. *Canadian Journal of Plastic Surgery* [online]. 2015. ISSN 11952199. Dostupné z: doi:10.1177/229255031502300204
- [56] PRUITT, Lisa A. a Ayyana M. CHAKRAVARTULA. Biocompatibility, sterilization, and materials selection for implant design. *Mechanics of Biomaterials* [online]. 2012, 3–25. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9780511977923.004
- [57] TALONEN, J. a H. HÄNNINEN. Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels. *Acta Materialia* [online]. 2007. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2007.07.015
- [58] SUN, Zhongji, Xipeng TAN, Shu Beng TOR a Wai Yee YEONG. Selective laser melting of stainless steel 316L with low porosity and high build rates. *Materials and Design* [online]. 2016. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2016.05.035
- [59] SHIN, Won Sang, Bongkuk SON, Wansu SONG, Hyonkee SOHN, Ho JANG, Yoon Jun KIM a Changkyoo PARK. Heat treatment effect on the microstructure, mechanical properties, and wear behaviors of stainless steel 316L prepared via selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2021. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2021.140805
- [60] LIU, Eryong, Yingxin ZHANG, Lufa ZHU, Zhixiang ZENG a Ruipeng GAO. Effect of strain-induced martensite on the tribocorrosion of AISI 316L austenitic stainless steel in seawater. *RSC Advances* [online]. 2017. ISSN 20462069. Dostupné z: doi:10.1039/c7ra07318f
- [61] SOLOMON, N. a I. SOLOMON. Deformation induced martensite in AISI 316 stainless

- steel. *Revista de Metalurgia (Madrid)* [online]. 2010. ISSN 00348570. Dostupné z: doi:10.3989/revmetalm.0920
- [62] HUTCHINGS, Ian a Philip SHIPWAY. *Tribology: Friction and wear of engineering materials: Second Edition*. 2017. ISBN 9780081009109.
- [63] SUMNER, O., R. GOLDSMITH, N. HEATH a G. D. TAYLOR. *The interaction and interference of preformed metal crowns on magnetic resonance imaging: a scoping review with a systematic methodology* [online]. 2021. ISSN 19969805. Dostupné z: doi:10.1007/s40368-021-00644-z
- [64] HAJALILOU, Abdollah, Mahmoud TAVAKOLI a Elahe PARVINI. Introduction to Magnetic Materials. In: *Magnetic Nanoparticles* [online]. 2022. Dostupné z: doi:10.1002/9783527840762.ch1
- [65] TANHAEI, S., Kh GHEISARI a S. R. ALAVI ZAREE. Effect of cold rolling on the microstructural, magnetic, mechanical, and corrosion properties of AISI 316L austenitic stainless steel. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* [online]. 2018. ISSN 1869103X. Dostupné z: doi:10.1007/s12613-018-1610-y
- [66] MACDONALD, Digby D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. In: *Electrochimica Acta* [online]. 2006. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2005.02.107
- [67] ANSELME, K. *Osteoblast adhesion on biomaterials* [online]. 2000. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(99)00242-2
- [68] NIINOMI, Mitsuo. *Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications* [online]. 2008. ISSN 17516161. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2007.07.001
- [69] LONG, Marc a H. J. RACK. *Titanium alloys in total joint replacement - A materials science perspective* [online]. 1998. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(97)00146-4
- [70] LV, Longwei, Yunsong LIU, Ping ZHANG, Xiao ZHANG, Jianzhang LIU, Tong CHEN, Penglei SU, Hongyi LI a Yongsheng ZHOU. The nanoscale geometry of TiO₂ nanotubes influences the osteogenic differentiation of human adipose-derived stem cells by modulating H3K4 trimethylation. *Biomaterials* [online]. 2015. ISSN 18785905. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2014.11.002
- [71] YAMAZOE, Junichi, Masaharu NAKAGAWA, Yoshinari MATONO, Akari TAKEUCHI a Kunio ISHIKAWA. The development of Ti alloys for dental implant with high corrosion resistance and mechanical strength. *Dental Materials Journal* [online].

2007. ISSN 02874547. Dostupné z: doi:10.4012/dmj.26.260
- [72] HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. In: *Materials Science and Engineering C* [online]. 2004. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2004.08.018
- [73] YAGHOUBI, Safie, Chad W. SCHWIETERT a John P. MCCUE. Biological roles of titanium. *Biological Trace Element Research* [online]. 2000. ISSN 01634984. Dostupné z: doi:10.1385/BTER:78:1-3:205
- [74] ZIELIŃSKI, Andrzej a Sylwia SOBIESZCZYK. Corrosion of titanium biomaterials, mechanisms, effects and modelisation. *Corrosion Reviews* [online]. 2008. ISSN 03346005. Dostupné z: doi:10.1515/corrrev.2008.1
- [75] WANG, Mark L., Richard TULI, Paul A. MANNER, Peter F. SHARKEY, David J. HALL a Rocky S. TUAN. Direct and indirect induction of apoptosis in human mesenchymal stem cells in response to titanium particles. *Journal of Orthopaedic Research* [online]. 2003. ISSN 07360266. Dostupné z: doi:10.1016/S0736-0266(02)00241-3
- [76] COEN, N., M. A. KADHIM, E. G. WRIGHT, C. P. CASE a C. E. MOTHERSILL. Particulate debris from a titanium metal prosthesis induces genomic instability in primary human fibroblast cells. *British Journal of Cancer* [online]. 2003. ISSN 00070920. Dostupné z: doi:10.1038/sj.bjc.6600758
- [77] KUMAZAWA, Ryuichiro, Fumio WATARI, Noriyuki TAKASHI, Yukihiro TANIMURA, Motohiro UO a Yasunori TOTSUKA. Effects of Ti ions and particles on neutrophil function and morphology. *Biomaterials* [online]. 2002. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(02)00115-1
- [78] SHAH, Furqan A., Margarita TROBOS, Peter THOMSEN a Anders PALMQUIST. *Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants - Is one truly better than the other?* [online]. 2016. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2016.01.032
- [79] NIINOMI, Mitsuo. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. *Biomaterials* [online]. 2003. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(03)00069-3
- [80] ENGELHART, Sally a Robert J. SEGAL. Allergic reaction to vanadium causes a diffuse eczematous eruption and titanium alloy orthopedic implant failure. *Cutis*. 2017. ISSN 23266929.
- [81] GABOR, Roman, Ladislav CVRČEK, Martina DOUBKOVÁ, Václav NEHASIL, Josef

- HLINKA, Petr UNUCKA, Matěj BUŘIL, Adéla PODEPŘELOVÁ, Jana SEIDLEROVÁ a Lucie BAČÁKOVÁ. Hybrid coatings for orthopaedic implants formed by physical vapour deposition and microarc oxidation. *Materials and Design* [online]. 2022. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2022.110811
- [82] HLINKA, Josef, Ludek DLUHOS a Katerina DEDKOVA. Corrosion properties of ECAP titanium with bioactive oxide coating in physiological solution. In: *Key Engineering Materials* [online]. 2019. ISBN 9783035714470. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.810.52
- [83] ZHENG, C. Y., F. L. NIE, Y. F. ZHENG, Y. CHENG, S. C. WEI a R. Z. VALIEV. Enhanced in vitro biocompatibility of ultrafine-grained titanium with hierarchical porous surface. *Applied Surface Science* [online]. 2011. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.062
- [84] HLINKA, Josef, Stanislav LASEK a Nadimul FAISAL. Corrosion properties of anodized titanium. *Acta Metallurgica Slovaca* [online]. 2017. ISSN 13381156. Dostupné z: doi:10.12776/ams.v23i3.982
- [85] KAZEK-KĘSIK, Alicja, Katarzyna LEŚNIAK, Beata Urszula ORZETCHOWSKA, Marek DRAB, Agnieszka WIŚNIEWSKA a Wojciech SIMKA. Alkali treatment of anodized titanium alloys affects cytocompatibility. *Metals* [online]. 2018. ISSN 20754701. Dostupné z: doi:10.3390/met8010029
- [86] WANG, Qun, Jian Ying HUANG, Hua Qiong LI, Zhong CHEN, Allan Zi Jian ZHAO, Yi WANG, Ke Qin ZHANG, Hong Tao SUN, Salem S. AL-DEYAB a Yue Kun LAI. *Tio2 nanotube platforms for smart drug delivery: A review* [online]. 2016. ISSN 11782013. Dostupné z: doi:10.2147/IJN.S108847
- [87] VALIEV, R. Z., I. SABIROV, E. G. ZEMTSOVA, E. V. PARFENOV, L. DLUHOŠ a T. C. LOWE. Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants. In: *Titanium in Medical and Dental Applications* [online]. 2018. ISBN 9780128124567. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-812456-7.00018-4
- [88] KIM, Jaegyu, Bongsoo KIM, Chungik OH, Jeongjae RYU, Hongjun KIM, Eugene PARK, Kwangsoo NO a Seungbum HONG. Effects of NH₄F and distilled water on structure of pores in TiO₂ nanotube arrays. *Scientific Reports* [online]. 2018. ISSN 20452322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-30668-3
- [89] YOO, Hyeonseok, Moon-su KIM, Yong Tae KIM, Kiyoungh LEE a Jinsub CHOI. *Catalyst-doped anodic TiO2 nanotubes: Binder-free electrodes for*

- (photo)electrochemical reactions [online]. 2018. ISSN 20734344. Dostupné z: doi:10.3390/catal8110555
- [90] BALAKRISHNAN, A., B. C. LEE, T. N. KIM a B. B. PANIGRAHI. Corrosion behaviour of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*. 2008. ISSN 09711198.
- [91] LORENZETTI, Martina, Eva PELLICER, Jordi SORT, Maria Dolors BARÓ, Janez KOVAČ, Saša NOVAK a Spomenka KOBE. Improvement to the corrosion resistance of Ti-based implants using hydrothermally synthesized nanostructured anatase coatings. *Materials* [online]. 2014. ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma7010180
- [92] DE ASSIS, Sérgio Luiz, Stephan WOLYNEC a Isolda COSTA. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. In: *Electrochimica Acta* [online]. 2006. ISBN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2005.02.121
- [93] BABUSKA, Vaclav, Jana DOBRA, Vlastimil KULDA, Michaela KRIPNEROVA, Amin MOZTARZADEH, Lukas BOLEK, Jiri LAHODA a Daniel HRUSAK. Comparison of fibroblast and osteoblast response to cultivation on titanium implants with different grain sizes. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2015. ISSN 16874129. Dostupné z: doi:10.1155/2015/920893
- [94] YAO, Chang, Ganesan BALASUNDARAM a Thomas WEBSTER. Use of anodized titanium in drug delivery applications. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* [online]. 2006. ISBN 9781604234077. Dostupné z: doi:10.1557/proc-0951-e12-28
- [95] ELIAS, C. N., J. H.C. LIMA, R. VALIEV a M. A. MEYERS. *Biomedical applications of titanium and its alloys* [online]. 2008. ISSN 10474838. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-008-0031-1
- [96] VALIEV, Ruslan Z., Irina P. SEMENOVA, Vladimir V. LATYSH, Henry RACK, Terry C. LOWE, Jiri PETRUZELKA, Ludek DLUHOS, Daniel HRUSAK a Jarmila SOCHOVA. Nanostructured titanium for biomedical applications. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2008. ISSN 15272648. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200800026
- [97] ELIAS, Carlos Nelson, Marc André MEYERS, Ruslan Z. VALIEV a Sérgio Neves MONTEIRO. Ultrafine grained titanium for biomedical applications: An overview of performance. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2013. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2013.07.003
- [98] VALIEV, R. Z., I. P. SEMENOVA, E. JAKUSHINA, V. V. LATYSH, H. RACK, T. C.

- LOWE, J. PETRUŽELKA, L. DLUHOŠ, D. HRUŠÁK a J. SOCHOVÁ. Nanostructured SPD processed titanium for medical implants. In: *Materials Science Forum* [online]. 2008. ISBN 978-0-87849-360-9. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/msf.584-586.49
- [99] HSU, Jui Ting, Yen Wen SHEN, Chih Wei KUO, Ruei Teng WANG, Lih Jyh FUH a Heng Li HUANG. Impacts of 3D bone-to- implant contact and implant diameter on primary stability of dental implant. *Journal of the Formosan Medical Association* [online]. 2017. ISSN 18760821. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfma.2017.05.005
- [100] BILHAN, H., O. GECKILI, E. MUMCU, E. BOZDAG, E. SÜNBÜLOĞLU a O. KUTAY. Influence of surgical technique, implant shape and diameter on the primary stability in cancellous bone. *Journal of Oral Rehabilitation* [online]. 2010. ISSN 0305182X. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2842.2010.02117.x
- [101] FALCO, Antonello, Marco BERARDINI a Paolo TRISI. Correlation Between Implant Geometry, Implant Surface, Insertion Torque, and Primary Stability: In Vitro Biomechanical Analysis. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants* [online]. 2018. ISSN 08822786. Dostupné z: doi:10.11607/jomi.6285
- [102] HANDELSMAN, M. Surgical guidelines for dental implant placement. *British Dental Journal* [online]. 2006. ISSN 00070610. Dostupné z: doi:10.1038/sj.bdj.4813947
- [103] BECKER, Curtis M. a David A. KAISER. Surgical guide for dental implant placement. *Journal of Prosthetic Dentistry* [online]. 2000. ISSN 00223913. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3913(00)80018-9