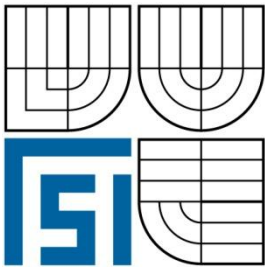


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

# BIOKOMPATIBILNÍ MATERIÁLY NA BÁZI KOVŮ A JEJICH APLIKAČNÍ VYŽÍTÍ

THE METAL BIOCOMPATIBLE MATERIALS AND THEIR USE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

ONDŘEJ KLUSÁK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. LENKA KLAKURKOVÁ, Ph. D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2009/10

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Ondřej Klusák

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Biokompatibilní materiály na bázi kovů a jejich využití**

v anglickém jazyce:

#### **The metal biocompatible materials and their use**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem studenta bude zpracování přehledné literární rešerše problematiky biokompatibilních materiálů na bázi kovů na úrovni odpovídající požadavkům kladených na bakalářskou práci. Student se zaměří na vybrané skupiny biokompatibilních materiálů na bázi kovů a jejich praktické využití. Pozornost bude věnována převážně využití Nitinolu, slitin na bázi Ti a slitin na bázi Co.

Součástí práce bude rovněž nastínění nových trendů ve vývoji biokompatibilních materiálů.

Cíle bakalářské práce:

Hlavním cílem práce je seznámení studenta s tematikou biokompatibilních materiálů na bázi kovů a se základními principy vytváření literární rešerše. Důraz je kladen zejména na samostatné vyhledávání a zpracovávání dostupných informací k zadané problematice a zpracování přehledné rešerše na odpovídající úrovni.

Seznam odborné literatury:

1. Ashby, F.M., Jones, D.R.H.: Engineering Materials I, II, Pergamon Press, Ltd., England 1989
2. Ohring, M.: Engineering Materials Science, Academic Press, New York, 1995
3. Callister, W.D., Jr.: Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc; New York, 1994

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Lenka Klakurková, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2009/10.

V Brně, dne 26.10.2009



prof. RNDr. Jaroslav Čihlář, CSc.  
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.  
Děkan

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce je zpracována formou literární rešerše, jejíž snahou je vytvoření přehledu o problematice materiálů medicínských aplikací. Detailněji je pak práce zaměřena na vybrané skupiny biokompatibilních materiálů na bázi kovů. Pozornost je věnována slitině Nitinol, titanu Ti a jeho slitinám a slitinám na bázi Co.

V úvodu práce je obsaženo objasnění pojmu biokompatibilita a rozdělení materiálů dle biologické tolerance. Další kapitoly jsou věnovány jednotlivým slitinám. Práce poskytuje informace jak o historickém, tak i současném vývoji, způsobu výroby, chemickém složení, mechanických vlastnostech a nejčastějším využití těchto materiálů. Jedním z cílů práce je nastínění budoucího předpokládaného vývoje biokompatibilních materiálů a uvedení nových trendů.

Vlastní uplatnění práce lze nalézt u odborné veřejnosti, ale i v řadách studentů, zabývajících se tématikou biokompatibilních materiálů na bázi kovů.

## **ABSTRACT**

The aim of proposed bachelor thesis is in a form of a literature search to create an overview of materials for medical application. The thesis is focused in detail primarily on selected groups of (inter)metallic biocompatible materials like nitinol, titanium (Ti), titanium alloys and cobalt based alloys.

The explanation of term Biocompatibility and separation of the materials according to their biological tolerance is included in thesis introduction and next several chapters. This thesis provide various information both about historical and current development, the manufacture processes, chemical compositions, mechanical properties and the most common applications of these materials. One of the major aims of this work is to outline an expected future development of biocompatible materials and to introduce new trends.

This thesis is written and can be dedicated not only for specialists but also for students interested in the topic of metallic biocompatible materials.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

biokompatibilita, tvarová paměť, nitinol, titan a jeho slitiny, kobaltové slitiny

## **KEYWORDS**

biocompatibility, shape memory effect, nitinol, titanium and titanium based alloys, cobalt based alloys



## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

KLUSÁK, O. *Biokompatibilní materiály na bázi kovů a jejich využití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 74 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lenka Klakurková, Ph. D.





## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Biokompatibilní materiály na bázi kovů a jejich využití vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu v této práci.

V Brně dne 27. května 2010

.....  
Ondřej Klusák



## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto děkuji Ing. Lence Klakurkové, Ph. D. za cenné připomínky a rady při vypracování bakalářské práce. Dále bych rád vyjádřil poděkování rodičům za morální a finanční podporu, neboť díky nim jsem mohl nastoupit na vysokou školu a tím vytvořit i tuto bakalářskou práci.



## **OBSAH:**

1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY BIOKOMPATIBILNÍCH MATERIÁLŮ .....	5
1.1. Typy biokompatibilních materiálů .....	6
1.1.1. Kovy a kovové slitiny .....	6
1.1.2. Keramika .....	7
1.1.3. Polymerní materiály .....	7
1.1.3.1. Polymerní materiály biologicky odbouratelné .....	8
1.1.4. Uhlíkové materiály .....	8
1.1.5. Kompozity .....	8
1.1.6. Hydrogely .....	9
1.1.7. Cementy (tmely a pojidla) .....	9
1.2. Biokompatibilita - snášenlivost látek v biologickém prostředí .....	9
2. NiTiNOL, SLITINY Ni-Ti .....	12
2.1. Historie vývoje, současné poznání .....	12
2.2. Úvod k NITINOLU .....	12
2.3. Biokompatibilita a korozní odolnost slitin Ni-Ti .....	13
2.4. Slitiny Ni-Ti .....	14
2.5. Intermetalické sloučeniny Ni-Ti .....	14
2.6. Transformace ve slitinách Ni-Ti .....	15
2.6.1. Martenzitická přeměna .....	16
2.6.2. Krystalografie martenzitické transformace .....	17
2.6.3. Závislosti teplotní hystereze ve slitinách Ni-Ti .....	18
2.6.4. Termoelastická a netermoelastická transformace .....	19
2.7. Princip jevů tvarové paměti .....	20
2.8. Typy projevů tvarové paměti .....	21
2.8.1. Superelastická .....	21
2.8.2. Pseudoelastická .....	22
2.8.3. Jednocestný tvarově paměťový jev (Shape Memory Effect - SME) .....	22
2.8.4. Dvoucestný tvarově paměťový jev (Two - Way Shape Memory Effect - TWSME) .....	22
2.9. Slitiny na bázi Ni-Ti-Me .....	23
2.9.1. Ni-Ti-Co .....	23
2.9.2. Ni-Ti-Ta .....	23

2.10. Příprava slitin na bázi Ni-Ti .....	24
2.10.1. Příprava slitin ve vysokofrekvenční indukční vakuové peci .....	24
2.10.2. Příprava slitin v obloukové vakuové peci .....	24
2.10.3. Příprava slitin v plazmových pecích .....	24
2.11. Tváření materiálů na bázi Ni-Ti .....	25
2.11.1. Návrh technologického postupu výroby drátku z Ni-Ti.....	26
2.11.1.1. Válcování .....	26
2.11.1.2. Rotační kování .....	26
2.11.1.3. Tažení .....	26
2.12. Tendence využití nových technologií při zpracování slitin na bázi Ni-Ti .....	27
2.12.1. Jemnozrné Ni-Ti materiály a jejich vlastnosti .....	27
2.12.2. ECAP – Equal Channel Angular Pressing.....	28
2.13. Aplikace Ni-Ti.....	28
3. TITAN A JEHO SLITINY V LÉKAŘSKÝCH APLIKACÍCH .....	32
3.1. Historie vývoje, současné poznání.....	32
3.2. Úvod k TITANU a jeho slitinám .....	33
3.3. Biokompatibilita a korozní vlastnosti titanu a jeho slitin .....	35
3.4. Klasifikace Ti materiálu .....	36
3.4.1. Slitiny titanu.....	36
3.4.1.1. $\alpha$ slitiny .....	36
3.4.1.2. $\alpha+\beta$ slitiny .....	37
3.4.1.3. $\beta$ slitiny .....	37
3.4.2. Technicky čistý titan (cpTi).....	38
3.4.3. Aplikace cpTi a titanových slitin .....	40
3.4.4. Nanostrukturní titan (nTi).....	42
3.4.4.1. Výroba (příprava) nTi.....	42
3.4.4.2. Vlastnosti nTi (mechanické + biomechanické).....	43
3.4.4.3. Aplikace nTi.....	44
3.5. Moderní trendy a směry vývoje materiálů na bázi Ti v medicíně .....	45
3.5.1. Povrchová úprava titanové fixtury .....	46
3.5.1.1. Obrobený povrch.....	46
3.5.1.2. Texturované povrchy .....	46
3.5.1.3. Bioaktivní povrchy .....	47

3.5.1.4. Ostatní modifikace titanu.....	49
4. SLITINY NA BÁZI KOBALTU .....	50
4.1. Úvod.....	50
4.2. Historie.....	51
4.3. Chemické složení a vlastnosti slitin na bázi Co .....	51
4.3.1. Vitallium.....	52
4.4. Biokompatibilita a korozní odolnost slitin na bázi Co .....	52
4.5. Vybrané slitiny na bázi Co a jejich aplikační využití .....	53
4.5.1. Slitiny na bázi Co pro dentální aplikace.....	53
4.5.1.1. Vitallium 2000 .....	53
4.5.1.2. Vitallium 2000 Plus.....	54
4.5.1.3. ORALIUM.....	54
4.5.1.4. ORALIUM Ceramic.....	54
4.5.1.5. CoCrMo slitiny <i>remanium</i> ®.....	56
4.5.2. Slitiny Co-Cr na komponenty kloubních náhrad .....	58
4.5.2.1. CoCrMo slitina ASTM F 75 .....	59
4.5.2.2. CoCrNiMo slitina ASTM F 562, (MP35N).....	60
5. ZÁVĚR.....	62
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	63
7. „Malý medicínský slovníček“ .....	71
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	73





# 1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY BOKOMPATIBILNÍCH MATERIÁLŮ

V životě každého z nás může nastat situace, kdy dojde např. k omezení pohyblivosti našeho těla, případně některé jeho části nebo i ohrožení životně důležitých funkcí. Příčiny těchto nepříjemných a často velice bolestivých stavů jsou různé, začínaje menšími úrazy a závažnějšími selháváními organismu lidského těla konče. V řadě případů je jako vhodné řešení pro nápravu těchto stavů zvolen operativní zásah, při kterém je zpravidla vždy využíváno materiálu cizí / příbuzné povahy. Již samotné vyšetřovací nástroje jsou vyráběny z ušlechtilých materiálů, na které jsou kladeny vyšší požadavky kvality. Materiály ukládané do těla chirurgickou cestou, tzv. implantované, jsou nedílnou součástí dnes vyspělého oboru lékařství. Lidé se zpravidla o tyto materiály začínají zajímat až v případě, kdy je osobně potřebují. Tato práce má za cíl uvést některé z těchto dnes „vývojově populárních“ materiálů a popsat jejich specifické vlastnosti a použití.

Obecně lze rozlišovat 2 hlavní skupiny materiálů a to biomateriály nebo biologické materiály.

- **Biomateriál** - je syntetický materiál používaný k nahrazení části živého systému nebo jeho určité funkce, který je v přímém kontaktu s živou tkání [1].
- **Biologický materiál** - je materiál, za který je považována např. kostní matrice nebo zubní glazura, produkovaný biologickým systémem [1].

Dle tohoto rozdělení je další text práce omezen a věnován pouze biomateriálu, tedy materiálu cizí povahy, neboť právě do této kategorie náleží biokompatibilní materiál na bázi kovů.

Je nutné si uvědomit, že biomateriály jsou výrazně mezioborovou záležitostí. Na biomateriály je tedy nutné pohlížet z mnoha hledisek. Pouze úzká spolupráce více vědních oborů zaručuje celkově úspěšný biomateriál v konečných aplikacích. Vždy je potřeba hodnotit biomateriál jak z pohledu inženýra (materiálového specialisty) tak i z pohledu medicínského, neboť oba přístupy se zde prolínají. Úkolem členů týmu technického zaměření je výběr materiálu, pevnostní výpočty a návrh nejlepšího konstrukčního řešení, volba technologie zpracování, úprav povrchu, význam tribologie kloubních náhrad atd. Při tomto postupu je kladen důraz zejména na sledování mechanických vlastností materiálu, možných změn korozních vlastností, stavu a stability povrchu vlivem jednotlivých výrobních operací a úprav. Následně je takto navržený biomateriál připraven pro předání do rukou odborníků medicínského zaměření. Dalším krokem v cestě úspěšně aplikovaného biomateriálu je nutné podrobit materiál řadě klinických studií a testů. Materiál je např. ponechán v přímém styku s biologickým prostředím, kde se zkoumá jejich vzájemná interakce. Hodnocení korozních vlastností je i zde nedílnou součástí. Značnou pozornost si rovněž zaslouží problematika povrchu, tzv. textura (např. u titanových implantátů - viz kap. 3.5.1.), která výrazně ovlivňuje proces vhojování implantátů. Biomateriály je možné z hlediska biologické tolerance rozdělit do jednotlivých kategorií, tj. na materiál biotolerantní, bioinertní a bioaktivní (viz kap. 1.2.). Z výše uvedeného je tedy zcela zřejmé, že pro biomateriály je spolupráce oborů materiálového inženýrství a medicíny zcela zásadní a neodmyslitelná. Veškeré úpravy biomateriálu jsou společně konzultovány a spolupráce je přínosem z pohledu obou vědních oborů.

Problematika studia biomateriálů je velice zajímavá. Uplatnění nejmodernějších technologií přináší další zvýšení popularity a není tedy překvapením, že biomateriály tvoří vysoce perspektivní skupinu materiálů s jistou budoucností.

Případy, kdy je použito biomateriálu, jsou přímo dané potřebami pacienta. Může docházet k disfunkcím pohybového ústrojí, které jsou nejčastěji odstraňovány například určitou náhradou kloubního systému atd. Jiná úrazová porušení kosterní stavby se zase řeší pomocí zavádění výztuh, kostních desek, šroubů atd. Dentální implantologie tvoří další samostatnou skupinu využití. V oblasti měkkých tkání při chirurgických výkonech jsou zejména používány stenty, katetry, endoskopy a další nástroje, švy, krevní nádoby atd. Vedle prvků pro zajištění životně důležitých funkcí a zachování pohybových možností jsou i prvky čistě estetické. Jistou samozřejmostí je také využívání těchto materiálu i na chirurgické nástroje.

Z výše uvedeného je patrné, že rozsah materiálů užívaných pro implantaci je obrovský. Je na místě uvést zde alespoň stručný přehled biokompatibilních materiálů, které jsou členěny dle charakteru materiálu. Následný přehled je pouze orientační, je v něm zahrnut výčet materiálu, jeho základní charakteristiky a oblast jeho požití. Bližší seznámení s jednotlivými materiály lze nalézt v řadě odborné literatury, např. [2, 3]. Tyto zdroje uvádí klasifikaci materiálů užívaných v protetickém zubním lékařství a dentální implantologii. Převážnou část informací o vlastnostech materiálu je možno zobecnit a použít pro popis materiálu užívaných medicínou komplexně.

## 1.1. Typy biokompatibilních materiálů

### 1.1.1. Kovy a kovové slitiny

Biokompatibilní materiály na bázi kovu nalézají své uplatnění zejména v oblasti chirurgie. Především z důvodu vysokých hodnot mechanických vlastností jsou vhodné pro konstrukci náhrad tvrdých tkání (kostí), implantátů, intramedulárních<sup>1)</sup> fixací, chirurgických nástrojů atd. Hodnotné použití lze nalézt i v oboru ortodontie [3, 4].

- **Nerezavějící oceli** – např. AISI 316L (dle ASTM: F55, F138)
  - použití: šrouby, destičky pro kosti, intramedulární fixace, dočasné fixace
- **Kobaltové slitiny\*** – např. Vitallium (dle ASTM: F75, F90)
  - použití: dentální a ortopedické aplikace
- **Titan („čistý“) a slitiny titanu\*** – např. cpTi grade 1 - 4 a 7; Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Sn, Ti-6Al-17Nb, Ti-30Nb, Ti-30Ta, Ti-15Mo
  - použití: slitiny – komponenty kloubních náhrad, hřeby, kostní šrouby, implantáty, skeletové náhrady; čistý titan cpTi – implantáty, (nanomplantáty)
- **Nitinol, slitiny Ni-Ti\*** – intermetalické sloučeniny niklu Ni a titanu Ti (49 - 51 at. % Ni + zbytek Ti)
  - použití: chirurgické aplikace, zubní rovnátka, kořenové nástroje, katetry, stenty

\* materiálům s tímto označením bude věnována zvýšená pozornost (viz dále)

<sup>1</sup> uvnitř kostní dřeně, „nitrodřeňový“ [5]

- **Čistý tantal Ta** – odolnost proti korozi, nižší tuhost při vysoké tažnosti a houževnatosti, drahý materiál (cena  $10 \times$  vyšší oproti Ti)
  - použití: implantace (omezeně)
- **Čistý niob Nb** – nižší hustota ve srovnání s Ta, ostatní vlastnosti stejné
- **Čisté zirkonium Zr** – vlastnostmi podobné titanu, ale cena dvojnásobná
- **Drahé kovy** – např. zlato, platina
  - použití: pro nízkou pevnost využívané zpravidla pouze pro dentální aplikace
- **Chromniklové slitiny Ni-Cr**
  - použití: korunky a můstky, ostatní dentální aplikace
- **Dentální amalgámy** – např. Hg + práškové kovy Ag, Sn, Cu, Zn
  - použití: dentální aplikace

### 1.1.2. Keramika

Keramikou obecně rozumíme anorganické nekovové sloučeniny s různou kombinací iontové a kovalentní vazby. Pro většinu materiálů této skupiny jsou typickými vlastnostmi: vysoký Youngův modul pružnosti, nízká elasticita, tvrdost a křehkost. Samostatnou skupinou keramických materiálů medicínských aplikací je tzv. bioaktivní keramika [2, 4].

- **Oxidy Al (aluminiumoxidová keramika, ~ 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + zbytek MgO)**
- **Oxidy Zr (zirkoniumoxidová keramika)**
- **Spinel / korund**
- **Zubní porcelán ( $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ )**
- **Hydroxyapatitová keramika (HA) s chemickým základem  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$**
- **Tri- a tetrakalcyumfosfátová keramika**
- **Bioaktivní sklokeramika**
  - použití: výše jmenované materiály je možné použít na nosné konstrukce (dentální a ortopedické implantáty), jako povlakový materiál kovů (dentální implantáty, kyčelní kloubní hlavice)

### 1.1.3. Polymerní materiály

Polymery vznikají spojením malých, opakujících se stavebních jednotek (merů, izomerů) do větších řetězců, které vytváří různé rovinné a prostorové struktury. Značnou výhodou tohoto materiálu je možnost přímého řízení mechanických vlastností (hodnoty pevnosti a tvrdosti versus hodnoty ohebnosti a pružnosti) [4].

- **Polyetylén (PE)** – vlastnosti závislé na přípravě, PE může být elastický a ohebný nebo tvrdý a hladký
  - použití: hadičky katetrů, kloubní povrchy pro totální kyčelní nebo kolenní náhrady

- **Silikon, teflon, polymer polymetyl metakrylát (PMMA)**
- **Polyester, Gora-Tex (PTFE – expandovaný polytetrafluoretylen), tetrafluoretylen zpevněný uhlíkovými vlákny, metakrylátové pryskyřice**
  - použití: materiály dvou výše uvedených bodů lze aplikovat např. na cévní transplantáty, balónky pro angioplastiku<sup>2)</sup>, atd.

#### 1.1.3.1. Polymerní materiály biologicky odbouratelné

Polymerní materiály této podskupiny existují jako přirozené nebo jsou připravovány uměle. Splňují požadavky dočasné stability, jsou biologicky odbouratelné (vstřebávají se). Tento proces je možné chápat jako určitý rozpad materiálu (hydrolytická nestabilita, hydratace, štěpení hlavního molekulárního řetězce, ztráta molekulární hmotnosti, rozpouštění) [4].

- **Polyhydroxylalkanát (PHA), Polyglykolová kyselina (PGA), Polymléčná kyselina (PLA), Kopolymery PGA a PLA a polydixanon (PDS)**
- **Kolagen**
  - použití: chirurgické nitě, kolagenové membrány, filtry, kosmetické výztuže tkání [6]
- **Chitosan**
  - použití: jako tzv. chirurgické lepidlo (spojí tkáň, náhrada klasického šití), uplatnění v traumatologii a ortopedii (urychluje tvorbu kostní tkáně), léčba hlubších ran a popálenin, v očním lékařství využíván na kontaktní čočky či jako náhrady sklivce [7]

#### 1.1.4. Uhlíkové materiály

Materiály vykazují vysokou bioinertnost a výhodné mechanické vlastnosti (určitá tažnost) [2].

- **Glassy - Vitreous Carbon** (lesklý sklouhlík)
- **Low – Temperature Isotropic Carbon** (nízkoteplotní uhlík)
  - použití: zmíněné formy uhlíkových materiálů lze použít pro povrchovou úpravu dentálních implantátů pomocí vakuového napařování, výjimečně i pro samotné implantáty

#### 1.1.5. Kompozity

Kompozity lze definovat jako dvoufázové materiály, které se skládají z matrice a zpevňujících vláken [4].

- **Polymerní matrice s nejčastěji uhlíkovými vlákny, keramické kompozitní materiály na bázi  $\text{Ca}_3(\text{PO})_4$  nebo  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a bioskla s výztuží z nerez ocelí nebo jiných kovových slitin**
  - použití: ortopedie (mezitělové rozpěrky – úrazy bederní páteře), náhrady a spojovací elementy (zubní můstky, dlahy, kostní hřeby a šrouby) [8]

<sup>2</sup> rekonstrukce krevní cévy [5]

### 1.1.6. Hydrogely

Hydrogely jsou polymerní struktury s hydrofilním zesítním, bobtnají ve vodě až do vytvoření rovnováhy mezi silou smrštění sítě a bobtnáním [4].

- **Homopolymery, kopolymery, multipolymery** - které jsou iontově neutrální, aniontové, kationové nebo apolitické.
  - použití: oblast aplikace hydrogelů je opět široká, pro kterou lze dle jejich fyzikálních vlastností jmenovat konkrétní aplikace, jako jsou: kontaktní čočky, krytí ran, umělé chrupavky a kůže.

### 1.1.7. Cementy (tmely a pojidla)

Sortiment tohoto typu biomateriálu je velice široký [3, 4].

- **Polymetyl metakrylát (PMMA)** – nejběžněji používaný cement díky výborné mechanické přilnavosti jak ke kostem, tak i ke kovům
- **Kyanoakrylát** – vyznačuje se horší přilnavostí
- **Dentální cementy** – cementy s obsahem fosfátů Zn a Si, jsou zpevněny pomocí ZnO, eugenolu, a etoxybenzoové kyseliny (EBA)
- **Epoxydová lepidla**
  - použití: cementy, tmely a pojidla se uplatňují jak v oboru dentální implantologie tak i při fixaci dřívků kloubních náhrad v kostech.

Jak již bylo zmíněno, tato práce je zaměřena jen na určitou část z velmi široké škály užívaných biokompatibilních materiálů a to pouze na biomateriály na bázi kovu. Toto „omezení“ lze zdůvodnit zejména rozsahem práce, které ovšem naproti tomu umožňuje vyšší kvalitativní zpracování problematiky vybrané skupiny materiálů. Výběr právě kovových materiálů není nikterak náhodný, neboť tyto materiály disponují řadou pro ně vlastních a navenek unikátních vlastností. Specifické mechanické vlastnosti, tedy kombinace pevnostních charakteristik a tvrdosti s houževnatostí a deformačními charakteristikami, přináší velké možnosti využití, např. v konstrukci stabilních a únosných implantátů, komponent kloubních náhrad, atd. Pro mnohé aplikace je biomateriál na bázi kovu takřka nenahraditelný. Tento materiál spolu s úpravami jeho povrchu více než dobře splňuje požadavky biokompatibility. Kovové biomateriály jsou zajímavé z pohledu vývoje, speciálních vlastností a současného / budoucího využití.

## 1.2. Biokompatibilita - snášenlivost látek v biologickém prostředí

Základním předpokladem pro použití materiálu v oboru lékařství je jeho *biokompatibilita*. Tímto pojmem rozumíme vzájemnou interakci mezi *neautogenním*<sup>3)</sup> materiálem a vitální biologickou tkání. Lze ji také definovat jako schopnost materiálu, zařízení či systému plnit funkci bez klinicky významné odpovědi hostitele ve specifické aplikaci (Gurland, 1994). U anorganických materiálů implantovaných do živého organismu posuzujeme mimo mechanicko - fyzikálních a chemických aspektů také účinky biologické, tedy reakci organismu s plochou umělého materiálu. Tento kontakt může vyvolat celou řadu následných reakcí a projevů, souhrnně nazývaných

<sup>3</sup> tj. materiál, který nepůsobí sám na sebe, není samočinný [9]

*bioinkompatibilita*. Cílem technického a lékařského výzkumu je snaha zavést do klinické praxe takové materiály, které splňují atributy biokompatibility [2, 10].

Z tohoto hlediska jako vhodné materiály označujeme ty, které mají schopnost zůstat v nedegradovaném stavu v biologickém prostředí. Důležitý je pohled na interakci materiál - živá tkáň jako obousměrný. To lze interpretovat tak, že materiál může být zasažen biologickým okolím s následnou korozí, rozkladem a resorpcí (biodegradací<sup>4</sup>). Nebo naopak materiál může zásahem do biologického okolí generovat imunitní reakce, s možnými účinky toxickými, mutagenními, karcinogenními, hemolytickými a zánětlivými procesy v tkáni. Tyto reakce mohou být lokálního, vzdáleného (metalóza<sup>5</sup>) i systémového charakteru [2].

Pro implantologii je zvláště významná biologická odezva kosti, při které se uplatňuje celá řada pochodů [2].

- oseogeneze<sup>6</sup>
- oseindukce<sup>7</sup>
- oseofinita<sup>8</sup>
- oseokondukce<sup>9</sup>

Z výsledků výzkumných klinických studií, které se zabývají sledováním vlastností biomateriálu v biologickém prostředí a na základě dalších zkušeností jsou stanoveny dnes všeobecně známé požadavky na tyto materiály.

Mezi nejdůležitější patří:

- materiál neškodný pro tkáň i celý organismus, tzn. nekarcinogenní, netoxický, neradioaktivní, nealergenní, nezpůsobující zánětlivé projevy;
- materiál biologicky vhodný a stabilní, tzn. obecně snášenlivý, imunní ve vztahu k narušení metabolismu, nepodléhající biodegradaci, nevyvolávající reakce na cizí podněty;
- materiál mechanicky - fyzikálně vhodných vlastností, tzn. dle aplikace dostatečná pevnost, únosnost, pružnost, specifické vlastnosti jako tvarová paměť atd.;
- materiál rentgenokonstrastní;
- finanční dostupnost, tj. snaha o zvládnutí technologické výroby z pohledu snížení náročnosti [2].

Nutno podotknout, že pro dříve užívané materiály nebyly vždy a všechny požadavky splněny.

<sup>4</sup> procesy (syntetické, působení živých organismů), které vedou k chemickému rozkladu popř. posléze i k fyzikálnímu znehodnocení zejm. organických látek [5]

<sup>5</sup> přenos mikročástic kovu do vzdálených orgánů [5]

<sup>6</sup> vznik, vývoj, růst a přestavba kosti v defektu

<sup>7</sup> iniciace oseogeneze

<sup>8</sup> přilnavost kosti při oseogenezi

<sup>9</sup> vedení oseogeneze určitým směrem

Z hlediska biologické tolerance lze rozčlenit biokompatibilní materiály do následujících kategorií:

- a) **materiál biotolerantní** - obecnou charakteristikou je tolerance materiálu z pohledu živé tkáně. Při vhojování implantátů z tohoto materiálu dochází k *distanční osteogenezi* neboli k *fibriogenezi*<sup>10)</sup> Významným problémem biotolerantních kovů je hlavně koroze, kdy v případě implantačního materiálu dochází vlivem elektrochemické interakce k povrchové dezintegraci. Ionty materiálů získají volnost pro přechod do tkáně, kde mohou negativně působit (a to toxicky, iritačně, senzibilizačně a je možná i prostupnost do vzdálenějších tkání - vznik metalózy<sup>5)</sup>). Jako prvního materiálu této skupiny bylo použito drahých kovů (Au, Pt), jejichž biologické vlastnosti byly dostačující. Značnou nevýhodou byly nevyhovující mechanické vlastnosti a cena. Posléze se oblibě těšila nerezavějící ocel na bázi Cr-Ni (Antikoro). Ovšem i tato alternativa sebou nesla určité nevýhody (karcinogenní Cr a Ni). I tento materiál byl nahrazen a to slitinami na bázi Co (Vitallium, Inertium). Vitalliu bude později věnována část této práce. Z opodstatněných důvodů je dnes vývoj biotolerantních materiálů označován víceméně za uzavřený. Zvýšená pozornost je věnována přípravě slitin na bázi Co, stabilizaci povrchu a povrchovým úpravám [2].
- b) **materiál bioinertní** - jedná se o biologicky neaktivní materiál, který je tkání plně akceptovaný. Oproti biotolerantním se bioinertní materiály vhojují bez vzniku vazivové vrstvy. To znamená, že nedochází k *oseogenezi distanční*, ale ke *kontaktní oseogenezi* nazývané rovněž *oseointegrace*<sup>11)</sup>. K těmto materiálům řadíme titan, titanové slitiny, tantal, aluminiumoxidovou keramiku, zirkoniumoxidovou keramiku a materiály uhlíkové. Nejpoužívanější z výše uvedených je bezpochyby titan, a to jako technicky čistý titan (cpTi), nanostrukturální titan nazývaný biokompatibilním materiálem 3. tisíciletí a titan ve formě slitin - např. Ti-6Al-4V. Podrobnější pohled na problematiku titanu viz dále. Podstatný vliv na vývoj bioinertních materiálů měl i prvek tantal, ale zásadním důvodem, pro který nebyl využíván, je jeho nedostatečná tvrdost. Do skupiny materiálů bioinertních patří rovněž obecně keramika a uhlík. Materiály bioinertní lze označit za vhodné z hlediska použití jako biomateriálu, protože kombinují uspokojivé hodnoty mechanických vlastností s dostatečnou biokompatibilitou [2].

**materiál bioaktivní** - definovaný jako biologicky reaktivní materiál, vyvíjen ve snaze dosáhnout vyšší biokompatibility zejména u aloplastických<sup>12)</sup> materiálů. V případě implantace do kostí se z kosti samotné uvolňují především kalciové a fosfátové ionty. Tento proces nazýváme termínem *vazební oseogeneze* neboli *biointegrace*<sup>13)</sup>. Pro doplnění a přehlednost rozdělení materiálů zde jen vyjmenujme nejčastěji používané: hydroxyapatitová keramika, keramika tri- a tetrakalciumfosfátová, bioaktivní sklokeramika. Do skupiny bioaktivních materiálů náleží bezesporu perspektivní bioaktivní titan, respektive jeho povrch, jehož unikátní vlastnosti jsou diskutovány v jedné z dalších kapitol [2].

<sup>10)</sup> vznik různě silné spojovací vazivové vrstvy mezi kostí a implantátem, která není příliš vhodná z důvodu dlouhodobého hojení

<sup>11)</sup> vhojení implantátu do kostí bez mezivrstvy měkké vazivové tkáně viditelné v optickém mikroskopu [11]

<sup>12)</sup> neživý umělý materiál pro náhradu ztracené tkáně [9]

<sup>13)</sup> fyzikálně - chemické spojení mezi kostí a implantátem

## 2. NiTiNOL, SLITINY Ni-Ti

### 2.1. Historie vývoje, současné poznání

Slitina Ni-Ti, nejvýznamnější a nejpoužívanější ze skupiny slitin s tvarovou pamětí (SMA z angl. „Shape Memory Alloys“). Původně byla navržena jako antikoroziní materiál. Zvláštní efekt, dnes známý jako „Memory Effect“ byl objeven náhodně při testech nových materiálů pro trupy lodí. Obchodní název NITINOL popisuje další část svého vzniku. Skrývá v sobě složení slitiny (Nickel, Titanium) i místo objevu, laboratoře amerického námořnictva (Naval Ordnance Laboratory). Objev byl učiněn W. Beuhlerem počátkem 60. let minulého století. Nitinol je svými specifickými a speciálními vlastnostmi velmi zajímavým materiálem. Je tedy zcela přirozené, že problematice Ni-Ti je věnována značná pozornost od dob objevu až po současnost. Podobně jako v mnoha jiných průmyslových oborech byl vývoj Ni-Ti spojen s rozvojem vědy a techniky, zaváděním moderních postupů výroby a řadou dalších nových poznatků. Předmětem zájmu byla zejména samotná příprava slitin, která byla spojena s celou řadou metalurgických problémů. Hlavní negativa jsou spojena s obecně vysokou reaktivitou Ti, této problematice se věnuje podrobněji kapitola 3. Další oblastí bádání se stalo studium orientované na objasnění paměťových jevů a jejich mechanismů v kovových materiálech (martenzitická transformace a vznik jednotlivých fází této přeměny, pseudoelasticita, tvarově paměťový jev, vratný paměťový jev a všestranný jev, atd.). Pozornost je rovněž věnována zdokonalování plazmových postupů tavení slitin Ni-Ti. V dostupné literatuře nejsou zpravidla hodnotné bližší informace o přípravě slitin Ni-Ti uvedeny, neboť tvoří know - how výrobců tohoto materiálu [12, 13].

Ni-Ti je materiálem s vysokými užitnými vlastnostmi. Díky svým v současné době jedinečným vlastnostem je Nitinol významným materiálem technických aplikací. Své využití nalézá i v lékařském oboru, kde je již pro určité aplikace (stenty) nedílnou součástí.

### 2.2. Úvod k NITINOLU

*Jedinečná kombinace tvarově paměťových a superelastických vlastností, zpracovatelnosti v martenzitickém stavu, odolnosti vůči korozi a únavě umožňují použití slitiny Ni-Ti jako biokompatibilní materiál zejména v ortodoncii, ortopedii a kardiovaskulární chirurgii. První aplikace v medicíně (v ortodoncii) se objevily již v 70. - tých letech. Navzdory výše uvedeným kladům bylo však užívání těchto materiálů v celosvětovém měřítku bržděno nedostatkem znalostí jejich kompatibility [12].*

Možný způsob obecnějšího názvu materiálů s tvarovou pamětí je pojem smart materiál, neboli materiál výrazně reagující na vnější podněty změnou vlastností, který je vratný a výrazně závislý na vnějších podmínkách. Nitinol naplňuje definici smart materiálů I. druhu - vlastnost měnící materiály spojené se změnou mikroskopické struktury [14].

Pro slitiny, vykazující efekt tvarové paměti („Shape Memory Effect“, dále jen SME), je typická struktura, uspořádaná na dlouhou vzdálenost, vyskytující se jako termoplastický martenzit a daná krystalograficky vratná fázová přeměna [15, 16]. Z hlediska využití se jeví jako zajímavé slitiny s tvarovou pamětí takové, které patří do skupiny intermetalických sloučenin. Výchozím krystalografickým uspořádáním je kubický vysokoteplotní austenit (B2), který při ochlazování přechází v nízkoteplotní



martenzit (B19'). Při přeměně B2 → B19' nedochází k viditelným změnám tvaru. Ta se projeví až působením dostatečného napětí. Je tedy patrné, že martenzit musí být schopen určité deformace. Mechanické vlastnosti martenzitické struktury materiálů s tvarovou pamětí jsou zcela odlišné, než je tomu v případě uhlíkových ocelí. Zde je martenzit měkký a tvárný. Při ohřevu nad určitou mezní teplotu dochází vlivem reverzibility termoplastického martenzitu k přeměně na původní vysokoteplotní fázi austenitu. Současně dochází k uvolnění deformace a tvar volně nabývá původní podoby [17]. Detailněji se problematice martenzitické přeměny věnuje kapitola 2.6.1., kde jsou dále naznačeny souvislosti této transformace s projevem tvarové paměti.

Zhodnocením vlastností lze nastínit výhody / nevýhody slitin Ni-Ti:

- výhodou jsou jedinečné jevy tvarové paměti (SME, TWSME\*, All-round SME\*\*), vysoká strukturní stabilita, příznivé pevnostní charakteristiky, dobrá technologická tvařitelnost, výborná korozní odolnost a biologická kompatibilita;
- k nevýhodám řadíme vysokou cenu již vstupních materiálů a metalurgickou náročnost výroby, která má za následek další zvýšením ceny připravené slitiny [18].

### 2.3. Biokompatibilita a korozní odolnost slitin Ni-Ti

Již úvodem je nutné zmínit a uvědomit si, že je v současné době známo stále více případů alergických reakcí. Z pohledu biokompatibility je složením slitina Ni-Ti značně nejednotná. V případě čistého Ti není pochyb, že toxicita, karcinogenita a hypersenzitivita může být vyloučena. Větší pozornost upoutá Ni, který je znám svými účinky na hypersenzitivní reakce u živých organismů a na vznik nekrózy tkáně nebo dokonce i rakoviny [18]. Nikl může dokonce vyvolávat mnohem horší alergické reakce než většina ostatních kovů [19]. Donedávna byla slitina Ni-Ti považována za materiál, který nevyvolává v organismu nežádoucí účinky. Avšak posledními studiemi *in vivo*<sup>14)</sup> byly prokázány cytotoxické reakce [20]. Abychom mohli mluvit o slitinách Ni-Ti jako o úspěšném implantačním materiálu, samotný zákrok implantace je nutno provést lépe než standardní metodou. Některé aplikace mohou být problematické a to hlavně z důvodu ještě stálého nedostatku klinických studií reakcí Ni-Ti v lidském těle. V případě pacientů, u kterých se v minulosti objevila alergická reakce na Ni, je lépe se použití materiálů obsahujících alergenní prvek vyhnout, a to zejména pokud se jedná o dentální aplikace v ústech [21]. Většina poznatků o korozních vlastnostech slitin na bázi Ni-Ti pochází ze studií drátků používaných v ortodoncii (kořenové nástroje, rovnátka) [22]. Poznatků o korozním chování Ni-Ti uvnitř těla (stenty, dlahy) je v současné době méně [12].

Podstata korozní odolnosti slitiny Ni-Ti je shodná s kovy a slitinami obecně. Je podmíněna vznikem pasivačního oxidického filmu na povrchu. Tento film však může být porušen vlivem určitého prostředí. Lidské tělo je považováno za silně korozní prostředí, ve kterém se mohou vyskytovat všechny typy koroze. Rozhodujícím faktorem korozní odolnosti Ni-Ti je způsob úpravy povrchu. Ne příliš vhodným je přirozeně vytvořený oxidický film (tenký, nemusí být vždy souvislý) a povrch mechanicky leštěný. V případě implantátů se provádí pasivační zpracování. Zvýšení korozní

\* dvoucestný tvarově paměťový jev (vratný tvarově paměťový jev) [12]

\*\* všestranný tvarově paměťový jev (A-R SME) [12]

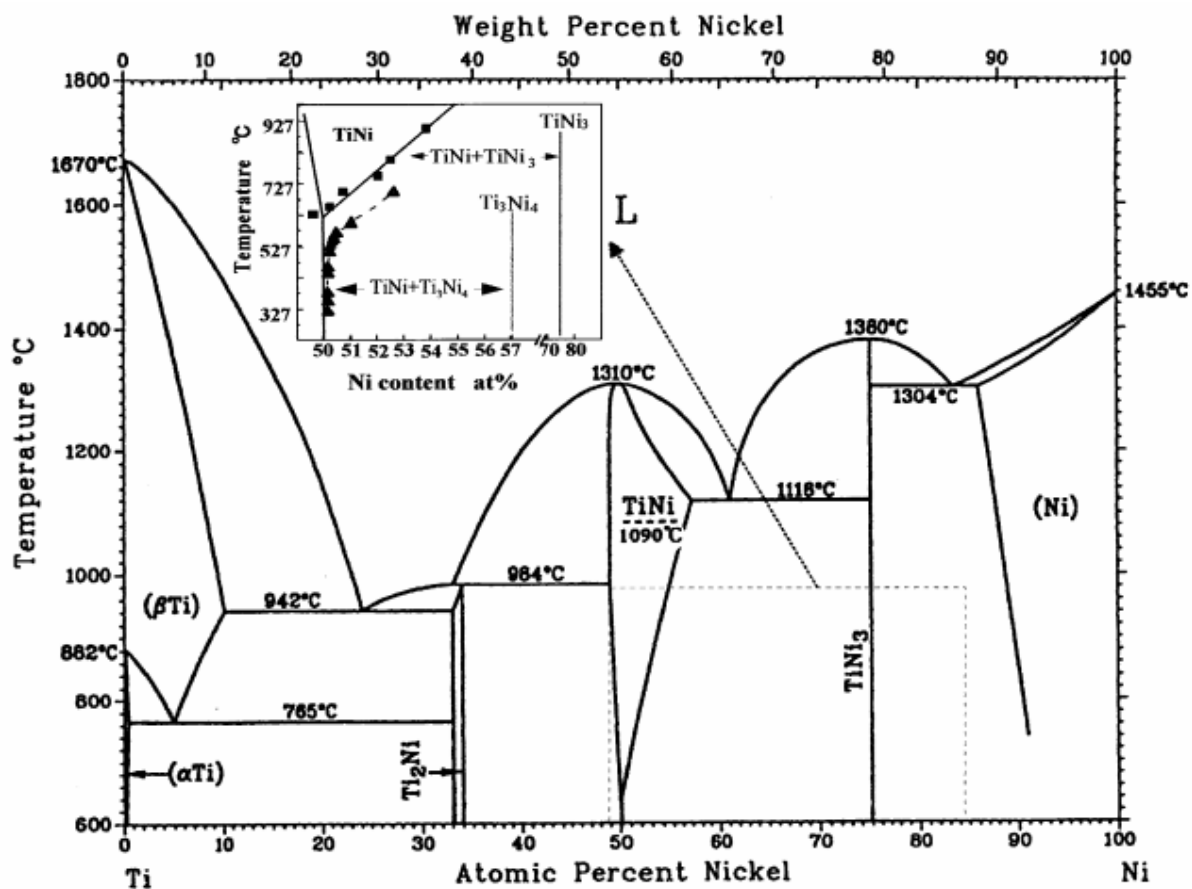
<sup>14)</sup> z lat. „v živém“, v živém organismu [5]

odolnosti lze dosáhnout např. chemickým leptáním [23, 24]. Literatura uvádí mnoho dalších technologií pasivace.

Další alternativou pro zvýšení korozní odolnosti je povlakování. K procesu lze použít kovové povlaky (např. Au) nanášené nejčastěji galvanickým pokovováním [25], polymerní povlaky (např. polyuretan, parylen, teflon) jsou nanášené nástřikem. Pro úspěšné využití je nutná dostatečná adheze povlaku k substrátu [12].

## 2.4. Slitiny Ni-Ti

Pro orientaci v systému slitin Ni-Ti slouží binární fázový diagram, který je uveden na obr. 1 [26]. Nejvýznamnější fází v systému je intermetalická sloučenina Ni-Ti, která v polykrystalickém stavu vykazuje jak jev tvarové paměti, tak superplastické chování. Chemické složení této intermetalické sloučeniny se pohybuje v rozmezí 49 - 51 at. % Ni + zbytek Ti [12].



Obr. 1 Rovnovážný binární diagram Ni-Ti [26]

## 2.5. Intermetalické sloučeniny Ni-Ti

Za tzv. standardní paměťovou slitinu je považována intermetalická sloučenina s obsahem cca 50 at. %, případně 55 hm. % Ni [17]. Materiály na bázi Ni-Ti se vyznačují značnou závislostí vlastností na mnoha faktorech. Vlastnosti jsou výrazně ovlivněny již nepatrnou změnou chemického složení, strukturou a tepelně mechanickým zpracováním. Literatura uvádí příklad, kdy změna obsahu Ni o 0,1 at. % vyvolá změnu transformační teploty  $M_S$  (martenzit start) o 10 ÷ 15 °C. Změnou složení slitiny v rozmezí 49 až 51 at. % Ni lze takto měnit teplotu  $M_S$  od - 200 °C do + 120 °C [27].

V systému Ni-Ti existuje jen úzká oblast homogenity (cca 3 %) pro změnu teploty přeměny ( $M_s$ ,  $A_s$ ). Při přípravě slitin se musí dbát na přesnou kontrolu složení slitiny a extrémní homogenitu, která podmiňuje funkční spolehlivost a garantované teploty transformace. Slitinové atomy musí být rovnoměrně rozloženy, bez žádných vycezenin apod. Pomocí legování dalších prvků jako jsou zejména Cu a Fe je možno zeslabit koncentrační závislost teplot přeměny a dají se navíc dosáhnout příznivější mechanické vlastnosti [28].

Základní fyzikálně metalurgické charakteristiky intermetalické sloučeniny Ni-Ti shrnuje tab. 1 [12].

**Tab. 1** Fyzikální a mechanické vlastnosti intermetalické sloučeniny Ni-Ti [12]

Vlastnosti	Ni-Ti	Jednotky
<b>Fyzikální</b>		
Teplota tavení	1240 - 1310	°C
Hustota	6,4 - 6,5	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Tepelná vodivost při 293K	10 - 18	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Transformační entalpie	$(19 - 28) \cdot 10^3$	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
Odolnost proti korozi	výborná, podobná nerezavějícím ocelím, srovnatelná s čistým Ti	-
Biologická kompatibilita	výborná	-
Odolnost proti opotřebení	dobrá	-
<b>Mechanické</b>		
Youngův modul E	70 - 98	GPa
Smykový modul G	27	GPa
Mez kluzu	410	MPa
Pevnost v tahu	800 - 1500	MPa
Únavová pevnost $N=1000000$	350	MPa
Velikost zrna	1 - 100	$\mu\text{m}$
<b>Tvarově paměťové</b>		
Transformační teploty (1)	-100 ÷ 200	°C
Hystereze	20 - 30	°C
Deformace při jednocestné	6 - 8	%
Deformace při dvoucestné	3,2 - 5	%
Maximální teplota (1hod)	400	°C
Uložená elastická energie	6,5	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
<b>Technologické</b>		
Tavení, odlévání a kontrola	složitě, ve vakuu	-
Tváření (válcování, protlačování)	za tepla, složitě až velmi složitě	-
Tváření za studena	uspokojivé, podle některých pramenů složitě	-
Obrobitelnost	složitá, špatná	-

## 2.6. Transformace ve slitinách Ni-Ti

Jak bylo naznačeno již v kapitole 2.2., u slitin na bázi Ni-Ti dochází k martenzitickým transformacím. Znalost této problematiky na dostatečné úrovni zaručuje správné pochopení a vysvětlení jevů jako tvarová paměť, superelastická atd.

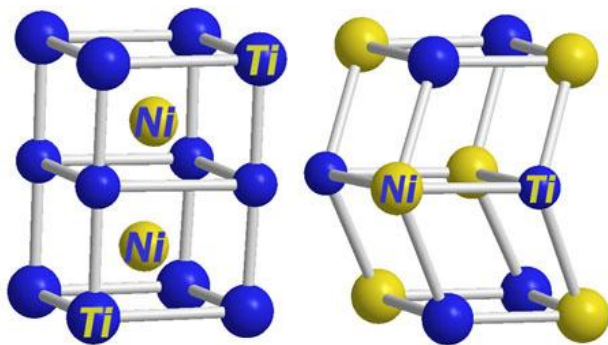
Úvodem je nutné poznamenat, že obecně nelze přímo spojovat martenzitickou transformaci s projevy tvarové paměti. Pro návaznost těchto jevů je nutné splnění následujících podmínek:

- vratnost martenzitické transformace,
- hystereze jevu nesmí být příliš velká,
- interval teplot jevu nesmí být příliš velký [12].

### 2.6.1. Martenzitická přeměna

Martenzitická transformace je bezdifuzní transformace probíhající v pevných fázích při ochlazování vysokoteplotní fáze, kdy dochází k současnému kolektivnímu pohybu atomů. Proto je někdy označována jako „military transformation.“ Martenzitická transformace probíhá obvykle velmi rychle a zpravidla atermicky. Relativní posunutí atomů jsou malá, menší než meziatomové vzdálenosti (relativní přesuny atomů vzhledem k jejich nejbližším sousedům) [29]. Přesto se tento přesun projeví jako změna celkového tvaru slitiny. U slitin s tvarovou pamětí lze průběh řídit změnou teploty nebo vnějšího napětí [30].

Fáze existující při vyšší teplotě má kubickou krystalovou mřížku a nazývá se austenit. Naopak fáze vzniklá ochlazením nebo působením vnějších sil se nazývá



**Obr. 2** Kubická krystalová struktura austenitu slitiny Ni-Ti, atomy Ni a Ti se pravidelně střídají ve směru tělesové úhlopříčky krychle (vlevo), monoklinická krystalová struktura martenzitu slitiny Ni-Ti po proběhnutí martenzitické deformaci [31]

martenzit a má krystalovou mřížku s nižší symetrií. Strukturální přeměnu austenitu v martenzit si lze představit jako tvarovou změnu krychle v kosé kvádry, viz obr. 2. Původně stejně dlouhé strany krychle se změny v nestejně dlouhé strany kvádrů. Stejně tak původně pravé úhly mezi stranami krychle se změny v nepravé úhly sevřené stranami kosého kvádrů [31].

Austenit se vyznačuje vysoce symetrickou kubickou mřížkou. Martenzit s nižší symetrií a stabilní strukturou může existovat v několika krystalograficky shodných, ale různě natočených variantách vzhledem k původní krychli. Dnes je známo 24 možných variant, nejčastěji se martenzit vyskytuje v mřížce ortorombické, tetragonální, příp. monoklinické. Při namáhání se martenzit zorientuje jedním, nejvýhodnějším směrem pro dané napětí. Nepůsobí-li při transformaci austenitu na martenzit žádné vnější napětí, vznikají tyto varianty tak, že nedochází k žádné tvarové změně. Tvarové změny jednotlivých variant se vzájemně kompenzují a objem se přibližně zachovává [31].

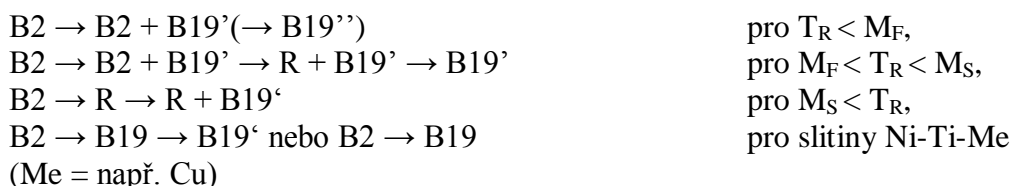
Austenit se vyznačuje vysoce symetrickou kubickou mřížkou. Martenzit s nižší symetrií a stabilní strukturou může existovat v několika

Při zpětné transformaci martenzitu do austenitu může vzniknout pouze jedna varianta austenitu. Pro stanovení příslušných teplot tohoto přechodu je odvozena řada měřících metod, obsáhlý popis lze nalézt v odborné literatuře. Objemový podíl martenzitické fáze a s ním fyzikální vlastnosti slitiny (barva, elektrický odpor, modul pružnosti) se mění v tepelném cyklu podle hysterezní křivky. Teplota  $M_s$  označuje počátek přeměny na martenzit při ochlazování a podobně teplota  $A_F$  označuje konec přeměny do austenitu při ohřevu [31].

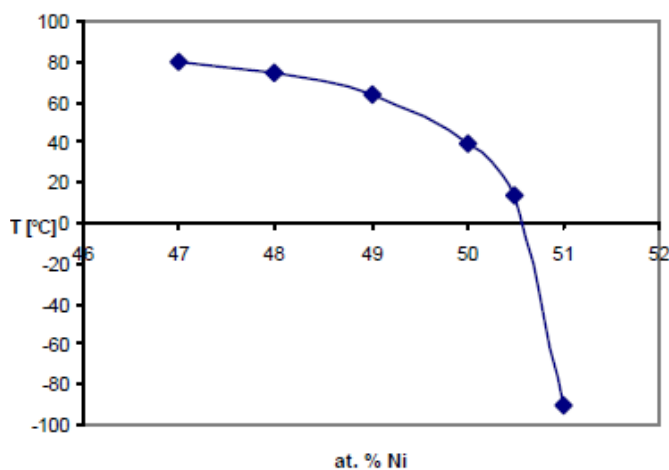
### 2.6.2. Krystalografie martenzitické transformace

Hodnoty transformačních teplot jsou výrazně závislé nejen na obsahu niklu v matici, jak uvádí kapitola 2.5. Dalšími faktory kromě již zmiňovaných změn chemického složení materiálu jsou: obsah intersticiálních prvků, tepelné a tepelně - mechanické zpracování [32]. Zvýšením procentuálního obsahu Ni, případně legováním dalšími kovy (např.: Co, Cu, Al, Fe, Cr) lze dosáhnout nižších teplot  $M_S$ , ovšem za cenu zvýšení rozptylu jednotlivých charakteristických teplot [33]. Závislost teploty martenzitické přeměny na vyšším obsahu Ni je patrná z obr. 3.

Ve slitinách na bázi Ni-Ti a Ni-Ti-Me\* probíhají následující transformace [12]:

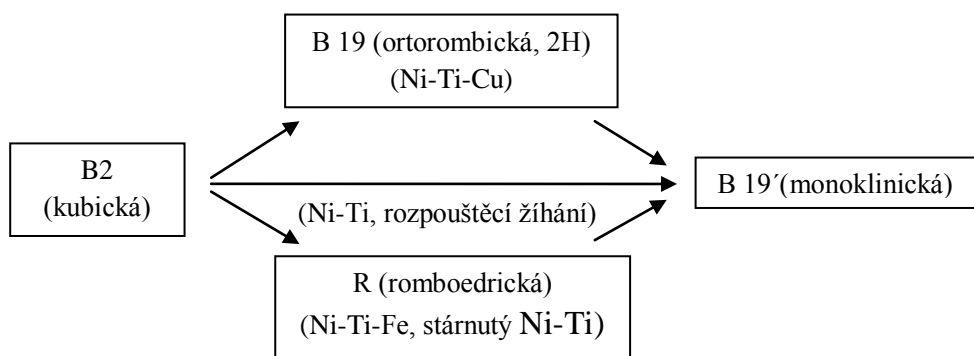


kde: B2    kubický  
 vysokoteplotní  
 austenit,  
 B19    ortorombický  
 martenzit,  
 B19'   monoklinický  
 martenzit,  
 B19''   triklinický martenzit,  
 R       romboedrická fáze,  
 $T_R$     teplota přeměny  
 romboedrické fáze



Transformace probíhající ve slitinách na bázi Ni-Ti, respektive Ni-Ti-Me uvádí obr. 4.

Obr. 3 Vliv obsahu Ni na teplotu martenzitické transformace [27]



Obr. 4 Schematické znázornění způsobu transformace v Ni-Ti slitinách [12]

\* Ni-Ti-Me - ternární slitina, Ni-Ti + další legující prvek - kov (Me = Metal)

### K dalšímu ovlivnění transformačních teplot dochází v důsledku těchto faktorů:

- velikost počáteční deformace, tj. s rostoucí hodnotou (vyšší hustota dislokací) narůstá i teplotní interval začátku a konce martenzitické přeměny;
- kumulace nečistot ve slitině (nečistoty původem z výroby nebo tepelného zpracování - škodlivé příměsi jako např.: N, O, H, C), které mohou vést k tvorbě vměstků (např. TiN, NiTiH<sub>x</sub>, Ti<sub>4</sub>C atd.), kdy v procesu tvorby dochází k ochuzování matečného materiálu o titan a následně ke změně chemického složení [12, 34].

**Vysokoteplotní B2 fáze v Ni-Ti** - intermetalická fáze NiTi má uspořádanou kubickou prostorově centrovanou strukturou typu B2 (bcc) s mřížkovou konstantou 0,3015 nm při pokojové teplotě [35] a je označována jako **austenit**. Vyznačuje se vysokým stupněm uspořádanosti na velkou vzdálenost, při teplotě 1090°C přechází uspořádaná B2 na neuspořádanou strukturu (stále mřížka bcc). Tato fáze je výchozí strukturou při martenzitické přeměně a vzniku jevu tvarové paměti [12].

**Romboedrická R-fáze** – při ochlazování vysokoteplotní fáze dojde za určitých podmínek ke vzniku romboedrické R-fáze. Samotný vznik této fáze se řadí k martenzitické přeměně B2 ↔ R. Přímá přeměna B2 ↔ B19' je možná jen za určitých podmínek. Přeměna se vznikem R-fáze je konkurenční vzhledem k přeměně přímé, neboť se vznikem R-fáze je rovněž pozorována tvarová paměť a superelastická [36]. R-fáze vzniká romboedrickou distorzí austenitu, doprovázenou nízkým napětím a malou hysterezí [37]. Přechod struktury B2 ↔ R lze simulovat protažením buňky původní (B2) ve směru <111> [12].

**Martenzitická B19' fáze** – důležitým podílem k projevu tvarové paměti ve slitinách na bázi Ni-Ti přispívá právě vratná deformace monoklinického B19' martenzitu. Při deformačních procesech jsou aktivovány různé dvojčatové systémy a vznikají nové varianty odlišné od původních. Limitním případem je možné dosažení stavu, kdy v průběhu ochlazování všechny dosud vzniklé varianty jsou přeorientovány na monokrystal martenzitu. Při ohřevu na dostatečně vysokou teplotu je dosaženo deformace vratné, díky nižší souměrnosti martenzitu vzhledem k vysokoteplotní fázi [12].

**Martenzitická B19 fáze** – ortorombická struktura martenzitu B19 se vyskytuje u slitin Ni<sub>50-x</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>x</sub> kde (x = 10 ÷ 30), případně dalších tvarově paměťových slitin na bázi Au, Cd, Cu, Al [38].

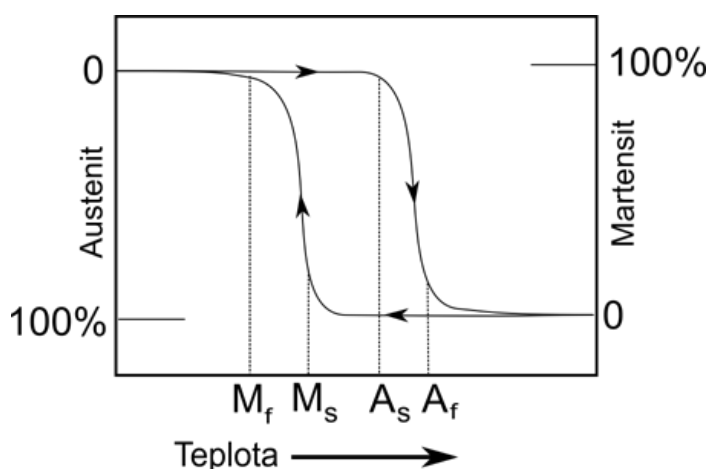
### 2.6.3. Závislosti teplotní hystereze ve slitinách Ni-Ti

Pro materiály s tvarovou pamětí je charakteristické silně hysterezní chování. To znamená, že vlastnosti stejného materiálu během transformace za stejné teploty jsou různé podle toho, jestli materiál přechází z austenitu do martenzitu nebo naopak. Charakter hysterezního chování slitin na bázi Ni-Ti je závislý na stavu substruktury výchozí matrice. Ve vzorcích se zvýšenou hustotou dislokací byly pozorovány širší hysterezní smyčky ve srovnání s vyžíhanými materiály, přičemž byla zaznamenána výraznější modifikace teploty počátku a konce vzniku martenzitu M<sub>S</sub> a M<sub>F</sub> ve srovnání s teplotami A<sub>S</sub> a A<sub>F</sub> charakteristickými pro austenitickou přeměnu. Zvýšená hustota dislokací stabilizuje vysokoteplotní fázi B2 a v deformačně zpevněných materiálech dochází k výraznějšímu nahromadění elastické energie, jejíž vznik souvisí s transformačními procesy. Příspěvek k velikosti hystereze, závislý na skupinových vlastnostech krystalu martenzitu, je úměrný objemovému podílu transformovaného

produktu, přičemž v případě deformačně zpevněné slitiny je tato charakteristika větší ve srovnání se slitinou s nižším obsahem dislokací [12].

Teplotní rozsah transformace martenzit - austenit nastává během ohřevu a je vyšší než při opačné transformaci během ochlazování. Rozdíl mezi teplotami transformace během ohřevu a ochlazování se nazývá teplotní hystereze. Hysterezi lze definovat jako rozdíl mezi teplotou, při které je materiál z 50 % transformován na austenit během ohřevu a z 50 % transformován na martenzit během ochlazování [39].

Při přechodu austenitu na martenzit a naopak vzniká tzv. hysterezní smyčka (viz obr. 5). Na obrázku je tato transformace vymezena teplotami  $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$ ,  $A_F$  a na svislé ose je znázorněno procentuální zastoupení austenitu a martenzitu v závislosti na teplotě. Šířka teplotní hystereze definovaná jako  $M_S - A_F$  může být v rozmezí 1 °C až 60 °C (běžněji 20 – 30 °C [39]) podle složení a typu slitiny [30].



**Obr. 5** Teplotní hystereze během martenzitické přeměny [31]

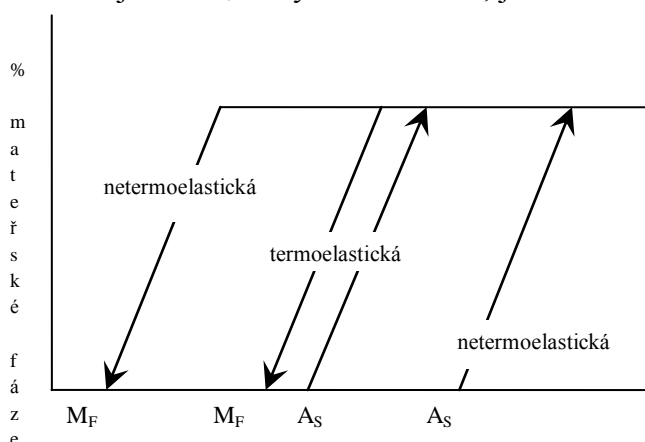
deformaci součástky z SMA je však vyšší než síla, kterou látka působí na své okolí po odtížení. Pro mnohá technická využití je tento efekt vhodný [12].

Pro aplikaci v medicíně to znamená, že slitina navržená aby byla plně transformovaná tělesnou teplotou během ohřevu ( $A_F < 37$  °C), by vyžadovala ochlazení na teplotu asi +5 °C, aby se plně přetransformovala na martenzit [39].

Hystereze se projevuje i při silovém namáhání, kdy při působení střídavého tahového zatížení dochází opět k transformaci austenitu na martenzit. Síla nutná pro

#### 2.6.4. Termoelastická a netermoelastická transformace

Martenzitické transformace se dělí na termoelastické (u SMA) a na netermoelastické. Termoelastické jsou charakterizovány malou teplotní hysterezí oproti netermoelastickým [14]. Tento rozdíl znázorňuje obr. 6, který uvádí rovněž, jak se mění objemový podíl mateřské fáze při ohřevu a ochlazování. Menší hystereze je dána menší hnací silou, potřebnou pro vyvolání termoelastické transformace vzhledem k větší mobilitě fázového rozhraní mateřské fáze - austenitu a martenzitu. Během termoelastické transformace desky martenzitu rostou do své mezní velikosti pod teplotou  $M_S$ . Dalším ochlazováním dochází k růstu dříve vzniklých a k nukleaci nových desek martenzitu [40].

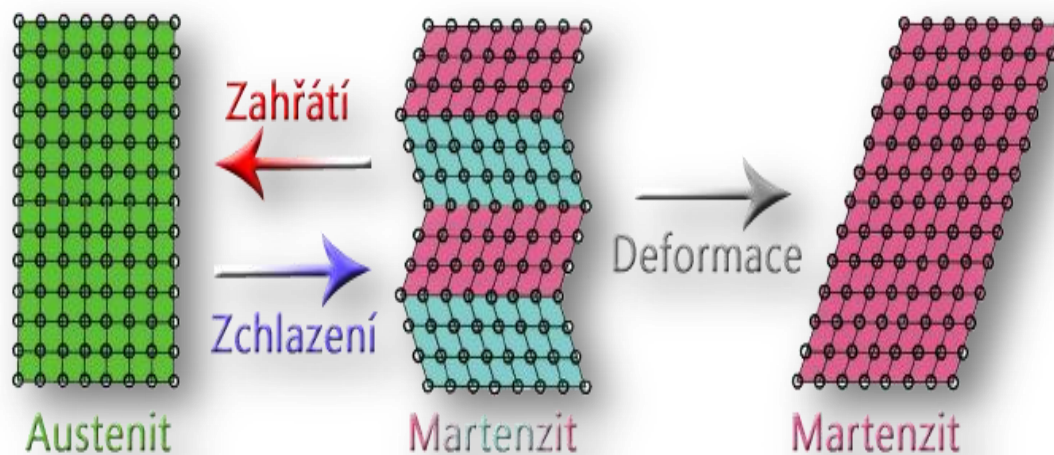


**Obr. 6** Transformační křivky termoelastického a netermoelastického martenzitu [12]

Martenzitické transformace u Ni-Ti slitin vykazují silné závislosti na tepelně-mechanickém zpracování. Po rozpouštěcím žhání slitiny transformují při ochlazení z oblasti stability vysokoteplotního austenitu na monoklinický martenzit ( $B2 \rightarrow B19'$ ). Při stárnutí slitin vznikají v austenitu koherentní precipitáty  $Ni_4Ti_3$ . Vlivem těchto částic se transformace rozpadá do dvou etap. Nejdříve austenit transformuje na R-fázi ( $B2 \rightarrow R$ ) a následně R-fáze transformuje na monoklinický martenzit ( $R + B19'$ ). Precipitační částice přispívají ke vzniku R-fáze snížením celkové energie systému [41, 42]. Fáze  $Ni_4Ti_3$  je tedy velmi důležitá fáze z hlediska vlastností tvarové paměti [43].

## 2.7. Princip jevů tvarové paměti

Vlastní jev tvarové paměti můžeme vysvětlit na základě vlastností martenzitických transformací [31]. Na obr. 7 je znázorněn postup pro vyvolání jevu tvarové paměti a zároveň i struktura materiálu v každém kroku. Na obr. 8 jsou znázorněny vzájemné závislosti *napětí, teploty a deformace* v průběhu jednoho cyklu jevu tvarové paměti. Jevy tvarové paměti v diagramu *napětí – teplota* uvádí obr. 9.

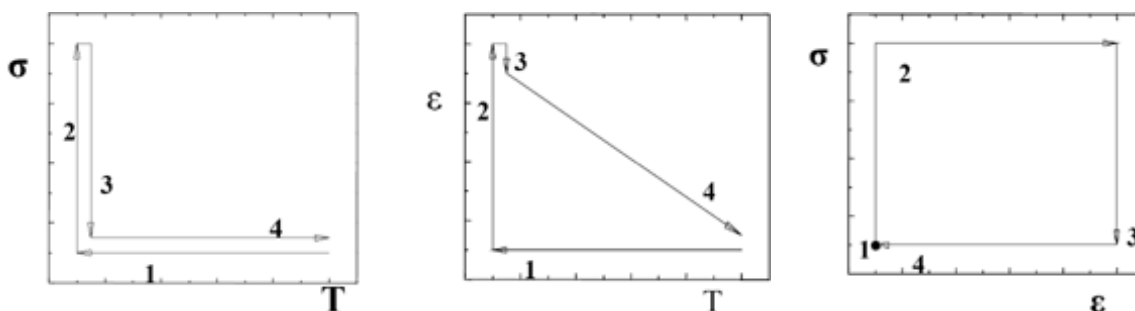


Obr. 7 Martenzitická transformace [44]

Systematicky lze jednotlivé kroky seřadit následovně:

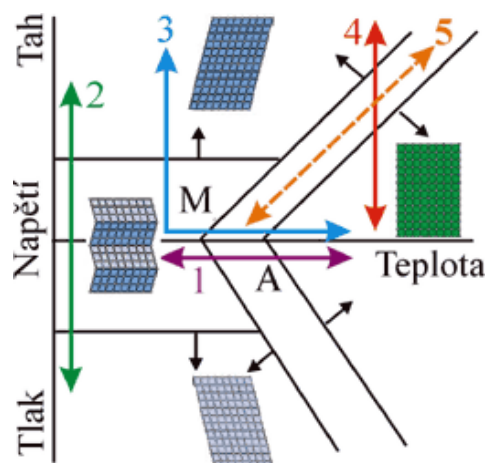
- 1) ochlazení pod teplotu  $M_s \rightarrow$  transformace austenitu na martenzit (vznik současně více variant, žádné změny tvaru);
- 2) zatížení martenzitu při nízké teplotě  $\rightarrow$  změna tvaru (pro dané zatížení se vytvoří nejvýhodněji orientovaná varianta martenzitu – dochází k jevu superplasticity);
- 3) odtížení (elastické odtížení podle Hookova zákona)  $\rightarrow$  fázové složení je zachováno (jedna varianta martenzitu daná předchozí deformací);
- 4) ohřev nad teplotu  $A_s \rightarrow$  zpětná transformace na austenit (návrat původního tvaru, dochází zde k vlastnímu jevu tvarové paměti) [31].





**Obr. 8** Princip jevu tvarové paměti: Závislost napětí – teplota (vlevo), závislost deformace - teplota (uprostřed), závislost napětí - deformace během jednotlivých kroků postupu získání tvarové paměti [31]

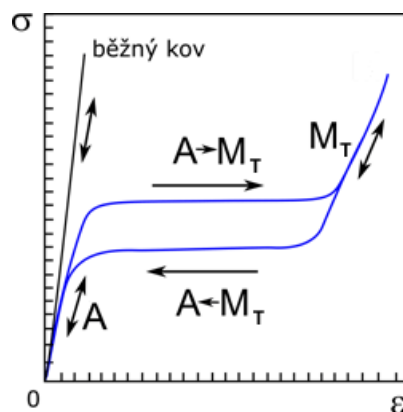
**Obr. 9** Jevy tvarové paměti v diagram napětí – teplota [31] (1 - tepelný cyklus, 2 – pseudoplasticita, 3 – pseudoplasticita, 4 – superelastocita, 5 - termomechanický cyklus s konstantní deformací)



## 2.8. Typy projevů tvarové paměti

### 2.8.1. Superelastocita

K projevu superplasticity dochází při namáhání součástky z tvarově paměťové slitiny při teplotě  $T > A_F$  (austenitická fáze). Vlivem působení zatížení dochází k martenzitické transformaci z austenitu do nejhodněji orientované martenzitické varianty. Transformace tedy probíhá pouze vlivem napětí bez změny teploty. Vzniklá tvarová změna je omezená, ale plně vratná při odtížení. Zatímco u běžných kovových materiálů je elastická deformace poměrně malá (výjimečně nad 0,7 %), zde vratná deformace způsobená transformací dosahuje i hodnot nad 10 % (až 15 %). Odtud je zřejmý i název superplasticita. Superelastická deformační křivka SMA je od elastické značně odlišná. Rozdílnost spočívá v existenci hystereze a silně nelineárním průběhu (viz obr. 10). V důsledku právě hystereze je síla potřebná pro změnu tvaru vyšší než síla vydávaná součástkou při navrácení do původního tvaru [12, 31].

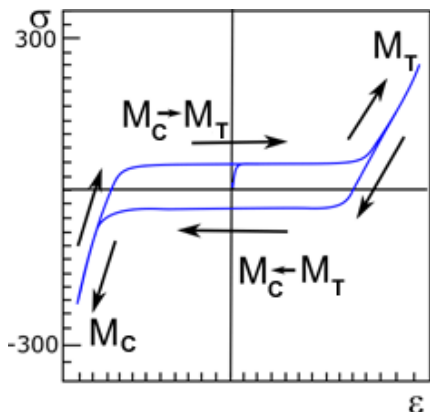


Pro technické aplikace je velmi důležité, že k deformaci transformací dochází při téměř konstantní úrovni napětí, závislém silně na teplotě. Konstantní úroveň napětí umožňuje působení součástky na své okolí silou stejné velikosti, ať je prodloužení 1 % nebo 10 % oproti běžným kovům, kde působící síla s deformací narůstá [12, 31].

**Obr. 10** Superelastická deformační křivka SMA s hysterezi a nelineárním průběhem [31]

### 2.8.2. Pseudoelasticita

Pseudoelasticita je vlastnost podobná superelasticitě, která se projevuje za nižší teploty  $T < M_S$  (výchozím stavem je martenzitická struktura). Namáháním při této teplotě se součástka snadno deformuje v rozsahu  $\pm 5\%$  ( $10\%$ ) a postupně se vytvoří nejvýhodnější varianta martenzitu vzhledem k působícímu zatížení. Za touto mezí a při



odtížení se zorientovaný martenzit chová elasticky. Tento jev se nazývá pseudoelasticita. Ačkoli chování materiálu se zdánlivě podobá chování běžných kovových materiálů (viz obr. 11), zde u SMA nedochází k pohybu skluzových dislokací, které způsobují nevratné tvarové změny, ale dochází pouze k pohybu fázových a vnitřních rozhraní typu dvojčat. To znamená přesun jedné varianty martenzitu v druhou, za daných podmínek nejvýhodnější. Po odtížení martenzit opět zpětně transformuje do jediné varianty austenitu za stále konstantní teploty [12, 31].

**Obr.11** Křivka závislosti napětí – deformace při projevu pseudoelasticity, průběh zdánlivě podobný chování běžného kovu [31]

### 2.8.3. Jednocestný tvarově paměťový jev (Shape Memory Effect - SME)

U jednocestného paměťového efektu se tvar materiálu zachovává jen v austenitické fázi, slitina si tzv. „pamatuje“ jen jednu polohu (austenit). Jde o běžný paměťový efekt, vzorek je deformován v nízkoteplotní fázové oblasti martenzitu (pod  $M_S$  resp. pod  $M_F$ ). Deformace se zachovává i po uvolnění napětí. Po následném ohřevu do intervalu teplot  $A_S - A_F$  probíhá zpětná fázová přeměna martenzitu na austenit doprovázená návratem vzorku do své původní geometrické podoby. Při opakovaném ochlazení do oblasti teplot pod  $M_F$  nedochází k viditelné makroskopické změně rozměrů. Paměťový efekt je možné aktivovat až následně po nové deformaci martenzitu, která však nesmí překročit určitou mezní hodnotu, při které již dochází ke generaci dislokací. Po překročení mezních hodnot deformace probíhá běžný plastický proces s nevratnou deformací, kterou již nelze odstranit ani po ohřevu nad teplotu úplné zpětné fázové transformace (tj. nad  $A_F$ ). Běžně dosahované hodnoty vratné deformace většiny slitin vykazujících tvarově paměťové chování (a tedy i Ni-Ti) jsou v intervalu  $6 - 8\%$  ( $10\%$ ) [17].

### 2.8.4. Dvoucestný tvarově paměťový jev (Two - Way Shape Memory Effect - TWSME)

Základním rysem je opakovatelná vratná změna tvaru vzorku se změnou teploty. Oproti již zmíněnému jevu SME jev TWSME umožňuje zachovávat tvar materiálu i v martenzitické fázi. Materiály s TWSME vykazují menší velikost vratné deformace a navíc brání-li se materiál změně tvaru, může dvoucestná tvarová paměť vymizet. První etapa probíhá zcela ve shodě s dříve popsaným SME (deformovaný vzorek při teplotě pod  $M_F$  resp.  $M_S$  získá zpět původní tvar okamžitě po ohřevu do oblasti stability vysokoteplotní fáze). Avšak ochlazování je provázeno spontánní změnou makroskopického rozměru v souvislosti se vznikem desek martenzitu s unifikovanou orientací. To znamená, že slitina přejde přímo do jedné preferované varianty martenzitu s následkem neschopnosti kompenzovat rozměrové změny po transformaci [17, 45, 46].

TWSME není inherentní materiálovou vlastností tvarově paměťových slitin, ale je vyvolán tepelně mechanickým zpracováním matrice - tzv. tréninkem transformačních cyklů. Tímto speciálním tepelně mechanickým zpracováním je vyvolána právě zmiňovaná dominantní a spontánní tvorba přednostní martenzitické struktury [46, 47]. Při tréninku dochází k iniciaci změn strukturní stability jednotlivých fází a změn substruktury v souvislosti se vznikem a redistribucí vnitřních defektů a dále se generují určité typy mikrostrukturní asymetrie. Trénink lze provést pomocí přesné deformace pod teplotou  $M_S$ , cyklickým tepelným zatěžováním, použitím precipitátů, nuceným stárnutím materiálu. TWSME tak představuje odezvu materiálu na změnu vnějších parametrů. Hlavní strukturní změny ovlivňující vznik TWSME jsou založeny na vytváření charakteristického uspořádání dislokací a na přítomnosti tzv. stabilizovaného martenzitu [48, 49].

## 2.9. Slitiny na bázi Ni-Ti-Me

Dosud byla pozornost věnována pozornost ekvatomárním „čistým“ slitinám na bázi Ni-Ti. Pro technické a další jiné aplikace nacházejí využití také slitiny ternární, tvořené Ni, Ti a legujícím prvkem. Přídavné legující prvky, případně nežádoucí příměsi výrazně ovlivňují transformační teploty (viz tab. 2), mechanismy i produkty přeměny. Je tedy zřejmé, že ternární systémy paměťových slitin vykazují zcela jiné charakteristiky, než je tomu u ekvatomárních Ni-Ti slitin. Jako legujícího prvku se nečastěji používají kovy: Cu, Fe, Al, Co, V, Ta, Mo, W, Nb, Pd, Hf, Zr. S omezením na využití v medicínské praxi je tato kapitola zaměřena pouze na legující prvky Co a Ta [12].

**Tab. 2** Vliv legujících prvků na transformační teplotu slitin  $(\text{Ni-Ti})_{0,95}\text{Me}_{0,05}$  [12]

Transformační teploty slitin Ni-Ti, Ni-Ti-Me				
	$M_S$	$M_F$	$A_S$	$A_F$
Ni-Ti	60	52	71	77
Co	-	-	0	25
Ta	v ternárních systémech Ni-Ti-Ta je teplota $M_S$ méně citlivá na změny			

### 2.9.1. Ni-Ti-Co

Kobalt nahrazuje nikl v malých množstvích (do 3 at. %), a stabilizuje pseudoelastické vlastnosti. Slitiny Ni-Ti-Co nacházejí uplatnění zejména v zubním lékařství [50].

### 2.9.2. Ni-Ti-Ta

Tantal je téměř zcela korozně odolný v prostředí tělních tekutin, není toxický a má velký hmotnostní absorpční koeficient rentgenového záření. Proto jej lze s úspěchem využít pro přípravu slitin Ni-Ti-Ta, které se používají při lékařských aplikacích *in vivo*<sup>14)</sup>. S rostoucím obsahem Ta (max. 4 at. %) rostou i transformační teploty [12].

## 2.10. Příprava slitin na bázi Ni-Ti

Z důvodu zamezení vstupu nežádoucích příměsí se vlastní výroba slitin Ni-Ti realizuje většinou tavením ve vakuu. Dnes je známa řada různých způsobů tavení (tavení v plazmové peci, tavení ve vysokofrekvenční indukční vakuové peci, tavení v obloukové vakuové peci). Další možnou alternativou je příprava cestou práškové metalurgie. Při samotném tavení působí nepříznivě především prvky uhlík a kyslík. Dalším problémem je dodržení vhodných podmínek krystalizace a s tím související minimalizace mikro a makrosegregace. Rovněž je nutné zabránit znečištění materiálu nekovovými vměstkami (např. z tavicích kelímků, tavných elektrod). Tvorba karbidu a oxidu titanu z Ni-Ti slitiny způsobuje posuvy koncentrací jednotlivých prvků s následnými změnami teplot přeměn. Vznikem nízko - tavitelné fáze  $Ti_2Ni$  dochází k výrazné náchylnosti k tvorbě trhlin za tepla [12, 25]. Komerčně nejvíce využívané jsou dvě metody přípravy slitiny, a to výše zmíněné obloukové a indukční tavení ve vakuové peci [29].

### 2.10.1. Příprava slitin ve vysokofrekvenční indukční vakuové peci

Při vakuovém indukčním tavení může být chemické homogenity dosaženo volbou vhodné velikosti střídavého proudu, který ovlivňuje indukci a tím také promíchávání taveniny. Na kvalitu ingotu zde má zásadní vliv materiál kelímku. Rozhodujícím faktorem vhodnosti použití kelímku je jeho obsah kyslíku. Jako nepoužitelné lze označit kelímky z  $Al_2O_3$  a  $MgO$ . U grafitových kelímků se zanedbatelným obsahem kyslíku musí být brána v úvahu silně teplotně závislá absorpce uhlíku. Uhlík je dobře rozpustný v tekutém niklu a je známa jeho afinita i k titanu. Nápadité je vyložení povrchu kelímku plíšky z Ti, neboť následně vzniklá vrstva TiC působí jako difuzní bariéra. Obsah uhlíku ve výsledném kovu je nižší než při „klasickém“ uspořádání vsázky. Při použití čistého grafitového kelímku má první vytavený ingot vyšší koncentraci uhlíku než následující a to vlivem zmiňované difuzní bariéry TiC. Běžně jsou slitiny na bázi Ni-Ti taveny při teplotě  $\sim 1500$  °C. Pod touto teplotou může být absorbováno přibližně 800 ppm uhlíku. Ještě nižšího obsahu uhlíku, pod 500 ppm je možné dosáhnout použitím kelímku z CaO [12, 51, 52].

### 2.10.2. Příprava slitin v obloukové vakuové peci

Při obloukovém vakuovém tavení není tavenina v kontaktu s grafitovým kelímkem, tudíž touto metodou je možno dosáhnout „čistšího“ produktu. Obsah uhlíku zpravidla nepřekročí 200 ppm [25]. Proti znečištění zde působí ztuhlý materiál na stěnách měděné pánve chlazené vodou. Proces přípravy je provázen i několika nevýhodami, mezi které patří malý objem získané taveniny a špatná konvekce v tavenině, která způsobuje nehomogenitu ingotů. Lepší homogenity lze dosáhnout několika opakovanými cykly tavby. V současnosti je pro komerční ingoty z Ni-Ti používáno také stupňové obloukové tavby [12].

### 2.10.3. Příprava slitin v plazmových pecích

Plazmové zonální tavení je další metodou přípravy slitin. Vsázkový materiál se umístí do měděného, vodou chlazeného krystalizátoru, který je unášen šroubem pod plazmovým hořákem. V tavicím prostoru je dosaženo inertní atmosféry čerpáním argonu, který slouží zároveň jako plazmotvorný plyn. Plazma dosahuje teplot až  $\sim 1500$  K [53, 54].

Z důvodu vysoké reaktivity titanu ke kyslíku jsou kladeny vysoké požadavky na čistotu argonu. Právě čistota použitého argonu je rozhodující faktor kvality získané slitiny, neboť přítomnost zbytků dalších plynů ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ) způsobí vznik řady nevýhod metody jako celku. Komerčně získaný argon je tedy nezbytné ještě dočišťovat přímo před vstupem do pece v čističce argonu [55].

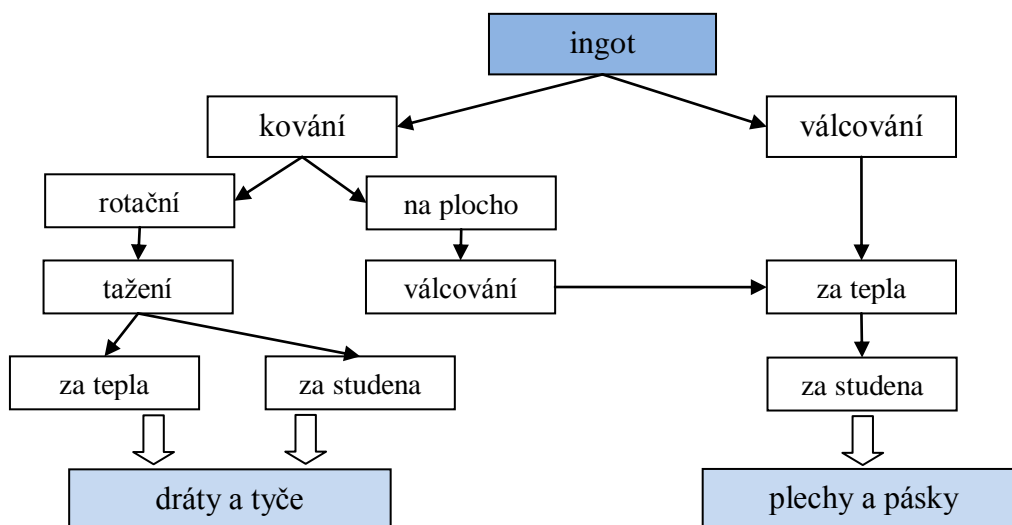
Plazmové pece mají také oproti klasickým agregátům řadu výhod, zejména:

- zamezení znečištění taveného materiálu oproti výše zmíněným metodám (např. znečištění grafitem z elektrod obloukové pece nebo z tavných kelímků indukční pece);
- možnost získat nízkoteplotní plazmu z libovolné směsi plynů (atmosféra oxidační, redukční, inertní);
- inertní atmosféra v tavicím prostoru zabraňuje naplynění kovu a naopak umožňuje téměř stoprocentní využití legující přísady;
- snížení odpařování kovu vlivem tlaku inertního plynu;
- vysoké a snadno regulovatelné teploty;
- vysoká rychlost tavení účinkem vysoké koncentrace energie, proudění plazmatu a rychlého přenosu tepla na materiál [12].

## 2.11. Tváření materiálů na bázi Ni-Ti

Deformační chování intermetalických slitin Ni-Ti s licí strukturou a podmínky tváření lze předpovídat právě na základě stavu struktury, která obecně vychází z binárního diagramu na obr. 1. Reálné teploty tváření leží v oblasti  $\sim 1000$  °C, kde je struktura tvořena dominantní fází NiTi. Plastické vlastnosti této fáze jsou předurčeny velikostí zrna licí struktury a vyloučením příměsí na hranicích zrn. Hrubostranná výchozí struktura, nízká hodnota plasticity a vysoký deformační odpor jsou důvodem obtížné zpracovatelnosti materiálu na bázi Ni-Ti [12].

Paměťové materiály na bázi Ni-Ti se používají především ve formě drátků, pásků a trubek. Následně po metalurgické přípravě je tedy přirozené zařadit tvářecí procesy za účelem zpracování materiálu z formy odlitku do konkrétního požadovaného tvaru. Možnosti tváření slitiny Ni-Ti jsou patrné ze schématu na obr. 12.



Obr. 12 Schematické znázornění možností tváření Ni-Ti slitin [12]

### 2.11.1. Návrh technologického postupu výroby drátku z Ni-Ti

Pro výrobu drátků vhodných pro lékařské aplikace lze sestavit technologický postup, složený z následujících operací [12]:

- Výroba vstupního polotovaru válcováním, protlačováním nebo kováním v tvarových kovádlech
- Rotační kování
- Tažení (hrubé, střední, jemné)

#### 2.11.1.1. Válcování

Zvláště podélné válcování kruhových průřezů je vysoce výkonným a ekonomickým způsobem výroby tyčí a drátů. S výhodou se využívá kontinuálního procesu válcování v kalibrech. Pokud se při procesu materiál příliš zpevňuje, je nutno zařadit mezioperační žíhání v inertní atmosféře argonu. Samotná technologie válcování slitin Ni-Ti se nijak principiálně neodlišuje od technologie válcování běžných ocelí. Válcováním lze dosáhnout průměru drátku asi 3 mm [12, 56].

#### 2.11.1.2. Rotační kování

Materiál je tvářen velkým počtem úderů dvou kovacími čelisti, které se pohybují proti sobě a velmi rychle se otáčejí kolem osy kované tyče [12]. Ohřev tyčí na kovací teploty se provádí v elektrických odporových pecích s ochrannou atmosférou inertního plynu (argon). Oproti předešlé metodě se u rotačního kování dosahuje nízké produktivity, která je omezena způsobem tváření, rozměry výchozího polotovaru (tyče s max.  $\varnothing \approx 25$  mm). Dalším problémem je ztráta kovu propalem ( $\sim 5$  %) a naplynění povrchových vrstev. Projevuje se zde dále velká křehkost Ni-Ti, která výrazně ztěžuje operace kování a tažení v počátečních průchodech [57]. Např. drát o průměru 3 mm dosahuje maximální tažnosti okolo 3 %. Na strojích se kovají tyče až do konečného minimálního průměru 2,3 mm. Redukci např. z výchozího průměru drátu 10 mm na zmiňovaný minimální průměr 2,3 mm (2,25 mm) je nutné provést na 16 operacích ohřevu (interval ohřevu 900 až 1050 °C) a kování [12].

#### 2.11.1.3. Tažení

Výroba tenkých drátů ze slitin Ni-Ti je možná tažením. Vstupními polotovary jsou dráty získané v předešlých operacích výroby. Používá se tažení za tepla i za studena a vzhledem k vysokému deformačnímu odporu materiálu je limitujícím faktorem výroby síla potřebná pro tažení a tvařitelnost. Princip je velmi podobný jako u aplikace této technologie při výrobě tažením ocelových drátů. Účinkem tahové síly v osovém směru se drát protahuje průvlakem, přičemž se průřez drátu zmenšuje [12]. Některé typické parametry uvádí tab. 3.

**Tab. 3** Optimální úhly prův laku pro tažení Ni-Ti materiálů [58]

Průměr drátu [mm] (teplota tažení 600 - 850 °C)	Materiál prův laku	Úhel prův laku $\alpha^\circ$
$\varnothing d > 0,25$	slinuté karbidy	8 až 10
$\varnothing d < 0,25$	diamant	7 až 9

Opět je nutné zavést mezioperační žihání (800 ÷ 900 °C) v ochranné argonové atmosféře z důvodu odstranění zpevnění snížením deformačního napětí, vzniklého při tažení, neboť při tomto procesu se Ni-Ti výrazně zpevňuje. Tímto opatřením zabráníme přílišnému opotřebení a vydření průvlatku. Běžnými materiály na průvlatky jsou slinuté karbidy (WC-Co), tvrdokov (WC) ale hlavně diamant. Nezbytné je použití mazadel, jimiž mohou být např. koloidní roztok grafitu ve vodě, MoS<sub>2</sub>, lubrikanty na olejové bázi nebo sodné mýdlo. Jako zajímavé literatura uvádí rychlosti tažení dosahujících hodnot až 80 m/min. Metodou tažení lze dosáhnout značně malých průměrů drátků a to až 0,05 mm [12, 59, 60].

## 2.12. Tendence využití nových technologií při zpracování slitin na bázi Ni-Ti

Jak již bylo dříve uvedeno, jednou z příčin obtížné zpracovatelnosti slitin Ni-Ti je výchozí hrubozrnná struktura s nízkou hodnotou plasticity a vysokým deformačním odporem. V případě dosažení zjemnění zrna polykrystalický kovový materiál získá vyšší hodnoty pevnostních vlastností při zachování dostatečné houževnatosti. Současně lze předpokládat nárůst plastických vlastností a dosažení vhodnějších podmínek pro tváření [12].

### 2.12.1. Jemnozrnné Ni-Ti materiály a jejich vlastnosti

Problematice vývoji vlastností jemnozrnných Ni-Ti materiálů a zvláště pak nanokrystalickému Ni-Ti je v současnosti věnována značná pozornost odborníků. Významným cílem výzkumu je umožnění zpracování intermetalik za pokojové teploty a vyvolání jejich superplastického chování za nízkých teplot. Závislost mezi velikostí zrna a pevnostními vlastnostmi polykrystalického materiálu popisuje Petch-Hallův vztah:

$$\sigma_y = \sigma_o + k \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (I)$$

kde  $\sigma_y$  je mez kluzu,  $\sigma_o$  je napětí potřebné pro překonání Pierls-Nabarrova třecího napětí, odporu rozpuštěných cizích atomů, odporu precipitátů v tuhém roztoku a defektů mřížky,  $k$  je konstanta a je měřítkem smykového napětí potřebného pro uvolnění nahromaděných dislokací a  $d$  je velikost zrna [12].

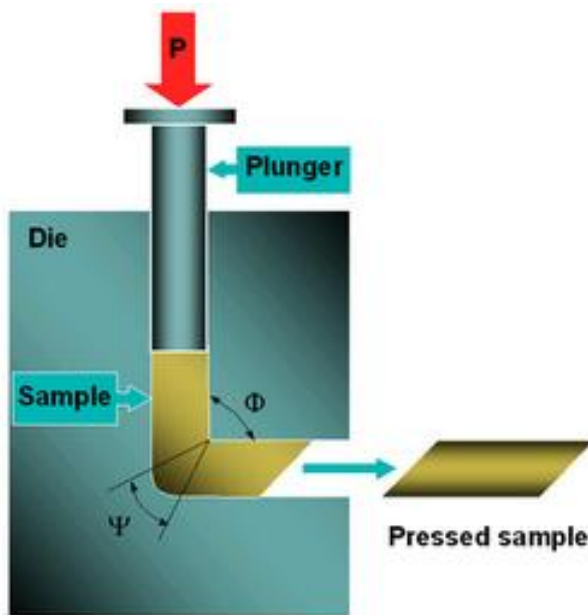
Ze vztahu (I) vyplývá, že pevnost a tvrdost materiálu roste s klesající velikostí zrna ve struktuře. Za předpokladu stejného mechanismu zpevnění, může zmenšení zrn až na úroveň nanometrů znamenat velké zvýšení pevnosti. Při velikosti zrn 10 ÷ 20 nm se hodnota meze kluzu blíží teoretické pevnosti materiálů. Obecná platnost vztahu (I) je použitelná i pro slitiny Ni-Ti, s výjimkou pro oblast velkých zrn a velmi jemných zrn (~ pod 10 nm) [12].

Při přípravě ultra jemnozrnných Ni-Ti materiálů je zapotřebí dosáhnout extrémních hodnot plastické deformace. Intenzivní plastickou deformací (SPD - Severe Plastic Deformation) lze s výhodou získat téměř homogenní materiál. Postupně bylo vyvinuto mnoho metod založených na SPD k vytváření struktur o velikosti zrn v rozmezí 10 ÷ 1000 nm. Významné místo mezi nimi zaujímá úhlové kanálkové protlačování (ECAP) [12].

### 2.12.2. ECAP – Equal Channel Angular Pressing

ECAP umožňuje deformaci smykem beze změny rozměrů (průřez) protlačovaného materiálu. Nástroj je tvořen průtlačníkem a zápustkou, která se skládá z dvou kanálků stejného průřezu, které se protínají a vytvářejí úhel od 90 do 120°. Schéma technologie je zachyceno na obr. 13. Při protlačování materiálu zápustkou dochází v místě okolí zlomu kanálku k smykové deformaci. Pro dosažení SPD a jemnějšího zrna může být postup několikrát opakován. V jednom průchodu je pro skutečnou deformaci určující úhel  $\Phi$ , který svírají podélné osy obou kanálků a zaoblení rohu. Úhel  $\Phi$  určuje velikost smykové deformace v jednotlivých průchodech. Odtud lze smykovou deformaci vyjádřit vztahem:

$$\gamma = 2 \cdot \cotg(\Phi/2) \quad (\text{II})$$



Menší úhel  $\Phi$  způsobí vyšší deformaci a postup zjemňování zrna je efektivnější. Jako nejúčinnější úhel je uváděn úhel 90°. Avšak pro obtížněji tvářitelné materiály na bázi Ni-Ti je nutné použít úhel větší spolu s vyšší teplotou protlačování. Spolu s počtem průchodů je pro vývoj mikrostruktury (úroveň zjemnění zrna, tvar zrna) a výsledných vlastností určující výběr technologické cesty. Technologickou cestou je méně otáčení vzorku podél jeho podélné osy mezi jednotlivými průchody [12].

**Obr. 13** Princip ECAP: Působením tlaku (P) se píst (Plunger) zasouvá do lisovnice (Die) a protlačuje před sebou vzorek (Sample). Podélné osy vstupního a výstupního kanálku svírají úhel ( $\Phi$ ). Vyznačený úhel ( $\Psi$ ) charakterizuje zaoblení přechodu kanálků [61]

### 2.13. Aplikace Ni-Ti

Slitiny na bázi Ni-Ti jsou z pohledu aplikace v lékařství považovány za materiál progresivní a velmi přínosný. Základním předpokladem tohoto použití je biokompatibilita slitin, diskutovaná v kapitole 2.3., a další specifické vlastnosti tohoto biomateriálu. V praxi jsou dodávány zdravotnickým zařízením dvě hlavní slitiny:

- SE508 (superelastická slitina);
- SM495 (slitina s projevem tvarové paměti) [62].

Použitelnost těchto materiálů je značná. Konkrétní uplatnění nacházejí slitiny v traumatologii a ortopedii při fixaci zlomenin kostí a páteře (viz obr. 14), v ortodoncii při výrobě rovnátek a nástrojů na kořenové kanálky [12].





**Obr. 14** Příklad aplikace Ni-Ti v oblasti chirurgie a ortopedie (stenty, fixace zlomenin kostí, fixace páteře [63])

V ortopedických aplikacích se slitiny Ni-Ti používají již od 70. - tých let 19. stol, kdy byly předloženy první studie. Jedna z prvních *in vitro*<sup>15)</sup> studií, která se týkala skoliózy, navrhla použití implantovaných Ni-Ti prutů. Dnes se běžně užívá implantátu ze slitin Ni-Ti. Léčení bývá úspěšné bez vážnějších komplikací [12].

V případě rovnátek se s výhodou využívá jevu tvarové paměti (viz obr. 15), neboť drátek ve snaze dosáhnout původního tvaru působí na zuby konstantní silou.



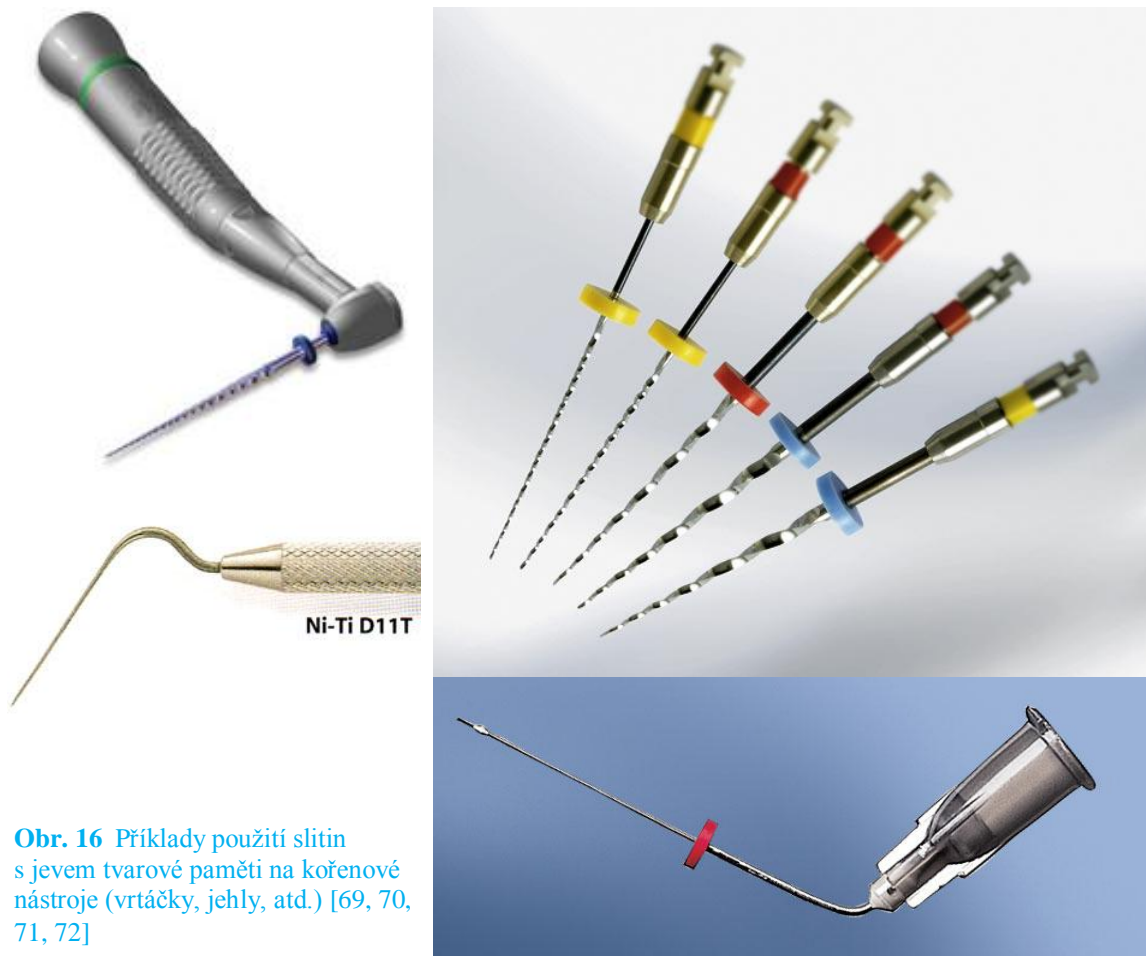
**Obr. 15** Dentální aplikace Ni-Ti, drátky zubních rovnátek [64]

Kořenové kanálky se při jejich léčbě mechanicky rozšiřují a čistí. Pro tyto účely se dnes používají nástroje (vrtáčky) z Ni-Ti. Tato slitina poskytuje pružnost a ohebnost nástroje, následně tedy umožňuje jemnou manipulaci s nástrojem během lékařského výkonu s větší odolností vůči zalomení při rotaci v kořenovém kanálku. Použití Ni-Ti kořenových nástrojů přináší bezpečnější, rychlejší a kvalitnější šetření než nástroje ocelové [65].

Aplikace kořenových nástrojů jsou znázorněny na obr. 16.

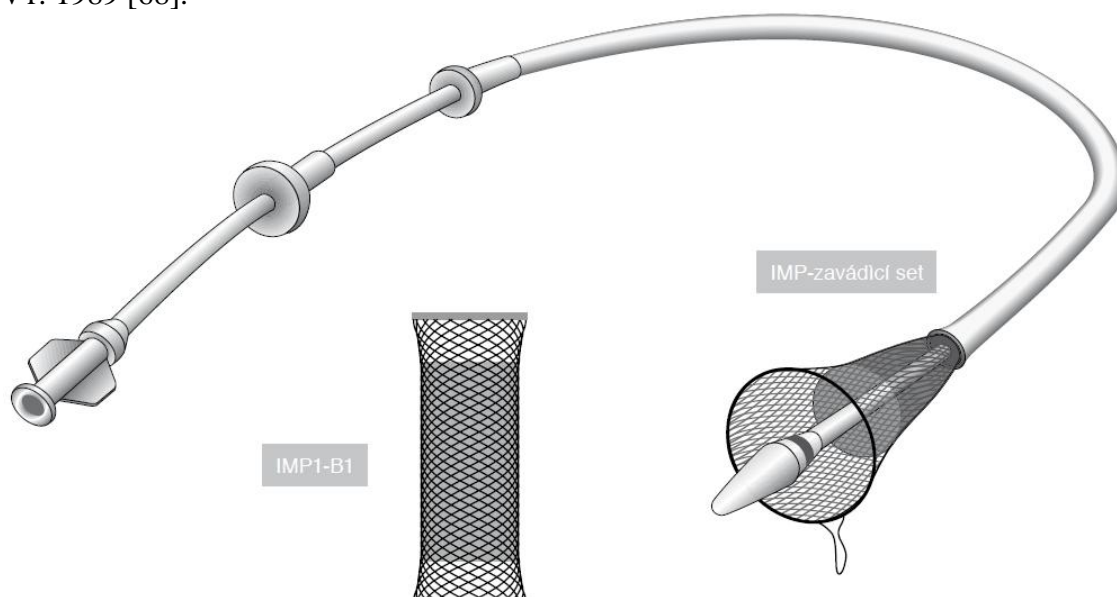
Další možnosti uplatnění tyto materiály nalézají ve výrobě kardiovaskulárních nástrojů (katetrů, stentů, angioplastů<sup>2)</sup>, jehel, sond, apod). Významné je i jejich použití na části pohonných jednotek umělých implantátů, zejména srdce a ledviny. Zřejmě historicky prvním vaskulárním zařízením byl tzv. Simon Nitinol Filter (SNF), použitý při léčení plicní embolie. Filtr byl vložen jako rovné tenké vlákno přes tenký katetr, který je používán při angiografické diagnostice. Změnou teploty materiálu na tělesnou teplotu došlo ke změně tvaru filtru a jeho zakotvení na požadovaném místě. Dnešním trendem je používání samoexpanzních Ni-Ti stentů. Tenký Ni-Ti stent je umístěn v zužující se tepně, a jakmile se roztáhne, rozšíří i vlastní tepnu [66].

<sup>15</sup> lat. „ve skle“ tj. ve zkumavce, za umělých, laboratorních podmínek. Testování účinků nejprve na kultuře buněk pěstovaných ve zkumavce [5]

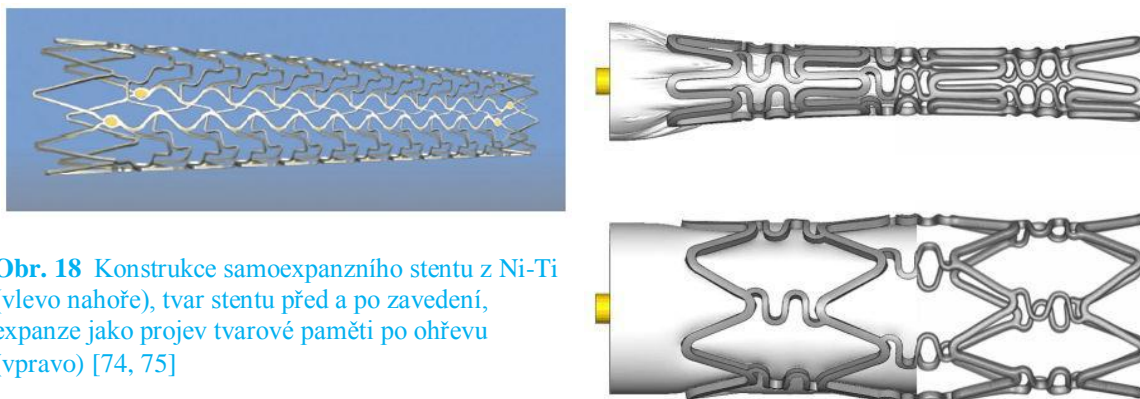


**Obr. 16** Příklady použití slitin s jevem tvarové paměti na kořenové nástroje (vrtáčky, jehly, atd.) [69, 70, 71, 72]

Samoexpanzní stenty (viz obr. 17 a 18) pokrývají širší oblast použití. Jedna z možných aplikací je jícnový Ni-Ti stent, který je jednoduchý na implantaci a zajišťuje efektivní zmírnění nádorových problémů bez výraznějších komplikací. Pro problémy s ucpávacími se žlučovody je možné účinně aplikovat žlučnickové stenty [66, 67]. Dále známé je užití prostatických stentů, které se rozšířilo po prvním úspěšném pokusu v r. 1989 [68].



**Obr. 17** Systém zavádění stentu z Ni-Ti [73]



**Obr. 18** Konstrukce samoexpanzního stentu z Ni-Ti (vlevo nahoře), tvar stentu před a po zavedení, expanze jako projev tvarové paměti po ohřevu (vpravo) [74, 75]

Drátků z Ni-Ti s projevem tvarové paměti lze rovněž využít ke konstrukci tzv. „košíků na kameny“ (Stone Baskets), které umožňují zachycení kamenů i ve spodní části ledviny.[76]. Funkce košíků je patrná z obr. 19.



**Obr. 19** Stone Baskets, neboli „košík na kameny“ z drátků z Ni-Ti [76]

Závěrem je důležité zmínit, že implantáty ze slitin Ni-Ti po zavedení do organismu vyvolávají i určitá negativa. Jedním z vážných problémů neomezeného využití těchto materiálů je alergická reakce na Ni, diskutovaná již v kapitole 2.3. Obecně lze říci, že při předpokladu vyhovujících mechanických vlastnostech materiálu je hlavním faktorem rozhodujícím o zavedení materiálu do medicínských aplikací právě biokompatibilita (viz kap. 1.2). K tomuto posouzení vhodnosti je vždy nutné provedení mnoha klinických studií.

## 3. TITAN A JEHO SLITINY V LÉKAŘSKÝCH APLIKACÍCH

### 3.1. Historie vývoje, současné poznání

Jako kovový prvek byl titan objeven roku 1791 anglickým duchovním a amatérským chemikem a geologem Williamem Gregorem v minerálním ilmenitu ( $\text{FeTiO}_3$  – oxid železito – titaničitý). V dalších různých formách a sloučeninách (např.: rutil  $\text{TiO}_2$  – oxid titaničitý) tvoří ~ 0,6 % zemské kůry. Obtížnost výroby byla dána zejména vysokou reaktivitou s kyslíkem, vodíkem, uhlíkem a dusíkem za zvýšených teplot. K izolaci titanu nemohlo být tedy efektivně využito běžných hutních metod jako u většiny ostatních kovů. Vzhledem k jeho obtížné výrobě se titan objevoval během 40. let minulého století výhradně jako laboratorní prvek. Titanu o 95 % - ní čistotě bylo dosaženo až v roce 1887 švédskými chemiky Lars Fredrikem Nilsonem a Otto Petterssonem, redukcí tetrachloridu titanu sodíkem ve vzduchotěsné ocelové lahvi. Francouzský chemik Ferdinand Frederick Henri Moissan použil elektrickou tavnou pec pro dosažení 98 % - ní čistoty. Téměř čistý titan získal až v roce 1910 americký chemik Matthew Arnold Hunter. Čistý titan ve formě krystalů je možno vidět na obr. 20. Pro své mimořádné vlastnosti se dostalo titanu větší pozornosti a jako takový se začal prakticky průmyslově využívat v padesátých letech, a to jako konstrukční prvek v letectví a kosmonautice. Přibližně do konce 60. let byla výroba kovového titanu soustředěna výhradně v tehdejších SSSR. Pro zmíněné technické aplikace byl titan strategickým materiálem, který byl dále předmětem mnoha výzkumů, a s využitím nových poznatků se titan začal uplatňovat i v medicíně [2, 77, 78].



Obr. 20 Tyčinka krystalů titanu [79]

V současnosti se k výrobě titanu využívá zejména tzv. Krollův proces, který vynalezl v roce 1932 lucemburský metalurg Dr. William Justin Kroll. Princip tohoto procesu je založen na působení chloru a uhlíku na rudy obsahující titan (ilmenit, rutil). Získá se chlorid titaničitý  $\text{TiCl}_4$  (tetrachlorid titanu) ve formě bezbarvé kapaliny, která se po přečištění redukuje roztaveným hořčíkem v argonové atmosféře na kov. Tímto vznikne tuhá, pórovitá látka, tzv. „titanová houba“, která se po odstranění hořčíku dále ještě zpracovává přetavením na titanové odlitky, titanové tyče atd. v atmosféře ochranného plynu (helium, argon) [78].

Titan se jako biomateriál pro medicínské a dentální náhrady začal používat od druhé poloviny 60. let minulého století ve formě technicky (komerčně) čistého titanu cpTi (viz kap. 3.4.2.) nebo titanových slitin. V současné době je Ti přednostně používán pro tyto aplikace před ostatními materiály, jako jsou slitiny nerezavějících ocelí a kobaltové slitiny. Toto výsadní postavení získal Ti zejména díky své výtečné biokompatibilitě. Po prvotním vývoji byly v popředí zájmu především slitiny Ti a snahou bylo využít jejich vysoké pevnosti. Typickým představitelem materiálu této generace je slitina Ti-6Al-4V. Jakmile však byla prokázána toxicita vanadu a hliník byl považován za prvek potenciálně toxický, byla vyvíjena značná aktivita v hledání a nahrazení těchto prvků jinými - netoxickými, mezi které řadíme tantal (Ta), molybden

(Mo), niob (Nb) a zirkonium (Zr). Rovněž byl vývoj zaměřen na  $\beta$  titanové slitiny charakteristické nízkou hodnotou modulu pružnosti. Podobně jako toxicita, byl u některých prvků pozorován alergogenní<sup>16)</sup> potenciál. I některé slitiny Ti jako např.: Ti-20Cr-0,2Si, Ti-20Pd-5Cr a Ti-13Cu-4,5Ni používané v dentálních aplikacích obsahují prvky, označené za alergenní. Technicky čistý Ti je stále upřednostňovaným materiálem dentálních aplikací. Požadavkem jeho vývoje je zachování nízké hodnoty modulu pružnosti a další zvýšení mechanických vlastností s použitím pouze biologicky vhodných prvků. Jako možné a zároveň výhodné řešení tohoto úkolu je použití řízené změny struktury cpTi při získání nanostrukturního Ti (nTi). Tohoto materiálu je dnes použito pro nejnáročnější dentální aplikace [80].

### 3.2. Úvod k TITANU a jeho slitinám

V současné době je titan a jeho slitiny nejpoužívanějším bioinertním materiálem. Titan je nezbytnou součástí dnešní implantologie, zejména díky své schopnosti biointegrace<sup>17)</sup>. Tato schopnost spolu s velmi příznivou biokompatibilitou (viz kap. 3.3.) zaručuje titanu jeho široké uplatnění v oboru medicíny [3].

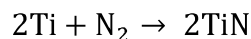
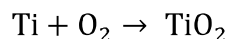
Titan se v medicínských aplikacích používá ve formě slitin - nejnámější slitinou je již zmíněná Ti-6Al-4V, ale také jako technicky čistý titan. Z tohoto důvodu je vhodné zde uvést bližší charakteristiku tohoto prvku a jeho vlastnosti [77, 81, 82]:

- Dokonale čistý titan se při zatížení chová plasticky, naopak Ti běžné čistoty je považován za pevný, poměrně tvrdý kov. V obou zmíněných případech je Ti vysoce chemicky stabilní (při čistotě 99,9 % Ti vykazuje  $R_{p0,2} = 190$  MPa,  $R_m = 300$  MPa a tažnost  $A_5 = 40$  %; čistotě 99,5 % odpovídá hodnota  $R_m = 500$  MPa);
- hustota Ti je  $4,506$  g/cm<sup>3</sup>, teplota tání  $1668$  °C, bod varu  $3287$  °C;
- nižší modul pružnosti ( $E = 105$  GPa) oproti ocelovým materiálům;
- smluvní mez pružnosti  $170 \div 480$  MPa;
- tvrdost (Vickers) je  $126 \div 211$  kg/mm<sup>2</sup>;
- materiál s vysokým poměrem pevnost / hustota;
- legováním (případně i určitým obsahem nečistot) lze získat vyšší mechanické vlastnosti, (výjimečně i zvýšení korozivzdornosti). Legujícími prvky jsou: hliník (Al), vanad (V), cín (Sn), niob (Nb), molybden (Mo), zirkon (Zr). Obecně legury snižují cenu slitiny v porovnání s čistým Ti, a např. Al snižuje i hustotu;
- další význam legujících prvků je v silné závislosti jejich obsahu na teplotě alotropické přeměny:
  - pod teplotou  $882$  °C je stabilní modifikace  $\alpha$ (Ti) s hexagonální krystalovou strukturou (hcp)
  - nad teplotou  $882$  °C je stabilní modifikace  $\beta$ (Ti) s kubickou prostorově centrovanou strukturou (bcc);

<sup>16)</sup> působící alergii [5]

<sup>17)</sup> ekvivalent k pojmu oseointegrace<sup>11)</sup>, (přímé spojení implantátu a kosti bez vmezeřené vrstvy vazivové tkáně) [2]

- titan je materiálem vysoce korozivzdorným a biokompatibilním (viz kap. 3.3.);
- vysoká reakční schopnost za zvýšených teplot (vzájemné působení téměř se všemi plyny při teplotách ~ 600 °C a vyšších) způsobuje obtíže při zpracování v procesech tavení a lití. Intenzivní reakce s plyny (kyslík, dusík) vede ke znehodnocení titanu. Mezi typické chemické reakce doprovázející zpracování Ti jsou:



oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ , vznikající za vysokých teplot, je porézni a proto nepůsobí ochranným účinkem jako pasivační vrstva. Plyny jako kyslík, vodík a dusík se vyznačují vysokou rozpustností v titanu v tuhém stavu a vytváří spolu s ním křehké chemické sloučeniny, snižující jeho vrubovou houževnatost a odolnost. Pokud je procesu přítomen uhlík, při vyšší teplotě se rozpouští. Za nižších teplot se naopak vylučuje ve formě karbidu titanu  $\text{TiC}$ , což se projevívá nárůstem tvrdosti při současném zvýšení křehkosti. Proto titan odléváme ve vakuu v kombinaci s ochrannou atmosférou argonu, kde lze dosáhnout vyšší čistoty výstupního produktu bez pohlcených plynů;

- nevýhodou je obecně složitější obrobiteľnosť, ktorou lze však již dnes hodnotit jako dostatečně zvládnutou;
- titan nelze pájet, ale to není příliš podstatné, neboť ho lze výborně svařovat laserem.

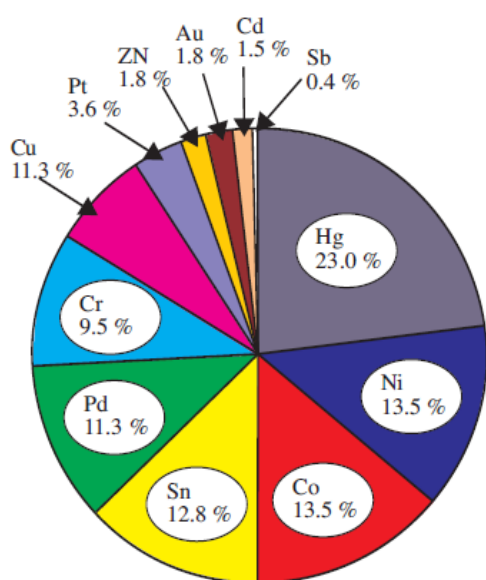
Důležitou roli sehrává již zmiňovaná čistota titanu. Dokonale čistý, tzv. chemicky čistý titan, získaný z jodidu titanu, je však velmi drahý a vhodný zpravidla pouze k laboratorním účelům. V medicínských aplikacích je využíváno dostupnějšího technicky čistého neboli c. p. (Commercially Pure) titanu (cpTi) s obsahem nejméně 99 % titanu. Odlišnost těchto dvou forem je tedy dána přítomným obsahem příměsových prvků (zejména vzdušné plyny O, H, N) ve složení c. p. titanu. Tyto příměsové prvky následně vedou k horším mechanickým vlastnostem [2].

Jak bylo již dříve naznačeno, v oboru medicíny se titanu Ti využívá v několika formách. Zmíněná titanová slitina Ti-6Al-4V je vhodným, lze říci i tradičním materiálem pro použití v oblasti medicíny. Jak samotný chemický zápis napovídá, slitina je tvořena z 90 % titanem, 6 % obsahu zaujímá hliník a zbylé 4 % připadají vanadu [2]. Další možnou podobou titanu využívaného v lékařství je objemový nanostrukturní titan, který tvoří pomyslný vrchol vývoje materiálů tohoto typu, tedy materiálu na bázi Ti aplikovaných v medicíně. Nanostrukturní titan, neboli nanostrukturní technický čistý titan (nTi), je tedy určitou formou cpTi, která se získá tvářením vstupního cpTi s využitím technologie těžké plastické deformace. nTi disponuje mimořádnými mechanickými vlastnostmi vhodnými pro případy použití v implantologii, jsou to především vysoká pevnost a mez kluzu [83].

### 3.3. Biokompatibilita a korozní vlastnosti titanu a jeho slitin

Titan je maximálně odolný vůči korozi v mnoha agresivních prostředích. Tato vlastnost je vyvolána tvorbou tzv. pasivační vrstvy, která zajišťuje bioinerci<sup>18)</sup> a v případě narušení je schopna se obnovit řádově v nanosekundách. Tato vrstva je tvořena stabilními oxidy (TiO, TiO<sub>2</sub>), případně hydridy titanu, kdy vrstva dosahuje tloušťky až 10 Å. Pro praktické použití je zásadní, že okamžitě po provedeném opracování titanového materiálu se tato vrstva oxidů obnovuje a Ti je tzv. „chemicky inertní“. Právě tato vrstva oxidů zaručuje titanu jeho vysokou biokompatibilitu ve smyslu lokálním i vzhledem k celému organismu. Jelikož Ti neuvolňuje žádné volné ionty, je tělem pacienta přijímán bez nežádoucí odezvy, jako jsou např. patologické reakce. Po zásluze lze tedy titan označit jako kov s nejvyšší biologickou snášenlivostí [2, 84].

Dalším faktorem, který ovlivňuje přijetí a zejména rychlost včlenění případného implantátu z Ti, je úprava jeho povrchu. Např. pro snadnější včlenění tohoto materiálu do kosti je vhodné povrch optimálně zdrsňit (granulovaná porozita). Pro tyto případy se využívá úpravy povrchu pomocí pískování, plazmováním, chemickými procesy, elektrochemickými a dalšími postupy. Tyto zde jmenované metody jsou předmětem rozličných výzkumů, které se zabývají analýzou trvanlivosti úprav a eventuálně možným vznikem metalózy<sup>5)</sup>. Nanomateriály (tedy i nTi) jsou známy biologicky odlišným chováním, přičemž mechanismy tohoto jejich rozdílného chování nejsou dosud zcela objasněny. Byly však prokázány výrazně lepší vlastnosti ve vztahu k adhezujícím<sup>19)</sup> živým buňkám při vzájemném kontaktu živé tkáně a nanostrukturovaného povrchu. V oblasti dentálních implantátů lze, podle některých autorů odborné literatury, dosáhnout spojení epitelu sliznice s povrchem titanového implantátu pomocí hemidesmozomů<sup>20)</sup> [2, 83].



**Obr. 21** Procentuální podíl jednotlivých prvků v alergii na kovy [80]

Titan není toxický ani karcinogenní a dále bez senzibilizačního či alergizujícího účinku. Naopak byl u titanu pozorován bakteriostatický efekt, vyvolaný komplexem vrstvy oxidu titanu [2]. Procentuální podíl jednotlivých prvků v alergii na kovy uvádí graf na obr. 21.

V případě titanových slitin, kde je Ti hlavní komponentou, doplněnou o přísadové legující prvky mezi které patří hliník, vanad (Titan Grade 5 – Ti-6Al-4V), chrom, paladium, zirkon, měď apod., může docházet k nedodržení podmínek biologické tolerance tohoto materiálu. Příměsí těchto kovů ve slitině sice zlepšují mechanické vlastnosti, ale mohou mít i negativní vliv na organismus. Snaha eliminovat obsah těchto prvků pro jejich toxicitu a reálně možné zvýšení koncentrace ve slitině s biologickými dopady tvoří základ vývoje těchto slitin [85].

<sup>18</sup> vlastnost materiálu, který je biologicky neaktivní, tzn., že je materiál tkání plně akceptovaný

<sup>19</sup> (z lat. adhaerere = vězet) adhezující, přiléhající, ulpívající [5]

<sup>20</sup> tj. buněčný spoj mezi epitelárními buňkami a pod nimi ležící bazální laminou

Několik výhod čistého Ti a Ti slitin u dentálních aplikací, podstatných z pohledu pacientova pohodlí:

- titan je lehký (vlastnost patrná zejména v dentálních aplikacích, kde podstatně zvyšuje komfort nošení náhrady. V porovnání se zlatem je 4x lehčí, což se např. u velkého můstku zřetelně projeví);
- další výhodou dentálních aplikací je „chuťová neutralita“ (pasivovaný povrch nijak nereaguje se slinami a potravinami, nevzniká kovová příchut' doprovázející mnohé jiné slitiny), rozmanitost použití (široké možnosti zpracování a ovlivnění vlastností umožňuje použít Ti jako jediný kov v ústech), nízká tepelná vodivost (reakce na horké či studené citlivé bez pocitu pnutí v zubech) a příznivá kombinace pevnosti s tvrdostí (odolnost vůči enormním silám působících při žvýkání) [84].

### 3.4. Klasifikace Ti materiálu

Přesné vymezení rozdělení Ti materiálů není zcela jednoduché, neboť nelze jednoznačně určit hranici mezi čistým titanem a slitinou titanu. Za pomyslnou hranicí je považován určitý podíl přísad vzhledem k základnímu prvku nebo procentuální zastoupení legur v celkovém složení. Je tedy možné se setkat s komerčně čistým titanem cpTi nazývaným rovněž slitinou, který obsahuje i další prvky, i když pouze ve velmi malém množství. V následující kapitole budou za slitiny označovány materiály s vyššími obsahy příměsí a materiály nižších obsahů příměsí nazveme čistým titanem, respektive technicky (komerčně) čistým. Takto k dané problematice přistupuje i převážná část autorů odborné literatury.

#### 3.4.1. Slitiny titanu

Jak již bylo dříve poznamenáno (viz kap. 3.2.), slitiny titanu disponují vyššími pevnostními vlastnostmi než čistý titan, které jsou primárně odvislé od obsahu legujících prvků, např.: Al, V, Sn, Nb, Mo, Zr, Cr, Ta. Dále byly také zmíněny dvě možné modifikace titanu  $\alpha$ Ti a  $\beta$ Ti, jejichž stabilitu legující prvky přímo ovlivňují. Nyní lze uvést základní dělení titanových slitin podle fázového složení\* [77]:

- $\alpha$  slitiny
- $\alpha + \beta$  slitiny
- $\beta$  slitiny
- intermetalika (např. Ni-Ti - viz kap. 2.)

##### 3.4.1.1. $\alpha$ slitiny

Tyto slitiny jsou legovány hliníkem (~ 7 %), cínem nebo zirkonem (možný i omezený obsah Mn, Fe, Cr a Mo). Tyto prvky spolu s kyslíkem, dusíkem a uhlíkem (O, N, C ve formě nečistot) je možno nazvat  $\alpha$  stabilizátory, neboť zvyšováním transformační teploty rozšiřují oblast  $\alpha$ . Struktura je tedy tvořena tuhým roztokem legujícího prvku v  $\alpha$ Ti. Slitiny jsou charakteristické vysokou houževnatostí při nízkých i vysokých teplotách. Nejvýznamnější slitinou této skupiny je slitina **Ti-5Al-2,5Sn** s hodnotou meze pevnosti  $R_m = 860$  MPa. Tento materiál se využívá v litém i tvářeném

---

\* do úplného rozdělení patří dále ještě pseudoslitiny (pseudoslitina  $\alpha$ , pseudoslitina  $\beta$ ). Těmto slitinám z hlediska nižšího významu nebude věnována další pozornost.



stavu. Obecně  $\alpha$  Ti je možné svařovat, avšak formování za pokojové teploty je obtížné [3, 81, 86].

#### 3.4.1.2. $\alpha+\beta$ slitiny

Slitiny typu  $\alpha + \beta$  obsahují  $\alpha$  a  $\beta$  tuhé roztoky, jedná se tedy o dvoufázové materiály. Slitiny obsahují zejména hliník spolu s vyšším množstvím prvků ( $2 \div 4$  %  $\beta$  stabilizátorů), které stabilizují fázi  $\beta$ Ti. Všestranně i v medicíně využívanou je slitina **Ti-6Al-4V**, přičemž ve formě této slitiny se zpracovává a využívá zhruba polovina veškerého titanu. Hliník stabilizuje  $\alpha$  fázi a vanad fázi  $\beta$ . U slitin  $\alpha + \beta$  lze vhodným tepelným zpracováním dosáhnout výrazného zpevnění (u Ti-6Al-4V až o 50 %). Slitina Ti-6Al-4V může dosáhnout hodnoty meze pevnosti  $R_m =$  až 1100 MPa [70]. U tohoto procesu se využívá polymorfni přeměny  $\alpha$ Ti  $\leftrightarrow$   $\beta$ Ti. Po ohřevu na teplotu 850 - 950 °C a výdrži na této teplotě ( $\alpha$ Ti  $\rightarrow$   $\beta$ Ti) následuje kalení do vody (přeměna  $\beta$ Ti  $\rightarrow$   $\alpha$ Ti nestačí proběhnout,  $\beta$ Ti transformuje bezdifúzní přeměnou na martenzit) a následně při stárnutí se martenzit rozpadá na jemnou směs  $\alpha$ Ti +  $\beta$ Ti s výsledným zvýšením pevnosti slitiny. Mechanické vlastnosti  $\alpha + \beta$  slitin jsou ovlivněny množstvím, tvarem, morfologií  $\alpha$  fáze a hustotou rozhraní fází  $\alpha$  a  $\beta$ . Slitiny  $\alpha + \beta$  se vyznačují právě zvýšenou pevností, dobrou tvařitelností, ale také obtížnou svařitelností [3, 81, 86].

Ve snaze zlepšení mechanických vlastností bylo jako legujících prvků použito chromu, paladia, mědi, zirkonu apod. Avšak prvky patřící do skupiny těžkých kovů mohou mít negativní vliv na biotolerabilitu materiálu. V případě dlouhodobého působení tělních tekutin tato je obava zřejmě oprávněná [83].

#### 3.4.1.3. $\beta$ slitiny

Tyto slitiny jsou legovány molybdenem, vanadem, manganem, chromem a železem, neboť tyto prvky snižují transformační teplotu a rozšiřují a stabilizují tak oblast  $\beta$  fáze. Prvky lze tedy přirozeně nazývat  $\beta$  stabilizátory. Ze slitin uplatňovaných v medicíně lze jmenovat slitiny **Ti-30Nb** a **Ti-30Ta**. Tyto slitiny jsou hojně užívány v zubním lékařství díky jejich koeficientu tepelné roztažnosti, který dosahuje podobných hodnot jako u fasetovací keramiky. Jsou tedy přirozeně výhodné pro kovokeramické tenkostěnné konstrukce [3, 81].

Titanmolybdenová slitina je tvářenou slitinou obsahující fázi  $\beta$ Ti a dle literatury označovanou jako  $\beta$  - titan. V oblasti ortodontie je používána od roku 1979 a obsahuje: 78 % titanu, 11,5 % molybdenu, 6 % zirkonu, 4,5 % cínu. Slitina je používána ve formě drátů, které se snadno tvarují a mohou být pájeny nebo svařovány. Dráty z  $\beta$ Ti se oproti drátům z nerezavějící oceli a slitiny Elgiloy vyznačují nižším modulem pružnosti, nižší smluvní mezí průtažnosti a vyšší odolností vůči korozi [3].

*Pozn.: Cín (Sn) ani zirkon (Zr) nemají vliv na transformační teplotu a nelze je tedy řadit ani do jedné skupiny tzv. stabilizátorů fáze.*

Chemické složení nejznámější a všestranně využívané slitiny Ti-6Al-4V v lékařství uvádí tab. 4. Slitina je zde označována dle normy ASTM (American Standards for Testing and Material).

**Tab. 4** Chemické složení slitiny Ti-6Al-4V (ASTM Grade 5) [87]

ASTM Grade W. Nr.	Fe max.	O max.	N max.	C max.	H max.	Al	V	Ti
Grade 5 6Al-4V 3.7165	0,40 0,30	0,20 0,20	0,05 0,05	0,08 0,08	0,015 0,013	5,5 - 6,75 5,5 - 6,75	3,5 - 4,5 3,5 - 4,5	zbytek

Základní mechanické vlastnosti slitiny Ti-6Al-4V (ASTM Grade 5) uvádí tab. 5.

**Tab. 5** Mechanické vlastnosti slitiny Ti-6Al-4V (ASTM Grade 5) [87, 88]

ASTM Grade W. Nr.	Mez pevnosti v tahu Rm [MPa]	Mez kluzu Rp <sub>0,2</sub> [MPa]	Prodloužení A <sub>5</sub> [%]	Tvrdość [HV]	Modul elasti - city [GPa]	Nárazová práce [J]
Grade 5 6Al-4V 3.7165	min. 895 min. 900	min. 828 min. 830	10 8 - 10	330 - 390	114	20 - 27

**Titan Grade 5** - je nejpoužívanější titanovou slitinou  $\alpha$  -  $\beta$  (Ti-Al6-V4), definovanou velmi vysokou pevností spolu s nižší tažností. Dále svařitelnost, malá specifická hmotnost, vysoká korozní odolnost a mimořádná biokompatibilita předurčuje tak tuto slitinu pro použití v lékařství. Slitina se může vyskytovat i ve formě ELI\*. Slitina **Titan Grade 5 ELI\*** (Ti-Al6-V4 ELI\*) je vlastnostmi podobná slitině Titan Grade 5. Odlišnost je dána mírně nižší pevností spolu s naopak vyšší tažností [89].

### 3.4.2. Technicky čistý titan (cpTi)

Na výrobu pasivních implantabilních prostředků zdravotnické techniky je v současné době hojně využíváno technicky čistého neboli c. p. (Commercially Pure) titanu (viz kap. 3.2.). Základní charakteristiky a vlastnosti čistého titanu jsou taktéž součástí kapitoly 3.2. Titan je dle norem ASTM (American Standards for Testing and Material) strukturován do několika tříd čistoty (grades). Norma ASTM F67 - 06, považující titan za mezinárodně uznávaný materiál medicínské aplikace, definuje čtyři typy čistého titanu cpTi dodávaného na trh: grade 1 ÷ 4. Tyto typy se liší obsahem kyslíku v rozsahu 0,18 ÷ 0,40 % a obsahem železa 0,20 ÷ 0,50 %. Právě množství příměsí zásadně určuje výchozí fyzikální a mechanické vlastnosti titanového materiálu. Pro určité náročné aplikace však nemusí mechanické vlastnosti cpTi vyhovovat daným požadavkům. Jistou nevýhodou cpTi jsou relativně nízké hodnoty pevnosti v tahu a únavové pevnosti. Na základě hodnot únavové pevnosti lze dále charakterizovat odolnost vůči cyklickému namáhání. Co je však u tohoto materiálu výhodnou vlastností, je relativně nízký modul pružnosti [3, 83].

\* ELI – extra low interstitial (velmi nízký obsah intersticiálních prvků) [87]

Výsledné vlastnosti odvozené od mikrostruktury, množství, poměru a počtu fází, jsou ovlivňovány mnoha faktory, mezi které patří způsob tavení, rychlost chlazení, teplota a doba zpracování a rovněž tepelné zpracování. Jako zásadní vlivy je možno označit lící teplotu a postup chlazení [3].

Chemické složení cpTi českého původu Poldi Titan 45 a ruský titan VT 1 - 0 uvádí tab. 6.

**Tab. 6** Chemické složení technicky čistého titanu Poldi Titan 45 a ruského titanu VT 1-0 [2]

Název	Ti	Fe	Si	C	O	N	H	Al + ostatní
Poldi Titan 45	99,39	0,20	0,05	0,08	0,12	0,05	0,01	0,1
VT 1 - 00	99,11	0,20	0,08	0,05	0,10	0,04	0,01	0,41

Převážná část zdrojů uvádí technicky čistý titan označovaný dle normy ASTM (tzv. americký cpTi). Takto je titan uváděn i v tab. 7.

**Tab. 7** Chemické složení slitin titanu označovaných dle normy ASTM [87]

ASTM Grade W. Nr.	Fe max.	O max.	N max.	C max.	H max.	Pd	Ti
Grade 2 3.7035	0,30 0,20	0,25 0,18	0,03 0,05	0,08 0,06	0,015 0,013	-	zbytek
Grade 4 3.7065	0,50 0,30	0,40 0,35	0,05 0,05	0,08 0,06	0,015 0,013	-	zbytek
Grade 7 3.7235	0,30 0,20	0,25 0,18	0,03 0,05	0,08 0,06	0,015 0,013	0,12 - 0,25 0,15 - 0,25	zbytek

Základní mechanické vlastnosti technicky čistého titanu uvádí tab. 8.

**Tab. 8** Mechanické vlastnosti slitin titanu označovaných dle normy ASTM [87, 90, 91, 92]

ASTM Grade W. Nr.	Mez pevnosti v tahu Rm [MPa]	Mez kluzu Rp0,2 [MPa]	Prodloužení A <sub>5</sub> [%]	Tvrdość [HV]	Modul elasticity [GPa]	Nárazová práce [J]
Grade 2 3.7035	min. 345 390 - 540	275 - 450 min. 250	20 22	160 - 200	103	40 - 82
Grade 4 3.7065	min. 550 540 - 740	483 - 655 min. 390	15 16	250	104	13 - 27
Grade 7 3.7235	min. 345 390 - 540	275 - 450 min. 250	20 22	150	103	40 - 82

**Titan Grade 2** – z pohledu spotřeby je Titan Grade 2 nejpoužívanějším druhem cpTi. Disponuje vyváženou kombinací užitných vlastností, tj. vysoké tažnosti a tvařitelnosti za studena (vyšší deformační schopnosti materiálu) a dostatečná pevnost. S vysokou čistotou je samozřejmě spojena vynikající korozivzdornost, která v kombinaci s biokompatibilitou opodstatňuje materiál k lékařským aplikacím. Titan Grade 2 je rovněž velmi dobře svařitelný a vhodný pro povrchové úpravy PVD [81, 89].

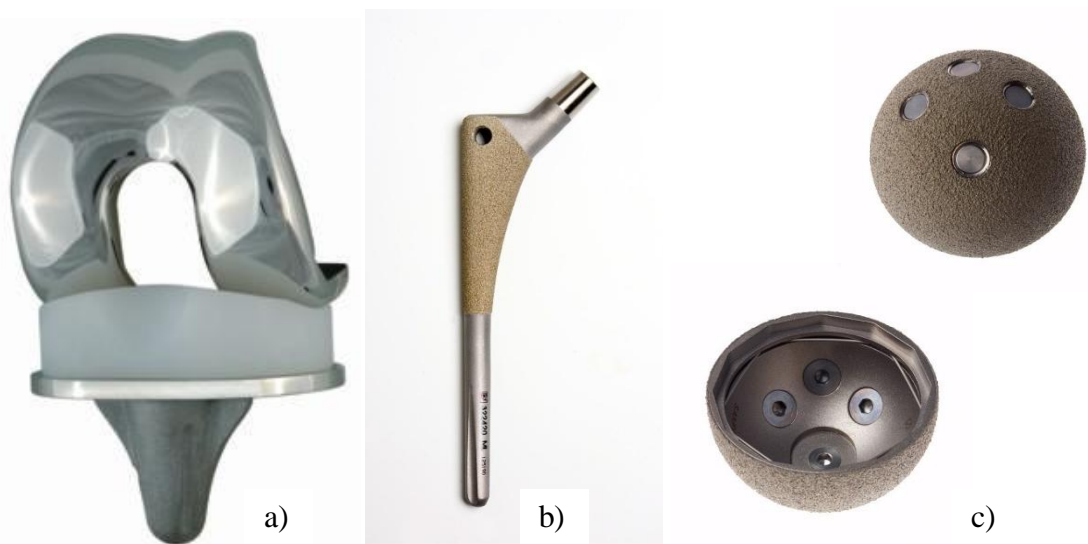
**Titan Grade 4** – druh cpTi s nejnižší tažností a zároveň s nejvyššími hodnotami pevnosti (vlivem vyššího obsahu ostatních prvků), při stále velmi dobré svařitelnosti. Ve srovnání s Titanem Grade 1 a 2 je Titan Grade 4 méně obvyklým druhem cpTi. Jeho využití v oblasti medicíny je zaměřeno na dentální implantáty [81, 89].

**Titan Grade 7** – druh cpTi odvozený od Titanu Grade 2, který je obohacený o přídavek 0,2 % paladia. Paladium Pd zvyšuje korozní odolnost materiálu při zachování mechanických vlastností, podobných jako u Titanu Grade 2. I tento materiál je velmi dobře svařitelný. Jisté využití nalézá ve farmaceutickém průmyslu [81, 89].

### 3.4.3. Aplikace cpTi a titanových slitin

Titan a jeho slitiny jsou svými vlastnostmi vhodným materiálem pro celou řadu medicínských aplikací, ať už jde o různé nástroje chirurgů, zubních lékařů či jiných dentálních specialistů nebo jako materiál mnoha nejrůznějších implantátů a náhrad. Z této početné skupiny použití lze jmenovat např.:

- různé komponenty umělých pohybově funkčních kloubů (koleno, kyčel, rameno, atd.) viz obr. 22 a obr. 23.



**Obr. 22** Kloubní komponenty z titanové slitiny (ISO 5832-3) Ti-6Al-4V: a) tibiální<sup>21)</sup> komponenta totální náhrady kolenního kloubu typu SVL/RP, b) femorální<sup>22)</sup> dřík TEP necementovaný s kuželovým krčkem – typ SF/ML, c) plášť necementované kyčelní jamky-typ SF/II/B – plochá [93]



**Obr. 23** Aplikace slitiny Ti-6Al-4V: komponenty (dřík) necementované endoprotézy zápěstí (vlevo), dřík náhrady 1. base metacarpu palce ruky (vpravo) [94]

<sup>21</sup> týkající se kosti holenní tibia [5]

<sup>22</sup> lat. femoralis, znamená stehenní [5]

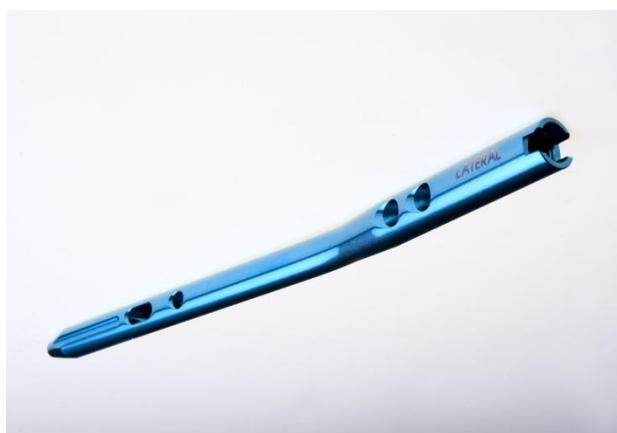
- prvky pro traumatologický systém (viz obr. 24 - 27), jako jsou např. hřeby a šrouby pro hřeby, kostní šrouby, různé dlahy, drobné implantáty, sortiment pro rekonstrukci vazů a ostatní fixace (např. páteřní).



**Obr. 24** Kostní šrouby z titanové slitiny (ISO 5832-3) Ti-6Al-4V [94]



**Obr. 25** Šrouby pro rekonstrukci vazů z titanové slitiny (ISO 5832-3) Ti-6Al-4V [94]



**Obr. 26** Rekonstrukční hřeb CR z titanové slitiny (ISO 5832-3) Ti-6Al-4V [93]



**Obr. 27** Zajišťovací šroub pro rekonstrukční hřeb CR z titanové slitiny (ISO 5832-3) Ti-6Al-4V (vlevo), pohled na kompletní implantát (vpravo) [93]

- v současnosti populární dentální implantáty tvoří samostatnou skupinu aplikace titanu v medicíně. Jsou vyráběny z titanové slitiny Ti-6Al-4V a čistého titanu, nejčastěji typu Grade 4 a Grade 5 (miniimplantáty). Na trhu existuje celá řada systémů a konstrukcí s různými úpravami povrchu. Některé z nich zobrazuje obr. 28.



a)

b)

c)

**Obr. 28** Přehled různých konstrukčních řešení dentálních implantátů: a) základní kuželový tvar a proměnné tvarování závitu zaručuje vynikající stabilitu implantátu, b) různý úhel sklonu abutmentu (horní část implantátu určená k fixaci protetické práce) pro přesné umístění korunky (náhrady) [95], c) fixace abutmentu šroubem [96]

- další možnou dentální aplikací jsou skeletové náhrady nebo jemné suprakonstrukce implantátů, které se nejčastěji vyrábí odléváním čistého titanu (viz obr. 29).



**Obr. 29** Skeletová náhrada zhotovená z čistého titanu s obchodním názvem Tritan® (Grade 1) a Rematitan® (Grade4) dodávaném výrobcem Dentaureum [84]

### 3.4.4. Nanostrukturní titan (nTi)

Nanostrukturní titan (nTi) je považován za perspektivní biokompatibilní materiál 3. tisíciletí. Jak již název napovídá, nanostrukturní titan je obecně nanomateriálem, jehož stavební prvky mají rozměr v řádu nanometrů, tj. v  $10^{-9}$  m. Tento materiál (nTi) rovněž patří do skupiny tzv. objemových nanostrukturních kovových materiálů. Tímto názvem je označován materiál s velmi jemným zrnem a to v rozměrech  $1 \div 100$  nm. Čistě pro ilustraci a jasnější představu je možno uvést velikosti několika přírodních strukturních jednotek, rovněž měřených v jednotkách nanometrů [80, 97], např.:

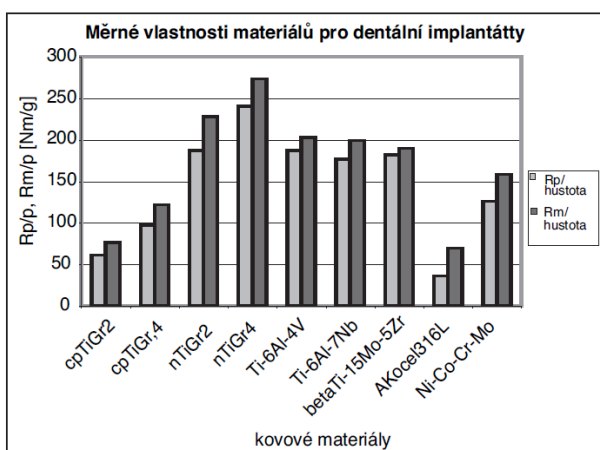
molekula aspirinu	1 nm	červená krvinka	7000 nm
DNA	2,5 nm	bílá krvinka	10 000 nm
protein	5 - 50 nm	lidský vlas	50 000 nm
virus	75 - 100 nm	zrno Ti	25 000 - 50 000 nm
bakterie	1000 - 10 000 nm		

#### 3.4.4.1. Výroba (příprava) nTi

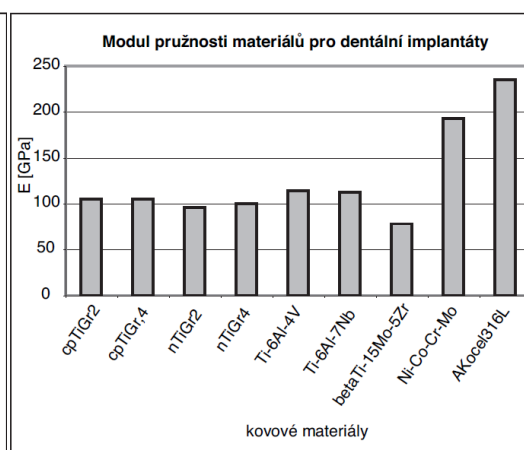
nTi je určitou modifikací technicky (komerčně) čistého titanu cpTi. Nanostrukturní titan vzniká při technologickém procesu výroby SPD (Severe Plastic Deformation), neboli metodou velké (kritické) plastické deformace. Možnou technologií tohoto typu je ECAP (Equal Channel Angular Pressing – úhlové protlačování kanálem stejného průřezu) s následným válcováním. Princip ECAP je již vysvětlen v kapitole 2.12.2. Objemové nanomateriály jsou komerčně vyráběny pouze několika výrobci, v případě nTi je v současné době známa pouze jedna firma dodávající polotovary v rozměru vhodném pro dentální implantáty [80]. Literatura [83] uvádí, že nTi se v současnosti vyrábí v laboratorních podmínkách na Technické univerzitě v Ufě (Rusko) a to kombinací ECAP s následným termomechanickým zpracováním využívající kování a tažení. Jedná se o kusovou výrobu, jejíž produkce nepokrývá potřeby trhu. Z důvodu určité nedostupnosti materiálu a náročnosti výroby vyplývá přibližně  $10\times$  vyšší cena nTi oproti cpTi. Obtížná výroba, která brání komerčnímu rozšíření užití nTi, je způsobena několika opakovanými cykly intenzivní plastické deformace, nutné pro dosažení jemné mikrostruktury s velikostí zrn  $0,1 - 0,5 \mu\text{m}$  ( $50 - 500$  nm) ze zrn původních o velikosti  $10 - 30 \mu\text{m}$ . Je tedy zcela namístě očekávat značný zájem vývoje věnovaný přípravě tohoto unikátního materiálu [83].

### 3.4.4.2. Vlastnosti nTi (mechanické + biomechanické)

Právě způsob výroby je limitujícím faktorem pro výsledné vlastnosti nTi. Chemické složení získaného nTi je shodné se složením titanu cpTi, vstupujícího do procesu tváření. Při intenzivním tváření (ECAP) však dochází k významné změně struktury, zejména k podstatnému zmenšení strukturních zrn, které se ve výsledku projeví nárůstem mechanických vlastností [97]. Takto získané mimořádné mechanické vlastnosti, jako jsou vysoká pevnost a vysoká mez kluzu, jsou pro objemové nanomateriály typické. Pro porovnání kovových náhradních materiálů se využívá tzv. měrných mechanických vlastností\*. Po porovnání hodnot měrných vlastností je zřejmé, že nTi předčí jiné ostatní materiály, používané v oblasti implantace [80, 83, 97]. Dále lze hodnotit materiály z hlediska hodnot modulů pružnosti, jak uvádí obr. 31.



**Obr. 30** Mechanické vlastnosti materiálu pro dentální implantáty vztahované k hustotě materiálu [80]



**Obr. 31** Modul pružnosti materiálu pro dentální implantáty [80]

Nanostrukturní čistý titan (nanotitan nTi) se spolu se zmiňovanou pevností v tahu dále vyznačuje zvýšenou únavovou pevností, při zachování nízkého modulu pružnosti [83]. Porovnání měrné vlastnosti  $R_m/\rho$  a  $R_p/\rho$  nanostrukturního titanu spolu s cpTi, ostatními slitinami Ti a slitinami jiných prvků je znázorněno na obr. 30. Významné rozdíly mechanických vlastností nTi a cpTi jsou uvedeny v tab. 9.

**Tab. 9** Mechanické vlastnosti cpTi a nTi [83].

Materiál	Mez pevnosti [MPa]	Mez kluzu [MPa]	Tažnost [%]	Modul pružnosti [GPa]	Mez únavy při $10^6$ cyklů [MPa]
cpTi	700	530	20	105	340
nTi	1240	1200	12	100	620

Materiál nTi Gr. 4 má 2,25 krát vyšší mez pevnosti v tahu než cpTi Gr. 4; 1,35 krát vyšší mez pevnosti než slitina Ti-6Al-4V obsahující potenciálně toxické prvky; 1,37 krát a 1,44 krát vyšší mez pevnosti než Ti slitiny Ti-6Al-7Nb a Ti-15Mo-5Zr [83].

Další zdroje [97] uvádí i vyšší násobky pevností u nTi oproti cpTi stejného složení. Konkrétně bylo dosaženo u nTi 3,6 krát vyšší pevnosti ( $R_m$ ) než uvádí norma komerčně čistého titanu cpTi Gr.2. Avšak ani tato hodnota není konečná, neboť

\* mechanické vlastnosti materiálu vztahované k jeho měrné hmotnosti

s postupným zdokonalováním technologie výroby je již dnes Rm u nTi téměř čtyřnásobná oproti cpTi a to zároveň s nižším modulem pružnosti.

Objemové strukturní materiály se dále vyznačují určitým sekundárním příznivým účinkem v oblasti biologické snášenlivosti organismu při zachování požadované chemické čistoty [97]. Nanostrukturní titan si zachovává všechny biologicky příznivé a významné vlastnosti materiálu (cpTi) vstupujícího do procesu výroby nTi. Tudíž stejně jako cpTi je nTi bioinertní a neobsahuje žádné ani jen potenciálně toxické či alergenní přísady. Navíc se nTi projevuje zvýšenou biokompatibilitou v porovnání s klasickým cpTi. Z výsledků dosavadních klinických aplikací je prokázán příznivý vliv nTi na výslednou kvalitu léčení. Reakce živé tkáně se totiž přímo odvíjí od vlastností povrchu implantovaného materiálu. Hlediskem hodnocení různě upravených povrchů je jejich topografie, chemické složení, krystalická struktura a její homogenita, drsnost a biotolerance. Vliv povrchu implantovaného materiálu na biomechanické vlastnosti a oseointegraci<sup>11)</sup> je předmětem zájmu mnoha vědeckých studií [80, 83].

#### 3.4.4.3. Aplikace nTi

nTi našel své největší využití v oblasti dentálních náhrad a implantologie, pro kterou byly vyvíjeny nové materiály, lépe vyhovující biomedicínským požadavkům. Pro jeho rozšířené využití pro implantabilní zdravotnické prostředky v medicínských aplikacích je z důvodu dlouhodobého umístění v lidském organismu nutné znát veškeré vlastnosti nanotitanu. Doposud prováděné studie neprokazují žádné negativní projevy nTi [80].

Touto první klinickou aplikací nTi byl dentální implantát - nanoimplantát, známý pod obchodním názvem Nanoimplant<sup>®</sup>, vyráběný firmou Timplant s.r.o. Nanoimplant<sup>®</sup> se vyrábí o průměru intraosseální<sup>23)</sup> části 2,4 mm a délkách fixtury<sup>24)</sup> 10, 12, 14 mm. Tento implantát disponuje pevností (vyšší měrné pevnostní vlastnosti nTi), umožňující jeho využití jako samostatného pilíře se stejnou teoretickou pevností, jakou má implantát Timplant<sup>®</sup> (cpTi) o průměru 3,5 mm. První série implantátu Nanoimplant<sup>®</sup> byla vyráběna z nTi Gr.4. Šroubová intraosseální část je pro dosažení obnažení nanostruktury implantátu leptána a zároveň je dosaženo dostatečné drsnosti povrchu ekvivalentních parametrů jako u cpTi. K leptání se používá vodného roztoku HF, jehož pomocí se odstraní povrchová vrstva, ovlivněná oxidy a nečistotami po třískovém obrábění. Dosažená čistá nanostruktura (obsah 99% Ti) přispívá ke zlepšení osseointegrace<sup>11)</sup> implantátu. Gingivální<sup>25)</sup> kuželová leštěná část, tvoří tzv. „hrdlo“ implantátu a je určena k fixaci protetické práce. Šestihranná nadstavbová část slouží k rotačnímu zajištění korunky, která je na kónický abutment přilepena nebo fixována šroubem. Fixace šroubem v závitě uvnitř horní části kužele umožňuje podmíněčné snímání korunky. K primární stabilitě implantátu přispívá velký poměr průměru závitě vzhledem k hladké válcové části. Závit tvořený vysokými listy s drážkami po obvodu způsobuje, že šroub intraosseální části implantátu je samořezný. Drsnost povrchu podobná velikosti buněk tkáně, kónický tvar šroubu a rozdílná geometrie preparované štolky a fixtury způsobuje kondenzaci kosti, spolu s níž je spojeno vytváření poměrně

<sup>23)</sup> v kosti [124]

<sup>24)</sup> část implantátu umístěná v kosti [124]

<sup>25)</sup> gingiva – z lat. dáseň. Tvoří ji pojivová tkáň a pokrývá zubní alveolární výběžek obou čelistí a krčky zubů. Důležitá součást závěsného aparátu zubu [5]



vysoké primární retence<sup>26)</sup> implantátu po zavedení. Zvláště důležitou schopností tohoto nanoimplantátu je tedy možné okamžité zatížení, téměř ihned po jeho zavedení [80, 97].

*Česká republika má světové prvenství ve využití nanostrukturního titanu na výrobu zubních implantátů, které byly poprvé na světě zavedeny a ihned zatíženy provizorní protetickou prací na Stomatologické klinice FN Plzeň koncem roku 2005 [97].*



Určitou představu o tvaru implantátu Nanoimplant<sup>®</sup> přináší obr. 32, ze kterého jsou zcela patrné odlišnosti v konstrukci implantátu Timplant<sup>®</sup>.

**Obr. 32** Implantát Timplant<sup>®</sup> Ø 3,5 mm (vlevo), implantát Nanoimplant<sup>®</sup> Ø 2,4 mm (vpravo) [98]

### 3.5. Moderní trendy a směry vývoje materiálů na bázi Ti v medicíně

Za cíle moderního vývoje materiálů na bázi Ti a jeho slitin, aplikovaných v oboru medicíny, je přirozené považovat vyřešení jistých problémových oblastí. Hlavní úsilí je soustředěno v současné době na zdokonalení a úpravy metalurgických procesů (tavení, odlévání, případně tváření za tepla) ve smyslu získání výhodnější struktury a následných vlastností materiálu. Již zmiňovaná reaktivita Ti za vyšších teplot je obecně zdrojem komplikací při zpracování. Možnou otázkou je například realizace kontinuálního (vakuového) lití polotovaru slitin titanu, neboť soudobá varianta vakuového obloukového tavení s tavitelnou elektrodou neumožňuje ideálně rafinovat taveninu a využívat plně vratných odpadů do vsázky. Moderní metody tavení využívají účinku plazmatu nebo elektronového paprsku s přeléváním taveniny do krystalizátoru přes příhradový žlab (lepší metalurgická čistota) [99].

V návaznosti na výše zmíněné, lze předpokládaný vývoj titanu a jeho slitin uplatňovaných v lékařství očekávat v následujících oblastech:

- zdokonalení metalurgie [99]
- vývoj vakuového přetavování z důvodů vysoké afinity titanu ke kyslíku [81]
- vývoj slitin s projevem tvarové paměti (Ni-Ti, Nitinol - viz kap. 2.)
- modifikace původní slitiny Ti64 (v ČR Poldi T90) tak, aby byla vhodná pro biomateriálové aplikace [81]
- povrchové úpravy mechanické (obráběný, leštěný, pískovaný povrch), chemické (leptání povrchu kyselinami, rozpouštění povrchu v alkalickém prostředí, modifikace povrchu vodným roztokem fluoridů), povlakováním (plazmové nanášení Ti, hydroxyapatitu) [2]

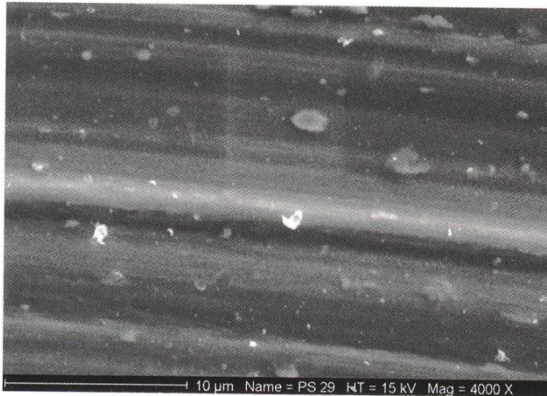
<sup>26)</sup> lat. retineo, retentum = „zadržet, držet“ [5], ve spojení: „retence implantátu,“ znamená „zařezaný implantát“ [124]

### 3.5.1. Povrchová úprava titanové fixtury

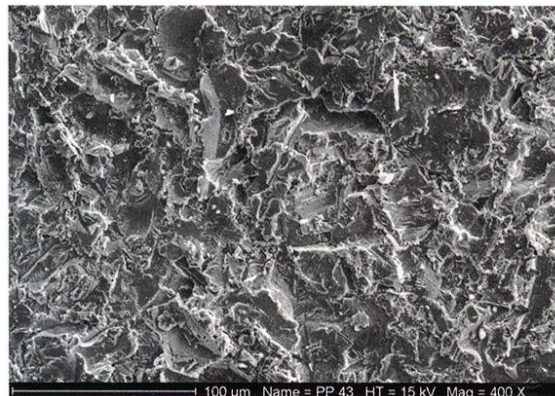
Problematika povrchových úprav je velmi perspektivní a významnou oblastí vývoje moderních biomateriálů. Snahou je získat stále dokonalejší povrch a tím i materiál z pohledu biokompatibility a procesu vhojení implantátu. Studium úpravy povrchu a jeho kompaktního vlivu na kvalitu přijetí implantovaného materiálu okolní tkáně se věnuje řada výzkumných projektů.

#### 3.5.1.1. Obrobený povrch

Jedná se o makroskopicky hladký obrobený povrch bez další úpravy, viz obr. 33. Takto opracovaný titan je bioinertní. S tímto povrchem byly vyráběny soustružením z titanové tyče např. první *enoseální*<sup>27)</sup> dentální implantáty. Úspěšná oseointegrace<sup>11)</sup> (je vyjádřením kostního hojení resp. přijetím implantátu přímým strukturálním spojením s kostí alveolu čelisti) se výrazně odvíjí od podmínek implantace (stabilita fixtury<sup>24)</sup>, kvalita kostní tkáně, stabilita implantátu). Určitou nevýhodou je poměrně dlouhá doba vhojení (až 6 měsíců), během které se implantát plně mechanicky nezatažuje. Požadavky na vyšší úspěšnost oseointegrace vedly k hledání povrchu s vhodnější úpravou [2].



**Obr. 33** Obrobený titanový povrch v rastrovacím elektronovém mikroskopu [2]



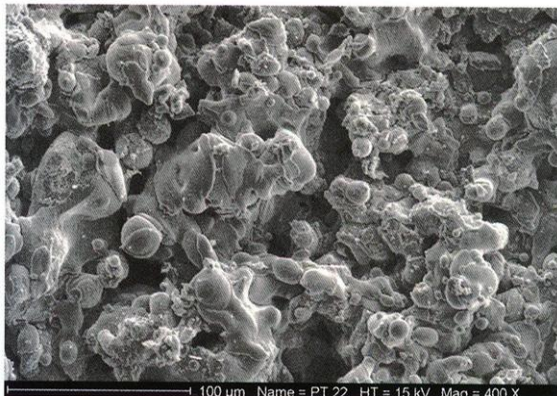
**Obr. 34** Pískovaný titanový povrch [2]

#### 3.5.1.2. Texturované povrchy

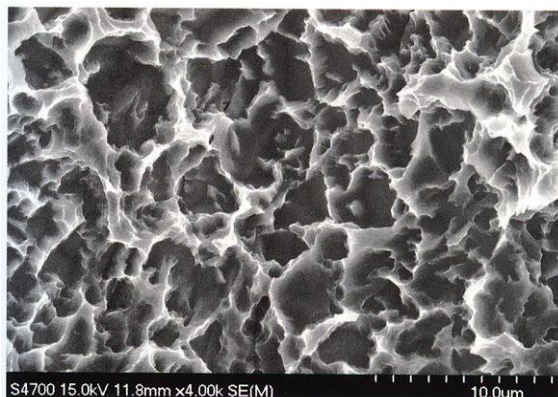
Texturované, neboli zdrsňené povrchy téměř zcela zastoupily povrchy obrobené, neboť takto opracovaný implantát se prokazatelně lépe vhojuje. Možnou a nejméně náročnou metodou zdrsňení je **pískování**, kde se za pískovací médium nejčastěji používá korundový ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), rutilový ( $\text{TiO}_2$ ) skelný nebo kalcium fosfátový prášek dané zrnitosti. Pískováním (viz obr. 34) lze dosáhnout až 10 - ti násobného zvýšení povrchu a lze tuto úpravu použít jako finální nebo přípravnou pro další operace. Další metodou je **plazmatické nanášení**, při kterém je dosaženo zdrsňení naopak přidáním materiálu, nejčastěji titanového prášku. Povrchová drsnost opět vzroste až na desetinásobek, viz obr. 35. Dosud zmíněnými metodami se dosahuje zdrsňení na makroskopické úrovni. Mikrodrsný povrch (zdrsňení v řádu  $10^0 \div 10^1 \mu\text{m}$ ) je možno získat pomocí **leptání v minerálních kyselinách** (kys. chlorovodíková  $\text{HCl}$ , kys. sírová  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Takto lze dosáhnout vysoce členitého povrchu a zvláště vhodná je kombinace leptání po předcházejícím pískování (viz obr. 36). Získaná větší plocha vytváří výhodnější možnosti pro vhojení implantátu a pevnější rozhraní kost implantát. Veškeré postupy zachovávají bioinertnost titanu a nenarušují jeho chemickou reaktivitu. Další zajímavou

<sup>27)</sup> implantáty, které se zavádějí pod periost (blanka, co kryje kost) a kost [124]

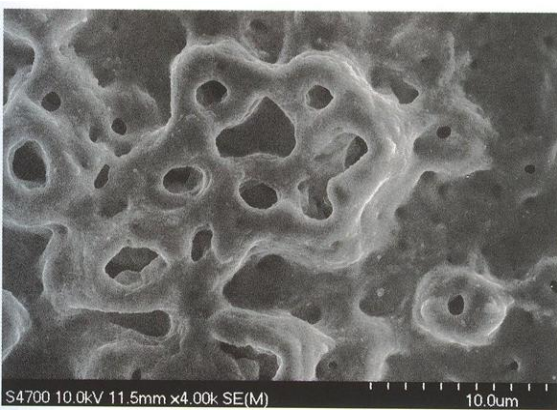
technologii úpravy povrchu je anodická oxidace (viz obr. 37) ve vodných roztocích minerálních kyselin a solí. Na titanovém implantátu vlivem procházejícího elektrického proudu narůstá na povrchu vrstva oxidů tloušťky  $10^0 \div 10^1 \mu\text{m}$  a zároveň vznikající mikropóry opět vytváří významnou členitost povrchu [2].



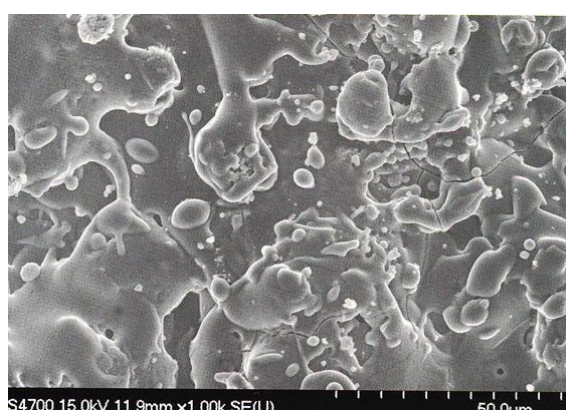
**Obr. 35** Titanový povrch vytvořený plazmatickým nanášením [2]



**Obr. 36** Povrch pískovaný a leptaný kyselinou (SLA, Straumann) [2]



**Obr. 37** Anodicky oxidovaný povrch (TiUnite, Nobel Biocare) [2]



**Obr. 38** Plazmově nanesený hydroxyapatitový povlak [2]

### 3.5.1.3. Bioaktivní povrchy

Od bioinertních se bioaktivní materiály liší bioaktivní přímou, mechanicky odolnou vazbou s kostní tkání, která umožňuje rovnoměrný přenos zatížení na kost. Proto lze dále předpokládat dlouhodobou funkčnost implantátu. Rozhraní bioaktivního materiálu s kostí je opět ovlivněno kvalitou kostní tkáně, *kongruenci*<sup>28)</sup> kostního lože a mikropohyby implantátu, avšak tato závislost je menší, než u bioinertních materiálů. Navíc je bioaktivní materiál schopen vytvořit přímou vazbu ke kosti i při jednomilimetrové *diskongruenci*<sup>29)</sup> mezi kostním ložem a fixturou. Při použití implantátu s obrobeným povrchem (biotolerantním) dochází k vmezeření měkké tkáně a *fibrointegraci*<sup>30)</sup> při velikosti diskongruenci pouhých 0,3 mm. K dosažení bioaktivity titanového povrchu je možno použít následujících metod [2].

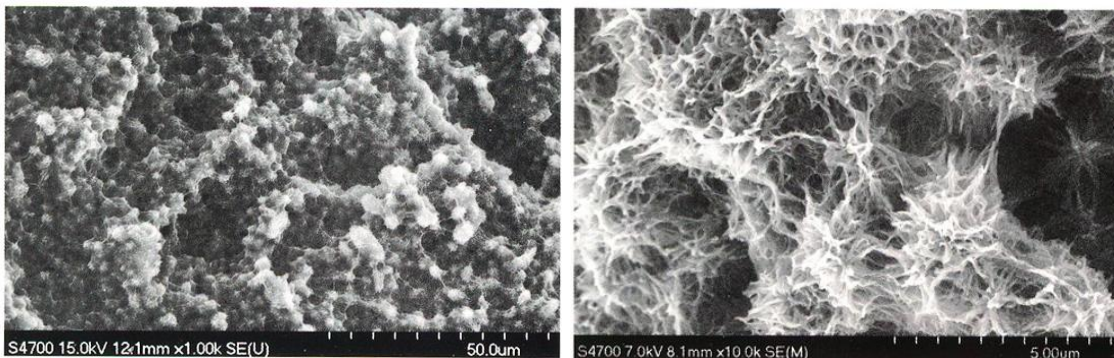
<sup>28</sup> paralelita – šířka mezery mezi mixturou (implantátem) a kostí [124]

<sup>29</sup> tzv. disparelita, tj. vznik mezery mezi kostí a mixturou, možnou příčinou je chybný sklon vrtáku při zavádění mixtury, parametry vrtaného otvoru jsou jiné než ideálně požadované [124]

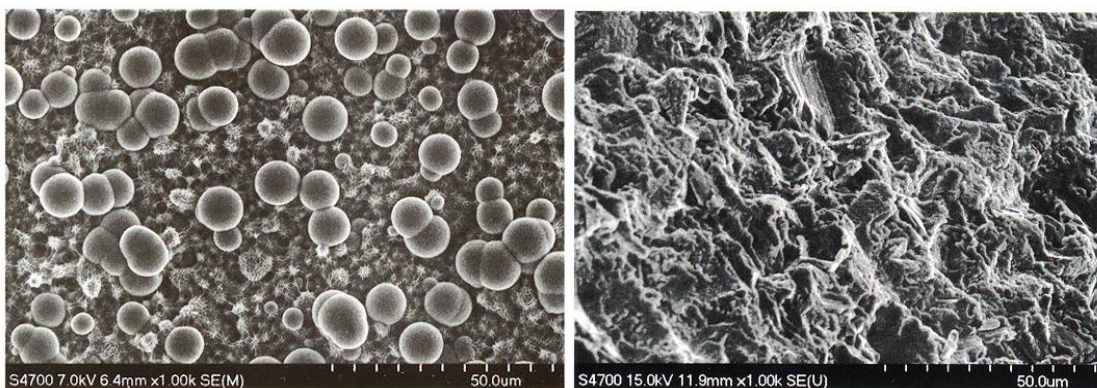
<sup>30</sup> prorůstání vaziva do uměle vytvořeného povrchu implantátu [124]

## Povlakování titanu

Tato technologie, používaná již od 80. let minulého století, využívá hydroxyapatitu jako povlakovacího bioaktivního materiálu (viz obr. 38). Nejčastěji používaný syntetický hydroxyapatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  se obvykle na titan nanáší plazmovým nástřikem (*plasma spraying*). Technologie je doprovázena řadou nevýhod, jako např. změna struktury a složení hydroxyapatitu způsobená jeho tepelným rozkladem v průběhu nanášení, nedokonalá adheze a fázové složení produktu. Bližší specifikace materiálů hydroxyapatitu nejsou uváděny z důvodu obsahové náplně této práce. I přes zmíněné a další zde neuváděné nevýhody je povrch povlakovaný hydroxyapatitem schopen vytvořit vazbu s kostní tkání výrazně rychleji, než povrch obrobený či pouze zdrsňený. Stále ještě zůstává předmětem diskuze dlouhodobá stabilita tohoto povlaku v biologickém prostředí. I z tohoto důvodu je použití povlakovaného implantátu na zvaženo vzhledem k charakteru implantace. Doporučené použití je v případech zákroků ve vysoce nekvalitní nebo *augmentované*<sup>31)</sup> kosti, při diskongruenci mezi implantátem a kostním ložem a při nižší primární stabilitě fixtury<sup>24)</sup> [2].



**Obr. 39** Chemicky upravený titanový povrch s bioaktivními vlastnostmi (Bio): Makro- a mikrostruktura povrchu (vlevo), Submikrostruktura povrchu při větším zvětšení (vpravo) [2]



**Obr. 40** Sfěrolity kostního apatitu precipitující na povrch chemicky upraveného bioaktivního titanu (povrch Bio, Lasak, Praha) [2]

**Obr. 41** Bioaktivní titanový povrch upravený fluoridy (Osseospeed, Astra Tech) [2]

<sup>31)</sup> uměle transplantovaná kost [124]

### Chemická bioaktivace titanu

Vytváření bioaktivního povrchu chemickou cestou je o 10 let mladší technologií. Jednou z možností je ošetření titanu v alkalickém prostředí s následným rozrušením pasivační oxidické vrstvy a aktivním rozpouštěním kovu. Výsledným efektem interakce s vodným prostředím je vznik hydratovaného mikro- až nanoporézního oxidu titaničitého  $\text{TiO}_2$ . Tento oxid se chová již bioaktivně a je schopen absorbovat z roztoků fosforečnan vápenatý a iniciovat tak tvorbu apatitu, který je hlavní organickou složkou kostí. Tuto metodu využívá společnost **Lasak**, vyrábějící dentální implantáty z bioaktivního titanu (**IMPLADENT STI - Bio - C** = originální, alkalicky upravený bioaktivní titan). Účinkům alkalického prostředí (tvorba mikro- až nanoporozity, změna chemické reaktivity) předchází ještě pískování (vznik makrodrsnoti) a leptání kyselinou (vznik mikrodrsnoti). Tímto postupem lze získat až 140 krát vyšší drsnost povrchu než v případě pouhého obrobení titanu. Největšími výhodami Bio povrchu je jejich výborná smáčivost, rychlejší tvorba funkčního rozhraní kost - implantát a tedy zkrácená vhojovací doba, rostoucí sekundární stabilita již v nejranějších fázích hojení znamená možnost téměř okamžitého zatížení [2, 100]. Chemicky upravený titanový povrch s bioaktivními vlastnostmi (Bio) zobrazuje obr. 39, obr. 40 zachycuje proces vhojování Bio povrchu.

Další alternativou dosažení bioaktivního titanu chemickou cestou je modifikace titanu vodným roztokem fluoridů s následným obohacením povrchu o fluor. Fluor dále iniciuje adsorpci kostního minerálu na povrch implantátu. Navíc současně fluoridové ionty mění kostní apatit na fluoridový apatit, který vykazuje vyšší a tedy i vhodnější krystalinitu než hydroxyapatit. Takto modifikovaný povrch se nazývá **OsseoSpeed™** (rychlejší přírůstek kosti), uváděný na trh společností **Astra Tech**. Tento povrch je uveden na obr. 41. Použití implantátu s tímto povrchem opět přináší mnoho výhod oproti méně sofistikovaným úpravám, jsou to: časná hojení kosti, zvýšená novotvorba kosti a celkově urychlený proces jejich regenerace, silnější integrace implantátu do kosti, atd. [2, 101].

#### 3.5.1.4. Ostatní modifikace titanu

Jako další možnost jak modifikovat titan, respektive jeho povrch, jmenujme potažení monovrstvou vhodného polymeru, kterým je např. polyethylenglykol:

$\text{H} - [\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n - \text{OH}$ , což je látka hydrofilní, imunitním systémem člověka nerozpoznatelná a odpuzující bakterie. Zajímavé využití nabízí tato technologie možností potažení titanu kompaktnější vrstvou, pod níž by bylo skryto antibiotikum, které by se v průběhu doby hojení rány uvolňovalo do okolí tkáně [102].

## 4. SLITINY NA BÁZI KOBALTU

### 4.1. Úvod

Samotný název Co kobalt pochází z období středověku. V německých zemích horníci nazývali rudy s obsahem kobaltu pro jejich špatnou zpracovatelnost podle skřítků „koboltů“, o kterých se tradovalo, že horníkům dělají potíže a kazí jim práci. Jako čistý kov byl z těchto rud izolován v roce 1735, kdy jej objevil švédský chemik G. Brant. Průměrný obsah kobaltu v zemské kůře se uvádí ~ 25 mg/kg. Zdrojem kobaltu jsou nerosty smaltin ( $\text{CoAs}_3$ ), linneit ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ), kobaltit ( $\text{CoAsS}$ ) [77].

Kobalt svou pevností a tvrdostí předčí i některé oceli. Hustota  $8,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  je podobná Ni. V periodické tabulce leží Co mezi prvky Fe a Ni, z čehož lze usuzovat na jejich podobné vlastnosti. Hodnoty součinitele teplotní roztažnosti a teploty tání / tavení Co ( $1495 \text{ }^\circ\text{C}$ ) leží mezi hodnotami běžnými pro Fe a Ni. Dále je Co feromagnetický kov (do teploty  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se stříbrolesklým povrchem s namodralým nádechem. V přírodě se Co vyskytuje ve dvou modifikacích  $\alpha$ -Co a  $\beta$ -Co. Při teplotách do  $417 \text{ }^\circ\text{C}$  je stabilní modifikace  $\alpha$  s těsně uspořádanou hexagonální mřížkou hcp. Za vyšších teplot (až do teploty tavení) kobalt vykazuje uspořádání v kubické plošně centrované mřížce (fcc), v modifikaci  $\beta$ . Bod varu kobaltu je stanoven na teplotu ~  $3100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Modul pružnosti v tahu je 210 GPa a v tlaku 183 GPa [77, 99].

Pokud hovoříme o biokompatibilních materiálech na bázi Co, téměř výhradně uvažujeme chromkobaltové slitiny, které patří mezi progresivní materiály technicky zajímavé pro užití v lékařských aplikacích. V současné době se k výrobě implantátů nejvíce využívá technicky čistého titanu a jeho slitin, které se vyznačují lepšími biologickými vlastnostmi (viz kap. 3). Z hlediska biokompatibility je jistě dokonalejší bioaktivní keramika. Chromkobaltová slitina však stále v řadě aplikací vystupuje jako velmi vhodný materiál.

Slitin na bázi Co se s výhodou používá pro lékařské aplikace zejména z důvodu dobrých mechanických vlastností, vhodné technologie výroby a zpracovatelnosti, korozivzdornosti a biokompatibility. Zásadní uplatnění Co-Cr slitiny nalézají v oblasti dentální aplikací a dále jako materiál komponent kloubních náhrad.

Spolu s chromniklovými patří chromkobaltové slitiny mezi nejvíce využívané slitiny v moderním zubním lékařství. Zvláště chromkobaltové slitiny se z technologického i zdravotního hlediska osvědčily jako velmi univerzální a dnes již takřka úplně nahrazují dříve používané slitiny s obsahem stříbra. Ačkoli se již dlouhodobě v zubním lékařství chromkobaltové slitiny využívají, nebyly u nich dosud zjištěny žádné nežádoucí účinky a lze je v současnosti považovat za jeden z nejlepších dentálních materiálů. Další nespornou výhodou je nízká hmotnost a cenová dostupnost, neboť cena za gram se pohybuje v řádu desítek korun [103].

Chromkobaltové Co-Cr slitiny zároveň patří k standardním materiálům k výrobě komponent náhrad poškozených kloubů. V případě koleních náhrad jsou Co-Cr slitiny nejpoužívanějším materiálem. Ve srovnání s materiály na bázi keramiky ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) dosahuje Co-Cr slitina i několika výhod:

- zpracování a finální opracování slitin je technologicky méně náročné;
- tibiální<sup>21)</sup> méně problémové komponenty kolenního kloubu (jednoduší modelování nestejněměrného zatížení kontaktních ploch v různých situacích → lepší stabilita);
- ve srovnání s polyetylenovou (PE) komponentou se při otěru produkuje zpravidla větší a tím paradoxně biologicky méně nebezpečné částice;
- téměř podobná životnost jako u keramických náhrad;
- větší znalost problematiky daná vyšším počtem klinických i biomechanických zkoušek [104].

## 4.2. Historie

Historicky poprvé byla chromkobaltová slitina (Co-Cr) použita v dentální aplikaci v 30. letech 20. století jako levnější alternativa místo slitin ušlechtilých kovů, zejména zlata. Od 40. let téhož století je tato slitina používána v ortopedických aplikacích. Hromadné rozšíření této slitiny s jinak celkově velmi dobrými vlastnostmi bylo v počátcích užívání slitin omezováno zejména problémy s dostupností kobaltu [4, 85]. Významným se stal pokus v roce 1938, který učinil Smith - Petersen, když použil čepičku na hlavici femuru z chromkobaltové slitiny (Vitallium). Tento materiál se ukázal mnohem vhodnějším než dosud testované materiály (sklo, viskalooid, bakelit). Za tímto pokusem následovala řada dalších s různými modifikacemi vitalliových čepiček a vitallium se začalo v tomto oboru běžně používat, nejdříve v USA a posléze i v Evropě [105]. Dnes se slitiny na bázi Co běžně užívají pro výrobu ortopedických i dentálních implantátů.

## 4.3. Chemické složení a vlastnosti slitin na bázi Co

V souvislosti s použitím v oblasti medicíny je vhodné mluvit o slitinách na bázi kobaltu a chromu, neboť právě tyto dva prvky tvoří základ dalších slitin specifických vlastností. Zmiňovaný základ běžných Co-Cr slitin je tvořen tuhým roztokem Co a Cr v poměru přibližně 3:1. Zároveň by prvky Co a Cr měly vyplňovat 90 % objemu z celkového objemu slitiny [106]. Zbývající část objemu je zastoupena dalšími prvky v menších množstvích, mezi nejběžněji užívanými patří Mo a W a v modernějších slitinách i Ni, Be. Molybden Mo je často zastoupen ve větším množství (5 – 7 %) a lze s jeho pomocí dosáhnout zjemnění zrna a navýšení tvrdosti. Ostatní kovy jsou obsaženy v nepatrném množství. Obsah uhlíku C je většinou spojen s nárůstem tvrdosti. Chemické složení slitiny má výrazný vliv na strukturu materiálu a následně dopad na vlastnosti dané slitiny. Lze tedy hovořit o prvním faktoru ovlivňující použití. Neméně důležitý je rovněž způsob zpracování. V případě dentálních implantací je přirozené použití slitin v litém stavu (CoCrMo, CoNiCrMo). Pro výrobu dřívků umělých kloubních náhrad jsou upřednostňovány kované slitiny (CoNiCrMo) [1, 103, 106].

### 4.3.1. Vitallium



Obr. 42 Logo slitiny Vitallium [108]

Obecně nejznámější slitinou na bázi Co je slitina nazývaná **Vitallium** (logo vitallia viz obr. 42), která byla vyvinuta v laboratořích Austenal v roce 1932 Albertem W. Merrickem. Pro chemické složení této slitiny je typická kombinace prvků: Co, Cr, Mo a případně i dalších prvků. Některé zdroje [107] uvádí poměry mezi prvky například takto: 60% Co, 20% Cr, 5% Mo + další látky. Dle [86] je Vitalliem nazývána i slitina  $\text{CoCr27Mo5Ni3}$ . Název Vitallium je vhodné chápat jako obchodní značku užívanou výrobcem pro slitiny tohoto typu obecně, nikoli jako název slitiny s přesně daným definovaným složením. V literatuře uváděné mechanické vlastnosti se často vztahují i obecně k slitinám na bázi Co. Vitallium je nejvýznamnější kobaltovou slitinou lékařských aplikací, která stála u zrodu celého odvětví kobaltových slitin, užívaných pro medicínské účely.

## 4.4. Biokompatibilita a korozní odolnost slitin na bázi Co

Slitiny na bázi Co užívané v lékařství, zejména tedy slitiny typu Co-Cr patří mezi biokompatibilní materiály s dobrými biologickými vlastnostmi. Současné materiály užívané v dutině ústní, pouze na sliznicích, k můstkovým konstrukcím atd., jsou z pohledu mechanicko - fyzikálních vlastností, technologie zpracování, úpravy a manipulace zcela vyhovující. V případě pouhého kontaktu materiálu s povrchem gingivy<sup>24)</sup> a sliznice ústní dutiny je biotolerantnost plně akceptovatelná a dostatečná. V kostěné části při kontaktu s materiálem, který je implantován, je situace z důvodu požadované oseointegrace<sup>11)</sup> složitější a náročnější. V těchto případech je žádoucí využívat minimálně bioinertní nebo bioaktivní materiály. Z těchto důvodů byla snaha o získání vyšší biotolerance slitin na bázi Co při zachování dosavadních výborných mechanických vlastností. Jedním z možných řešení tohoto problému je povlakování chromkobaltové slitiny jako konstrukčního materiálu vrstvami nitridu titanu (TiN) a nitridu zirkonia (ZrN). Tyto povlakované vrstvy byly pro možnost využití v orální implantologii testovány s prokázáním biologické přijatelnosti pro implantologické účely [109].

Využití Co-Cr slitin v prostředí živého organismu není však zcela bezproblémové. Velmi záleží na přítomnosti určitých prvků, které mohou negativně ovlivnit chování slitiny jako celku. Jsou známy případy alergických reakcí na kovy (Ni, Co, Cr) u řady pacientů. Dosud se však neprokázalo, že by tuto alergii způsobily ionty uvolňující se ze slitin kovů. Literatura [106] dále uvádí, že 15% populace je alergická na nikl, 8% na kobalt a 8% na chrom. Různé jiné zdroje uvádí hodnoty těchto procent mírně odlišné. V praxi se často považuje za potenciálně nebezpečný prvek pouze Ni. Pro nejběžněji užívané slitiny typu Cr-Co-Mo je tedy další výhodou, že Ni neobsahují. Alergenní (karcinogenní) prvek Ni je proto často nahrazován prvky Mo, W. V moderních slitinách, zejména ve slitinách využívaných pro konstrukci můstků, se objevuje i berylium Be, které je nebezpečné (toxicita) zvláště pro laboranta [107].

Slitiny na bázi Co s obsahem chromu jsou velmi odolné proti korozi, odolnější než oceli. Korozivzdornost je opět podmíněna vytvořením stabilní pasivační oxidické vrstvy na povrchu. U těchto slitin dochází k silnějšímu pasivačnímu efektu díky obsahu Cr, proto je nutné, aby slitina obsahovala dostatečné množství tohoto prvku (alespoň 20 hm. %) [107].



## 4.5. Vybrané slitiny na bázi Co a jejich aplikační využití

Cílem této kapitoly je uvést některé z komerčně vyráběných slitin na bázi Co nejčastěji používaných v oboru medicíny. V zásadě lze podle konkrétní oblasti uplatnění rozlišovat materiály do dvou skupin:

- slitiny na bázi Co pro dentální aplikace
- slitiny Co-Cr pro komponenty kloubních náhrad

### 4.5.1. Slitiny na bázi Co pro dentální aplikace

Dentální slitiny neušlechtilých (obecných) kovů se dělí dle normy na základě chemického složení takto [110]:

- ČSN EN ISO 6871-1 Dentální neušlechtilé slitiny slévárenské. Část 1: Kobaltové slitiny
- ČSN EN ISO 6871-2 Dentální neušlechtilé slitiny slévárenské. Část 2: Niklové slitiny

Norma ČSN EN ISO 6871-1 (část 1.: Kobaltové slitiny) z výše uvedeného dělení, se věnuje stejné problematice jako tato kapitola práce. Norma definuje možné obsahy jednotlivých prvků těchto slitin (85 hm. % kobaltu spolu s chromem a niklem, z čehož samotný chrom tvoří minimálně 25 %, dále alespoň 4 hm. % molybden). Tyto slitiny jsou biokompatibilní a vyhovují doporučení ISO/TR 7405 a ISO 10993-1 (netoxické, nekancerogenní, nemutagenní s minimálními alergizujícími účinky) [110].

V současné době je na trhu k dispozici široké spektrum biomateriálů na bázi Co schválených pro použití na různé dentální aplikace. Rozdílnost slitin různých výrobců je v řadě případů minimální. Často se konkurenční slitiny liší pouze několika % -ty zastoupených prvků. Pro dentální lékařské aplikace je rovněž možné další rozdělení slitin a to na „běžné“ konstrukční slitiny a slitiny pro napalování (metalokeramika). Rozdíl mezi nimi je vysvětlen později a je diskutován u konkrétních slitin.

#### 4.5.1.1. Vitallium 2000



Nové Vitallium 2000 již tradičně vyráběné společností Austenal je současně používanou slitinou tohoto druhu, jenž splňuje požadavky vyšší úrovně kvality a estetiky. Složení slitiny je navrženo k zachování „legendární síly“ Vitallia při současném zlepšení prakticky všech jeho pracovních charakteristik. Vitallium 2000 je s důvěrou používáno zubními lékaři jako standardní materiál, zvláště pro částečné snímatelné náhrady [108, 111]. Logo slitiny Vitallium 2000 viz obr. 43.

Obr. 43 Logo vitallia 2000 [108]

Výhodné vlastnosti slitiny zvláště ocení pacienti:

- pevnost v tahu více než 885 MPa poskytuje slitině extrémní odolnost proti porušení lomem;
- mez kluzu nad 600 MPa zabraňuje vzniku trvalé deformace;
- hodnota prodloužení 9 % je přibližně srovnatelná jako u zlata;
- nižší tvrdost minimalizuje otěr a obrušování protějších zubů ;

- biokompatibilita, žádné alergické reakce;
- hladký povrch si zachovává vysoký lesk a je odolný proti plaku;
- menší a lehčí konstrukce s vyšší životností, estetický design částečné snímatelné náhrady zajišťuje pohodlí a kladné přijetí pacientem [108, 111].

Příklad snímatelné dentální náhrady je zachycen na obr. 44.



**Obr. 44** Aplikace Vitallia 2000 na snímatelné náhrady [111].

#### 4.5.1.2. Vitallium 2000 Plus

Zavedením Vitallia 2000 Plus Austenal zvýšil standard slitin tohoto druhu na ještě vyšší úroveň. Tato slitina nabízí fyzikální a mechanické vlastnosti dosud u chromkobaltových slitin nikdy nedosažených. Vitallium 2000 Plus včleňuje do přípravy řízené přidávání dusíku, což má za následek nárůst pevnosti v tahu. Společně s dvojnásobným prodloužením, oproti normálnímu Vitalliu, může slitina nabídnout pacientům skutečně výborný náhradní chrup. Slitina dále nabízí:

- mimořádnou pevnost a odolnost proti lomu, která umožňuje ještě menší, lehčí a jemnější konstrukce;
- možnost dosažení čistšího, hladšího povrchu s odolností proti plaku a to spolu se zachováním vysokého lesku [112].

#### 4.5.1.3. ORALIUM

Oralium je chrom-kobaltová dentální slitina českého původu (Safina a. s.) s velmi vysokou pevností. Použití nalézá především v konstrukci snímatelných náhrad. Slitina se vyznačuje velmi dobrou korozní odolností a biokompatibilitou. Neobsahuje nikl, ani jiné zdraví nebezpečné prvky (Be) [113].

#### 4.5.1.4. ORALIUM Ceramic

Oralium Ceramic je dentální slitina na bázi kobaltu s celkově podobným chemickým složením a příbuznými vlastnostmi slitině Oralium. Rozdílnost slitin je v jejich použití, Oralium Ceramic je určena pro kovokeramické práce. Koeficient tepelné roztažnosti umožňuje této slitině spojení s téměř všemi běžnými keramickými materiály i ostatními fazetovacími materiály na bázi plastů a kompozitu. Neobsahuje alergenní nikl ani toxické berylium [114].

Vzhled kovové konstrukce můstku před a po nanesení metalokeramiky je zachycen na obr. 45 a 46.

Nejdůležitější údaje, informace a vlastnosti obou slitin shrnuje následující tabulka, (tab. 10).

**Tab. 10** Základní vlastnosti slitin Oralium a Oralium Ceramic [113, 114]

	ORALIUM	ORALIUM Ceramic
Základní údaje, fyzikální a informativní mechanické vlastnosti		
Chemické složení v hm. %	Co 63,5 Cr 28,5 Mo 5,8 Si x Fe x Mn x C x	Co 61,0 Cr 26,0 Mo 6,0 W 5,0 Si x Fe x Mn x
Slitina neobsahuje	Ni, Be, Cd	Ni, Be, Cd
Typ dentální slitiny	typ 5 – slitina s mimořádně vysokou pevností dle ČSN EN ISO 22674	pro kovokeramické práce dle ČSN EN ISO 9693, slitina s mimořádně vysokou pevností, chemické složení splňuje též požadavky normy ČSN EN ISO 6871-1
Indikace:	konstrukce snímatelných náhrad	korunky, můstky malého i velkého rozsahu, kovokeramické práce
Barva:	-	bílá
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	8,4	8,5
Interval tavení teplota solidu teplota likvidu	1390 °C 1420 °C	1320 °C 1335 °C
Mez kluzu Rp <sub>0,2</sub>	litý stav 700 MPa	litý stav 500 MPa
Mez pevnosti Rm	litý stav 835 MPa	litý stav 600 MPa
Tažnost A	litý stav 6 % (A15 mm)	litý stav 5 %
Tvrdost HV	litý stav 350 (HV 5)	litý stav 350 (HV 10)
Modul pružnosti v tahu E	220 000 MPa	205 000 MPa
(WAK) Lineární koeficient tepelné roztažnosti	-	$\alpha (25 - 500 \text{ °C}) = 14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha (25 - 600 \text{ °C}) = 14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Tepelné smrštění	-	2,3 % (1320 °C – 25 °C)
Parametry zpracování		
Způsob tavení	indukčně, plamenem, el. obloukem	indukčně, plamenem



**Obr. 45** Kovová (chromkobaltová) konstrukce můstku povrchově upravená pro napalování metalokeramiky [103]



**Obr. 46** Hotová korunka z metalokeramiky [103]

#### 4.5.1.5. CoCrMo slitiny *remanium*®

Slitiny *remanium*® jsou vyráběny kontinuálním litím, kde je dosaženo homogenní struktury a optimalizovaných fyzikálních vlastností. Slitiny neobsahují z hlediska medicíny nebezpečné přísady (neobsahují berylium, galium, indium, kadmium, nikl ani železo). Zvláště nepřítomnost niklu umožňuje použití u pacientů alergických na tuto látku. Slitiny jsou optimální z hlediska odolnosti vůči prostředí dutiny ústní a šetrnosti k tkáním [84].

Výrobce, firma Dentaureum uvádí na trh slitiny *remanium*® dle aplikace:

- slitiny *remanium*® pro skeletové náhrady (remanium GM 380+, remanium® GM 800+, remanium® GM 900)
- slitiny *remanium*® pro korunky a můstky (remanium® star, remanium® 2000+, remanium® 2001)

#### slitiny *remanium*® pro skeletové náhrady

Mechanické vlastnosti těchto slitin umožňují jemné, tuhé a pružné konstrukce odolné proti lomu. Stabilitu konstrukcí zajišťují především vysoké hodnoty modulu pružnosti. Hodnoty pevností jednotlivých slitin splňují požadavky různých konstrukcí náhrad. Díky tomu jsou slitiny univerzálně použitelná v celém spektru skeletových náhrad a kombinované techniky (viz obr. 47) [84].

Tyto slitiny se vyznačují dentálně - technickými vlastnostmi:

- vysoké elastické parametry (pružnost) při zachování vysoké tvrdosti, tzv. aktivovatelnost (vysoké hodnoty tažnosti);
- po tavení následuje tzv. lití v momentě zrcadlení (zamezení přehřívání);
- opracování a leštění (vysokého lesku dosahováno pomocí elektrolytického leštění);
- vynikající možnosti svařování laserem (LOM = „Laser Optimized Material“) [84].



**Obr 47** Využití slitin *remanium*® pro samostatné korunky a můstky, samostatné skeletové náhrady nebo kombinované práce [84]

### slitiny remanium® pro korunky a můstky

Slitiny remanium® pro korunky a můstky slouží jako napalovací slitiny, tedy slitiny pod keramiku. Vysoká odolnost proti korozi je srovnatelná jako u slitin s obsahem zlata. Při přípravě je tavenina řídká, čistá a plynule tekutá bez bublin, což snižuje možnost výskytu bublin dutin v odlitku. Díky nízkému koeficientu tepelné roztažnosti slitiny s dále nanášenou napalovací keramikou je dosaženo vysoce pevného spojení. V souvislosti s napalováním je další vhodnou vlastností slitiny její vyšší tepelná stabilita. Nižší hodnoty tvrdosti přináší vyšší efektivitu a menší náročnost prováděných prací. V neposlední řadě je velmi důležitý estetický vzhled. Vynikající vlastnosti pro fazetování dodávají konečnému produktu perfektní estetickou podobu splňující nejvyšší nároky. Možné příklady využití slitin pro korunky a můstky jsou znázorněny rovněž na obr. 47. Pro slitiny remanium® pro korunky a můstky jsou charakteristické vlastnosti:

- slitiny s nižšími hodnotami tvrdosti přináší extrémně dobrou opracovatelnost (frézování, leštění), vynikající schopnost svařování laserem umožněná minimálním obsahem uhlíku;
- výborné tavení a tečení materiálu umožňuje vyšší efektivitu pracovního procesu;
- slitiny jsou vhodné jak k vysokofrekvenčnímu odlévání, tak i pro tavení v neutrální zóně plamene (při tavení neprská);
- přijatelné ekonomické nároky spojené s dobrou biologickou snášenlivostí;
- použitelnost zcela univerzální (korunky a můstky, dvouplášťové korunky, suprakonstrukce na implantátech, adhezivní můstky, sekundární části skeletových náhrad - kombinované práce) [84].

Mechanické vlastnosti slitiny pro skeletové náhrady remanium® GM 800+ a slitiny pro korunky a můstky remanium® 2001 udává tab. 11.

**Tab. 11** Mechanické vlastnosti slitin remanium® [84]

	remanium® GM 800+				remanium® 2001				
	Co	Cr	Mo	Si	Co	Cr	Mo	W	Si
Chemické složení v hm. %:	63,3	30,0	5,0	1	63	23	7,3	4,3	1,6
	zbytek: Mn, C, N				zbytek: Mn, N				
Smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa]	720				660				
Pevnost v tahu $R_m$ [MPa]	960				850				
Tvrdość [HV 10]	370				336				
Tažnost A5 [%]	6				5,5				
Modul pružnosti [MPa]	230 000				195 000				
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	8,2				8,6				
Koeficient tepelné roztážnosti 25 – 500 °C [K <sup>-1</sup> ]	-				14,2·10 <sup>-6</sup>				
Teplota likvidu [°C]	1240				1325				

Na trhu existuje celá řada dalších slitin na bázi Co pro dentální aplikace. Těmto slitinám již nebude věnována taková pozornost jako slitinám vybraným, dosud uvedeným. Nyní tedy pouze jmenujme nejznámější slitiny tohoto typu, například:

- **Wirobond C, Wiron 99** od společnosti **BEGO** [115], možnosti přípravy a návody ke zpracování obou slitin jsou taktéž volně přístupné z odkazu [116].
- **Modiral S, Biral 2000 H, V-Alloy II, V-Alloy FG** (CoCrMo slitiny na skelety) a **Keralloy ECO, Keralloy KB, Keralloy FG** (CoCrMo slitiny pro napalování) od firmy **SILADENT Dr. Bohme & Schops s.r.o.** Kompletní informace volně přístupné na webu výrobce [117].
- **Heraenium CE, Heraenium EH** jsou hojně užívanými slitinami společnosti **Heraeus Kulzer GmbH** [118].

#### 4.5.2. Slitiny Co-Cr na komponenty kloubních náhrad

Slitiny na bázi Co používané v ortopedii v litém i tvářeném (kovaném) stavu zpravidla obsahují 30 % Cr a 7 % Mo. Zvláště při technologii odlévání se projeví vysoká kontrakce při tuhnutí a chladnutí (2,3 %), která má za následek obtížnější dosažení rozměrové přesnosti. Ve srovnání s projevy při výrobě můstků a korunek pro dentální aplikace je rozměrová změna méně limitujícím faktorem. Pro výrobu komponent kloubních náhrad je využíváno slitin normy ASTM. Nejčastěji používanými jsou slitiny ASTM F - 75, F - 562 a F - 799 [107, 119]. Mechanické vlastnosti uvádí tab. 12. Další významnou slitinou na bázi Co ortopedických aplikací je slitina CoCrMo (ISO 5832 – 4), která je využívána českým výrobcem lékařských nástrojů a implantátů Medin a.s. Slitina ISO 5832–4 je univerzálně použitelná pro konstrukci hlavic kyčelního kloubu, tibiální komponenty a femorální kotvící komponenty kolenního kloubu, atd. [94]. Tváření za tepla je jednou z možných cest k získání ještě vhodnějších mechanických vlastností. K těm nejvýznamnějším patří vynikající odolnost proti opotřebení [120].

**Tab. 12** Mechanické vlastnosti slitin typu Co-Cr-Mo [119]

Slitina typu Co-Cr-Mo	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	Mezní deformace [%]	Mez únavy (10 <sup>7</sup> cyklu R= -1) [MPa]
Litá	517	724	10	276
Kovaná za tepla	897	1242	14	759
L 605 žíhaná	455	959	60	207
Vytvrzená + 10% CW	711	1014	44	317
Vytvrzená + 15% CW	842	1090	28	380
Vytvrzená + 20% CW	952	1200	18	428
MP35N	414	932	70	186
Vytvrzená + 40% CW	1656	1863	10	745

Bližší hodnoty mechanických vlastností jsou uvedeny u konkrétních slitin výrobců s blíže specifikovaným chemickým složením, viz dále. Podobně jako v předchozí části práce i zde bude uvedeno několik konkrétních slitin na bázi Co užívaných nyní v oblasti ortopedie, zejména pak k výrobě komponent kloubních náhrad.

#### 4.5.2.1. CoCrMo slitina ASTM F 75

Slitina ASTM F 75 je pro své výhodné vlastnosti určena k náročným aplikacím, kterými implantáty bezesporu jsou. Příprava materiálu probíhá v kontrolovaném prostředí, jako je např. proces vakuového tavení účinkem elektronového paprsku, čímž je dosahováno kvalitnějších dílů s lepšími vlastnostmi. Nejčastější technologií výroby tohoto materiálu na bázi CoCrMo je prášková metalurgie [121].

Ukázkou slitiny daného typu může být slitina ARCAM ASTM F75, která je nemagnetická. Tato CoCrMo slitina vykazuje vysokou pevnost, tuhost a tvrdost v kombinaci s vysokou odolností proti korozi, dobrou biokompatibilitou a vynikající odolností proti opotřebení. Tento materiál svými vlastnostmi (zejména tvrdostí) umožňuje po leštění dosáhnout až zrcadlově čistého povrchu. ASTM F-75 chrom kobaltová slitina nabízí široké uplatnění ve formě ortopedických implantátů, jako jsou totální endoprotézy kolenního nebo kyčelního kloubu (viz obr. 48). Jako vysoce leštěný a extrémně opotřebení odolný materiál umožňuje i konstrukci kyčelního kloubu kov na kov a dále uplatnění i v zubní protetice. Právě dokonalá úprava povrchu je rozhodujícím kritériem pro možnost užití na náhrady kloubních systémů (implantáty jamky kyčelního kloubu a komponenty kolenního kloubu). V obou případech, zvláště u komponent kyčle, je kvalita materiálu rozhodující, zda u těchto často silně zatížených částí dojde k výraznému opotřebení nebo případně k celkové degradaci [121].

Údaje o chemickém složení a mechanických vlastnostech vybraného materiálu souhrnně uvádí tab. 13. V tabulce je provedeno srovnání požadavků obecné slitiny F 75 a konkrétní slitiny výrobce Arcam.

**Tab. 13** Chemické složení a mechanické vlastnosti slitiny ASTM F 75 [121]

Chemické složení (hodnoty základních prvků uvedené v hm. %)			
	Arcam ASTM F75*	ASTM F75 (norma)	
Chrom (Cr)	28,5 %	27 – 30 %	
Molybden (Mo)	6 %	5 – 7 %	
Nikl (Ni)	0,25 %	< 0,5 %	
Železo (Fe)	0,2 %	< 0,75 %	
Uhlík (C)	0,22 %	< 0,35 %	
Křemík (Si)	0,7 %	< 1 %	
Mangan (Mn)	0,5 %	< 1 %	
Wolfram (W)	0,01 %	< 0,2 %	
Dusík (N)	0,15 %	< 0,25 %	
Kobalt (Co)	zbytek	zbytek	
Mechanické vlastnosti			
	Arcam - přirozený stav*	Arcam – po tepelném zpracování*	ASTM F75-07 (norma)
Tvrdost (Rockwell)	47 HRC	34 HRC	25 – 35 HRC
Pevnost v tahu R <sub>m</sub>	-	960 MPa	655 MPa
Pevnost v tahu R <sub>mmax</sub>	-	560 MPa	450 MPa
Tažnost	nevyhovující	20 %	> 8 %
Kontrakce	nevyhovující	20 %	> 8 %
Mez únavy (při 610 MPa)	-	> 10 milion cyklů	-

\* uváděné hodnoty jsou hodnoty maximální

#### 4.5.2.2. CoCrNiMo slitina ASTM F 562, (MP35N)

Slitina ASTM F 562, označovaná rovněž obchodní značkou MP35N, je speciální slitina kobaltu – chromu - molybdenu. Co-Cr-Mo je nemagnetická slitina, která vyniká zejména vysokou odolností proti korozi, a která může dosahovat ultravysoké pevnosti v tahu ~ 2031 MPa. Takto vysokých hodnot je dosahováno zpevněním a stárnutím, při kterém si slitina zachovává dobrou houževnatost a tvárnost. Vhodná kombinace vynikajících pevnostních a deformačních charakteristik je prvním předpokladem k využití slitiny při výrobě implantátů. Hlavní použití nalézá slitina podobně jako F 75 v oblasti ortopedických implantátů. Díky podstatně vyšší pevnosti se implantáty využívají pro konstrukce s požadavkem na vyšší pevnost a nosnost[122].

Bližší informace dostupné z materiálových listů slitiny uvádí tab. 14.

**Tab. 14** Základní charakteristika materiálu MP35N (ASTM F562) [123]

Chemické složení (hodnoty uvedené v hmot. %)											
C	Si	Mn	P	S	Fe	Ti	B	Cr	Ni	Mo	Co
< 0,025	< 0,15	< 0,15	< 0,015	< 0,010	< 0,1	< 1,0	< 0,015	19,0 - 21,0	33,0 - 37,0	9 - 10,5	zbytek
Fyzikální vlastnosti											
bod tavení		1315 – 1440 °C									
měrná hmotnost		8,43 g/cm <sup>3</sup>									
modul pružnosti		233 000 MPa									
Mechanické vlastnosti											
		rozpouštěcí žíhání					zpracování zastudena a stárnutí				
mez pevnosti v tahu		793 MPa ≤ R <sub>m</sub> ≤ 1100 MPa					R <sub>m</sub> min. 1793 MPa				
smluvní mez kluzu (při neproporcionálním prodloužení)		241 MPa ≤ R <sub>p0,2</sub> ≤ 448 MPa					R <sub>p0,2</sub> min. 1568 MPa				
procentuální prodloužení do lomu		min. 50 %					min. 8 %				
Strukturní vlastnosti											
velikost austenitického zrna v plně vyžíhaném stavu									> 4		

Na obr. 48 - 50 jsou znázorněny slitiny na bázi Co v typických aplikacích pro komponenty kloubních náhrad.



**Obr. 48** Dřík kyčle z ASTM F 75 [121]





**Obr. 49** Aplikace slitiny CoCrMo (ISO 5832 – 4), kovová hlavice kyčelního kloubu [94]

**Obr. 50** Náhrada kolenního kloubu MEDIN modulár MM:  
a) femorální<sup>22)</sup> komponenta z CoCrMo (ISO 5832 – 4),  
b) vyměnitelná vložka z materiálu UHMWPE (ISO 5834–2) -  
nízkotlakého vysokomolekulárního polyetylenu  
c) kotvící tibiální<sup>21)</sup> komponenta z titanové slitiny Ti6Al4V ELI  
(ISO 5832–3) [94]

## 5. ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byla formou literární rešerše zpracována problematika biokompatibilních materiálů na bázi kovů včetně jejich aplikačního využití. Již v úvodu práce je nastíněno, jak obsáhlý pojem biokompatibilní materiál je. Značná pozornost, a to v celém obsahu práce, je věnována tzv. biokompatibilitě, tj. snášenlivosti látek v biologickém prostředí, a faktorům tuto vlastnost ovlivňující. Spolu s definicí termínu biokompatibilita je uveden stručný přehled materiálů různého charakteru, splňujících požadavky biomateriálu. Tento přehled materiálů je informativní a jeho úkolem je přinést představu o nejčastěji používaných materiálech v jejich nejčastějších aplikacích. Podstatná část práce je zaměřena na úzkou skupinu biomateriálů a to na biomateriály na bázi kovů. Tato volba souvisí zejména se samotným rozsahem práce. Výběr pouze částí z obsáhlé problematiky rovněž umožňuje vyšší kvalitativní zpracování daného tématu. Vhodné kovové materiály jsou obecně nepostradatelné zpravidla pro každý technický či jiný obor. Nikterak jinak tomu není ani v oboru medicíny. V řadě případů (např. implantologie) je kovový biomateriál nenahraditelný, neboť disponuje mnoha pro kov typickými i unikátními vlastnostmi. Ideální mechanické vlastnosti, získané vhodnou kombinací pevnostních (tvrdost, houževnatost) a deformačních charakteristik, přináší velké možnosti využití materiálu. Tyto vlastnosti jsou základem pro bezpečné a stabilní konstrukce implantátů, komponent kloubních náhrad s požadovanou nosností, atd. Význam biomateriálů na bázi kovů je zcela zřejmý vzhledem k jejich současnému aplikačnímu využití.

Detailněji se práce věnuje slitinám niklu a titanu Ni-Ti (NITINOL), titanu Ti v podobě čistého prvku a dalším jeho slitinám a slitinám na bázi kobaltu Co (chromkobaltové slitiny).

V práci je rozebrána historie vývoje těchto materiálů, úroveň jejich biokompatibility a korozních vlastností, popis charakteristických vlastností atd. Významná část práce je věnována rozdělení a podrobněji uvedenému vysvětlení vlastností materiálů z pohledu konkrétních aplikací. Další a velice zajímavou součástí práce je nastínění předpokládaného budoucího vývoje a použití. Jako velmi perspektivní oblast lze označit problematiku povrchových úprav. Snahou je získávat stále dokonalejší povrch z pohledu biokompatibility materiálu, včetně procesu vhojení implantátu. Tato oblast je v současné době jednou z nejaktuálnějších a nabízí ještě celou řadu neprobádaných, zajímavých a nekonvenčních využití.

---

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KOUTSKÝ, J. *Biomateriály*. 1. vyd. Plzeň: Vydavatelství Západočeské univerzity, 1997. 72 s. ISBN 80-7082-370-4.
- [2] ŠIMŮNEK, A. *Dentální implantologie*. 2. vyd. Hradec Králové: Nucleus HK®, 2008. 296 s. ISBN 978-80-87009-30-7.
- [3] HUBÁLKOVÁ, H., KRŇOULOVÁ, J. *Materiály a technologie v protetickém zubním lékařství*. Praha: Galén, 2009. 301 s. ISBN 978-80-7262-581-9.
- [4] LOSERTOVÁ, M. *Biokompatibilní materiály*. 2007. [online]. [cit. 2010-05-05]. Sylaby přednášek Progresivní materiály. Dostupný z WWW: <[http://katedry.fmmi.vsb.cz/637/soubory/U\\_Biokomp.pdf](http://katedry.fmmi.vsb.cz/637/soubory/U_Biokomp.pdf)>
- [5] Velký lékařský slovník. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://lekarske.slovníky.cz/>>
- [6] Co je to kolagen? ]. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.hypro.cz/hyRubrIn.aspx?intRubrKis=1251&intLang=0>>
- [7] Chitosan, patenty ověřený derivát. 2006. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.hypro.cz/hyRubrIn.aspx?intRubrKis=1251&intLang=0>>
- [8] Výzkum kompozitních materiálů pro aplikaci v medicíně. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.biomechanika.cz/index.php?pg=vyzkum-kompozitnich-materialu-pro-aplikaci-v-medicine>>
- [9] ABZ.cz: slovník cizích slov. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://slovník-cizich-slov.abz.cz/>>
- [10] ŠTILEC, R., FIXA, P., VOKURKOVÁ, D., KREJSEK, J. *Má typ dialyzační membrány vliv na aktivaci lymfocytů?* [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.tigis.cz/AVN/AVN201/03.htm>>
- [11] MAZÁNEK, J. *Dentální implantologie*. [online]. 2008. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://vademecum-zdravi.cz/dentalni-implantologie/>>
- [12] KURSA, M., SZURMAN, I., DRÁPALA, J., LOSERTOVÁ, M., GREGER M. *Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2005. 155 s. ISBN 80-248-0894-3.
- [13] *Metallurgy: The Alloy That Remembers*. [online]. 1968. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.time.com/time/magazine/article/0,9171,838687,00.html>>
- [14] POTŮČEK, Z., SEDLÁK, P. *Smart materiály a jejich využití* [online]. 2007. [cit. 2010-01-05]. Dostupný z WWW: <<http://kipl.fjfi.cvut.cz/cz/OSAL/sylabus.pdf>>
- [15] SZURMAN, I. *Metallurgie paměťových materiálů Ni-Ti-Me*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 2003. 60 s. Diplomová práce.

- [16] PACHOLEK, P. *Materiálově inženýrské charakteristiky vratného tvarově paměťového jevu v materiálech na bázi TiNi*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1997. 87 s. Kand. dis. práce.
- [17] KURSA, M., PACHOLEK P. *Metalurgické charakteristiky tvarově paměťových materiálů na bázi Ni-Ti-Me*. Hradec nad Moravicí: Metal, 2002.
- [18] RYHÄNEN, J. *Biocompatibility Evaluation of Nickel-titanium Shape Memory Alloys*. OULU: 1999. Academic disertation, Department of Surgery.
- [19] KEROSUO, H. et. al. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* 1996. vol. 109, p. 148-154.
- [20] HUANGH, H. H. et al. *Biomat.* 2003. vol. 24, p. 3585-92.
- [21] SACHDEVA, R. C. L., MIYAZAKI, S. *Nitinol as a Biomedical Material*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd. 2001. p. 6155-6161. ISBN 0-08-0431526.
- [22] BASS, J. K. et. al. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* 1993. vol. 103, p. 280-85.
- [23] CHENG, F. T., SHI, P., MAN, H. C. *Surf. Coat. Technology.* 2004. vol. 187, p. 26-32.
- [24] TRIGWELL, S., SELVADURAY, G. *Proceedings of International Conference on Shape Memory and Superelasticity Technologies*. Pacific Grove, California, 1997. p. 383.
- [25] SCHETKY, L., WU, M. H. *Issues in the further Development of Nitinol Properties and Processing for medical Device Applications*. Memry Corporation, Bethel, Conedtidut, USA.
- [26] MASSALSKI, T. B. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio, 1986. American Society for Metals, Metals Park, p. 2224.
- [27] PATOOR, E., BERVEILLER, M. *Les alliages a mémoire de forme*. Hermes, Paris, 1990. ISBN 2-86601-236-4.
- [28] SZURMAN, I., KURSA, M., LOSERTO VÁ, M. *Charakteristika a vlastnosti paměťových materiálů na bázi NiTi a možnost jejich modifikace*. Hradec nad Moravicí: Metal, 2004.
- [29] PORTER, D. A., Easterling, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2.vyd. 1992.
- [30] NOVÁK, Václav. *Intermetalika a jevy tvarové paměti*. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW:<<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/003.pdf>>
- [31] NOVÁK, V., ŠITTNER, P. *Materiály s tvarovou pamětí (SMA)*. Praha: Fyzikální ústav AVČR. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://department.fzu.cz/ofm/sma//brana\\_cz/](http://department.fzu.cz/ofm/sma//brana_cz/)>
- [32] LORETHOVÁ, H. *Strukturně fázová analýza slitin TiNi s tvarově paměťovými vlastnostmi pro lékařské aplikace*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1997. Disertační práce.
- [33] PACHOLEK, P., SKLENAŘÍKOVÁ, I., KURSA, M. *Hodnocení transformačních charakteristik tvarově paměťových slitin na bázi NiTi a NiTi (Me)*. Hradec nad Ostravicí: Metal, 2003. Symp. Proc. on CD ROM. ISBN 80-85988-82-8.

- 
- [34] MARŠÁLEK, V. *Vliv obsahu sekundárních fází v TiNi slitinách s tvarovou pamětí na transformační teploty*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1995. Diplomová práce.
- [35] PHILIP, T. V., BECK, P., A. *Trans-AIME*. 1957. vol. 212, p. 192.
- [36] OTSUKA, K., REN, X. *Progress in Material Science*. 2005. vol. 50, p. 511-678.
- [37] MIYAZAKI, S., OTSUKA, K. *ISIJ International*. 1987. vol. 29, p. 353-377.
- [38] SABURI, T. et al. *ISIJ International*. 1989. vol. 29. p. 405.
- [39] OKSUKA, K. et. al. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://herkules.oulu.fi/isbn9514252217/html/index.html>>
- [40] MORGAN, N. *The stability of NiTi shape memory alloys and actuator applications*. Thesis, Cambridge university press, College of defence technology, department of materials and medical science. 1999. p. 251.
- [41] ALLAFI, K. J., et. al. *Acta Materialia*. 2002. vol. 50, p. 793-803.
- [42] CARROL, M. C. et. al. *Scripta materialia*. 2004. vol. 50, p. 178-192.
- [43] ALLAFI, K. J., et. al. *Acta Materialia*. 2002. vol. 50, p. 4255-4274.
- [44] Transformace. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Transformace.png>>
- [45] FILIP, P., MAZANEC, K. *Hutnické listy*. 1990. vol. 6, p. 280-285.
- [46] FILIP, P., MAZANEC, K. *Scripta Materialia*. 1996. vol. 35, 3, p. 349-354.
- [47] STALMANS, R. et al. *Acta Metall. Mater.* 1992. vol. 40, p. 2921-2931.
- [48] FILIP, P., MAZANEC, K. *Kovové materiály*. 2001. vol. 39, p. 31-39.
- [49] MAZANEC, K. *Mikrostrukturní charakteristiky tvarově paměťového chování slitin TiNi*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 2005. p. 3-9. ISBN 80-248-0859-5.
- [50] SIEGERT, W. *Optimierung von Formgedächtnis-legierungen für den Einsatz in der Kopplungstechnik*, Fortschritt-Bechichte VDI, VDI Verlag GmbH. Düsseldorf: 2003. p. 13.
- [51] WANG, L. M., et. al. *Materials Science Forum*. 2002. vol. 394-395, p. 297-300.
- [52] WU, M. H. *Materials Science Forum*. 2002. vol. 394-395, p. 285-292.
- [53] PACHOLEK, Petr. SZURMAN, Ivo, SKLANAŘÍKOVÁ, Iva, KURSA, Miroslav. *Preparation specificity of shape memory alloys on the base of NiTi*. 8. medzinárodná konferencia Technológia 2003. Bratislava: 2003. p. 38. ISBN 80-227-1935-8.
- [54] FILIP, P., et. al. *Sb. Vědeckých prací VŠB XXXIV*, 1, řada hutnická. 1988. čl. 993.
- [55] KURSA, Miroslav. *Metalurgie přípravy paměťových slitin na bázi Ni-Ti*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1991. 209 s. Habilitační práce.
- [56] MASUMURA, R. A., HAZZLEDINE, P. M., PANDE, C. S. *Acta Mater.* 1998. vol. 46, p. 4527.
- [57] PETCH, N. J. *Iron Steel Inst.* 1953. vol. 174, p. 25.

- [58] GLEITER, H. *Mat. Sci. Eng.* 1982. vol. 52, p. 92.
- [59] LI, J. C. M. *Trans. TMS-AIME.* 1963. vol. 227, p. 227.
- [60] NEUMANN, M. *Pevnostní a deformační charakteristiky paměťových materiálů Ni-Ti a Ni-Ti-Me.* Ostrava: Vysoká škola báňská, 2004. 71 s. Diplomová práce.
- [61] XU, C., FURUKAWA, M., HORITA, Z., LANGDON, T. G. *Acta Mater.* 2003. vol. 51, p. 6139. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://ae-www.usc.edu/research/advanced\\_materials/ultrafinegrained.shtml](http://ae-www.usc.edu/research/advanced_materials/ultrafinegrained.shtml)>
- [62] NDC, Nitinol Devices & Components. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.nitinol.com/products-services/nitinol-wire-tube-sheet/>>
- [63] Applications of Shape Memory Alloys in the medical field. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&LN=CZ&NM=212>>
- [64] DK Images / discover / health and beauty. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.dkimages.com/discover/DKIMAGES/Discover/Home/Health-and-Beauty/Human-Body/Skeletal-System/Skull/Teeth/Teeth-19.html>>
- [65] Moravia dental center. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://modec.cz/sluzby/technologicke-vybaveni>>
- [66] XU, H., et. al. *Mater. Sci. Engineering.* A281. 2002. p. 234-238.
- [67] ACUNAS, B., et. al. *Palliation of malignant esophageal strictures with self-expanding nitinol stents: drawbacks and complications.* *Radiology* 1996. vol. 199, p. 648-652.
- [68] GESENBERG, A., SINTERMANN, R. *J.Urol.* 1998. vol. 160, p. 72-76.
- [69] Ni-Ti Files. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.dentistrytoday.com/ME2/dirmod.asp?sid=69B43E194DEC46FE9C901156B97A0F84&nm=Clinical+Articles&type=Publishing&mod=Publications%3A%3AArticle&mid=8F3A7027421841978F18BE895F87F791&tier=4&id=FB6557297F624F609AAC5F2977C24813>>
- [70] Premier Instruments – Single End Nickel Titanium Spreaders. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://www.endo-tech.com/catalog/index.php?cPath=102\\_108](http://www.endo-tech.com/catalog/index.php?cPath=102_108)>
- [71] Ni-Ti Files. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://www.jmoritaeurope.de/images/feilen\\_titel\\_jpg-0324\\_1339.jpg&imgrefurl=http://www.jmoritaeurope.de/page.php%3Fid%3D132%26lang%3Dde&usg=\\_\\_QJ8W8fZvi7PMpCgluX2WABJmMxw=&h=555&w=600&sz=27&hl=cs&start=125&um=1&itbs=1&tbnid=D0-GUGfiluN5NM:&tbnh=125&tbnw=135&prev=/images%3Fq%3Dfeilen%26start%3D108%26um%3D1%26hl%3Dcs%26sa%3DN%26ndsp%3D18%26tbs%3Disch:1](http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://www.jmoritaeurope.de/images/feilen_titel_jpg-0324_1339.jpg&imgrefurl=http://www.jmoritaeurope.de/page.php%3Fid%3D132%26lang%3Dde&usg=__QJ8W8fZvi7PMpCgluX2WABJmMxw=&h=555&w=600&sz=27&hl=cs&start=125&um=1&itbs=1&tbnid=D0-GUGfiluN5NM:&tbnh=125&tbnw=135&prev=/images%3Fq%3Dfeilen%26start%3D108%26um%3D1%26hl%3Dcs%26sa%3DN%26ndsp%3D18%26tbs%3Disch:1)>

- 
- [72] Stropko NiTi Flexi-Tips. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.sybronendo.com/index/sybronendo-clean-stropko-flexitips-02>>
- [73] IMP – série: ezofagus nitinolové stenty. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.medwork.cz/pdf/IMP.pdf>>
- [74] A Self-Expandable, Nitinol Stent for the Stabilization of Non-Obstructive, Soft Coronary Lesions: The vProtect™ Luminal Shield. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.cathlabdigest.com/articles/A-Self-Expandable-Nitinol-Stent-Stabilization-Non-Obstructive-Soft-Coronary-Lesions-The-vPr>>
- [75] Biommeda. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://edison.ugent.be/biommeda/img/upload/show/Matthieu1.jpg>>
- [76] Nitinol Stone Baskets. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://www.optec.de/index.dante?sid=CIENDGAEFFADGBGDHEHBABFFALGBGOGPGOHJGNGPHFDFFELHBACEKGMAMPHEHEHEBNCJBCEOJBGDGMBHEHBADCO&node\\_id=3171&window=contentframe](http://www.optec.de/index.dante?sid=CIENDGAEFFADGBGDHEHBABFFALGBGOGPGOHJGNGPHFDFFELHBACEKGMAMPHEHEHEBNCJBCEOJBGDGMBHEHBADCO&node_id=3171&window=contentframe)>
- [77] NĚMEC, M., PROVAZNÍK, J. *Slévárenské slitiny neželezných kovů*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008. 137 s. ISBN 978-80-01-04116-1.
- [78] KOLÍNSKÁ, Irena. *Titan-kov kosmického věku* [online] [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://www.acron.cz/joomla/index.php?option=com\\_content&task=view&id=284&Itemid=38](http://www.acron.cz/joomla/index.php?option=com_content&task=view&id=284&Itemid=38)>
- [79] Titanium. [online] [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.answers.com/topic/titanium>>
- [80] PETRUŽELKA, J., DLUHOŠ, L., HRUŠÁK, D., SOCHOVÁ, J. *Nanostrukturní titan-nový materiál pro dentální implantáty*. Čes. Stomat., roč. 106, 2006, č. 3, s. 72-77.
- [81] JANOVEC, J., CEJP, J., STEIDL, J. *Perspektivní materiály*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008. 143 s. ISBN 978-01-04167-3.
- [82] Titan a slitiny titanu: Základní vlastnosti titanu. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.bibus.cz/cz/?pg=vypis-produktu&id=275>>
- [83] HRUŠÁK, Daniel, ZEMKO, Michal, DLUHOŠ, Luděk, KRAUS, Libor. *Použití nanostrukturního titanu pro nitrokostní implantáty*. 2009. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.nanocon.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/139.pdf>>
- [84] Dentaurum: Zubní technika. [online]. Katalog 2005 [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[www.rodpraha.cz/download.asp?id=2](http://www.rodpraha.cz/download.asp?id=2)>
- [85] Stomatologické kovové materiály. 2004. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://www.vscht.cz/met/aki/kom\\_48/48\\_11\\_14.pdf](http://www.vscht.cz/met/aki/kom_48/48_11_14.pdf)>
- [86] VOJTĚCH, D. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. 185 s. ISBN 80-7080-600-1.
- [87] Titan a titanové slitiny, BIBUS s.r.o. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://new.bibus.cz/pdf/Special\\_Metals/Titan/katalog\\_titanu.pdf](http://new.bibus.cz/pdf/Special_Metals/Titan/katalog_titanu.pdf)>

- [88] Titan a slitiny titanu: Produkt titan (Grade 5). [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.bibus.cz/cz/titan-prehled-slitin.php?id=288>>
- [89] Titan a slitiny titanu: Přehled slitin titanu. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.bibus.cz/cz/index.php?pg=vypis-produktu&id=276>>
- [90] Titan a slitiny titanu: Produkt titan (Grade 2). [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.bibus.cz/cz/titan-prehled-slitin.php?id=285>>
- [91] Titan a slitiny titanu: Produkt titan (Grade 4). [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.bibus.cz/cz/titan-prehled-slitin.php?id=287>>
- [92] Titan a slitiny titanu: Produkt titan (Grade 7). [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.bibus.cz/cz/titan-prehled-slitin.php?id=290>>
- [93] Beznoska s.r.o., sortiment. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.beznoska.cz/co-nabizime.html>>
- [94] Medin, produkty. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.medin.cz/cz/produkty/produkty.html>>
- [95] BEGO, Products. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.bego-implantology.com/22.0.html?&L=2>>
- [96] Straumann, Monotype implantát s 8° kónusem. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.straumann.cz/produkty-a-sluzby/chirurgie/implantaty/>>
- [97] ARNOLD, Ctibor, HRUŠÁK, Daniel, DLUHOŠ, Luděk. *Nanoimplantáty: Vlastnosti a indikace*. 2007. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://www.timplant.cz/public/files/text/clanekst2\\_cs.pdf](http://www.timplant.cz/public/files/text/clanekst2_cs.pdf)>
- [98] Timplant<sup>®</sup> zubní implantáty. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.timplant.cz/cs/stomatolog/>>
- [99] MACEK, Karel, JANOVEC, Jiří, JURČI, Peter, ZUNA, Petr. *Kovové materiály*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2006. 164 s. ISBN 80-01-03513-1.
- [100] Impladent: Bioaktivní titan. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.lasak.cz/download.php?id=678>>
- [101] Astra Tech: Dentální implantáty. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.jps.cz/AstraTech>>
- [102] Nové materiály pro lékařství. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.inovace.cz/for-high-tech/medicina-a-farmacie/clanek/nove-materialy-pro-lekarstvi/>>
- [103] Kov pro vaše nové zuby [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.i-zuby.cz/zubni-nahrady/kov-pro-vase-nove-zuby/>>
- [104] VAVŘÍK, P., LANDOR, I., DENK, F. Klinické zhodnocení použití keramické femorální komponenty v konstrukci náhrady kolenního kloubu. 2008. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.achot.cz/detail.php?stat=227>>



- 
- [105] HART, Radek. Aloplastika kyčelního kloubu. 2001. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.zdn.cz/clanek/postgradualni-medicina/aloplastika-kycelniho-kloubu-134309>>
- [106] *Protetická technologie 1-28*. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://oxygy.com/node/7364>>
- [107] WOJNAR, L., BROWSKI, J., R., D., Oksiuta, Z. *Porosity structure and mechanical properties of vitalium – type alloy for implants*. 2001.
- [108] Zen's Dental Lab. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.zensdentallab.com/Vitallium2000.htm>>
- [109] VANĚK, J., PRACHÁR, P., BARTÁKOVÁ, S., BŘEZINA V., FREYBURG, L. *Biologické testy chromkobaltové slitiny povrchově upravené nitridem titanu a nitridem zirkonia*.  
čl. Čes. Stomat., roč. 105, 2005, č. 6, s. 149-153. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW:<[http://www.prolekare.cz/ceska-stomatologie-clanek?id=5656&confirm\\_rules=1](http://www.prolekare.cz/ceska-stomatologie-clanek?id=5656&confirm_rules=1)>
- [110] DOSTÁLOVÁ, Taťjana. *Slitiny v zubní protetice*. LKS č. 10/ říjen 2005/ročník 15. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://www.google.cz/url?sa=t&source=web&ct=res&cd=2&ved=0CB0QFjAB&url=http%3A%2F%2Fportal.lf1.cuni.cz%2Fdownload.php%3Ffid%3D130&rct=j&q=SLITINY+V+ZUBN%C3%8D+PROTETICE&ei=tZmS\\_CuCeOIImvwPoG&usg=AFQjCNGqo7Nq6Y92cRqOkLYzM9nSblRTLg](http://www.google.cz/url?sa=t&source=web&ct=res&cd=2&ved=0CB0QFjAB&url=http%3A%2F%2Fportal.lf1.cuni.cz%2Fdownload.php%3Ffid%3D130&rct=j&q=SLITINY+V+ZUBN%C3%8D+PROTETICE&ei=tZmS_CuCeOIImvwPoG&usg=AFQjCNGqo7Nq6Y92cRqOkLYzM9nSblRTLg)>
- [111] Vitallium 2000. [online]. [cit. 2010-01-05]. Dostupný z WWW: <[austenal.dentsply.com/vit\\_2000.shtml](http://austenal.dentsply.com/vit_2000.shtml)>
- [112] Vitallium 2000 Plus. [online]. [cit. 2010-01-05]. Dostupný z WWW: <[austenal.dentsply.com/vit\\_2000plus.shtml](http://austenal.dentsply.com/vit_2000plus.shtml)>
- [113] Oralium. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.safina.cz/Download/Oralium%20CJ%2013.pdf>>
- [114] Oralium Ceramic. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.safina.cz/Download/Oralium%20Ceramic%20CJ%2014.pdf>>
- [115] BEGO, Miteinander zum Erfolg. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.bego.com/>>
- [116] Hu-Fa Dental, dokumentace – návody. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.hufa.cz/navody/nav.html>>
- [117] SILADENT Dr. Bohme & Schops s.r.o. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.siladent.com/>>
- [118] Heraeus Kulzer.[online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://heraeus-dental-us.com/en/home/home\\_2.aspx](http://heraeus-dental-us.com/en/home/home_2.aspx)>
- [119] KONVIČKOVÁ, S., VALENTA, J. *Biomechanika kloubů člověka a jejich náhrady*. Praha: Viena Košice, 2000.

- [120] BEZNOSKA, S., ČECH, O., LÖBL., K. *Umělé náhrady lidských kloubů*. Praha: SNTL, 1987.
- [121] ASTM F75 CoCr Alloy. [online] [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.arcam.com/CommonResources/Files/www.arcam.com/Documents/EBM%20Materials/Arcam-ASTM-F75-Cobalt-Chrome.pdf>>
- [122] Technical data sheet: MP35N®-LTI. [online] [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.hpmetals.com/pdfs/MP35NLTi.pdf>>
- [123] CO-Alloy MP35N tubing for surgical implants. [online] [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <[http://www.euroflex-gmbh.de/pdfs/2009\\_07/CO\\_Alloy\\_MP35N.pdf](http://www.euroflex-gmbh.de/pdfs/2009_07/CO_Alloy_MP35N.pdf)>
- [124] odborná konzultace Mudr. Alice Gelnarová

---

## 7. „Malý medicínský slovníček“

- <sup>1</sup> *intramedulární* – uvnitř kostní dřeně, „nitrodřeňový“ [5]
- <sup>2</sup> *angioplastika* – rekonstrukce krevní cévy [5]
- <sup>3</sup> *neautogenní materiál* – tj. materiál, který nepůsobí sám na sebe, není samočinný [9]
- <sup>4</sup> *biodegradace* – procesy (syntetické, působení živých organismů), které vedou k chemickému rozkladu popř. posléze i k fyzikálnímu znehodnocení zejm. organických látek [5]
- <sup>5</sup> *metalóza* – přenos mikročástic kovu do vzdálených orgánů [5]
- <sup>6</sup> *oseogeneze* – vznik, vývoj, růst a přestavba kosti v defektu [2]
- <sup>7</sup> *oseindukce* – iniciace oseogeneze [2]
- <sup>8</sup> *oseoafinita* – přilnavost kosti při oseogenezi [2]
- <sup>9</sup> *oseokondukce* – vedení oseogeneze určitým směrem [2]
- <sup>10</sup> *fibriogeneze (distanční osteogeneze)* – vznik různě silné spojovací vazivové vrstvy mezi kostí a implantátem, která není příliš vhodná z důvodu dlouhodobého hojení [2]
- <sup>11</sup> *oseointegrace (kontaktní oseogeneze)* – vhojení implantátu do kosti bez mezivrstvy měkké vazivové tkáně viditelné v optickém mikroskopu [11]
- <sup>12</sup> *aloplastický materiál* – neživý umělý materiál pro náhradu ztracené tkáně [9]
- <sup>13</sup> *biointegrace (vazební oseogeneze)* – fyzikálně – chemické spojení mezi kostí a implantátem [2]
- <sup>14</sup> *in vivo* – z lat. „v živém“, v živém organismu [5]
- <sup>15</sup> *in vitro* – z lat. „ve skle“ tj. ve zkumavce, za umělých, laboratorních podmínek. Testování účinků nejprve na kultuře buněk pěstovaných ve zkumavce [5]
- <sup>16</sup> *alergogenní* – působící alergii [5]
- <sup>17</sup> *biointegrace* – ekvivalent k pojmu oseointegrace, (přímé spojení implantátu a kosti bez vymezené vrstvy vazivové tkáně) [2]
- <sup>18</sup> *bioinerce* – vlastnost materiálu, který je biologicky neaktivní, tzn., že je materiál tkání plně akceptovaný [2]
- <sup>19</sup> *adherence* – lat. adhaerere = „vězet“, adherující, přiléhající, ulpívající [5]
- <sup>20</sup> *hemidesmozom* – tj. buněčný spoj mezi epitelárními buňkami a pod nimi ležící bazální laminou [2]
- <sup>21</sup> *tibiální* – týkající se kosti holenní tibia [5]
- <sup>22</sup> *femorální* – lat. femoralis , znamená stehenní [5]

- <sup>23</sup> *intraosseální* – v kosti [124]
- <sup>24</sup> *fixtura* – část implantátu umístěná v kosti [124]
- <sup>25</sup> *gingivální, gingiva* – z lat. „dásněň.“ Tvoří ji pojivová tkáň a pokrývá zubní alveolární výběžek obou čelistí a krčky zubů. Důležitá součást závěsného aparátu zubu [5]
- <sup>26</sup> *retence* – lat. *retineo, retentum* = „zadržet, držet“ [5], ve spojení: „retence implantátu,“ znamená „zařezaný implantát“ [124]
- <sup>27</sup> *enoseální implantát* – implantát, který se zavádí pod periost (blanka, co kryje kost) a kost [124]
- <sup>28</sup> *kongruence* – tzv. paralelita, tj. šířka mezery mezi mixturou (implantátem) a kostí [124]
- <sup>29</sup> *diskongruence* – tzv. disparalelita, tj. vznik mezery mezi kostí a mixturou, možnou příčinou je chybný sklon vrtáku při zavádění mixtury, parametry vrtaného otvoru jsou jiné než ideálně požadované [124]
- <sup>30</sup> *fibrointegrace* – prorůstání vaziva do uměle vytvořeného povrchu implantátu [124]
- <sup>31</sup> *augmentovaná kost* – uměle transplantovaná kost [124]

## 8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

značka	jednotka	název
cpTi		technicky čistý titan (Commercially Pure Titanium)
PE		polyetylén
PTFE		expandovaný polytetrafluoretylen
PMMA		polymetyl metakrylát
EBA		etoxybenzeová kys.
SMA		slitina s tvarovou pamětí (Shape Memory Alloys)
SME		tvarově paměťový jev (Shape Memory Effect)
TWSME		dvoucestný (vratný) tvarově paměťový jev (Two – Way Shape Memory Effect)
A - R SME		všestranný tvarově paměťový jev (All-round Shape Memory Effect)
at. %		atomární procenta
hm. %		hmotnostní procenta
A		austenit
M		martenzit
R		romboedrická fáze (R-fáze)
M <sub>S</sub>	°C	teplota počátku martenzitické přeměny
M <sub>F</sub>	°C	teplota konce martenzitické přeměny
A <sub>S</sub>	°C	teplota počátku austenitické přeměny
A <sub>F</sub>	°C	teplota konce austenitické přeměny
T <sub>R</sub>	°C	teplota přeměny R - fáze
bcc		kubická prostorově centrovaná mřížka (BODY CENTERED CUBIC)
fcc		kubická plošně centrovaná mřížka (FACE CENTERED CUBIC)
hcp		hexagonální těsně uspořádaná mřížka (HEXAGONAL CLOSE PACKED)
→, ↔		transformace
T	K, °C	teplota
<111>		Millerovy indexy směru (*zde směr úhlopříčky v kubické mřížce)
∅	mm, m	průměr
σ <sub>y</sub>	MPa	mez kluzu
k		konstanta, která je měřítkem smykového napětí potřebného pro uvolnění nahromaděných dislokací
d		velikost zrna
ppm	10 <sup>-4</sup> %	partes per million
SPD		intenzivní plastická deformace (Severe Plastic Deformation)

<b>značka</b>	<b>jednotka</b>	<b>název</b>
ECAP		úhlové protlačování kanálem stejného průřezu (Equal Channel Angular Pressing)
ASTM		označení normy (American Standards for Testing and Material)
PVD		fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapor deposition)
$\gamma$		smyková deformace
$\Phi$		úhel, který svírají podélné osy obou kanálků (metoda ECAP)
Rm	MPa	mez pevnosti
Rp <sub>0,2</sub>	MPa	smluvní mez pevnosti při tahovém zatížení
A <sub>5</sub>	%	tažnost (měrné prodloužení)
E	GPa	modul pružnosti
nTi		nanostrukturní (technicky čistý) titan
Å	10 <sup>-10</sup> m	Angström, jednotka délky (0,1 nm)
HV	HV	tvrdost (Vickers)
DNA		deoxyribonukleová kyselina, nositelka genetické informace
$\rho$	kg·m <sup>-3</sup>	hustota, měrná hmotnost
LOM		vhodný pro zpracování laserem (z angl. „Laser Optimized Material“)
UHMWPE		nízkotlaký vysokomolekulární polyetylen