



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**OPTIMALIZACE PŘÍPRAVY BIOKOMPATIBILNÍCH
KOMPOZITNÍCH SMĚSÍ NA BÁZI TI/HYDROXYAPATIT**

OPTIMIZATION OF BIOCOMPATIBLE TI/HYDROXYAPATITE-BASED COMPOSITE BLENDS FABRICATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Slovák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Čížek, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Tomáš Slovák**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Jan Čížek, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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:

Optimalizace přípravy biokompatibilních kompozitních směsí na bázi Ti/hydroxyapatit

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Přípravu binárních práškových směsí lze mj. realizovat v planetových mlýnech. Z několika možných způsobů výroby převažují zejména tvorba heterogenních směsí (bez pomoci mlecího média) a výroba legovaných, tj. mechanicky spojených prášků (za využití mlecích médií odlišných tvarů a velikostí).

Vzhledem k odlišným mechanickým vlastnostem jednotlivých materiálů nelze pro optimální proces výroby jedním či druhým způsobem použít jednotné nastavení procesních parametrů. Z tohoto důvodu je pro přípravu směsí vhodné zavedení znalostní databáze postupu přípravy pro jednotlivé kombinace materiálů.

Úkolem studenta v rámci bakalářské práce bude produkce bioaktivního práškového hydroxyapatitu (HA) metodou mokré chemické syntézy a následný pokus o produkci kompozitních směsí na bázi HA-titan pomocí mletí v planetovém mlýnu za různých parametrů (otáčky planetárního systému, velikost a tvar mlecího média, délka zpracování).

Cíle bakalářské práce:

- seznámit studenta s procesem výroby hydroxyapatitu metodou mokré chemické syntézy
- výroba práškového hydroxyapatitu optimalizovaných vlastností
- seznámit studenta se základními postupy přípravy práškových směsí planetovým mísením/mletím
- snaha o výrobu mechanicky legovaných směsí HA/Ti pomocí optimalizovaných parametrů

Seznam literatury:

Zhang, D. L. (2004): Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. Progress in Materials Science, vol. 49, no. 3-4, pp. 537-560, DOI:10.1016/S0079-6425(03)00034-3.

Abdellaoui, M., Gaffet, E. (1995): The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment. Acta Metallurgica et Materialia, vol. 43, no. 3, pp. 1087-1098, DOI: 10.1016/0956-7151(95)92625-7.

Gaffet, E. (1991): Planetary ball-milling: an experimental parameter phase diagram. Materials Science and Engineering: A, vol. 132, pp. 181-193, DOI: 10.1016/0921-5093(91)90374-V.

Cizek, J., Khor, K. A., (2012): Role of in-flight temperature and velocity of powder particles on plasma sprayed hydroxyapatite coating characteristics. Surface and Coatings Technology, vol. 206, no. 8-9, pp. 2181-2191, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.058.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá optimalizací přípravy biokompatibilních kompozitních směsí na bázi titanu a hydroxyapatitu. Teoretická část je zaměřena na biomateriály, blíže pak specifikuje titan a hydroxyapatit. Následuje přiblížení principu mechanického legování.

Experimentální část práce popisuje přípravu směsí biokompatibilních prášků mechanickým legováním a jejich následné analýzy. V diskuzi jsou shrnuty výsledky a poznatky, které byly získány v experimentální části.

Summary

The bachelor's thesis deals with optimization of biocompatible composite mixtures based on titanium and hydroxyapatite. The theoretical part is focused on biomaterials, specifying Ti and HA in more detail. The following section pertains to the principle of mechanical alloying.

Preparation of the biocompatible composite mixtures by mechanical alloying and their following analyses are described in the experimental part. Results obtained in the experimental part are summarized in the discussion.

Klíčová slova

biomateriály, hydroxyapatit, titan, mechanické legování

Keywords

biomaterials, hydroxyapatite, titanium, mechanical alloying

SLOVÁK, T. *Optimalizace přípravy biokompatibilních kompozitních směsí na bázi Ti/hydroxyapatit*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 63 s. Vedoucí Ing. Jan Čížek, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Optimalizace přípravy biokompatibilních kompozitních směsí na bázi Ti/hydroxyapatit vypracoval samostatně s použitím pramenů uvedených v seznamu použitých zdrojů.

Tomáš Slovák

Rád bych poděkoval vedoucímu mé práce Ing. Janu Čížkovi, Ph.D., za trpělivé vedení, jeho velmi vstřícný přístup a množství cenných rad.

Dále bych chtěl poděkovat mé rodině a přátelům, kteří mě podporovali během celé doby studia.

Tomáš Slovák

Obsah

1	ÚVOD	13
2	TEORETICKÁ ČÁST	14
2.1	Biomateriály	14
2.1.1	Historie	14
2.1.2	Charakteristika	15
2.1.3	Biologické vlastnosti materiálů	17
2.1.4	Využití	18
2.1.5	Ca-P biokeramika	20
2.2	Hydroxyapatit	22
2.2.1	Charakteristika	22
2.2.2	Vlastnosti	22
2.2.3	Výroba	23
2.2.4	Příklady použití	24
2.3	Titan	24
2.3.1	Charakteristika	25
2.3.2	Použití	25
2.4	Mechanické legování	26
2.4.1	Princip	26
2.4.2	Typy mlecích zařízení	27
2.4.3	Vstupní materiály	29
2.4.4	Proměnné veličiny při mletí	29
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1	Výchozí materiály	31
3.2	Mletí	33
3.3	Analýzy vzorků	34
4	DISKUZE VÝSLEDKŮ	35
4.1	Analýza morfologie	35
4.2	Chemická analýza	40
4.3	Fázová analýza	43
5	ZÁVĚR	45
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	47
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	49
	SEZNAM OBRÁZKŮ	51
	SEZNAM TABULEK	53
	SEZNAM PŘÍLOH	55

1. ÚVOD

Pojmem biomateriál rozumíme syntetický materiál, který je schopný přímého kontaktu se živou tkání bez negativního dopadu. Jejich hlavním využitím jsou náhrady a implantáty částí lidského těla (například kloubní náhrady, zubní implantáty, ...).

Výzkum a vývoj těchto materiálů začal na počátku 20. století. Snahou zde bylo a v dnešní době stále je vyvinout takový materiál, aby se svým složením a vlastnostmi podobal co nejvíce lidské tkáni. Aby tělo takový implantát dobře přijalo, musí daný biomateriál splňovat určité požadavky, především dostatečnou biokompatibilitu. Existuje více druhů biomateriálů (polymery, kovy, keramika, kompozity) [1,2].

Jedny z nejvíce používaných materiálů jsou titan a hydroxyapatit (keramika). Z titanu bývají nejčastěji vyrobeny celé náhrady, které před samotnou aplikací do lidského těla bývají pro lepší přijetí povlakovány. Tyto povlaky jsou vytvářeny například ze zmíněného hydroxyapatitu.

Bakalářská práce je rozdělena na dvě hlavní části a to teoretickou a experimentální včetně diskuze výsledků.

Teoretická část nejprve obecně představuje biomateriály. Dále se zabývá popisem materiálů - hydroxyapatit a titan, které byly použity v experimentální části. Poslední část rešerše se zabývá mechanickým legováním.

Experimentální část popisuje výrobu směsí prášků složeného ze dvou výše uvedených materiálů, včetně následných analýz. Tyto směsi byly vyrobeny mechanickým legováním.

Před samotným závěrem práce je s ohledem na morfologii, strukturu, chemické a fázové složení vzniklých práškových částic uvedena diskuze výsledků.

2. TEORETICKÁ ČÁST

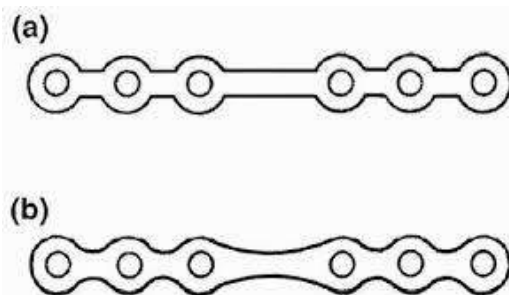
2.1. Biomateriály

2.1.1. Historie

Základ aseptické¹ chirurgické operační technice dal roku 1860 Dr. Joseph Listek, který se pokoušel nalézt různé variace drátů a kolíků vyrobených ze železa, stříbra, zlata či platiny. Kvůli infekci vznikající po samotné implantaci se však setkal pouze s neúspěchem.

Následující vývoj, na kterém se společně podílelo mnoho vědců byl soustředěn na opravování dlouhých kostí a kloubů. Roku 1900 navrhl Sir William Arbuthnot Lane ocelový plát na zlomeninu kosti (obr. 2.1a). Později tento plát upravil C. Sherman odstraněním ostrých hran, čímž snížil koncentraci napětí (obr. 2.1b). Jako materiál použil vanadovou ocel.

Podle Zierolda roku 1924 byl nejvíce inertní materiál pro implantaci Stellite (slitina na bázi Co-Cr). Vzápětí byly vyvinuty korozivzdorné oceli 18-8 (18% Cr, 8% Ni) a 18-8Mo (2-4% Mo), která je korozně odolná vůči slaneému prostředí. Další ocel uvedená do praxe pak byla Vitallium® (19% Cr, 9% Ni). [1]

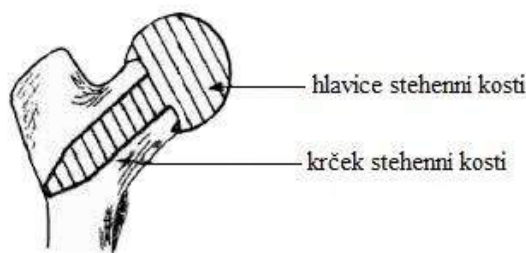


Obrázek 2.1: Modely plátu na zlomeninu kosti, a) Laneův plát, b) Shermanův plát [1]

První závrtné šrouby na zlomeninu krčku stehenní kosti byly použity roku 1926 Ernestem Williamem Hey Grovesem. Roku 1931 Smith-Petersen navrhl hřebík s vyčnívajícími žebry pro zabránění rotace hlavičky stehenní kosti. Použil na něj korozivzdornou ocel, kterou však brzy vyměnil za Vitallium. O 6 let později přidal k tomuto hřebi W. Thornton kovovou desku na distální² konec kosti pro lepší podporu a za další 3 roky umělou misku na hlavičku stehenní kosti. Vytvořil tak nový povrch na nemocném kloubu, při čemž využil sklo, Pyrex, Bakelit a Vitallium, a díky tomu získalo 30-40% pacientů použitelné klouby. Podobné formy používali bratři R. a J. Judetové z Francie, kteří vyráběli protézy kyčelního kloubu z akrylátového polymeru (obr. 2.2). Tento stejný typ polymeru byl dále roku 1940 využit při nahrazení rohovky. [1]

¹zbavené choroboplodných zárodků

²vzdálenější



Obrázek 2.2: Protéza kyčelního kloubu bratří Judetů [1]

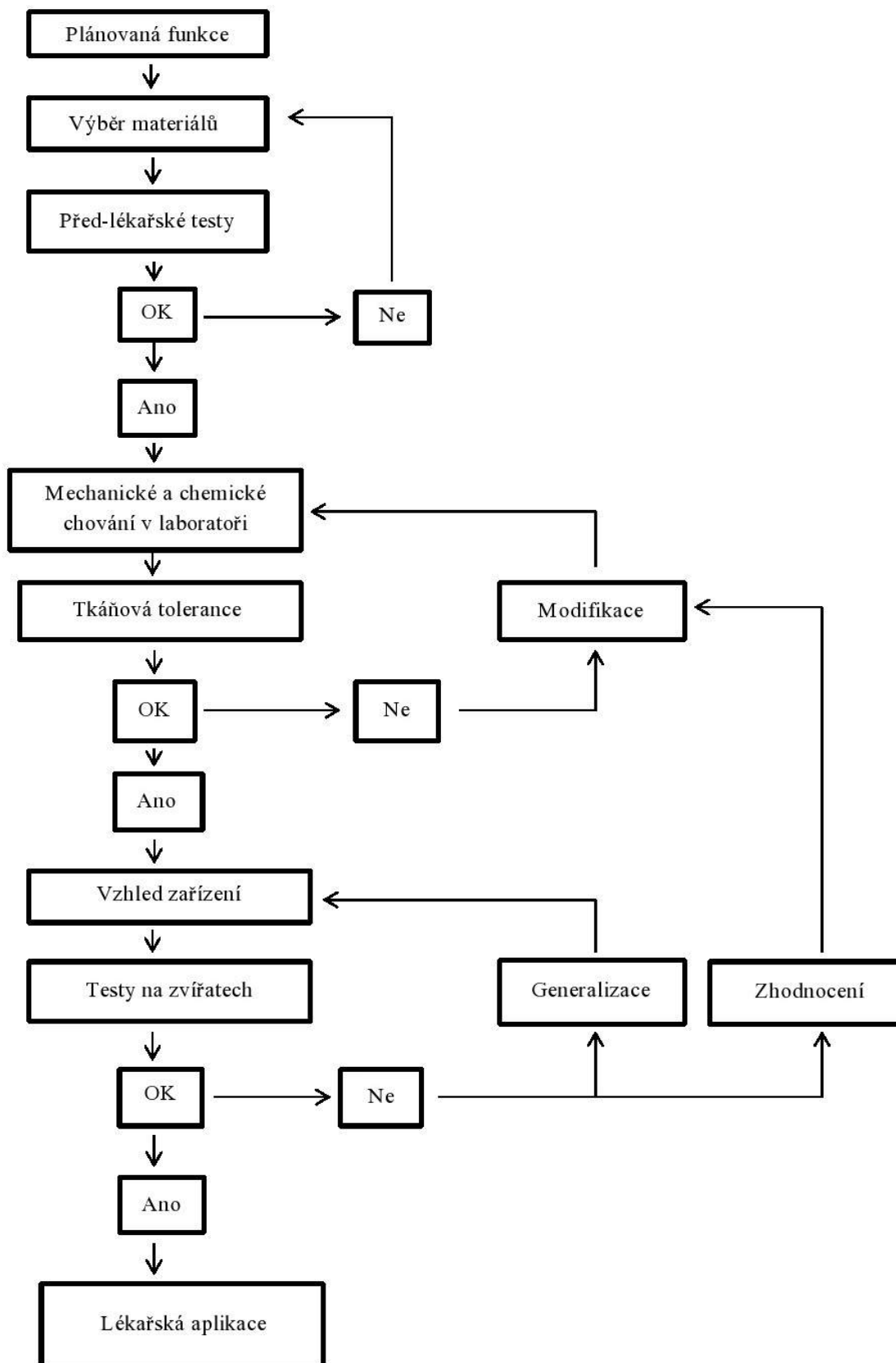
2.1.2. Charakteristika

V dnešní době existují různé definice pro „bioinženýrství“. Zde máme na mysli aplikaci konceptů a metod týkajících přírodních věd, matematiky v inženýrském přístupu k řešení problémů týkajících se náhrady a rekonstrukcí ztracených, poškozených či odumřelých tkání.

Pojem biomateriály označuje syntetické materiály, které jsou používány na výrobu implantátů pro nahrazení části živého systému (např. lidského těla), nebo pro funkci v těsném kontaktu s živou tkání bezpečným, spolehlivým, ekonomickým a fyziologicky přijatelným způsobem. [1,3]

Vývoj takového produktu od základního výzkumu biomateriálů až do klinické aplikace popisuje obr. 2.3. Úspěšná aplikace tohoto implantátu závisí jak na vlastnostech a biokompatibilitě biomateriálu, z něhož je zařízení vyrobeno, tak na zdravotním stavu příjemce. V neposlední řadě také na schopnostech chirurga, který danou operaci provádí. [1]

2.1. BIOMATERIÁLY



Obrázek 2.3: Vývoj implantátu pro klinické využití [4]

Zároveň jsou na používané biomateriály kladeny určité nároky a požadavky [1]:

- netoxické a nekarcinogenní,
- dobrá interakce se živou tkání,
- chemicky inertní a stabilní,
- pevnost a elektrochemická stálost,
- adekvátní únavová životnost,
- relativně levné, reprodukovatelné, snadno vyrobitelné.

Jako každý materiál i biomateriály vykazují žádoucí i nežádoucí účinky. Hlavním žádoucím účinkem je již zmíněná interakce s živou tkání. Mezi nežádoucí účinky patří toxické, zánětlivé, alergické a mutagenní reakce.

Zánětlivé reakce jsou definovány jako buněčné infiltrace s následným otokem tkáně neboli odpověď organismu na cizorodou látku, ve které hlavní úlohu hraje imunitní systém. Jsou typické pro toxické i alergické reakce.

Toxické reakce jsou přímo závislé na množství látky, které v definovaném množství působí toxicky. Podle projevů se dají dělit na akutní (do 24 hodin), subakutní (do 3 měsíců) a chronické (více než 3 měsíce).

Alergické reakce definujeme jako klinický projev přecitlivělosti, navozený imunitními mechanismy. Nastávají v případech, kdy imunitní systém detekuje cizorodý materiál. Intenzita projevů je zpočátku úměrná dávce alergenu, avšak opakovanou expozicí dochází k senzibilizaci³ organismu a tím k neúměrnému růstu intenzity příznaků.

Mutagenní reakce jsou způsobeny materiály, které pozměňují genetickou informaci buňky. Vznikají přímou interakcí látky s deoxyribonukleovou kyselinou (DNA), nebo nepřímo ovlivněním procesů. Jedná se například o některé materiály, používané ve stomatologii (například nikl, beryllium, měď, formaldehyd). [1,5]

2.1.3. Biologické vlastnosti materiálů

Vlastnosti biomateriálů se obecně odvíjejí především od požadavků, které jsou na ně kladeny (viz. kap. 2.1.2). Rozsah a charakter odpovědi hostitelské tkáně poté závisí na biologických vlastnostech biomateriálu a je známý jako biokompatibilita.

První a zároveň nejdůležitější podmínkou kladenou na současné materiály je právě zmíněná biokompatibilita. Materiály, které vykazují nežádoucí účinky, nejsou přijatelné pro lékařské využití. Mimo jiné, hladina biokompatibility je závislá na době kontaktu mezi biomateriálem a biologickou tkání. Pohybuje se v rozmezí několika sekund, kde požadavky nemusí být striktní (např. injekční stříkačka, jehla pro lékařské využití) až po dobu několika desítek let, kde konečná biokompatibilita je nezbytně nutná (např. kostní šrouby, totální endoprotéza kyčelního kloubu). [6]

Biokompatibilita indikuje odezvu hostitelských tkání, je-li v kontaktu s biomateriálem. Rozlišujeme tedy tři základní úrovně interakce mezi biomateriálem a tkání, které slouží zároveň i jako hlavní dělení těchto materiálů. [7]

³vznik přecitlivělosti na určitou látku

2.1. BIOMATERIÁLY

Bioinertní materiály jsou netoxické a zůstávají chemicky stabilní i při dlouhodobé aplikaci (řádově několika let). Implantáty z těchto materiálů se hojí pomocí tzv. osteointegrace - procesu, kdy tenká vrstva tkáně obklopí vložený implantát po celé jeho ploše (obr. 2.4a). Jsou používány například pro zubní náhrady, nebo na části ortopedických implantátů. [7]

Bioaktivní materiály jsou takové, které mají schopnost vyvinout přímou a silnou vazbu mezi implantátem a okolní tkání. Jsou to materiály vyvolávající vnější aktivitu okolních buněk a genů založenou na stimulaci specifických buněčných reakcí na molekulární úrovni (obr. 2.4b). Jsou používány pro povrchové povlaky implantátů tvrdé, nebo kožní tkáně. [6,7]

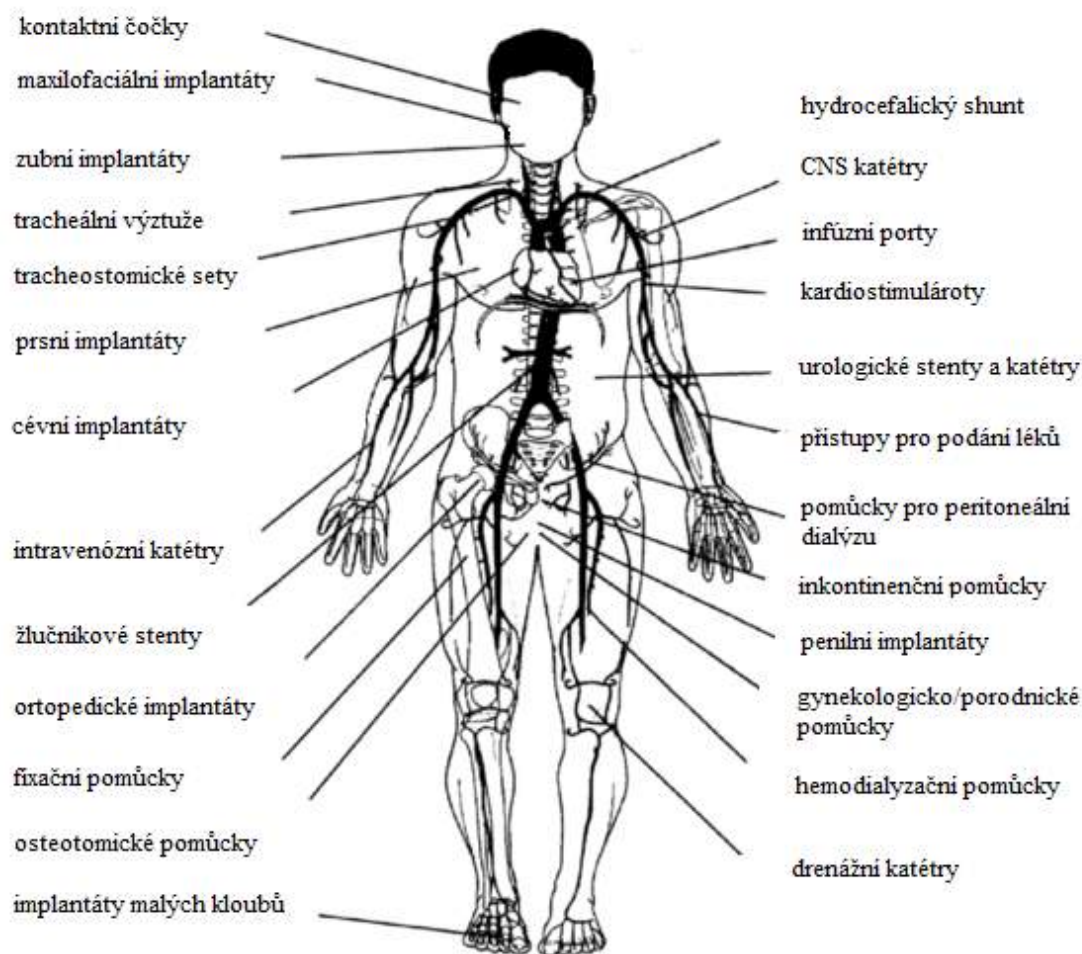
Resorbovatelné materiály se po umístění do živého organismu začínají pomalu vstřebávat (obr. 2.4b). Tento proces je ukončen, jakmile je implantát zcela nahrazen tkání, která implantát postupně obrůstala. Vzhledem k možnému riziku toxického poškození tkání či organismu, je nutné před klinickým použitím tento proces důkladně prostudovat. [7,8]



Obrázek 2.4: Způsob přijetí biomateriálů v těle, a) bioinertní, b) bioaktivní, resorbovatelné [3]

2.1.4. Využití

Jedním z hlavních důvodů, proč se biomateriály používají, jsou výše zmiňované zdravotnické náhrady a implantáty používané v lidském těle [5]. V současné době jich existuje již mnoho a jejich přehled je uveden na obr. 2.5. [1]



Obrázek 2.5: Využití biomateriálů⁴(upraveno dle [1])

⁴Vysvětlení vybraných pojmů z obrázku: *maxilofaciální implantáty* jsou implantáty používány u horní čelisti a tváře

tracheální výztuže jsou používány v průdušnicích, kde se implantují například jako různé kanyly
kanyly jsou trubice, které jsou vsouvány do těla, nejčastěji pro zavádění nebo odstraňování tekutin nebo pro získávání informací

(*tracheotomie* je chirurgický úkon, při kterém je vytvořen otvor do průdušnice),

tracheostomický set je druh techniky tracheotomie

katétr je cévka, hadička, tenká trubice zaváděná do dutého orgánu

intravenózní katétry jsou tzv. nitrožilní katétry

stent je „výztužka“ zajišťující průchodnost například u srdce, či močové trubice

osteotomie je přerýznutí kosti za účelem úpravy osové výchylky, prodloužení či zkrácení kosti

(*hydrocefalus* je prostě zmnožení mozkomíšního moku)

hydrocefalický shunt slouží k odvodu zmnoženého mozkomíšního moku

CNS katétry jsou katétry používány pro centrální nervovou soustavu

peritoneální dialýza je technika využívající filtračních vlastností pobřišnice (blána pokrývající břišní dutinu)

pomůcky pro peritoneální dialýzu jsou katétry sloužící k periodické výměně dialyzační tekutiny v břišní dutině

inkontinence je výraz pro nedobrovolnou ztrátu moči (tzv. „pomočování“)

drenáž je vývod odvádějící látky (krev, žluč, vzduch,..)

2.1. BIOMATERIÁLY

U biomateriálů rozeznáváme 4 základní třídy využívaných syntetických materiálů - polymery, kovy, keramiky a kompozity. Jejich výhody, nevýhody a příklady použití jsou zobrazeny v tab. 2.1 [1]:

Tabulka 2.1: Třídy syntetických materiálů používaných v těle [1]

Materiál	Výhody	Nevýhody	Příklad použití
Polymery (nylon, silikon, gumy, polyester, polytetrafluorethylen, atd.)	odolné, snadno vyrobitelné	slabé, deformace časem mohou degradovat	stehy, krevní cévy, ucho, nos
Kovy (Ti a jeho slitiny, Co-Cr slitiny, Au, Ag, nerezové oceli, atd.)	silné, tažné tvrdé	mohou korodovat, obtížně vyrobitelné	kloubní náhrady, zubní kořenové implantáty, kostní destičky a šrouby
Keramika (oxid hlinitý, fosforečnany vápenaté včetně hydroxyapatitu, karbon	velice biokompatibilní	křehké, nejsou pružné slabé v tahu	zubní a ortopedické implantáty
Kompozity (karbonové vlákno, nebo drát, vyztužený kostní cement	silné, dělané na míru	obtížně vyrobitelné	kostní cement, zubní pryskyřice

2.1.5. Ca-P biokeramika

Ca-P biokeramika (keramický materiál na bázi fosforečnanu vápenatého) je specifický typ keramiky, který byl vyvinut díky spolupráci biologů a materiálových odborníků. Tento materiál je v oblasti biomedicíny využíván více jak 30 let a je jedním z nejvýznamnějších materiálů pro výrobu různých typů kostních a zubních náhrad. [6,9]

Charakteristika

Existuje řada sloučenin vápníku a fosforu, kdy vlastnosti každé této sloučeniny mohou být charakterizovány v závislosti na poměru iontů vápníku k fosforu v jeho struktuře. Ca-P materiály jsou v oblasti biomateriálů široce využívány jako například náhrady kostního štěpu. Biokeramický materiál je vyroben z dobře charakterizovaných Ca-P prášků, které jsou míchány v mlýnech a slinovány při zvýšených teplotách (1 000 – 1 300°C). Tyto materiály byly a stále jsou považovány za bioaktivní a osteokonduktivní⁵, protože se vážou přímo do kostní tkáně (bez intersticiální vrstvy vazivové tkáně). [6,10]

Důležitým faktem u Ca-P také je, že podporují růst kostí v lidském těle. Avšak ne všechny typy mají stejný biologický účinek, přičemž většina z nich je osteokonduktivní, pouze některé typy jsou osteoinduktivní⁶. Chemické složení Ca-P biokeramik společně s dobou tuhnutí, mechanickou pevností a porézností jsou nejvíce zkoumané vlastnosti těchto materiálů. [9]

Je obecně známo, že mechanické vlastnosti, zejména pevnost v tahu a tlaku společně s odolností proti únavě, úměrně klesají s rostoucím obsahem amorfní fáze, mikroporovitostí

⁵vyvolávající svoji přítomností a svým působením růst buněk kostní tkáně

⁶podporuje vrůstání okolních kostních buněk

a velikostí zrna. Vysoký stupeň krystalinity, nízká pórovitost a malé velikosti zrna vykazují vyšší tuhost, pevnost v tlaku a tahu i lomovou houževnatost. [6]

Jednotlivé fosforečnany vápenaté se od sebe liší například poměrem Ca/P a pro jednoduchost jsou označovány zkratkami. Vybrané druhy těchto fosforečnanů jsou uvedeny v tab. 2.2. [11]

Tabulka 2.2: Fosforečnany vápenaté [7]

Ca/P poměr	chemický vzorec	název	zkratka
2,00	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	fosforečnan tetravápenatý	TTCP
1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	hydroxyapatit	HA
1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	oxyapatit	OHA
1,50	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	fosforečnan vápenatý	TCP
1,33	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	fosforečnan oktavápenatý	OCP
1,00	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	dihydrát fosforečnanu vápenatého	DCPD
1,00	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	pyrofosforečnan vápenatý	CPP
1,00	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	dihydrát pyrofosforečnanu vápenatého	CPPD
0,70	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	fosforečnan heptavápenatý	HCP
0,67	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	dihydrogenfosforečnan tetravápenatý	TDHP
0,50	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	monohydrát fosforečnanu vápenatého	MCPM
0,50	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	metafosforečnan vápenatý	CMP

Mezi nejdůležitější a nejvíce zkoumané Ca-P biokeramiky patří hydroxyapatit (dále HA), fosforečnan vápenatý (dále TCP), dvoufázová směs fosforečnanů vápenatých (dále BCP) a amorfní fosforečnany vápenaté. [6]

BCP jsou dvoufázové keramiky, které kombinují nízkou rozpustnost a osteokonduktivitu apatitu s osteoinduktivitou z více rozpustných fází, jako je například TCP. Poměry Ca/P obvykle spadají mezi poměry čistého TCP a HA. Tyto keramiky mohou být vyrobeny smícháním HA a TCP, nebo chemicky a to slinováním při vysokých teplotách tak, aby se dosáhlo směsi dvou odlišných fází. BCP mají specifické chemické vlastnosti, jako je např. rozpustnost, která značně závisí jak na vlastnostech jednotlivých fází, tak na jejich relativním množství [9]. Dvoufázová CaP biokeramika složená z hydroxyapatitu a β fází fosforečnanu vápenatého (TCP) představuje optimální formulaci, pokud jde o biologickou aktivitu. Tyto materiály mají klinické využití v ortopedii, v oblasti páteře a čelistní chirurgie. [6]

Fosforečnan vápenatý ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP) je hlavní minerální složkou kostí. Má poměr Ca/P 1,5 a vyskytuje se ve dvou fázích - α , β . Tyto fáze mají identické chemické složení, ale různé krystalové struktury (β – romboická neboli kosočtverečná, α – monoklinická neboli jednoklonná). Obě fáze jsou rychleji rozpustné ve vodných prostředích díky menší chemické stabilitě, než má HA. β -TCP je považován za osteokonduktivní i osteoinduktivní, a vzhledem k jeho nízké mezifázové energii, může vyvolat precipitaci⁷ s apatickou vrstvou po inkubaci ve vodných iontových roztocích. β -TCP je používanější v oblasti kostní regeneraci než α -TCP. [9]

⁷ vznik nové oddělené pevné fáze ve fázi kapalně, nebo zkondenzované kapalně látky v plynné fázi

2.2. HYDROXYAPATIT

Amorfní fosforečnany vápenaté obvykle vykazují široký rozsah poměrů Ca/P (obvykle mezi 1,15 a 1,67), které se mění v závislosti na syntetických podmínkách, jako je například hodnota pH, nebo výchozí poměr iontů v roztoku. Při vystavení vodnému prostředí typicky uvolňují řadu iontů, které je srážejí na stabilnější formu, jako jsou například apatity s nízkým stupněm krystalinity. Důležitá je zde jejich schopnost uvolňovat vápník, fosfor a jiné ionty ve vodném prostředí, u kterých se předpokládá, že přispívají k jejich osteoinduktivitě. Jejich amorfní charakter, nízký poměr Ca/P a vysoká koncentrace iontových substitucí (např. Na^+ , K^+ , Mg_2^+ , Cl^-) zajišťuje vysoký stupeň rozpustnosti. Mohou být vyráběny rychlým srážením vápenatých a fosfátových iontů z vodných roztoků. [9]

Komerční biokeramika má široké využití (obr. 2.6). Lze ji využít například jako kostní výplně (prášky, granule), protézy kyčelního kloubu či povlaky kovových náhrad. [12]



Obrázek 2.6: Příklady využití komerční biokeramiky [12]

2.2. Hydroxyapatit

Hydroxyapatit (dále jen HA) je jedním z nejvíce biokompatibilních materiálů, využívaný především v medicínské aplikaci. [2]

2.2.1. Charakteristika

Jedná se o přirozenou formu vápníku a fosforu (fosforečnan vápenatý) – apatitu s chemickým vzorcem $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, který je morfologií a složením podobný lidským tvrdým tkáním. Pojmem apatit je v mineralogii označována skupina třech minerálů: hydroxyapatit, chlórapatit a fluórapatit. Jeho krystalická mřížka je hexagonální a jeho stechiometrický poměr Ca/P je roven hodnotě 1,67. Ve srovnání s ostatními CaP je u HA důležitou charakteristikou jeho stabilita. Za fyziologických podmínek (jako je například pH, teplota, složení tělesných tekutin) je HA nejstabilnější fosforečnan vápenatý. [12,13]

2.2.2. Vlastnosti

Vykazuje velmi dobrou biokompatibilitu s tvrdou tkání, kůží a svalovou tkání. Kromě toho mezi výhody HA materiálů patří také možnost přímé vazby na kost.

Bohužel mechanické vlastnosti čisté HA biokeramiky nejsou příliš dobré. Jeho pevnost v ohybu se pohybuje v rozmezí 90–120 MPa (pro srovnání lidské kosti mají 50–160 MPa a u zubů je to 245–268 MPa). Lomová houževnatost nepřesahuje $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ (lidské kosti 2–12 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$). Proto nemohou být použity pro vysoce zatížené implantáty, jako jsou umělé zuby nebo kosti a jeho lékařské aplikace jsou omezeny na malé, méně zatížené implantáty, prášky a nátěry.

Weibullův modul⁸ je u HA implantátů nízký obzvlášť ve vlhkém prostředí, ve kterém mají díky tomu nízkou spolehlivost. Youngův modul pružnosti je v rozmezí 35–120 GPa, který je víceméně podobný těm nejodolnějším složkám přírodních tkání (zubní sklovina - 74 GPa, kost - 18–22 GPa).

Dále pak husté HA biokeramiky vykazují při 1000–1100°C superplasticitu s mechanismem deformace založeným na posouvání hranic zrn. Odolnost proti opotřebení a součinitel tření jsou srovnatelné se zubní sklovinou. [2]

2.2.3. Výroba

Hydroxyapatit je díky svým vlastnostem široce využíván v oblasti medicíny. Jednou z nejvíce využívaných forem HA je prášek. Ten lze vyrobit mnoha syntezačními metodami. Mezi dva hlavní způsoby patří mokrá metoda a metoda, která se nazývá reakce v pevné fázi. Mokrá metoda se dále dělí například na: chemickou precipitační metodu, hydrotermální syntézu nebo sol-gel syntézu. Stručné shrnutí čtyř nejpoužívanějších metod je zobrazeno v tab. 2.3. V závislosti na použité metodě, je možno získat materiály s různou morfologií, stechiometrií a stupněm krystalinity. [12,14]

V případě precipitace, kde teplota nesmí překročit 100 °C, lze připravit krystaly nanometrických rozměrů ve tvarech jako lopatky, jehly, tyčinky, nebo rovnoosé částice. Jejich krystalinita a Ca/P poměr silně závisí na podmínkách přípravy.

Hydrotermální syntézou dostáváme obvykle prášek s vysokým stupněm krystalinity a s Ca/P poměrem blízkým k stechiometrické hodnotě (2,16). Velikost krystalů se zde pohybuje v rozmezí nanometrů až milimetrů.

Metoda sol-gel umožňuje přípravu extrémně čistých, homogenních prášků při velice nízkých teplotách. Touto metodou lze připravit velice malé částice, a to v řádech nanometrů.

Metodou reakce v pevné fázi dostáváme stechiometrický a dobře krystalický produkt, na úkor toho však tato metoda vyžaduje vysoké teploty a delší doby tepelného zpracování. Kromě toho je u těchto prášků obvykle i nízká slinovatelnost. [14]

⁸parametr používaný k popisu variability(odlišnosti) pevnosti křehkých materiálů

2.3. TITAN

Tabulka 2.3: Příklady metod pro přípravu HA [12]

Metody	Materiály	Podmínky	Výsledná struktura
Sol-gel metoda	$\text{Gel} + \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	60°C, pH: 7–10	Velké krystaly
Mokrý chemická metoda	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	100°C pH: 7–12	Nepravidelné krystaly s malou krystalinitou, nehomogenní
Hydrotermální metoda	HA připravený mokrou chemickou metodou, další kalcium fosfáty	100–200°C (1–2 MPa) 300–600°C (100–200 MPa)	Pravidelné jednotlivé krystaly, nebo velké krystaly, homogenní
Reakce z pevné fáze	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$	900–1300°C	Velké zrna nepravidelné formy, nehomogenní

2.2.4. Příklady použití

V klinické praxi v oblasti tvrdých tkání se HA biokeramiky obvykle používají pro výplně defektů u kostí a zubů. Nejčastěji jako komponenty pro zubní pasty a kostní cementy. Dále jsou použity v malých implantátech, jako například ve středním uchu.

Po dobu více než 60 let se také díky své vysoké stabilitě, malé toxicitě a odolnosti proti chemické biodegradaci využívají v chromatografii k separaci proteinů, nukleových kyselin atd. Mohou sloužit také jako nosiče pro dodávání léčiv/proteinů do těla, nebo při genové terapii v důsledku jejich skvělé biokompatibilitě. [15]

Dále HA povlaky pokrývají implantáty například z titanu, či nerezové oceli. Hlavním důvodem použití těchto povlaků je snadnější přijetí daného implantátu lidskou tkání. HA může být také použit v případech, kde se vyskytují kostní dutiny nebo defekty. Tento proces se provádí prostřednictvím prášků, bloků nebo kuliček vyrobených z materiálu, který je umístěn v postižené oblasti. Vzhledem k jeho biologické aktivitě, podporuje nejen růst kosti, ale také zotavení vzniklé vady. Tento proces může být alternativou k alogenním⁹ a xenogenním¹⁰ kostním štěpům. Použití implantátu s povrchovými vrstvami HA vedlo k významnému snížení doby léčení ve srovnání s kovovými implantáty bez ochranných a funkčních vrstev. [13]

2.3. Titan

Titan je šedý až stříbřitě bílý chemický prvek, který je řazen do skupiny přechodných kovů. Jeho zastoupení v zemské kůře je asi 0,6% a je tak řazen jako 4. nejvyskytovanější (větší zastoupení má pouze hliník, železo a hořčík). Je využíván v mnoha odvětvích průmyslu díky kombinaci svých biokompatibilních, fyzikálních i mechanických vlastností. [16,17]

⁹ pocházejícím od organismu stejného druhu

¹⁰ pocházejícím od organismu jiného druhu

2.3.1. Charakteristika

Vyskytuje se většinou v minerálech a nerostech (více než 400 nerostů), ze kterých je následně vyráběn jako čistý titan. Ten se v přírodě nevyskytuje bohužel vůbec.

Titan je paramagnetický¹¹ kov, charakterizován poměrně nízkou hustotou ($4\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) a střední pevností (400 MPa). Je chemicky stálý díky vrstvě oxidů tvořené za běžných podmínek na jeho povrchu, která se však za vysokých teplot rozpadá. Za zvýšených teplot je tak titan vysoce reaktivní s kyslíkem, vodíkem, uhlíkem a dusíkem. Má výbornou korozní odolnost ve většině přirozených prostředí.

Podobně jako uhlík nebo železo je titan alotropní materiál, který má do teploty 882°C hexagonální mřížku (HCP) a nad touto teplotou má mřížku kubickou prostorově středěnou (BCC). Hodnoty meze kluzu a meze pevnosti se zde podobají konstrukčním ocelím. Titan je poměrně tvrdý materiál, kdy jeho tvrdost se odvíjí od jeho čistoty. Při zkoušce podle Brinela to obvykle bývá 130–240 HB. Stejně jako čistý titan existují titanové slitiny v tuhém stavu ve dvou alotropických modifikacích. Do teploty 882°C jsou to tuhé roztoky α a nad touto teplotou se jedná o tuhé roztoky β . [16,17]

2.3.2. Použití

Nejvíce je titan využíván v letectví a kosmonautice (obr. 2.7). Korozní odolnost titanu dále umožňuje jeho aplikaci nejen pro výrobu náradí v chemickém průmyslu, ale také pro zařízení dlouhodobě pracující ve styku s mořskou vodou (lodní šrouby). Titan je hodně využíván i v medicíně například pro výrobu kloubních náhrad, kostních destiček nebo zubních implantátů (při kompletní ztrátě i s kořenem) (obr. 2.8). [16,17]



Obrázek 2.7: Letoun Lockheed SR-71 Blackbird vyrobený z 95% titanu [17]

¹¹magnetický pouze v přítomnosti vnějšího magnetického pole

2.4. MECHANICKÉ LEGOVÁNÍ



Obrázek 2.8: Zubní implantát vyrobený z titanu [17]

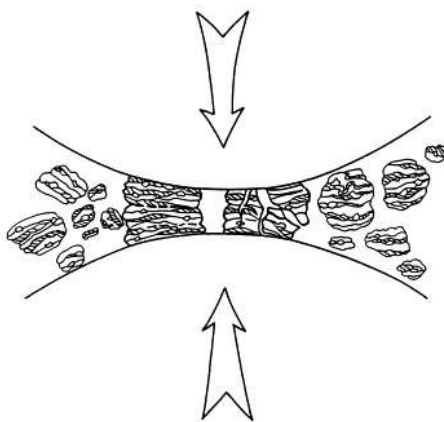
2.4. Mechanické legování

Mechanické legování je technologický proces umožňující produkci homogeních materiálů vyrobených z práškových směsí. Proces je prováděn například pomocí mechanického, reakčního nebo dvojitého mechanického mletí. Využívá se zde různých typů mlecích zařízení - vibrační mlýny, planetové mlýny nebo atritory. [18,19]

2.4.1. Princip

Během mechanického mletí probíhají částice prášků různými procesy. Jsou opakovaně zplošťovány, za studena svařovány, roztříšťovány a znovu svařovány. Při každém nárazu mezi dvěma kuličkami, se na ně nalepí malé množství prášku (obr. 2.9). Odhadované množství je asi 1000 částic s celkovou hmotností přibližně 0,2 mg.

Nárazová síla způsobuje, že se částice plasticky deformují, což vede ke zpevňování a lomu. Následně nově vzniklé povrchy umožňují vznik studených svarů a tím celkový růst částic. Vzniká široký rozsah velikostí, kdy ty největší mají až 3x takovou velikost, než původní. V této fázi složené částice mají charakteristickou vrstvenou strukturu skládající se z různých kombinací výchozích složek. S pokračující deformací se stále zvětšuje tvrdost s následným praskáním únavovým mechanismem. Takto vzniklé částice mohou zmenšovat svou velikost bez zásahu aglomeračních sil. Díky studeným svarům přímo v této fázi převažuje nad růstem částic sklon k praskání. [18]



Obrázek 2.9: Srážka dvou kuliček při mechanickém legování [20]

2.4.2. Typy mlecích zařízení

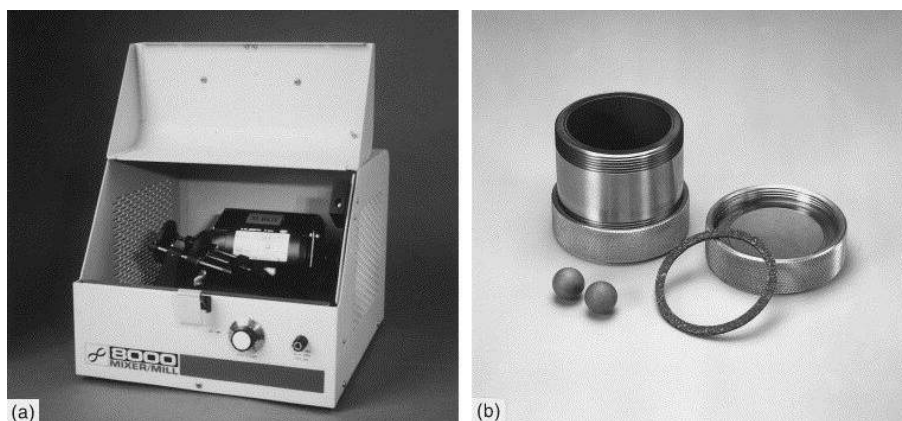
K výrobě mechanicky legovaných prášků se využívá mlecích zařízení, nazývaných vysokoenergetické mlýny. Ty se pak liší například svou funkcí, účinností samotného mletí, chlazením nebo zahříváním. [19]

Vibrační mlýn SPEX

Vibrační mlýn typu SPEX (obr. 2.10a) je nejčastěji využíván pro různé laboratorní výzkumy vzhledem k jeho malé kapacitě nádoby (pouze 10-20g prášku).

Nejrozšířenější varianta SPEX mlýnů má jednu mlecí nádobu, dobře sevřenou proti uvolnění. Do té se vkládá vzorek společně s mlecím médiem (kuličkami). Tato nádoba se otočí až několik tisíckrát za minutu. Pohyby vykonávány touto nádobou připomínají tvar ležaté osmy (nekonečna). Díky tomuto pohybu je zajištěn dopad kuliček na mlecí nádobu, na jejíž povrchu je drcen vložený vzorek (prášek, či směs prášků). Vzhledem k amplitudě cca 5 cm a rychlosti 1200 otáček za minutu, dosahují mlecí kuličky rychlosti až 5 m/s. V důsledku toho jsou zde dosahovány velké dopadové síly kuliček. SPEX mlýn je tedy možno považovat za vysokoenergetický mlýn.

Nejnovější typy konstrukcí umožňují mlýnu dvě mlecí nádoby. Je zde zabudováno chlazení pro delší mlecí intervaly. Typická mlecí nádoba, těsnění a mlecí kuličky jsou zobrazeny na obr. 2.10 b). [18]



Obrázek 2.10: a) Mlýn SPEX, b) Mlecí nádoba, víko, těsnění, mlecí kuličky [18]

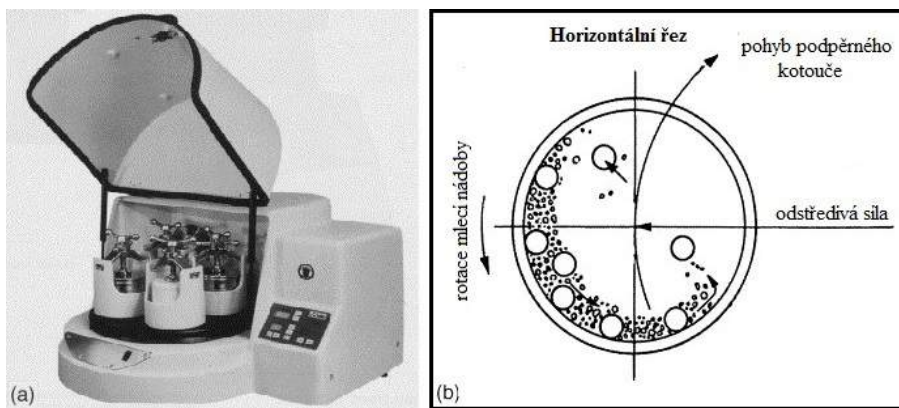
Planetový mlýn

Planetový mlýn je jedním z nejvíce používaných typů mlýnů pro mechanické legování (obr. 2.11a). Je schopen pojmout až několik set gramů prášku najednou.

Název vznikl díky typu pohybu jeho nádob při samotném mletí. Ty jsou uspořádány na otočném podpěrném kotouči, kde je navíc mechanismem ještě zajištěn pohyb každé nádoby kolem své vlastní osy. Odstředivá síla produkovaná pohybem jednotlivých nádob kolem vlastní osy společně s odstředivou silou od podpůrného kotouče tvoří celkovou sílu, působící na obsah nádoby. Nádoby a kotouč se otáčejí v opačném směru, tudíž i jejich síly působí opačně a vytváří tak třecí efekt (celý obsah je přitlačován na stěny nádob). Změnou orientace sil je způsoben volný pohyb materiálu a kuliček napříč nádobou, kde následně dopadají na jinou část stěny (obr. 2.11b).

2.4. MECHANICKÉ LEGOVÁNÍ

Planetový mlýn může obsahovat jednu, dvě nebo až čtyři mlecí nádoby. Mlecí média zde mohou být z různých materiálů - nitrid křemíku, achát, slinutý korund, chromová ocel a další. [18,19]

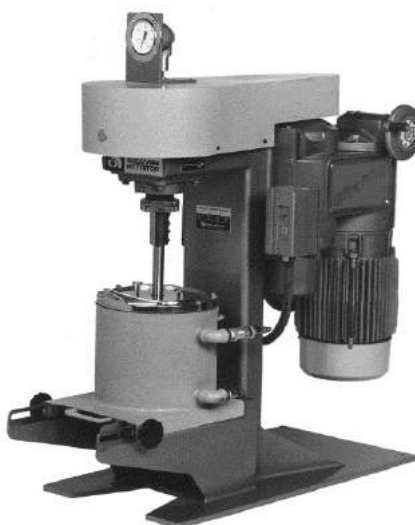


Obrázek 2.11: a) Planetový mlýn pro 4 nádoby b) Schéma pohybu kuliček [18]

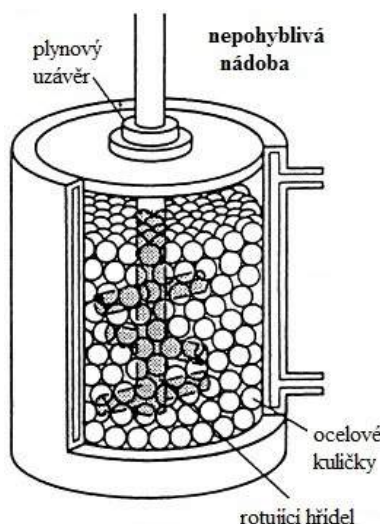
Atritor

Atritor (obr. 2.12) obsahuje rotující horizontální nádobu, která je z poloviny naplněna malými ocelovými kuličkami. Jak se bublen otáčí, kuličky dopadají na prášek. Rychlost mletí se zvyšuje s rychlostí otáčení. Při vysokých rychlostech přesahuje odstředivá síla (působící na ocelové kuličky) gravitační sílu a kuličky jsou tak připojeny ke stěně nádoby. V tomto okamžiku se proces mletí zastaví. Uvnitř bubnu se otáčí hřídel, která má na sobě kolmá ramena (obr. 2.13) svírající vzájemně úhel 90 stupňů.

Tyto mlýny dokážou pojmout 0,5-40 kg prášku na jedno mletí. Rychlost kuliček je zde mnohem menší, než u planetových nebo SPEX mlýnů. Ovládání je velice jednoduché. Směs určena k mletí je umístěna ve stacionárním zásobníku s mlecím médiem. Laboratorní atritory pracují až 10krát rychleji, než konvenční mlýny. Účinnost je však omezena jeho vlastní geometrií a dynamikou. [18,21]



Obrázek 2.12: Atritor [18]



Obrázek 2.13: Uspořádání rotačních ramen na hřídeli [18]

2.4.3. Vstupní materiály

Materiály, ze kterých vycházíme u procesu mechanického legování, jsou komerčně dostupné čisté prášky. Velikost částic se zde pohybuje v rozmezí 1-200 mikrometrů. Surové prášky mohou být chemicky čisté prvky, předlegované směsi (slitiny) nebo sloučeniny.

Mimo prášků čistých kovů lze využít i materiály zpevněné disperzí¹² malých částic jiné fáze (mající ve svém složení příměsi karbidů, nitridů a oxidů). Nejvíce používané jsou oxidy a tyto slitiny jsou pak nazývány jako materiály zpevněné oxidickou disperzí (ODS = oxide-dispersion strengthened). V dobách, kdy se začalo používat a zkoumat mechanické legování bylo ve směsi obsaženo 15 objemových procent tvárného kovového prášku, který zde sloužil jako příměs, či pojivo. Nicméně v poslední době se začaly používat spíše prášky s křehkými částicemi, se kterými se dosahuje lepších výsledků. [21]

2.4.4. Proměnné veličiny při mletí

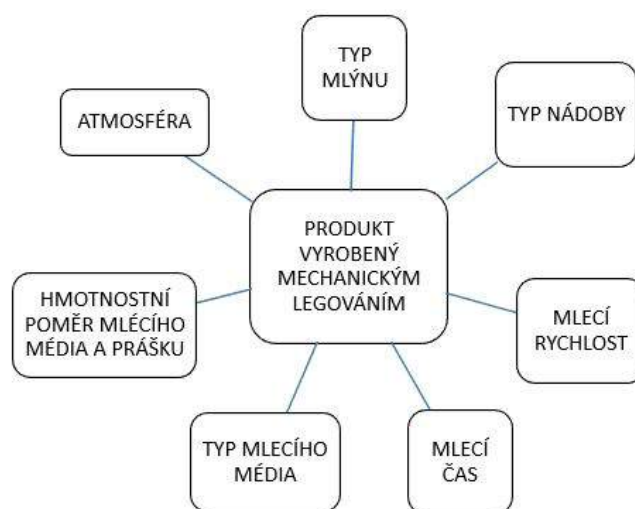
Mechanické legování je složitý proces, kde figuruje řada proměnných veličin. Proto dochází k jejich optimalizaci tak, aby se dosáhlo požadovaných fází a mikrostruktury. Některé z důležitých parametrů jsou zobrazeny na obr. 2.14 [19]:

Mlecí rychlost a doba mletí

Tento parametr je jeden z nejdůležitějších. Například malá rychlost otáčení vede k velmi dlouhým časům mletí (vice jak 100 hodin) a nehomogenitě v dané struktuře z důvodu nedostatečné kinetické energie. Pro rychlosti větší než optimální, se doba mletí zkracuje pro stejný počet otáček a tím klesá i účinnost legování z důvodu snížení doby k difuzi rozpuštěné látky. [19,21]

¹²rozkladem, rozptýlením

2.4. MECHANICKÉ LEGOVÁNÍ



Obrázek 2.14: Faktory ovlivňující mechanické legování [19]

Hmotnostní poměr mlecího média a prášku

Zvýšením tohoto poměru ve smyslu použití většího množství mlecího média (nebo použití většího média) se snižuje jeho volná dráha pohybu a s ní i kolizní frekvence. Za efektivní hodnoty jsou obecně považovány hodnoty v rozmezí 5 – 30 (mlecí médium–prášek). [21]

Teplota

Teplota může také ovlivnit konečnou strukturu (zahřátý prášek, nádoba). Je to z důvodu toho, že do tvorby fází slitin je zapojen difúzní proces (ovlivnitelný teplotou) bez ohledu na to, je-li konečná fáze produktu tuhý roztok, intermetalická, nanostrukturní nebo amorfni fáze. Vhodné je tzv. přerušované mletí, kdy před odebráním vzorku (průběžného nebo konečného) prášku se nádoba nechá nejprve zchladnout. [21]

Atmosféra

Hlavním účinkem mlecí atmosféry je zabránění kontaminace prášku. Z toho důvodu se prášky melou v nádobách, které nejprve byly naplněny inertním plynem (argon, helium), nebo vakuovány. Nejvíce využívaný je vysoce čistý argon kvůli zábraně oxidace. Naopak nevyužívaný plyn je dusík, který by mohl reagovat s daným práškem (například s titanem). [18]

Mlecí nádoby

Vzhledem k dopadání mlecího média na vnitřní strany, musí být nádoby vyrobeny z tvrdého materiálu. Nevhodné materiály se mohou uvolňovat a tím kontaminovat daný prášek. Nejběžnější typy materiálů používaných pro mlecí nádoby jsou kalené oceli, nástrojová ocel, tvrzená chromová ocel, korozivzdorné oceli, WC-Co a ložiskové oceli. Nádoby by měly být dobře utěsnitelné, aby z nich neunikal obsah případně inertní atmosféra, nebo aby se do ní naopak nedostaly nečistoty (prach). Mlecí nádoby také umožňují speciální příslušenství jako je například ventilační víko (mletí v inertní atmosféře). [18]

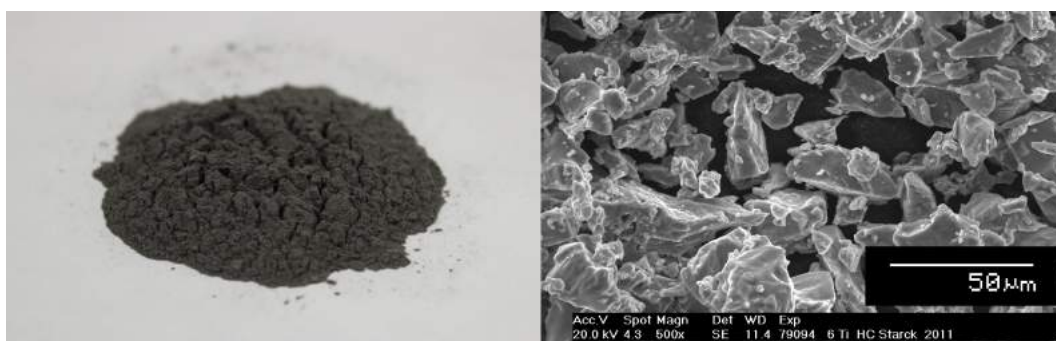
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Praktická část práce se zabývá studováním vlivu vybraných parametrů mechanického mletí na výslednou strukturu pomletého prášku tvořeného hydroxyapatitem a komerčním titanem. Toto mletí bylo realizováno v planetovém mlýnu. Následně byly udělány výbrusy jednotlivých vzorků. Nedílnou součástí experimentu byly i různé typy analýz - pozorování morfologie na elektronovém mikroskopu (SEM), dále hodnocení průřezu částicemi z pohledu struktury a chemického složení (EDX) a nakonec fázové složení pomocí rentgenu (XRD).

3.1. Výchozí materiály

Jako výchozí prášky byly použity komerční titan (obr. 3.1) a hydroxyapatit (obr. 3.2). Titan byl dodán firmou HC Starck a velikost jeho částic se pohybovala v rozmezí 10 – 45 μm . Pomocí analýzy pro zjištění obsahu plynů ve struktuře byla přístrojem LECO TC 600 zjištěna přítomnost O_2 asi 0,03%, což vypovídá o jeho chemické čistotě. Dokazuje to i XRD analýza (obr. 3.3) prováděná na difraktometru XPERT PRO. Titan byl vyroben technologií slinování a drcení, což vedlo ke zpevnění jeho struktury. S ohledem na to byl pro jedno z pěti mletí vyžehán, aby došlo k rekrytalizaci a odpevnění. Žehání probíhalo při teplotě 550°C, na které byla dvouhodinová výdrž a následné samovolné ochlazování až na pokojovou teplotu (vše v argonové atmosféře).

Prášek HA byl vyroben na Nanyang Technological University v Singapuru metodou mokré chemické syntézy. Základem byl hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (142,2 g) a kyselina fosforečná H_3PO_4 (95,12 ml). Hydroxid byl rozpuštěn ve 2L deionizované vody a kádinka s roztokem byla umístěna do vodní lázně, kde byla zahřata na teplotu přibližně 36,8°C. Kyselina fosforečná byla rozpuštěna ve 2L deionizované vody a zahřata na teplotu přibližně 40°C. Jakmile se kyselina dostala na správnou teplotu, byla za použití mechanického čerpadla a stálého míchání přidávána do roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Rychlost přidávání kyseliny do roztoku byla ~0,9 litru za sekundu. Byla zde nutná neustálá kontrola teploty a pH. Proces byl zastaven při dosažení hodnoty pH 8,9. Po skončení se tato suspenze přelila do uzavíratelných nádob. Posledním krokem výroby prášku bylo sušení v atomizeru. Velikost jeho částic se pohybovala v rozmezí 20 – 50 μm . Prášek byl následně metodou XRD změřen jako 100% čistý HA bez přítomnosti dalších Ca-P fází (obr. 3.3).

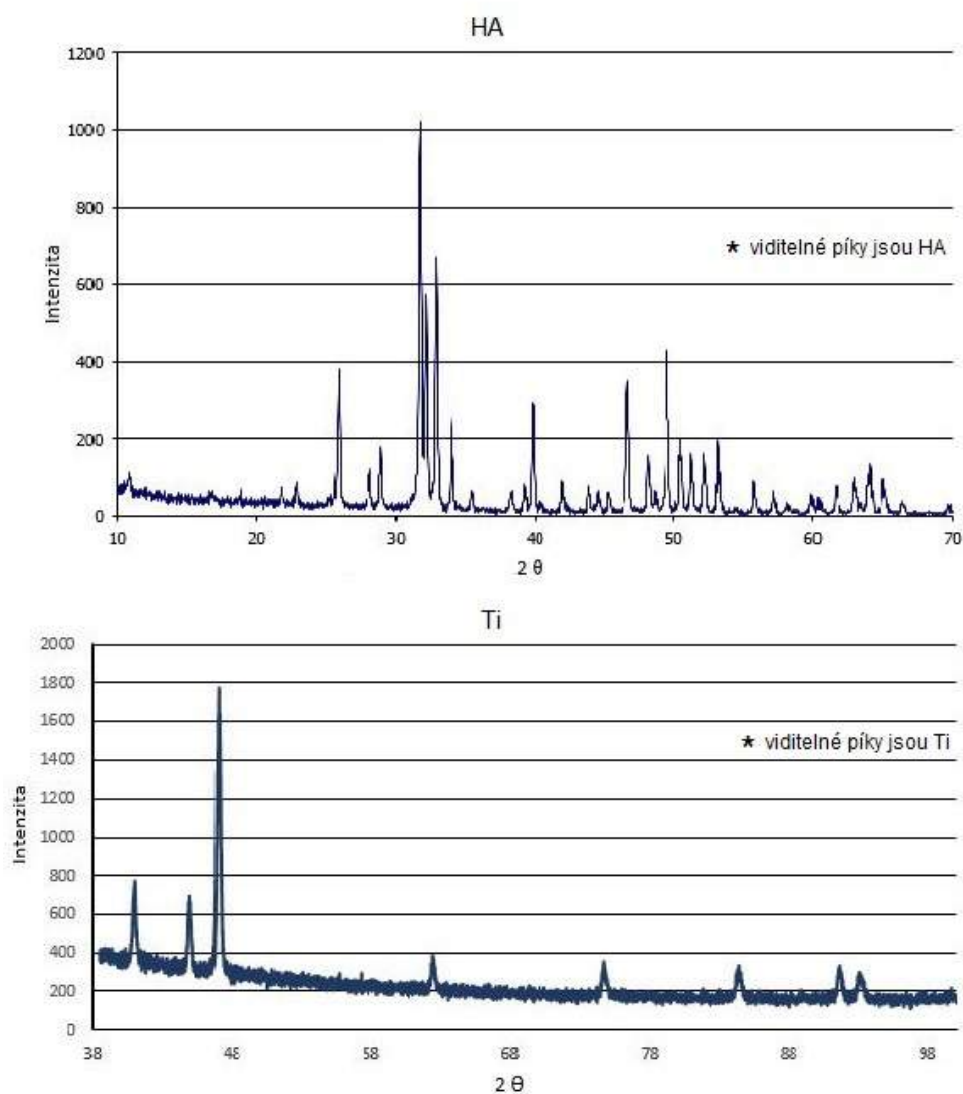


Obrázek 3.1: Titanový prášek

3.1. VÝCHOZÍ MATERIÁLY



Obrázek 3.2: HA prášek



Obrázek 3.3: XRD analýza prášků HA a Ti

3.2. Mletí

Pro mletí byl použit planetový mlýnek značky Fritsch – Pulverisette 6 (obr. 3.4) umožňující mletí v jedné nádobě. Použitá nádoba byla vyrobena v dílnách FSI VUT v Brně. Celkem bylo použito 5 kombinací mlecích parametrů (tab. 3.1).



Obrázek 3.4: Planetový mlýnek Fritsch - Pulverisette 6

Tabulka 3.1: Použité parametry mletí

Číslo mletí	hm. poměr HA/Ti	Otáčky [1/min]
1	25/75	360
2	25/75	200
3	50/50	360
4	50/50	200
5*	50/50	200

*Pro toto mletí byl použit žíhaný titanový prášek

Mlecí nádoba (obr. 3.5) byla naplněna prášky daného poměru (dohromady 40 g) společně s mlecím médiem (ocelové kuličky průměru 7,5 mm o celkové hmotnosti 400 g) a ethanolem (2,5 hm% = 1 g). Poměr mlecích kuliček ku objemu prášku byl tedy 10:1, což podle [16] je nejvíce používaný poměr pro mletí menšího množství prášku. Ethanol se zde používá k zabránění aglomerace¹ prášků. Následně byla nádoba uzavřena, utěsněna a byla do ní přivedena argonová atmosféra. Takto připravená nádoba byla vložena a pevně upnuta do mlýnku. Následovalo nastavení určených parametrů (otáčky, doba

¹shlukování, nahromadění

3.3. ANALÝZY VZORKŮ

mletí). V průběhu jednoho mletí docházelo celkem $4\times$ (včetně posledního) k zastavení mlýnku a odebrání 5 g vzorku prášku (poslední vzorek je veškerý prášek co v mlýnku zbyl – cca 25 g). Vzorek byl odebrán vždy po 2h, 5h, 10h a 20h mletí. Po každém odebrání byl také přidán ethanol (stejně jako před začátkem mletí $2,5 \text{ hm}\% = 1 \text{ g}$). Během mletí nedocházelo k intenzivnímu zahřívání nádoby, takže nebylo potřeba mletí přerušovat ani nijak uměle chladit. Pro jednotlivé vzorky směsí byl zvolen následující systém značení. První číslice udává pořadové číslo mletí, druhá číslice udává pořadí odebraného vzorku. Například pro vzorek odebraný po 10h u směsi 3 je označení 3–3.



Obrázek 3.5: Mlecí nádoba včetně pomletých prášků a mlecích kuliček

3.3. Analýzy vzorků

Odebrané vzorky a jejich výbrusy byly podrobeny strukturním, chemickým a fázovým analýzám.

Nejprve byla pozorována morfologie (SEM) a chemické složení (EDX - tzv. mapovací analýza) jednotlivých vzorků prášků pod elektronovým mikroskopem ULTRA PLUS od firmy ZEISS. Před samotnou analýzou bylo nutno vzorky nauhličit. Bylo zde využito dvou typů elektronů - sekundární a zpětně odražené. Sekundární elektrony umožňují sledovat tvar povrchu a mají mírně lepší rozlišení (jsou emitovány z menšího interakčního objemu) než zpětně odražené. Ty zase umožňují sledování chemického složení. Velikost urychlovacího napětí zde byla 10 kV a použitá apertura 60 μm . Tento přístroj využívá tzv. autoemisního zdroje (elektrony emituje žhavený wolframový hrot). Pro oba typy snímání bylo použito zvětšení $100\times$, $250\times$, $500\times$, $1000\times$, $2000\times$ a $3000\times$. Při chemické analýze bylo rozlišení výsledné mapy 1024×768 . Nutno podotknout, že u analýzy EDX nebylo možno při měření uvažovat hodnoty uhlíku a kyslíku, vzhledem k chybě vznikající při měření lehkých prvků. Chyba by ovlivnila ostatní prvky.

Dalším rozbořením provedeným na stejném typu elektronového mikroskopu bylo hodnocení průřezu částicemi z pohledu struktury (SEM) a chemického složení (EDX). Urychlovací napětí zde bylo použito stejné jako u předchozí analýzy (10 kV) a stejně tak i rozlišení mapy 1024×768 .

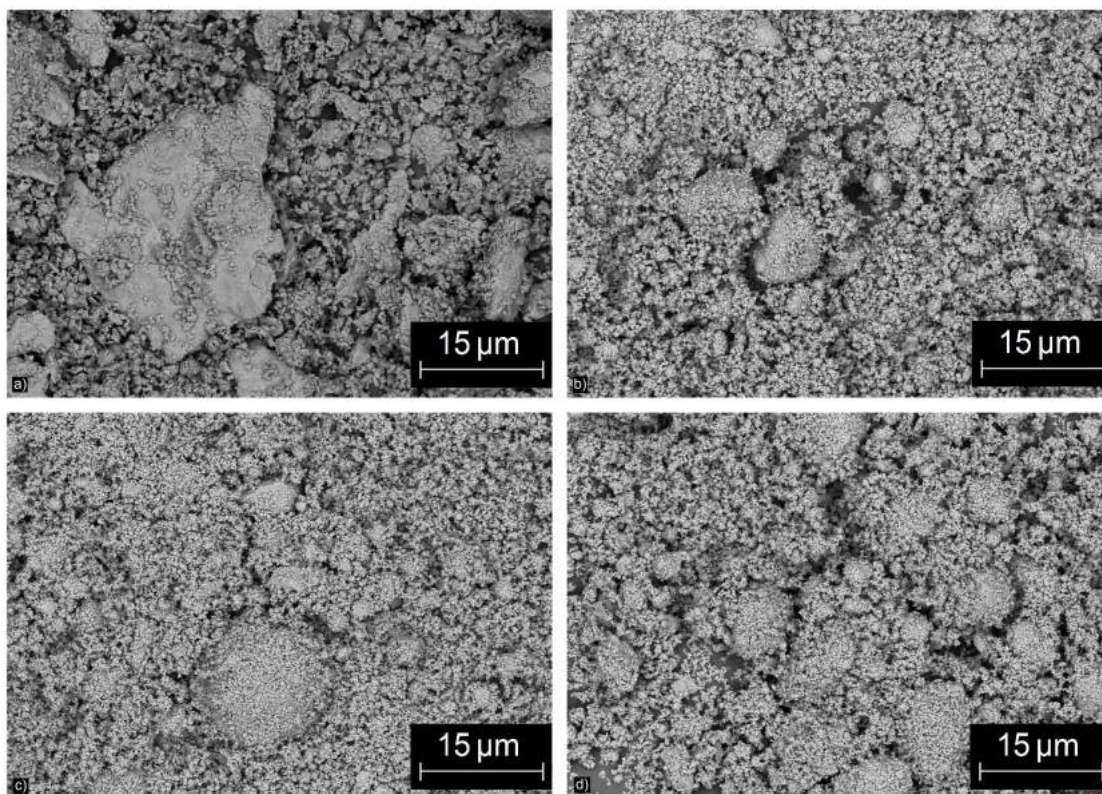
Třetí v pořadí byla rentgenová difrakční analýza vzorků prášků (XRD) provedena na přístroji (difraktometru) SmartLab 3kW vyrobeném společností Rigaku. Bylo zde použito $\text{Cu-K}\alpha$ záření a Bragg-Bretanova difrakční geometrie².

²pomocí otáčení vzorku nebo paprskové trubice lze dosáhnout toho, aby byl paprsek správně soustředěn

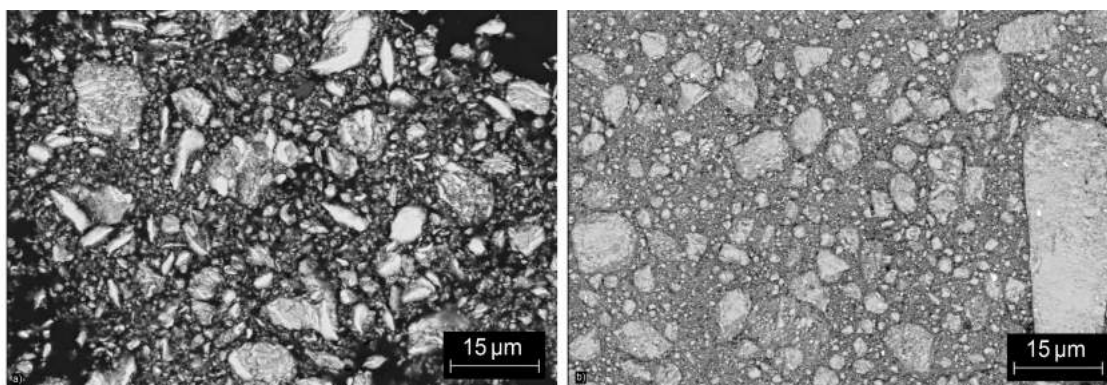
4. DISKUZE VÝSLEDKŮ

4.1. Analýza morfologie

Analýza morfologie (SEM) byla provedena elektronovým mikroskopem za použití postupu uvedeného v kap. 3.3.



Obrázek 4.1: Morfologie částic směsi 1 v různých stádiích planetového mletí, a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h



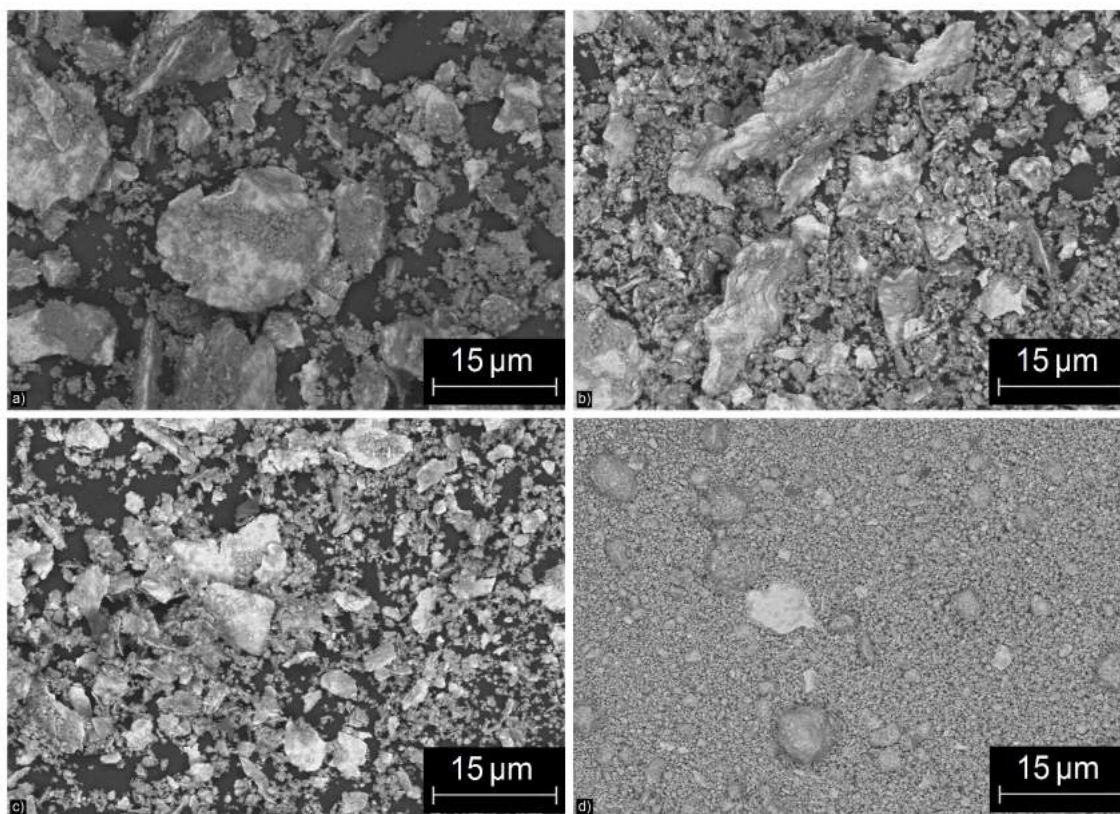
Obrázek 4.2: Struktura směsi 1 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h

Při pozorování morfologie vzorků výsledné směsi 1 (obr. 4.1) lze vidět, že Ti částice nabývaly po 2h mletí lamelárních tvarů. Toto stadium je podle [18] počáteční fáze mletí u tvárných materiálů a odpovídá stavu, kdy ještě nedochází k intenzivnímu lámání částic

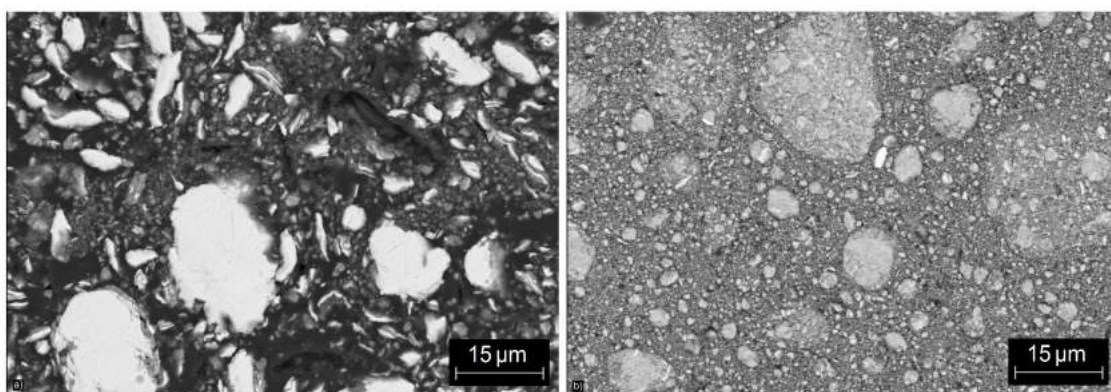
4.1. ANALÝZA MORFOLOGIE

drcením. Po 5h mletí je zřejmé výrazné zjemnění struktury a vznik většího počtu globulárních částic. Docházelo ke spojování drobných částic HA, které ulpívaly na povrchu částic Ti.

Z analýzy průřezů (obr. 4.2) je možno vidět, že už po 2h docházelo ke spojování fází do aglomerátů. Po 20h má prášek relativně homogenní strukturu, kdy se od sebe nedá odlišit Ti a HA.



Obrázek 4.3: Morfologie částic směsi 2 v různých stádiích planetového mletí , a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h

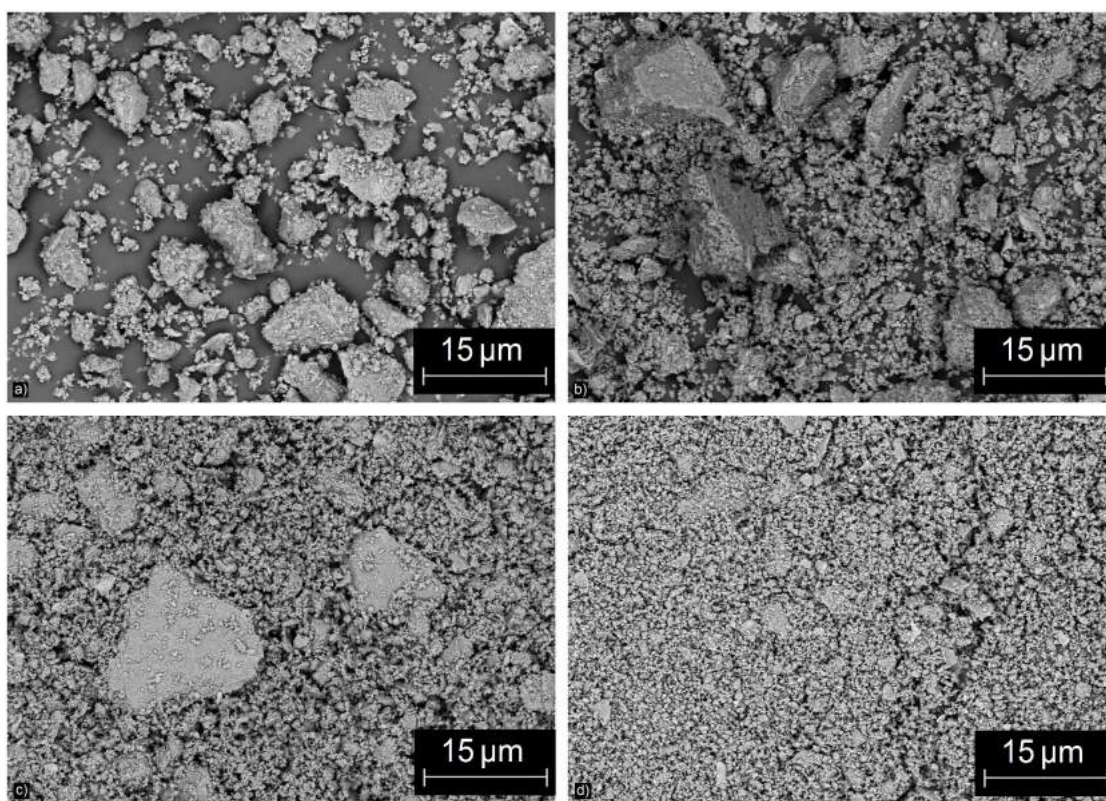


Obrázek 4.4: Struktura směsi 2 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h

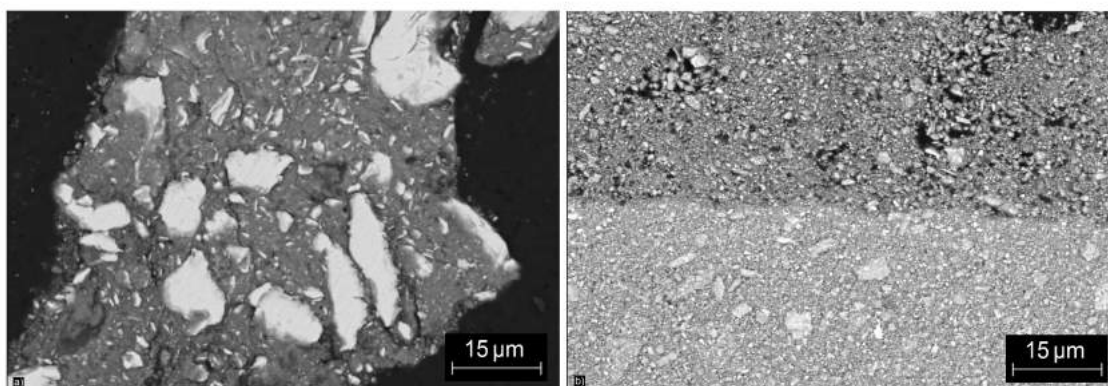
Na obr. 4.3 můžeme pozorovat vývoj struktury směsi 2. Na rozdíl od směsi 1 je zde dostatečná doba k pomletí Ti částic až při 10h, kdy z deskovitých tvarů začínají vznikat první náznaky globulárních částic. Příčinou může být změna otáček z 360 ot/min na 200 ot/min. Lze také pozorovat, že docházelo k jejich částečnému obalování HA (tmavá

barva). S přibývajícím dobou mletí docházelo ke zjemňování struktury, kdy po 20h je struktura globulární a jemnozrnná.

Z obr. 4.4 je vidět, že po 2h mletí měly Ti částice stále původní velikosti výchozího prášku. Z toho lze usoudit, že 2h ještě nebyla dostatečná doba pro pomletí těchto částic. Nedošlo zde ani k promísení fází do aglomerátů jako tomu bylo u směsi 1. Za těchto podmínek směs potřebovala dobu minimálně 20h ke vzniku těchto aglomerátů složených z rovnoosých zrn titanu, mezi kterými je namleta keramika HA. Potvrzuje to i EDX analýza.



Obrázek 4.5: Morfologie částic směsi 3 v různých stádiích planetového mletí, a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h

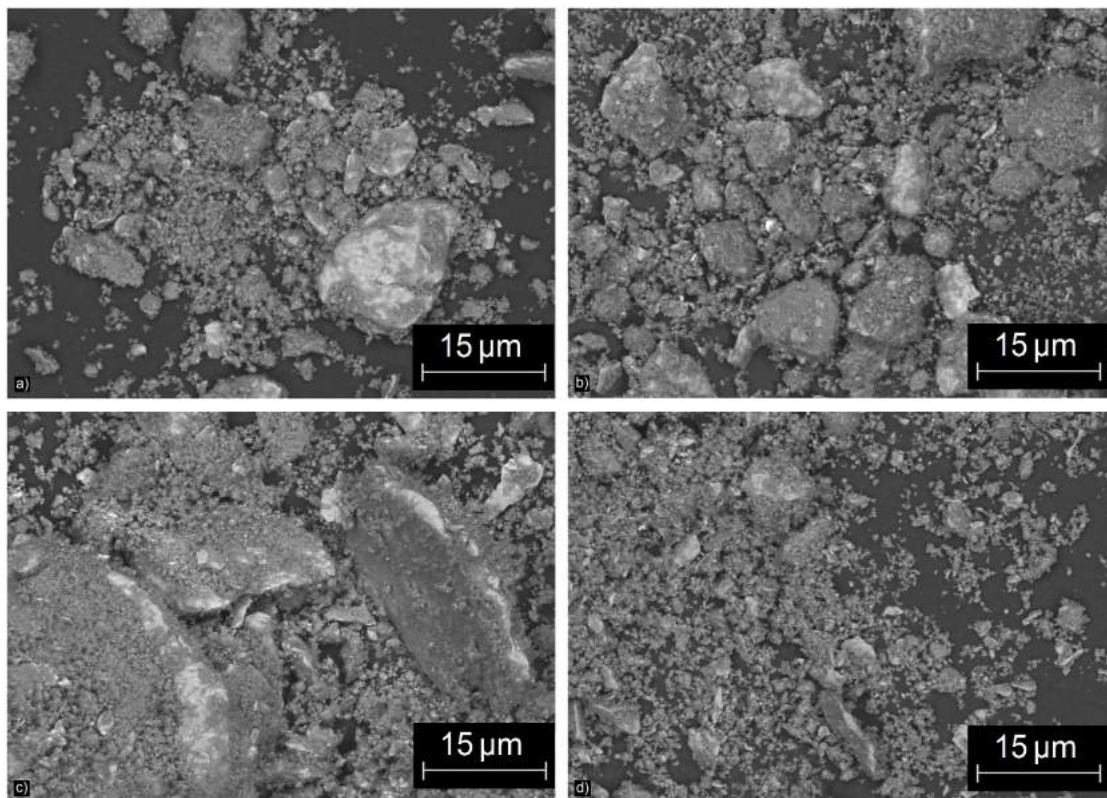


Obrázek 4.6: Struktura směsi 3 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h

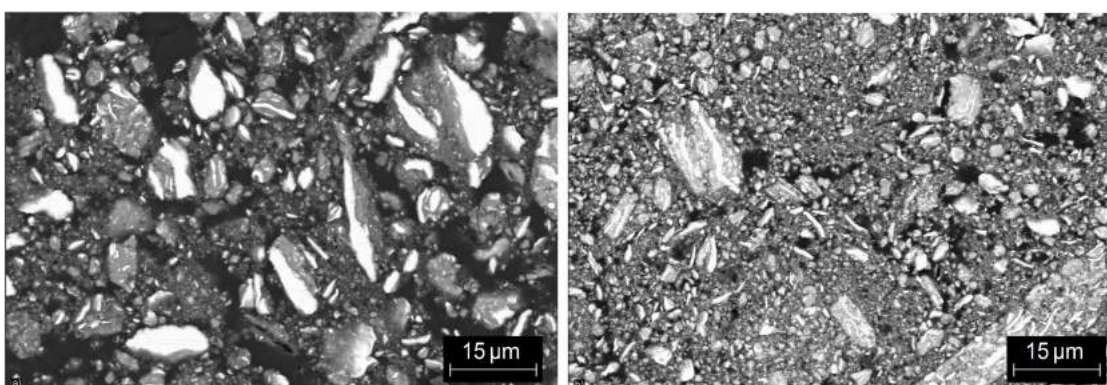
U směsi 3 (obr. 4.5) na rozdíl od předchozích dvou docházelo k velice výraznému zjemňování struktury už po 2h mletí. Rozdíl mezi nimi byl ve změně poměru HA/Ti.

4.1. ANALÝZA MORFOLOGIE

Stejně jako u směsi 1 vlivem vyšších otáček docházelo ke spojování částic HA a Ti do aglomerátů už při 2h mletí (obr. 4.6). Po 20h je to velice jemný prášek s téměř homogenní strukturou. Dokazuje to i EDX analýza (příloha A). Nižší podíl tvárného Ti a vyšší otáčky vedly tedy ke vzniku velice jemné struktury s nejmenšími pozorovatelnými částicemi ze všech vzorků, které díky tomu nejspíše nebudou vhodné pro další zpracování pomocí metod cold spray nebo žárového nanášení.



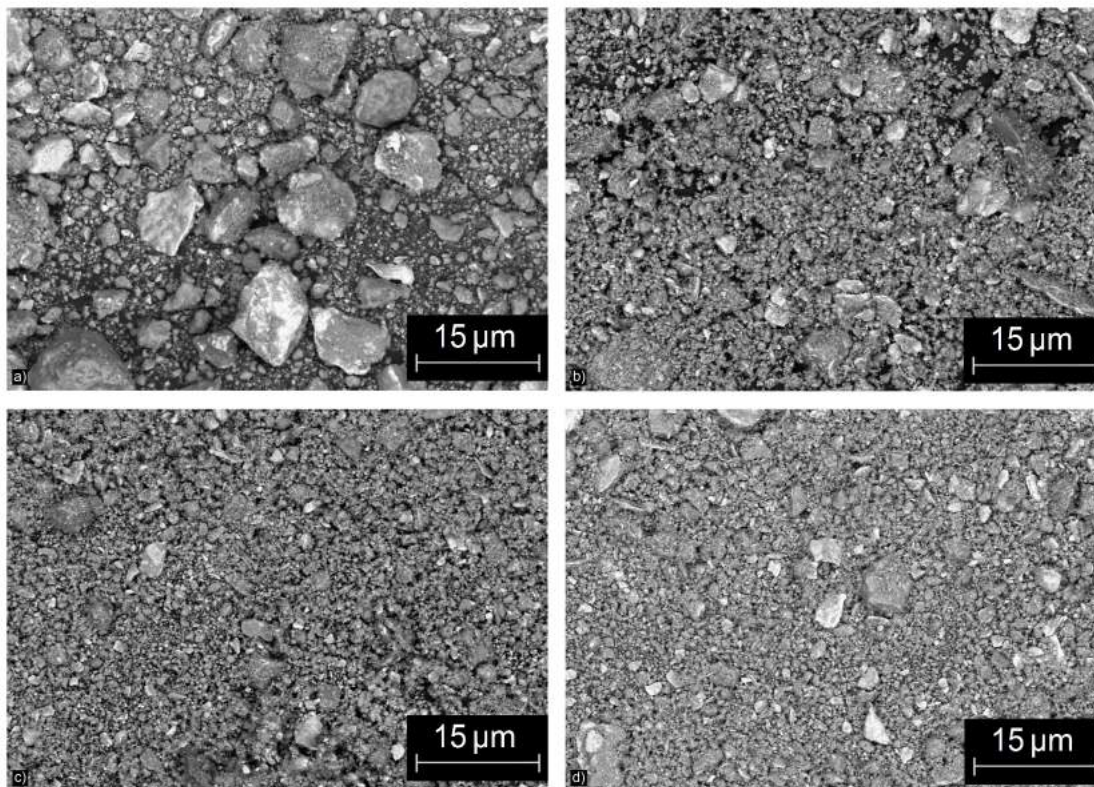
Obrázek 4.7: Morfologie částic směsi 4 v různých stádiích planetového mletí , a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h



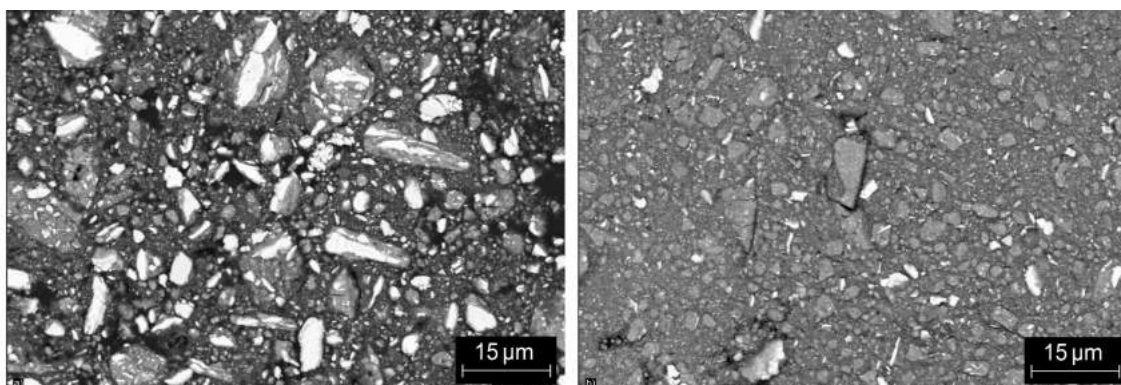
Obrázek 4.8: Struktura směsi 4 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h

Na obr. 4.7 můžeme vidět, že u směsi 4 mlecí časy do 10h neměly téměř žádný vliv na změnu tvaru částic. Teprve po 20h mletí docházelo k výraznému zjemňování velikosti částic, které měnily svou morfologii na částečně globulární. Oproti směsi 3 je to způsobeno opět snížením otáček.

U této směsi je vidět (obr. 4.8), že Ti částice vlivem zvýšeného poměru HA/Ti (ve prospěch HA) po celou dobu mletí zachovávaly lamelární tvar. Ani po 20h mletí tedy nedocházelo k homogenizaci směsi a výsledné částice byly tvořeny aglomeráty Ti lamel a HA keramiky. Materiály však nebyly dokonale propojeny v rámci mřížky, což je zřejmě způsobeno nižším obsahem tvárného Ti a nižšími otáčkami ve srovnání se směsí 3.



Obrázek 4.9: Morfologie částic směsi 5 v různých stádiích planetového mletí , a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h



Obrázek 4.10: Struktura směsi 5 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h

Směs 5 (obr. 4.9) byla připravena při podmínkách identických se směsí 4, jen použitý prášek Ti byl před vlastním mletím vyžíhán (kap. 3.1). Bylo to z důvodu odstranění zpevněné struktury. Časový vliv na jemnost struktury vykazuje stejný účinek jako u všech směsí, kdy je s přibývajícím časem struktura jemnější. Oproti směsi 4 došlo ke zjemnění

4.2. CHEMICKÁ ANALÝZA

struktury již při kratších časech (5h), což může být dáno použitím vyžíhaných částic Ti. Ti zrna jsou zde obalována keramikou HA podobně jako je to u směsí 2 a 4.

Z obr. 4.10 je zřejmé, že ve srovnání se směsí 4 zde není žádný velký rozdíl. Částice jsou opět aglomeráty lamel Ti a HA s tím, že u třetí směsi jsou lamely mírně menší. Tento rozdíl je zřejmě způsoben v důsledku žíhání Ti.

Podobných výsledků jako u směsí 1 a 3, kdy ve vzniklých aglomerátech byly obsaženy plastické fáze (Ti) a kolem nich namletá keramika HA dosáhli v [22] po 12h mletí při poměru Ti/HA 50/50 a 300 ot/min.

4.2. Chemická analýza

S přibývajícím dobou mletí se u směsí 2, 4 a 5 (mlety při 200 ot/min) zvyšuje hm% titanu ve struktuře, což je možno pozorovat z výsledků uvedených v tab 4.1. Tento zdánlivý nárůst obsahu Ti je spojen se změnou jeho morfologie s přibývajícím dobou mletí z lamelární na globulární. EDX mapování využívá 2D průřezů z 3D částic a čím blíže je průřez tvaru ideální koule, tím přesnější je výsledné měření. Proto se ke konci každého mletí hodnota blíží původní hodnotě hm% Ti ve struktuře (75%, 50%). U směsí 1 a 3 (mlety při 360 ot/min) je podíl Ti víceméně konstantní po celou dobu mletí. Vzhledem k ostatním je u mletí č. 1 výrazně nižší výskyt hydroxyapatitu a to už po 2h. Oproti mletí 2,4 a 5 by to mohlo být způsobeno zvýšením otáček. Tyto hodnoty byly získány z mapování prášků z venku, avšak hodnoty získané z mapování průřezů až na malé odchylky vykazují téměř stejné hodnoty.

Tabulka 4.1: Hm% prvků ve struktuře

Vzorek směsi	Ti	O	Ca	P
1-1	68,3	18,7	9,5	3,4
1-2	71,7	15,4	9,7	3,2
1-3	69,6	19,3	8,0	3,1
1-4	71,5	17,0	8,4	3,1
2-1	37,4	29,9	23,2	9,5
2-2	53,7	22,6	16,8	6,9
2-3	60,9	22,9	11,3	4,9
2-4	70,3	16,7	9,0	3,9
3-1	51,4	24,8	16,3	7,5
3-2	45,5	27,5	19,5	7,5
3-3	46,7	27,8	18,5	7,1
3-4	46,3	29,5	17,2	7,0
4-1	22,9	37,1	27,8	12,3
4-2	31,9	30,0	26,7	11,3
4-3	28,5	25,4	35,2	10,8
4-4	40,8	30,7	19,7	8,8
5-1	28,3	30,3	29,8	11,6
5-2	33,3	29,5	26,2	11,0
5-3	41,9	27,4	21,5	9,3
5-4	43,7	27,9	19,6	8,8

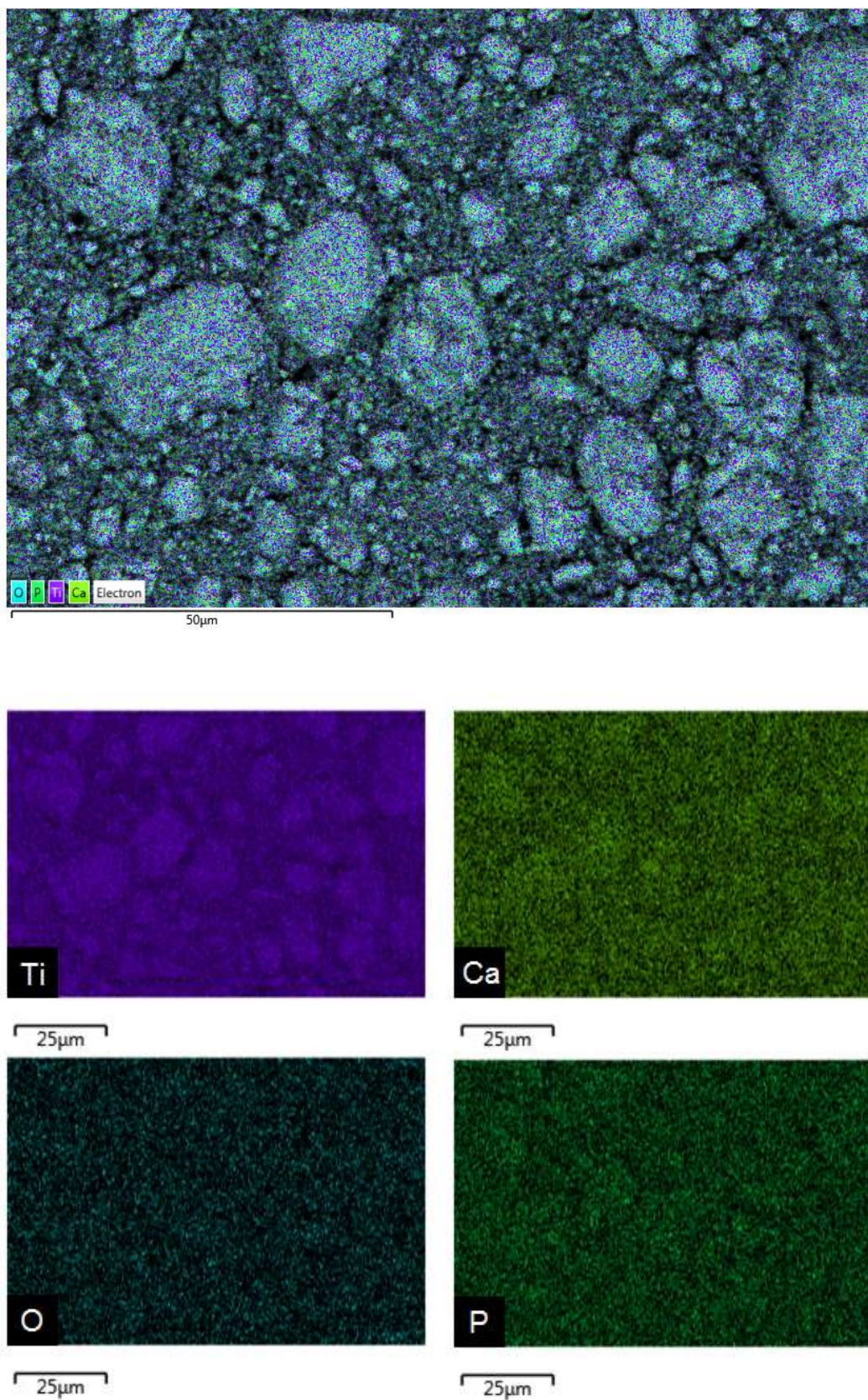
Směsi 1 a 2 s obsahem 75%Ti jsou výborně homogenizovány z pohledu chemického složení (promísení Ti a HA) a vypadají tedy obdobně. Je to nejspíš dáno vysokým poměrem plastické fáze (Ti) ve struktuře. Otáčky v tomto případě nehrály významnou roli.

Naopak u směsi s obsahem 50%Ti hrály roli právě otáčky. V případě směsi 3 (360 ot/min) jsou po 20h pozorovatelné náznaky homogenizace narozdíl od směsí 4 a 5, kde i po 20h zůstávají v prášku oddělené oblasti čistého Ti a čistého HA. Tyto oblasti jsou k sobě připojeny pouze morfologicky. V případě směsi 5 vedlo žíhání prášku jen k velmi malému zlepšení.

Z těchto výsledků lze usuzovat, že homogenita chemického složení a kvalita promísení obou fází je přednostně řízena deformací plastické fáze, tj. Ti, kdy je HA vemílán do tvárných částic Ti, které slouží jako matrice. Při nižších podílech Ti ve struktuře hraje sekundární roli doba mletí.

Z EDX analýzy (obr 4.11) vzorku 1-4 je vidět rovnoměrné rozložení jednotlivých prvků ve struktuře.

4.2. CHEMICKÁ ANALÝZA



Obrázek 4.11: Chemické mapování vzorku 1-4

4.3. Fázová analýza

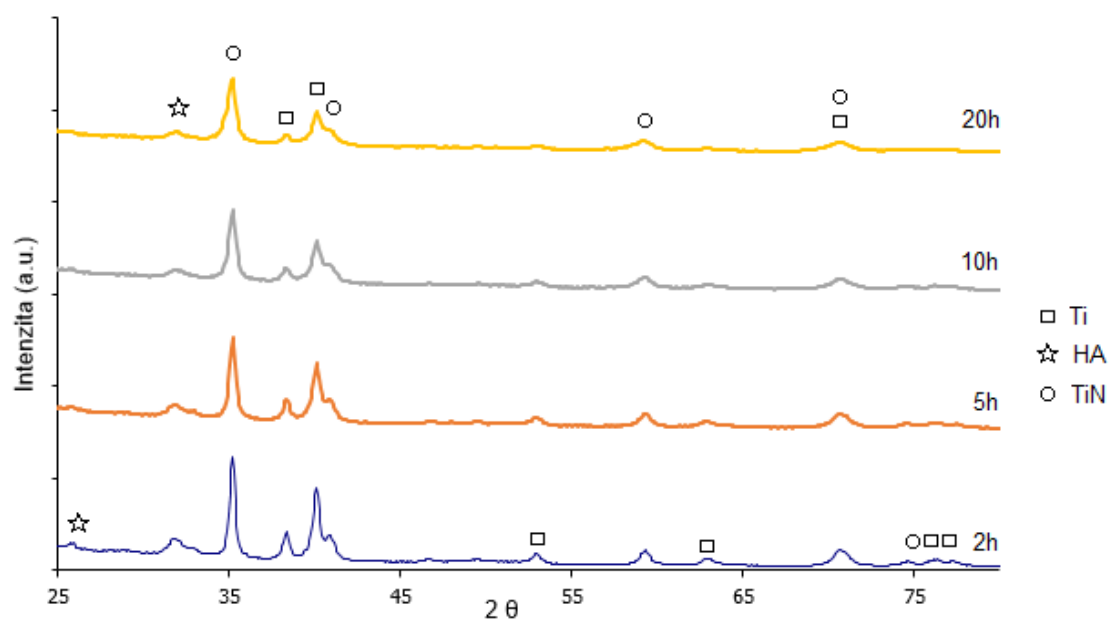
Z % podílu fází ve struktuře (tab. 4.2) je vidět, že podíl keramické fáze HA díky svojí amorfizaci s přibývajícím časem klesala. Je možné, že právě díky tomu u první směsi po 5h zanikla. Důležitým poznatkem je, že zde prakticky nevznikala nežádoucí fáze CaO (max 0,1%). V průběhu mletí vznikaly nové fáze (nitrid titanu a oxidy). U směsi 1 a 3 může být vznik oxidů a nitridů způsobem vysokým zahříváním mlecí nádoby při mletí na 360 ot/min a tudíž i samotného prášku, nebo díky kontaktu s atmosférou. U směsí 2 a 4 to vzhledem k výrazně nižšímu zahřívání mohl způsobit právě kontakt s atmosférou. U směsi 5 je možné, že nitridy vznikly ve struktuře již při zmíněném žhání výchozího Ti.

Tabulka 4.2: % podíl fází ve struktuře

Vzorek směsi	Ti	HA	TiN	CaO	CaTiO ₃	Ti ₃ PO
1-1	92,8	3,9	3,3			
1-2	5,1		35,6		3,5	26,2
1-3	2,1		59,3		3,4	35,2
1-4	0,1		99,9			
2-1	80,9	19		0,1		
2-2	90,7	9,3				
2-3	97	2,5	0,5			
2-4	59,4	1,4	39,2			
3-1	46,9	56,1				
3-2	64,7	35,3				
3-3	35,2	30,4	34,4			
3-4	31	21,2	47,8			
4-1	58,1	41,8		0,1		
4-2	66,5	33,5				
4-3	68,2	31,8				
4-4	81,4	18,6				
5-1	36,8	34,7	28,5			
5-2	39,5	26	34,5			
5-3	35,5	24,1	40,6			
5-4	22,9	18,2	58,9			

Na obr. ?? je zobrazen postupný vývoj fázové struktury u směsi 3. Můžeme zde vidět, že za celý průběh tohoto mletí kromě vázání titanu na dusík nevznikala žádná nová fáze. Stejně analýzy ostatních směsí jsou uvedeny v příloze B.

4.3. FÁZOVÁ ANALÝZA



Obrázek 4.12: Fázová analýza směsi 3

5. ZÁVĚR

Předložená práce se zabývá hledáním optimálních parametrů pro mechanické mletí práškové směsi Ti/hydroxyapatit. Dle analýzy zadání jsou ve druhé kapitole uvedeny materiály (titan, hydroxyapatit), které byly použity v experimentální části. Dále tato kapitola popisuje metodu mechanického legování práškových směsí v různých typech mlecích zařízení.

Třetí kapitola práce popisuje přípravu výchozích prášků včetně jejich mletí. Hydroxyapatit byl vyroben metodou mokré chemické syntézy. Titan byl dodán firmou HC Starck jako chemicky čistý prášek vyrobený technologií slinování a drcení, což vedlo ke zpevnění jeho struktury. Vzhledem k tomu, byl pro jedno mletí vyžítán. Lze konstatovat, že toto žíhání nemělo značný vliv na strukturu výsledné směsi. Mechanickým legování bylo vyrobeno celkem 5 hodnocených směsí. Kombinovaly se zde vybrané parametry - otáčky mlýnku (200/min, 360/min), mlecí časy (2h, 5h, 10h, 20h) a vzájemné hmotnostní poměry prášků (25/75, 50/50). Výsledné směsi byly následně podrobeny analýzám a hodnoceny z pohledu morfologie a vnitřního průřezu (SEM), chemického (EDX) a fázového složení (XRD). Ze získaných výsledků bylo zjištěno:

- vyšší otáčky společně s přibývajícím dobou mletí mají jednoznačný vliv na velikost a tvar výsledných částic, včetně dřívější homogenizace chemického složení (díky globularizaci),
- vyšší otáčky mají také vliv na lepší promísení struktury do zmiňovaných aglomerátů, ve kterých je mezi globulárními částicemi Ti namleta keramika HA,
- vyšší poměr plastické fáze, tj. Ti, má vliv na kvalitu promísení obou fází,
- z pohledu morfologie, chemického a fázového složení se nejlépe jeví směsi 1 a 3, které byly mlety při 360 ot/min.

Seznam použitých zdrojů

- [1] PARK, Joon Bu. a Roderic S. LAKES. Biomaterials: an introduction [online]. 3rd ed. New York: Springer, c2007 [cit. 2016-05-25]. ISBN 978-038-7378-800.
- [2] DOROZHUKIN, Sergey V. Bioceramics of calcium orthophosphates. Biomaterials [online]. 2010, 31(7), 1465-1485 [cit. 2016-05-25]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.11.050. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961209012782>
- [3] RAMAKRISHNA, Seeram. An introduction to biocomposites [online]. River Edge, NJ: Distributed by World Scientific Pub., c2004 [cit. 2016-05-25]. Series on biomaterials and bioengineering, v. 1. ISBN 1-86094-425-6.
- [4] JOSKA, L. Biomateriály na bázi kovů [online prezentace]. [cit. 2016-03-08]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/8551216-Biomaterialy-na-bazi-kovu-l-joska-ustav-kovovych-materialu-a-korozniho-inzenyrstvi.html>
- [5] RATNER, B. D. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine [online]. 3rd ed. Boston: Elsevier/Academic Press, 2013 [cit. 2016-05-25]. ISBN 01-237-4626-4.
- [6] BESIM BEN-NISSAN, editor. Advances in calcium phosphate biomaterials [online]. Aufl. 2014. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014 [cit. 2016-05-25]. ISBN 978-364-2539-800.
- [7] ČÍŽEK, Jan. THERMALLY SPRAYED BIO-CERAMIC COATINGS: A STUDY ON PROCESS PARAMETERS INFLUENCE ON COATING PROPERTIES. Singapoure, 2010. Disertační práce. Nanyang Technological University. Vedoucí práce Khiam Aik KHOR.
- [8] RAVAGLIOLI, A. a A. KRAJEWSKI. Bioceramics Materials · Properties · Applications [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992 [cit. 2016-05-25]. ISBN 978-940-1123-365.
- [9] SAMAVEDI, Satyavrata, Abby R. WHITTINGTON, Aaron S. GOLDSTEIN, Paul SPAUWEN, John JANSEN, P. QUINTENRUHÉ, Joop WOLKE, Susmita BOSE, Solaiman TARAFDER, Shashwat BANERJEE a Amit BANDYOPADHYAY. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior. Acta Biomaterialia. 2013, vol. 9, issue 9, pp. 8037-8045, ISSN 1742-7061.
- [10] BEST, S.M., A.E. PORTER, E.S. THIAN a J. HUANG. Bioceramics: Past, present and for the future. Journal of the European Ceramic Society [online]. 2008, 28(7), 1319-1327 [cit. 2016-05-25]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.001. ISSN 09552219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221907005961>
- [11] Calcium orthophosphates: Crystallization and Dissolution [online]. [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2743557/>

- [12] KOČICOVÁ, P. Syntéza biokeramických materiálů na bázi hydroxyapatitu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 87 s. Vedoucídiplomové práce Ing. Klára Částková, Ph.D..
- [13] Hydroxyapatite::Properties, uses and applications . FLUIDINOVA. [online]. 8.3.2016 [cit. 2016-03-08]. Dostupné z:<http://www.fluidinova.com/hydroxyapatite-properties-uses-and-applications>
- [14] MOBASHERPOUR, I., M. Soulati HESHAJIN, A. KAZEMZADEH a M. ZAKERI. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. Journal of Alloys and Compounds [online]. 2007, 430(1-2), 330-333 [cit. 2016-05-25]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.05.018. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838806005305>
- [15] MUCALO, Michael. Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications [online]. Boston: Elsevier/Woodhead Publishing, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2015 [cit. 2016-05-25]. Woodhead Publishing series in biomaterials, no. 95. ISBN 17-824-2033-9.
- [16] KLAPKOVÁ, A. Mechanické vlastnosti titanových slitin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 54 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Stanislav Věchet, CSc..
- [17] KOŠTÁL, J. Použití slitin titanu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 41s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Karel Němec, Ph.D..
- [18] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. 2001, 46(1-2), 1-184. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9. ISSN 00796425. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642599000109>
- [19] PORTNOY., Robert C. Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials [online]. Burlington: Elsevier, 2001 [cit. 2016-05-25]. ISBN 978-081-5518-242.
- [20] SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying And Milling [online]. Hoboken: Taylor, 2004 [cit. 2016-05-25]. ISBN 978-020-3020-647.
- [21] SONI, P.R. Mechanical alloying: fundamentals and applications [online]. Cambridge, UK: Cambridge International Science Pub, 2000 [cit. 2016-05-25]. ISBN 978-189-8326-564.
- [22] ZHAO, G., L. XIA, B. ZHONG, G. WEN, L. SONG a X. WANG. Effect of milling conditions on the properties of HA/Ti feedstock powders and plasma-sprayed coatings. Surface and Coatings Technology [online]. 2014, 251, 38-47 [cit. 2016-05-25]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.028. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214001364>

Seznam použitých zkratek a symbolů

BCC	kubická prostorově středěná mřížka
BCP	dvoufázová keramika
CNS	centrální nervový systém
DNA	deoxyribonukleová kyselina
EDX	energieově disperzní spektroskopie
HA	hydroxyapatit
HCP	šesterečná těsně uspořádaná mřížka
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
TCP	fosforečnan vápenatý
XRD	rentgenová analýza

Seznam obrázků

2.1	Modely plátu na zlomeninu kosti, a) Laneův plát, b) Shermanův plát . . .	14
2.2	Protéza kyčelního kloubu bratří Judetů	15
2.3	Vývoj implantátu pro klinické využití	16
2.4	Způsob přijetí biomateriálů v těle, a) bioinertní, b) bioaktivní, resorbovatelné	18
2.5	Využití biomateriálů	19
2.6	Příklady využití komerční biokeramiky	22
2.7	Letoun Lockheed SR-71 Blackbird vyrobený z 95% titanu	25
2.8	Zubní implantát vyrobený z titanu	26
2.9	Srážka dvou kuliček při mechanickém legování	26
2.10	a) Mlýn SPEX, b) Mlecí nádoba, víko, těsnění, mlecí kuličky	27
2.11	a) Planetový mlýn pro 4 nádoby b) Schéma pohybu kuliček	28
2.12	Atritor	28
2.13	a) Planetový mlýn pro 4 nádoby b) Schéma pohybu kuliček	29
2.14	Faktory ovlivňující mechanické legování	30
3.1	Titanový prášek	31
3.2	HA prášek	32
3.3	XRD analýza prášků HA a Ti	32
3.4	Planetový mlýnek Fritsch - Pulverisette 6	33
3.5	Mlecí nádoba včetně pomletých prášků a mlecích kuliček	34
4.1	Morfologie částic směsi 1 v různých stádiích planetového mletí, a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h	35
4.2	Struktura směsi 1 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h	35
4.3	Morfologie částic směsi 2 v různých stádiích planetového mletí , a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h	36
4.4	Struktura směsi 2 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h	36
4.5	Morfologie částic směsi 3 v různých stádiích planetového mletí , a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h	37
4.6	Struktura směsi 3 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h	37
4.7	Morfologie částic směsi 4 v různých stádiích planetového mletí , a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h	38
4.8	Struktura směsi 4 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h	38
4.9	Morfologie částic směsi 5 v různých stádiích planetového mletí , a) po 2h, b) po 5h, c) po 10h, d) po 20h	39
4.10	Struktura směsi 5 (průřez částicemi), a) po 2h, b) po 20h	39
4.11	Chemické mapování vzorku 1-4	42
4.12	Fázová analýza směsi 3	44

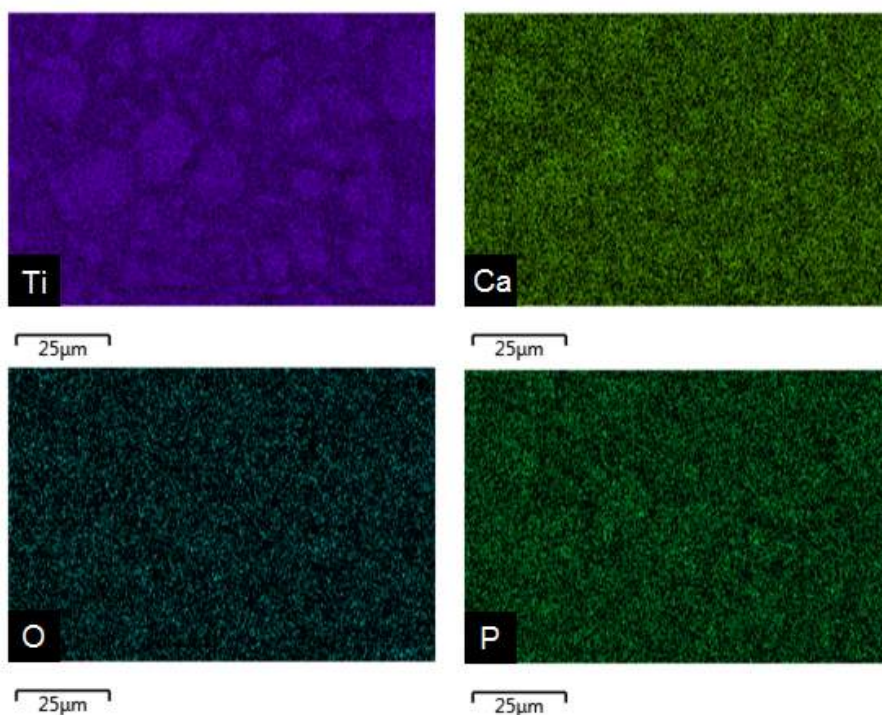
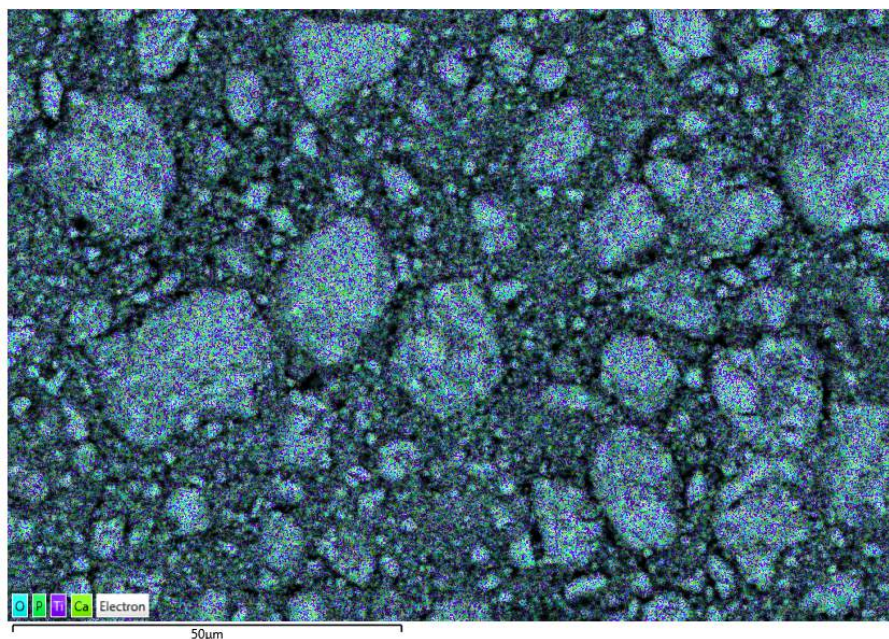
Seznam tabulek

2.1	Třídy syntetických materiálů používaných v těle	20
2.2	Fosforečnany vápenaté	21
2.3	Příklady metod pro přípravu HA	24
3.1	Použité parametry mletí	33
4.1	Hm% prvků ve struktuře	40
4.2	% podíl fází ve struktuře	43

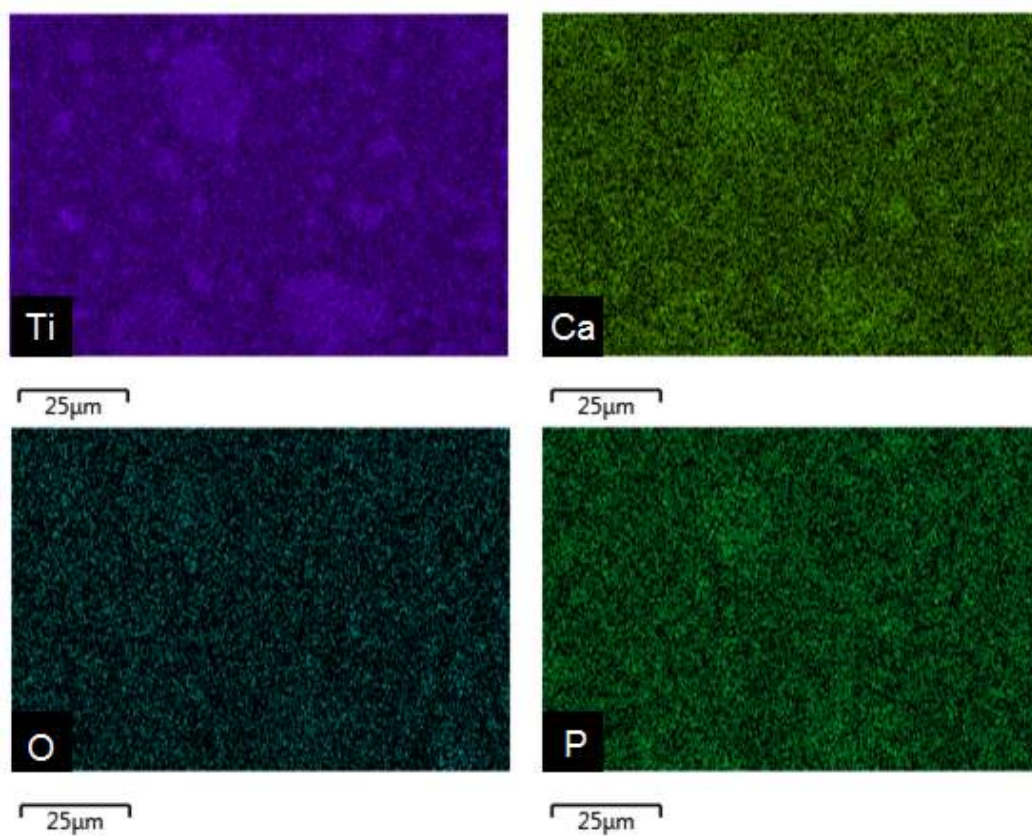
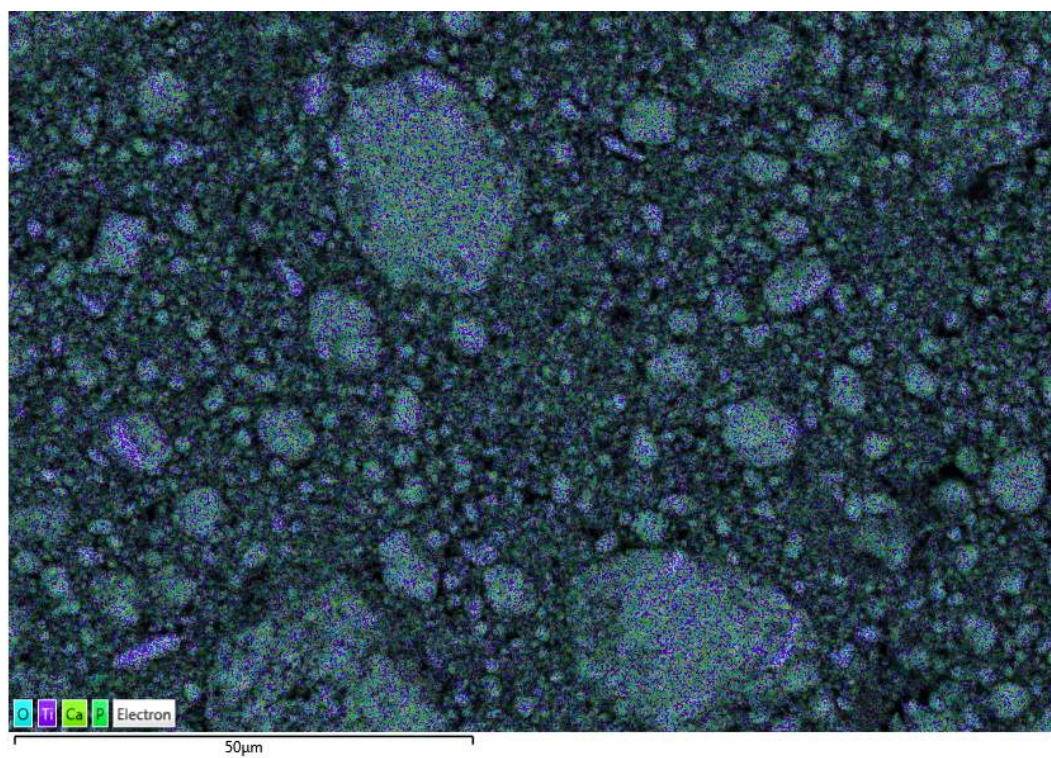
Seznam Příloh

Příloha A: Výsledky chemické analýzy (EDX mapování)	52
Příloha B: Výsledky fázové analýzy	57

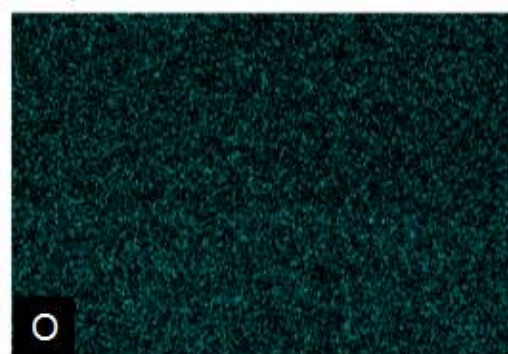
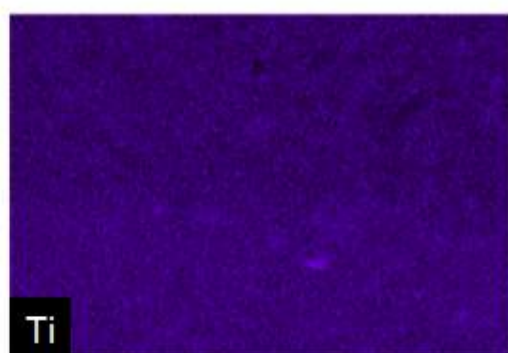
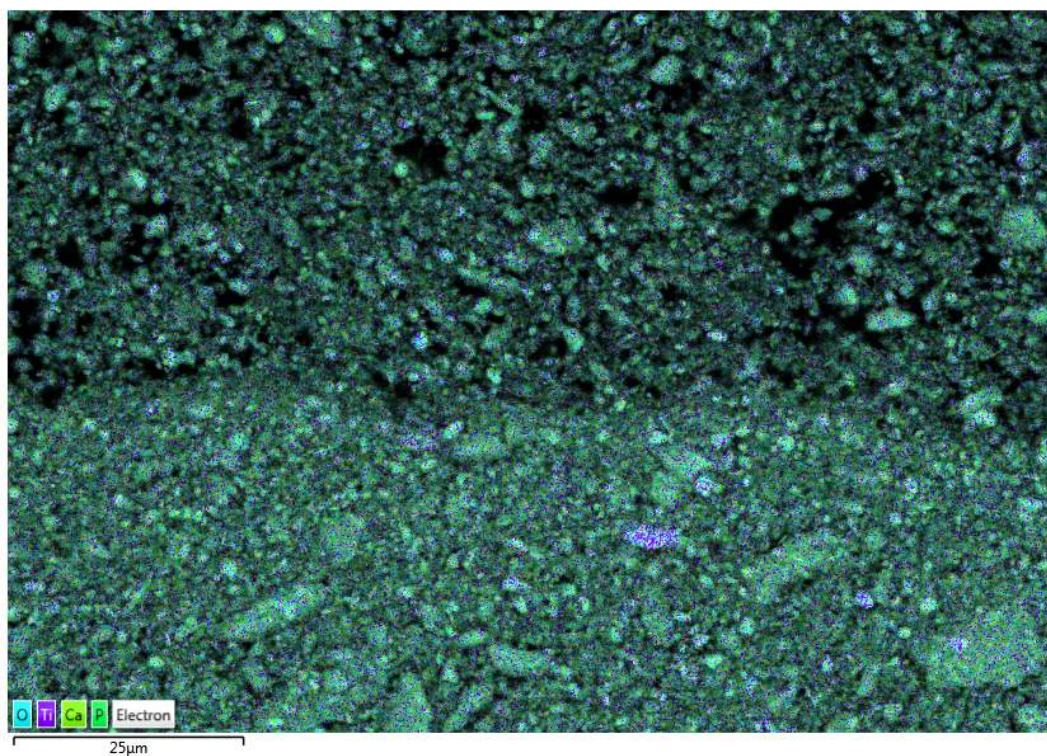
Příloha A: Výsledky chemické analýzy (EDX mapování)



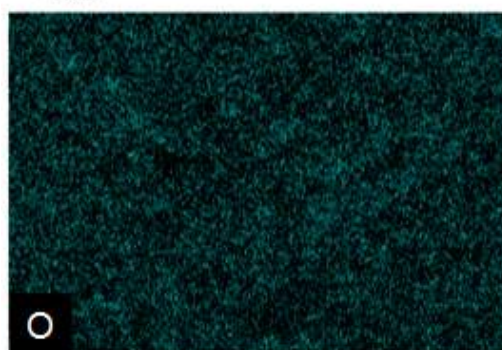
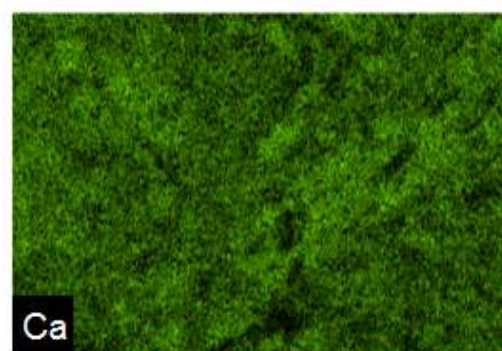
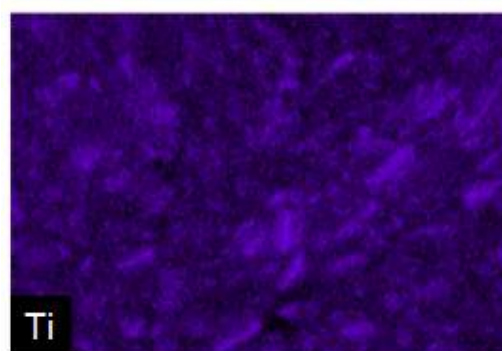
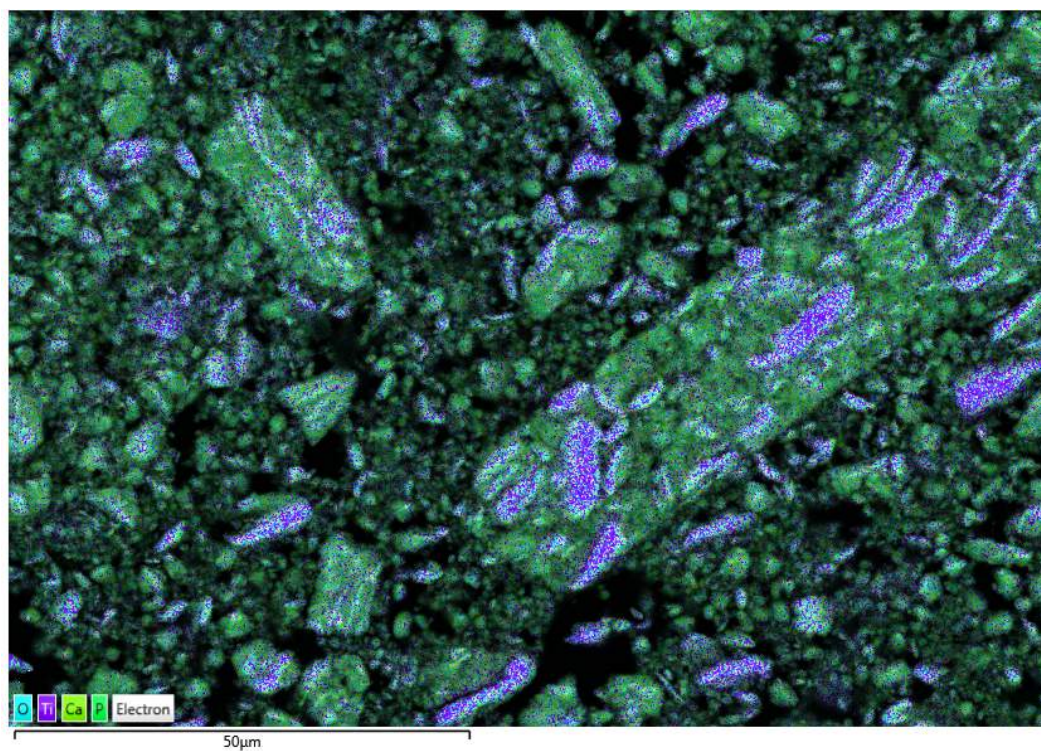
Chemické mapování vzorku 1-4



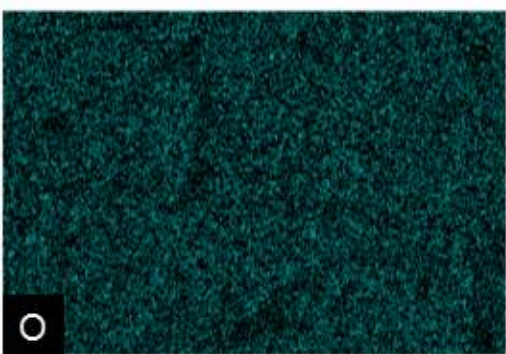
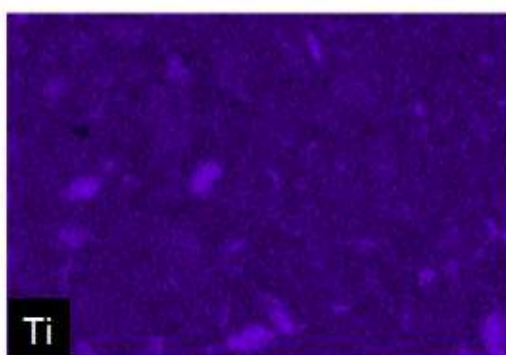
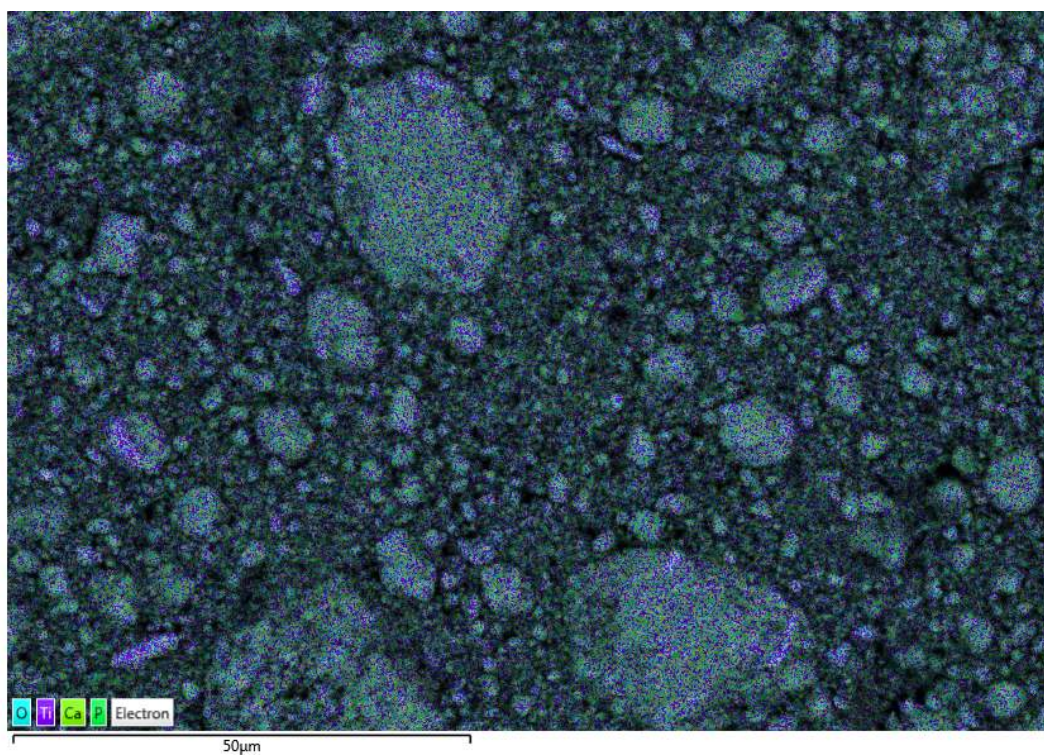
Chemické mapování vzorku 2-4



Chemické mapování vzorku 3-4

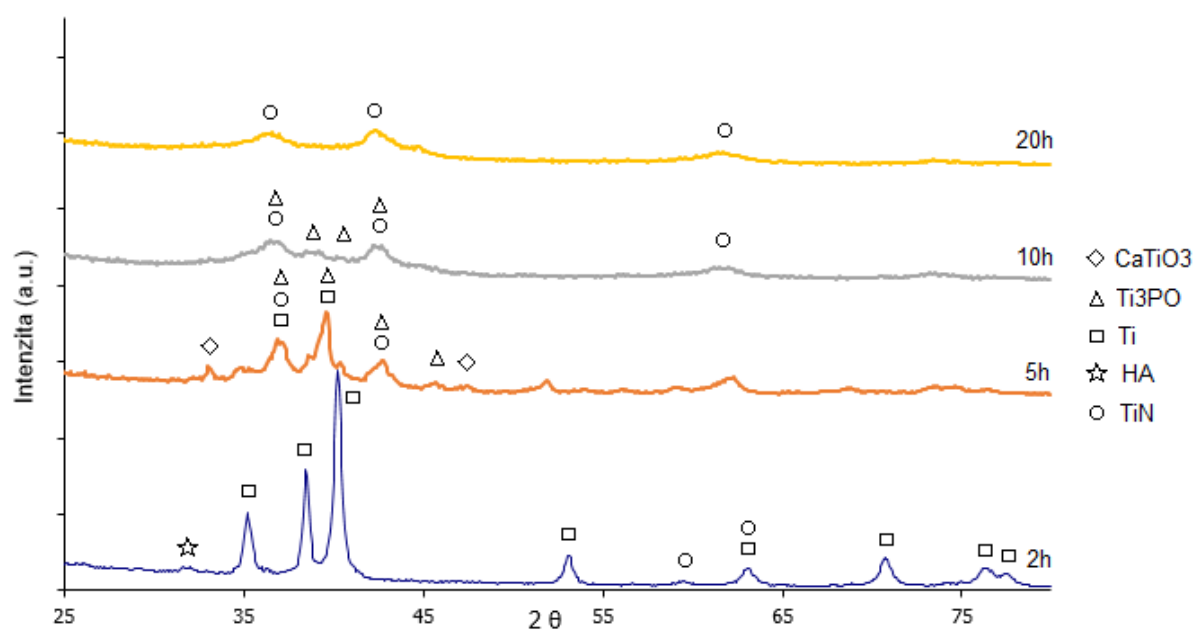


Chemické mapování vzorku 4-4

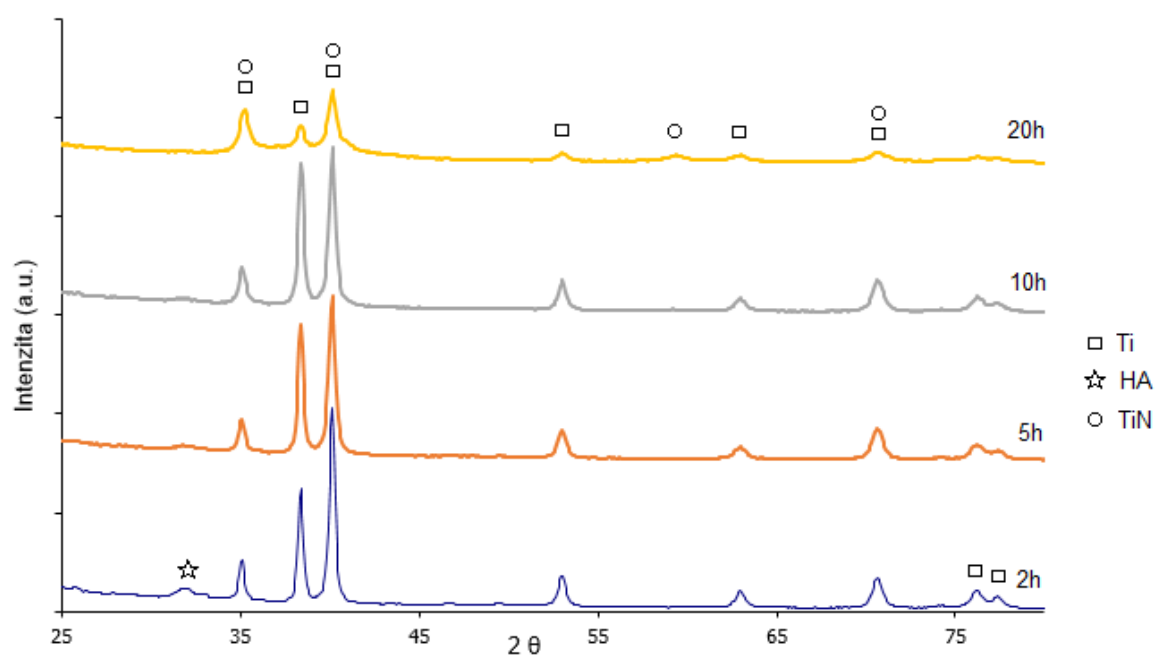


Chemické mapování vzorku 5-4

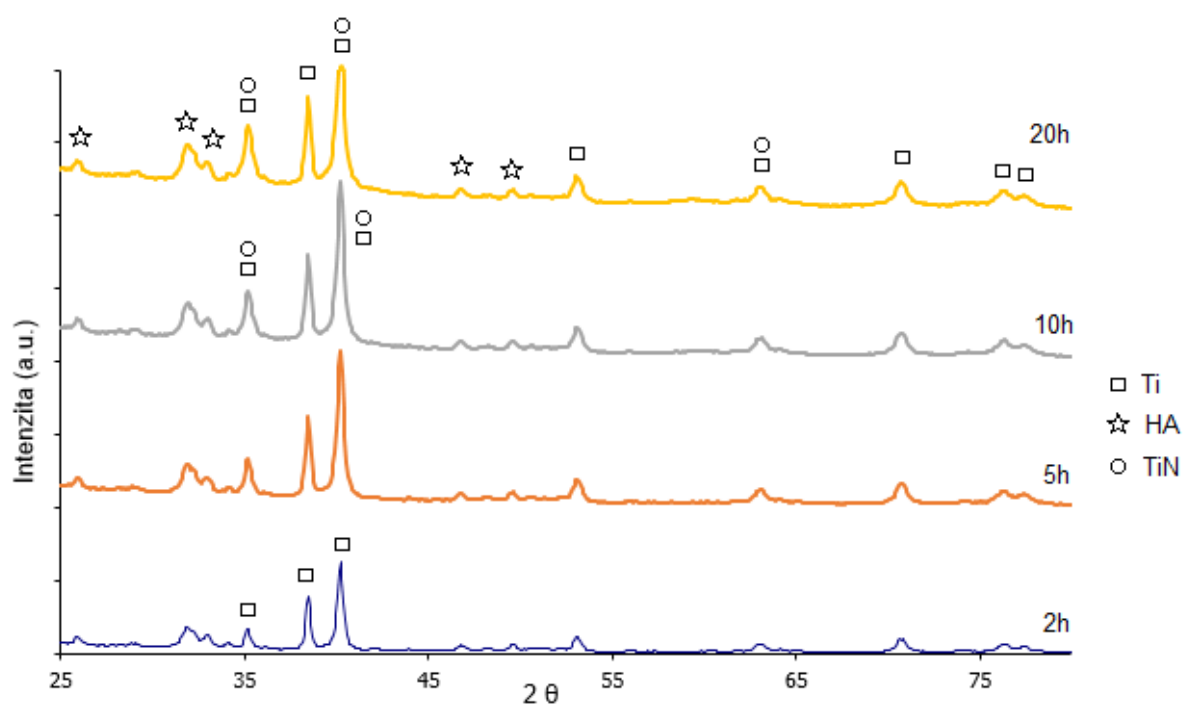
Příloha B: Výsledky fázové analýzy



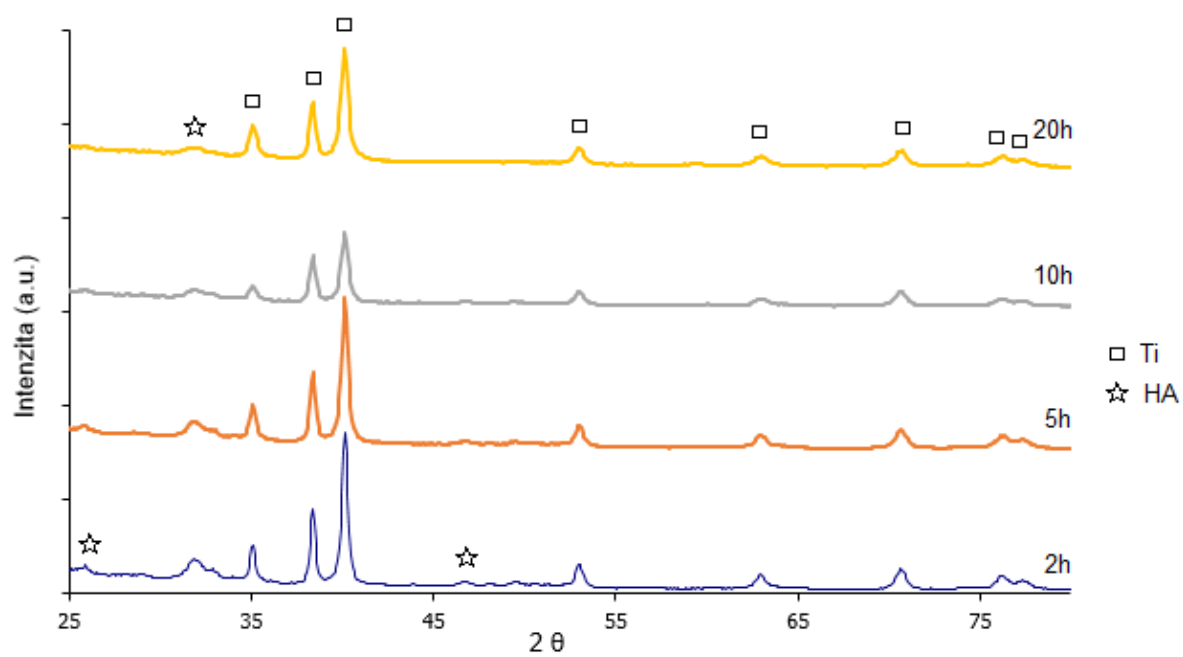
Fázová analýza směsi 1



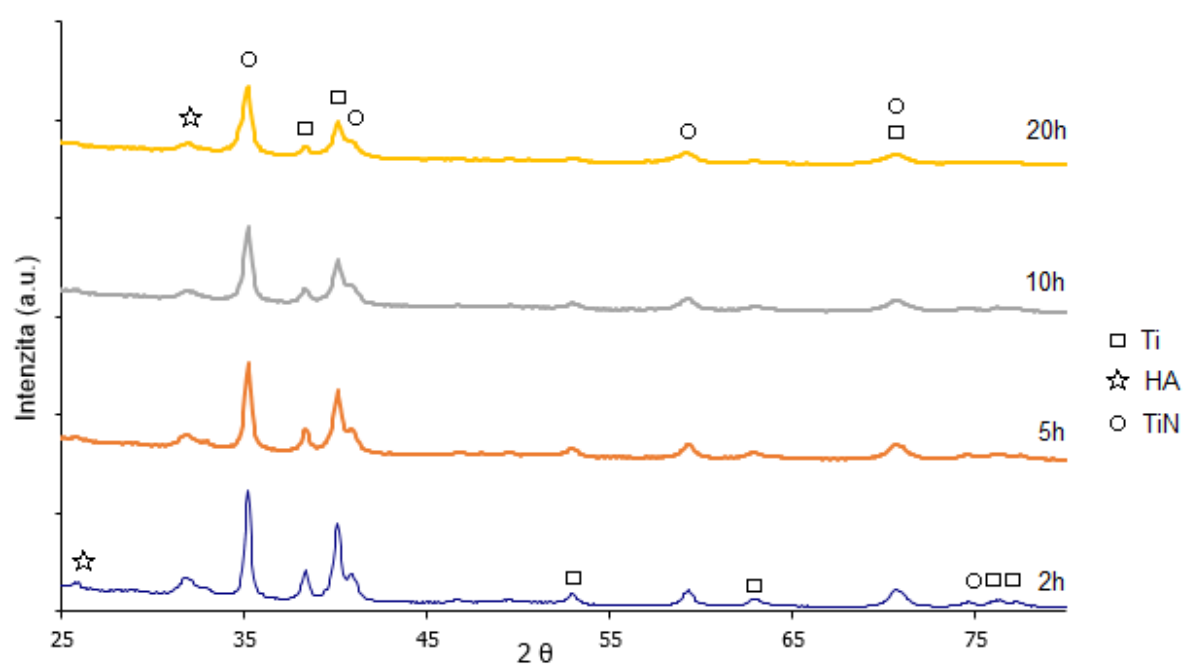
Fázová analýza směsi 2



Fázová analýza směsi 3



Fázová analýza směsi 4



Fázová analýza směsi 5