



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

**VÝVOJ TECHNOLOGIE ŽÁROVÉHO NÁSTŘIKU
SUSPENZÍ PRO PŘÍPRAVU POKROČILÝCH
POVRCHOVÝCH ÚPRAV**

DEVELOPMENT OF SUSPENSION THERMAL SPRAY TECHNOLOGY FOR PROCESSING OF ADVANCED
SURFACE TREATMENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jana Ráčková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	Jana Ráčková
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Ladislav Čelko, 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:

Vývoj technologie žárového nástřiku suspenzí pro přípravu pokročilých povrchových úprav

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zpracování přehledné, ucelené a vysoce aktuální literární rešerše sestávající z metod přípravy výchozích prášků a následně suspenzí vhodných pro žárové nástřiky ortofosforečnanové vápenaté keramiky, přehledu základních metod zkoušení biomateriálů in-vitro a realizace prováděcího experimentu s validací výsledků. Základní části literární rešerše bude obsahovat pro tyto účely využívané materiály, technologie přípravy a specifické metodiky zkoušení jejich vlastností.

Cíle bakalářské práce:

Seznámit studenta s vysoce aktuální problematikou v oblasti přípravy práškových materiálů a žárového nanášení povrchových úprav. Student si osvojí základy tvorby vysokoškolských kvalifikačních prací na odpovídající technické úrovni.

Seznam literatury:

Pawlowski, L.: The science and engineering of thermal spray coatings, Willey, USA, 2008.

Sadat-Shojai, M., Khorasani, M., Dinpanah-Khoshdargi, E., Jamshidi, A.: Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. Acta Biomaterialia. 2013, č. 9, s. 7591-7621.

Rolando, T., Candidato, J., Sokolowski, P., Pawlowski, L., Denoirjean, A.: Preliminary study of hydroxyapatite coatings synthesis using solution precursor plasma spraying. Surface and Coatings Technology, 2015, č. 277, s. 242-250.

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 technologií žárových nástřiků. První část práce je věnovaná literární rešerši, ve které jsou popsány jednotlivé kroky potřebné pro přípravu nástřiku, nanášeného pomocí plazmatu. Práce popisuje tři základní technologie plazmových nástřiků, a to konvenční atmosférický plasmatický nástřik prášků, atmosférický plasmatický nástřik ze suspenzí a plasmový nástřik z prekurzorů.

Klíčová slova

žárový nástřik, suspenze, povrchové úpravy, hydroxyapatit, tricalciumfosfát

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with thermal spraying technology. The first part is devoted to a literature review, which describes the steps needed to prepare spraying, plasma coating. The thesis describes three basic technologies of plasma sprayed coatings and conventional atmospheric plasma spray powders, atmospheric plasma spraying of suspensions and plasma spraying of precursors.

Key words

thermal spraying, suspension, surface treatments, hydroxyapatite, tricalcium phosphate

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

RÁČKOVÁ, J. *Vývoj technologie žárového nástřiku suspenzí pro přípravu pokročilých povrchových úprav*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Vývoj technologie žárového nástřiku suspenzí pro přípravu pokročilých povrchových úprav** vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Jana Ráčková

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Ladislavu Čelkovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Lence Klakurkové, Ph.D. za její vstřícnost a pomoc v laboratořích, Ing. Ivaně Ročňákové a Ing. Edgaru Benjaminovi Montufarovi Jimenezovi, Ph.D. za jejich cenné rady při vypracovávání teoretické části práce. Děkuji rovněž Ing. Davidu Jechovi za pomoc při realizaci nanášení žárového nástřiku a Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D. a Ing. Tomáši Zikmundovi, Ph.D. za pomoc při zpracování dat analýzy.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za podporu a trpělivost, kterou mi poskytli během studia, a které si velice vážím.

OBSAH

1	ÚVOD.....	3
	TEORETICKÁ ČÁST	4
2	Orthofosforečnanové keramiky	4
2.1	Hydroxyapatit.....	4
2.2	Trikalciumfosfátové keramiky	5
2.3	Hydroxid vápenatý	7
3	Syntéza keramických prášků	8
3.1	Suché metody	8
3.2	Mokrý metody	9
3.3	Vysokoteplotní procesy.....	12
3.4	Syntéza z přírodních zdrojů	13
3.5	Kombinované metody	13
4	Žárové nástřiky	14
4.1	Princip technologie žárových nástřiků	15
4.2	Atmosférický plazmatický nástřik	16
4.2.1	Konvenční atmosférický plazmatický nástřik prášků	18
4.2.2	Atmosférický plazmatický nástřik ze suspenzí	18
4.2.3	Plazmový nástřik z prekurzorů.....	19
5	Příprava suspenzí.....	19
6	Testování implantátů	20
6.1	Biologické expoziční testy	20
6.2	In-vitro testy	21
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
7	Experimentální materiál a použitá technika	22
8	Výsledky a diskuse	25
8.1	Analýza výchozích prášků	25
8.2	Hodnocení povlaků	30
8.3	Počítačová tomografie.....	36
9	ZÁVĚR.....	41
10	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	42
11	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	45
12	SEZNAM OBRÁZKŮ	46
13	SEZNAM TABULEK	47

1 ÚVOD

V současné době se materiály a technologie neustále vyvíjejí a ne jinak je tomu v případě povrchových úprav nanášených pomocí žárového nástřiku.

Vývoj této technologie je aktuální téma, které zasahuje jak do oblasti prvovýroby, tak i do oblasti renovací v mnoha odvětvích průmyslu. Pomocí žárového nástřiku lze upravovat povrchy nejrozličnějších součástí, především ke zvýšení jejich užitných vlastností a provozní spolehlivosti. Součásti s takto upraveným povrchem mají mnohdy, v závislosti na typu aplikace, výrazně lepší vlastnosti. Tyto vlastnosti do značné míry prodlužují jejich životnost a tím se snižují náklady na jejich výměnu.

Žárově nanášené povlaky mohou mít, podle typu technologie a způsobu provedení nástřiku, odlišnou strukturu. U nanesených povlaků lze strukturu měnit například pomocí změny rychlosti nanášení a také dle vzdálenosti základního materiálu od hořáku. Žárové nanášení je proces, při němž je na povrchu základního materiálu vytvářen povlak. Ten je vytvářen pomocí roztavených nebo natavených částic, které jsou urychlovány proudem plynu k základnímu materiálu. Pomocí žárového nanášení lze nanášet různé druhy materiálu jako je keramika, polymery a kovy. Některé keramické prášky, které nanášené touto metodou, lze využít v biomedicině. Jedná se o hydroxyapatit a beta-trikalciumfosfát. Tyto látky díky svému složení, jenž je velmi blízké složení kostí, mohou v podobě implantátu podporovat regeneraci a růst kosti. V tomto oboru má rovněž velký význam porozita vzniklého povlaku.

Práce se zabývá žárovým nanášením keramických povlaků, pomocí plazmatu. Postup je popsán od přípravy prášku, přes výrobu suspenze až po samotné žárové nanášení povlaků. Jsou uvedeny tři základní technologie atmosférického plazmatického nástřiku, a to konvenční atmosférický plazmatický nástřik prášků, atmosférický plazmatický nástřik ze suspenzí a plazmový nástřik z prekurzorů. Druhá část práce, experimentální, je zaměřena na přípravu a výslednou strukturu povlaků nanášených technologií atmosférického plazmatického nástřiku ze suspenzí.

TEORETICKÁ ČÁST

2 Orthofosforečnanové keramiky

V současné době může být orthofosforečnanová keramika na bázi vápníku připravena různými způsoby. Dosud všechny pokusy o syntézu náhradních kostních materiálů pro klinické aplikace měly jen relativní úspěch. Představovaly fyziologickou toleranci, biokompatibilitu a dlouhodobou stabilitu.

Drtivá většina orthofosforečnanových keramik na bázi vápníku je postavena na hydroxyapatitu (HA), β -TCP (TCP – tricalcium phosphates), α -TCP a dvoufázovém fosforečnanu vápenatém (BCP), který je směsí buď β -TCP+HA, nebo α -TCP+HA [1].

2.1 Hydroxyapatit

Hydroxyapatit patří do skupiny látek nazývaných apatity. Obecně jsou apatity skupinou, které disponují shodnou strukturou, ale odlišným složením a stechiometrií.

Hydroxyapatit (dále jen HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ je keramický materiál používaný pro výrobu vysoce využívaných biomedicínských aplikací v ortopedii, díky jejich podobnosti s minerální složkou zvířecí a lidské kosti. Právě HA je látka, která zajišťuje zubům a kostem jejich tuhost [2]. Vzhledem k tomu, že je HA křehký, je často používán jako bioaktivní povlak na kovové základní materiály, které poskytují požadovanou mechanickou stabilitu nosných implantátů a protéz. K dalším jeho častým aplikacím patří například kolenní rekonstrukce, šrouby pro fixaci zlomeniny kostí, kyčelní a zubní náhrady [3]. Bylo dokázáno, že hydroxyapatitový povlak na kovovém implantátu má podstatný vliv na vitalitu a rychlost růstu kostí. Rovněž je však využíván i jako objemová keramika pro medicínské účely [4].

Je uváděno, že 21 let po implantaci selhalo pouze 2,6% HA-povlakovaných protéz. Kromě toho více než 96% implantátů zůstalo i po 18-ti letech po implantaci bez indikace poruchy [5].

Nicméně, dlouhodobá stabilita protéz na bázi HA závisí na chemickém složení a stupni krystalinity HA. Hydroxyapatit je stechiometrický, vysoce krystalický a vysoce stabilní v prostředí biologických roztoků. Faktory, jako je atomový poměr Ca / P , přítomnost sekundárních fází a některé strukturní anomálie, jako je pórovitost nebo velikost krystalů, mohou mít vliv na skutečnou reaktivitu povlaků na bázi HA. Proto je dosažení vysokého stupně krystalinity a přísná kontrola chemického a fázového složení nezbytně nutná, aby se zabránilo nežádoucím reakcím, které mohou vést k degradaci povlaku a posléze k selhání implantátu.

Stechiometrický HA má v biologickém roztoku velmi nízkou rychlost rozpouštění, která omezuje či zpomaluje integraci kosti. Za účelem překonání tohoto nedostatku

jsou používány kompozitní povlaky, např. HA s bioaktivním sklem. Bioaktivní skla tvoří skupinu speciálních skel, které jsou schopné vázat se na kosti. Pokud je pak kompozice skla správně navržena, tak do určité míry i na měkké tkáně. Podle klinických studií bioaktivní skla např. BAS-O, BAS-HA, mají nejvyšší tzv. index in-vivo aktivity (I_B). Z těchto důvodů, může být zavedení kompozitu na bázi bioaktivních skel a HA, dalším přístupem o zlepšení bioaktivních povlaků pro implantáty a ortopedická zařízení s vysokým potenciálem [3].

2.2 Trikalciumfosfátové keramiky

Fosforečnany vápenaté $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (tricalcium phosphates - TCP) jsou řazeny mezi běžné vápenaté fosforečnanové sloučeniny, které jsou používány pro výrobu implantátů. Jsou považovány za ideální formu dočasné podpory, která je používána pro kosti, či opravu zubů. Nahrazují autogenní kost, protože mají chemicky velice podobné složení s biologickým apatitem přítomným v kostních tkáních. Obsahují iont PO_4^{3-} a jsou charakteristické poměrem prvků vápníku a fosforu (Ca/P). Fosforečnany vápenaté jsou využívány jako degradabilní keramické materiály a děleny do 4 forem: alfa TCP (α -TCP), beta TCP (β -TCP), amorfní TCP (am-TCP) a apatitové TCP (ap-TCP) [6].

α -TCP a β -TCP jsou v současné době používány v mnoha klinických aplikacích v zubním lékařství, maxilofaciální chirurgie a v ortopedii. α -TCP je hlavní prášková složka kostních cementů. β -TCP jsou složkou komerční jednofázové nebo dvoufázové keramiky nebo kompozitních materiálů využívaných v medicíně.

Navzdory tomu, že mají stejné chemické složení, α -TCP a β -TCP se značně liší svou strukturou a fázových složením, hustotou a rozpustností, což předurčuje jejich užité biologické vlastnosti pro rozdílné klinické aplikace [7].

Používají se pro tzv. dočasné implantáty. Tyto implantáty jsou mnohem vhodnější při léčbě zlomenin, než trvalé kovové nebo polymerní implantáty. Dočasné implantáty bývají vyráběny z biologicky odbouratelných materiálů. Jsou tedy určeny k tomu, aby se definovanou rychlostí rozkládaly v lidském organismu. Jejich hlavní výhodou je odstranění druhého chirurgického zákroku, který již díky rozkladu implantátu není zapotřebí. Je tím předcházeno potenciálním zdravotním rizikům, chronickým zánětům a bolesti pacientů. Návrh a konstrukce kontrolovatelných rozložitelných materiálů, v prostředí tělních roztoků, je v současnosti velmi aktuální oblast výzkumu a vývoje.

TCP jsou biokompatibilní a mají dobré osteokonduktivní vlastnosti. Ve srovnání s α -TCP vykazuje β -TCP i optimální reaktivitu s okolními měkkými tkáněmi. α -TCP má vyšší rozpustnost než β -TCP, která vede k jeho rychlejší degradaci. α -TCP je pak například vhodný materiál pro výrobu ušních kůstek. Rychlost rozpouštění TCP v biologických roztocích je potenciálně vyšší než u stechiometrického HA a v případě kompozitu se předpokládá, že podporuje biologické vlastnosti hydroxyapatitu [8].

α – TCP a způsob jeho přípravy

α -TCP je metastabilní fází pouze za pokojové teploty a termodynamicky stabilní fází mezi teplotami 1140 a 1470 °C. Pro stabilizaci sktruktury za pokojové teploty musí být rychle ochlazen z vysokých teplot (~ 1300 °C). Nejčastěji je používán jako hlavní složka bioaktivní pasty používané jako materiál kostních výplní, konkrétně se jedná o fosforečnano-vápenatý cement. Produkty a dodavatelé α -TCP jsou poměrně vzácní a jsou nerovnoměrně rozptýleni po celém světě.

Monetit (Obr. 1), nebo bezvodný hydrogenfosforečnan vápenatý (CaHPO_4) se běžně používá jako reakční složka pro pevné fáze syntézy mnoha fosforečnanů vápenatých, minerálních látek používaných v oblasti keramik pro medicínské aplikace. Stechiometrie a chemická čistota monetitu je velmi důležitá. I nepatrné množství nečistot může způsobit vznik dalších nežádoucích fází v průběhu syntézy. Chemické čistotě monetitu, výchozí surovině pro výrobu β -TCP, je tedy věnována značná pozornost.



Obr. 1 Monetit [9].

Příprava α -TCP prášku syntézou v pevné fázi

Výrobu lze provést mletím obou složek – monetitu (CaHPO_4) a uhličitanu vápenatého (CaCO_3) v acetonu. Monetit a uhličitan jsou v molárním poměru 2:1, aby byl poměr vápníku a fosforu (Ca / P) asi 1,5. Tato směs je pak sušena při teplotě 800 °C z důvodu odstranění acetonu, dalším krokem je zahřívání na teplotu 1300 °C po dobu 16 hodin v platinovém kelímku v muflové peci. Následně je materiál přebroušen a je žihán na teplotě 1300 °C po dobu dalších 8-12 hodin. Výsledný produkt je pak rozložen za pokojové teploty na vzduchu.

Příprava α -TCP keramiky

Vzorky se umísťují do pece, která je po dobu půl hodiny zahřívána na teplotu 300 °C, kde je teplota držena po dobu 30 minut. Toto postupné ohřívání má za úkol odstranění vlhkosti. Po té se teplota zvýší na 900 °C a na této teplotě setrvává po dobu dalších 30 minut. Následně se teplota zvýší až na 1180 °C po dobu dvou hodin a pak se pomalu ochladí na teplotu místnosti. Posledním krokem při výrobě α -TCP keramiky je rychlé zvýšení teploty z původní teploty místnosti na teplotu

1280 °C, která je udržována po dobu dvou hodin. Po uplynutí výdrže na dané teplotě se rychle ochladí na teplotu místnosti, což vede ke vzniku porézní α -TCP [10].

β - TCP

β -TCP je termodynamicky stabilní při pokojové teplotě, a jeho strukturní fázová stabilita se pohybuje v rozmezí od 25 °C do 1120 °C. β -TCP je efektivně bioresorbovatelný a široce používán jako materiál pro kostní náhrady. Je velmi křehký, a z tohoto důvodu nemůže být použit jako nosný materiál implantátu.

β -TCP je používán hlavně pro přípravu biologicky odbouratelných keramik v podobě hustých a makro-porézních granulí a bloků. Produkty z β -TCP s různými stupni kvality lze na trhu nalézt poměrně snadno [7].

Příprava β -TCP keramiky

Keramika β -TCP je vyráběna totožným způsobem jako keramika α -TCP, jen s rozdílem, vynechání posledního kroku přípravy [10, 11].

Tab. 1 Využití trikalciumfosfátové keramiky [8]

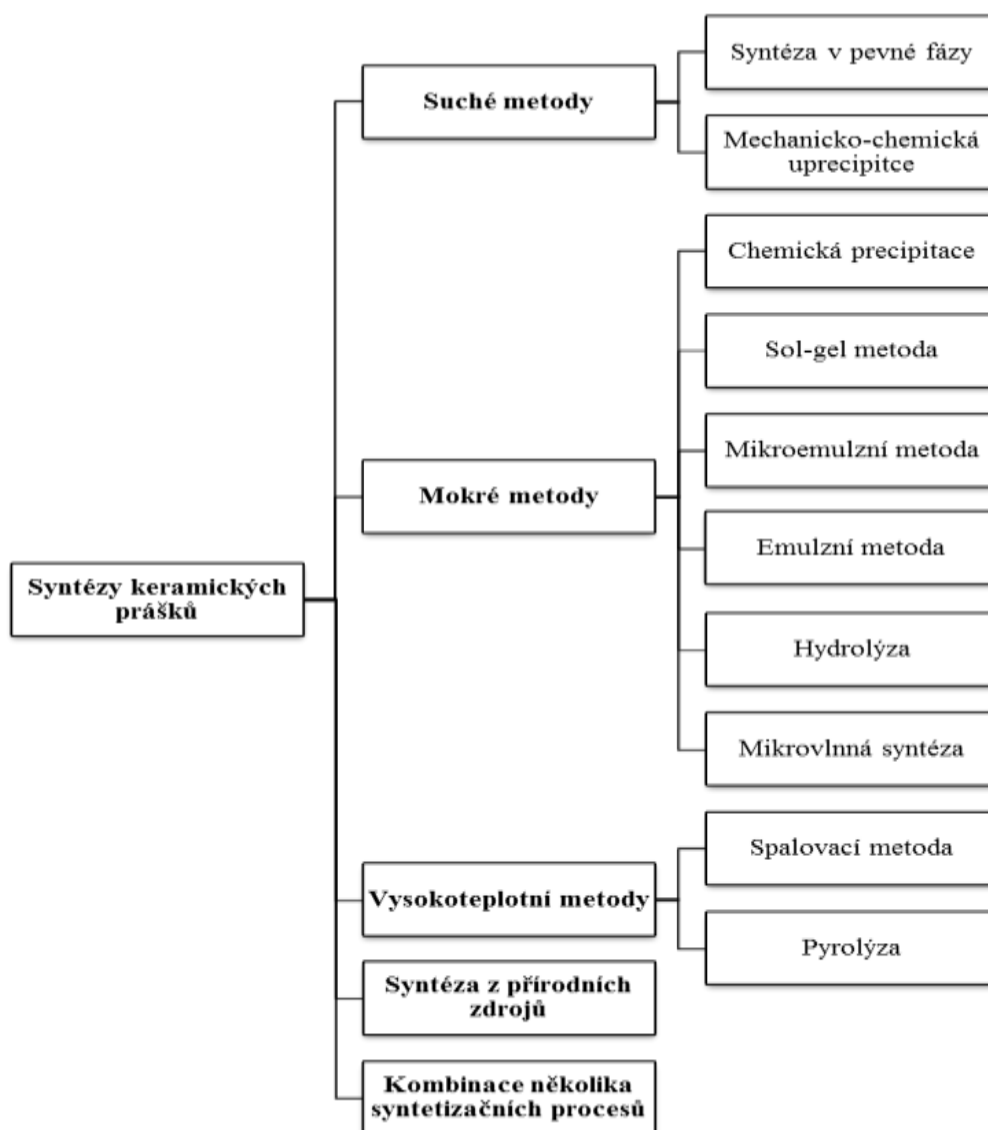
Typ materiálu	Typ TCP	Použití	Účinky TCP
Pro medicínské aplikace	α -TCP a β -TCP	Kostní náhrady	Biodegradabilita Rozpustnost a hydrolýza (α -TCP)
Kostní tmely	α - TCP, β - TCP, am-TCP, ap-TCP	Kostní náhrady Dentální aplikace	Aktivní vytvrzování Bioresorbovatelnost
Povrchové úpravy	α - TCP, β - TCP, am-TCP, ap-TCP	Povlaky kovových implantátů	Biodegradabilita Reaktivita
Kompozity	α - TCP, β - TCP, am-TCP	Kostní náhrady Zubní náhrady	Mechanické vlastnosti Uvolňování iontů Ca a P

2.3 Hydroxid vápenatý

Hydroxid vápenatý ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) je lehká, bílá a krystalická chemická sloučenina v podobě prášku, téměř nerozpustný ve vodě, a jeho vodný roztok je nazýván vápenným mlékem. Patří mezi silné zásady. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je nazýván také jako hašené vápno a je používán pro výrobu hydroxyapatitu. Rozpadem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ během nanášení nástřiku, může vzniknout CaO , ten je pro tvorbu stabilního povlaku nepříznivý.

3 Syntéza keramických prášků

Rozdělení metod syntéz keramických prášků je uvedeno na Obr. 2.



Obr. 2 Rozdělení metod syntéz keramických prášků

3.1 Suché metody

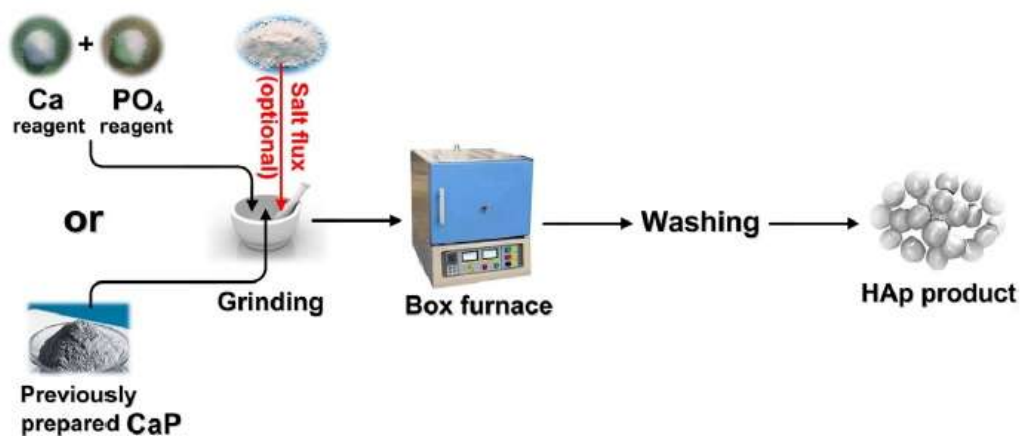
Suché metody jsou charakteristické především tím, že v průběhu přípravy není používáno žádné rozpouštědlo. Syntéza může být provedena dvěma rozdílnými způsoby, a to syntézou v pevné fázi nebo mechanicko-chemicky. Tyto metody mají výhodu především v tom, že produkují vysoce kvalitní prášky z relativně levných výchozích surovin. U suchých metod neuvažujeme přesnou kontrolu, takže je tato metoda vhodná pro sériovou výrobu velkého množství prášku. Nevýhodou suchých metod je především zdlouhavý proces přípravy a energetická náročnost [12]. Metoda syntézy prášku v pevné fázi je dále uvedena podrobněji.

Syntéza v pevné fázi

Základem postupu v procesu jsou výchozí prekursor (sloučeniny). Takovou sloučeninou může být např. kalcium fosfát, nebo i předpřipravená sůl CaP. Nejprve se sloučeniny melou a následně kalcinují za vysoké teploty (např. 1000°C). Postup syntézy je schematicky znázorněn na Obr. 3.

Syntéza v pevné fázi má ovšem i své zápory. Jedním z nich je nízká difuze iontů v průběhu očekávané reakce.

Tato metoda je využívána pro sériovou výrobu prášku pro biomedicínské aplikace. Výrobky lze použít například pro řízené podávání léků, buněčnou výztuž nebo tkáňové inženýrství. V tomto oboru se však stává přesná kontrola vlastností výrobků mnohonásobně důležitější než hledisko ekonomické.



Obr. 3 Příprava HA pomocí solit-state syntézy [12]; *reagent – činidlo, previously prepared – předem připravené, grinding – mletí, box furnace – uzavřená pec, washing – mytí, product - produkt*

3.2 Mokrý metody

Mokrý metody mají několik způsobů provedení, které lze rozdělit do šesti základních skupin, a to chemická precipitace, hydrolýza, sol-gel metoda, hydrotermální metoda, emulzní metoda a metoda sonochemická.

Mokrý metody mají výhodu především v tom, že můžeme ovlivnit výsledný práškový produkt, jeho morfologii i velikost částic.

Chemická precipitace

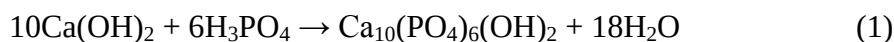
Je nejjednodušším způsobem pro syntézu prášků. Metoda je založena na skutečnosti, že při pokojové teplotě a pH 4,2 je nejméně rozpustná a zpravidla velmi stabilní fáze fosforečnanu vápenatého (CaP) ve vodném roztoku.

Vlastní reakce a následná precipitace probíhá obvykle při hodnotách pH vyšších než 4,2 a v rozmezích teplot od pokojové teploty až po teplotu blízkou bodu varu.

Pro výrobu práškových nanočástic jsou používána činidla jako např. hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo dusičnan vápenatý $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Postup sestává z přikapávání jednoho z činidel do druhého za stálého míchání, přičemž musí být udržován molární poměr prvků (Ca/P). Posledním krokem chemické precipitace je vznik suspenze, jenž může sedimentovat za atmosférického tlaku, nebo být ihned filtrována, sušena a následně rozemleta na prášek.

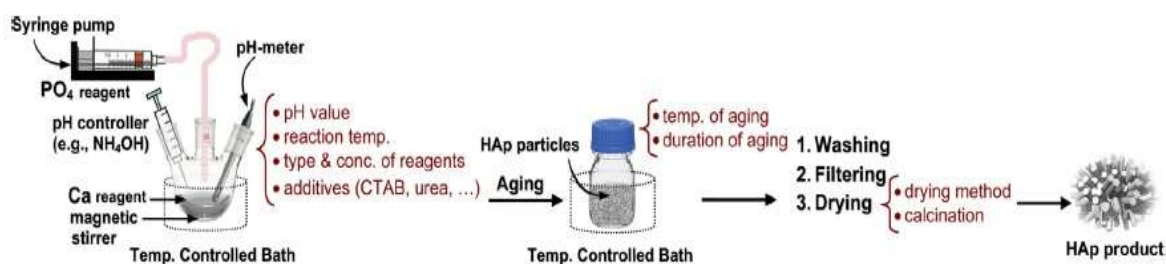
Vzorec chemické reakce (1) :



Bylo dokázáno, že krystalizace, morfologie a velikost distribuce částic závisí na způsobu syntézy a době sedimentace. Běžnou precipitací vznikají částice s jehlicovou morfologií o velikostech 23 nm v šířce a 62 nm v délce. Biomimetická syntéza, která přechází z přesyceného roztoku, měla výsledné částice kulové morfologie o velikosti 23 nm [12].

Vlastní prášek je připravován srážením (např. dusičnan vápenatý reaguje s triethylfosfát), a to buď ve vodném, nebo organickém roztoku, přičemž snadno dochází ke vzniku prášku nestechiometrického či nevhodného tvaru. Odchylna od stechiometrie se může objevit v důsledku volných míst v krystalické mřížce, nebo naopak substitucí iontů např.: uhličitanu draselného, nebo chloridu draselného. Z toho důvodu je doporučováno provádět kontrolu v průběhu přípravy, aby bylo docíleno prášku s minimálním množstvím těchto vad.

Pro vznik monokrystalů požadované fáze s vysokou čistotou chemického složení probíhá syntéza za sníženého pH a zvýšené teploty a naopak. Tento postup vede k významnému poklesu vad a nečistot. Princip výroby prášku metodou chemické precipitace je uveden na Obr. 4. Rychlost míchání roztoku pak určuje rychlost reakce a ovlivňuje i výslednou strukturu prášku. Pomalé přikapávání činidla je doporučováno pro zvýšení chemické homogenity produktu a jeho výsledné stechiometrie [12].



Obr. 4 Příprava hydroxyapatitu pomocí chemické precipitace[12]; *syringe pump* – vstřikovací čerpadlo, *reagent* – činidlo, *pH controller* – regulátor pH, *magnetic stirrer* – magnetické míchadlo, *pH value* – hodnota pH, *reaction temp.* – reakční teplota, *type & conc. of reagents* – typ a koncentrace činidel, *additives* – přísady, *Hap particles* – Hap částice, *aging* – stárnutí, *temp. controlled bath* – teplotně řízená lázeň, *temp. of aging* – teplota stárnutí, *duration of aging* – doba stárnutí, *washing* – mytí, *filtering* – filtrování, *drying* – sušení, *drying method* – metoda sušení, *calcination* – kalcinace, *Hap product* – Hap produkt

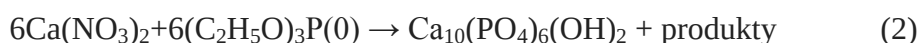
Metoda sol- gel

Sol-gel metoda je výhodná zejména na molekulární úrovni, kde dochází k promíchávání reakčních složek a tím ke zlepšením chemické homogenity výsledného prášku. Další výhodou této metody jsou nízká teplota procesu a aglomerace připravených krystalů. Prášek získaný metodou sol-gel vykazuje strukturu s velkým povrchem a malou velikostí aglomerátů [12].

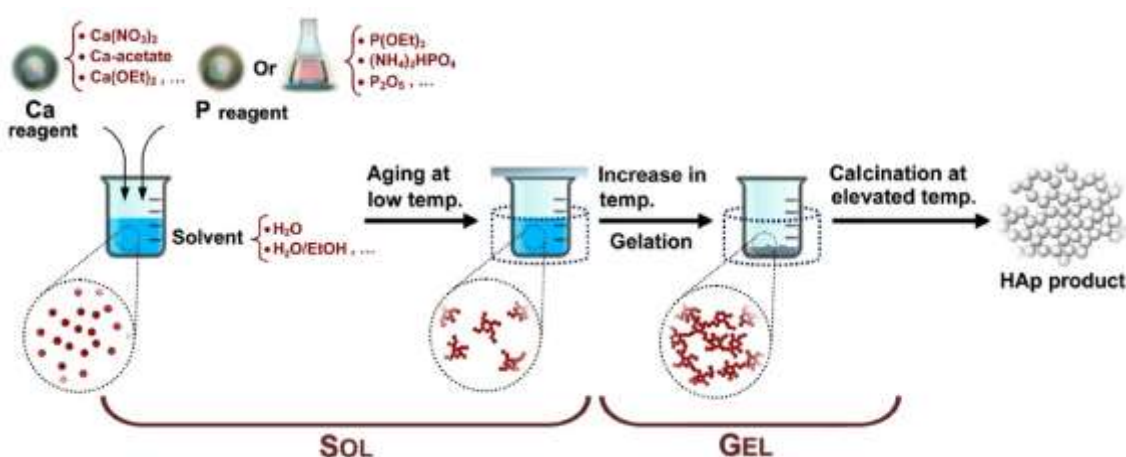
Mezi nevýhody metody sol-gel patří především tvorba sekundární fáze (oxidu vápenatého CaO) a vysoké náklady na pořízení výchozích materiálů. Důvod nežádoucí tvorby sekundární fáze, je velmi vysoká rozpustnost CaO v biologických roztocích, která má negativní vliv na výslednou biokompatibilitu. Z tohoto důvodu je CaO odstraňován za pomoci promývání kalcinového prášku zředěným roztokem kyseliny chlorovodíkové (HCl). Vzniku sekundární fáze se dá rovněž předejít i změnou postupu samotného procesu.

Princip metody sol-gel zahrnuje tvorbu 3D sítě ze směsi alkoxidů, nebo jiných sloučenin ve vodném roztoku, či organických roztocích. Ve většině případů je to diethoxid vápenatý nebo dusičnan vápenatý, který se nechá reagovat s triethylfosfátem nebo triethyl-fosfátem, buď ve vodném roztoku, nebo v organickém roztoku.

Rovnice charakteristické reakce tohoto procesu (2):



Navazujícím krokem je stárnutí při pokojové teplotě, dále pak gelace a sušení za teploty 100 až 150 °C na vyhřáté desce. Nakonec procesu jsou odstraněny organické nečistoty vznikající při sušení gelu na vyhřáté desce, a to za pomoci tepelného zpracování za teploty v rozmezí 300 až 900 °C. Postup této metody je uveden na Obr. 5 [12].



Obr. 5 Příprava hydroxyapatitu pomocí metody sol-gel [12]; reagent – činidlo, solvent – rozpouštědlo, aging at low temp. – stárnutí za nízké teploty, increase in temp. – zvýšení teploty, gelation – gelace, calcination at elevated temp. – kalcinace při zvýšené teplotě, Hap product – Hap produkt

Při nedodržení přesného postupu může dojít k vylučování nečistot v podobě nežádoucích fází, jako je například CaO , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nebo CaCO_3 [4].

Emulzní metoda

U emulzní metody je důležitá přesná kontrola výsledné morfologie, velikosti a distribuce částic. Tato metoda byla navržena, protože je nejúčinnější z hlediska snížení velikosti částic, kontrolování morfologie a omezení aglomerace částic. Kromě toho je emulzní metoda jednoduchá a bez dalších požadavků na tepelné zpracování v průběhu procesu přípravy prášku.

Mikroemulze jsou termodynamicky stabilní, izotropní a transparentní disperze dvou nemísitelných kapalin. Bylo dokázáno, že tyto soustavy s povrchově aktivními látkami jsou vhodné pro růst nanočástic a mohou být později odstraněny kalcinací [12]. Po kalcinaci je výsledným produktem prášek s malými krystaly a velikostí částic (100 nm).

Emulzní proces závisí na povrchově aktivních látkách přítomných v kapalném prostředí v syntéze, a to iontově povrchových aktivních látkách (kationtová a aniontová), neiontových povrchově aktivních látkách, a blokových kopolymerech s rozdílnou molekulovou hmotností.

Vlastní syntéza se pak provádí v 70% směsi vody a oleje. Jedná se o transparentní inverzní mikroemulze. Systém obsahuje reverzní micely v kontinuální olejové fázi. Každá micela se skládá z kapek roztoku obklopených povrchově aktivními molekulovými skupinami.

Morfologii a krystalizaci výsledného prášku lze upravit pomocí elektrostatických interakcí mezi vedoucími skupinami iontově povrchových aktivních látek a opačně nabitě skupiny [12].

3.3 Vysokoteplotní procesy

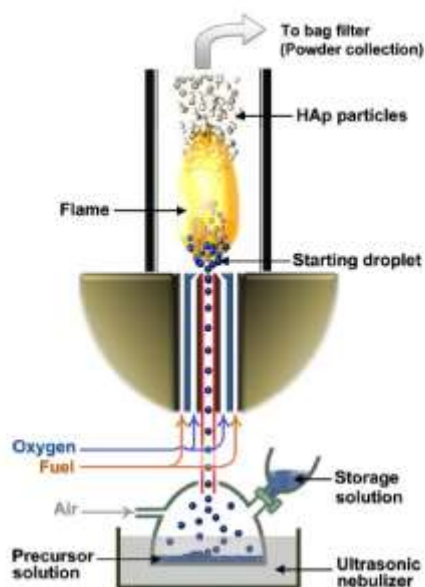
Vysokoteplotní procesy jsou charakteristické vysokými teplotami, které jsou používány pro úplné nebo částečné spálení prekurzorů (výchozích sloučenin). Vysokoteplotní procesy mohou být prováděny pomocí dvou základních technik, spalováním a pyrolýzou.

Spalování

Spalování, nebo způsob spalování roztoků, je konvenční způsob přípravy různých oxidických keramik. Spalování je považováno za nadějnou metodu pro přípravu CaP nanokrystalů.

Klíčovým rysem spalovací syntézy je schopnost rychle vytvořit prášek s vysokou čistotou v jednom procesním kroku. Spalování má výhodu v cenově přijatelných výchozích surových materiálech, má relativně jednoduchý proces přípravy a vysokou chemickou homogenitu prášku, která je zajištěna smícháním výchozích složek.

Spalování zahrnuje velmi rychlé exotermické reakce a samostatné udržení redukčně-oxidačních reakcí mezi oxidanty (např. dusičnan vápenatý $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a kyselina dusičná HNO_3) s organickým palivem (např. močovina, glycerin, sacharóza, aj.). Základní vodné roztoky $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve směsi, k nimž je přidána koncentrovaná HNO_3 , která rozpouští vzniklou sraženinu. Reakce může být zahájena zahřátím směsi v peci při teplotách okolo 300°C , poté následuje prudké zvýšení teplot v důsledku spalování, až se dosáhne maximální teploty (až 900°C podle typu paliva). Posledním krokem je rychlé ochlazení směsi za účelem tvorby nukleačních zárodků a zabránění dalšímu růstu částic. Výsledným produktem spalování jsou relativně měkké aglomeráty velmi jemných částic. Princip této metody je uveden na Obr. 6 [12].



Obr. 6 Postup přípravy HA prášku pomocí spalování [12]; *precursor solution* – roztok s prekurzorem, *ultrasonic nebulizer* – ultrazvukový rozprašovač, *air* – vzduch, *fuel* – palivo, *oxygen* – kyslík, *storage solution* – zásobník pro roztok, *starting droplet* – počáteční kapka, *flame* – plamen, *Hap particles* – Hap částice, *to bag filter (powder collection)*- látkový filtr (zásobník prášku)

3.4 Syntéza z přírodních zdrojů

K výrobě prášků, lze použít i různé přírodní materiály. Mezi takové materiály je řazen například kostní odpad, vaječné skořápky, schránky mořských živočichů, biomolekuly či biomembrány [12].

3.5 Kombinované metody

Jak už v názvu vyplývá, jedná se o kombinaci dvou nebo více odlišných metod přípravy prášku. Mezi nejznámější řadíme kombinace hydrotermální-mechanicko-chemický proces, hydrotermální-hydrolyzu a hydrotermální-mikroemulzní proces. Obecně tak lze říci, že kombinací procesů lze dosáhnout zlepšení požadovaných užitných vlastností výsledných prášků [12].

4 Žárové nástřiky

Žárové nástřiky jsou perspektivní technologie, které umožňují vytvářet funkční povlaky, používané v mnoha odvětvích průmyslu. Umožňují optimálně přizpůsobit povrchové vlastnosti součástí provozním podmínkám, které jsou mnohdy velmi rozdílné a náročné. Tyto technologie jsou flexibilní, vysoce kvalitní, efektivní a ekonomické.

Mezi prvotní funkce žárově nanášených povlaků patřila ochrana povrchu součástí. Momentálně jsou však žárově nanášené povlaky používány i jako funkční povrchy. Těmito technologiemi připravované povlaky poskytují kompromis mezi tenkými vrstvami a vlastními objemovými materiály.

Technologie žárových nástřiků také řeší několik technických problémů. Například zvyšování technických parametrů výrobků, zvyšování provozní spolehlivosti a životnosti výrobků, snižování nákladovosti výroby a snižování energetické náročnosti výroby.

V dnešní době jsou tyto technologie prakticky nezastupitelné, z hlediska zvyšování jak technických, tak i ekonomických a užitných vlastností v prvovýrobě i v renovacích součástí [13].

Technologií žárových nástřiků je celá řada a mají mnoho variant. Mezi základní technologie patří *nástřik plamenem*, u kterého je přídavný materiál ve formě drátu nebo prášku. U nástřiku plamenem je používána směs plynů jako např.: kyslík-acetylen, kyslík-propan-butan, kyslík-propylen. Další technologií je *nástřik detonační vlnou*, u kterého je přídavný materiál ve formě prášku nanášen v zápalné směsi kyslíku a acetylenu. Tato směs je v intervalech zapalována a dochází tak k tzv. detonaci. *Vysokorychlostní nástřik plamenem* má několik variant, které se dělí podle použitého paliva. Přídavný materiál je ve formě prášku a je urychlován na supersonické rychlosti. Další variantou je *nástřik elektrickým obloukem*. Ten je prováděn pomocí dvou drátů, mezi kterými hoří elektrický oblouk. Částice se při průchodu elektrickým obloukem nataví a jsou urychlovány směrem k základnímu materiálu stlačeným vzduchem.

Nanesené povlaky pak v závislosti na výsledné aplikaci součástí zajišťují splnění požadavků na danou součást, např.: odolnost proti mechanickému opotřebení, odolnost proti kombinovanému namáhání, odolnost proti působení agresivního chemického prostředí, odolnost proti korozi a oxidaci, odolnost proti extrémně vysokým teplotám, biokompatibilní vlastnosti, speciální fyzikální vlastnosti a elektroizolační, nebo elektrovedivé vlastnosti, apod.

4.1 Princip technologie žárových nástřiků

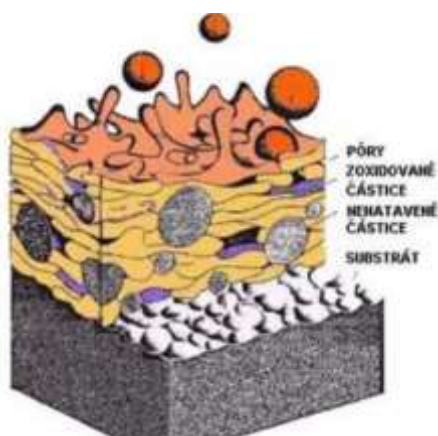
Žárový nástřik může být definován jako částicový proces vytváření povlaků na základním materiálu.

Princip žárového nástřiku spočívá v nanášení přídavného keramického, kovového, či polymerního materiálu, v podobě prášku nebo drátu, stříkáním na povrch základního materiálu. Nanášený materiál je nataven nebo roztaven. Pro natavení materiálu je používán elektrický obvod, plamen nebo prostředí neizotermického plazmatu.

Natavené částice jsou následně urychlovány v proudu plynu k povrchu základního materiálu, kde vytvářejí funkční povlak. Po dopadu částic na povrch základního materiálu dochází ke značnému rozptýlení a zploštění částic a jejich rychlému tuhnutí. Tímto vzniká povlak se specifickými vlastnostmi s charakteristickou lamelární strukturou. Princip vzniku povlaku je schematicky znázorněn na Obr. 7. Schéma charakteristické struktury žárově nanášeného povlaku je na Obr. 8.



Obr. 7 Proces nanášení žárového nástřiku [14]; *Spray material* – nanášený materiál, *melting spray material* – tavení nanášeného materiálu, *molten particle acceleration* – zrychlení roztavených částic, *impact particle/substrate* – dopad částic na substrát, *coating* – povlak



Obr. 8 Schéma struktury žárově nanášeného povlaku [13]

Při použití této technologie nedochází k významnému tepelnému ovlivnění ani deformaci základního materiálu.

Žárové nástřiky jsou, díky široké nabídce používaných materiálů na trhu, využívány prakticky ve všech odvětvích průmyslu [13].

Ve své práci se dále zabývám atmosférickým plazmatickým nástřikem, který byl použit při výrobě vzorků pro experimentální část bakalářské práce.

4.2 Atmosférický plazmatický nástřik

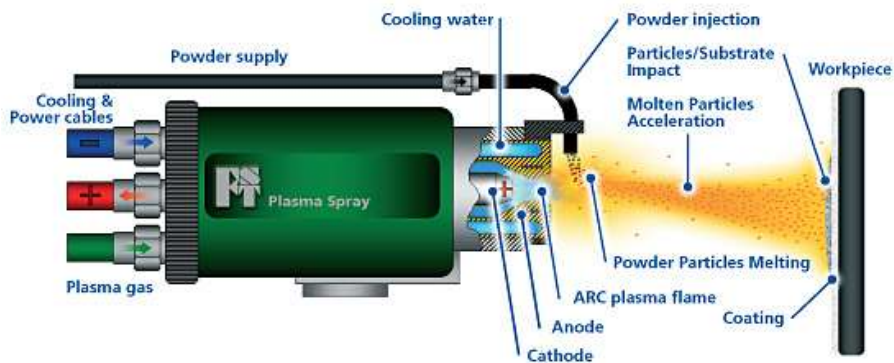
Plazma je často označována jako čtvrté skupenství hmoty, jelikož se liší od kapalných, pevných i plyných stavů a neřídí se klasickými fyzikálními a termodynamickými zákony.

Technologie plazmového nástřiku byla objevena náhodně v roce 1970 studentem, který pro své studium používal zařízení k roztavení a rychlému ztuhnutí oxidů hliníku na kovovém substrátu. Plazmový nástřik byl vyvinut ve snaze o dosažení lepší kvality stříkaných povlaků. Tento zdroj použité energie se vyznačuje vysokou koncentrací energie a vysokými teplotami plazmového paprsku [14].

Teplota nanášených částic přídavného materiálu se pohybuje v rozmezí 2300 až 3300 °C, ta se však obvykle snižuje se zvyšující se vzdáleností hořáku od základního materiálu. Velikost nanášených částic se typicky pohybuje v rozmezí 25 až 125 μm.

Jeden přejezd hořáku může vyprodukovat povlak o tloušťce 5 a více lamel. Povlak o požadované vyšší tloušťce je tak nanášen po jednotlivých vrstvách. Lze tak zmínit, že se plazmou nanášené povlaky běžně sestávají z několika vrstev.

Technologie atmosférického plazmatického nástřiku je rovněž využívána pro tvorbu povlaků z $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Tyto povrchové úpravy mají některé specifické výhody, například umožňují vznik tenkých povlaků o tloušťce 5 až 50 μm, které jsou několikrát tenčí než povlaky získávané suchým zpracováním prášku. Plazmatické nástřiky jsou provázeny vysokou úrovní hluku (125 až 150 dB), a značnou spotřebou energie (40 až 120 kW). Kvůli těmto parametrům lze provádět nástřiky pouze ve specializovaných provozovnách. Výhodou procesu je možnost povlakování malých i rozměrných dílů, které jsou často neproveditelné ostatními technologiemi. Schéma principu nanášení lze pozorovat na Obr. 9.



Obr. 9 Schéma principu nanášení žárového nástřiku pomocí plazmy [15]; *Plasma gas* – plazmový plyn, *cooling and power cables* – kabely chlazení a napájecí, *powder supply* – přívod prášku, *cooling water* – chladicí voda, *cathode* – katoda, *anode* – anoda, *ARC plasma flame* – obloukový plazmový plamen, *powder injection* – vstřikování prášku, *powder particles melting* – roztavení částic prášku, *molten particles acceleration* – akcelerace roztavených částic, *particles/substrate impact* – dopad částic na substrát, *coating* – povlak, *workpiece* – základní materiál

Je důležité zdůraznit, že v mikrostruktuře povlaku jsou i nedokonalosti v podobě pórů, oxidů mezi jednotlivými lamelami i nenatavené částice přídavného materiálu. V důsledku velmi vysokých teplot nataveného přídavného materiálu, po níž následuje rychlé tuhnutí, jsou vždy přítomna strukturní napětí, nebo metastabilní fáze.

Podle rozměrů použitých částic $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ lze rovněž ovlivnit výškou teploty uvnitř plazmatu. Větší částice tak mnohdy procházejí nižším stupněm natavení než částice menší.

V praxi jsou používány zejména 2 koncepce plazmových hořáků a to, s plynovou stabilizací, a kapalnou stabilizací oblouku plazmového paprsku. Oba principy stabilizace mají své opodstatnění. V technické praxi se ale více uplatnil plazmový hořák s plynovou stabilizací.

Podle druhu použité směsi plynu ($\text{Ar}+\text{H}_2$, N_2+He) lze ovlivnit výšku teploty plazmatu. Při žárovém nástřiku plazmou jsou používány výhradně materiály ve formě prášků. Rovněž rychlost depozice přídavného materiálu (300 až 500 m/s) se mění s výstupními tlaky plynů. Vysoké výstupní rychlosti a teplota plazmového plamene z hořáku, udělují částicím přídavného materiálu, které vstupují do plazmového paprsku, značnou energii.

Vstup částic přídavného materiálu do plazmového paprsku v závislosti na konstrukci hořáku lze provádět radiálními injektory, nebo axiálně. Z funkčního hlediska je výhodnější přívod částic přídavného materiálu v ose plazmatu.

Vysoké teploty plazmového paprsku umožňují vytvářet povlaky prakticky ze všech typů dostupných materiálů, bez ohledu na výšku jejich teploty tavení. Negativní vliv má vodou stabilizované prostředí plazmového paprsku, jenž způsobuje

nadměrnou oxidaci kovových přídavných materiálů a umožňuje tak zejména nanášení materiálů v nejvyšším stupni oxidace [16].

4.2.1 Konvenční atmosférický plazmatický nástřik prášků

Směs hořlavého plynu je přiváděna mezi měděnou anodu a wolframovou katodu. Mezi špičku katody a válcové anody je přiváděn stejnosměrný proud, který se pohybuje mezi 300-700 A. Zóna vysoké entalpie parciálně disociovaných a ionizovaných plynů je považována za procesní zónu pro vstup prášku. Obvykle je prášek transportován spolu s nosným plynem do procesní zóny plazmatu, kde je zahříván nad jeho bod tání. Výsledkem je, že částice prášku jsou současně nataveny či roztaveny a urychlovány směrem k substrátu.

Při kontaktu s povrchem se částice zploští a ztuhnout během několika mili až mikrosekund. Tím dojde k vytvoření tenkých lamel, a následnému vrstvení do 20 až 100 vrstev, které tvoří výsledný povlak.

Povlak vykazuje vrstvenou strukturu, jejíž vlastnosti (např. velikost a rozložení pórovitosti, množství oxidů, pnutí, makro a mikrotrhliny) jsou ovlivňovány v průběhu letu i po dopadu částic. Přesné řízení a vhodná kombinace technologických parametrů nástřiku jsou klíčové, protože mají vliv na výsledné užité vlastnosti a životnost takto připravovaných povlaků.

Kontrola procesu je obtížná v důsledku zapojení mnoha procesních parametrů. Vlastnosti částic za letu jsou proto velmi důležité parametry ovlivňující vlastnosti povlaků, a z tohoto důvodu jsou v současnosti ve velké míře studovány [17].

4.2.2 Atmosférický plazmatický nástřik ze suspenzí

Proveditelnost této techniky byla v oblasti výzkumu a vývoje prokázána na povlacích, které lze vyrábět v širokém spektru textur a vlastností. Úspěch metody spočívá ve schopnosti tvorby a udržení, vysoce stabilního plazmového plamene s konzistentní trajektorií, do které je přiváděna suspenze.

Přídavný materiál ve formě suspenze, obsahuje částice prášku v rozmezí mezi 5 nm až 25 μm . Lamely vznikají dopadem roztavených částic na substrát a tvoří základní prvky povlaku, vykazují tloušťku v rozsahu několika nanometrů či mikrometrů. Tento specifický postup je využíván pro výrobu funkčních nanostrukturních povlaků či tenkých vrstev.

Suspenze, která je vstřikována do plamene plazmatu, využívá vodných nebo organických rozpouštědel a umožňuje připravit velmi kompaktní povlaky, velmi porézní povlaky nebo povlaky se sloupcovou mikrostrukturou.

Proces přípravy povlaku lze rozdělit do čtyř dílčích kroků: tvorba plazmatu, vstřikování suspenze, interakce kapiček přídavného materiálu s prostředím plazmatu a interakce natavených částic se substrátem. První a druhý krok je stejný, třetí krok se bude ovšem lišit podle typu používaného média. Jakmile se rozpouštědlo odpaří, zvyšuje entalpii plazmatu a jemné částice obsažené v kapičkách v roztaveném, nebo částečně roztaveném stavu, jsou urychlovány

směrem k substrátu. Na rozdíl od materiálů ve formě prášků, je společným rysem kapalin používaných při plazmových nástřicích, jejich nízká hustota $\sim 1000 \text{ kg / m}^3$.

Nanášená suspenze, může být zaváděna pomocí atomizace, v kontinuálním proudu nebo po kapkách, v závislosti na tlaku v zásobníku kapaliny, konstrukci a průměru trysky i rychlosti rozprašování.

V případě, že je nanášená kapalina vstřikována v kontinuálním proudu, podléhá primárnímu *Break-up* efektu vyvolanému proudem plazmatu. Vzniká i tzv. vynucený *Break-up* efekt, který je způsobován mechanickým zařízením, jenž dodává konstantní tlakové impulsy a rozbíjí tryskající proud suspenze do kapek.

Mechanická fragmentace kapaliny závisí na kombinaci aerodynamických, viskózních a setrvačných sil a povrchovém napětí. V oblastech s dostatečně vysokým množstvím kapaliny, může dojít ke kolizím a srůstání kapek [18].

4.2.3 Plazmový nástřik z prekurzorů

Plazmový nástřik z prekurzorů (SPPS) je relativně nová technika použita poprvé na konci 90. let minulého století. Vývoj metody SPPS je důležitým krokem ve vývoji hydroxyapatitových povlaků. Hlavní motivací vývoje SPPS je snížení zdlouhavého procesu přípravy práškového výchozího materiálu nebo suspenzí. Tyto procesy mohou být odstraněny, protože chemicky vysrážený vodný roztok HA se přivádí přímo do paprsku plazmatu.

Toto zařízení umožňuje vznik jemně strukturovaných povlaků, vyznačujících se malou velikostí pórů, a nanometrickou velikostí krystalů. Mechanismy zapojené do procesu SPPS jsou složeny z řady po sobě jdoucích etap. Jednou z etap je např.: fragmentace kapalného proudu do jemných kapek po injekci kapaliny do proudu plazmatu a teplem vydávaným hořákem.

SPPS proces nevyžaduje manipulaci a použití nano nebo submikronových prášků, což umožňuje vyhnout se některým problémům metody plazmového nástřiku ze suspenzí. V porovnání s běžným atmosférickým plazmatickým stříkáním umožňuje proces SPPS vytvářet velmi jemně vrstvené struktury. Roztoky používané v SPPS mohou být buď iontové, nebo koloidní. V procesu SPPS se rozpuštěné soli vysráží, rozpouštědlo se v průběhu nástřiku odpaří a následuje série chemických reakcí.

5 Příprava suspenzí

Suspenze je tekutina obsahující jemné pevné částice. Do suspenze jsou dále přidány některé komponenty ke zlepšení jejich reologických vlastností, například pro snížení aglomerace jemných pevných látek a ke zpomalení jejich sedimentace. Technologie přípravy suspenzí patří do chemie koloidů a jemné pevné látky jsou také známy jako koloidní částice.

Velikost koloidní částice je definována v rozmezí od 1 do 500 nm. Tyto částice vykonávají Brownův pohyb. Suspenze používané v současné době pro žárové nástřiky jsou zejména oxidy suspendované ve vodě, etanolu či izopropanolu.

Okamžitá poloha malé částice v kapalině je v bodě rovnováhy sil, které pochází od okolních částic. Takové síly jsou odpuzivé, jako například síly sterická, elektrostatická a van der Waalsova. Suspenze je stabilní, pokud částice neaglomerují. Stabilizace je modifikace jevů probíhajících na povrchu částic pomocí přidání doplňkových povrchově aktivních látek, známých jako dispergační činidla.

Tyto přísady mohou vést k elektrostatické stabilizaci, která je realizována pomocí anorganických látek. Ty jsou používány pro suspenze na bázi vody. Mohou být realizovány pomocí chemické úpravy částic. Další je stabilizace sterická, jenž je realizována pomocí organických činidel a je používána pro vodné i bezvodné systémy [19].

Dalším důležitým parametrem suspenze je její viskozita. Je určována s ohledem na způsob její dopravy do čerpadla a dále do hadic vedoucích k hořáku. Viskozita je definována jako tření mezi jednotlivými vrstvami kapaliny, které se pohybují různou rychlostí a měří se při různých smykových rychlostech. Dobře dispergované a stabilní suspenze mají nižší viskozitu a jsou vhodnější pro čerpadlo i dopravu do paprsku plazmatu.

Výsledný obsah pevného materiálu v roztoku se vypočítá na základě molekulových hmotností prvků v surovině. Suspenze by měly být stabilní a neměly by obsahovat aglomerované částice. Rovněž by neměly sedimentovat, tzn. pevná fáze by se neměla rychle usazovat vlivem působení gravitačních sil [20].

6 Testování implantátů

6.1 Biologické expoziční testy

Pro možnost používání nových materiálů v biologických aplikacích, je nutné vždy provést důkladné testy. Ani v případě nanášení povlaků z biokeramiky tomu není jinak, a výsledné povlaky musí splnit biologické expoziční testy.

Biologické expoziční testy, dále jen BET, jsou považovány za biologické monitorování. Tyto zahrnují stanovení koncentrace toxických látek a jejich metabolitů, nebo následků, v odebraných biologických materiálech. Při BET jsou naměřené hodnoty porovnávány s pevně danými limity. U těchto testů je velice důležitá preanalytika, tedy molekulární biologie.

Důležitý je především správný výběr typu biologického materiálu, v návaznosti na časový průběh expozice, a dobu odběru vzorku. Mezi nejčastěji testované biologické materiály patří především krev, vlasy, nehty, moč aj. S rozšiřujícím se poznáním toxicity monitorovaných látek v průběhu času, klesá rozmezí stanovených limitů [21].

6.2 In-vitro testy

In-vitro testy jsou nezbytné, pro hodnocení biokompatibility materiálů. Testy vycházejí, v porovnání s ostatními testy, lépe. Jsou cenově dostupné a rychlé. Neposkytují ale výsledky odpovídající reakcím za konkrétních fyziologických podmínek. *In-vitro* testy se zaměřují na 3 části, a to na *cytotoxicitu*, *mutagenitu*, *genotoxicitu* a *hemokompatibilitu*.

U *in-vitro* testů se hodnotí především viabilita buněk, jejich proliferace, metabolická a katabolická činnost, morfologie buněk a změny (tvaru, velikosti a pohybových schopností), jejich úroveň poškození, apod.

Testy cytotoxicity

Cytotoxicita je počáteční test kompatibility, který hodnotí biologický účinek materiálů na lidské tělo, tkáně a kosti. Jedná se o nežádoucí vlastnost materiálu, která způsobuje smrt buněk. Cytotoxicita vyvolává snížení aktivity enzymů nebo změny propustnosti buněčné membrány. Materiály, vyhodnocené jako cytotoxické, nejsou vhodné pro výrobu implantátů.

Cytotoxicita může být, v závislosti na využívání implantátů, měřena mnoha způsoby, od vyhodnocování životaschopnosti buněk přes použití různých druhů barviv, formazanu, protéz, biomarkerů nebo měřením obsahu adenosin trifosfátu (ATP).

Testy mutagenity a genotoxicity

Za mutageny jsou považovány materiály, kterou jsou schopny způsobovat mutace, tzn. změny genetické informace. Materiály s mutagenními účinky na živý organismus jsou považovány za genotoxické. Nejvíce a nejběžněji využívaný test pro stanovení mutagenity je *Amesův test*.

Testy hemokompatibility

Tyto testy slouží k vyhodnocení účinku materiálu na srážlivost krve, vzniku trombů a hemolýzy (rozpad červených krvinek). Pokud by výsledky testů byly nevyhovující, mělo by poškození krve, nebo jejích složek, fatální následky. Proto jsou testy hemokompatibility nezbytností pro materiály, které přijdou do kontaktu s krví.

Pro testy hemolýzy je používána krev, respektive červené krvinky myší, potkanů, nebo králíků. Jelikož musí být červené krvinky v dostatečném kontaktu s materiálem, jsou krevní vzorky spolu s materiálem intenzivně míchány po dobu alespoň 3 hodin. Pro vyhodnocení celkového vlivu materiálu na krevní srážlivost, jsou vzorky vystavovány krvi jako takové, se všemi jejími složkami. Vyhodnocování vzorků probíhá spektrograficky a výsledky jsou porovnávány s materiály, u kterých víme, že hemolýzu nezpůsobují [22, 23].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7 Experimentální materiál a použitá technika

Podkladový materiál

Jako základní materiál, s ohledem na cenovou dostupnost a z důvodu zaměření práce na technologické zpracování nástřiku a jeho vliv na strukturu takto připravovaných povlaků, byla zvolena ocel 12 050.

Prášky

Výchozí HA prášek byl připraven chemickou precipitací. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o čistotě 95 % a H_3PO_4 o koncentraci 85% byly použity jako reakční činidla. Pro vytvoření 100 g HA prášku bylo nutno vytvořit suspenzi z jednoho litru destilované vody s 73,75 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, u které bylo nutno zajistit kontinuální míchání. Po zahájení reakce (12–13 pH) byla pečlivě sledována hodnota pH roztoku. Za stálého míchání byl pomocí byrety k suspenzi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ přikapáván roztok kyseliny H_3PO_4 (40 ml H_3PO_4 s 1175 ml destilované vody) rychlostí 5 ml/min. Po nadávkování 50 ml roztoku kyseliny H_3PO_4 bylo nutné na 3 min provést dočasné pozastavení reakce mezi činidly. Následně, po uplynutí 3 min, byla opět měřena hodnota pH, po kterém následovalo přidání dalších 50 ml roztoku kyseliny, v době pěti min. Po nadávkování byla opět zastavena reakce mezi činidly po dobu 3 min. Tento postup byl prováděn, dokud suspenze nedosáhla odpovídající hodnoty pH (8,5–9). Připravená suspenze byla ponechána 12 hodin za stálého míchání, a následně byla filtrována a sušena při teplotě 120 °C.

Při přípravě 150 g β -TCP prášku bylo základem důkladné promíchání 48,40 g CaCO_3 a 131,59 g CaHPO_4 . Promíchání složek probíhalo pomocí mokré metody za použití etanolu v hřídelové míchačce po dobu 30 min. Následně byla směs filtrována a vysušena. Takto připravený prášek byl vložen do pece, kde byl spalován v několika cyklech. Během prvních 120 min došlo k nárůstu z pokojové teploty na teplotu 300 °C. Teplota byla udržována po dobu 60 min. V průběhu 320 min následovalo další zvýšení teploty až na 1100 °C, teplota byla udržována po dobu 120 min. Poté byla pec vypnuta a nechána pozvolna zchladnout společně s práškem. Konečná extrakce prášku probíhala pod teplotou 150 °C.

Mletí prášku

Mletí obou vyrobených prášků bylo prováděno v kulového mlýnu SIMOLOYER CM01 fy ZoZ, GmbH. V obou případech byla mleta dávka o hmotnosti 100 g spolu s ocelovými kuličkami a 15-ti kapkami izopropanolu, při rychlosti 300 otáček za minutu. Následně byla zkontrolována kvalita a velikost výsledné frakce prášku pomocí měření velikosti částic a RTG fázové analýzy.

Kontrola kvality prášku

- Granulometrie

Pro měření velikosti částic bylo použito zařízení Mastersizer 2000 fy Malvern.

- Elektronová mikroskopie

Pro stanovení morfologie částic prášků byla využita elektronová mikroskopie. Snímky prášků byly pořízeny na elektronovém rastrovacím mikroskopu LYRA3 fy TESCAN.

- RTG analýza

Fázové složení prášku bylo měřeno zařízením Empyrean fy PANALYTICAL s použitím katody CuK α .

Příprava a homogenizace suspenze

Obě suspenze byly připraveny smícháním 100 g mletého prášku v jednom litru rozpouštědla, které bylo připraveno ze dvou složek (voda:ethanol) v poměru 1:1. Následně byly suspenze promíchávány po dobu 10 min laboratorní hřídelovou míchačkou HEIDOLPH RZR 2021. Suspenze byly poté homogenizovány po dobu 10 min pomocí ultrazvukového homogenizátoru BENDELIN SONOPLUS UW3400.

Nástřik povlaku

- Tryskání

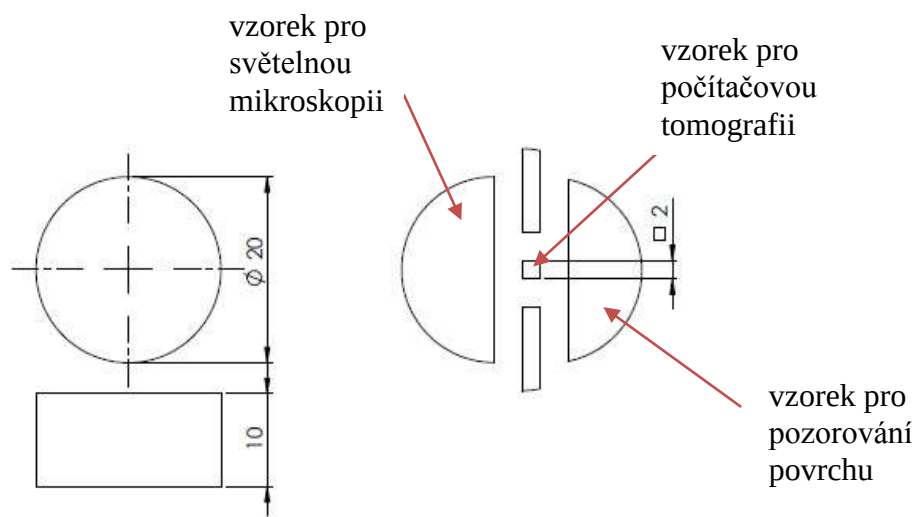
Před samotným nástřikem byly povrchy všech vzorků tryskány v tryskací kabině OTECO. Jako tryskací médium byl použit hnědý korund o zrnitosti F 14.

- Nástřik

Povlak byl nanášen ze vzdálenosti 85 mm, od povrchu vzorku pomocí atmosférického zařízení MF – P – 1000 fy GTVGmbH s hořákem F4Z MB – XLc fy Oerlikon Metco. Hořák byl umístěn na průmyslovém robotu IRB2600 fy ABB, který vykonával lineární pohyb při rychlostech 50, 200 a 500 mm/s.

Příprava vzorků

Vzorky byly za intenzivního chlazení děleny v podélném i příčném směru (viz Obr. 10), na zařízení Setocom - 50 fy STRUERS. Rozřezané vzorky byly zality do fixační hmoty Specifix-20 Kit fy STRUERS, následně broušeny na brusných papírech o zrnitostech 220, 800 a 1000 po dobu 3 min, a leštěny diamantovými pastami o velikostech zrn 3 μ m a 1 μ m. Pro broušení i leštění vzorků byl použit pokročilý preparační systém Tegramin-30 fy STRUERS a k průběžnému čištění ultrazvuková čistící jednotka Lavamin fy STRUERS. Vzorkům byly označeny viz tab. 2 a tab. 3.



Obr. 10 Parametry a způsob dělení vzorku pro jednotlivé zkoušky

Tab. 2 Názvy vzorků s povlaky HA

Název vzorku	Rychlost lineárního posuvu
HA-1	50 mm/s
HA-2	200 mm/s
HA-3	500 mm/s

Tab. 3 Názvy vzorků s povlaky β -TCP

Název vzorku	Rychlost lineárního posuvu
β -TCP-1	50 mm/s
β -TCP-2	200 mm/s
β -TCP-3	500 mm/s

Světelná mikroskopie

Pro pozorování a hodnocení tloušťky a mikrostruktury povlaku bylo využito optodigitálního mikroskopu Olympus DSX-510 fy Olympus. Celkové zvětšení snímků bylo 200x a 600x. Tloušťka povlaků byla měřena pomocí obrazové analýzy na deseti snímcích, na každém z nich bylo provedeno 100 měření.

Počítačová tomografie

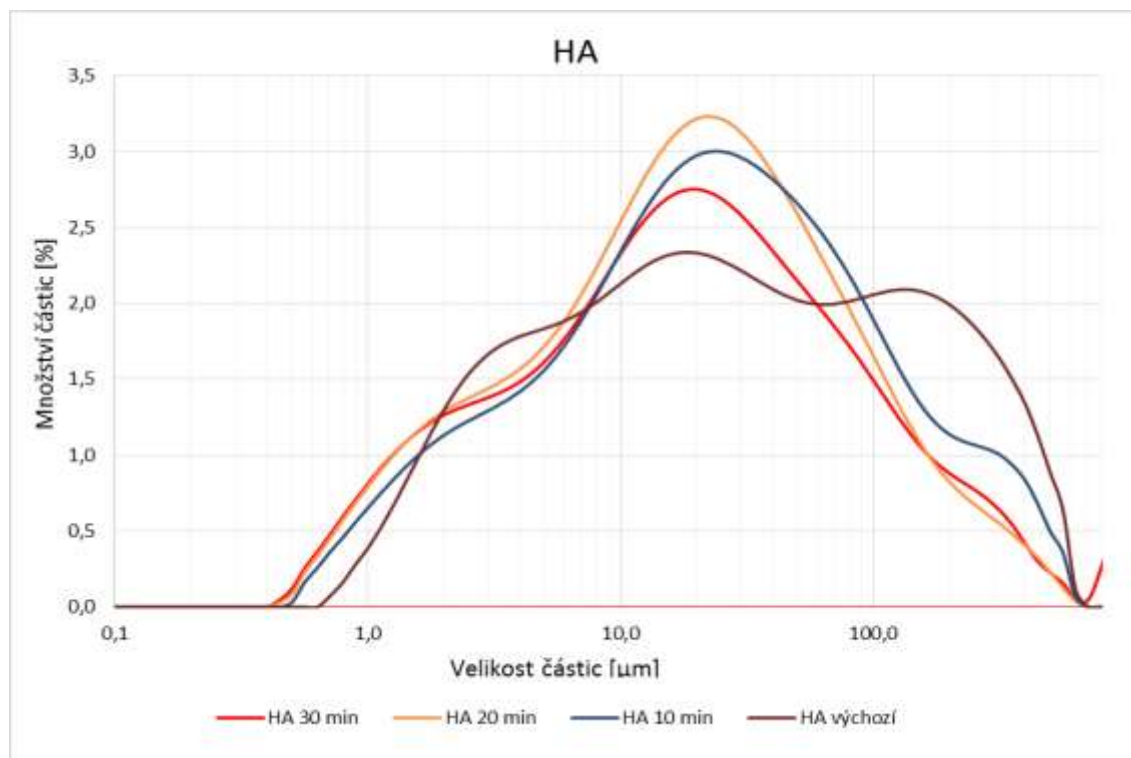
Pro stanovení porozity bylo využito počítačové tomografie. Data byla získána pomocí zařízení GE phoenix v|tome|x L240 a následně zpracována pomocí softwaru VGStudio Max 2.2 by Volume Graphics.

8 Výsledky a diskuse

8.1 Analýza výchozích prášků

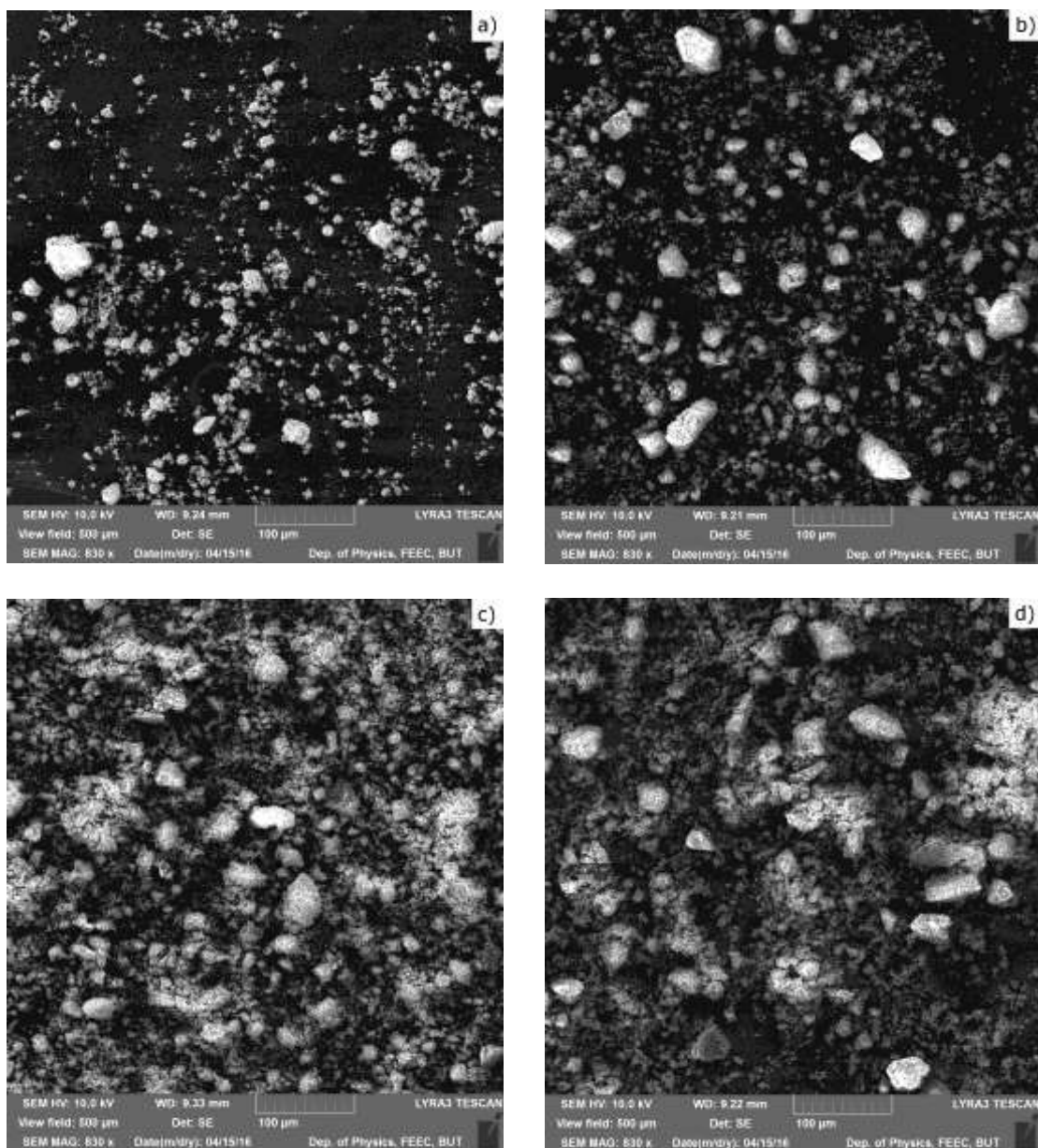
Velikost částic

Z měření velikosti částic prášku HA je patrné, že ve výchozím prášku je větší rozptyl velikostí částic než u prášků mletých, viz Obr. 9. Pro vlastní nástřik ze suspenzí byly využity částice s velikostí pod 25 μm , připravené mletím po dobu 10 min. Daný prášek sestával z částic o velikosti od 0,5 μm do 160 μm , s nejvyšším obsahem částic o velikosti 25 μm (modrá křivka, viz Obr. 11).



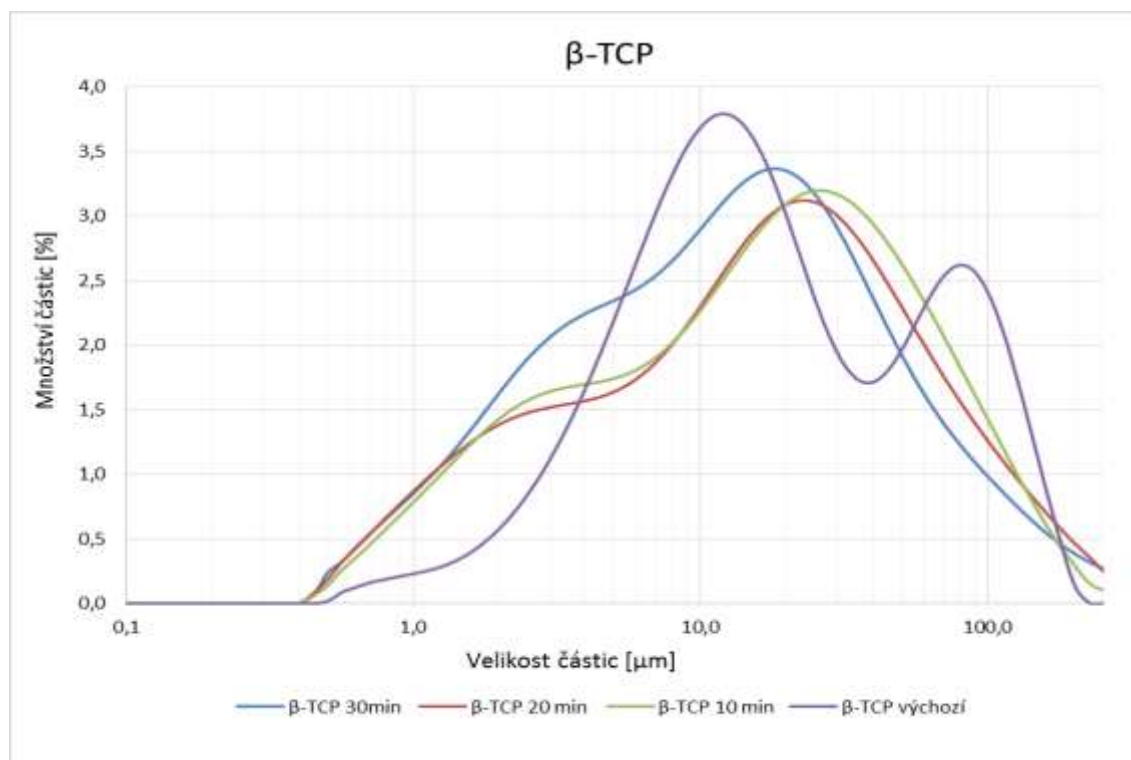
Obr. 11 Rozložení velikostí částic HA prášku

Na Obr. 12 je znázorněna morfologie připravených prášků. Morfologie částic původního prášku vychází z technologie výroby prášku, tzn. chemická precipitace, při které vznikají a aglomerují částice kulovitěho tvaru, (viz. Obr. 12a) o výchozí velikost částic až 30 μm . Toto bylo rovněž pozorováno v práci [11], mletím výchozího prášku po dobu 10 min byly pozorovány HA částice o velikostech 10 μm (Obr. 12b). Prášky mleté po dobu 20 a 30 min pak měly velikost částic srovnatelnou s velikostí částic prášku mletého po dobu 10 min. Při mletí tak nedocházelo již k dalšímu zmenšování částic, ale spíše k jejich aglomeraci a následnému drcení takto vytvořených aglomerátů (Obr. 12c a 12d).



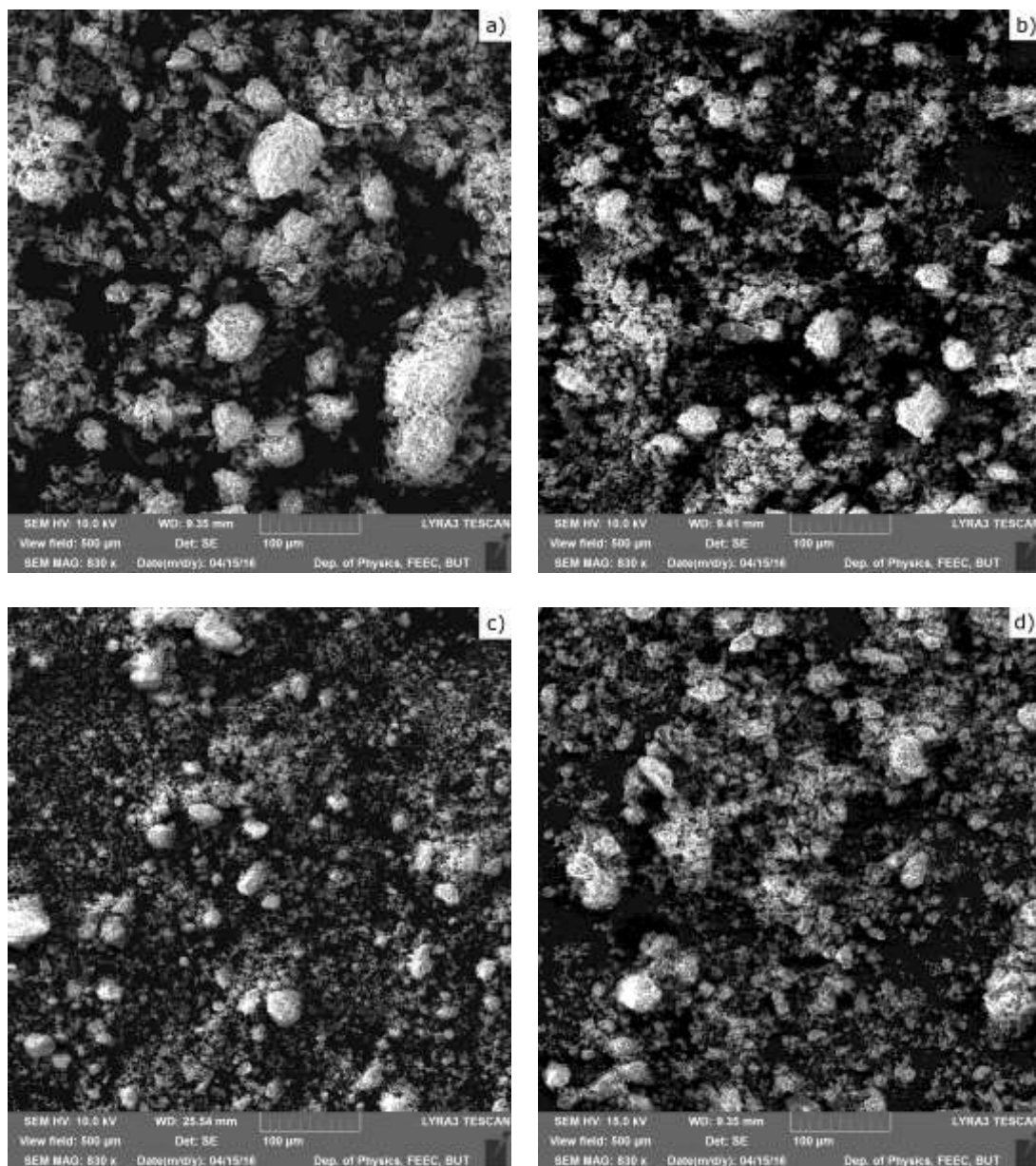
Obr. 12 Snímky HA prášku a) výchozí po chemické precipitaci, b) mleté po dobu 10 min, c) 20 min a d) 30 min

Výchozí β -TCP prášek byl rovněž převážně kulovitěho tvaru s rozdílnou velikostí částic, jenž byla snížena mletím. Pro suspenzi byl zvolen prášek mletý po dobu 10 min, s optimální velikostí částic (pod 25 μm), stejně jako v případě prášku HA. Prášek sestával z částic o velikosti od 0,4 μm do 120 μm , s nejvyšším obsahem částic o velikosti 25 μm (zelená křivka viz. Obr. 13).



Obr. 13 Rozložení velikostí částic β -TCP prášku

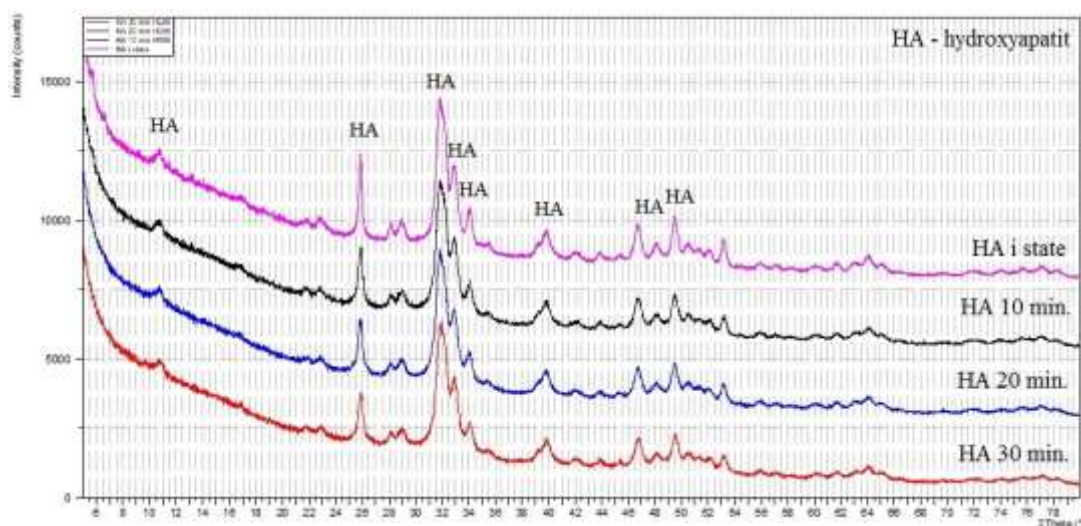
Z porovnání morfologie HA prášku s β -TCP práškem je patrné, že byly připraveny rozdílnou technologií. Zatímco HA prášek byl vyroben chemickou precipitací, β -TCP byl připraven syntézou v pevném stavu. Morfologie výchozího β -TCP prášku uvedeném na Obr.12a zobrazuje částice, které byly slinovány a posléze drceny.



Obr. 14 Snímky β -TCP prášku a) výchozí po chemické precipitaci, b) mleté po dobu 10 min, c) 20 min a d) 30 min

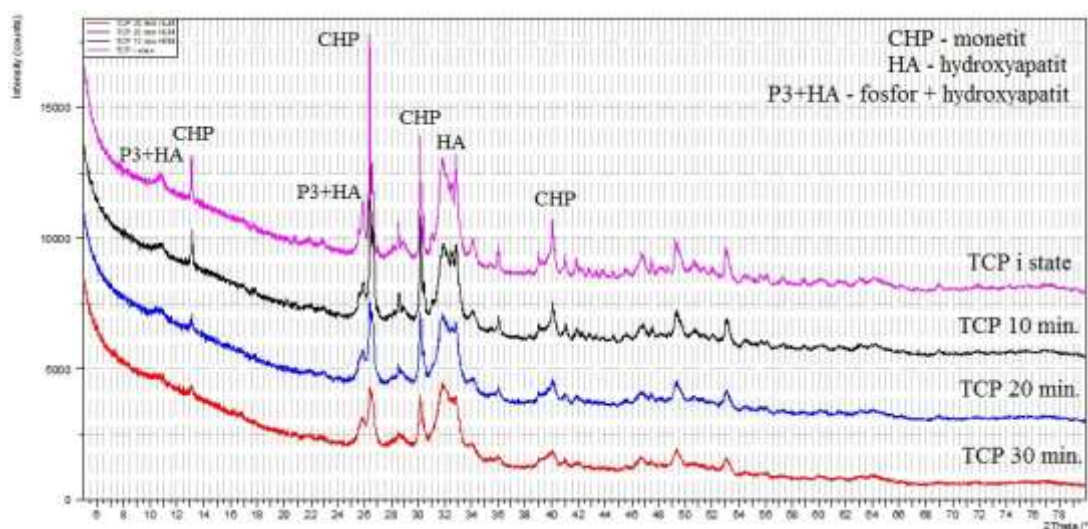
Pro přípravu suspenze z HA i β -TCP byly zvoleny prášky, mleté po dobu 10 min, v obou případech sestávající z velikosti částic pod 25 μm . Tato velikost částic je vhodná pro vstřikování do prostředí plazmatu pro tvorbu povlaků. Při delší době mletí pak docházelo přednostně k rozbíjení aglomerátů, nikoli však k výraznému zmenšování částic.

Pro kontrolu fázového složení vyrobených prášků byla použita RTG fázová analýza. Naměřený difraktogram pro HA prášek je uveden na Obr. 13, kde lze pozorovat, že jediná identifikovaná fáze v tomto případě, je stechiometrický HA krystalizující v hexagonální mřížce s parametry (dhkl 2,817; 2,723; 2,779). K identifikaci fáze byla použita karta PDF 00-024-003 [24].



Obr. 15 Difraktogram HA prášku

Fáze identifikované v β -TCP prášku jsou uvedeny v difraktogramu (Obr. 14). Byly identifikovány tři fáze: CHP (monetit) (dhkl 2,958; 3,350; 3,370), HA a P_3 +HA (dhkl 2,880; 2,607; 3,210). Přítomnost fází CHP a P_3 +HA byla způsobena zhydratováním původního β -TCP, pravděpodobně v důsledku nevhodného skladování prášku. U původního HA prášku tento jev nenastal, pravděpodobně díky lepšímu uskladnění prášku. K identifikaci fází byly použity karty PDF 00-009-0080 a PDF 00-009-0169 [24].



Obr. 16 Difraktogram β -TCP prášku

8.2 Hodnocení povlaků

Pozorování mikrostruktury a hodnocení tloušťky provedených nástřiků bylo realizováno na světelném mikroskopu. Pozorovány byly vzorky s povlaky HA s rychlostí lineárního posuvu 50 mm/s, 200 mm/s a 500 mm/s. Ze snímků (viz. Obr. 17 až Obr. 19) je patrné, že se snižující se rychlostí lineárního posuvu, narůstá tloušťka připravovaných povlaků. V povlaku vzorku HA-2 byla pozorována nejvyšší porozita, která byla vytvořena v průběhu nanášení, nebo v důsledku metalografické přípravy, kde mohlo dojít k vytvoření artefaktů. Průměrné tloušťky povlaků při rozdílných rychlostech lineárního posuvu a jejich směrodatné odchylky, jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4 Průměrná tloušťka povlaku a směrodatná odchylka HA povlaků

Rychlost nástřiku	50 mm/s	200 mm/s	500 mm/s
Průměrná velikost povlaku [μm]	124,3	85,2	38,6
Směrodatná odchylka [μm]	23,23	9,49	7,50



Obr. 17 Povlak vytvořený na vzorku HA-1, (LM, zv. 200x, neleptáno).

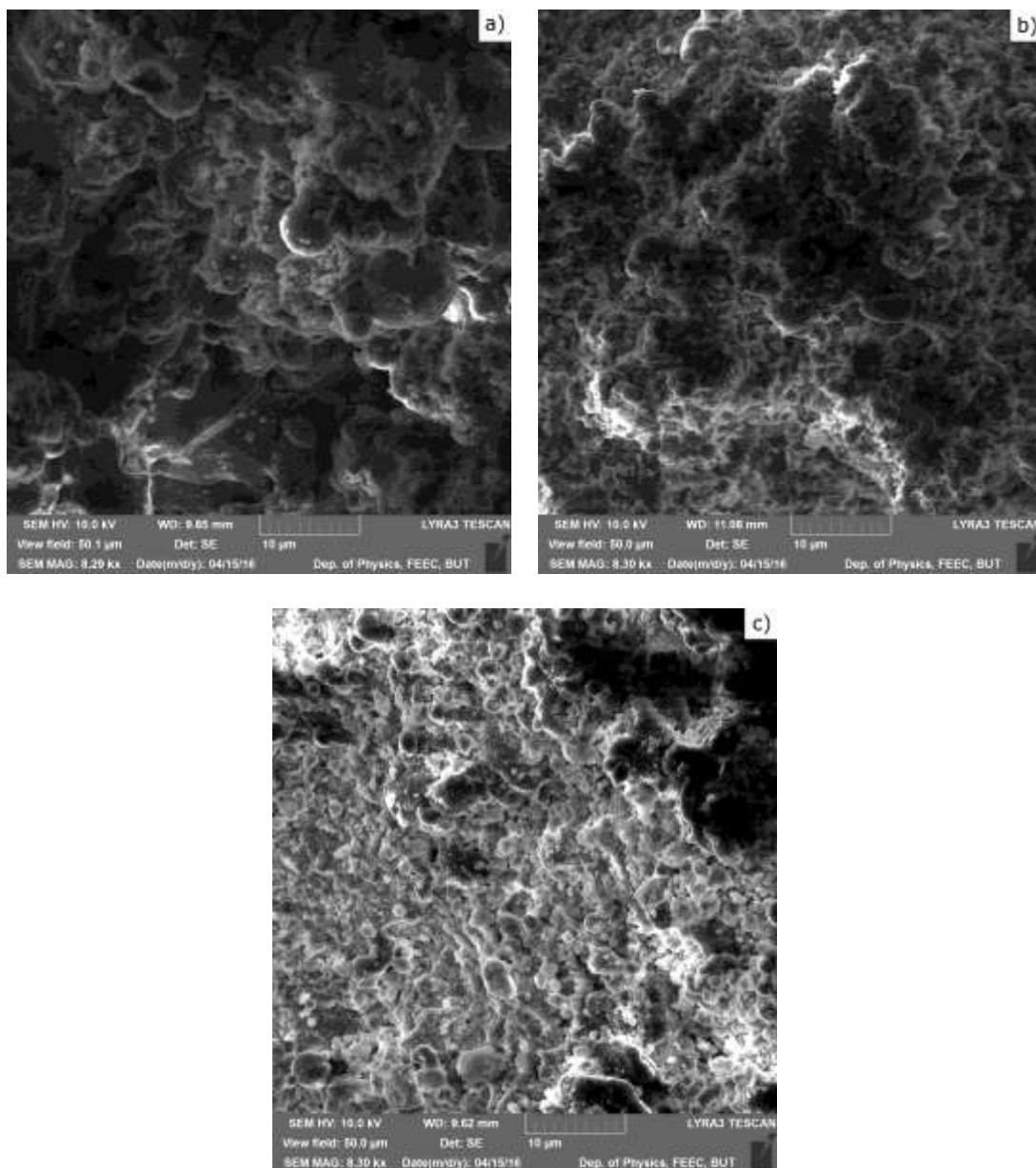


Obr. 18 Povlak vytvořený na vzorku HA-2, (LM, zv. 200x, neleptáno).



Obr. 19 Povlak vytvořený na vzorku HA-3 (LM, zv. 200x, neleptáno).

Povrchy připravených povlaků byly sledovány pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu. Na vzorku HA-1 lze pozorovat, že povrch je tvořen dobře roztavenými splaty a jemnými, pravděpodobně pouze mírně natavenými částicemi (viz Obr. 20a) [25]. Povrch vzorku HA-2 sestává ze splatů a částečně natavených částic o velikosti maximálně do 4 μm (viz Obr. 20b). Povrch povlaku vzorku HA-3 je tvořen splaty a částečně natavenými částicemi o velikosti maximálně 3 μm (viz Obr. 20c). Změnu velikosti dopadajících částic lze přisoudit rychlosti nanášení.



Obr. 20 Povrch HA povlaku na vzorcích a) HA-1, b) HA-2 a c) HA-3

Světelná mikroskopie byla rovněž využita pro pozorování povlaků β -TCP (Obr. 21 až Obr. 23). Na Obr. 19 lze pozorovat homogenní povlak pouze s ojediněle se vyskytujícími póry. Trhliny v povlaku mohly být způsobeny přípravou vzorku. Na Obr. 22, který znázorňuje povlak na vzorku β -TCP-2, je na první pohled patrný rozdíl změny mikrostruktury povlaku, především v porositě, stejně jako u povlaku HA vytvořeným stejnou rychlostí lineárního posuvu. Povlak na vzorku β -TCP-3 (viz Obr. 23), je špatně pozorovatelný, což mohlo být způsobeno v důsledku metalografické úpravy vzorku. To je pravděpodobně způsobeno měkkými částicemi β -TCP. Průměrné tloušťky a směrodatné odchylky povlaků jsou pak uvedeny v Tab. 5.

Tab. 5 Průměrná velikost povlaku a směrodatná odchylka β -TCP povlaků

Rychlost nástřiku	50 mm/s	200 mm/s	500 mm/s
Průměrná velikost povlaku [μm]	94,3	63,6	22,8
Směrodatná odchylka [μm]	3,33	9,05	5,17



Obr. 21 Povlak vytvořený na vzorku β -TCP-1, (LM, zv. 200x, neleptáno).

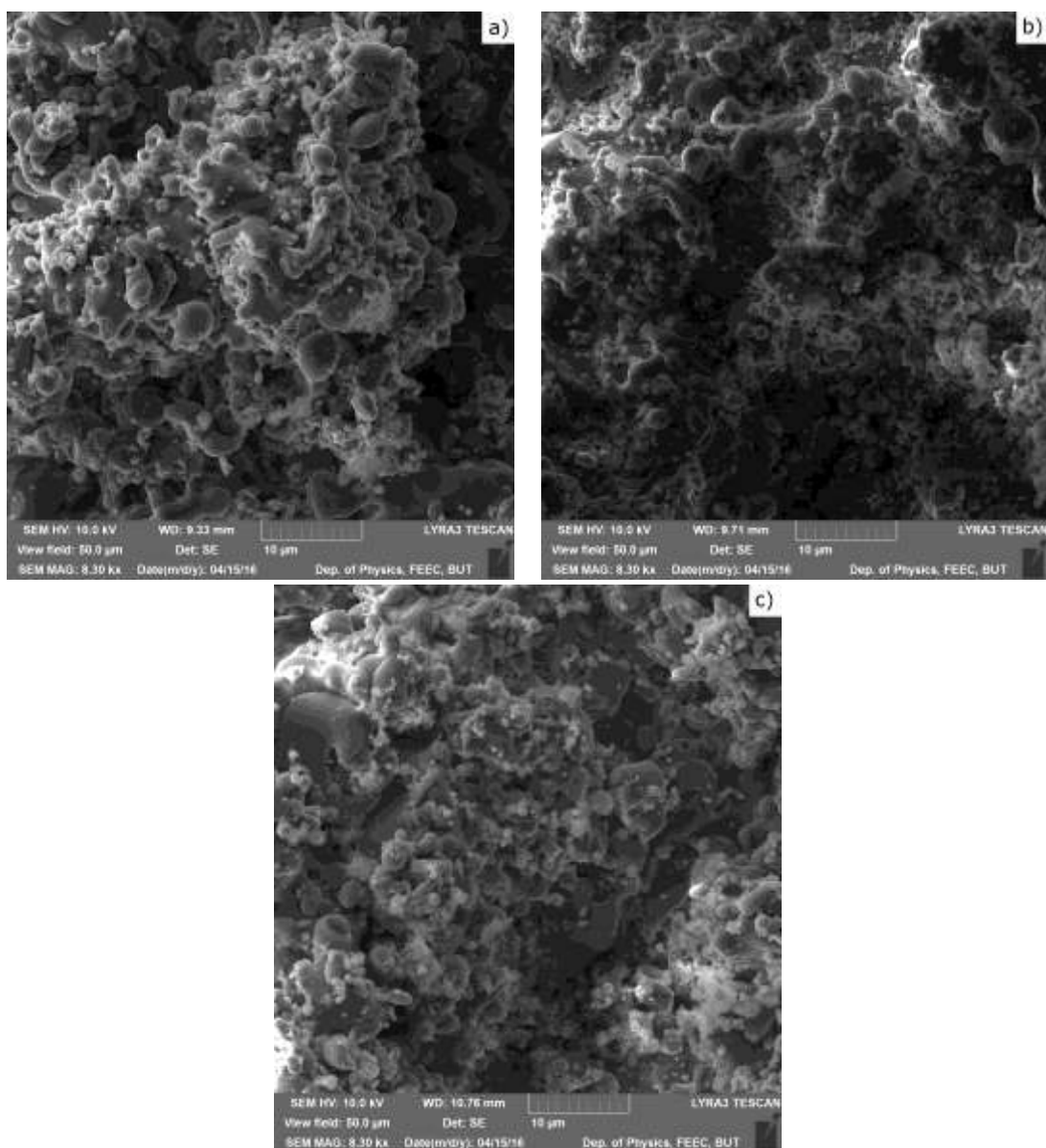


Obr. 22 Povlak vytvořený na vzorku β -TCP-2, (LM, zv. 200x, neleptáno).



Obr. 23 Povlak vytvořený na vzorku β -TCP-3, (LM, zv. 200x, neleptáno).

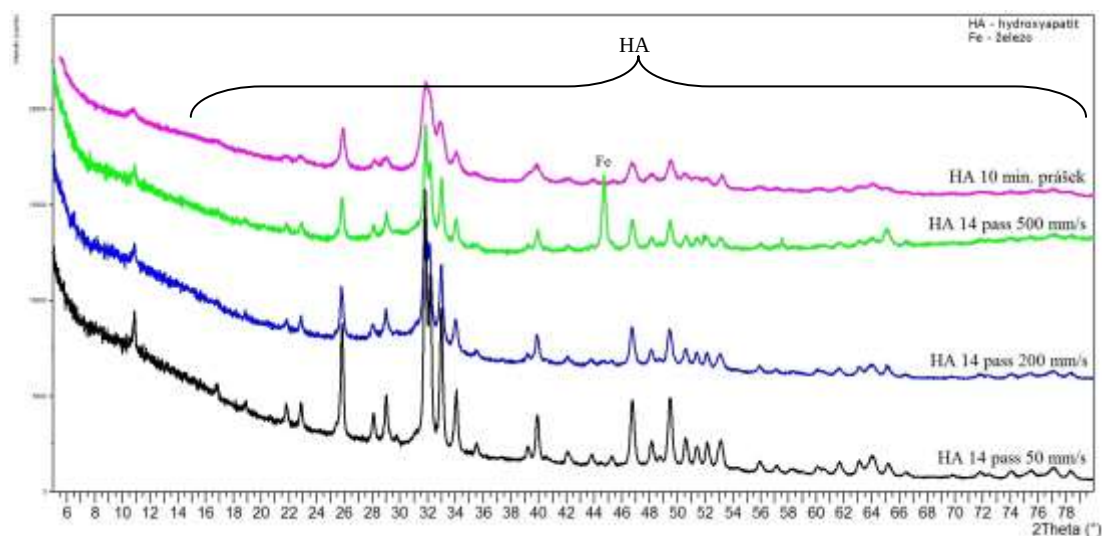
Snímky β -TCP povlaků pořízeny rastrovací elektronovou mikroskopií jsou na Obr. 22. Povrch povlaků je při všech sledovaných rychlostech nanášení tvořen dobře roztavenými splaty s jemnými částicemi pouze v částečně roztaveném stavu.



Obr. 24 Povrch β -TCP povlaků na vzorcích a) β -TCP-1 b) β -TCP-2 a c) β -TCP-3.

Fázová analýza povlaků

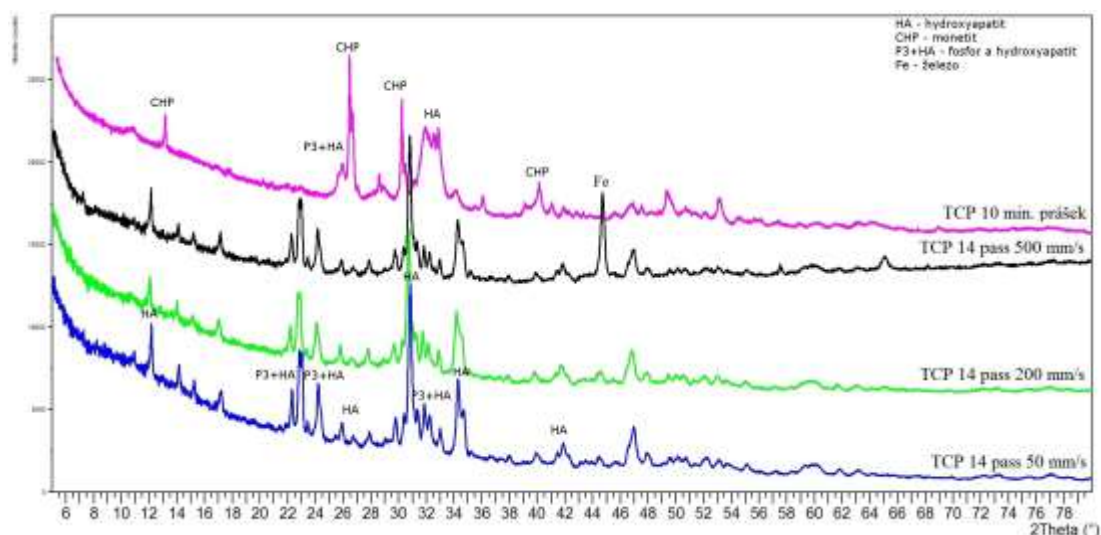
Pro stanovení fází v nanesených povlacích bylo využito RTG fázové analýzy. Difraktogramy nanesených povlaků s rozdílnými rychlostmi lineárního posuvu jsou uvedeny na Obr. 25 spolu s difraktogramem využitého výchozího HA prášku. Fázové složení povlaků odpovídá složení výchozího prášku, což se v případě nástřiku HA neshoduje s nástřiky uvedenými v literatuře [26], kde je patrný vznik nežádoucí fáze CaO. Vznik této fáze nebyl v našem případě pozorován. Tento rozdíl je způsoben odlišnou výrobou prášku. U povlaku na vzorku HA-3 (zelená křivka, viz Obr. 25), byla detekována rovněž přítomnost železa, které z důvodu velmi tenkého povlaku náleží podkladovému materiálu. Dále je z difraktogramu patrný krystalický HA, jehož intenzita difrakce se zvyšuje.



Obr. 25 Difraktogramy HA výchozího prášku a připravených povlaků.

Z difraktogramu pro povlak β -TCP (viz Obr. 26) vyplývá, že složení nástřiků výchozího prášku a výsledných povlaků se podstatně liší. U nanesených povlaků byla pozorovány transformace monetitu na HA. Ta byla způsobena dehydratací β -TCP nástřiku. U povlaku na vzorku β -TCP-3 lze rovněž, v důsledku malé tloušťky povlaku, pozorovat pík železa (Fe).

Výsledkem je tedy kompozitní povlak HA+ β -TCP. Chemické a krystalografické charakteristiky keramik jsou podobné přírodnímu kostnímu minerálu. Bifázická fosforečnano-vápenatá keramika (HA + β -TCP), která sestává z HA a β -TCP, je považována za lepší než je keramika z čistého HA nebo β -TCP. Kombinuje vynikající bioaktivitu HA s dobrou vstřebatelností β -TCP [27].



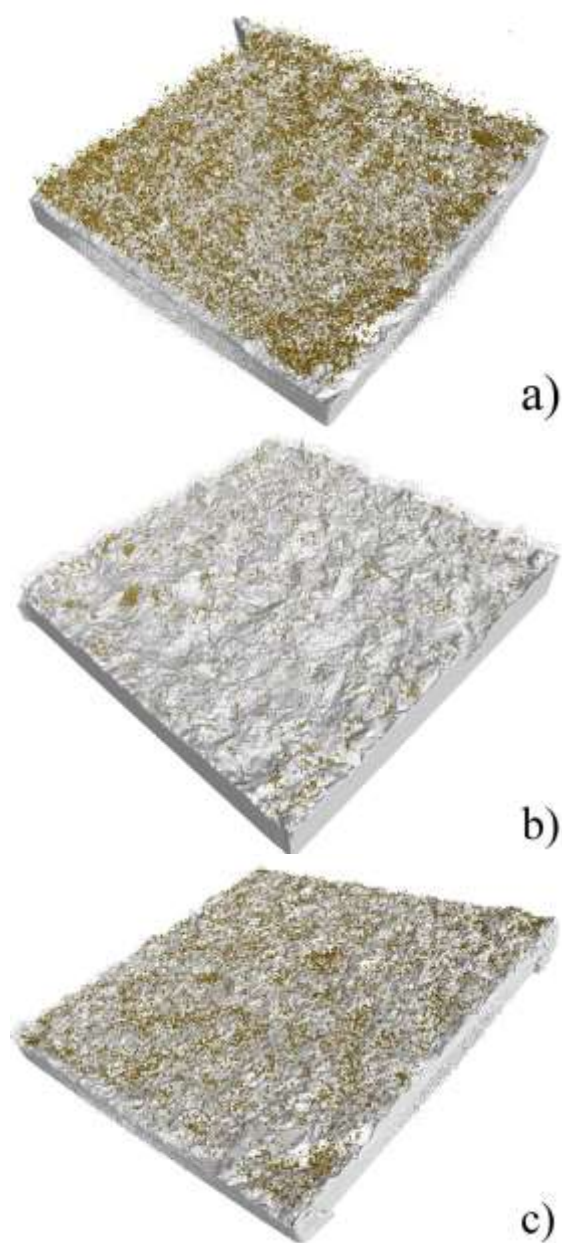
Obr. 26 Rentgenogramy prášků a nástřiků.

8.3 Počítačová tomografie

Pro zjištění porozity byla použita počítačová tomografie. Pro vyhodnocení všech vzorků bylo nastaveno v softwaru VGStudio Max 2.2 automatické prahování pro základní materiál a prahování manuální pro připravený povlak. Naměřená výsledky porozity jsou shrnuty v tab. 6. Nejnižší porozitu má vrstva nanesená na vzorku HA-3. Prostorová distribuce pórů v jednotlivých povlacích je znázorněna na Obr. 27.

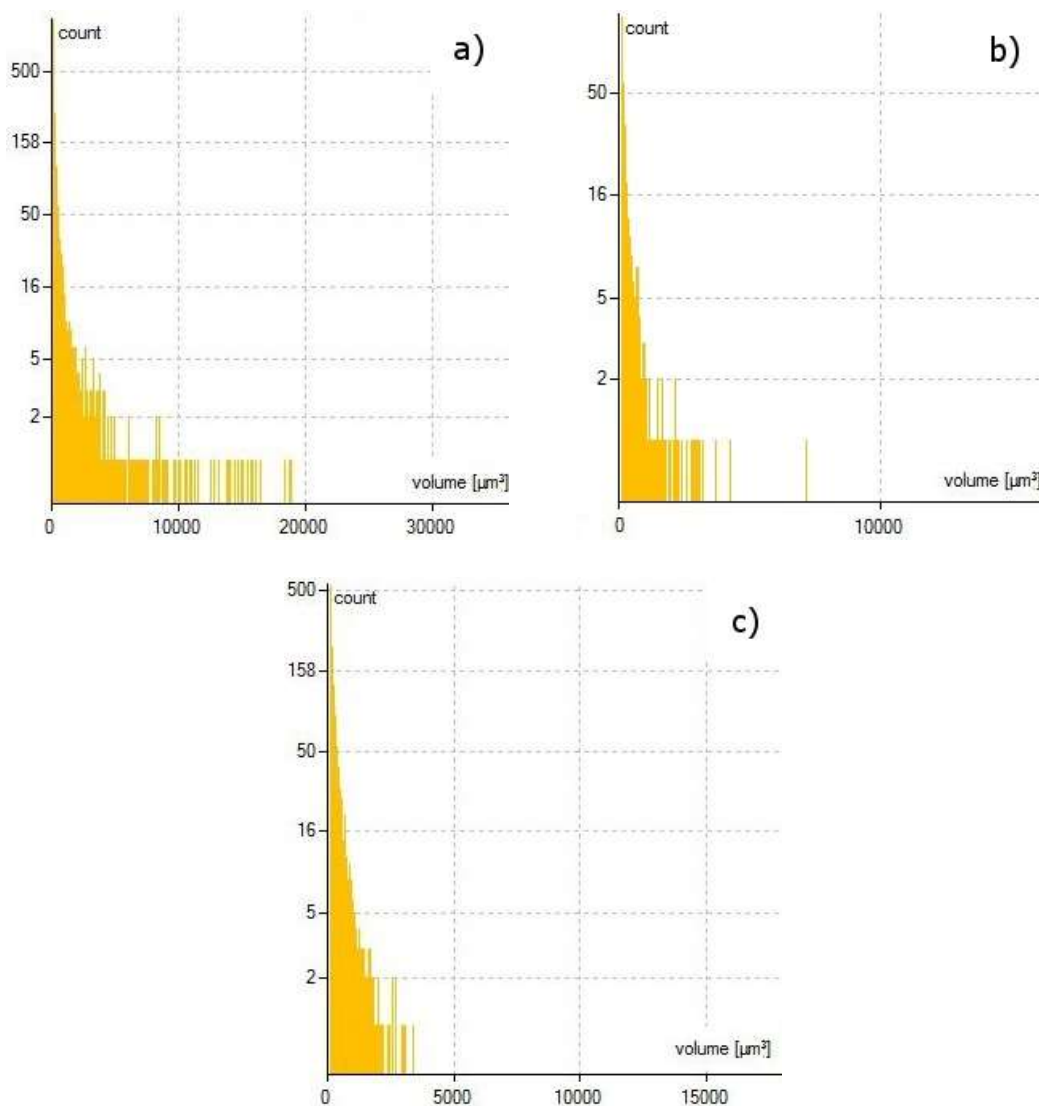
Tab. 6 Porozita v objemu připravených HA povlaků [%]

Typ nástřiku	Porozita [%]
HA 50 mm/s	1,8
HA 200 mm/s	0,4
HA 500 mm/s	2,7



Obr. 27 Distribuce pórů v povlacích HA nanesených na vzorcích a) HA-1, b) HA-2 a c) HA-3.; (póry v povlacích jsou znázorněny oranžovou barvou).

S využitím počítačové tomografie byla stanovena data, z nichž byly vytvořeny grafy udávající počet a velikost pórů v objemu povlaku (Obr. 28).

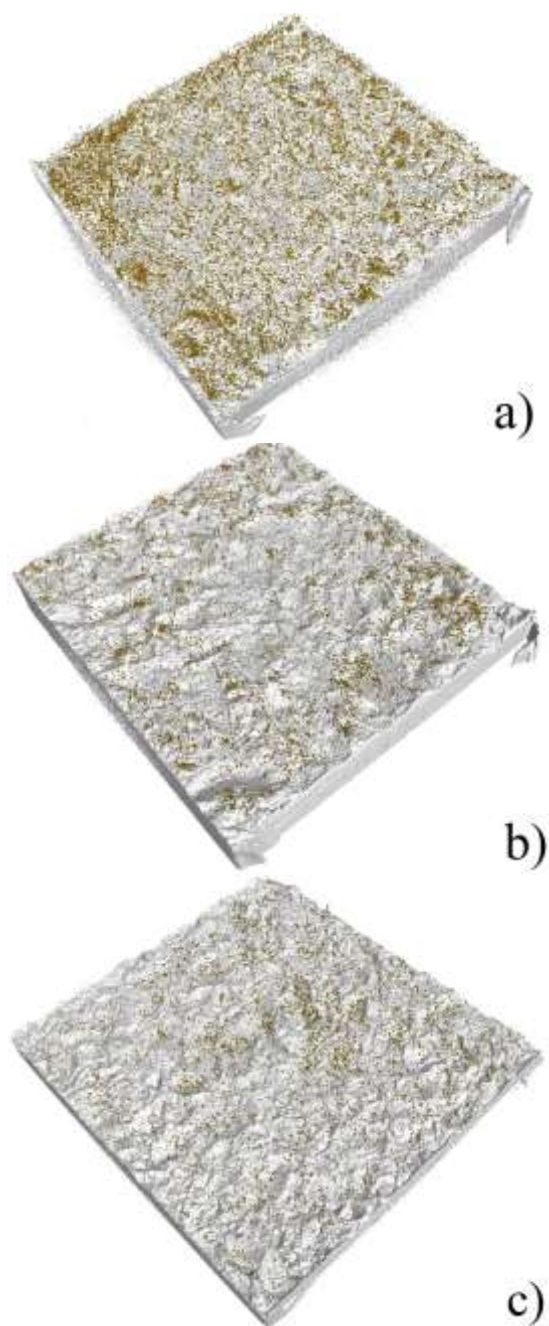


Obr. 28 Objem a množství pórů v povlacích HA nanesených na vzorcích
a) HA-1, b) HA-2 a c) HA-3.

Porozita kompozitního povlaku HA+ β -TCP se pouze mírně liší od porozity HA povlaků. Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben přítomností vyššího množství jemných částic v suspenzi. Jednotlivé výsledky porozity udává tab. 7. Data prokázala, že i v tomto případě, je nejnižší porozita v objemu povlaku naneseném na vzorku HA-2. Prostorová distribuce pórů jednotlivých povlaků je na Obr. 29.

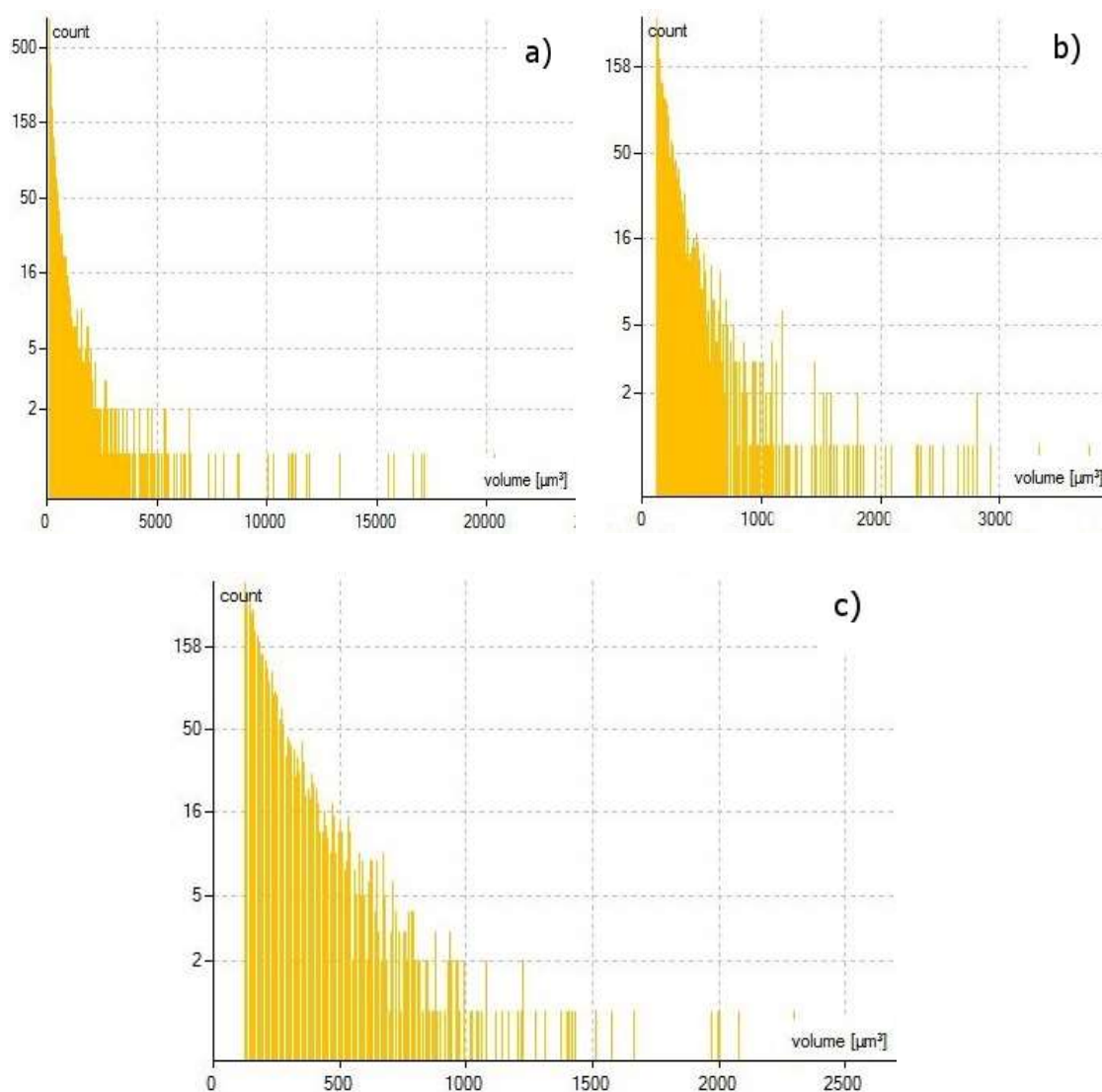
Tab. 7 Porozita v objemu připravených HA+ β -TCP povlaků [%]

Typ nástřiku	Porozita [%]
HA+ β -TCP 50 mm/s	1,4
HA+ β -TCP 200 mm/s	0,7
HA+ β -TCP 500 mm/s	1,4



Obr. 29 Distribuce pórů v povlacích HA+ β -TCP nanesených na vzorcích a) β -TCP -1, b) β -TCP -2 a c) β -TCP -3.; (póry v povlacích jsou znázorněny oranžovou barvou).

Grafy udávající počet a velikost pórů v objemu povlaku (viz Obr. 30).



Obr. 30 Objem a množství pórů v povlacích HA+ β -TCP nanesených na vzorcích
a) β -TCP-1, b) β -TCP-2 a c) β -TCP-3.

Biokeramické povlaky, jako v tomto případě, jsou v medicíně považovány za hutnější keramiku. Povlaky jsou nanášeny např. na trny kyčelního implantátu a to především kvůli regeneraci a podpoře růstu nové kostní tkáně a tím pro lepší fixaci implantátu v místě implantace. U těchto biodegradabilních povlaků implantátů bývá upřednostňována optimální porozita a schopnost rozpouštění. Tuto schopnost má zejména β -TCP, jak je uvedeno v literatuře [28], kde je tento materiál uváděn s nejvyšším koeficientem rozpustnosti. Implantované materiály jsou v průběhu času resorbovány a nahrazeny tělu vlastní novou regenerovanou kostní tkání. Některé studie uvádějí, že dvoufázová biokeramika HA+ β -TCP podporuje osteokonduktivní vlastnosti během tvorby nové kosti [29]. Rychlost resorpce tohoto povlaku lze řídit pomocí poměru HA/ β -TCP. Je dokázáno, že povlaky dvoufázových keramik mají lepší mechanické vlastnosti, než povlaky jednotlivých fází [29]. Literatura uvádí, že vlivem biodegradability vznikají organické fáze jako kolagen, biologický apatit a voda, což potvrzuje proces regenerace kosti [30].

9 ZÁVĚR

Cílem experimentální části práce, byla příprava a hodnocení povlaků připravovaných ze dvou druhů orthofosforečnanových keramik. Na základě dosažených výsledků, lze vyvodit následující závěry:

- Pro výrobu suspenze, s velikostí částic pod 25 μm , vyhovují prášky mleté v kulovém mlýně po dobu deseti minut. Při delším mletí docházelo k drcení aglomerátů a jejich opětovné aglomeraci, nikoli však k dalšímu zjemňování částic.
- Struktura vytvořeného nástřiku byla, v případě HA, ovlivněna rychlostí nanášení. U povlaků ze suspenze obsahující hydratovaný β -TCP prášek, byla struktura všech povlaků tvořena dobře roztavenými sploty s obsahem pouze natavených jemných částic. Lze usoudit, že u povlaků β -TCP byly všechny rychlosti dostatečné pro natavení částic, díky měkčím částicím, než u prášku HA.
- Tloušťka jednotlivých vrstev je podstatně závislá na rychlosti nanášení. Se snižující se rychlostí lineárního posuvu hořáku narůstá tloušťka připravovaných povlaků.
- Po nástřiku povlaků z připravených suspenzí nedocházelo k tvorbě nepřipustných fází (CaO, monetit, apod.).
- Pro biomedicínské aplikace vyhovuje především dvoufázový povlak HA+ β -TCP, pro jeho osteokonduktivní vlastnosti a prokazatelnou podporu při růstu nové tkáně.

10 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DOROZHUKIN, Sergey V. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials*. 2010, 1465-1485. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.11.050. ISSN 0142-9612
- [2] Definition of Hydroxyapatite. *Medicinenet.com* [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.medicinenet.com/script/main/art.asp?articlekey=7368>
- [3] CATTINI, A., D. BELLUCCI, A. SOLA, L. PAWŁOWSKI a V. CANNILLO. Suspension plasma spraying of optimised functionally graded coatings of bioactive glass/hydroxyapatite. *Surface & Coatings Technology*. 2013, , 118-126. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.037. ISSN 0257-8972.
- [4] HENCH, L. L. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998, 1705-1728. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x. ISSN 0002-7820.
- [5] FILIP, P. *Progresivní typy biomateriálů*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1995. ISBN 80-7078-273-0.
- [6] KOBUTO, T. (Ed.): *Bioceramics and their clinical applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2008.
- [7] CARRODEGUAS, R.G. A-Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. *Acta Biomaterialia*[online]. 2011, 3536-3546 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1016 / j.actbio.2011.06.019. ISSN 0142-9612.
- [8] KHAN, A. F., M. SALEEM, A. AFZAL, A. ALI, A. KHAN a A. R. KHAN. Bioactive behavior of silicon substituted calcium phosphate based bioceramics for bone regeneration. *Materials Science and Engineering: C*. 2014, 245–252. DOI: 10.1016/j.msec.2013.11.013. ISSN 0928-4931.
- [9] Monetite. *Dakota matrix minerals* [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.dakotamatrix.com/products/9866/monetite>
- [10] DUNCAN, J., J. F. MACDONALD, J. V. HANNA, Y. SHIROSAKI, S. HAYAKAWA, A. OSAKA, J. M. S. SKALE a I. R. GIBSON. The role of the chemical composition of monetite on the synthesis and properties of α -tricalcium phosphate. *Materials Science and Engineering: C*. 2014, 123-129. DOI: 10.1016/j.msec.2013.08.038. ISSN 0928-4931
- [11] XIE, L., H. YU, Y. DENG, W. YANG, L. LIAO a Q. LONG. Preparation, characterization and in vitro dissolution behavior of porous biphasic α/β -tricalcium phosphate bioceramics. *Materials science and engineering: C*. 2016, 1007-15. DOI: 10.1016/j.msec.2015.11.040. ISSN 1873-0191.

- [12] SADAT-SHOJAI, M., M. KHORASANI, E. DINPANA-KHOSHDARGI a A. JAMSHIDI. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*. 2013, 7591_7621. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.012. ISSN 1742-7061.
- [13] Žárové nástřiky. TRIBO Engineering [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.triboing.cz/zarove-nastriky.html>
- [14] WOLKE, J.G.C. *Sprayed and sputtered calcium phosphate coatings for medical implants*. [S.l.:s.n.], 1997. ISBN 9090105573.
- [15] About thermal spray. Flame spray technologies [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.fst.nl/about-thermal-spray-process/default.asp>
- [16] XU, J., B. ZOU, S. TAO, M. ZHANG a X. CAO. Fabrication and properties of Al₂O₃-TiB₂-TiC/Al metal matrix composite coatings by atmospheric plasma spraying of SHS powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 251-259. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.02.116.
- [17] CHOUDHURY, T. A., N. HOSSEINZADEH a C. C. BERNDT. Artificial Neural Network application for predicting in-flight particle characteristics of an atmospheric plasma spray process. *Surface & Coatings Technology*. 2011, 4886-4895. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.099. ISSN 0257-8972.
- [18] MARCHAND, C., A. VARDELLE, G. MARIAUX a P. LEFORT. Modelling of the plasma spray process with liquid feedstock injection. *Surface & Coatings Technology*. 2008, 4458-4464. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.027. ISSN 0257-8972.
- [19] BELLUCCI, D., G. BOLELLI, V. CANNILLO, R. GADOW, A. KILLINGER, L. LUSVARGHI, A. SOLA a N. STIEGLER. High velocity suspension flame sprayed (HVSFS) potassium-based bioactive glass coatings with and without TiO₂ bond coat. *Surface & Coatings Technology*. 2012, 3857-3868. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.02.041. ISSN 0257-8972.
- [20] PAWLOWSKI, L. Suspension and solution thermal spray coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2009, 2807-2829. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.03.005. ISSN 0257-8972.
- [21] Biologické expoziční testy (BET). Creative Education - Vital Application [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.cevaedu.cz/mod/data/view.php?d=13&rid=327>
- [22] WNEK, G. E. a G. L. BOWLIN. *Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering*. Choice Reviews Online. 2004, 42-1940. DOI: 10.5860/CHOICE.42-1940. ISSN 0009-4978.

- [23] Non-Crystalline Solids; Investigators at University of Malaya Discuss Findings in Non-Crystalline Solids (Rice husk derived bioactive glass-ceramic as a functional bioceramic: Synthesis, characterization and biological testing). *Journal of Technology & Science*. 2015, 269. ISSN 1944-1894
- [24] *ICSD for WWW* [online]. [cit. 2016-05-26]. Dostupné z: <http://icsd.ill.fr/icsd/>
- [25] PATEYRON, B., L. PAWŁOWSKI, N. CALVE, G. DELLUC a A. DENOIRJEAN. Modeling of phenomena occurring in plasma jet during suspension spraying of hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 86-90. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.11.006.
- [26] JAWORSKI, R., Ch. PIERLOT, L. PAWŁOWSKI, M. BIGAN a M. MARTEL. Design of the synthesis of fine HA powder for suspension plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*. 2009, 2092-2097. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.10.036
- [27] WANG, X., LH DONG, XL LI, XL MA a YF ZHENG. Microstructure, mechanical property and corrosion behavior of interpenetrating (HA + β -TCP)/MgCa composite fabricated by suction casting. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, 4266-4273. DOI: 10.1016/j.msec.2013.06.018.
- [28] COMBES, C. a C. REY. Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta Biomaterialia*. 2010, 3362-3378. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.017.
- [29] YIN-CHIN, F., Ch. CHUNG-HWAN, W. CHAU-ZEN, W. YAN-HSIUNG, Ch. JE-KEN, W. GWO-JAW, H. MEI-LING a W. CHIH-KUANG. Preparation of porous bioceramics using reverse thermo-responsive hydrogels in combination with rhBMP-2 carriers: In vitro and in vivo evaluation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2013, 64-76. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2013.06.009.
- [30] TRÉCANT, M., J. DELÉCRIN, J. ROYER, E. GOYENVALLE a G. DACULSI. Mechanical changes in macro-porous calcium phosphate ceramics after implantation in bone. *Clinical Materials*. 1994, 233-240. DOI: 10.1016/0267-6605(94)90051-5

11 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol/ zkratka	Jednotky	Význam
HA		hydroxyapatit
TCP		trikalcium fosfát
α -TCP		alfa – trikalcium fosfát
β -TCP		beta – trikalcium fosfát
I_B		index in-vivo aktivity
am-TCP		amorfní trikalcium fosfát
ap-TCP		apatitový trikalcium fosfát
pH		záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových kationtů ve zředěném vodném roztoku
nm	10^9	nanometr
μm	10^6	mikrometr
APS		atmosférický plasmový nástřik
I	A	ampér
SAPS		supersonický atmosférický plasmový nástřik
SPPS		plazmový nástřik z prekurzorů
BET		biologické expoziční testy

12 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Monetit.....	6
Obr. 2 Rozdělení metod syntéz keramických prášků.....	8
Obr. 3 Příprava HA pomocí solit-state syntézy	9
Obr. 4 Příprava hydroxyapatitu pomocí chemické precipitace.....	10
Obr. 5 Příprava hydroxyapatitu pomocí metody sol-gel.....	11
Obr. 6 Postup přípravy HA prášku pomocí spalování	13
Obr. 7 Proces nanášení žárového nástřiku	15
Obr. 8 Schéma struktury žárově nanášeného povlaku	15
Obr. 9 Schéma principu nanášení žárového nástřiku pomocí plazmy	17
Obr. 10 Parametry a způsob dělení vzorku pro jednotlivé zkoušky	24
Obr. 11 Rozložení velikostí částic HA prášku.....	25
Obr. 12 Snímky HA prášku a) výchozí po chemické precipitaci, b) mleté po dobu 10 min, c) 20 min a d) 30 min.....	26
Obr. 13 Rozložení velikostí částic β -TCP prášku.....	27
Obr. 14 Snímky β -TCP prášku a) výchozí po chemické precipitaci, b) mleté po dobu 10 min, c) 20 min a d) 30 min.....	28
Obr. 15 Difraktogram HA prášku	29
Obr. 16 Difraktogram β -TCP prášku	29
Obr. 17 Povlak vytvořený na vzorku HA-1, (LM, zv. 200x, neleptáno).	30
Obr. 18 Povlak vytvořený na vzorku HA-2, (LM, zv. 200x, neleptáno).	31
Obr. 19 Povlak vytvořený na vzorku HA-3 (LM, zv. 200x, neleptáno).	31
Obr. 20 Povrch HA povlaku na vzorcích a) HA-1, b) HA-2 a c) HA-3	32
Obr. 21 Povlak vytvořený na vzorku β -TCP-1, (LM, zv. 200x, neleptáno).	33
Obr. 22 Povlak vytvořený na vzorku β -TCP-2, (LM, zv. 200x, neleptáno).	33
Obr. 23 Povlak vytvořený na vzorku β -TCP-3, (LM, zv. 200x, neleptáno).	34
Obr. 24 Povrch β -TCP povlaků na vzorcích a) β -TCP-1 b) β -TCP-2 a c) β -TCP-3.	34
Obr. 25 Difraktogramy HA výchozího prášku a připravených povlaků.....	35
Obr. 26 Rentgenogramy prášků a nástřiků.	36
Obr. 27 Distribuce pórů v povlacích HA nanesených na vzorcích a) HA-1, b) HA-2 a c) HA-3.....	37
Obr. 28 Objem a množství pórů v povlacích HA nanesených na vzorcích a) HA-1, b) HA-2 a c) HA-3.	38
Obr. 29 Distribuce pórů v povlacích HA+ β -TCP nanesených na vzorcích a) β -TCP - 1, b) β -TCP -2 a c) β -TCP -3..	39
Obr. 30 Objem a množství pórů v povlacích HA+ β -TCP nanesených na vzorcích a) β -TCP-1, b) β -TCP-2 a c) β -TCP-3.	40

13 SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Využití trikalcuimfosfátové keramiky	7
Tab. 2 Názvy vzorků s povlaky HA	24
Tab. 3 Názvy vzorků s povlaky β -TCP	24
Tab. 4 Průměrná tloušťka povlaku a směrodatná odchylka HA povlaků.....	30
Tab. 5 Průměrná velikost povlaku a směrodatná odchylka β -TCP povlaků	33
Tab. 6 Porozita v objemu připravených HA povlaků [%].....	36
Tab. 7 Porozita v objemu připravených HA+ β -TCP povlaků [%].....	38