

OBSAH

Zoznam použitých symbolov	7
Predslov	11
1 Základné informácie o biomateriáloch	13
1.1 Vymedzenie pojmov	13
1.2 Biokompatibilita	16
1.3 Biofunkčnosť	17
1.3.1 Funkčné požiadavky na biomateriály	18
1.4 Klasifikácia biomateriálov	21
2 Vnútrotná stavba látok	23
2.1 Atóm	23
2.2 Periodická sústava prvkov	26
2.3 Chemické väzby	29
2.4 Magnetické vlastnosti látok	36
3 Kovové biomateriály	45
3.1 Základné štruktúrne charakteristiky kovových biomateriálov	45
3.2 Korózne charakteristiky kovových biomateriálov	50
3.3 Vybrané formy korózie charakteristické pre kovové biomateriály	56
3.4 Nehrdzavejúce ocele	58
3.5 Zliatiny kobaltu	71
3.6 Titán a zliatiny titánu	75
3.7 Kovové materiály s tvarovou pamäťou	80
3.7.1 Podstata javu tvarovej pamäte	84
3.8 Zliatiny Ti-Ni s tvarovou pamäťou	89
3.8.1 Binárny diagram Ti-Ni a možnosti modifikácie chemického zloženia zliatin Ti-Ni	89
3.8.2 Vplyv štruktúry zliatin Ni-Ti na parametre javu tvarovej pamäte	96
4 Keramika a bioaktívne sklá	101
4.1 Oxidická keramika	103
4.2 Kalcium fosfátová keramika	104
4.3 Dentálna keramika	108
4.4 Bioaktívne sklá	110
4.5 Uhlík	114
4.5.1 Nanotechnológie – fullerény, nanotrúbice, nanopeny	118
4.5.2 Uhlíkové vlákna	122

5 Aerogély	125
5.1 Metódy prípravy	126
5.1.1 Sól-gélová fáza	126
5.1.2 Superkritické sušenie	130
5.2 Charakteristiky štruktúry aerogélov	132
5.3 Vlastnosti aerogélov	134
5.4 Aplikácie aerogélov	137
5.5 Priemyselná výroba SiO ₂ - aerogélu	138
6 Polyméry	141
6.1 Základné pojmy	141
6.2 Štruktúra polymérov	143
6.3 Fyzikálne vlastnosti polymérov	145
6.4 Výstavbové polyreakcie polymérov	147
6.4.1 Reakcie prebiehajúce reťazovým mechanizmom	147
6.4.2 Stupňovité výstavbové polyreakcie	148
6.5 Prírodné polyméry	149
6.6 Syntetické polyméry	151
6.6.1 Polyetylén (PE)	151
6.6.2 Polypropylén (PP)	152
6.6.3 Polyvinylchlorid (PVC)	152
6.6.4 Polytetrafluoretylén (PTFE)	153
6.6.5 Polystyrén (PS)	153
6.6.6 Polyméry kyseliny metakrylovej a jej derivátov	154
6.6.7 Polyétery	155
6.6.8 Polyamidy (PA)	154
6.6.9 Fenoplasty (FP)	155
6.6.10 Silikóny (SI)	155
6.7 Kostné cementy	161
6.7.1 História a druhy kostných cementov	161
6.7.2 Biokompatibilita kostných cementov	162
6.7.3 Zloženie a molekulová štruktúra akrylátových kostných cementov	163
6.7.4 Priebeh polymerizačnej reakcie MMA	165
6.7.5 Fyzikálne a mechanické vlastnosti kostných cementov	170
6.7.6 Vplyv chemického zloženia na vlastnosti kostných cementov	171
6.7.7 Vplyv času a spôsobu uchovávaní na mechanické vlastnosti kostných cementov	174

6.7.8 Zmraštenie kostných cementov	174
6.7.9 Degradácia (starnutie) kostných cementov	175
6.7.10 Fyzikálne aspekty technológií prípravy kostných cementov a techniky cementovania	177
6.7.11 Pórovitosť kostných cementov	180
6.7.12 Antibiotické prísady a ich vplyv na vlastnosti kostných cementov	180
6.7.13 Ciele a súčasný stav vývoja kostných cementov a techník cementovania	181
6.7.14 Príprava kostného cementu	182
6.7.15 Použitie kostných cementov v súčasnej medicíne	183
Zoznam použitej a odporúčanej literatúry	187



Publikácia je vydaná s finančnou podporou Európskej únie.

“Moderné vzdelávanie pre vedomostnú spoločnosť/Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ“

Názov projektu: Zvýšenie konkurencieschopnosti technických študijných programov reflektujúc aktuálne potreby podnikateľskej praxe ITMS 26110230052

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV

a, b, c	-	mriežkové parametre
d	-	medziatómová vzdialenosť v mriežke
d	-	stredná veľkosť zrna [m]
e	-	smer deformácie
e^-	-	elektrón
g	-	veľkosť deformácie
g	-	vektor transformačnej deformácie
h	-	Planckova konštanta [$6,626069 \cdot 10^{-34}$ J.s]
l	-	vedľajšie kvantové číslo
<i>liq.</i>	-	kvapalná fáza
m_e	-	hmotnosť elektrónu [kg]
m_l	-	magnetické kvantové číslo
m_s	-	spinové kvantové číslo
$m.n$	-	jednoosová kontrakcia v smere normály invariantnej roviny
n	-	invariantná rovina
n	-	hlavné kvantové číslo
n	-	celé číslo
pH	-	vodíkový exponent
p_k	-	kritický tlak [Pa]
r	-	vzdialenosť [m]
$s.d$	-	jednoduchý šmyk
x	-	elektronegativita
x	-	vzdialenosť [m]
A	-	austenitická oceľ
A	-	ťažnosť [%]
A_s	-	teplota charakterizujúca začiatok vzniku austenitu [°C]
A_f	-	teplota charakterizujúca koniec vzniku austenitu [°C]
B	-	magnetizácia
E	-	energia [J]
E	-	modul pružnosti v ťahu (Youngov modul pružnosti) [Pa]
E	-	elektrodový potenciál [V]
E_{dp}	-	depasivačný potenciál [V]
E_{kor}	-	koróznny potenciál [V]

E_p	-	pasivačný potenciál [V]
E_{rp}	-	repasivačný potenciál [V]
E_t	-	transpasivačný potenciál [V]
E_{ir}	-	tretia energia [J]
E^0	-	štandardný potenciál [V]
E_g	-	energetická bariéra („zakázaný pás“) [eV]
EMS	-	elektromotorická sila [mV]
G	-	modul pružnosti v šmyku [Pa]
G	-	voľná entalpia (Gibbsova energia) [J]
G_{el}	-	elastická energia [J]
H	-	intenzita magnetického poľa
K_l	-	rovina dvojčatenia
K_y	-	konštanta, parameter pevnosti hranice zrna
KCV	-	rázová húževnatosť (vzorka s V vrubom) [J.cm ⁻²]
M	-	martenzitická oceľ
M	-	mólová hmotnosť [g.mol ⁻¹]
M_0	-	mólová hmotnosť štruktúrnej jednotky polyméru [g.mol ⁻¹]
M_l	-	orbitálny magnetický moment
M_r	-	relatívna molekulová hmotnosť
M_f	-	teplota ukončenia martenzitickej premeny [°C]
M_s	-	teplota začiatku martenzitickej premeny [°C]
M_s	-	spinový magnetický moment
$M_d (M_\sigma)$	-	maximálna teplota, pri ktorej môže byť vonkajším aplikovaným napätím indukovaný martenzit [°C]
N	-	počet častíc
N	-	počet cyklov
P	-	determinant matice
P	-	pórovitosť
R_b	-	pevnosť v ohybe [Pa]
$R_e, (R_p)$	-	medza klzu [Pa]
R_d	-	pevnosť v tlaku [Pa]
R_m	-	pevnosť v ťahu [Pa]
$R_{p0,2}$	-	dohovorená medza klzu [mPa]
SA	-	semiaustenitická oceľ
T_c	-	Curieho teplota [°C]
T_g	-	teplota sklovitého prechodu [°C]

T_k	-	kritická teplota
T_N	-	Néelova teplota [°C]
T_t	-	teplota topenia [°C]
T_f	-	teplota tečenia (polymérov) [°C]
V	-	objem [m ³]
Z	-	zúženie [%]
α	-	koeficient tepelnej rozťažnosti plynov
$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \theta$	-	polymorfne modifikácie
$\alpha, \alpha', \beta, \sigma, \gamma$	-	štruktúrne fázy
β_0	-	uhol [rad]
γ	-	tepelná vodivosť [W.m ⁻¹ K ⁻¹]
ε	-	elastická deformácia
ε_r	-	relatívna permitivita
η	-	nadpätie elektrochemickej reakcie [V]
θ	-	uhol dopadu [rad]
λ	-	vlnová dĺžka [m]
μ	-	Poissonova konštanta (Poissonov pomer)
μ_r	-	relatívna permeabilita
ρ	-	hustota [kg.m ⁻³]
ρ	-	elektrický odpor [Ω.m]
ρ_V	-	objemová hmotnosť [kg.m ⁻³]
σ	-	napätie (ťahové, normálové, šmykové) [Pa]
σ, π	-	druhy kovalentných chemických väzieb
σ_M	-	kritické napätie [Pa]
σ_0	-	Peierls – Nabbarovo napätie [Pa]
v	-	rýchlosť elektrónu [m.s ⁻¹]
χ	-	magnetická susceptibilita [m ³ .kg ⁻¹]
χ_0	-	uhol [rad]

PREDSLOV

S rastom priemernej dĺžky života, zhoršovaním pohybových a stravovacích návykov a s vysokým stresovým zaťažením rastie počet pacientov s ochoreniami pohybového ústrojenstva a cievneho systému, poruchami zraku a sluchu, prípadne pacientov vyžadujúcich estetickú nápravu niektorej časti tela. Vzhľadom na to, že úspešné riešenia týchto problémov zlepšujú kvalitu života, stávajú sa biomateriály spoločensky aj ekonomicky veľmi atraktívne.

Z toho dôvodu sa biomateriálom v súčasnosti venuje zvýšená pozornosť. Vývoj a výroba nových biomateriálov s lepšími úžitkovými vlastnosťami, s vyššou životnosťou a spoľahlivosťou, nižšími nákladmi, prípadne biomateriálov so senzorickými a reakčnými schopnosťami vyžaduje nielen lepšie poznatky o ich aplikovaní, ale aj vynikajúce vedomosti a skúsenosti z oblasti fyzikálnych, fyzikálnochemických a mechanických vlastností.

V posledných rokoch vzrastá spolupráca materiálových špecialistov s biológmi, biotechnológmi a lekármi. Úspešnosť ich spolupráce je založená na multidisciplinárnom výskume a tiež na úspešnom rozvoji biokompatibilných materiálov pre biomedicínske použitie.

Biomateriál sa definuje ako neživý materiál, použitý v medicínskom prípravku určenom na interakciu s biologickými systémami. Je to látka používaná na protézy, implantáty, prístroje, náradie a nástroje, ktoré sú určené na kontakt so živým tkanivom. Biokompatibilné materiály so širokým spektrom vlastností sa v klinickej praxi používajú už od dávnej minulosti ako náhrady za poškodené, choré alebo nevyvinuté časti skeletu, ako náhrady chýbajúcich častí tela, na korekciu vrodených a patologických deformácií a traumatických poškodení. Doterajšie skúsenosti ukazujú, že neustály výskum a vývoj biomateriálov prináša tým, ktorí ich potrebujú, veľký úžitok. Najmä skeletálne či dentálne implantáty z kovových aj nekovových (najmä keramických) materiálov sú v súčasnosti aplikované s vysokou početnosťou. Výskum biomateriálov zahŕňa mnoho ďalších oblastí, napr. materiály pre estetické a korekčné úpravy (prsne náhrady, umelé srdcové chlopne, náhrady tepien, očných šošoviek, náhrady kože, umelé svaly atď.). Z pohľadu reakcie so živým organizmom sa vyvíjajú bioinertné, bioaktívne, prípadne biodegradovateľné materiály, ktoré rozširujú oblasti použitia a šetria zaťaženie živého organizmu.

Dôležitou oblasťou výskumu a vývoja, ktorá kooperuje s vývojom biomateriálov, je výskum biomechaniky človeka. Týka sa to najmä mechanických a fyzikálnych vlastností biomateriálov, výskumu materiálov na športové a vojenské účely a tiež biomateriálov používaných pri pracovnej činnosti. Takýto výskum je zameraný hlavne na ochranu

zdravia, ochranu životného prostredia a prevenciu pred zranením pri výkone povolania a pri relaxačnej činnosti.

Biomateriály sa využívajú aj vo farmácii v tzv. targetingu (t. j. v riadenom dávkovaní liečiv na konkrétne miesto v organizme) ako biodegradovateľné nosiče liekov, koloidné materiály, špeciálne implantáty a aerosólové aplikačné systémy úzko prepojené s nanotechnológiami a nanomateriálmi.

V tomto učebnom texte venujeme pozornosť prehľadu v súčasnosti využívaných biomateriálov, novým typom progresívnych biomateriálov, napr. kovovým materiálom s tvarovou pamäťou, keramickým materiálom, aplikácii plazmových keramických nástrekov napr. Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a tiež nekovovým polymérnym materiálom. Pre lepšie pochopenie je prvá časť učebnice zameraná na vysvetlenie chemických väzieb, stavby tuhých látok a vlastností, ktoré z vnútornej stavby látok vyplývajú. Samostatná kapitola sa zaoberá koróziou a koróznou odolnosťou biomateriálov.

Veríme, že táto učebnica Vás zaujme a pomôže Vám zorientovať sa v širokej a stále dôležitejšej oblasti biomateriálov.

Autori

1 ZÁKLADNÉ INFORMÁCIE O BIOMATERIÁLOCH

1.1 Vymedzenie pojmov

Pod pojmom *biomateriál* rozumieme neživý materiál použitý v medicínskom prípravku určenom na interakciu s biologickými systémami. Inteligentný biomateriál je taký biomateriál, ktorý má navyše schopnosť senzorickej (je schopný detegovať zmenu v systéme) a výkonnú (po detekcii zmeny v systéme vykoná požadovanú činnosť).

Biomateriály ako náhrady (*implantáty*) musia byť:

- znášané biosystémom, to znamená, že nemôžu vznikáť žiadne nevhodné vzájomné interakcie medzi biosystémom a biomateriálom, hovoríme o „*biokompatibilite*“;
- z medicínskeho hľadiska funkčné, hovoríme o „*biofunkčnosti*“;
- technicky a ekonomicky vyrobiteľné.

V posledných rokoch vzniklo mnoho kategórií (odborných termínov) súvisiacich s biomateriálmi a ich aplikáciou. Definície vybraných výrazov použitých v tomto učebnom texte (tab. 1.1) slúžia študentom biomedicínskeho a materiálového inžinierstva na získanie potrebného prehľadu:

Tab. 1.1 Definície vybraných odborných termínov

Odborný výraz	Anglický ekvivalent	Výklad
biokompatibilita	biocompatibility	vlastnosť materiálu byť pri špecifickej aplikácii znášaný živým systémom, pričom musí dôjsť k patričnej reakcii príjemcu
reakcia príjemcu	host response	reakcia živého systému na prítomnosť materiálu
biomateriál	biomaterial	neživý materiál použitý v medicínskom prípravku, určenom na interakciu s biologickými systémami
bioaktívny materiál	bioactive material	materiál, ktorý je určený na to, aby indukoval špecifickú biologickú aktivitu
implantát	implant	medicínsky prípravok konštruovaný z jedného alebo viacerých biomateriálov nahrádzajúci časť tkaniva alebo funkčný súbor tkanív
biodegradácia	biodegradation	postupný biologický proces vstrebávania a odbúravania hmoty
bioresorpčia	bioresorption	proces odstraňovania materiálu v dôsledku bunkovej aktivity alebo rozpúšťania materiálu v biologickom prostredí

osteointegrácia	osseointegration, bone ingrowth, bone ongrowth, biological ingrowth etc.	vrastanie, narastenie kostného tkaniva na povrchu implantátu
zaťaženie	load	externá sila aplikovaná na materiál
šmyk	shear	vzájomný pohyb dvoch paralelných povrchov voči sebe
dohovorená deformácia	strain	zmena dĺžky telesa, delená jeho pôvodnou dĺžkou
napätie	stress	silu delenú plochou prierezu alebo silu vzťahnutú na jednotku plochy vyvolaná vo vnútri materiálu ako odozva na vonkajšie zaťaženie; napätie môže byť ťahové, tlakové, alebo šmykové
medza klzu	yield point, yield stress	napätie, pri ktorom dochádza k plastickej (trvalej) deformácii materiálu v priebehu jeho zaťažovania
pevnosť	ultimate strength	maximálne napätie, ktoré je materiál schopný preniesť pred lomom
rázová pevnosť	impact strength	množstvo energie vzťahnuté na jednotku lomovej plochy spotrebovanej na iniciáciu a rast trhliny
lomová húževnosť	fracture toughness	odolnosť materiálu voči šíreniu trhliny
únava materiálu	fatigue	postupná zmena vlastností materiálu v dôsledku opakovaného zaťažovania; ak je úroveň zaťaženia vysoká, dochádza k iniciácii trhliny, jej rastu a dolomeniu materiálu v celom jeho priereze. Pri cyklickom zaťažení nižšom ako zodpovedá medzi únavy, je garantovaná životnosť materiálu po dobu zodpovedajúcu zmluvnému počtu zaťažujúcich cyklov
tečenie materiálu	creep	postupná zmena rozmerov materiálu podrobeného dlhodobému zaťaženiu nižšiemu ako je medza sklzu
korózia	corrosion	prechod materiálu do termodynamicky stabilnejšieho stavu v dôsledku realizácie chemických alebo elektrochemických reakcií materiálu s prostredím; pri pôsobení konštantného zaťaženia v koróznom prostredí dochádza ku kombinácii oboch účinkov a je pozorované tzv. korózne praskanie (stress corrosion cracking); v prípade, kedy v koróznom prostredí dochádza k opakovaným zmenám zaťaženia, býva pozorovaná tzv. korózna únava (corrosion fatigue)

degradácia materiálu	material degradation	postupné znehodnotenie vlastností materiálu v dôsledku pôsobenia externých faktorov
fáza	phase	homogénna časť systému s rovnakými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami
fázové rozhranie	interface	rozhranie, na ktorom sa skokom menia fyzikálne alebo fyzikálne aj chemické vlastnosti
fázová hranica	phase boundary	oblasť, v ktorej dochádza ku vzájomnému kontaktu dvoch rovnakých fáz

Biokompatibilita a biofunkčnosť sú v prípade biomateriálu rozhodujúce vlastnosti a ich hodnotenie podlieha v súčasnosti pomerne prísnemu skúšaniam a následnému schvaľovaciemu riadeniu. V súlade s US Federal Drug and Food Administration (FDA) sú prípravky používané v medicínskych aplikáciách rozdelené do troch tried. **Trieda I** zahŕňa také prípravky a zariadenia, ktoré pre užívateľa nepredstavujú žiadne alebo veľmi malé riziko. **Trieda II** obsahuje prvky, ktoré znamenajú určité riziko pre užívateľa pri použití a tieto prípravky už musia podliehať štandardizácii, pričom pre **triedu III** je charakteristické, že sú nebezpečné pre užívateľa a musí byť pred ich štandardným použitím uskutočnené dôkladné zhodnotenie. Väčšina implantátov je zaradená do II. a III. triedy a sú vyžadované testy ich účinnosti a bezpečnosti. Podľa ASTM Medical Devices Standards (Annual Book of ASTM Standards, Section 13, Medical Devices, ASTM 1916 Race Street, Philadelphia, Pa, 19103) typy generických biologických testov materiálov a prípravkov sú závislé od konečnej aplikácie. V tab. 1.2 je uvedený prehľad biologických testov použitých na hodnotenie biokompatibility. Tieto testy predstavujú spravidla úvodnú fázu hodnotenia a pokiaľ materiál vyhovuje, sú potom uskutočňované tzv. predklinické skúšky a nakoniec klinické skúšky. Klinické skúšky sú uskutočňované nezávisle od výrobcu (žiadateľa) na niekoľkých nezávislých klinikách a ak sú úspešné, pokračuje schvaľovacie riadenie výrobu. Okrem tejto série testov musí byť zaručená aj kvalita výrobných praxí (Good manufacturing practice) a musia písomnou formou v súlade s pravidlami dokumentovať hodnotenie vlastností materiálov, prípadne údaje o ich sterilizácii, údržbe, dodávkach a zaobchádzaní s každou šaržou. Okrem toho existuje u užívateľov a výrobcov povinnosť informovať príslušný orgán, ktorý povolenie vystavil o akomkoľvek vážnom poškodení zdravia, prípadne smrti súvisiacimi s použitím prípravku (biomateriálu) do 5 dní telefonicky a do 15 dní písomne (od dátumu, kedy sa o prípade dozvedeli).

Tab. 1.2 Prehľad testov uskutočňovaných na hodnotenie biokompatibility

Test	ASTM norma
Cytotoxicita (vlastnosť jedov rozrušujúcich, otravujúcich bunky)	F748
Iritácia (dráždenie) kože	F719
Intramuskulárna (vnútro svalová) a subkutánná (podkožná) implantácia	F748
Krvná kompatibilita	F748
Hemolýza (zrážanlivosť)	F756
Karcinogenita (vyvolanie vzniku zhubných nádorov)	F748
Dlhodobá implantácia	F748
Iritácia mukózne (sliznicovej) membrány	F748
Akútna toxicita pri systémových injekciách	F750
Intrakutánná (vnútrokožná) injekcia	F749
Senzibilizácia (zvýšená citlivosť)	F720
Mutagenicita (zmena dedičných vlastností)	F748
Pyrogenicita (zvyšovanie telesnej teploty)	F748

1.2 Biokompatibilita

Pod pojmom biokompatibilita alebo biologická znášanlivosť sa rozumie vlastnosť materiálu byť pri špecifickej aplikácii znášany živým systémom, pričom musí dôjsť k vhodnej reakcii príjemcu. V závislosti od vzájomnej kompatibility vznikajú v dôsledku vzájomného kontaktu medzi biomateriálom a živým systémom rozdielne interakcie. Živý systém rozpozná vždy prítomnosť cudzej látky a v súlade s ochrannými reakciami, riadenými imunitným systémom, sa snaží eliminovať prítomný cudzí prvok. Reakcia na prítomnosť cudzieho telesa je odlišná v prípade, keď cudzie teleso predstavuje inertný systém a dochádza len k jeho obaleniu chrupavkovitým tkanivom a tým k maximálne novej tolerancii, od reakcie, kedy dochádza k prenosu hmoty medzi biomateriálom a biosystémom. V druhom prípade môže dôjsť k tomu, že živý organizmus použije látky, uvoľnené z implantátu a tie slúžia ako stavebné súčasti biosystému bez toho, že by biosystém negatívnym spôsobom ovplyvnili (potom hovoríme o bioaktívnom a biokompatibilnom materiáli), alebo naopak ich prítomnosť môže viesť k množstvu nežiaducich zmien okolitých tkanív uskutočňovaných *rejekčnými* (odmietnutie) procesmi, súhrnne nazývanými „*noxicita*“ (škodlivosť). Korózia materiálu je vždy podmienkou

uskutočnenia toxickej reakcie, ale nie každá korózia vedie k toxicite. Čím stabilnejšie a menej rozpustné sú primárne korózne produkty, tým lepšia je biokompatibilita.

1.3 Biofunkčnosť

Je pomerne ťažké jednoznačne klasifikovať dôvody použitia biomateriálov, pretože jednotlivé prípady majú vlastné špecifikácie, ktoré sa významne líšia. Napriek tomu v súčasnosti existujú určité skupiny ochorení, kedy je indikované použitie biomateriálov:

a) **Závažné vrodené chyby vedúce k funkčnej nedostatočnosti.** Napríklad defekt v srdcovom svale novorodenca (otvor medzi komorami) vedie celkom jasne k problémom spojeným s cirkuláciou krvi.

b) **Vývojové defekty s funkčnými následkami.** Ide predovšetkým o abnormality rastu a vývoja tela, viazané predovšetkým na skelet (kostru), ako je abnormálne zakrivenie chrbtice, alebo nedostatočný rast (predlžovanie) kostí a pod.

c) **Degeneratívne ochorenia.** Toto je pravdepodobne najfrekvencovanejší prípad, zahŕňajúci mnohé choroby. Napr. deštruktívne zmeny kostí a chrupavkovitých tkanív v dôsledku degeneratívnych a zápalových procesov vedú k deformitám a dysfunkčnosti kĺbov, ateroskleróza modifikuje artérie, kazy zasahujú zubné tkanivo a zákaly ovplyvňujúce očné tkanivo.

d) **Atrofia tkanív alebo postupná strata tkanív.** Príkladom môže byť strata kostného tkaniva v čeľusti ako dôsledok extrakcie zubu.

e) **Tumory vyžadujúce chirurgické odstránenie.** Po odstránení tkaniva je v niektorých prípadoch nutná rekonštrukcia danej oblasti, napríklad po ablácii (amputácii) prsníka, alebo náhrada odstránenej časti kostného tkaniva.

f) **Poranenia tkanív vyžadujúce dočasnú podporu v priebehu procesu liečenia.** Vhodným príkladom sú komplikované kostné zlomeniny, ktoré môžu byť dočasne stabilizované implantátmi.

g) **Požiadavka vytvorenia abnormálnej situácie.** Spravidla ide o liečbu neplodnosti.

h) **Kontrolovaná aplikácia liečiv a účinných látok.** Orálne alebo injekčné užívanie farmaceutík zvýši ich koncentráciu v celom systéme. Efektívnejší spôsob dávkovania liečiv je pomocou ich zavádzania k cieľnému miestu a tým sa znásobí ich účinnosť. Na to slúži celá plejáda implantabilných systémov.

i) **Psychologické problémy, kozmetické a estetické dôvody.** Materiály môžu byť implantované, alebo dodané injekčným spôsobom kvôli vytvoreniu požadovaných kontúr.

1.3.1 Funkčné požiadavky na biomateriály

Biomateriály musia vedľa požiadavky biokompatibility spĺňať aj požiadavku funkčnú. Ide spravidla o komplex vlastností, ktorý môže zahŕňať nasledujúce schopnosti:

a) **Prenos zaťaženia a rozloženia napätia.** Napätové polia v organizme sú veľmi komplexné, pretože muskulatúra je uchytená v mnohých bodoch, v ktorých je prenášané silové zaťaženie. Štruktúra kostí je veľmi závislá od napätového stavu a mení sa v priebehu života. Implantáty túto možnosť nemajú a rozhodujúce sú mechanické vlastnosti ako je tlakové, ťahové a šmykové napätie. Vzhľadom na to, že implantáty sú spravidla konštruované pre niekoľkoročnú funkciu, je nutné vziať do úvahy i tzv. dynamické charakteristiky ako je únavová životnosť, creepová odolnosť, rázová pevnosť a lomová húževnatosť. V prípadoch, kedy sú požiadavky na prenos sily zvýšené, sú uprednostňované kovové materiály, keramika, prípadne zodpovedajúce kompozitné materiály. Prehľad mechanických vlastností vybraných biomateriálov a kostného tkaniva je uvedený v tab. 1.3 a závislosti elastickej deformácie ε a aplikovaného ťahového napätia σ pre rôzne typy materiálov s rozdielnymi modulmi pružnosti E sú uvedené na obr. 1.1.

V poslednom období sa významným faktorom stáva požiadavka tzv. „izoelasticity“, hlavne pri vysoko namáhaných častiach ľudského organizmu. V tomto prípade hrá rolu modul pružnosti E . Kortikálna kosť (kompakta) má hodnotu Youngovho modulu pružnosti $E \sim 20$ GPa, trabekulárna kosť (spongioza) len $E \sim 1$ GPa. Pri zaťažovaní sú napríklad pri bedrovom kĺbe dosahované sily 6 až 7-násobne vyššie ako je ťahová sila vyvedená hmotnosťou pacienta a rozdiely v elastickej deformácii kosti a keramiky (modul pružnosti Al_2O_3 keramiky $E \sim 380$ GPa) je výrazný, pretože v oblasti pružnej deformácie (ε) platí pre normálové napätie (σ) vzťah:

$$\varepsilon_i = \frac{\sigma}{E_i} \quad (1.1)$$

a podobne pre šmykové napätie (τ) relácia medzi šmykovou deformáciou (γ) a šmykovým napätím:

$$\gamma_i = \frac{\tau}{G_i} \quad (1.2)$$

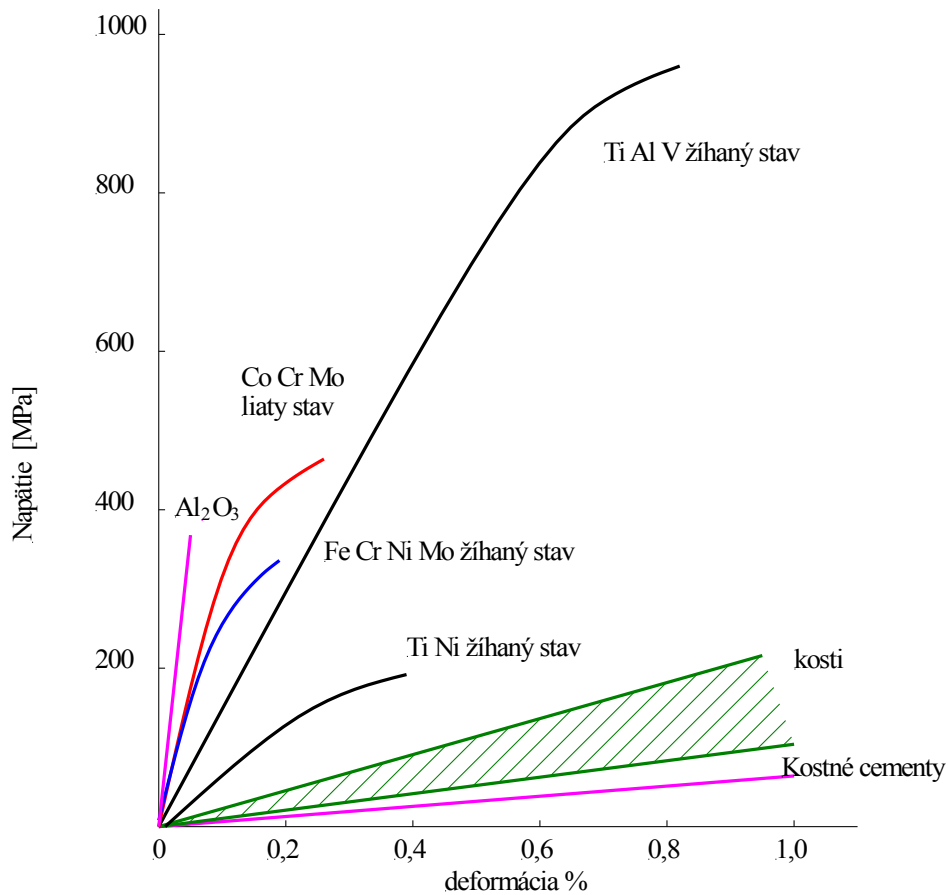
{šmykový modul pružnosti G je v relácii s Youngovým modulom pružnosti $G = \frac{E}{2(1 + \mu)}$, μ je Poissonov pomer}.

Tab 1.3 Hodnoty vybraných mechanických vlastností a modulu pružnosti najčastejšie používaných implantátov v porovnaní s kostným tkanivom

Materiál	Tvrdosť HV	E [MPa]	Rm[MPa]	Rd [MPa]
Al ₂ O ₃	2 300	380 000	300	4 000
Kobaltové zliatiny	260	220 000	650	650
Nehrdzavejúca Cr-Ni-Mo oceľ	160	190 000	480	480
Ti komerčnej čistoty	150	110 000	450	450
Ti zliatiny	300	110 000	850	850
Kosť kompakta	60	17 000	100	-
Kosť spongiosa	-	1 000	-	-
POM, PMMA (kostný cement)	-	3 000	70	-
polyetylén	-	1 000	30	25
E - modul pružnosti [MPa], Rm - pevnosť v ťahu [MPa], Rd- pevnosť v tlaku [MPa]				

Na rozhraní kosť/implantát vzniká pomerne veľká koncentrácia napätia, ktorá vedie k opakovanému mikropohybu medzi implantátom a kosťou. Pri kovoch je stav o niečo priaznivejší v porovnaní s keramikou (modul pružnosti pri Ti a Ti zliatinách $E = 110$ GPa, pri oceli $E = 195$ GPa, pri kobaltových zliatinách $E = 220$ GPa), avšak objektívne je nutná tendencia ďalej zvyšovať pevnosť spojenia medzi implantátom a kosťou, pretože rozdiely sú stále výrazné. Jednou z ciest je práve nanášanie poréznych nástrekov na povrch implantátov, ktoré majú veľmi veľkú plochu spojenia a tým je veľkosť napätia pôsobiaceho na rozhraní znižovaná. Druhou možnosťou je nájsť dostatočne pevný materiál s modulom pružnosti relatívne blízkym modulu pružnosti kosti. Určitou možnosťou je použiť materiály, ktoré v priebehu zaťažovania transformujú (pseudoelastické správanie kovov s tvarovou pamäťou) a zaťažovací cyklus sa týmto stáva podstatne mäkkší. Pri pamäťových zliatinách je „modul pružnosti“ veľmi závislý od stavu štruktúry.

Kombinácia pamäťových zliatin s plazmovo nastriekanými povrchmi vytvára predpoklady pre optimalizáciu vlastností v tomto smere. Ďalšie kompozitné materiály, predovšetkým kombinácie plastov (modul pružnosti polyetylénu $E = 1$ GPa, avšak nízka pevnosť v tlaku a ťahu 25, resp. 30 MPa) s uhlíkovými vláknami, vytvárajú v tomto smere nádejné možnosti. Podobne nádejné sú kombinácie plastov s pamäťovými zliatinami a Ti zliatin s pamäťovými materiálmi.



Obr. 1.1 Deformačné správanie vybraných materiálov s rozdielnou hodnotou modulu pružnosti E

b) **Artikulácia.** Pri všetkých náhradách kĺbov a náhradách šľachového aparátu je požadované veľmi nízke trenie a dobrá pohyblivosť. Prirodzené zdravé kĺby a šľachy sú mazané synoviálnou tekutinou a kombinácia chrupavka/synoviálna tekutina zaručuje výbornú artikuláciu. Umelé náhrady nezaručujú, že bude zachovaná lubrikačná funkcia, a preto je požadovaný vysoko leštený povrch. V súčasnosti je vedená diskusia z hľadiska nájdenia optimálnej tretej dvojice kov – kov, kov – plast, keramika - kov, pričom konvexný povrch musí byť z tribologického hľadiska tvrdší ako konkávny.

c) **Kontrola toku krvi.** Pohyb krvi v kardiovaskulárnom systéme je relatívne jednoduchý, sú vyrábané zariadenia, ktoré pumpujú krv (umelé srdcia), vedú krv (artérie – tepny a vény – žily), a ktoré riadia tok krvi – chlopne.

d) **Kontrola toku tekutín.** Niektoré vrodené vývojové chyby spôsobujú poruchu drenáže mozgomiešneho (cerebrospinálneho) moku, čo vedie k vnútrolebečnej hypertenzii s fatálnymi následkami. Preto je nutná artificiálna (umelo vytvorená) drenáž z dutiny lebečnej do dutiny brušnej alebo srdcovej predsiene. Na tento účel sa využívajú trubice, ktoré musia mať chlopne, aby zabránili spätnému toku krvi a moku. Obdobne je nutné kontrolovať tok v močovom trakte.

e) **Zapĺňovanie priestoru.** V kozmetických prípadoch alebo pri absencii väčšej časti kostného tkaniva sú priestory vyplnené vhodným materiálom.

f) **Generácia a aplikácia elektrických stimulov.** Činnosť svalov je riadená elektrickými stimulmi, príkladom je kardiostimulátor.

g) **Prenos svetla.** Umelé a kontaktné šošovky sú typickými príkladmi uplatnenia materiálov so špeciálnymi optickými vlastnosťami.

h) **Prenos zvukového signálu.** Náhrady poranených kostičiek v strednom uchu, ktoré substituujú vibrácie a s nimi spojený prenos zvukového signálu.

1.4 Klasifikácia biomateriálov

Biomateriály, definované ako neživé materiály použité v medicínskom prípravku určenom na interakciu s biologickými systémami, môžu byť rozdelené v závislosti od ich chemického zloženia do nasledujúcich skupín:

- kovy,
- keramika a bioaktívne sklá,
- uhlík,
- polyméry,
- kompozity.

Implantáty sú potom spravidla klasifikované v súlade s reakciou, ktorú vyvolajú vo vnútri organizmu.

Biotolerantné implantáty (kostný cement, nehrdzavejúca oceľ, kobaltové zliatiny) sú po implantácii do živého systému obalené vrstvou chrupavkovitého tkaniva, ktoré tvorí prechod medzi kosťou a inertným materiálom.

Bioinertné implantáty (Al_2O_3 , ZrO_2 , uhlíkové materiály, Ti a Ti zliatiny) sú charakterizované priamym kontaktom medzi implantátom a okolitým kostným tkanivom.

Tieto materiály sú charakteristické tým, že vytvárajú stabilnú oxidickú vrstvu na svojom povrchu.

Bioaktívne implantáty (vybrané bioaktívne sklá, prípadne vitrokeramika, kalcium – fosfátová keramika) sú charakterizované tvorbou priamej chemickej väzby medzi implantátom a kostným tkanivom.

2 VNÚTORNÁ STAVBA LÁTOK

2.1 Atóm

Základnou stavebnou časticou látok je **atóm**, ktorý pozostáva z kladne nabitého jadra (protóny a neutróny) a zo záporne nabitého elektrónového obalu tvoreného elektrónmi, ktorých počet sa rovná počtu protónov v jadre. Elektrónový obal je nositeľom chemických vlastností atómu. Predstavy o jeho stavbe sa postupne vyvíjali, až sa dospelo k súčasnej predstave založenej na princípoch **vlnovej (kvantovej) mechaniky**.

Podľa vlnovej mechaniky sú medzi mikročasticami a makročasticami viaceré fyzikálne odlišnosti, znemožňujúce opísanie ich pohybu (a teda aj pohybu elektrónov) rovnicami klasickej mechaniky:

a) **kvantovanie energie** – kým energia makroobjektov môže pri ich pohybe nadobúdať ľubovoľné hodnoty – môže sa meniť spojite (kontinuálne), mikročastice môžu nadobúdať len určité hodnoty energií, medzi ktorými sú oblasti "zakázaných hodnôt energií". Mikročastica môže meniť svoju energiu len získaním alebo uvoľnením takého množstva energie, ktoré zodpovedá práve rozdielu dovolených energetických hladín. Energia sa nemení spojite, ale diskkrétne, po určitých kvantách.

b) **vlnovo - korpuskulárny, t. j. dualistický charakter** – napr. elektrón (podobne ako fotón) má aj vlastnosti vlnenia aj vlastnosti častice. Vlnovú dĺžku λ vlny spojenej s pohybom elektrónu možno vyjadriť:

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} \quad (2.1)$$

kde m_e – pokojová hmotnosť elektrónu, v – rýchlosť elektrónu, λ – vlnová dĺžka elektrónu, h – Planckova konštanta

c) **fyzikálne veličiny, ktoré charakterizujú stav danej častice, nemožno určiť s ľubovoľnou presnosťou – tzv. Heisenbergov princíp neurčitosti**: elektrón má principiálne obmedzenú presnosť súčasného určenia jeho polohy a rýchlosti, čím presnejšie určíme polohu, tým menej presne určíme rýchlosť a naopak. Preto môžeme hovoriť len o priestore, v ktorom sa elektrón s najväčšou pravdepodobnosťou nachádza. Tento priestor sa označuje ako **orbitál**.

Stav elektrónu v orbitále je charakterizovaný *kvantovými číslami* n , l , m_l . Kvôli úplnému opisu stavu elektrónu pridávame ešte štvrté kvantové číslo m_s .

- n – *hlavné kvantové číslo* definuje diskkrétne energetické stavy elektrónu v okolí jadra a udáva príslušnosť orbitálu k určitej kvantovej sfére (hladine). Teoreticky môže nadobúdať hodnoty $1 - \infty$. Pre atóm v základnom stave nadobúda hodnoty od 1 po 7: $n = 1$ (sféra K), $n = 2$ (sféra L), $n = 3$ (M), $n = 4$ (N), $n = 5$ (O), $n = 6$ (P), $n = 7$ (Q).

- l – *vedľajšie kvantové číslo* vyjadruje energetické odchýlky elektrónu v rámci kvantovej sféry definovanej hlavným kvantovým číslom, ktoré vznikajú v dôsledku vzájomného ovplyvňovania sa elektrických polí jednotlivých elektrónov v atóme (l vlastne vyjadruje tvar orbitálu). Vedľajšie kvantové číslo l môže nadobúdať hodnoty od 0 až po $n-1$. Pre rozdielne vedľajšie kvantové čísla $l = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ sú orbitály nazvané s, p, d, f, g, h, \dots . Ak sú atómy v základnom stave, l nadobúda hodnoty 0, 1, 2, 3 (tab. 2.1, obr. 2.1).

Tab.2.1 Prehľad orbitálov podľa hodnoty vedľajšieho kvantového čísla l

Hodnota l	Názov orbitálu	Tvar orbitálu
0	<i>s orbitál</i>	gul'ový tvar
1	<i>p orbitál</i>	priestorová osmička
2	<i>d orbitál</i>	priestorový štvorlístok alebo priestorová osmička s prstencom
3	<i>f orbitál</i>	zložitý

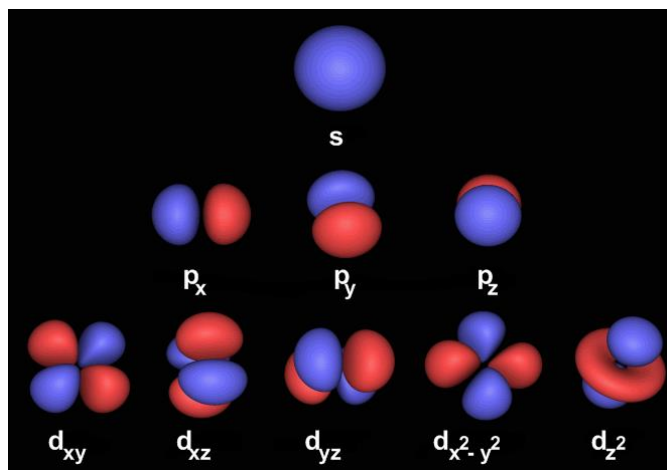
- m_l – *magnetické kvantové číslo* charakterizuje štiepenie energetických hladín vo vonkajšom magnetickom poli. Orbitály s rovnakým l a odlišným m_l majú rôznu orientáciu v priestore (obr. 2.1). Magnetické kvantové číslo nadobúda hodnoty $-l, \dots, 0, \dots, +l$ (tab. 2.2).

- m_s – *spinové kvantové číslo* vyjadruje vnútorný moment hybnosti a vnútorný magnetický moment častice (zjednodušene možno povedať, že udáva smer rotácie elektrónu): $m_s = \pm 1/2$.

Tab. 2.2 Hodnoty magnetického kvantového čísla m_l pre orbitály s, p, d, f

Hodnota l	Názov orbitálu	Hodnoty m_l	Počet orbitálov	Počet elektrónov
0	<i>s orbitál</i>	0	1	2
1	<i>p orbitál</i>	-1, 0, 1	3	6
2	<i>d orbitál</i>	-2, -1, 0, 1, 2	5	10
3	<i>f orbitál</i>	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	14

Na jednom orbitále môžu byť najviac dva elektróny a to s opačným spinom.
Uvedené štyri kvantové čísla úplne opisujú stav elektrónu a obsah jeho energie.

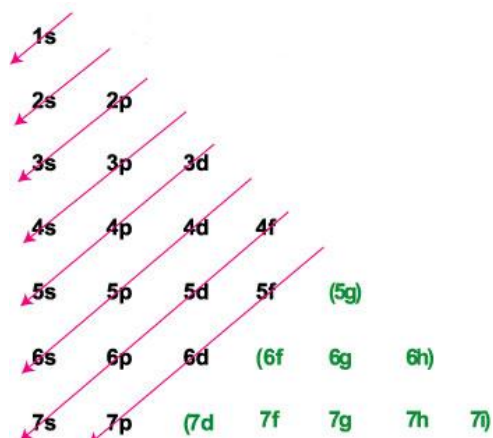


Obr. 2.1 Schéma symetrie orbitálov *s*, *p*, *d*

Elektrónová štruktúra atómov nie je náhodná, ale vyplýva z určitých zákonitostí, ktoré sa súborne nazývajú **výstavbový princíp**. Tento princíp spočíva v nasledujúcich pravidlách:

- Orbitály sa obsadzujú elektrónmi podľa **pravidla minimálnej energie**, t.j. od najnižšej energie po najvyššiu. Poradie obsadzovania je nasledujúce: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$. Názornejšie môžeme poradie obsadzovania posúdiť z obr. 2.2.
- **Hundovo pravidlo (pravidlo maximálnej multiplicity)** – orbitály s rovnakou energiou (tzv. degenerované orbitály) sa obsadzujú tak, aby mali maximálny počet nespárených elektrónov – sú to orbitály s rovnakým n a l , líšiace sa m_l (napr. $2p$ – sú to tri orbitály p_x, p_y, p_z , $m_l = -1, 0, 1$).

Elektróny vo viacelektrónovom systéme musia tiež vyhovovať **Pauliho vylučovaciemu princípu**, podľa ktorého v elektrónovom obale určitého atómu nemôžu byť dva elektróny, ktoré majú všetky štyri kvantové čísla rovnaké. Ak majú n, l, m_l rovnaké, znamená to, že sa nachádzajú na jednom orbitále a musia sa líšiť spinom (tvoria elektrónový pár).



Obr. 2.2 Diagonálne znázornenie výstavbového princípu obsadzovania orbitálov elektrónmi: orbitály sa obsadzujú v smere šípok, energia rastie od orbitálu 1s po orbitál 7p. (Orbitály znázornené zelenou farbou sú k dispozícii, ale sa nezapĺňajú, ak sú atómy v základnom stave)

2.2 Periodická sústava chemických prvkov

Chemický prvok je látka zložená z atómov, ktoré majú rovnaký počet protónov v jadre. Začiatkom 19. storočia boli už známe rôzne chemické prvky, ale nebola jasná podstata podobnosti alebo odlišnosti ich chemických vlastností. Viacerí vedci sa v tomto období pokúšali usporiadať prvky podľa rastúcich atómových hmotností. Neboli však urobené žiadne závery, na základe ktorých by sa dali posúdiť vzťahy a súvislosti medzi prvkami.

Otázku usporiadania chemických prvkov s konečnou platnosťou vyriešil **D. I. Mendelejev**, ktorý bol presvedčený, že medzi nimi existuje zákonitá súvislosť, ktorá ich spája do jednej sústavy a atómová hmotnosť je základnou vlastnosťou, ktorá je vyjadrením tejto súvislosti. 63 vtedy existujúcich prvkov usporiadal podľa rastúcej atómovej hmotnosti do tzv. **prírodného radu prvkov**, ktorý rozdelil na úseky - **periódy**, po ktorých sa opakovali prvky s podobnými vlastnosťami. Neskôr periódy usporiadal pod seba do tabuľkovej formy.

V r. 1869 sformuloval Mendelejev **periodický zákon**: „Vlastnosti prvkov periodicky závisia od atómovej hmotnosti“. Po získaní poznatkov o vnútornej stavbe atómov bol tento zákon preformulovaný do dnešnej podoby: „**Vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich protónových čísiel**“. **Táto periodicitu je priamo podmienená periodicitou vo výstavbe elektrónových obalov.**

Súčasná periodická sústava obsahuje 118 chemických prvkov, ktoré sú usporiadané do **7 horizontálnych periód** a **8 vertikálnych skupín**, obr. 2.3. Prvky v danej perióde majú rôzny počet valenčných elektrónov, ale v rovnakej valenčnej vrstve, t. j. ich maximálna hodnota hlavného kvantového čísla n je rovnaká (číslo periódy udáva, na koľkých kvantových sférach sú umiestnené elektróny určitého prvku).

Každá z 8 skupín periodickej sústavy prvkov sa delí na **hlavnú (A)** a **vedľajšiu (B) podskupinu**. Hlavné podskupiny sú tvorené neprechodnými prvkami, vedľajšie podskupiny sú tvorené prechodnými prvkami.

Prvky, ktoré sa nachádzajú v spoločnej podskupine, majú rovnakú stavbu valenčnej sféry, odlišujú sa počtom ostatných kvantových sfér (teda maximálnym hlavným kvantovým číslom n). Sú to tzv. **analogické prvky** s podobnými chemickými vlastnosťami. Z umiestnenia prvkov hlavných podskupín (t. j. podľa čísla periódy a podskupiny) možno priamo určiť ich elektrónovú konfiguráciu.

Pre tieto prvky platí, že číslo podskupiny udáva počet ich valenčných elektrónov a teda aj maximálny počet elektrónov, ktoré sa môžu zúčastniť na tvorbe chemickej väzby.

Zaužívané názvy niektorých podskupín:

- IA - **alkalické kovy**
- IIA - **kovy alkalických zemín**
- VIIIA - **vzácne plyny**
- VIIB - tzv. triády - **triáda Fe**
 - **ľahké platinové kovy**
 - **ťažké platinové kovy**

IA		IIA		protonové číslo symbol prvku										VIIIA																								
1 H		2 He		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																			
Li		Be		IIIB			IVB			VB			VIB			VIIB			VIIIB			IIIB		IIIB														
K		Ca		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb		Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
Cs		Ba		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
Fr		Ra		Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo																			
				Lantanoidy																Aktinoidy																		
58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu											
90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr											

2.3 Periodická sústava prvkov (kovy, nekovy, polokovy)

2.3 Chemické väzby

Väčšina atómov sa prirodzene nevyskytuje samostatne, ale má tendenciu spájať sa a viazať do väčších stabilnejších celkov (výnimkou sú atómy vzácnych plynov). **Chemická väzba je druh stabilizačnej interakcie medzi atómami tvoriacimi molekulu alebo všeobecne chemickú látku.**

Chemickou väzbou medzi rôznymi atómami sa vytvára **zlúčenina**, ktorá má v porovnaní s pôvodnými látkami úplne odlišné vlastnosti. Výsledné vlastnosti zlúčeniny nie sú jednoduchým „zložením“ chemických vlastností jej zložiek (napr. sodík – reaktívny mäkký kov striebornej farby, chlór – jedovatý bledozelený plyn, NaCl – biela kryštalická látka slanej chuti). V procese tvorby chemickej väzby nastávajú zložité zmeny potenciálnej a kinetickej energie elektrónov. Nevyhnutnou podmienkou vzniku väzby je, aby novovzniknutá sústava mala nižšiu vnútornú energiu (bola energeticky stabilnejšia) v porovnaní s energiou voľných atómov. Na základe podstaty väzby a mechanizmu jej vzniku rozoznávame nasledujúce väzby:

- **kovalentnú** (jej špeciálnym prípadom je **donorno - akceptorová** väzba),
- **iónovú**,
- **kovovú**.

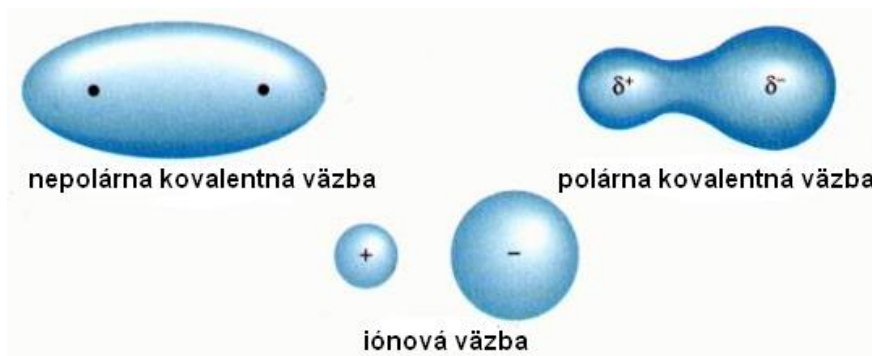
K chemickým väzbám priradujeme tiež medzimolekulové príťažlivé sily:

- **Van der Walsove sily**,
- **vodíková väzba (väzba vodíkovými mostíkmi)**.

Podstatou **kovalentnej väzby** je vytvorenie **spoločného väzbového elektrónového páru**, na ktorý poskytne každý zúčastnený atóm jeden valenčný elektrón. Takáto väzba sa označuje ako **jednoduchá kovalentná väzba** (označuje sa čiarkou, napr. H – H, Cl – Cl). Ak každý zúčastnený atóm poskytne viac elektrónov (2 alebo 3), väzba je tvorená dvomi alebo tromi väzbovými elektrónovými párami, ide o **násobnú kovalentnú väzbu**.

S kovalentnou väzbou sa stretávame v látkach plynného, kvapalného aj tuhého skupenstva. Sú ňou viazané atómy v molekulách plynov (napr. H₂, O₂, CO₂), kvapalín (napr. voda, etanol, benzén), atómy v kryštáloch rôznych typov (napr. diamant, kremeň - atómové kryštály, grafit - vrstevnaté kryštály, jód - molekulové kryštály). V zásade je to väzba medzi atómami nekovov. Ak kovalentná väzba spája dva rovnocenné atómy, ako je to napr. v molekulách H₂, N₂, Cl₂, elektrónová hustota spoločného väzbového elektrónového páru je rovnomerne rozložená medzi jadrami zúčastnených atómov. Obidve jadrá rovnako príťahujú väzbový elektrónový pár (majú rovnakú **elektronegativitu**) a v takom prípade hovoríme o **nepolárnej kovalentnej väzbe** (obr. 2.4).

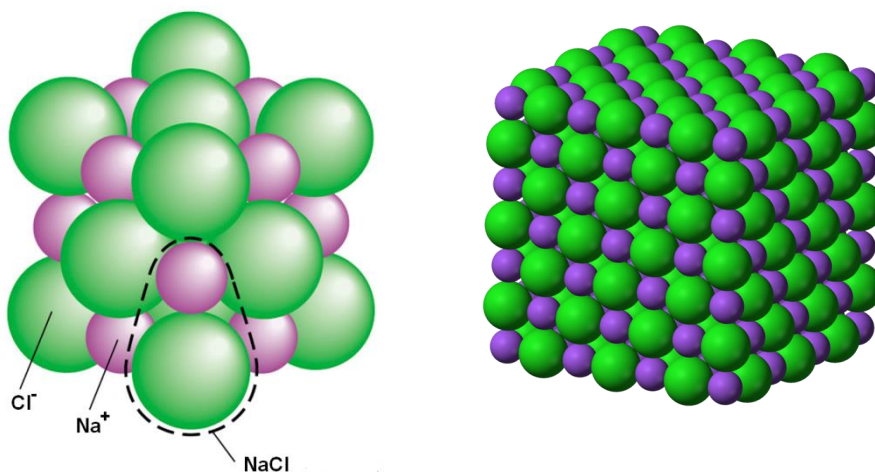
Ak sú kovalentnou väzbou spojené dva rôzne atómy, väzbový elektrónový pár nie je k nim priťahovaný rovnakou silou, ale posúva sa bližšie k atómu s vyššou elektronegativitou, ktorý ho viac priťahuje. Tým sa v okolí tohto atómu zvyšuje elektrónová hustota a preto tu vzniká čiastočne záporný náboj, kým v oblasti druhého atómu, kde sa hustota náboja znižuje, prevláda náboj kladný. Väzba tohto druhu sa všeobecne označuje ako **polárna kovalentná väzba** (obr. 2.4).



Obr. 2.4 Rozloženie elektrónovej hustoty pri nepolárnej, polárnej a iónovej väzbe

Za hranicu medzi polárnou a nepolárnou kovalentnou väzbou sa pokladá rozdiel elektronegativít zúčastnených prvkov $\Delta x = 0,4$. Ak je $\Delta x < 0,4$, väzba sa pokladá za nepolárnu, pri $\Delta x > 0,4$ ide o polárnu väzbu. Ak je rozdiel elektronegativít zúčastnených atómov $\Delta x = 1,7$; väzba je na 50 % kovalentná a na 50 % iónová. Pri $\Delta x > 1,7$ (väzba medzi kovmi s veľmi nízkou elektronegativitou a nekovmi s vysokou elektronegativitou) je väzba prevažne iónová a označujeme ju ako **iónovú väzbu** (obr. 2.4). Veľký rozdiel elektronegativít spôsobí odtrhnutie najslabšie viazaného elektrónu (alebo elektrónov) z menej elektronegatívneho atómu a jeho (ich) pribratie do valenčnej sféry elektronegatívnejšieho atómu. Z atómu s nižšou elektronegativitou sa stáva kladný ión - **katión** (napr. $\text{Na} - 1e^- \rightarrow \text{Na}^+$), z atómu s vyššou elektronegativitou záporný ión - **anión** (napr. $\text{Cl} + 1e^- \rightarrow \text{Cl}^-$). Podstatou iónovej väzby už teda nie je spoločný elektrónový pár ale elektrostatická príťažlivá sila medzi katiónom a aniónom (obr. 2.4).

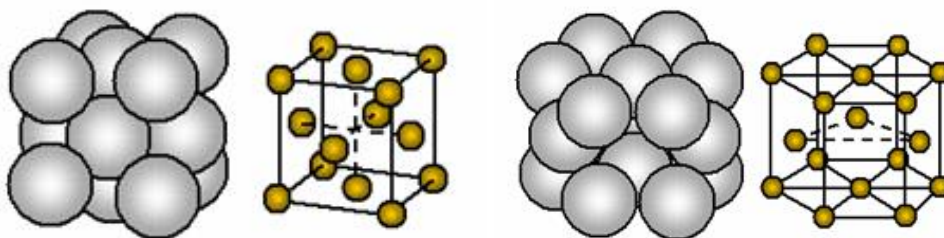
Iónová väzba nemá smerovú povahu, pretože elektrické polia okolo katiónu a aniónu sú guľovo symetrické. Príťažlivosť medzi katiónom a aniónom preto v skutočnosti nekončí priťahovaním sa v rámci jedného páru ale vzniká štruktúra - **iónový kryštál** (obr. 2.5), v ktorom je každý ión zo všetkých strán obklopený opačne nabitými iónmi (väzbové priťahovanie zo všetkých strán).



Obr. 2.5 Znáornenie rozmiestnenia katiónov a aniónov v iónovom kryštáli (na príklade NaCl)

Iónová väzba je väzba typická pre soli, ktoré sú za bežných podmienok tuhé kryštalické látky, tavia sa pri vysokej teplote (napr. NaCl 801°C), ich tavenina vedie elektrický prúd. Iónové zlúčeniny sa dobre rozpúšťajú vo vode a v polárnych rozpúšťadlách za vzniku elektricky vodivých roztokov – elektrolytov. Charakteristickou vlastnosťou iónových kryštálov je tiež ich krehkosť.

Kovy sú s výnimkou ortuti tuhé kryštalické látky s tesným usporiadaním stavebných častíc (obr. 2.6) a s typickými fyzikálnymi vlastnosťami - kovovým leskom, elektrickou a tepelnou vodivosťou, tvárnosťou, vysokou pevnosťou. Spomenuté vlastnosti vyplývajú z charakteru väzieb medzi atómami v kryštáloch kovov.



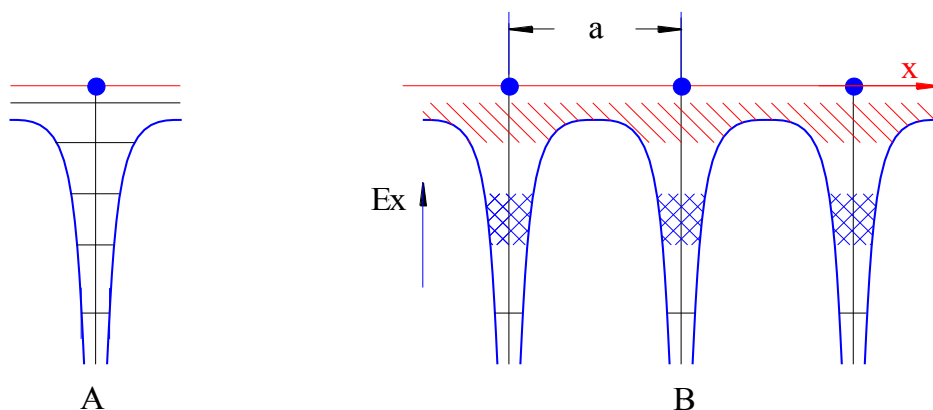
Obr. 2.6 Znáornenie najtesnejšieho usporiadania stavebných častíc v mriežkach kovov

Z kryštálovej štruktúry kovov vyplýva, že atómy nemôžu byť navzájom viazané lokalizovanými dvojelektrónovými väzbami, lebo nemajú dostatočný počet valenčných

elektrónov na ich vytvorenie. Napr. lítium kryštalizuje v kubickej priestorovo centrovanej mriežke, teda každý atóm lítia by potreboval 8 elektrónov na vytvorenie dvojelektrónových väzieb s každým najbližším atómom. Je zrejmé, že s jedným valenčným elektrónom atómu Li sú takéto väzby nerealizovateľné.

Väzba medzi atómami v kryštáloch kovov nemá smerový charakter, ani násobnosť. Je potrebné ju považovať za *extrémny prípad delokalizovanej kovalentnej väzby*, ktorej podstatou je prekrývanie vonkajších orbitálov v atóme s obdobnými, ktoré ho v kryštálovej štruktúre obklopujú (počet určuje koordinačné číslo). Veľmi zjednodušene si možno kovový kryštál predstaviť ako súbor kationov kovu umiestnených v uzloch mriežky medzi ktorými sa voľne pohybujú valenčné elektróny, tzv. elektrónový plyn.

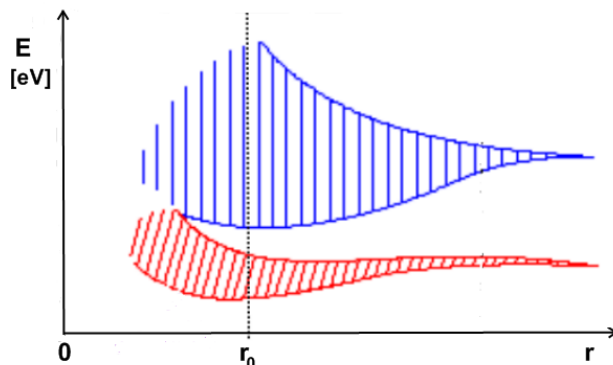
Kvantová mechanika vysvetľuje kovovú väzbu pomocou tzv. *pásovej teórie*, ktorá aplikuje teóriu molekulových orbitálov na systémy s veľkým počtom vzájomne pôsobiacich atómov. Ak kryštál predstavuje sústavu s N atómami, lineárnou kombináciou pôvodných atómových orbitálov sa vytvorí N viaccentrových molekulových orbitálov ktorých energetické hladiny sú si veľmi blízke, takže vytvárajú takmer spojitý *energetický pás* (obr. 2.7). Každý hladine v energetickom páse teda zodpovedá molekulový orbitál, ktorý je lineárnou kombináciou všetkých atómových orbitálov (počet molekulových orbitálov sa rovná počtu atómov viazaných v štruktúre).



Obr. 2.7 Potenciál a energetické hladiny elektrónu v izolovanom atóme (A) a v kryštále (B): E_x - energia, x - vzdialenosť elektrónu od stredu atómov, a - mriežková konštanta

Väzbové molekulové orbitály tvoria *valenčný energetický pás* obsahujúci valenčné elektróny. Interakciou nezaplnených protiväzbových molekulových orbitálov vzniká

vodivostný energetický pás. V smere rastu energie je valenčný pás posledný obsadený pás a vodivostný nasledujúci prázdny pás (obr. 2.8).



Obr. 2.8 Znáznornenie valenčného (červená farba) a vodivostného (modrá farba) energetického pásu: r_0 - rovnovážna vzdialenosť medzi jadrami atómov tvoriacich kryštál

Šírka energetického pásu narastá so znižujúcou sa vzdialenosťou atómov v kryštáli. Energia E jednotlivých hladín tiež podlieha zmenám aké nastávajú pri chemickej väzbe, pričom rovnovážnej vzdialenosti atómov r_0 v kryštáli (mriežkovej konštante) zodpovedá minimum energie valenčných orbitálov.

V závislosti od elektrónovej štruktúry atómov a symetrie kryštálovej mriežky sa môžu valenčný a vodivostný pás **častočne prekrývať** alebo je medzi nimi tzv. **zakázaný pás**, tvoriaci energetickú bariéru (E_g - energy gap).

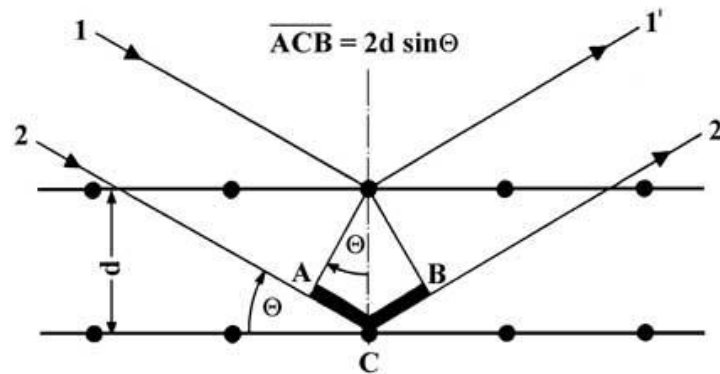
Existencia zakázaného pásu súvisí s možnosťou odrazu elektrónu od uzlov kryštálovej mriežky, ak má energiu zodpovedajúcu vlnovej dĺžke λ , pri ktorej je splnená Braggova podmienka pre difrakciu:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2.2)$$

kde λ – vlnová dĺžka lúča (elektrónu), θ – uhol dopadu, d - medziatómová vzdialenosť v mriežke, n - celé číslo. Aby bol elektrón voľne pohyblivý, nesmie byť jeho energia v oblasti vymedzenej Braggovou podmienkou. Rovnica (2.2) vyplýva z vyjadrenia dráhového rozdielu (ACB) medzi lúčmi 1,1' a 2,2' (obr. 2.9).

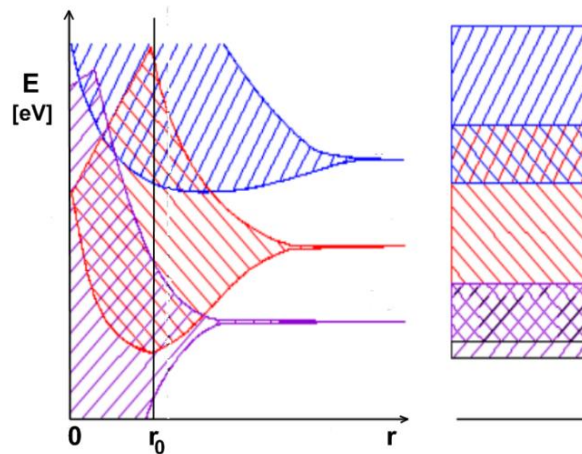
Oblasti prípustných energií pre pohyb elektrónu (t. j. valenčný a vodivostný pás) sa nazývajú **Brillouinove zóny**. Predstavujú priestor, v ktorom sa spojiť môže meniť vlnová dĺžka λ a energia elektrónu. Brillouinove zóny sú definované geometrickým usporiadaním kryštálu a preto sú ohraničené pravidelnými geometrickými plochami.

O vodivosti alebo nevodivosti tuhej látky rozhoduje vzájomná poloha a zaplnenosť valenčného a vodivostného energetického pásu. Šírka zakázaného pásu je pri vodičoch nulová ($E_g = 0$), pretože valenčný a vodivostný pás sa čiastočne prekrývajú (obr. 2.10). V zmysle pásovej teórie kovov sa na vedení prúdu môžu zúčastňovať elektróny, ktoré majú vo valenčnom a vodivostnom pásu k dispozícii voľné energetické hladiny.



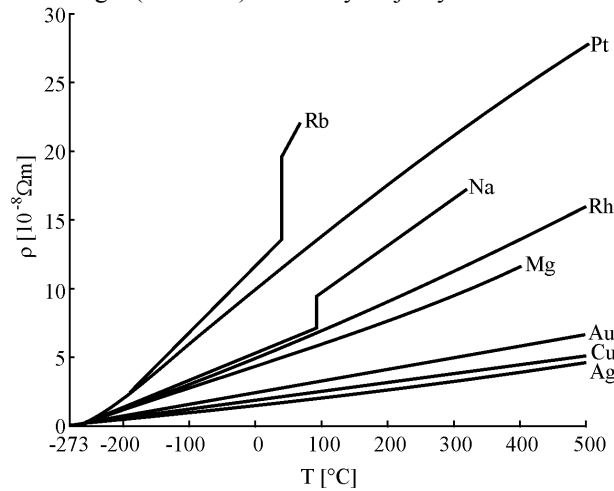
Obr. 2.9 Znárodnenie dráhového rozdielu lúčov 1,1' a 2,2' pri odraze od uzlov dvoch susedných rovin kryštálovej mriežky

Vodiče kladú malý odpor toku elektrónov, ak je na ne aplikovaný malý potenciálový rozdiel. Ich rezistivita sa pohybuje v rozmedzí $10^{-6} - 10^{-8} \Omega\text{m}$. So vzrastajúcou teplotou vodivosť klesá (obr. 2.11) a s čistotou kovov stúpa.

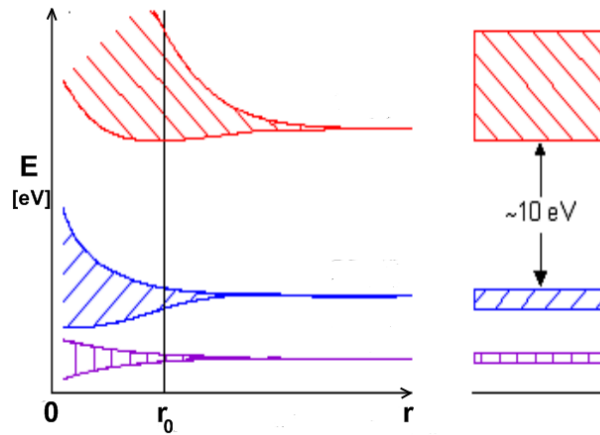


Obr. 2.10 Znárodnenie čiastočného prekrývania valenčného (červená farba) a vodivostného (modrá farba) energetického pásu vodičov

Ne vodiče (izolatory) majú široký zakázaný pás ($E_g > 3$ eV). Valenčný pás majú úplne zaplnený elektrónmi, na preskok elektrónov z valenčného do vodivostného pásu by bolo treba príliš veľa energie (obr. 2.12). Izolatory majú vysokú rezistivitu $10^8 - 10^{20}$ Ωm .



Obr. 2.11 Závislosť rezistivity kovových vodičov od teploty



Obr. 2.12 Znáozornenie oddelenia valenčného (červená farba) a vodivostného (modrá farba) energetického pásu širokým zakázaným pásom u ne vodičov

Pre polovodiče je charakteristický úzky zakázaný pás ($0,1 < E_g < 3$ eV). Valenčný pás majú zaplnený, ale vzhľadom na malú šírku zakázaného pásu možno vodivosť vyvolať dodaním energie zvonka (napr. zvýšením teploty alebo osvetlením). Takto sa môžu

elektróny dostať do voľných hladín vodivostného pásu a zúčastniť sa na vedení elektrického prúdu. Vodivosť polovodičov vzrastá aj pridaním vhodnej prímеси, ktorej energetické hladiny ležia v oblasti zakázaného pásu. Vlastnosti polovodičov majú napr. kremík, germánium, selén, telúr, bór. Rezistivita polovodičov sa pohybuje v širokom rozpätí medzi jeho medznými hodnotami pre vodiče a izolátory.

2.4 Magnetické vlastnosti látok

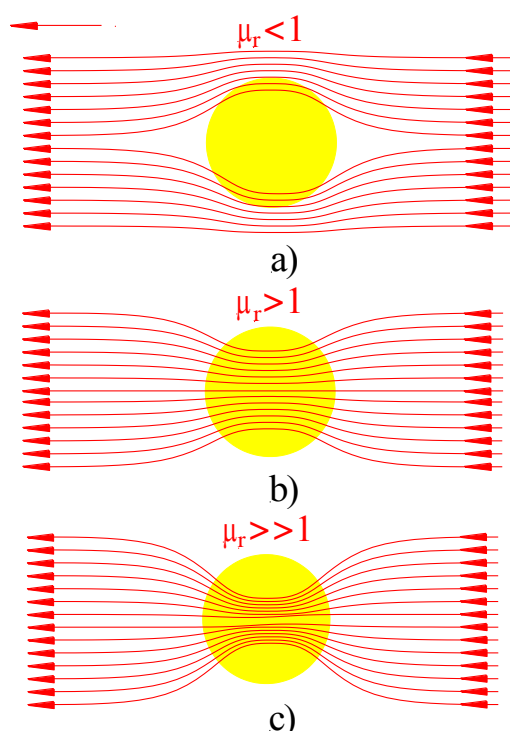
Fyzikálnu podstatu *magnetizmu* podľa kvantovej teórie bližšie vysvetľuje predmet fyzika. Pre naše potreby vytvoríme zjednodušenú predstavu podstaty magnetizmu, pomocou ktorej môžeme pochopiť jednotlivé typy magnetizmu. Vychádzame z predpokladu, že okolo vodiča, ktorým tečie elektrický prúd, vzniká *elektromagnetické pole*. Každý elektrón pohybujúci sa v elektrónovom obale atómu, tvorí závit (vodič), ktorým tečie elektrický prúd. Magnetický moment, ktorý vznikne pohybom elektrónu v orbitále, nazývame *orbitálny („dráhový“) magnetický moment M_l* . Okrem tohto momentu vzniká ešte moment od rotácie elektrónu okolo vlastnej osi, ktorý sa nazýva *spinový magnetický moment M_s* . Podľa toho, ktorý z magnetických momentov prevláda, a aká je ich vzájomná interakcia, môžeme magnetické vlastnosti látok rozdeliť na:

- diamagnetizmus,
- paramagnetizmus,
- feromagnetizmus (antiferomagnetizmus, feromagnetizmus).

Diamagnetizmus je v základe spôsobený elektromagnetickou indukciou. Účinkom vonkajšieho magnetického poľa sa zmení pohyb elektrónu v jednotlivých orbitáloch atómu a atóm tak získava malý moment opačného smeru než magnetické pole, ktoré ho vyvolalo. Diamagnetizmus je teda všeobecnou vlastnosťou látok. Pozorujeme ho vo všetkých prípadoch, keď atómy, molekuly alebo ióny majú vykompenzovaný orbitálny a spinový magnetický moment a teda výsledný magnetický moment sa rovná nule. Pri pôsobení vonkajšieho magnetického poľa elektróny elektrónového obalu získajú prírastok uhlovej rýchlosti. Zvýšením rýchlosti sa zvýši aj orbitálny magnetický moment M_l , ktorý je orientovaný proti vonkajšiemu poľu (magnetické indukčné čiary „obtekajú“ diamagnetickú látku, pozri obr. 2.13a).

Magnetické vlastnosti slabomagnetických látok sa obyčajne hodnotia *magnetickou susceptibilitou χ* [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]. Susceptibilita diamagnetických látok má záporné znamienko (pozri tab. 2.3) a jej hodnota nezávisí ani od intenzity magnetického poľa ani od teploty. Látka nevykazuje diamagnetické vlastnosti vtedy, keď ich prekrýva paramagnetizmus alebo

feromagnetizmus. Osobitným druhom diamagnetík (supradiamagnetík) sú supravodiče. Ich diamagnetizmus je však iba zdanlivý. Pri podchladení supravodiča v magnetickom poli pod kritickú teplotu začne v jeho povrchovej vrstve tiecť prúd, ktorý vybudí magnetické pole opačného smeru. Pretože sa obidve polia rušia, supravodič v supravodivom stave sa javí ako diamagnetikum ($\chi = -1$).



Obr. 2.13 Znáznornenie siločiar magnetického poľa , do ktorého je vložená látka: a) diamagnetická, b) paramagnetická, c) feromagnetická

Paramagnetizmus je dôsledkom nevykompenzovaných orbitálnych alebo spinových magnetických momentov, takže častica má určitý permanentný výsledný magnetický moment. Magnetické momenty častíc sú bez vonkajšieho magnetického poľa orientované všetkými smermi. Vonkajším magnetickým poľom sa momenty preorientujú do jeho smeru (obr. 2.13a) a látka vykazuje určitú (malú) magnetizáciu (magnetické indukčné čiary vonkajšieho poľa prechádzajú paramagnetickou látkou, zvyšuje sa ich hustota obr. 2.13b). Paramagnetické látky majú kladnú susceptibilitu (tab. 2.3), ktorá nezávisí od intenzity magnetického poľa.

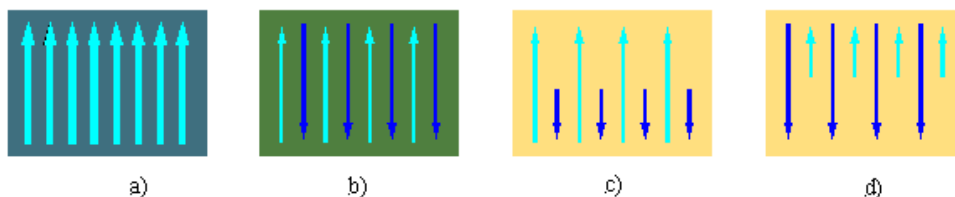
Anomáliou paramagnetických vlastností sa vyznačujú alkalické kovy (Li, Na, K), pretože

ich paramagnetizmus nezávisí od teploty.

Tab. 2.3 Magnetická susceptibilita niektorých diamagnetických a paramagnetických látok

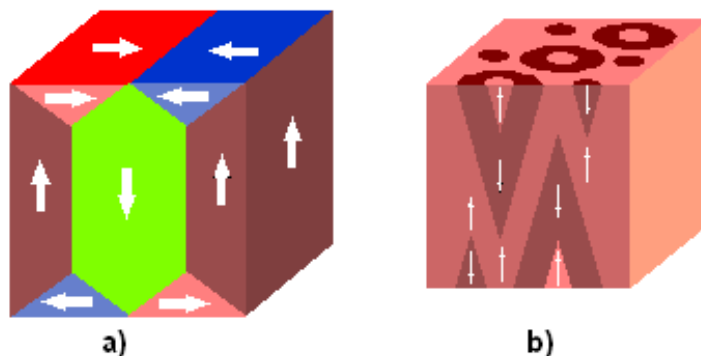
Diamagnetiká		Paramagnetiká	
Látka	χ [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]	Látka	χ [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]
Antimón	$-10,2 \cdot 10^9$	Cín biely	$0,33 \cdot 10^9$
Argón	$-6,03 \cdot 10^9$	Draslík	$6,66 \cdot 10^9$
Arzén	$-0,9 \cdot 10^9$	Dyspróziu	$7\,720 \cdot 10^9$
Berýlium	$-12,6 \cdot 10^9$	Európiu	$2\,740 \cdot 10^9$
Bizmut	$-16,3 \cdot 10^9$	Gadolínium	$28450 \cdot 10^9$
Bór	$-7,8 \cdot 10^9$	Chlorid kobaltnatý	$1222 \cdot 10^9$
Bróm	$-5,8 \cdot 10^9$	Chlorid nikelnatý	$785 \cdot 10^9$
Cín sivý	$-3,9 \cdot 10^9$	Chlorid železnatý	$1460 \cdot 10^9$
Diamant	$-6,2 \cdot 10^9$	Lítium	$45,6 \cdot 10^9$
Fosfor biely	$-10,8 \cdot 10^9$	Mangán	$122 \cdot 10^9$
Gálium	$-3,9 \cdot 10^9$	Molybdén	$10,9 \cdot 10^9$
Germánium	$-1,33 \cdot 10^9$	Neodým	$492 \cdot 10^9$
Grafit	$-270 \cdot 10^9$	Nikel	$28,9 \cdot 10^9$
Chlór	$-7,41 \cdot 10^9$	Paládium	$66,2 \cdot 10^9$
Kremík	$-1,38 \cdot 10^9$	Platina	$12,3 \cdot 10^9$
Meď	$-1,08 \cdot 10^9$	Samárium	$106 \cdot 10^9$
Olovo	$-1,38 \cdot 10^9$	Síran železnatý	$844 \cdot 10^9$
Ortuť	$-2,14 \cdot 10^9$	Sodík	$8,53 \cdot 10^9$
Striebro	$-2,39 \cdot 10^9$	Titán	$42,2 \cdot 10^9$
Telúr	$-3,9 \cdot 10^9$	Vanád	$73 \cdot 10^9$
Vodík	$-24,96 \cdot 10^9$	Vápnik	$13,8 \cdot 10^9$
Zinok	$-2,2 \cdot 10^9$	Wolfrám	$3,77 \cdot 10^9$
Zlato	$-1,76 \cdot 10^9$	Zirkónium	$16,7 \cdot 10^9$

Feromagnetizmus je vlastnosťou látok s nevykompenzovaným magnetickým spinovým momentom. Tvoria ho len spinové momenty elektrónov, ktoré sa pohybujú vo vnútorných, neúplne obsadených kvantových sférach. Orbitálne magnetické momenty M_l sú potlačené. Z toho vyplýva, že feromagnetizmus môže mať iba látka, ktorá má niektorú vnútornú elektrónovú hladinu neúplne obsadenú. Kvantová fyzika vysvetľuje podstatu feromagnetizmu súbežnou orientáciou spinových momentov (obr. 2.14a).



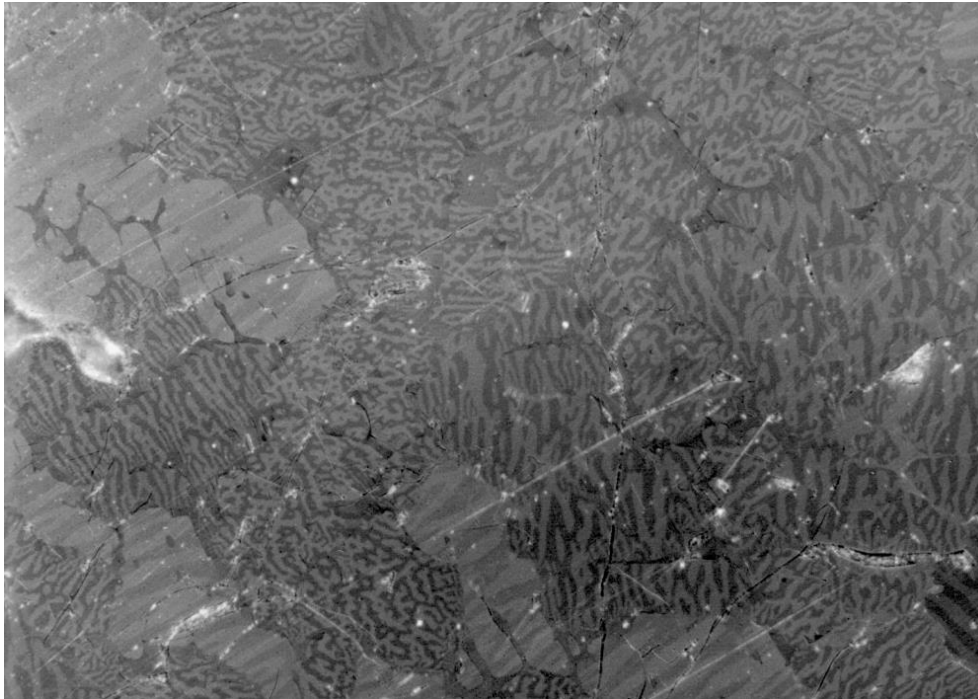
Obr. 2.14. Schematické znázornenie orientácie magnetických momentov v látke vloženej do magnetického poľa: a) feromagnetická látka, b) antiferomagnetická látka, c), d) ferimagnetická látka

Vychádza sa z predstavy, že sa feromagnetický materiál skladá z malých mikroskopických oblastí – domén, v ktorých sa magnetické momenty orientujú tak, aby táto oblasť nadobudla najnižšiu energiu. Ak na materiál nepôsobí vonkajšie magnetické pole, magnetické momenty domén sa navzájom rušia a látka je navonok nemagnetická (obr. 2.15, obr. 2.16).

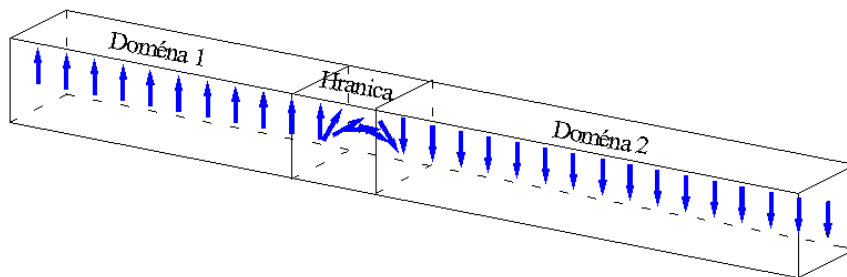


Obr. 2.15 Doménová štruktúra feromagnetík (šípky označujú smer magnetizácie): a) kubická sústava, b) hexagonálna sústava

Pôsobením vonkajšieho magnetického poľa na feromagnetický materiál sa energia domén orientovaných v smere poľa zníži a energia opačne orientovaných domén sa zvýši. Vzhľadom na to, že sa materiál snaží získať čo najnižšiu hodnotu energie (voľnej entalpie), nevýhodne orientované domény sa preorientujú do výhodného smeru. Materiál navonok vykazuje silné magnetické vlastnosti (výrazne sa zvyšuje hustota magnetických indukčných čiar vonkajšieho poľa, obr. 2.13c). Preorientácia sa prejavuje presunom rozhrania (hranice) medzi rôzne orientovanými doménami, ktorá sa nazýva **Blochova stena** (obr. 2.17).



Obr. 2.16 Doménová štruktúra reálnej feromagnetickej látky



Obr. 2.17 Znáozornenie Blochovej steny

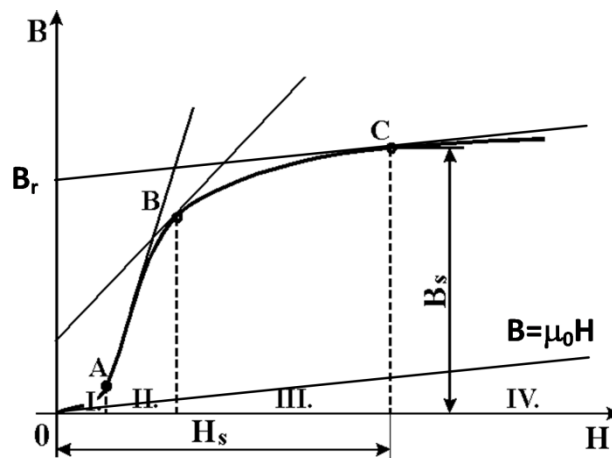
Feromagnetické vlastnosti sa prejavujú len do teploty T_C , ktorú nazývame **Curieho teplota**. Nad touto teplotou sa feromagnetická látka mení na paramagnetickú.

Z čistých prvkov má feromagnetické vlastnosti iba Fe ($T_C = 770\text{ °C}$), Co ($T_C = 1121\text{ °C}$), Ni ($T_C = 353\text{ °C}$) a Gd ($T_C = 16\text{ °C}$). Feromagnetické vlastnosti môžu získať vhodnou kombináciou prvkov aj zliatiny zložené z diamagnetických a paramagnetických

prvkov, napr. MnSb ($T_C = 314\text{ °C}$), MnAs ($T_C = 45\text{ °C}$).

Antiferomagnetické látky tvoria dve podmriežky A a B, a to tak, že atóm podmriežky A má najbližšieho suseda atóm podmriežky B a naopak. V takejto sústave sú najsilnejšie interakcie medzi atómami susediacich podmriežok a spôsobujú, že spinové momenty M_s susediacich atómov budú orientované vždy antiparalelne (obr. 2.14b) a navzájom sa rušia. Antiferomagnetizmus sa prejavuje takisto iba do teploty T_N , ktorú nazývame **Néelova teplota**. K typickým antiferomagnetikám patria zlúčeniny Mn, Fe, Co a Ni, napr. MnO ($T_N = 337\text{ °C}$), MnS ($T_N = 255\text{ °C}$), FeS ($T_N = 584\text{ °C}$), FeO ($T_N = 297\text{ °C}$), CoO ($T_N = 57\text{ °C}$), Fe₂O₃ ($T_N = 1727\text{ °C}$), NiO ($T_N = 1037\text{ °C}$). Antiferomagnetické materiály sa využívajú v magnetických obvodoch meracích prístrojov.

Ferimagnetizmus je osobitný prípad antiferomagnetizmu. Odlišuje sa v tom, že podmriežky nie sú ekvivalentné a magnetické momenty nie sú úplne vykompenzované (obr. 2.14c, d). Ferimagnetizmus sa prejavuje v chemických zlúčeninách (oxidy kovov), ktoré nazývame **ferity**. Používajú sa najmä vo vysokofrekvenčnej technike. Vlastnosti feromagnetických látok hodnotíme okrem iného magnetizačnou krivkou a hysteréznou slučkou. **Magnetizačná krivka** vyjadruje schopnosť magnetizácie materiálu v magnetickom poli. Ak na feromagnetickú látku pôsobíme vonkajším magnetickým poľom s intenzitou H , prebehne v ňom spontánna magnetizácia až do nasýtenia B_s . Na magnetizačnej krivke rozoznávame štyri oblasti (obr. 2.18).



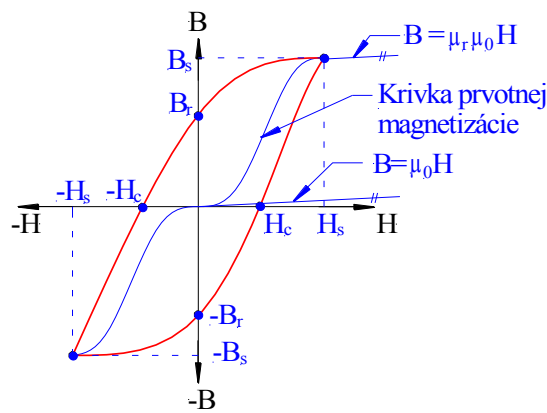
Obr. 2.18 Krivka prvotnej magnetizácie magnetického poľa

Prvá oblasť OA predstavuje začiatok magnetizácie, v ktorej sú procesy vratné. V druhej oblasti AB sa vratné procesy menia na nevratné; ide o posuv Blochových stien.

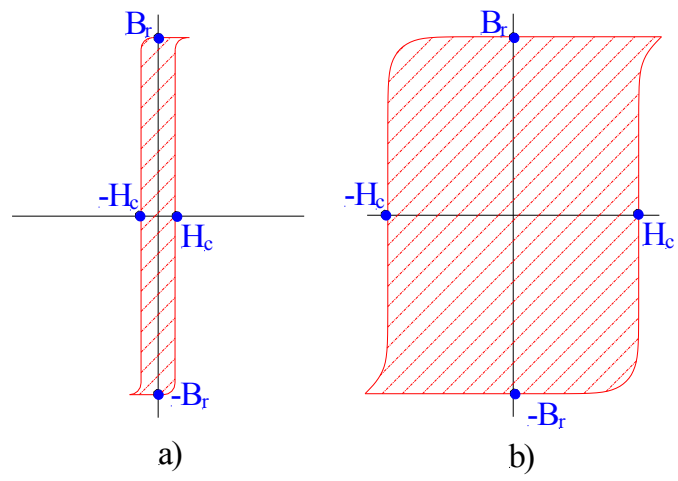
V tretej oblasti BC prebiehajú procesy spontánnej magnetizácie pootočením magnetických domén. V bode C , kde $B_s = H_s$, končí magnetizácia a hovoríme o nasýtenej magnetizácii B_s . V štvrtej oblasti magnetizačnej krivky už spontánna magnetizácia svoj smer nemení a nepatrne sa mení iba jej absolútna veľkosť.

Ak budeme teraz postupne znižovať intenzitu vonkajšieho magnetického poľa, zistíme, že magnetizácia klesá pomalšie ako v pôvodnej (panenskej) magnetizačnej krivke. Tento jav (magnetizácia zaostáva za intenzitou poľa) nazývame **magnetická hysteréza**. Ak po dosiahnutí stavu nasýtenia znížime vonkajšie magnetické pole na nulu, magnetizácia neklesne na nulu, ale udrží sa na určitej hodnote B_r , ktorú označujeme ako **remanentná magnetizácia**.

Na odstránenie remanentného magnetizmu treba použiť vonkajšie magnetické pole opačného smeru s intenzitou H_c , ktoré sa nazýva **koercitívna sila**. Zvyšovaním poľa do záporných hodnôt sa dostaneme do stavu nasýtenia $-B_s$, ktorý sa zhoduje v absolútnej hodnote s hodnotou B_s . Uzatvorenú krivku nazývame **hysteréznou slučkou** (obr. 2.19) a predstavuje energiu, ktorá sa pri zmene magnetického poľa mení na teplo (tepelné straty). Veľkú plochu hysteréznej slučky (obr. 2.20b) má magneticky tvrdý materiál, ktorý sa využíva na výrobu trvalých magnetov. Ak plocha, ktorú ohraničuje hysteréznou slučkou, je malá (nízka koercitívna sila), ide o mäkký materiál (obr. 2.20a), ktorý je vhodný na rýchle magnetické zmeny (transformátory, striedavé motory, tlmivky, magnetodynamické meniče, atď.).



Obr. 2.19 Hysteréznou slučka



Obr. 2.20 Hysterézne slučky feromagnetických látok: a) magneticky mäkký materiál, b) magneticky tvrdý materiál

3 KOVOVÉ BIOMATERIÁLY

Medzi kovovými materiálmi je množstvo prvkov, ktoré môžu byť detekované v biomateriáloch (tab. 3.1). Existuje celá plejáda aplikácií, v ktorých sú využívané rozdielne kovy, prípadne ich zliatiny, počínajúc od čistých inertných kovov ako sú napríklad zlato, titán alebo platina, až po do istej miery paradoxné použitie vysoko toxických kovov (zubné amalgámové zliatiny obsahujú približne 40 až 70 % Ag, od 15 do 30 % Sn, od 1 do 30 % Cu a až do 5 % Hg). Spravidla sa však využívajú zliatiny rôznych kovov a zliatiny Fe–Cr–Ni–Mo (nehrdzavejúce ocele), Co–Cr–Mo, príp. Co–Cr–Ni (kobaltové zliatiny), Ti–Al–V (titánové zliatiny) sú normované a akceptované ako kovové biomateriály.

3.1 Základné štruktúrne charakteristiky kovových biomateriálov

Kovové biomateriály majú pomerne široký rozsah možných aplikácií v prípravkoch pre fixáciu zlomenín (dlahy, skrutky, priame drôty, viazacie drôty, kovové fixačné pásky), pri celkovej a čiastočnej náhrade kĺbov, v externých dlahách, pri chirurgických nástrojoch, sponách, výstuhách, ťahových (trakčných) prípravkoch i dentálnych amalgámoch. Vysoký modul pružnosti a súvisiaca pevnosť i dostatočne vysoká medza klzu sú pri kovových materiáloch spojené s húževnatosťou, veľkou ťažnosťou, a tieto rozhodujúce vlastnosti umožňujú, aby kovové materiály prenášali pomerne vysoké zaťaženia bez nežiaducich tvarových zmien. Problémom kovových materiálov je ich pomerne veľká náchylnosť ku korózii a len vybrané typy ušľachtilých a koróziivzdorných kovových materiálov odolávajú v dostatočnej miere biodegradačným účinkom. Výsledné vlastnosti kovových materiálov sú závislé od ich konkrétneho chemického zloženia a spôsobu ich spracovania (mechanické spracovanie, tepelné a chemicko – tepelné spracovanie, slúžia na zvýšenie mechanických vlastností alebo na zvýšenie odolnosti voči opotrebeniu). Oba tieto faktory rozhodujúcim spôsobom ovplyvňujú štruktúru kovov.

Kovové materiály sú spravidla vyrábané tavením, t. j. spracovaním pri teplotách, kedy sú všetky legujúce prvky (ďalšie prvky, z ktorých systém pozostáva, ako základný prvok sa označuje ten prvok, ktorý má najväčšie zastúpenie v danej zliatine) v tekutom (roztavenom) stave.

Takto vzniknutá zliatina (roztok) je potom odlievajú do kovových foriem (kokíl), v ktorých tuhne. Formy majú buď tvar, ktorý zodpovedá tvaru konečného výrobku a potom

je materiál používaný v tzv. liatom stave, alebo je čistý kov, prípadne zliatina ďalej spracovaná tvárnením (obyčajne pri zvýšených teplotách, ale je možné spracovanie uskutočniť aj tvárnením za studena) a povrchovým opracovaním. Pod pojmom tvárnenie sa rozumie kovanie, valcovanie, ťahanie a pretláčanie (extrudovanie). Potom nasleduje povrchové opracovanie, napr. sústruženie, frézovanie, brúsenie, otryskávanie povrchu, prípadne leštenie. Pripravené kovové časti môžu byť následne spájané zvaráním, spájkovaním alebo lepením. V súčasnosti sa mnoho materiálov vyrába aj práškovou metalurgiou (PM), pri ktorej sú materiály vo forme práškov miešané, lisované do požadovaných tvarov a následne spekané (sintrované). Takto pripravený materiál, po finálnom spekaní, môže byť spracovaný všetkými vyššie uvedenými spôsobmi.

V prípade kovových materiálov možno ich vlastnosti (mechanické, fyzikálne, chemické aj fyzikálnochemické) upraviť tepelným spracovaním. Tepelné spracovanie pozostáva z ohrevu na vopred určenú teplotu, časovej výdrže na teplote a riadeného ochladzovania na teplotu okolia. V zásade môžeme tepelné spracovanie rozdeliť na žihanie, kalenie, popúšťanie a precipitačné vytvrdzovanie.

Žihanie rozdeľujeme na:

- rozpúšťacie žihanie (zrovnomenenie chemického zloženia po odlievaní),
- žihanie na odstránenie vnútorných napätí (po zvaraní a tvárnení),
- žihanie na mätko (ťažkoobrobiteľné materiály),
- rekryštalizačné žihanie (obnovenie pôvodných vlastností po tvárnení za studena).

Kalenie predstavuje ohrev na určenú teplotu s následným nadkritickým ochladením. Môže sa využiť iba v materiáloch, ktoré v danom teplotnom intervale majú fázovú premenu, pri ktorej sa materiál dostáva do metastabilného stavu s výrazne odlišnými vlastnosťami v porovnaní so stabilnou štruktúrou. Typickým príkladom je kalenie uhlíkových ocelí, pri ktorom sa austenit s kubickou plošne centrovanou mriežkou mení na martenzit s tetragonálnou, priestorovocentrovanej mriežkou. Martenzit predstavuje potom metastabilný presýtený tuhý roztok uhlíka v železe α . Jeho tvrdosť a pevnosť je niekoľkonásobne vyššia oproti feritu, stabilnému tuhému roztoku uhlíka v železe.

Precipitačné vytvrdzovanie je využiteľné v materiáloch, ktorých tuhý roztok má obmedzenú rozpustnosť, ktorá sa s klesajúcou teplotou znižuje. Precipitačné vytvrdzovanie pozostáva z ohrevu na teplotu, pri ktorej je tuhý roztok v rovnovážnom (nasýtenom) stave s následným rýchlym ochladením, pri ktorom sa zabráni vylúčeniu sekundárnej fázy. Vzniká presýtený tuhý roztok, z ktorého sa sekundárna fáza vylučuje vo forme disperzných častíc rovnomerne umiestnených v celom objeme. Tento proces sa nazýva precipitácia a vylúčené častice precipitáty. Precipitácia môže prebiehať samovoľne pri teplote okolia -

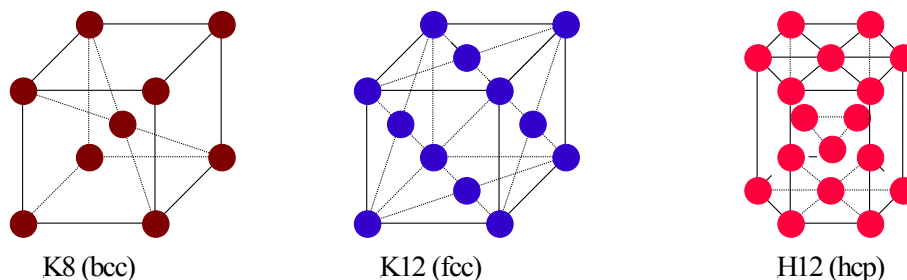
prírodné starnutie, alebo pri zvýšených teplotách – umelé starnutie. Pri precipitácii sa menia mechanické aj fyzikálne vlastnosti. Využíva sa hlavne na zvýšenie pevnosti a tvrdosti.

Tab. 3.1 Kovové prvky detegované v kovových implantátoch

Prvok	Značka	Atómové číslo	Relatívna atómová hmotnosť	Použitie
Hliník	Al	13	26,98	Legujúci prvok
Kobalt	Co	27	58,93	Základný prvok
Chróom	Cr	24	52	Legujúci prvok
Ortuť	Hg	80	200,59	Legujúci prvok
Iridium	Ir	77	192	Legujúci prvok
Železo	Fe	26	55,85	Základný prvok
Mangán	Mn	25	55,94	Legujúci prvok
Molybdén	Mo	42	95,94	Legujúci prvok
Meď	Cu	29	63,546	Legujúci prvok
Nikel	Ni	28	58,71	Legujúci prvok
Niób	Nb	41	92,91	Legujúci prvok
Paládium	Pd	46	106,4	Legujúci prvok
Platina	Pt	78	195,1	Základný prvok
Tantal	Ta	73	181	Legujúci prvok
Titán	Ti	22	47,9	Základný prvok
Wolfrám	W	74	183,9	Legujúci prvok
Vanádium	V	23	50,94	Legujúci prvok
Cín	Sn	50	118,69	Legujúci prvok
Striebro	Ag	47	107,868	Základný prvok
Zinok	Zn	30	65,38	Legujúci prvok
Zirkónium	Zr	40	91,22	Legujúci prvok

Väčšina kovových materiálov kryštalizuje, to znamená, že atómy sú umiestnené v pravidelných mriežkach a usporiadanie atómov sa teda opakuje v celom objeme. V niekoľkých špecifických prípadoch, kedy sú zliatiny tvorené dvoma a viac prvkami (typmi atómov) môže dôjsť k ich pravidelnému usporiadaniu a potom je táto mriežka označovaná ako supermriežka. Pre kovové materiály je spravidla typický jeden z troch systémov mriežok (obr. 3.1):

- kubická plošne centrovaná mriežka (KPC) [face-centred cubic FCC],
- kubická priestorovo (stereo) centrovaná mriežka KSC [body-centred cubic BCC],
- hexagonálna tesne usporiadaná mriežka HTU [hexagonal close-packed HCP].



Obr. 3.1 Schémy základných kryštalografických mriežok kovových materiálov

Iba v ojedinelých prípadoch sa používajú materiály s dokonalou kryštalografickou stavbou – monokryštály. V reálnych kovových materiáloch sa vyskytujú malé monokryštalické oblasti, tzv. zrná (grains), ktoré sú navzájom spojené hranicami zrn (grain boundaries). Takýto materiál je potom označovaný ako polykryštál. Kovy spravidla vykazujú aj alotropické modifikácie, t. j. typ mriežky a vlastnosti sa s teplotou menia. Okrem toho mriežka v reálnych kryštáloch nie je dokonalá a obsahuje štruktúrne poruchy (obr. 3.2):

- **bodové poruchy** - absencia atómu v mriežkovom uzle, kde má byť, alebo naopak prítomnosť atómu v mieste, kde nie je regulárna mriežková poloha „uzol“ (vakancia – chýbajúci atóm v uzlovej polohe mriežky, interstícia – prímesový alebo vlastný atóm v medziuzlovej polohe);

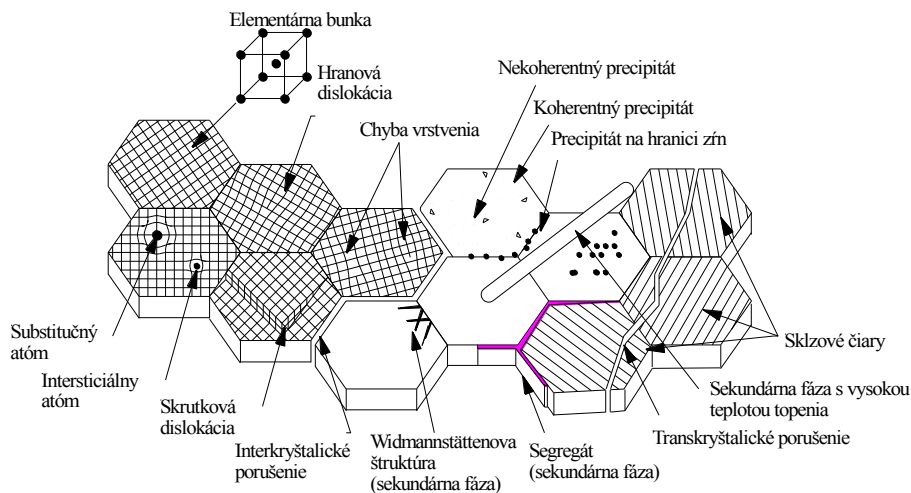
- **čiarové poruchy** - dislokácie, t. j. vychýlenie atómov z regulárnych mriežkových polôh v celom rade, pričom táto porucha vždy oddeľuje oblasť, v ktorej došlo k šmyku, t. j. oblasť plastickej deformácie, od oblasti nedeformovanej, dislokácie sa pohybujú v sklzových rovinách;

- **plošné poruchy** - vrstvené chyby, predstavujúce „nesprávne“ vrstvenie príslušných mriežkových rovín;

- **objemové poruchy** - póry a trhlinky.

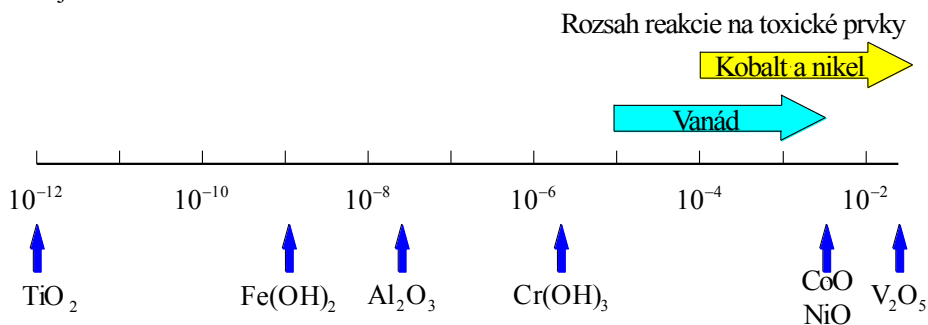
Atómy v kovových materiáloch sú viazané v úplne dominantnej miere kovovou väzbou, ktorá determinuje ich vlastnosti – dobrá tepelná a elektrická vodivosť, plasticita, optické a korózne vlastnosti (kovová väzba je charakteristická tým, že valenčné elektróny sú „kolektívne“, t. j. patria všetkým jadrám atómov, sú pohyblivé a nie sú špecificky lokalizované na rozdiel od iónovej a kovalentnej väzby). Celý vyššie popísaný súbor charakterizuje **štruktúru kovov** a v priebehu spracovania kovov je cieľom dosiahnuť takú optimalizovanú štruktúru, ktorá vyhovuje podmienkam použitia.

Pre kovové materiály je typické, že vo vodných roztokoch solí (vo vlhkej atmosfére, v pôde,...) a pri relatívne vysokých teplotách sú náchylné ku koróznemu napadnutiu. Prostredie ľudského organizmu je takisto pomerne agresívne a prebiehajú tu niektoré elektrochemické reakcie, ktorých dôsledkom je vznik korózných produktov. O tom, či ide o toxicitu, či nie, nerozhoduje len druh korózných spodín (produktov oxidácie) a ich stabilita v bioprostredí, ale rozhodujúcim spôsobom aj ich koncentrácia. Ak je teda rozpustnosť korózných produktov v prostredí nižšia ako je hranica toxicity, materiál je biokompatibilný.



Obr. 3.2 Schéma jednotlivých štruktúrnych porúch

Z toho vyplýva, že čím je kovový materiál odolnejší voči korózii a pasívnejší, tým menej reaguje s biosystémom. Rozpustnosť oxidov a hydroxidov najdôležitejších kovových prvkov je uvedená na obr. 3.3.



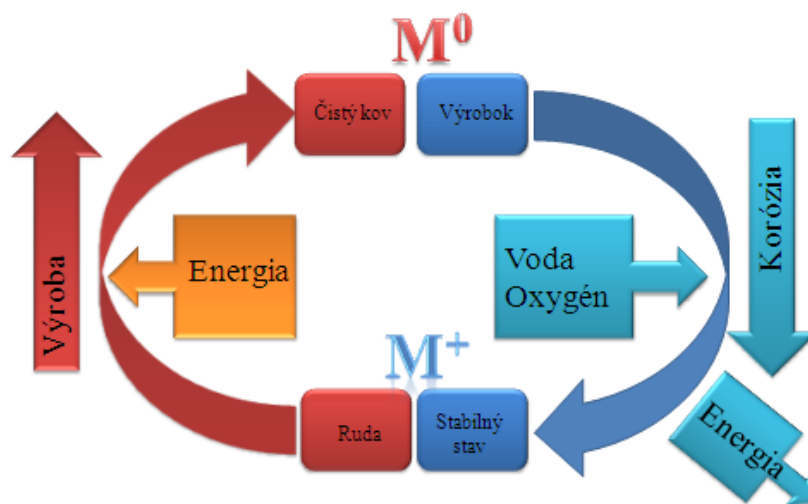
Obr. 3.3 Hranice toxickej koncentrácie V a Ni, Co, Cu v porovnaní s rozpustnosťou primárnych korózných produktov

Na obrázku vidieť, že veľmi vysokú stabilitu (najnižšiu rozpustnosť) má TiO_2 , a naopak najvyššiu rozpustnosť má V_2O_5 . Prvky Ni, Co a V sú známe ako toxické kovy pri koncentráciách vyšších ako 10^{-5} (V), resp. 10^{-4} (Co a Ni) molárnych percent. Pri koncentrácii nižšej alebo rovnvej hodnote 10^{-6} nie je vitalita tkaniva ovplyvnená.

3.2 Korózne charakteristiky kovových materiálov

Korózia je fyzikálno–chemický proces, ku ktorému dochádza v dôsledku pôsobenia prostredia na kov a ktorý vedie k trvalej zmene fyzikálnych, chemických a mechanických vlastností kovu a tým k jeho postupnému znehodnocovaniu.

Kovy sa v prírode väčšinou nachádzajú v zlúčeninách, kde vystupujú ako katióny M^+ . Tento stav je pre ne termodynamicky stabilný. V procese výroby čistého kovu M^0 treba vynaložiť na jeho získanie určitú energiu, čím sa kov dostáva do energeticky vyššieho metastabilného stavu. Z tohto pohľadu je potom korózia samovoľným prechodom z metastabilného do stabilného, oxidovaného stavu (obr. 3.4).



Obr. 3.4 Energetická bilancia prechodu kovu M^0 do oxidovaného stavu M^+ a opačne

Priebeh korózneho procesu závisí od mnohých činiteľov (napr. charakter kovu, chemické zloženie prostredia, teplota, prítomnosť žiarenia). Zásadný význam má vodivosť prípadne nevodivosť korózneho prostredia. Podľa tohto ukazovateľa rozlišujeme:

elektrochemickú koróziu – vo vodivom prostredí (elektrolyt, voda, pôda, atmosféra),

chemickú koróziu – v nevodivom prostredí (napr. oxidácia kovu pri vysokej teplote).

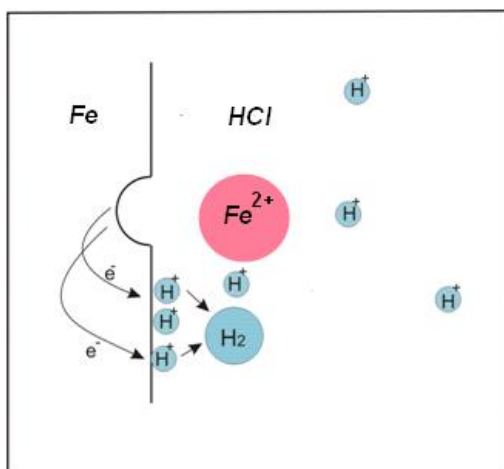
Keďže vnútorné prostredie ľudskeho tela je tiež vodivým prostredím, ďalšie úvahy sa budú týkať elektrochemickej korózie. Pri mechanizme elektrochemickej korózie majú hlavnú úlohu oxidácia kovu a redukcia niektorej zložky prostredia. Sú to vždy navzájom spriahnuté deje, počet elektrónov odovzdaných pri oxidácii sa musí rovnať počtu elektrónov prijatých pri redukcii.

Oxidáciu kovu M^0 , pri ktorej vzniká kation kovu M^{n+} , môžeme vyjadriť rovnicou:



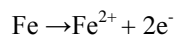
kde n – počet elektrónov, e^- - elektrón. Aby oxidácia prebiehala, musí sa kov nachádzať v prostredí obsahujúcom látku schopnú elektróny prijímať a tým sa redukovať.

Príkladom na vysvetlenie mechanizmu elektrochemickej korózie môže byť rozpúšťanie (korózia) železa, ponoreného do roztoku kyseliny chlorovodíkovej (obr. 3.5).

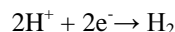


Obr. 3.5 Schematické znázornenie rozpúšťania kovu (Fe) v prostredí redukujúcich sa H^+ katiónov

Po ponorení sa zo železa do roztoku uvoľňujú katióny Fe^{2+} , táto reakcia je **oxidačná, anódová**:



V kove pri uvedenej reakcii zostávajú elektróny 2e^- , ktoré sa nemôžu uvoľniť do roztoku a nabíjajú kov záporne, polarizujú ho. Roztok HCl obsahuje katióny H^+ a anióny Cl^- . H^+ katióny sú priťahované k záporne nabitému železu, prijímajú od neho elektróny, redukujú sa:



Touto reakciou kov stráca záporný náboj, depolarizuje sa, reakcia je **redukčná, katódová**. **Oxidačná a redukčná reakcia sú vzájomne viazané rovnakým počtom odovzdaných a prijatých elektrónov.**

Všeobecne teda platí, že anódová reakcia zodpovedá oxidácii kovu, jeho korózii. Pri súčasne prebiehajúcej katódovej, depolarizačnej reakcii dochádza k redukcii niektorej zložky prostredia. Ako depolarizátor najčastejšie slúžia katióny vodíka (korózia s vodíkovou depolarizáciou) alebo kyslík rozpustený vo vode (korózia s kyslíkovou depolarizáciou). Dôležitou termodynamickou veličinou korózneho deja je **elektrodový potenciál E [V]**, t. j. potenciálový rozdiel, ktorý sa vytvára medzi kovom a roztokom (pri ponorení kovu do roztoku).

Elektrodový potenciál má zásadný význam pre priebeh elektrodovej reakcie. Pre každú rovnováhu elektrochemickej reakcie existuje **rovnovážny potenciál E_r** , pri ktorom je daná sústava v stave termodynamickej rovnováhy (E_r sa pri korózných dejoch nazýva **koróznym potenciálom E_{kor}**). Ak je elektrodový potenciál E rovný E_r , spriahnuté reakcie (oxidácia a redukcia) prebiehajú rovnako rýchlo. Ak sa však potenciál líši od rovnovážneho, teda:

$$E - E_r = \eta \neq 0 \quad (3.1)$$

reakcia prebieha v smere oxidácie ($\eta > 0$) alebo v smere redukcie ($\eta < 0$). η [V] sa označuje ako **nadpätie** elektrochemickej reakcie.

Potenciálový rozdiel medzi kovom a roztokom (t. j. elektrodový potenciál) sa nedá merať priamo, ale ako elektromotorické napätie galvanického článku vytvoreného medzi kovom a referenčnou elektródou, ktorej potenciál je známy a stabilný (napr. vodíková alebo kalomelová elektróda).

Štandardný potenciál E^0 je rovnovážny potenciál kovu ponoreného do roztoku vlastných iónov s jednotkovou aktívnou koncentráciou pri teplote $25 \pm 2^0 \text{C}$ a tlaku 101,3 kPa. **Jeho hodnota vyjadruje termodynamickú stabilitu kovu a je mierou jeho elektrochemickej ušľachtilosti.**

Korózna odolnosť kovu však nezávisí len od jeho elektrochemickej ušľachtilosti. Vo veľkej miere ju ovplyvňuje kinetika korózných reakcií a tiež schopnosť kovu **pasivovať sa**, t. j. vytvárať na svojom povrchu nerozpustné produkty korózie, ktoré ďalšiu koróziu

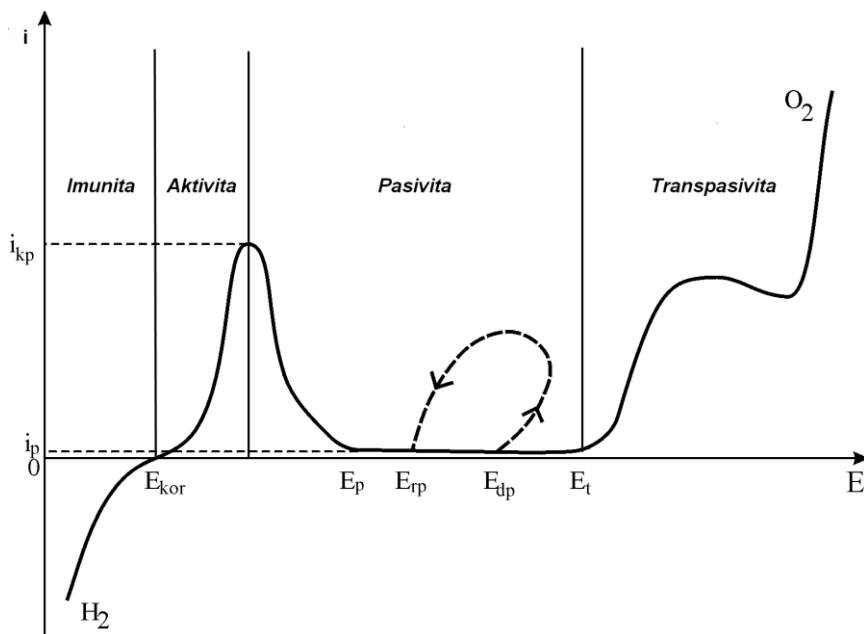
spomaľujú. Napr. titán má veľmi nízku termodynamickú stabilitu (E^0 oproti vodíkovej elektróde -1,63 V), ale zároveň vysokú odolnosť proti korózii vďaka jeho schopnosti pasivovať sa.

Kinetika korózneho procesu závisí od rýchlosti chemických reakcií medzi kovom a prostredím a tiež od rýchlosti transportných dejov (difúzia, konvekcia), ktoré privádzajú zložky prostredia a odvádzajú korózne spľodiny z povrchu kovu. Celkovú rýchlosť korózie určuje najpomalší čiastkový dej. Podľa Faradayových zákonov možno **koróznou rýchlosť**, t. j. úbytok hmotnosti na jednotku plochy za jednotku času, **vyjadriť prúdovou hustotou i** [$A \cdot m^{-2}$].

Pri implantácii kovových materiálov do biosystému sa uplatňujú komplexne všetky známe korózne procesy a nejde len o rovnomernú koróziu. Podmienky napadnutia a stav korózneho prostredia (pH) sa navyše mení v priebehu použitia biomateriálov a je nutné pripomenúť, že korózne napadnutie je kombinované so silovými účinkami. Skutočné správanie (skutočné prostredie a režim zaťaženia) imlantátov je do značnej miery ovplyvnené individuálnym biosystémom a je obtiažne, ak nie nemožné, ho dokonale namodelovať pred aplikáciou biomateriálov. Na základe súčasných poznatkov sú implantované len také kovové materiály, v ktorých je nepravdepodobná alebo naprosto vylúčená silná korózia. Všetky súčasne používané materiály sú pri typických fyziologických podmienkach v pasívnom stave a s výnimkou niektorých koróziivzdorných ocelí by k porušeniu pasivity nemalo dochádzať.

Prehľad o priebehu elektrochemických reakcií a korózných vlastnostiach kovu v širokej oblasti potenciálov poskytuje polarizačná krivka (závislosť medzi prúdovou hustotou i a potenciálom E) nameraná v uvažovanom koróznom prostredí (tzv. korózný diagram). Krivka na obr. 3.6 charakterizuje korózne správanie materiálu, schopného pasivácie, pričom je nutné, aby bol kovový materiál v priebehu aplikácie v pasívnej oblasti. **Pasivita** je výsledkom oxidačného procesu na niektorých kovoch v určitom prostredí, pri ktorom sa vytvára tenká, neporézna ochranná vrstva s výbornou priľnavosťou. Je vítaným javom, pretože kovy s prirodzenou pasivačnou schopnosťou v atmosfére, napr. Al, Cr, nehrdzavejúce ocele, sú v bežných prevádzkových podmienkach korózne stabilné. V koróznom diagrame pasivujúceho sa kovu rozlišujeme 4 charakteristické oblasti (obr. 2.6).

Oblasť imunity je charakteristická termodynamickou stabilitou kovu, ktorý za daných podmienok nepodlieha koróznym zmenám. Kov považujeme v týchto podmienkach za imúnny, zvyčajne do hodnoty potenciálu E_{kor} .



Obr. 3.6 Polarizačný diagram pasivujúceho sa kovu

Oblasť aktivity je v diagrame za hodnotou korózneho potenciálu E_{kor} . Vyznačuje sa exponenciálnym rastom prúdovej hustoty v anodickej oblasti, čo znamená, že narastá rýchlosť rozpúšťania kovu. Vzrast rýchlosti zaznamenávame do hodnoty potenciálu E_p - pasivačný potenciál, za ktorým prudko klesá hodnota prúdovej hustoty, t. j. oxidácie kovu.

Oblasť pasivity je v rozmedzí potenciálov E_p a E_t . Pri hodnote pasivačného potenciálu a veľkosti prúdovej hustoty i_{kp} (kritická pasivačná prúdová hustota) vzniká tuhý korózny produkt, dobre priľnutý, nepriepustný. Vytvorí bariéru medzi kovom a prostredím, čím účinne spomalí vzájomnú interakciu. Podľa doposiaľ známych teórií ide o chemicky viazanú adsorpčnú vrstvu kyslíka, alebo tenkú vrstvu zlúčeniny, hlavne oxidu. Po vytvorení ochranného filmu, t. j. za potenciálom plnej pasivácie E_{pp} , je prúdová hustota v pasívnom stave i_p tak nízka, že z technického hľadiska kov považujeme za stabilný. Rýchlosť korózie v tejto oblasti je riadená rýchlosťou rozpúšťania a opätovnej tvorby ochrannej vrstvy. Šírka pasívnej oblasti je daná charakterom kovu i prostredia. Oblasť pasivity končí pri potenciáli E_t , ktorý sa nazýva transpasívny.

V určitých agresívnych podmienkach (napr. v prostredí obsahujúcom Cl⁻) ióny prenikajú lokálne cez oslabené, alebo porušené miesta pasívnej vrstvy k obnaženému kovu, a ten na malom priestore začne intenzívne korodovať. Takéto lokálne narušenie pasívnej vrstvy zaznamenáme vzrastom prúdovej hustoty pri potenciáloch nižších ako E_p . Hodnota

potenciálu, pri ktorom dochádza k lokálnej korózii (E_{dp} - depasivačný potenciál) závisí od agresivity prostredia. Napadnuté lokality sa môžu v daných podmienkach opäť spasivovať pri repasivačnom potenciáli E_{rp} .

Oblasť transpasivity začína potenciálom E_t , za ktorým výrazne narastá prúdová hustota v anódovej oblasti. Znamená to, že kov sa opäť aktívne rozpúšťa a rýchlosť rozpúšťania rastie so vzrastajúcim potenciálom. Príčinou je, že za hodnotou E_t sa mení charakter korózných produktov, vznikajúce majú iné vlastnosti a už neposkytujú ochranu kovu v danom prostredí. Napr. chróm je charakteristický v pasívnej oblasti vrstvičkou Cr_2O_3 , ktorá má výborné ochranné vlastnosti. Po prekročení E_t koróznym produktom už nie je Cr^{3+} ale Cr^{6+} , chrómany sú rozpustné, čo znamená, že nevytvoria ochrannú bariéru medzi kovom a prostredím.

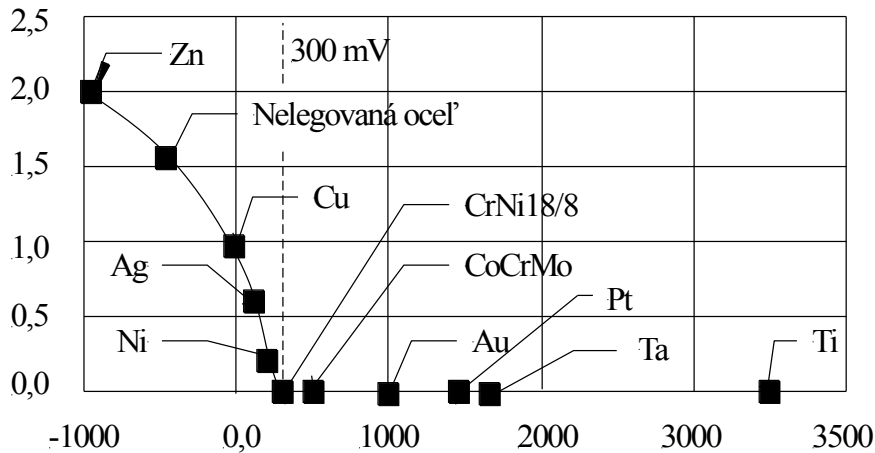
Na základe meraní polarizačných charakteristík možno vytvoriť poradie napätia (elektrické napätie pri spätnej anodickej polarizácii, alebo elektromotorická sila EMS) pre jednotlivé kovy, ako je uvedené v tabuľke 3.2.

Tab. 3.2 Elektrický napäťový rad rozdielnych kovov a zliatin

Kov alebo zliatina	EMS [mV]
Ti	3 500
Ta	1 650
Pt	1 450
Au	1 000
CoCrMo zliatina	650
AISI 316L(CrNiMo 18/10)	480
AISI 302 (CrNi 18/8)	300
Ni	200
Ag	110
Chrómová oceľ (Cr17)	75
Chrómová oceľ (Cr13)	40
Cu	-30
Co	-350
Nelegovaná oceľ	-480
Zn	-950
Mg	-1 550

Za výbornú koróznou odolnosť je možné považovať správanie, pri ktorom elektrické napätie dosahuje hodnoty minimálne +300 mV, od +400 mV sú kovy považované za ušľachtilé. Na obr. 3.7 je potom uvedená závislosť hmotnostného prírastku od EMS, ktorá

charakterizuje koreláciu medzi rozsahom korózie (množstvom korózných produktov) a aplikovanou elektromotorickou silou.



Obr.3.7. Závislosť prírastku hmotnosti od EMS pri anodickej spätnej polarizácii

3.3 Vybrané formy korózie charakteristické pre kovové biomateriály

Všeobecná korózia napáda kovy, ktoré v danom koróznom prostredí nemajú schopnosť pasivovať sa, alebo inak chrániť. Korózia napadá celý povrch. Rovnomernosť napadnutia určuje homogenita kovu, charakter korózných splođín a agresivita korózneho prostredia. Pri všeobecnej korózii bývajú korózne produkty rozpustné, alebo nerozpustné. Ak sa nerozpustné produkty nevyznačujú dobrou príľnavosťou, sú porézne, vytvárajú len obmedzenú ochranu. Korózna rýchlosť sa dá vypočítať na základe stanovenia hmotnostných úbytkov a tak pomerne dobre predpovedať funkčnú životnosť súčiastky alebo zariadenia. Ako príklad popísanej formy korózie môžeme uviesť koróziu nelegovaných alebo nízkolegovaných ocelí v atmosfére, pôde, vo vode, medi v atmosfére a pod.

Bodová a štrbinová korózia - oba typy korózie patria medzi lokálne formy, ktoré sú charakteristické tým, že je napadnutá len malá plocha povrchu. Korózia však postupuje intenzívne do hĺbky, alebo spôsobí úplné prekorodovanie. Bodová i štrbinová korózia sú

„úskočné“ a ich rýchlosť po naštartovaní je nepredvídateľná. Najčastejšie sa vyskytuje pri materiáloch, ktoré sa pasivujú (napr. hliník, nehrdzavejúce ocele, Ni - zliatiny a pod.), ale i pri nelegovaných oceliach v určitom prostredí a pod ochrannými povlakmi. Najagresívnejšou zložkou prostredia, kde sa tieto druhy korózie objavujú, sú halogenidy, zvlášť chloridy, prípadne chlórany. Zvýšená kyslosť prostredia tieto druhy korózie urýchľuje.

Minimalizovať uvedené formy korózie možno:

- znížením agresivity prostredia,
- využitím materiálu s vyššou koróznou odolnosťou v danom prostredí,
- správnou konštrukciou zariadenia,
- použitím inhibítorov, ak ide o uzavretý okruh.

Mikrobiálna korózia - je to korózia vyvolaná činnosťou mikroorganizmov, čo znamená, že sa môže vyskytovať v prostrediach s pH 4 až 8,5, pri teplotách 10 °C až 50 °C. Postihuje rôzne kovové materiály: oceľ, legovanú oceľ, hliník, meď a iné. Pôsobí v podmienkach prírodných (voda, pôda, vzduch) a najrôznejších priemyselných odvetviach - chemickom, metalurgickom, v jadrových elektrárňach, v plynárenstve a pod. Vhodným prostredím pre tento druh korózie sú najmä stojaté vody a ílovité pôdy neutrálneho charakteru obsahujúce organickú masu. Mikroorganizmy sú veľmi nebezpečné pre zariadenia uložené v zemi, kde pôsobia v anaeróbných alebo aeróbných podmienkach.

Anaeróbne mikroorganizmy (*schopné žiť bez vzdušného kyslíka* napr. *Desulfomonas*, *Sporovibrio*, *Desulphuricus*, pH 4 - 8) redukovávajú sírany na sulfidy, ktoré umožňujú katódovú reakciu i bez prítomnosti kyslíka, čím akcelerujú koróziu nelegovaných konštrukčných ocelí a liatin. Mikroorganizmy *Thiobacillus*, *Thiooxidaus* (pH 0,5 - 8), *Thiobacillus ferrooxidaus* (pH 1 - 7) sú aeróbne (*schopné žiť iba v prítomnosti vzdušného kyslíka*). Majú schopnosť oxidovať síru alebo sulfidy až na H_2SO_4 a Fe^{2+} na Fe^{3+} , čím vytvoria silno agresívne korózne prostredie. Ich nebezpečie nespočíva len v pôsobení na kovy, ale mnohé z nich svojou metabolickou činnosťou spôsobujú rozklad ochranných organických vrstiev. Kov sa v určitých miestach stáva nechráneným voči prostrediu i blúdivým prúdom, čo spôsobuje jeho rýchle prekorodovanie.

Znížiť pôsobenie baktérií na koróziu kovov v pôdných podmienkach možno:

- nahradením ocelových materiálov iným druhom materiálu (napr. plasty, PVC, PE a pod.),
- vytvorením vhodných podmienok pri ukladaní zariadení do zeme (napr. pieskové výstelky, drenáže),
- používaním ochranných vrstiev s prídavkom inhibítorov mikrobiálnych procesov.

Je dôležité poznamenať, že mikrobiálna korózia sa v mnohých prípadoch nedá potlačiť katódovou ochranou.

Medzikryštalická korózia - je charakteristická tým, že sa šíri po hraniciach zŕn kovu. Je veľmi nebezpečná, pretože na povrchu ani pri intenzívnom napadnutí nemusí byť spozorované zrejmé porušenie. Poškodenie kovu preniká do hĺbky, výrazne znižuje mechanické vlastnosti materiálu, zvlášť pevnosť a húževnatosť a často vedie k úplnej degradácii.

Vyskytuje sa hlavne v zliatinách, v ktorých sa starnutím, nesprávnym tepelným spracovaním, alebo iným tepelným ovplyvnením vylučujú precipitáty. Tým sa ešte zvýraznia rozdiely v zložení a štruktúre medzi vnútrom a hranicou zrna. Hranice zŕn sa stávajú citlivejšie, reaktívnejšie a náchylnejšie ku korózii. Medzikryštalickou koróziou bývajú napadnuté Al zliatiny, nehrdzavejúce ocele, Ni zliatiny, ocele v okolí zvarov a pod.

Náchylnosť na medzikryštalickú koróziu sa môže obmedziť vhodným tepelným spracovaním (rozpúšťacím žíhaním s následným rýchlym ochladením), prípadne legovaním vhodnými prvkami, ktoré stabilizujú chemické zloženie a homogenitu materiálu.

Korózne praskanie - je definované ako krehké porušenie pri pomerne nízkom konštantnom napätí v koróznom prostredí. Jeho vznik podmieňuje:

- a) prítomnosť ťahových napätí,
- b) náchylnosť materiálu na korózne praskanie,
- c) vhodné korózne prostredie.

Citlivosť na korózne praskanie ovplyvňujú metalurgické a elektrochemické faktory.

Metallurgické vplyvy: chemické zloženie kovu (čisté kovy sú odolnejšie ako zliatiny), prítomnosť vnútorných napätí, stupeň deformácie, prítomnosť nehomogenít a pod.

Elektrochemické faktory: hodnota elektrochemického potenciálu, schopnosť kovov pasivovať sa, charakter korózneho prostredia (napr. uhlíkové ocele v roztokoch uhličitanov, nehrdzavejúce ocele v roztoku NaOH, chloridov a pod.).

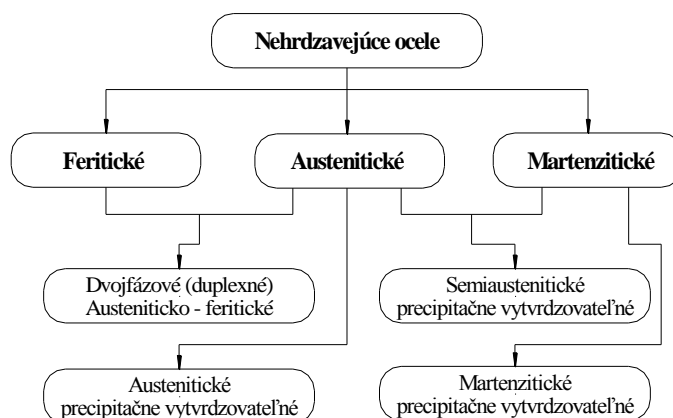
3.4 Nehrdzavejúce ocele

Táto skupina zahŕňa legované ocele s chemickým zložením, ktoré zaručuje ich odolnosť voči korózii v rôznych pracovných prostrediach. Vzhľadom na to, že majú pomerne vysoký obsah drahých legujúcich prvkov a vyžadujú i energeticky náročný spôsob výroby, ich využitie musí byť racionálne a ekonomické. Pre správnu voľbu ocele je preto bezpodmienečne nutná dôkladná znalosť vlastností materiálu vo vzťahu k podmienkam ich použitia. Optimálna voľba ocelí pre náročné podmienky v agresívnych prostrediach, najmä

pri nových technológiách v chemickom a potravinárskom priemysle, vyžaduje hlbšie vedomosti, prípadne experimentálne overenie v modelových podmienkach blízkych pracovnému zaťaženiu.

Korózna odolnosť koróziivzdorných materiálov je daná vytvorením ochranej pasívnej vrstvy na ich povrchu. Pasívna vrstva oxidického charakteru je sústavne prostredím rozrušovaná, ale súčasne i obnovovaná. Čím vyššiu odolnosť proti narušeniu má pasívna vrstva, tým vyššiu odolnosť proti koróznemu napadnutiu má daná oceľ. Intenzita korózneho napadnutia závisí od vlastností kovu a od vlastností prostredia. Vzhľadom na množstvo týchto kombinácií, stretávame sa s mnohými prejavmi korózneho napadnutia.

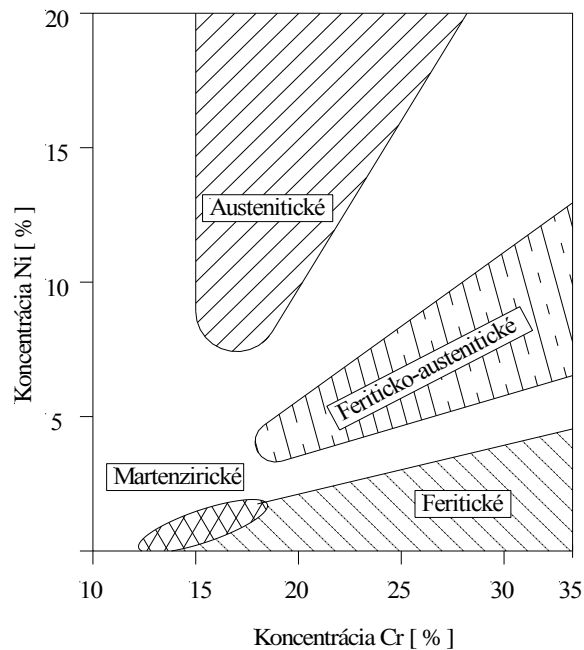
Základom hodnotenia nehrdzavejúcich ocelí podľa štruktúry sú rovnovážne diagramy binárne (Fe-Cr, Fe-Ni, Ni-Cr), ternárne (Fe-Cr-C, Fe-Cr-Ni) a kvadrálne (Fe-Cr-Ni-C). Rozdelenie nehrdzavejúcich ocelí do skupín podľa ich štruktúry vidieť na obr. 3.8 a podľa koncentrácie chrómu a niklu na obr. 3.9. Základné charakteristiky týchto ocelí sú uvedené v tab. 3.3.



Obr. 3.8 Rozdelenie nehrdzavejúcich ocelí podľa štruktúry

Za rozhodujúce vlastnosti nehrdzavejúcich ocelí všetkých typov možno považovať mechanické vlastnosti pri normálnych a zvýšených teplotách, vrubovú húževnatosť, polohu prechodovej teploty, pevnostné vlastnosti pri dlhodobej expozícii pri prevádzkovej teplote, štruktúrnu stabilitu zaisťujúcu odolnosť proti krehnutiu, vzniku trhlín a ich šíreniu a najdôležitejšou vlastnosťou je odolnosť proti všetkým druhom korózie. Pre použitie nehrdzavejúcich ocelí sú rozhodujúce aj ich technologické vlastnosti, najmä zvárateľnosť. Nehrdzavejúce ocele sa môžu zvärať plameňom, elektrickým oblúkom, ale aj odporovo, na tupo, bodovo a šovo. Ich zváranie je náročné, pretože sa líšia od nízkolegovaných ocelí

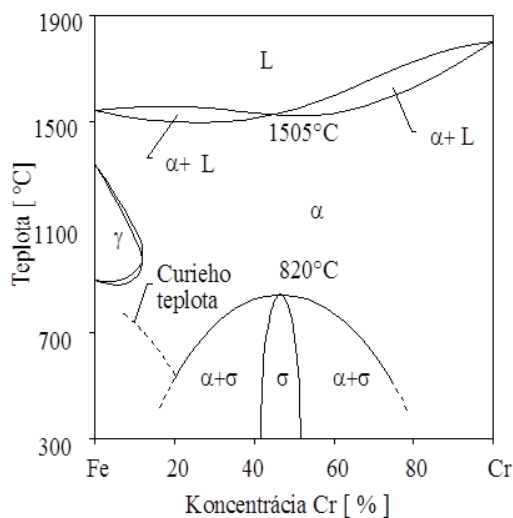
nižšou teplotou tavenia, menšou tepelnou vodivosťou a omnoho väčšou rezistivitou. Najobtiažnejšie sa zvárajú martenzitické ocele kaliteľné na vzduchu, ktoré vyžadujú predohrev na 300 – 400 °C a bezprostredne po zvarení dodatočné vyžihanie pri teplote 600 – 700 °C. Austenitické ocele sa zvárajú podstatne lepšie a ľahšie, zvarový kov je však náchylný na praskanie za horúca. Vzniku trhlín vo zvare možno zabrániť použitím prídavných materiálov a podielom feritu asi 4 – 6 %.



Obr. 3.9 Základné koncentračné oblasti nehrdzavejúcich ocelí

Nehrdzavejúce feritické ocele (NFO) (tab. 3.3) sú zliatiny typu Fe-Cr-C, charakterizované obsahom uhlíka pod 0,1% a chrómu od 10,5 do 30 %. Prísada ďalších feritotvorných prvkov (Mb, Mo, Al, ...) potláča oblasť γ (zúžuje interval výskytu austenitu) a z toho dôvodu sa nedajú tepelne spracovávať cez alotropickú premenu $\alpha \Rightarrow \gamma \Rightarrow \alpha$. Feritické ocele vykazujú feritickú štruktúru (v celom intervale teplôt) s malým množstvom karbidov (obr. 3.10). Ich pevnostné vlastnosti možno zvýšiť deformáciou za studena. Pri spracovaní feritických ocelí je nutné rešpektovať tri druhy skrehnutia, a to pri vysokých teplotách asi od 900 °C, ale hlavne nad 1000 °C, potom krehnutie vylučovaním fázy σ (obr. 3.10) pri teplotách okolo 700 °C a krehnutie v oblasti teplôt okolo 475 °C. Intenzita krehnutia vylučovaním fázy σ závisí od chemického zloženia a času zotrvania

na kritickej teplote. Krehnutie pri teplote 475 °C spôsobuje dekompozícia tuhého roztoku FeCr na zmes fáz α a α' (α je bohatá na Fe a α' na Cr). Týmto trom oblastiam sa musíme vyhnúť, a z toho dôvodu sa v praxi najlepšie osvedčuje žihanie pri 780 – 800 °C s riadeným ochladzovaním.



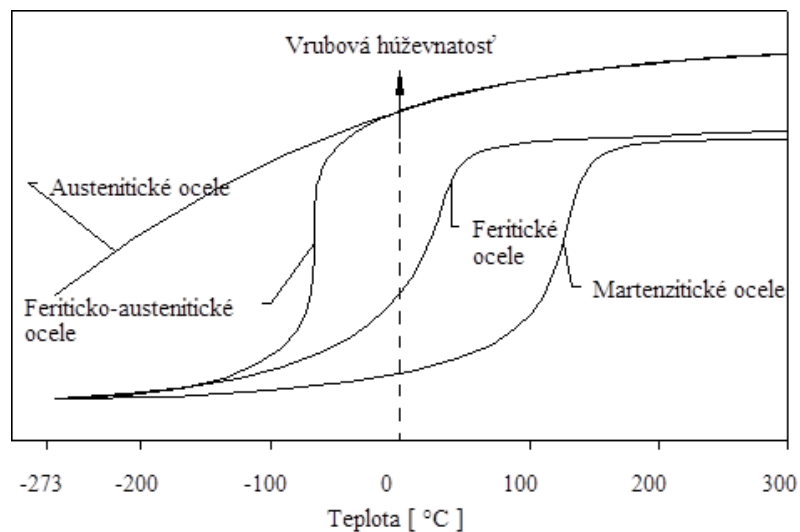
Obr. 3.10 Binárny diagram Fe – Cr

Tab. 3.3 Vybrané nehrdzavejúce feritické ocele

Označenie	Chemické zloženie [%]								
	C max.	Mn max.	Si max.	P max.	S max.	Cr	Ni	Mo	Ostatné
17 020	0,08	0,90	0,70	0,040	0,035	12,0-14,0	-	-	-
17 040	0,10	0,90	0,70	0,040	0,035	16,0-18,5	≤0,60	-	poloferitická
17 158	0,03	1,00	1,00	0,035	0,030	17,0-20,0	≤0,50	1,80-2,30	Ti (0,4-0,7) N≤0,035
1Cr17Mo	0,12	1,00	1,00	0,035	0,030	16,0-18,0	≤0,060	0,75-1,25	-
1Cr19Al3	0,10	1,00	1,50	0,035	0,030	17,0-21,0	≤0,60	-	Al (2,00-4,00)
2Cr25N	0,20	1,00	1,50	0,040	0,030	23,0-27,0	-	-	N≤0,25

Pri izbovej a zníženej teplote vykazujú feritické ocele nízku vrubovú húževnatosť, pretože oblasť prechodu od húževnatého ku krehkému lomu leží medzi 0 až 200 (obr. 3.11).

Tento nedostatok možno odstrániť znížením obsahu uhlíka a dusíka (napr. materiál STN EN 41 7158). V porovnaní s austenitickými majú feritické ocele vysokú tepelnú vodivosť a nižší súčiniteľ teplotnej rozťažnosti a lepšie odolávajú nízkocyklovej teplotnej únave. Významným znížením obsahu uhlíka a dusíka (pod 0,01-0,02 %) boli v poslednom období vyvinuté feritické ocele ELI (Extra Low Interstitials) s veľmi nízkym obsahom vtrúsenín (inklúzií). Vyrábajú sa na báze 18Cr-2Mo alebo 26Cr-1Mo a bývajú stabilizované karbidotvornými prvkami Ti a Nb. Ocele typu ELI majú zvýšenú húževnatosť a odolnosť proti jamkovej a medzikryštálovej korózii.



Obr. 3.11 Porovnanie polohy tranzitnej teploty nehrdzavejúcich ocelí v závislosti od ich štruktúry

Pri určitom zložení a spracovaní majú chrómové ocele pri vyšších teplotách zmiešanú štruktúru feritu a austenitu, ktorý je schopný premeny na martenzit. Získame tak poloferitické ocele s kombináciou vlastností kaliteľných aj feritických chrómových ocelí.

Ďalšou zvláštnou skupinou sú feriticko-karbidické ocele s obsahom 22-30 % chrómu. Patria viac do skupiny žiaruvzdorných ocelí vzhľadom na to, že odolávajú teplotám až do 1100 (1200) °C.

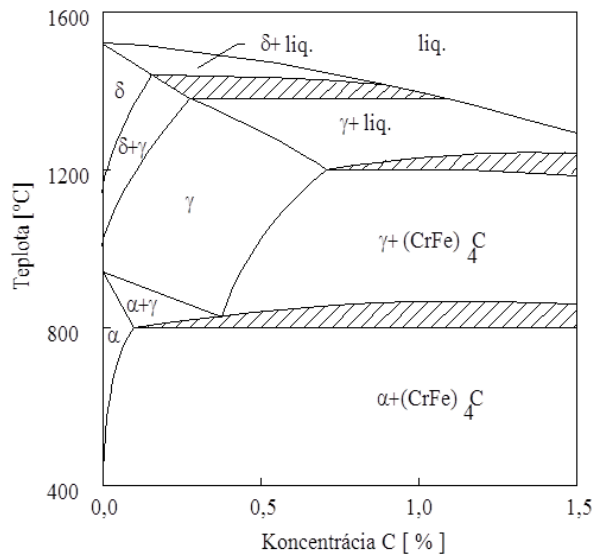
Nehrdzavejúce martenzitické (kaliteľné) ocele (NMO) sú charakterizované premenou austenitu na martenzit. Sú to osvedčené základné typy, ktoré možno nájsť v sortimente nehrdzavejúcich ocelí všetkých technicky vyspelých krajín. Schopnosť kalenia chrómových ocelí je daná prítomnosťou vyššieho obsahu uhlíka do 1,2 % pri obsahu chrómu od 11,5 do 18 % (tab. 3.4).

Tab. 3.4 Vybrané nehrdzavejúce ocele martenzitické

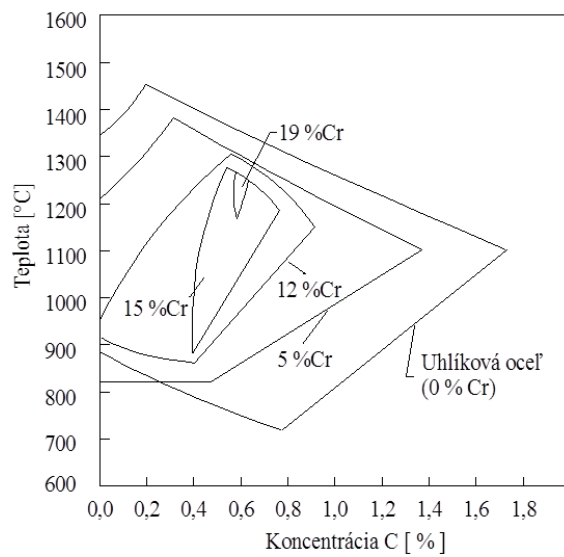
Označenie	Chemické zloženie [%]								
	C max.	Mn max.	Si max.	P max.	S max.	Cr	Ni	Mo	Ostatné
17 021	≤0,15	0,90	0,70	0,040	0,035	12,0-14,0	-	-	-
17 024	0,36-0,45	0,90	0,70	0,040	0,035	12,0-14,0	-	-	-
17 027	0,15-0,25	0,90	0,70	0,040	0,035	14,0-16,0	-	-	-
17 029	0,40-0,50	0,90	0,70	0,040	0,035	14,0-16,0	-	-	-
17 031	0,90-1,05	1,20	0,40	0,040	0,035	13,0-15,0	-	-	-
17 042	0,90-1,05	0,90	0,70	0,040	0,035	16,0-18,0	-	-	-
8Cr20Si2Ni	0,75-0,85	0,20-0,60	1,75-2,25	0,030	0,030	19,0-20,5	1,15-1,65	-	Cu 0,30
1Cr17Ni2	0,11-0,17	≤0,80	≤0,80	0,035	0,030	16,0-18,0	1,50-2,50	-	Cu ≤0,30
17 021	≤0,15	0,90	0,70	0,040	0,035	12,0-14,0	-	-	-

Zvýšenie koróznej odolnosti sa dosiahne pridaním Mo a húževnatosti pridaním Ni (znižuje obsah voľného feritu). Tieto ocele sa vyznačujú schopnosťou prekonať alotropickú premenu $\alpha \Rightarrow \gamma \Rightarrow \alpha$, ktorá pri bežných rýchlostiach ochladzovania vedie takmer vždy k martenzitickej štruktúre. Pre lepšiu orientáciu je na obr. 3.12 uvedený pseudobinárny fázový diagram chrómovej (12 % Cr) nehrdzavejúcej ocele. Prísada chrómu znižuje oblasť γ , znižuje eutektoidnú koncentráciu uhlíka na ~0,35 % a znižuje maximálnu rozpustnosť uhlíka v austenite na 0,7 %. Prísada chrómu tiež zvyšuje eutektoidnú teplotu a prekaliteľnosť ocele natoľko, že aj pri ochladení na voľnom vzduchu (aj pre veľké hrúbky) sa získa martenzitická štruktúra.

Vplyv rozdielneho obsahu chrómu a uhlíka na výskyt γ - oblasti je znázornený na obr. 3.13. Pri obsahoch chrómu nad 15 % sa môže získať martenzitická štruktúra iba pri obsahu uhlíka nad 0,4 %. Chemické zloženie (konštitúciu) CrNi ocelí pre rozličné obsahy chrómu a feritotvorných prísad, ako aj niklu a austenitotvorných prísad, charakterizuje Schäfflerov diagram na obr. 3.14. Do chrómoveho ekvivalentu sú zahrnuté prísady Cr, Mo, Si, Nb do nikloveho ekvivalentu Ni, C, Mn, resp. N. Maximálna tvrdosť chrómových ocelí je úmerná obsahu uhlíka do asi 0,60 %. Pri vyšších obsahoch sa už uhlík môže viazať na primárne karbidy, ktoré zvyšujú najmä odolnosť proti opotrebeniu.



Obr. 3.12 Pseudobinárny fázový diagram nehrdzavejúcich ocelí s 12 % Cr



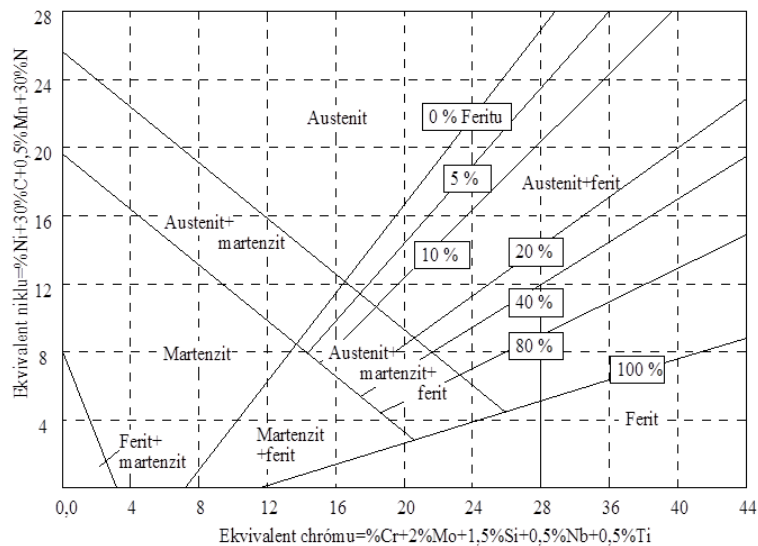
Obr. 3.13 Vplyv obsahu chrómu a uhlíka na austenitickú oblasť

Mechanické vlastnosti kaliteľných ocelí je možné meniť v relatívne širokom rozmedzí v závislosti od tepelného spracovania – zušľachtenia, rovnako ako u iných kaliteľných konštrukčných alebo nástrojových ocelí. Na zlepšenie plastických vlastností sa

popúšťajú. Uplatnenie nachádzajú v parných a plynových turbínach, v chemickom priemysle, na chirurgické nástroje, pružiny, ozubené kolesá a ložiská.

Okrem martenzitickej matrice sa v týchto oceliach nachádza aj karbidická fáza. Najviac je zastúpený chrómom legovaný cementit M_3C prípadne karbid Cr_3C izomorfný (vytvára rovnakú kryštálovú mriežku) s cementitom. Okrem nich sa vyskytuje aj karbid $Cr_{23}C_6$ a po dlhodobom žíhaní aj karbid Cr_7C_3 . Martenzitické ocele s prísadou molybdénu a vanádu majú schopnosť vylučovať pri žíhaní precipitáty Mo_2C a VC , čo vedie k sekundárnemu precipitačnému vytvrdeniu. Pre klasické chrómové martenzitické ocele je teplota $M_s=300-350\text{ }^\circ\text{C}$ a $M_f=150-180\text{ }^\circ\text{C}$. Teplota M_s (martenzit štart) predstavuje hraničnú teplotu, pri ktorej sa začína tvoriť z austenitu martenzit a teplota M_f (martenzit finiš) je hraničnou teplotou, pri ktorej končí transformácia austenitu na martenzit.

Nehrdzavejúce austenitické ocele (NAO) majú dominantné postavenie v skupine nehrdzavejúcich ocelí (tab. 3.5). Austenitická štruktúra týchto ocelí je výsledkom chemického zloženia, ktoré musí byť volené tak, aby sa dosiahla rovnováha medzi austenitotvornými (Mn, Ni,...) a feritotvornými prvkami. Teplota M_s je potlačená hlboko pod teplotu okolia. Austenitické ocele sú zvariteľné a majú približne o 50 % vyššiu tepelnú rozťažnosť, lepšiu húževnatosť a ťažnosť a približne o 30 % menšiu tepelnú vodivosť ako feritické ocele odolné proti korózii. Je to dané ich austenitickou štruktúrou, ktorá má kubickú plošne centrovanú mriežku (K12). Niektoré austenitické ocele si vynikajúcu húževnatosť zachovávajú aj pri kryogénnych teplotách.



Obr. 3.14 Schäfflerov konštitučný diagram pre nehrdzavejúce ocele

Tab. 3.5 Vybrané nehrdzavejúce ocele austenitické

Označenie	Chemické zloženie [%]								
	C max.	Mn	Si max.	P max.	S max.	Cr	Ni	Mo	Ostatné
17 240	0,07	≤2,00	1,00	0,045	0,030	17,0-20,0	9,0-11,5	-	-
17 246	0,21	≤2,00	1,00	0,045	0,030	17,0-20,0	8,0-11,0	-	Ti ≥5x(%C-0,03)
17 252	0,12	≤1,50	1,50	0,045	0,035	19,0-22,0	36,0-40,0	4,50-6,50	
17 257	0,03	≤2,00	0,60	0,035	0,030	23,0-26,0	19,0-22,0	-	Nb(0,15-0,3); N(0,12-0,22)
17 359	0,03	≤2,00	1,00	0,045	0,030	16,5-18,5	11,0-13,5	2,00-2,50	N(0,12-0,22)
1Cr17Mn6Ni5N	0,15	5,50-7,50	1,00	0,060	0,030	16,0-18,0	3,50-5,50	-	N≤0,25
1Cr18Ni9Ti	0,12	≤2,00	1,00	0,035	0,030	17,0-19,0	8,00-11,0	-	Ti 5x(%C-0,02)

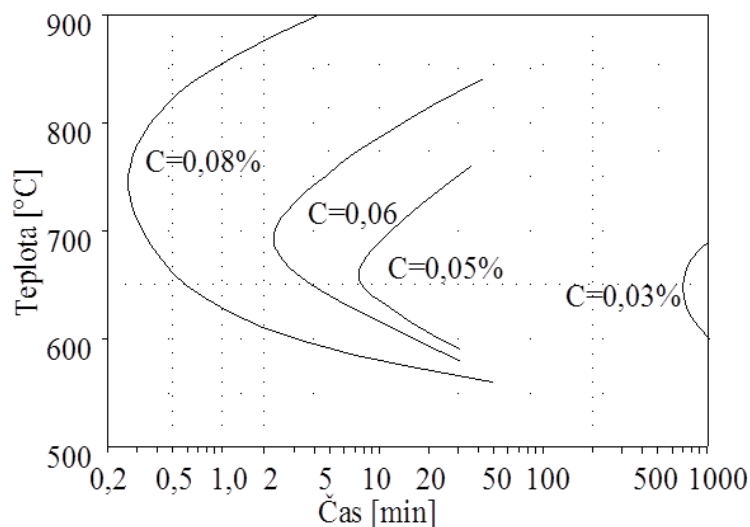
Pri obsahu 18 % chrómu, ktorý je z hľadiska koróziivzdornosti základným prvkom, postačí už 9 % niklu na dosiahnutie stabilnej austenitickej štruktúry pri obsahu uhlíka 0,10 až 0,12 %. Pri ďalšom znížení obsahu uhlíka sa musí počítať so zvýšením obsahu niklu, aby bola zachovaná stabilita austenitu. Takisto zvýšenie obsahu molybdénu a prídanie ďalších feritotvorných prvkov, ako kremíka, titánu a nióbu, je potrebné vyvážiť príslušným zvýšením obsahu niklu, príp. iného austenitotvorného prvku.

Najdôležitejšiu a súčasne najrozšírenejšiu skupinu nehrdzavejúcich austenitických ocelí predstavujú Cr-Ni a Cr-Ni-Mo ocele, stabilizované (titánom, niómom, menej vanádom, zirkónom a tantalom) alebo nestabilizované, vrátane typov s veľmi nízkym obsahom uhlíka. Zvýšená odolnosť proti korózii a zvýšenie pevnosti sa dosiahne prídavkom molybdénu (pozor - molybdén, titán, niób a vanád sú feritotvorné prísady – obsah δ feritu v austenitických oceliach môže dosiahnuť hodnotu až 8 %). Veľmi dôležitú úlohu hrá v austenitických oceliach kremík. S rastúcim obsahom kremíka rastie oxidačná a nauhličovacia odolnosť ocele pri vyšších teplotách a znižuje viskozitu taveniny. Kremík svojím účinkom pri vysokých teplotách významne obmedzuje oxidáciu a nauhličovanie taveniny a zároveň zvyšuje jej tekutosť. Austenitické ocele majú veľmi široké uplatnenie (energetika, chemický priemysel, potravinárstvo, letecká a raketová technika, kryogénna technika, ...) vzhľadom na to, že svoje vlastnosti si zachovávajú v širokom rozsahu teplôt. Vyznačujú sa malou tepelnou vodivosťou, vysokým súčiniteľom teplotnej rozťažnosti

a paramagnetickými vlastnosťami. Zhoršená obrobiteľnosť sa dá zlepšiť prísadou síry alebo selénu (0,15 %).

Obmedzenie medzikryštálovej korózie sa dosiahne pomocou titánu alebo nióbu. Titán a niób viažu uhlík vo forme stabilných karbidov, ktoré sa nevyučujú prednostne na hraniciach zŕn (na rozdiel od karbidov chrómu). Obmedzenie medzikryštálovej korózie možno doceliť aj znížením obsahu uhlíka. Pokles odolnosti Cr-Ni nehrdzavejúcich ocelí voči medzikryštálovej korózii v závislosti od obsahu uhlíka dokumentuje obr. 3.15. Do skupiny austenitických ocelí patria aj Cr-Mn ocele, ktoré majú nižšiu odolnosť proti korózii a z toho dôvodu nie sú určené pre korózne vysoko namáhané zariadenia.

Austenitické chrómniklové ocele možno na rozdiel od chrómových ocelí použiť nielen v pasívnom, ale i v aktívnom stave. Neoxidujúce kyseliny, (napr. kyselina chlorovodíková) a chloridové ióny pôsobia na nehrdzavejúce ocele veľmi zhubne. Isté zvýšenie odolnosti proti chloridovým iónom a iným aktívnym prostrediam (napr. redukčne pôsobiacim kyselinám) sa získa prídavkom 2,0 až 3,5 % i viac molybdénu. Ocele bohatšie legované niklom a molybdénom vykazujú zlepšenie odolnosti v aktívnom stave proti kyseline sírovej stredných a vyšších koncentrácií, a to aj za tepla a ďalej zvýšenú odolnosť napr. proti močovine, kyseline fosforečnej a chlorovodíkovej. Ocele s vyšším obsahom niklu vynikajú štruktúrnou stabilitou, pretože sa v nich netvorí pri teplotách 750 až 850 °C krehká σ fáza (pri spracovaní alebo prevádzke pri vyšších teplotách).



Obr. 3.15 Závislosť medzikryštálovej korózie ocele typu Cr18Ni9 od obsahu uhlíka a času v roztoku $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ pri teplote varu

Nehrdzavejúce dvojfázové (duplexné) feriticko-austenitické ocele (Dual Phase) majú zmiešanú mikroštruktúru, ktorá sa skladá z 40-80 % feritu a zvyšok tvorí austenit (obr. 3.14). Obsahujú 18–27 % Cr, okolo 5 % Ni a bývajú dolegované molybdénom (tab. 3.6). Dvojfázové ocele sú mierne magnetické a nedajú sa spevňovať tepelným spracovaním. Pri dostatočne jemnozrnej štruktúre (3-10 μ m) sú pri teplote okolo 950 °C superplastické s ťažnosťou až 500 %.

Proti vrubovým účinkom sú odolnejšie ako feritické ocele a aj tranzitná teplota je posunutá v niektorých prípadoch až k –100 °C. Feriticko-austenitické ocele majú vyššiu pevnosť ako čisto feritické a čisto austenitické ocele. Zvárateľnosťou sa blížila k austenitickým oceliam. Ich nevýhodou je, že sú náchylné na skrehnutie pri 475 °C vytváraním α' fázy. Vzhľadom na ich výhodné vlastnosti (pevnostné, korózne, technologické) sa im venuje pomerne veľká pozornosť a dá sa očakávať ich renesancia.

Tab. 3.6 Vybrané nehrdzavejúce ocele dvojfázové (duplexné)

Označenie	Chemické zloženie [%]								
	C	Mn	Si	P max.	S max.	Cr	Ni	Mo	Ostatné
17 254	≤0,12	0,40-1,20	≤0,80	0,050	0,035	19,5-22,0	4,50-5,80	-	Ti (0,30-0,60)
00Cr18Ni5MoSi2	≤0,03	1,00-2,00	1,30-2,00	0,035	0,030	18,0-19,5	4,50-5,50	2,50-3,00	-
0Cr26Ni5Mo2	≤0,08	≤1,50	≤1,00	0,035	0,030	23,0-26,0	3,00-6,00	1,00-3,00	-
1Cr18Ni11Si4AlTi	0,10-0,18	≤0,80	3,40-4,00	0,035	0,030	17,5-19,5	10,0-18,0	-	Al(0,1-0,3); Ti(0,4-0,7)
00Cr24Ni6Mo3N	≤0,03	≤1,50	≤1,00	0,040	0,030	22,0-26,0	4,50-7,50	2,50-4,00	N(0,08-0,3)

Nehrdzavejúce dvojfázové (duplexné) martenziticko-austenitické ocele majú zmiešanú mikroštruktúru, ktorá sa skladá zo 65-80 % vysokopopusteného martenzitu a zvyšok tvorí stabilizovaný austenit. Tieto ocele boli vyvinuté hlavne pre stavbu vodných turbín. Obsahujú približne 0,04-0,08 % C, 13-16 % Cr, 4-6 % Ni a 1-2 %Mo. Pri kalení (do oleja z teploty cca 1000 °C) sa vytvorí martenzitická štruktúra s určitým obsahom zvyškového austenitu, ktorý sa po popustení stabilizuje a ani pri teplote 20 °C netransformuje na martenzit (obr. 3.14)

Nehrdzavejúce precipitačne (disperzne) spevnené ocele (tab. 3.7) dosahujú vysoké pevnostné charakteristiky pri vysokej húževnatosti, pričom majú vyššiu odolnosť voči korózii ako martenzitické ocele. Sú pomerne drahé a využívajú sa hlavne v leteckej a raketovej technike a na vybrané časti jadrových reaktorov.

Tab. 3.7 Vybrané nehrdzavejúce ocele precipitačne spevnené

Označenie	Typ	Chemické zloženie [%]									
		C	Mn	Si	P max.	S max.	Cr	Ni	Mo	Ostatné	
17 351	M	≤0,08	0,30-0,80	≤0,90	0,045	0,035	15,5-17,0	5,50-7,00	-	Ti (0,5-1,0)	
0Cr15Ni7Mo2Al		≤0,09	≤1,00	≤1,00	0,035	0,030	14,0-16,0	6,50-7,50	2,00-3,00	Al (0,75-1,50)	
0Cr17Ni4Cu4Nb		≤0,07	≤1,00	≤1,00	0,035	0,030	15,5-17,5	3,00-5,00	-	Cu (3,0-5,0); Nb (0,15-0,45)	
0Cr17Ni7Al		≤0,09	≤1,00	≤1,00	0,035	0,030	16,0-18,0	6,50-7,75	-	Cu≤0,50; Al(0,75-1,50)	
X154MU		0,07	1,00	1,00	0,040	0,030	14,5	4,00	1,60	Cu 4,00	
V174		0,04	0,50	0,50	0,040	0,010	15,50	4,30	-	Cu 3,30; Nb+Ta =5x%C	
Z 7 CNU 15-05	M	≤0,07	≤1,00	≤0,75	0,040	0,015	14,0-15,5	3,50-5,50	-	Nb (0,15-0,45); Cu(2,5-4,5)	
Z 7 CNU 17-04	M	≤0,07	≤1,00	≤0,75	0,040	0,015	15,5-17,5	4,0-5,0	-	Nb(0,15-0,45); Cu(3,0-5,0)	
Z 9 CNA 17-07	SA	≤0,09	≤1,00	≤0,75	0,040	0,015	16,0-17,0	6,50-7,75	-	Al (0,75-1,50)	
Z 10 CNDA 15-07	SA	≤0,10	≤1,20	≤0,75	0,040	0,015	14,0-16,0	6,50-7,75	2,00-3,00	Al (0,75-1,50)	
Z 5 NCTDV 25-15 B	A	≤0,05	≤2,00	≤0,50	0,020	0,015	13,5-16,0	24,0-27,0	1,00-1,50	Al≤0,35; B(0,005-0,008); Ti(1,9-2,3); V(0,1-0,5)	
Z 5 NCDIV 26-15 B	A	≤0,05	≤2,00	≤0,50	0,020	0,015	13,5-16,0	24,0-27,0	1,00-1,50	Al≤0,35; B(0,005-0,008); Ti(1,9-2,3); V(0,1-0,5)	

M – martenzitické, SA – semiaustenitické, A – austenitické.

Majú pomerne nízky obsah uhlíka a pri starnutí spevňujú precipitáciou intermetalických fáz v austenitickej alebo martenzitickej matrici. Precipitačné spevnenie sa získa dolegovaním ocele Cu, Ti, Nb a Al buď jednotlivo alebo v kombinácii. Medzi nevýhody týchto ocelí patrí náchylnosť na tepelné krehnutie a korózne praskanie pod napätím. Podľa štruktúry po rozpúšťacom tepelnom spracovaní môžeme ich rozdeliť na: *martenzitické, semiaustenitické a austenitické*.

Martenzitické precipitačne spevnené ocele (s priamou martenzitickou premenou) sú podobné precipitačne spevneným oceliam s vysokou pevnosťou. Odlišujú sa obsahom chrómu (~15 %), nižšou pevnosťou a vyššou odolnosťou proti korózii. Chemické zloženie sa volí tak, aby teplota M_s bola v intervale 12-250 °C pri zníženom obsahu Ni (4-7 %), tab. 3.7. Ako prísady sa používa Cu, Mo, Al, V, Ti, Nb a niekedy aj N. Po austenitizácii okolo teploty 1100 °C sa v priebehu ochladzovania na vzduchu tvorí martenzit, ktorý potom starne (precipitačne spevňuje) pri teplotách 450-550 °C. Z toho vznikol názov „maraging steels“ - martenziticky starnúce ocele. Produktom pomerne zložitého precipitačného procesu sú precipitáty vo forme koherentých častíc NiAl, NiCu, CrN, jemných γ častíc (mriežka K12), γ fázy obohatenej Cu, Lavasovej fázy obsahujúcej Fe, Nb, a Mo a koherentnej fázy Ni₃Ti s mriežkou H12 a vo forme karbidov legujúcich prvkov. Po spevnení dosahujú pevnosť na medzi klzu až 1200 MPa a ťažnosť okolo 10 %.

Semiaustenitické precipitačne spevnené ocele (s nepriamou martenzitickou premenou) majú chemické zloženie volené tak, aby teplota M_s bola pod 20 °C. Obsahujú 15-17 % Cr, 4-8 % Ni a do 3% Mo. Ako prísady na precipitačné spevnenie sa používa Al, Ti, Cu, Nb a N. Tieto ocele sa môžu pri zvýšenom obsahu Ni tvárniť za studena v mäkkom (austenitickom) stave po rozpúšťacom žíhaní (1100 °C). Po tvárnení sa zmrazujú, aby austenit transformoval na martenzit. Starnutie potom prebieha pri teplotách okolo 500 °C, prípadne sa podrobia dvojitému starnutiu (750 a 550 °C), pri ktorom sa precipitáciou zníži obsah chrómu a uhlíka v austenite, čím sa teplota M_s posunie k vyšším teplotám a môže prebehnúť martenzitická transformácia. Po tepelnom spracovaní dosahujú pevnosť na medzi klzu až do 1300°C a ťažnosť 7-10 %.

Austenitické precipitačne spevnené ocele obsahujú najmenej 10 % Ni (prípadne Ni + Mn) a celková kombinácia legúr je volená tak, aby výslednú štruktúru tvoril stabilný austenit. Ako spevňujúce prísady sa používajú Mo, Cu, P, Nb, a Ti. Spevnenie sa dosiahne rozpúšťacím žíhaním pri teplote ~1100 °C a následným rýchlym ochladením. Po starnutí pri teplote 700-800 °C dosahujú pevnosť na medzi klzu 700-900 MPa a ťažnosť 20 %. Pri starnutí sa vylučujú ako precipitáty karbidy M₂₃C₆, nitridy Cr₂N alebo intermetalické fázy. V mnohých prípadoch sa využíva ich paramagnetizmus a schopnosť znášať pracovné

teploty až do teploty starnutia. Oproti predchádzajúcim typom majú austenitické precipitačne spevnené ocele vyššiu odolnosť proti korózii a vyššiu húževnatosť.

Niektoré základné charakteristiky nehrdzavejúcich ocelí sú uvedené v tab. 3.8.

Tab. 3.8 Základné charakteristiky nehrdzavejúcich ocelí

Parameter	Nehrdzavejúce ocele					Uhlíková oceľ 12 022
	Austenitické	Feritické	Dvojfázové	Martenzitické	Precipitačne spevnené	
R_e, R_{p02} [MPa]	200-400	250-400	350-500	550-1800	500-1700	235-255
R_m [MPa]	500-800	500-700	700-900	750-2000	950-1800	441-568
A_5 [%]	30-40	20-30	30-40	2-20	2-20	21
Z [%]	55-70	40-60	50-60	5-55	10-40	-
KCV [Jcm ⁻²]	120-250	20-50	50-230	5-120	5-80	KCU ₃ - 59
α [10 ⁻⁶ m/m/°C]	17-19,2	11,2-12,1	-	11,6-12,1	1,19	11,7
γ [W/mK]	18,7-22,8	24,4-26,3	-	28,7	21,8-23,0	47
ρ [10 ⁻⁸ Ωm]	69-102	59-67	-	55-72	77-102	12
T_t [°C]	1400-1450	1480-1530	-	1480-1530	1400-1530	1538

α - koeficient tepelnej rozťažnosti, γ - tepelná vodivosť, ρ - rezistivita, T_t - teplota topenia

3.5 Zliatiny kobaltu

V súčasnosti sa v medicíne používajú štyri typy kobaltových zliatin. Ich chemické zloženie je charakterizované zastúpením Co, Cr, Ni a Mo. V obchodnej terminológii sú často pre tieto zliatiny používané názvy Vitallium, Protasul, Zimaloy, Biophase Isodur ap. Sú to o zliatiny HS21 (ASTM F75, ISO 5832/IV), HS25 (ASTM F90, ISO 5832/V), MP35N (ASTM F562, ISO 5832/VI), prípadne štvrtou predovšetkým v USA používanou modifikáciou ASTMjF563. Zliatina HS21 (F75) je spravidla používaná v liatom stave, zliatina HS25 (F90) je vhodná pre valcovanie za tepla (tvárnená zliatina). Zliatiny MP35N (F562), resp. F563 sú tiež tvárnené a používajú sa menej frekventovane. Chemické zloženie kobaltových zliatin je uvedené v tab. 3.9.

Kobaltové zliatiny sú odlievajú pri teplotách 1350 až 1450 °C a vykazujú nehomogénnu dendritickú štruktúru (obr. 3.16). Dendritické oblasti sú obohatené kobaltom, medzidendritický priestor pozostáva z kvaternárnej zmesi (štvorzložkovej zmesi) kobaltom obohatenej fázy γ , chrómom obohateného karbidu $M_{23}C_6$, pričom M predstavuje Co, Cr alebo Mo, ďalej karbidu M_7C_3 a fázy σ , bohatej na Cr, Mo. V medzidendritických

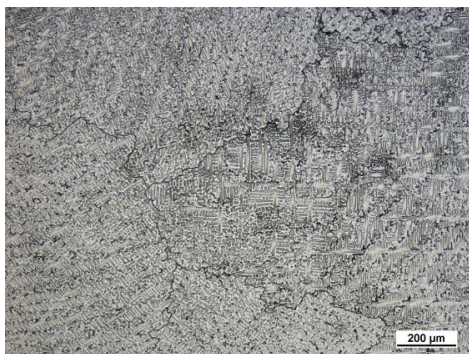
priestoroch sa často nachádzajú póry. Dendrity sú tvorené zmesou austenitickej fázy (s K12 mriežkou) a martenzitu (s H12 mriežkou).

Pri ohreve transformuje hexagonálny martenzit prítomný v liatej štruktúre na austenit s kubickou plošne centrovanou mriežkou (pri teplote 890 °C). Austenitická modifikácia je potom stabilná i po následnom ochladení. Až tvárnenie, prípadne starnutie zliatin pri teplotách pod 890 °C, môže viesť k vzniku štruktúry obsahujúcej hexagonálny martenzit s karbidmi $M_{23}C_6$. Zliatina Co-Cr-Mo má eutektickú teplotu približne 1235 °C a pri tepelnom spracovaní je nutné zabrániť jej prekročeniu, pretože dochádza k nataveniu medzidendritických vycedení a k znehodnoteniu zliatiny. Homogenizačné žihanie pri zvýšených teplotách (1225 °C/24 – 48 hod.) sa pri týchto zliatinách vykonáva s cieľom eliminovať nepriaznivý vplyv medzidendriticky vylúčených fáz, ktoré výrazným spôsobom zapríčiňujú krehnutie (σ , γ a $M_{23}C_6$) a takisto znižujú koróznú odolnosť zliatiny. V priebehu žihania transformuje fáza σ na $M_{23}C_6$ a dochádza k čiastočnému rozpusteniu tohto komplexného karbidu.

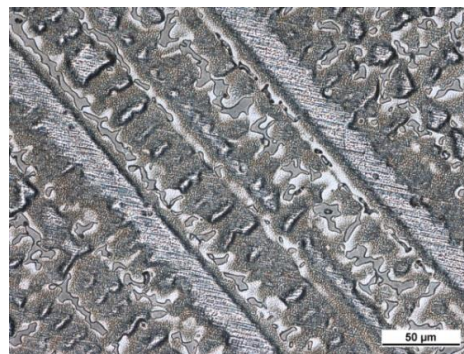
Tvárnena zliatina Co-Cr-W-Ni má austenitickú (K12 mriežka) štruktúru, tvorenú pretiahnutými zrnami (obr. 3.17a). Po žihaní a rekryštalizácii vznikajú polyedrické zrná austenitu s typickými doskami hexagonálneho martenzitu, tak ako dokumentuje obrázok 3.17b.

Tab. 3.9 Chemické zloženie kobaltových zliatin (hm %)

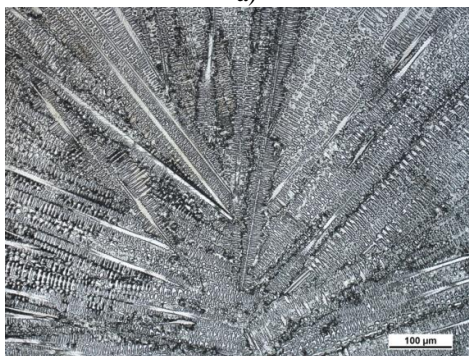
Prvok	F75 liata	F90 tvárnená	F562 tvárnená	F563 tvárnená
Mn	1,00 max	1,0 až 2,0	0,15	1,0 max
Si	1,0 max	0,4 max	0,15 max	0,5 max
Cr	27 – 30	19 – 21	19 – 21	18 – 22
Ni	1,0 max	9 – 11	33 – 37	15 – 25
Mo	5,0 – 7,0	9 – 10,5	3 – 4	-
C	0,35 max	0,05 – 0,15	0,025 max	0,05 max
Fe	0,75 max	3,0 max	1,0 max	4 – 6
P	-	0,04 max	0,015 max	-
S	-	0,03 max	0,01 max	0,01 max
W	-	14 - 16	-	3 – 4
Ti	-	-	1,0 max	0,5 – 3,5
Co	zvyšok	zvyšok	zvyšok	zvyšok



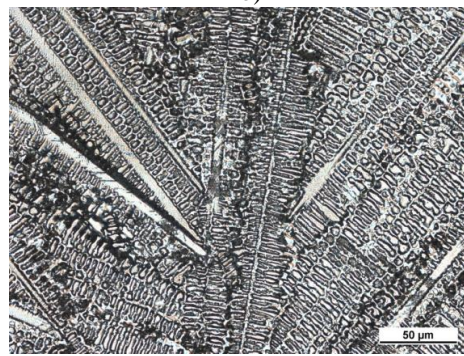
a)



b)

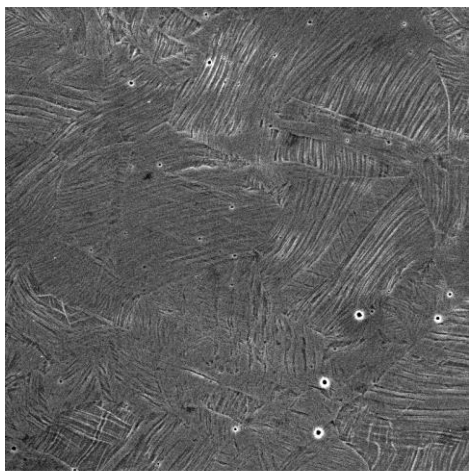


c)



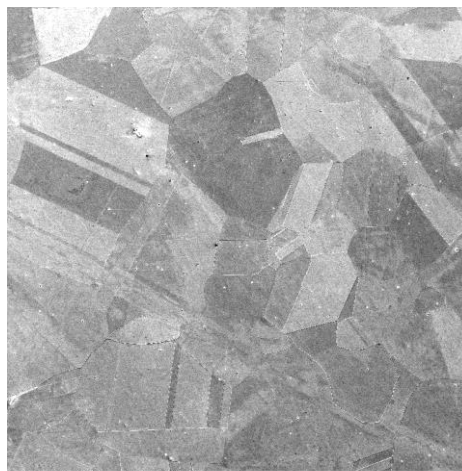
d)

Obr. 3.16 Dendritická štruktúra liatej CoCrMo zliatiny (a, b),
c) orientácia dendritov daná teplotným spádom, d) detail dendritickej štruktúry



SEM HV: 30.00 kV WD: 40.6020 mm
View field: 172.34 μm Det: SE Detector
Date(m/d/y): 03/28/09 pp
VEGA\\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging

a)



SEM HV: 30.00 kV WD: 23.1500 mm
View field: 1.72 mm Det: SE Detector
Date(m/d/y): 03/28/09 pp
VEGA\\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging

b)

Obr. 3.17 Mikroštruktúra zliatiny Co-Cr-W-Ni: a) tvárnenej, b) žihanej pri teplote 890 °C

Kovanie, prípadne valcovanie za teplôt nad 650 °C vedie k tvorbe austenitické štruktúry s pretiahnutými zrnami, pričom nedochádza k rekryštalizácii. Tvárnením za studena, pri teplote nižšej ako 650 °C vzniká ϵ martenzit s mriežkou H12. Tvárnená štruktúra je jemnejšia (veľkosť zrna a častíc). Zliatina MP35N (označená v súlade s tým, že v teplotnom intervale 425 – 650 °C je multifázová MP - multiphase, a obsahuje 35 % Ni-35N) sa používa aj v tvárnenom stave. Jej štruktúra je tvorená jemnými austenitickými zrnami (K12 mriežka). Po odlievaní a ochladení je v štruktúre prítomný ϵ martenzit, ktorý transformuje na austenit po ohreve nad 650 °C. Po následnom ochladení na izbovú teplotu je austenitická štruktúra zachovaná (podobne ako štruktúra Co-Cr-Mo zliatiny). Pri starnutí v teplotnej oblasti 425 – 650 °C vzniká jemný ϵ martenzit a v ňom precipitáty Co_3Mo . Tým sa dosahuje výrazné zvýšenie pevnosti tejto zliatiny. Podobné spracovanie je možné spraviť aj u poslednej uvedenej zliatiny F563, pričom v oboch prípadoch môže byť spracovanie kombinované s deformačným spevnením.

Co-Cr zliatiny sú vyrábané aj z práškov, tvorených sférickými časticami, ďalej z krátkych vlákien, drôtov, prípadne konglomerátov s inými tvarmi, ktoré sú mechanicky alebo chemicky viazané na kompaktný kovový substrát. Cieľom je vytvoriť nehomogénnu poréznu geometriu povrchu. Porézne povlaky Co-Cr-Mo sú vytvárané sintrovaním (spekaním) práškových mikrosfér (veľkosť 100 – 300 μm), nanesených na substrát. Spekanie prebieha pri teplotách v rozmedzí 1200 – 1300 °C po dobu 1 – 3 hodín. Vzhľadom k tomu, že teploty spekania ležia nad eutektickým bodom, dochádza k lokalizovanému (povrchovému) nataveniu práškových častíc a ku vzniku väzby. Ako bolo vyššie uvedené, ohrev do tejto teplotnej oblasti má za následok vznik krehkých eutektických fáz a karbidov, s čím je spojené pomerne výrazné krehké správanie takto pripravených poréznych povrchov. Takéto povrchy znižujú únavovú životnosť biomateriálov.

V porovnaní s austenitickými koróziivzdornými oceľami majú kobaltové zliatiny podstatne vyššie pevnostné parametre, vyšší modul pružnosti pri zníženej húževnatosti. Co-Cr zliatiny majú výraznú koróznú odolnosť, pretože na ich povrchu vzniká pasivačná vrstva, tvorená oxidmi chrómu. Obdobne ako u koróziivzdorných ocelí, molybdén takisto zvyšuje túto koróznú odolnosť. Určité problémy Co-Cr zliatin sa odvíjajú od štruktúrnych heterogenít, pozorovaných predovšetkým pri liatych variantoch, kedy medzidendritický vylúčené eutektikum pôsobí anódicky v galvanickej reakcii. Navyše v prilahlých dendritických oblastiach môže dôjsť k scitliveniu. Dendrity pôsobia veľmi negatívne aj na únavovú pevnosť týchto materiálov. Liate a porézne kobaltové zliatiny majú medzu únavy v rozmedzí od 178 do 234 MPa. Lepšie vlastnosti majú potom tvárnené zliatiny, i keď táto oblasť nie je doteraz podrobne preštudovaná, predovšetkým potom relácia medzi

štruktúrnymi parametrami a dosahovanými vlastnosťami. Pre komplexnejšiu charakterizáciu je potrebné dodať, že kobaltové zliatiny sú ťažšie obrobiteľné ako koróziivzdorné ocele a sú drahšie.

3.6 Titán a zliatiny titánu

Kombinácia vysokej odolnosti voči elektrochemickej korózii, neškodná biologická odozva a relatívne nízky modul pružnosti pri zachovaní dostatočne vysokej pevnosti robia titánové zliatiny veľmi atraktívne pre použitie v ortopedických prípravkoch určených na prenos zaťaženia. Komerčne čistý titán, na rozdiel od titánových zliatin (tab. 9), nemá dostatočnú pevnosť, aby mohol prenášať zaťaženie a používa sa hlavne na tvorbu povrchových povlakov a dentálnych implantátov. Na aplikácie vyžadujúce materiály s vyššími pevnostnými parametrami sú uprednostňované Ti zliatiny.

Základné rozdelenie Ti zliatin podľa rovnovážnej štruktúry je nasledujúce:

- **homogénne zliatiny α** , (prvky rozširujúce oblasť α - Al, O, C, N),
- **heterogénne zliatiny ($\alpha + \beta$)**, (prvky čiastočne rozširujúce oblasť β - Mn, Fe, Cr, Si, Cu, Ag),
- **homogénne zliatiny β** , (prvky úplne rozširujúce oblasť β - Mo, Nb, Ta, V, čiastočne Sn, Zr).

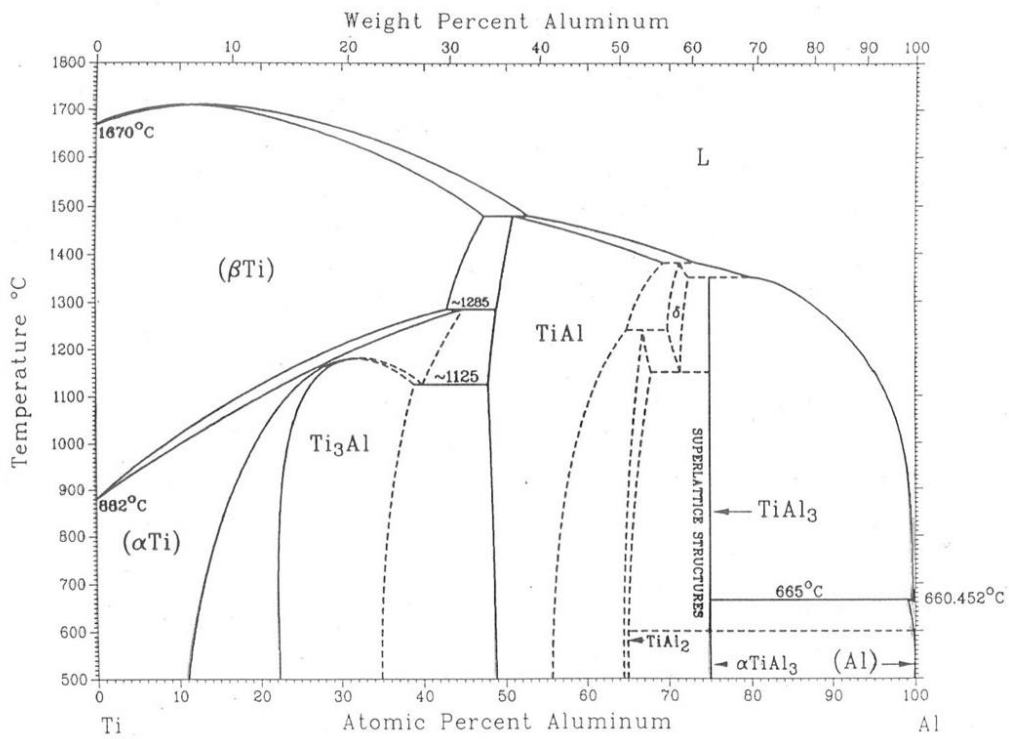
Vedľa zliatiny Ti6Al4V, uvedenej v tab. 3.10, existuje niekoľko modifikácií titánových zliatin, legovaných Fe, prípadne Nb. Tieto nové alternatívy sú síce nádejné, ich širšie použitie však vyžaduje bohatšie klinické skúsenosti.

Štruktúra titánovej zliatiny Ti-6Al-4V je pri izbovej teplote dvojfázová, tvorená zmesou kryštálov β s kubickou priestorovo centrovanou mriežkou a fáza α s hexagonálnou mriežkou. Pri teplote 975 °C prebieha alotropická premena, pri ktorej sa fáza α mení na homogénnu fázu β . Pri tepelnom a mechanickom spracovaní tohto typu zliatiny (nad i pod teplotou 975 °C) je následne riadeným spôsobom ovládaný relatívny podiel fáz α a β a ich morfológia (obr. 3.18).

V závislosti od spracovania je možné v Ti-Al-V zliatinách klasifikovať 6 typov mikroštruktúr (materiálových modifikácií):

- ekvixiálne (rovnoosové) zrná,
- lamelárnu morfológiu,
- martenzitickú štruktúru,
- bimodálnu štruktúru $\alpha + \beta$,
- mikroštruktúru po rozpúšťacom žíhaní a starnutí,

- mikroštruktúru tvorenú po legovaní vodíkom.



Obr. 3.18 Binárny diagram sústavy titán-hlinik

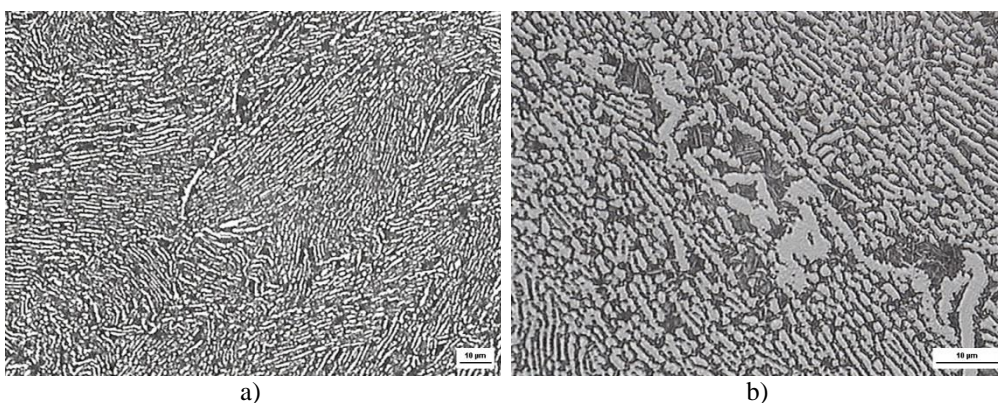
Tab. 3.10 Chemické zloženie (hm %) titánu komerčnej čistoty a titánovej zliatiny Ti-6Al-4V

Prvok	Ti (grade 1, ASTM F67)	Ti-6Al-4V (ASTM F136)
N ₂	0,03 max	0,05 max
C	0,10 max	0,08 max
H ₂	0,0125 max	0,012 max
Fe	0,20 max	0,25 max
O ₂	0,18 max	0,13 max
Al	-	5,50 – 6,50
V	-	3,50 – 4,50
Ti	zvyšok	zvyšok

Na biomedicínske aplikácie sú používané zliatiny s ekviaxiálnym zrnom, lamelárnou morfológiou, žíhaná a starnutá, prípadne modifikovaná mikroštruktúra, ktorá vzniká pri nasycovaní vodíkom.

Kovacie teploty titánových zliatin ležia v intervale od 700 do 950 °C. Tepelné spracovanie pod teplotou β prechodu (typicky uskutočňované pri 700 °C) vedie k vzniku ekviaxiálnej mikroštruktúry tvorenej rovnoosovými zrnami fázy β s disperziou fázy α vylúčenej po hraniciach primárnych zŕn β (obr. 3.19). Optimálna mikroštruktúra s rovnoosým zrnom je charakterizovaná veľmi jemným rozmerom zrna (veľkosť zrna je 3 až 10 μm). Táto mikroštruktúra sa používa na chirurgické implantáty.

Tepelné spracovanie nad teplotou β prechodu vedie k rozdielnym dosahovaným štruktúram, ktorých morfológia závisí predovšetkým od rýchlosti ochladzovania. Dostatočne pomalé ochladzovanie (pec alebo na vzduchu) z oblasti teplôt stabilnej fázy β umožňuje realizáciu difúzných procesov a vzniká lamelárna mikroštruktúra, prípadne mikroštruktúra označovaná ako Widmanstättenova α alebo acikulárna α štruktúra.



Obr. 3.19 Štruktúra zliatiny titánu (VT 8), svetelná mikroskopia, lept.: a) lamelárna štruktúra, b) detail štruktúry

Paralelné lamely fázy α sice nukleujú na hraniciach zŕn β , ale vylučujú sa aj vo vnútri zŕn fázy β a tvoria kolónie, ktorých veľkosť a tvar je diktovaný morfológiou zrna pôvodnej fázy β , rýchlosťou ochladzovania a obsahom intersticiálnych prvkov. Najčastejšie sa používa tepelné spracovanie, ktoré pozostáva z rozpúšťacieho žíhania pri teplotách mierne vyšších ako je teplota prechodu fázy α na fázu β (zvyčajne pri teplotách 1 000 až 1050 °C) a z následného starnutia v oblasti stability fáz $\alpha+\beta$ (typicky v intervale teplôt 800 až 950 °C). Toto spracovanie je spojené so zjemnením hrúbky lameliek, ale neodstraňuje lamelaritu mikroštruktúry. Optimálne tepelné spracovanie vedie k vzniku štruktúry, ktorá

je tvorená jemnými lamelami fázy α v matici rozpadnutej fázy β a označujeme ju ako BUS spracovanie (broken up structure treatment).

Štvrtý typ mikroštruktúry je spojený s chemickým ovplyvnením štruktúry pomocou vodíka a pozostáva z niekoľkostupňového spracovania využívajúceho vodík ako dočasný legujúci prvok. Vodík stabilizuje fázu β (znižuje teplotu jej transformácie na fázu α) a pri ochladzovaní dochádza k eutektoidnému rozpadu pri súčasnom vzniku veľmi jemných, takmer rovnoosových zŕn fázy α (veľkosť pod 1 μm), pričom po ich hraniciach je diskontinuálne rozložená fáza β . Mechanické vlastnosti sú závislé od veľkosti zrna podľa Hallovej-Petchovej rovnice, podľa ktorej je medza sklzu kovového materiálu nepriamo úmerná odmocnine strednej veľkosti zrna d ($R_{p0,2} = \sigma_0 + K_y d^{1/2}$, kde σ_0 je Peierlsovo–Nabbarovo napätie a K_y je konštanta, označovaná ako parameter pevnosti hranice zrna). Veľkosť zrna má významný vplyv aj na únavovú pevnosť kovových materiálov a platí vzťah, že čím menšie a homogénnejšie je zrno, tým vyššia je medza únavy.

V oboch smeroch je optimálnejšia štruktúra s veľmi jemnými rovnoosovými zrnami, pri lamelárnej štruktúre je totiž pozorovaný semikoherentný vzájomný orientačný vzťah medzi α a β fázou. Šmyková deformácia (pohyb dislokácií) nie je týmto rozhraním výraznejšie limitovaná. Pre zodpovedajúcu charakteristiku d v Petch-Hallovej rovnici lepšie vyhovuje veľkosť kolónií. Vybrané mechanické vlastnosti technicky čistého titánu a titánovej zliatiny Ti-Al-V sú uvedené v tab. 3.11.

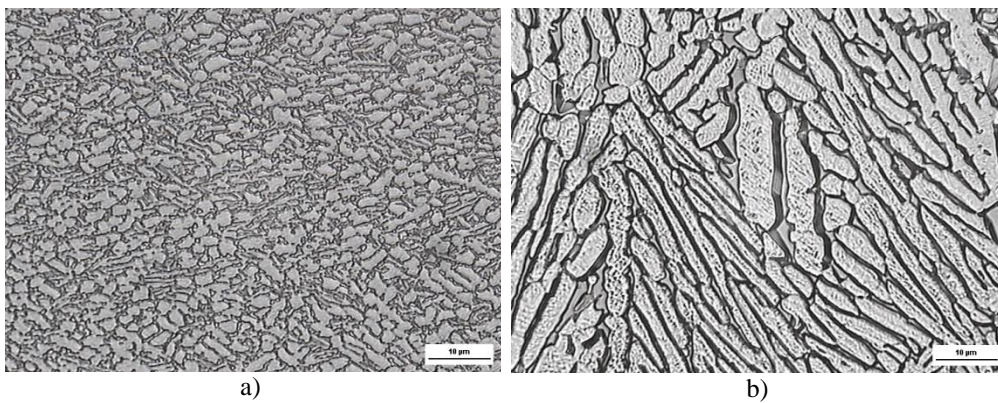
Tab. 3.11 Mechanické vlastnosti titánu a titánovej zliatiny Ti-Al-V

Typ	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]
titán	240 – 550	170 – 485	15 – 24 min
Ti-Al-V	860 - 896	795 – 827	10 min

Hodnota medze únavy pri vysokocyklovej únave ($N > 10^7$ cyklov) sa pre zliatiny Ti-Al-V pohybuje od 300 do 700 MPa. Pri únavovom procese je 80 – 90% zaťažovacích cyklov charakterizovaných ako inkubačné a iniciačné štádium, v rámci ktorého sa vytvoria zárodky únavovej trhliny a iba 10 až 20% zaťažujúcich cyklov spôsobuje rast trhliny a konečné dolomenie. Z toho vyplýva, že faktory brzdiace iniciáciu trhlín veľmi výrazne zvyšujú únavovú životnosť zliatin titánu. Naopak, pri nevhodnom tepelnom a mechanickom spracovaní, prípadne vytvorením vrubov na povrchu implantátov, sa výrazne skrátia iniciačné štádium a zvyšuje sa riziko únavového poškodenia pri nízkom počte zaťažujúcich cyklov.

Konečná úprava povrchu implantátov zo zliatin titánu je zameraná na zväčšenie povrchu (5 až 10 násobné) vytvorením poréznej vrstvy (sintrovaním, riadenou oxidáciou, pasivovaním a pod.), ktorá zlepši jej koróznou odolnosť, zníži modul pružnosti povrchovej vrstvy (zníženie veľkosti šmykového napätia medzi implantátom a kosťou) a zlepšenie prenosu zaťaženia z kosti do implantátu. V mnohých prípadoch sa používajú aj celé implantáty vytvorené *sintrovaním* (t. j. spekaním, tzv. prášková metalurgia). Takéto implantáty majú podstatne vyššiu pevnosť ako implantáty vyrobené z čistého titánu.

Teploty spekania práškov vyrobených z titánu a zliatin titánu sa pohybujú v rozmedzí od 1200 do 1400 °C. Pri týchto teplotách sa spojenie medzi časticami vytvorí difúziou v tuhom stave. Vzhľadom na to, že uvedené teploty ležia nad teplotou prechodu fázy α na fázu β , vzniká po ochladení hrubá lamelárna mikroštruktúra $\alpha + \beta$ (obr. 3.20). Ak pri týchto teplotách nie je zabezpečený nízky parciálny tlak intersticiálnych prvkov, dochádza pri sintrovaní k oxidácii povrchu, čo má nepriaznivý dopad na mechanické vlastnosti, predovšetkým na únavovú odolnosť. Nízka únavová odolnosť poréznych materiálov (povrchov) súvisí s koncentráciou napätia na rozhraní substrát - porézny povlak a so zmenami subštruktúry substrátu, ktoré vznikli pri ohreve na sintrovaciu teplotu. Z toho dôvodu sa spekanie a úprava povrchu pri vysokých teplotách robí vo vákuu, alebo s pretlakom ochrannej atmosféry. Zvýšený tlak aktivuje proces spekania prebieha pod teplotou prechodu $\alpha + \beta \rightarrow \beta$. Pri týchto podmienkach vzniká jemnejšia štruktúra s rovnoosým zrnom.



Obr. 3.20 Štruktúra zliatiny titánu, svetelná mikroskopia, lept.: a) zliatina VT 3-1, b) zliatina VT 9-4

V podmienkach, v ktorých sa uplatní vonkajšie tlakové pôsobenie pri spekaní, nemožno však pripravovať materiály zo sférických práškov, pretože zhutnenie je veľmi

výrazné a vzniká prakticky kompaktný neporézny materiál. Z tohto dôvodu sa používajú pre tvorbu poréznych povlakov vlákna alebo sieťky. V súčasnosti sa zvýšená pozornosť venuje plazmovým nástrekom, ktoré dovoľujú získať povrch s dostatočnou porozitou pri zachovaní optimálnej štruktúry, ale musia byť nanášané vo vákuu. Napriek vysokej koróznej odolnosti a vysokej pevnosti sú porézne zliatiny Ti náchylné na predčasné únavové porušenie.

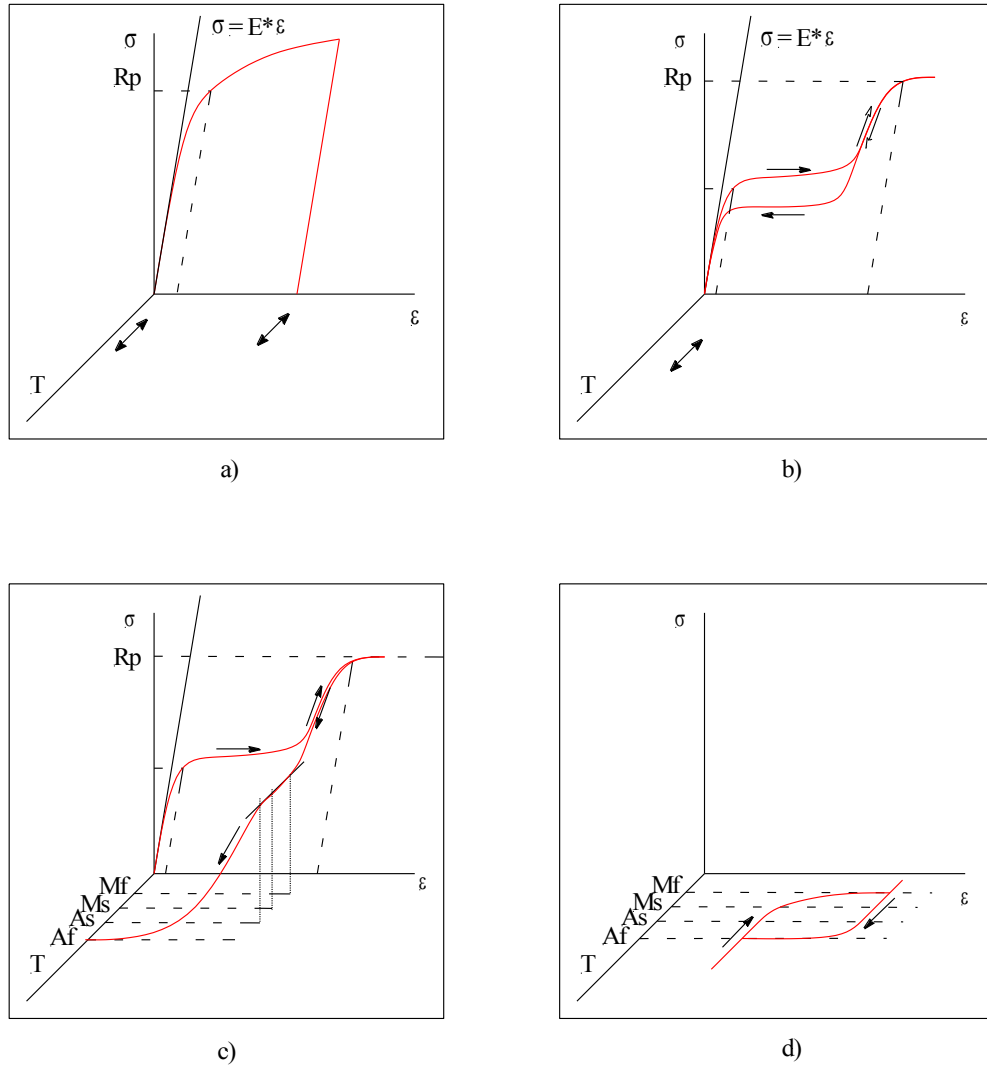
3.7 Kovové materiály s tvarovou pamäťou

Tvarová pamäť (pamäť tvaru) je schopnosť materiálov nadobnúť po predchádzajúcej makroskopickej deformácii svoj východiskový tvar. Návrat do pôvodného tvaru však nevyžaduje pôsobenie vonkajších síl v opačnom smere voči silám, ktoré deformáciu vyvolali. Zotavenie tvaru môže prebiehať samovoľne bezprostredne po odľahčení – v takom prípade ide o *pseudoelasticitu*, alebo nasleduje až po dodatočnom ohreve nad určitú kritickú teplotu a potom ide o skutočný *tvarový pamäťový jav*.

V prípade *vratného tvarového* pamäťového javu sú vratné makroskopické zmeny tvaru materiálu vyvolané iba zmenou teplôt (ohrev – ochladenie). Zmena tvaru je revezibilná a opakuje sa pri každej zmene teploty v danom intervale. Tvarová pamäť bola pozorovaná okrem kovov aj v plastoch a tiež v keramických materiáloch. Najvýraznejší prejav tvarovej pamäti je v súčasnosti v kovových materiáloch. Súvisí to s úrovňou dosahovaných síl pri návrate do pôvodného tvaru (zotavenie tvaru), rozsahom vratnej deformácie a s technologickými aspektmi výroby. V polyméroch je tvarová pamäť skôr nežiadúci fenomén, spojený s tvarovou nestabilitou výrobkov, pričom vyvolané silové pôsobenie je veľmi malé (tento jav sa však rovnako efektívne uplatňuje napríklad pri fixácii a obalovaní predmetov) a súvisí so zmenami prednostnej orientácie molekulárnych reťazcov. V keramických materiáloch a v zliatinách kovov súvisí tvarový pamäťový jav s bezdifúznou fázovou premenou (martenzit – austenit, resp. austenit – martenzit).

V keramikách je rozsah vratnej deformácie limitovaný niekoľkými desiatinami percent, napriek tomu je možné pozorovať tento jav pri veľmi vysokých teplotách (nad 600 °C), čo má hlavne technický význam. Kovy pri zmene tvaru pri zmene teploty dosahujú veľké vratné deformácie a napätia, ktoré sú generované v priebehu zotavenia tvaru a pohybujú sa od niekoľkých desiatok MPa až do 800 MPa. Materiály, ktoré vykazujú „*pamäťové charakteristiky*“, majú typické deformačné správanie, líšiace sa od bežných („klasických“) materiálov. Na obr. 3.21 je (v súradniciach napätie – deformácia – teplota) schematicky uvedené deformačné správanie bežného materiálu vykazujúceho klasickú

pružnú a plastickú deformáciu a teplotnú rozťažnosť (obr. 3.21a), spoločne s jednotlivými tvarovými pamäťovými prejavmi (obr. 3.21b – 3.21d).



Obr. 3.21 Deformačné správanie, charakterizované jednoosovou ťahovou deformáciou: a) bežný („klasický“) kovový materiál, b) pseudoelasticita, c) tvarový pamäťový jav, d) vratný tvarový pamäťový jav. R_{p02} je medza klzu, σ_M je kritické napätie potrebné pre vznik napäťovo indukovaného martenzitu, prípadne preorientáciu martenzitu, M_S a M_F sú teploty začiatku a konca vzniku martenzitu (nízkoteplotná fáza), A_S a A_F teploty charakterizujúce začiatok a koniec vzniku vysokoteplotnej fázy (austenitu)

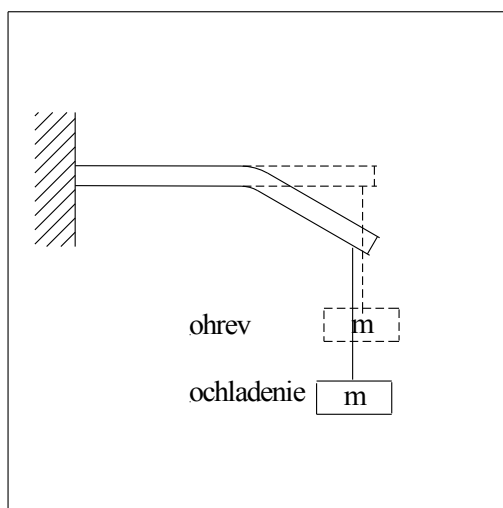
Klasické správanie bežne používaných kovových materiálov (napr. oceľ, zliatiny Al, Cu, Mg) je v priebehu zaťažovania charakterizované vznikom vratnej pružnej deformácie, rozsah ktorej je limitovaný hodnotou niekoľkých desiatín percenta. V ďalšom priebehu zaťažovania potom pri prekročení medze klzu (R_e alebo R_p) dochádza ku klasickej plastickej deformácii (nevratnej zmene tvaru) spojenej so vznikom a pohybom dislokácií a deformačného spevnenia. Zmena teploty v týchto materiáloch je sprevádzaná vratnou zmenou tvaru, ktorej veľkosť závisí od koeficientu teplotnej rozťažnosti (obr. 3.21a).

Pri pseudoelastickom správaní je v priebehu zaťažovania pružná deformácia pri dosiahnutí hodnoty kritického napätia σ_M sprevádzaná výraznou zmenou tvaru bez podstatného zvyšovania pôsobiacich síl. Táto zmena tvaru je vratná v kváziizotermických podmienkach bezprostredne po odľahčení, ak maximálne aplikované napätie neprekročí hodnotu R_p (obr. 3.21b).

Pri tvarovom pamäťovom jave nastáva pri dosiahnutí kritického napätia σ výrazná zmena tvaru materiálu. Po odľahčení materiál zostáva v deformovanom stave a k spontánnemu návratu do východzieho tvaru dochádza po ohreve nad určitú kritickú teplotu. Materiál si teda zapamätal východiskový tvar, ktorý mal pred deformáciou. Podmienkou daného správania je opäť zaťažovanie bez „klasickej plastickej“ deformácie, t. j. pod medzou klzu R_p (3.21c). Ak dôjde k prekročeniu medze klzu R_p , zotavenie tvaru je po ohreve nedokonalé.

Vratný tvarový pamäťový jav je charakteristický tým, že zmeny tvaru sú iniciované vratnými zmenami teplôt (obr. 3.21d). Materiál je schopný zapamätať si svoj tvar pri nízkej, ale aj pri zvýšenej teplote. Jav tvarovej pamäte je spôsobený tým, že kov, ktorý túto vlastnosť má, prechádza pri určitej teplote z jednej kryštalickej štruktúry do druhej. Tento efekt je zapríčinený tým, že zliatina sa snaží zachovať energeticky najvýhodnejší stav a z toho dôvodu sa pretransformuje do kryštalickej mriežky, ktorá je v daných teplotných podmienkach energeticky výhodnejšia (ktorá má nižšiu voľnú entalpiu). Ak existuje prekážka, ktorá brzdí transformáciu, zliatina dokáže vyvinúť pomerne vysokú silu (v závislosti od teploty), aby sa dostala do kryštalickej štruktúry, ktorá je výhodnejšia pri danej teplote. Ďalšou zaujímavou vlastnosťou týchto zliatin je elastická deformácia. Klasické kovové materiály dosahujú maximálnu hodnotu elastickej (vratnej) deformácie 1%. Zliatiny s tvarovou pamäťou môžu dosiahnuť elastickú deformáciu až do 15%. Práve schopnosť elasticky sa deformovať v širokom intervale je výhodne využívaná v technickej praxi. Ako vratný tvarový pamäťový jav je často označovaný aj opakovaný proces jednoduchého tvarového pamäťového javu, prípadne proces, keď proti návratu materiálu s tvarovou pamäťou do východiskového tvaru pôsobí konštantná alebo premenlivá vonkajšia sila, ktorá je postupne pri ohreve a zotavovaní tvaru „prekonávaná“ a pri

ochladzovaní naopak spôsobuje opakovanú deformáciu prvku z pamäťového kovu. V tomto prípade ide o tzv. vynútený vratný tvarový pamäťový jav (obr. 3.22).



Obr. 3.22 Opakovaná realizácia tvarovo pamäťového javu, označovaná niekedy ako „vynútený“ vratný tvarový pamäťový jav

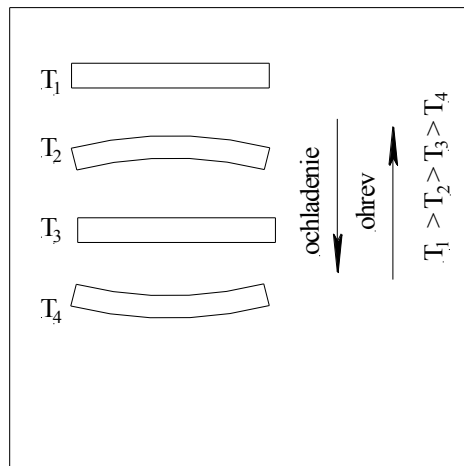
Rozšírenou formou vratného pamäťového javu tzv. **všestranný tvarový pamäťový jav**, ktorý bol pozorovaný v zliatinách Ti-Ni, a ktorý je spojený s dvojitou „samovoľnou zmenou“ tvaru v priebehu ochladzovania aj v priebehu ohrevu (obr. 3.23).

Z obrázkov 3.21 c), d) vyplýva, že realizácia všetkých prejavov tvarovej pamäte súvisí s realizáciou priamej a spätnej martenzitickej fázovej premeny a teploty ohrevu materiálu, pri ktorých dochádza k zotaveniu tvaru, úzko súvisia s teplotami fázových premen.

Táto rozšírená modifikácia vratného tvarového pamäťového javu súvisí s dvoma za sebou prebiehajúcimi fázovými premenami, ktoré sa postupne opakujú v priebehu ochladzovania aj v priebehu ohrevu.

Teploty, pri ktorých nastáva tvarový pamäťový jav, sú rozdielne (v súčasnosti známe zliatiny majú transformačné teploty v intervale od $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ – napr. zliatiny Ti-Ni-Fe až do $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ – napr. Ti-Au-Ni zliatiny). Podobne aj teplotná hysterezia tohto javu (od niekoľkých $^{\circ}\text{C}$ až do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sú závislé od chemického zloženia a od konečnej štruktúry materiálov s tvarovou pamäťou. Veľkosť vratných zmien sa pohybuje rádovo od desiatin percenta (oceľe a deformačne spevnené kovové materiály s tvarovou pamäťou) až po niekoľko desiatok percent (zliatiny kovov s tvarovou pamäťou). Ak porovnáme teplotnú

rozťažnosť, prípadne pružnú (vratnú) deformáciu klasických zliatin s javom tvarovej pamäte, zistíme, že deformácia (zmena tvaru) v materiáloch s tvarovou pamäťou prebieha takmer diskontinuálne v teplotnom intervale ΔT . Tento interval sa mení od niekoľkých °C až po niekoľko stoviek °C v závislosti od typu zliatiny (chemického zloženia) a stavu jej štruktúry a subštruktúry.



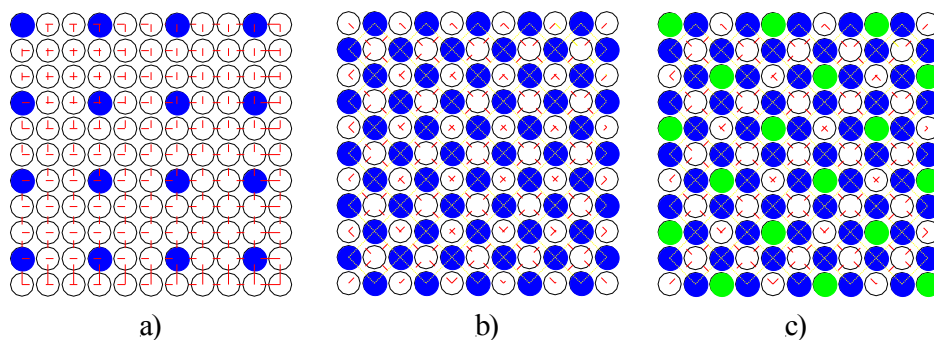
Obr. 3.23 Všestranný tvarovo pamäťový jav, spojený s konkávnou a konvexnou zmenou tvaru materiálu, inicializovanou zmenou teploty bez vonkajšieho zaťaženia

Pri zmene vonkajších (okrajových) podmienok môže materiál pri realizácii tvarovo pamäťového javu vykonávať pohyb ($\varepsilon \neq 0$, $\sigma_{\text{vnútorná}} = 0$), prípadne vyvíjať napäťové účinky ($\varepsilon = 0$, $\sigma \neq 0$), resp. možno získať prácu, ak materiál pôsobí v priebehu tvarovej zmeny silovými účinkami po určitej dráhe ($\varepsilon \neq 0$, $\sigma \neq 0$). Veľmi významná je aj skutočnosť, že v závislosti od smeru pôsobenia vnútorného napätia, vo všetkých tvarovo pamäťových prejavov môže ísť pri návrate (zotavení) tvaru o dilatáciu, kontrakciu, torziu, ohyb, prípadne o iné komplikovanejšie zložené ohyby.

3.7.1 Podstata javu tvarovej pamäte

Tradičná predstava o pružne plastických vlastnostiach materiálov, podľa ktorej sú nepružné deformácie materiálov nevratné, vyžaduje z hľadiska súčasných poznatkov o prejavoch tvarovej pamäte určité prehodnotenie. Niekoľko zliatin kovových materiálov vykazuje zaujímavú vlastnosť. Dokážu si zapamätať tvar, v ktorom boli vyrobené a po

určitej deformácii sa spätne do pôvodného tvaru vrátiť. Nazývame to „jav tvarovej pamäte“. Ide o zliatiny v ktorých môže prebehnúť spätná (reverzibilná) martenzitická premena. Pod pojmom martenzitická premena si môžete predstaviť jav, pri ktorom sa vnútorná kryštalografická stavba materiálu dokáže pri určitých podmienkach zmeniť. Pri zmene teploty, mechanického napätia alebo pri zmene magnetického poľa môže materiál nadobudnúť iné, mechanické, elektrické, prípadne magnetické vlastnosti. So zmenou vlastností je obyčajne spojená aj zmena objemu a tvaru (rozmerov). Pre jav tvarovej pamäte je dôležitá reverzibilita (opakovateľnosť) celého procesu. Tvarová pamäť je efekt pozorovateľný predovšetkým v zliatinách kovov, ale podobný efekt bol zistený aj v niektorých polyméroch a tiež v keramických materiáloch. Prvýkrát bol objavený v roku 1951 v zliatine zlato - kadmium, AuCd, ale výskum tohto javu sa začal až v roku 1963, po objavení javu tvarovej pamäte v zliatine Ni-Ti (Nitinol, alebo aj Ti-Ni-Tinitol). Pamäťový efekt bol neskôr objavený aj v zliatinách: Cu-Al , Cu-Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Hf a mnoho ďalších. Existujú aj ďalšie zliatiny kovov, v ktorých sa tento jav vyskytuje, ale efekt je slabý, prípadne sú štruktúrne nestabilné a z toho dôvodu sa využívajú veľmi málo alebo vôbec. Všetky tieto zliatiny patria do skupiny intermetalík, čo sú zlúčeniny dvoch alebo viacerých kovov, ktoré tvoria usporiadané tuhé roztoky (usporiadanú kryštalickú stavbu), obr. 3.24.

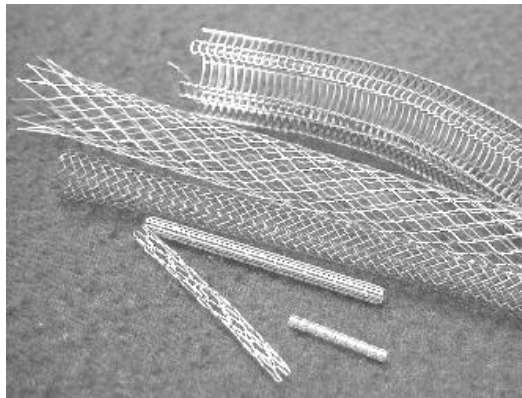


*Obr.3.24 Príklady usporiadaných tuhých roztokov
a), b) dvojzložkové, c) trojzložkové*

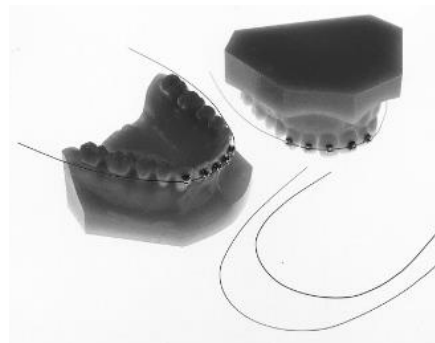
Intermetalické zlúčeniny sú charakteristické výskytom zvláštnych javov, napr. jav tvarovej pamäte, vysoká odolnosť voči kyselinám, nízka tepelná vodivosť, nízky elektrický odpor a pod. Tieto materiály majú výnimočné vlastnosti len vtedy, keď stechiometrický pomer medzi atómami zúčastnených kovov nadobúda určité konkrétne (najčastejšie celočíselné) hodnoty. Z toho dôvodu sa používa na zápis jednotlivých zliatin chemické

označenie, napr. CuSn_3 alebo Ni_2MnGa , ale z chemického hľadiska je nesprávne. Kovy s tvarovou pamäťou sa medzinárodne označujú skratkou SMA - Shape Memory Alloy.

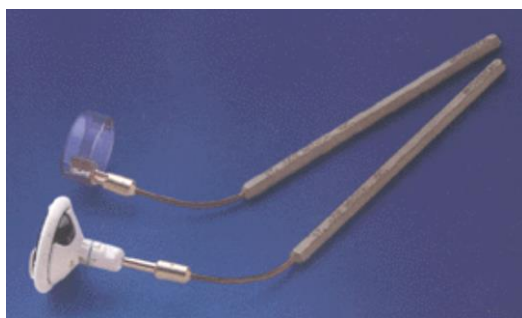
Jav tvarovej pamäte je spôsobený tým, že kov, v ktorom sa táto vlastnosť vyskytuje, prechádza pri určitej teplote z jednej kryštalickej štruktúry do druhej. Fázová premena je vyvolaná tým, že zliatina sa snaží udržať pri zmene teploty v energeticky najvýhodnejšom stave, a z toho dôvodu sa vždy preorientuje do kryštalickej mriežky, ktorá je pri daných podmienkach energeticky najúspornejšia. Ak zliatine niečo v prechode bráni, dokáže vyvinúť pomerne vysoké vnútorné napätie (silu, rýchlosť) v závislosti od teploty, aby sa dostala do tej kryštalickej štruktúry, ktorá je pre ňu v daných podmienkach najvýhodnejšia. Ďalšou zaujímavou vlastnosťou je ich vysoká elastická deformácia. V bežných kovoch elastická (vratná) deformácia nepresahuje 1 %, zatiaľ čo v kovoch s tvarovou pamäťou môže vratná deformácia dosahovať až 15 %. Tento efekt má pre prax veľký význam a aj napriek tomu, že jav je relatívne nový materiálový poznatok, nachádza v praxi široké uplatnenie a možnosti jeho využitia stále rastú. Niekoľko príkladov využitia javu tvarovej pamäte v biomedicínských aplikáciách je uvedené na obr. 3.25.



a)



b)

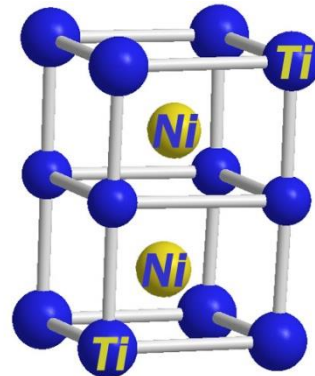
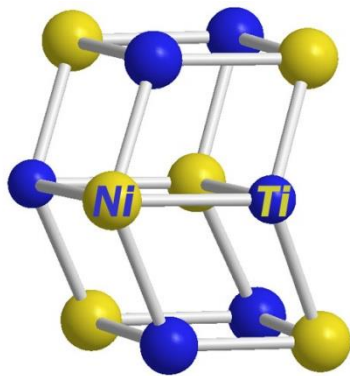


c)

Obr. 3.25 Využitie tvarovej pamäte v biomedicínských aplikáciách: a) stendy na vkladanie do ciev, b) drôty na formovanie nesprávne narastených zubov, c) chirurgické nástroje, ktoré chirurg tvarovo prispôbuje počas operácie, pri sterilizácii sa automaticky vrátia do pôvodného tvaru

Jav tvarovej pamäte a jav superplasticity môžeme vysvetliť pomocou transformácie (fázovej premeny) austenitu na martenzit. Martenzitická premena je vo všeobecnosti bezdifúzna fázová premena, a vyskytuje sa iba v tuhých látkach. (Niektorí autori ju prirovnávajú k feromagnetizmu.) Priebeh martenzitickej premeny je závislý od vonkajších podmienok (teplota, mechanické napätie a pod.). Pri fázovej premene dochádza k posunu atómov o vzdialenosť kratšiu ako je parameter mriežky. Aj keď posun atómov v mriežke je nepatrný, vzhľadom na mnohonásobné opakovanie v jednotlivých mriežkach sa navonok prejaví ako zmena celkového stavu zliatiny.

Kryštalická mriežka, ktorú materiál zaujme pri nižších teplotách, sa nazýva **martenzit** (obr. 3.26) a mriežka, ktorá vznikne zvýšením teploty materiálu nad A_s , sa nazýva **austenit** (obr. 3.27). Austenit má kubickú priestorovo, prípadne kubickú plošne centrovanú mriežku s vysokou symetriou. Naopak martenzit má symetriu nižšiu a mriežka je ortorombická, tetragonálna prípadne monoklinická a pod.



Obr. 3.26 Príklad kryštalografickej mriežky martenzitu Obr. 3.27 Príklad kryštalografickej mriežky austenitu

Pri transformácii austenitu na martenzit sú jednotlivé vrstvy medzi sebou oddelené zlomami, ktoré nazývame dvojčatenie. Tlakom alebo ťahom na takto vzniknutý martenzit sa všetky vrstvy zorientujú do jedného smeru. Týmto spôsobom môže vzniknúť z jedného austenitu až 24 rôznych kombinácií martenzitu (závisí to od symetrie martenzitu), ale pri spätnej transformácii martenzitu do austenitu môže vzniknúť iba jeden typ austenitu. Teploty fázových prechodov sa merajú rôznymi spôsobmi, napr. rezistometricky (zmena elektrického odporu v závislosti od teploty), neutrónovou difrakciou, kalorimetricky (prechod spotrebuje, alebo uvoľní určité množstvo energie) alebo akustickou emisiou

(zliatina pri fázovom prechode generuje charakteristické akustické vlny). Jednotlivé teploty (obr. 3.28) označujeme takto:

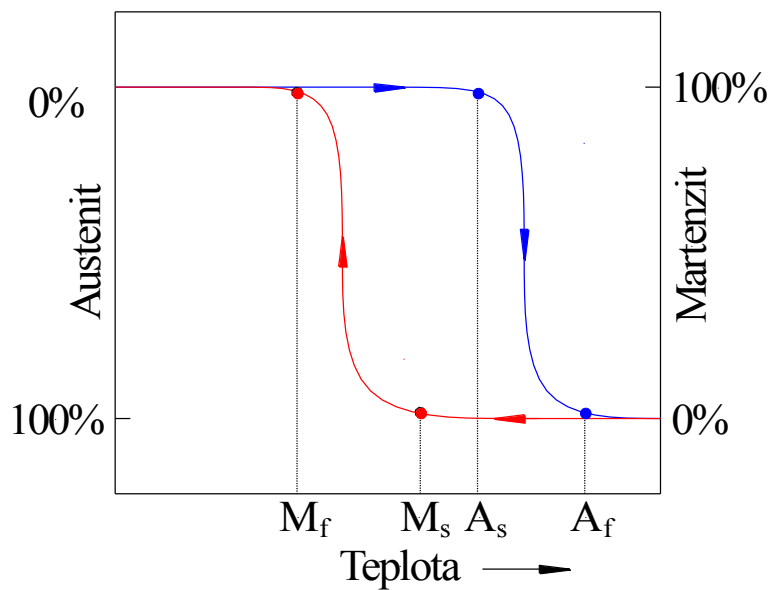
M_s – martenzit štart - začiatok premeny austenitu na martenzit pri ochladzovaní,

M_f – martenzit finiš - koniec premeny austenitu na martenzit pri ochladzovaní,

A_s – austenit štart - začiatok premeny martenzitu na austenit pri ohreve,

A_f – austenit finiš - koniec premeny martenzitu na austenit pri ohreve.

Pre transformáciu austenitu na martenzit pri ochladzovaní a martenzitu na austenit pri ohreve je typická hysterézia teplôt (obr. 3.28).



Obr. 3.28 Schéma na určenie teplôt začiatku a konca fázových prechodov

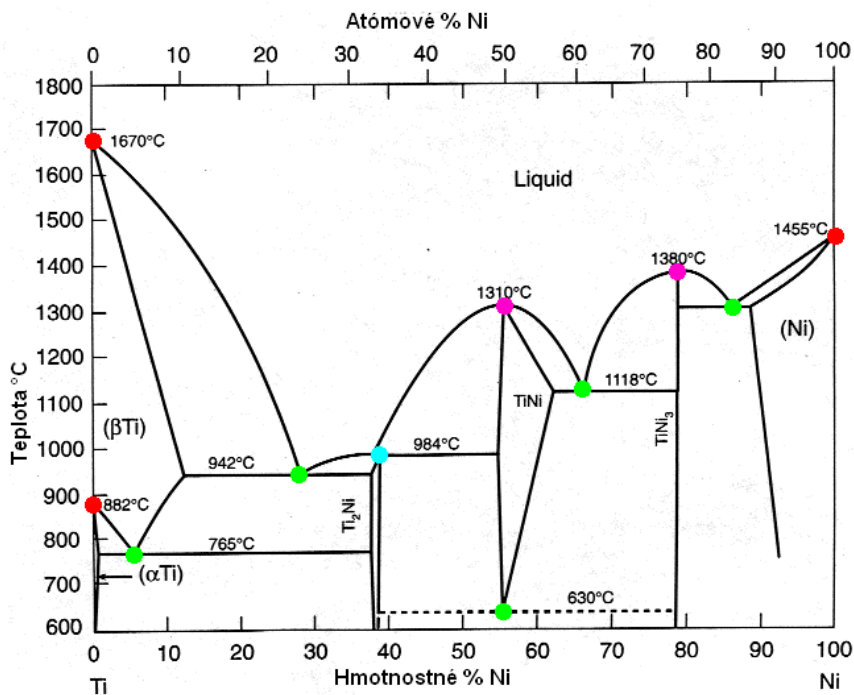
Efekt tvarovej pamäti má dva základné prejavy. Jednocestná pamäť je bežný pamäťový efekt, to znamená, že z austenitu zliatina prejde do martenzitu alebo skôr zmesi viacerých rôznych foriem martenzitu. Po zahriatí zliatina prejde späť do jediného austenitu (vráti sa do pôvodného tvaru). Zliatina si pamätá len jednu polohu (austenit), preto je to pamäť jednocestná. Dvojcestnú pamäť je možné "vytrénovať" z jednocestnej. Funguje to tak, že po ochladení zliatina prejde prednostne priamo do jedného variantu martenzitu a tým zmení tvar, po zahriatí sa zase vráti (k zmene tvaru stačí zmena teploty). Využíva sa hlavne v spojení s R - fázou Nitinol (Ni-Ti) – zliatiny, v R - fáze reaguje presne na teplotu. Sila, ktorú materiál vyvinie pri prechode medzi fázami, je oveľa nižšia ako u bežných SMA a vratná deformácia týchto materiálov je iba niečo okolo 1 % . Navyše, ak sa materiálu

silne bráni v zmene tvaru, tak sa môže dvojcestná pamäť stratiť. V technických aplikáciách sa používajú najmä ako pružiny, keď je zmena tvaru o 1 % dosť výrazná.

3.8 Zliatiny Ti-Ni s tvarovou pamäťou

3.8.1 Binárny diagram Ti-Ni a možnosti modifikácie chemického zloženia zliatin Ti-Ni

Binárny diagram Ti-Ni je uvedený na obr. 3.29. Tvarovo pamäťové vlastnosti boli pozorované len v intermetalickej zlúčenine TiNi. Okrem TiNi existujú v binárnom systéme Ti-Ni ešte zlúčeniny Ti_2Ni a Ni_3Ti . Vznik Ti_2Ni fázy je daný fyzikálno-metalurgickými podmienkami a podľa Wasilewského a Ehrensteina sa jej nedá pri výrobe TiNi materiálu tavením zabrániť. Naopak, podľa Anoškina je možné dosiahnuť rovnomernú distribúciu Ti_2Ni častíc v prípade prípravy materiálov s využitím metódy rýchlej solidifikácie. Fáza Ni_3Ti vzniká v zliatinách s vysokým obsahom Ni počas tepelného spracovania žíhaním.



Obr. 3.29 Binárny diagram Ti-Ni

V súvislosti s binárnymi diagramami Ti-Ni je nutné uviesť, že ich existuje niekoľko verzií. Rozsah stability jednotlivých roztokov a fáz je v nich približne rovnaký, ale líši sa napr. teplota tavenia Ti_2Ni fázy a pod. Mnoho ďalších experimentálnych výsledkov však potvrdzuje širší koncentračný rozsah stability Ti-Ni fázy pri izbových teplotách. Teplota tavenia fázy TiNi a tiež aj Ti_2Ni závisí od obsahu kyslíka a dusíka, ktoré tieto fázy pri vzniku $TiNi(O,N)_x$, resp. $Ti_4Ni_2(O,N)_x$ rozpúšťajú. Rozdiely, vyplývajúce z porovnania jednotlivých diagramov Ti-Ni, sú podmienené hlavne rozdielnou úrovňou čistoty použitých materiálov, priebehom samotných metalurgických procesov a takisto technickými možnosťami experimentálneho určenia rovnovážnych teplôt.

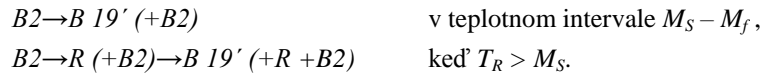
Na základe súčasných poznatkov je zrejmé, že intermetaliká Ti-Ni, ktoré vykazujú tvarovo pamäťové správanie, môžu vznikáť len v úzkom koncentračnom rozsahu okolo ekvatomárneho zloženia (približne 50:50).

Väzba medzi atómami v intermetalickej zlúčenine TiNi je prevažne iónová, čiastočne kovalentná a len minimálny podiel tvorí väzba kovová. Táto skutočnosť má veľký význam z hľadiska vlastností Ti-Ni intermetalických zlúčenín, pričom je pre ne charakteristické čiastočne kovové správanie, ale vyznačujú sa výbornou koróznou odolnosťou a svojím koróznym správaním prekonávajú ušľachtilé kovové materiály. Veľmi pevne je v štruktúre Ti-Ni viazaný nikel, ktorý tvorí s titánom pevnú chemickú väzbu a v porovnaní s austenitickou oceľou 316L, prípadne kobaltovými zliatinami Co-Cr-W-Ni, kde je nikel substitučným prvkom, je jeho uvoľnenie z matrice Ti-Ni mnohonásobne obtiažnejšie. Ďalším významným atribútom je usporiadanie mriežky Ti-Ni (usporiadaná vysokoteplotná fáza typu B2, s mriežkou K8), ktorá sa zachová aj po deformácii a známych spôsoboch tepelného spracovania (parameter usporiadania na dlhú vzdialenosť – long range ordering parameter LROP = 0,95). Tieto charakteristiky determinujú základné mechanicko-metalurgické vlastnosti zliatin Ti-Ni a podmieňujú ich vynikajúce mechanické vlastnosti a výbornú plasticitu. Základné štruktúrne zložky Ti-Ni zliatin sú (obr. 3.30):

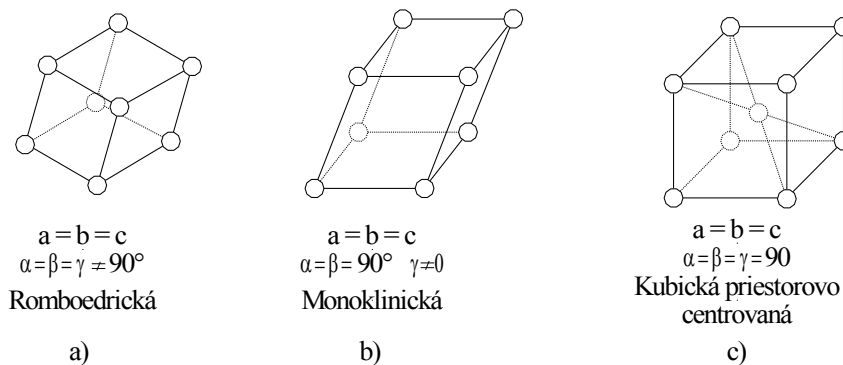
1. **romboedrická R-fáza** (usporiadaná romboedrická mriežka), obr. 3.30 a),
2. **martenzit typu B 19'** (usporiadaná monoklinická mriežka), obr. 3.30 b),
3. **vysokoteplotná B2 fáza** (usporiadaná kubická priestorovo centrovaná mriežka), obr. 3.30 c).

S poklesom teploty, prípadne v dôsledku účinku napätia, ako vyplýva z predchádzajúceho textu, môže vysokoteplotná fáza B2 (označovaná takisto ako austenit v analógii s martenzitickou premenou ocelí) transformovať postupne podľa jednej z nasledujúcich schém:





Po ohreve sú fázové premeny vratné, t. j. dochádza postupne k vzniku vysokoteplotnej fázy $B2$ v teplotnom rozsahu $A_S - A_f$. V prípade, že pri ochladzovaní dôjde len ku vzniku fázy R a nevznikne monoklinický martenzit $B19'$, spätná premena $R \rightarrow B2$ je takmer bezhysterezná a dochádza k nej pri teplote $T_R + 2$ °C. V mnohých prácach bolo ukázané, že pred vznikom romboedrickej fázy dochádza k mechanickej nestabilite mriežky $B2$ a pri teplote $T_x > T_R$ vzniká modulovaná štruktúra (nesúmerná - nerovnako rozmerová fáza - incommensurate phase), ktorá je okrem toho charakterizovaná vznikom fonónových módov a nesúmerných (s kovariantnou mriežkou) difrakčných stôp. Fáza R , a tiež aj martenzit $B19'$, vznikajú samoakomodačným spôsobom, to znamená, že jednotlivé konfigurácie zohľadňujú napäťové polia vytvárajúce sa v priebehu vzniku predchádzajúcich konfigurácií a svojou transformačnou deformáciou minimalizujú ich výšku a aj celkovú energetickú úroveň systému.

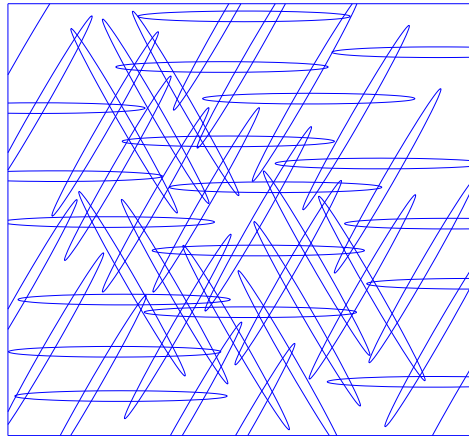


Obr. 3.30 Mriežky zliatin Ti-Ni

Martenzit $B19'$, vznikajúci v priebehu ochladzovania bez účinkov vnútorných síl má typickú morfológiu uvedenú na obr. 3.31. Ide o vznik rôznych kryštalografických konfigurácií, ktorých orientácia je do istej miery otázkou štatistického procesu. Uplatňujú sa však tzv. samoakomodačné javy a dosky vytvárajú triangulárne usporiadanie – vznik trojuholníkov pozorovaný v štruktúre.

Ak je na materiál aplikované vonkajšie napätie, potom vznikajú len martenzitické dosky s tzv. prednostnou orientáciou, vyhovujúcou aplikovanému vonkajšiemu napätiu charakterizujúcemu čiastočne transformovanú vzorku s napäťovo indukovaným martenzitom $B19'$. Prednostná orientácia martenzitických dosiek môže byť vyvolaná aj účinkami vnútorných napäťových polí (štruktúrnych heterogenít), pôsobiacich

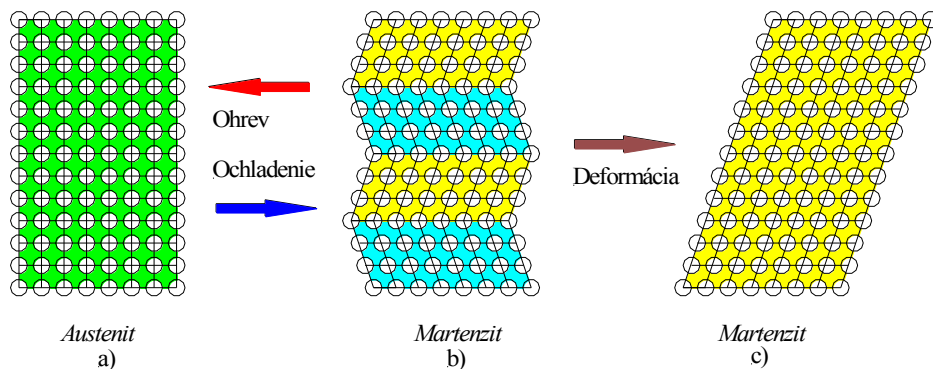
orientovaným spôsobom (podstata vratného tvarovo pamäťového javu). Z obr. 3.31 je zrejmé, že uhol medzi jednotlivými martenzitickými doskami je približne 45° , a že ide o analógiu s klasickou šmykovou deformáciou. Proces prednostnej orientácie martenzitu nemusí prebiehať len v priebehu vzniku napäťovo indukovaného martenzitu $B19'$. Je možná i alternatíva, pri ktorej dochádza k zmene orientácie samoakomodačným spôsobom usporiadaného martenzitu v priebehu zaťažovania.



Obr.3.31 Schéma triangulárneho usporiadania martenzitu

Výsledná morfológia je potom rovnaká ako v prednostne orientovanom martenzite, ktorý vzniká v dôsledku pôsobenia silových účinkov. Proces vzniku prednostnej orientácie martenzitu z martenzitu vzniknutého samoakomodačným spôsobom je označovaný ako preorientácia. Pre úplnosť, k procesu preorientácie môže dôjsť aj v prípade, keď je v štruktúre prítomný už prednostne (preferentne) orientovaný martenzit, a to v takých prípadoch, keď sa zmení smer pôvodných silových účinkov, respektíve v priebehu deformácie dochádza k rotácii zŕn pôvodného austenitu a optimálna je iná orientácia martenzitu.

Martenzitické dosky $B19'$ sú vnútorne dvojčatené, obr. 3.32. Fázové rozhranie medzi martenzitom $B19'$ a vysokoteplotnou fázou $B2$ je takmer koherentné, čo zaručuje jeho vysokú pohyblivosť pri priamom aj spätnom raste martenzitických dosiek a tiež pri procesoch preorientácie (reorientácie). Martenzitické dosky, ktoré sú najvhodnejšie orientované, rastú veľmi ľahko a bez nutného vzniku dislokácií (deformačného spevnenia) a proces je podporovaný ešte preorientáciou dvojčiat, ktorá je analogická i kryštalograficky. Vyššie popísané procesy podmieňujú realizáciu tvarovo pamäťových javov.

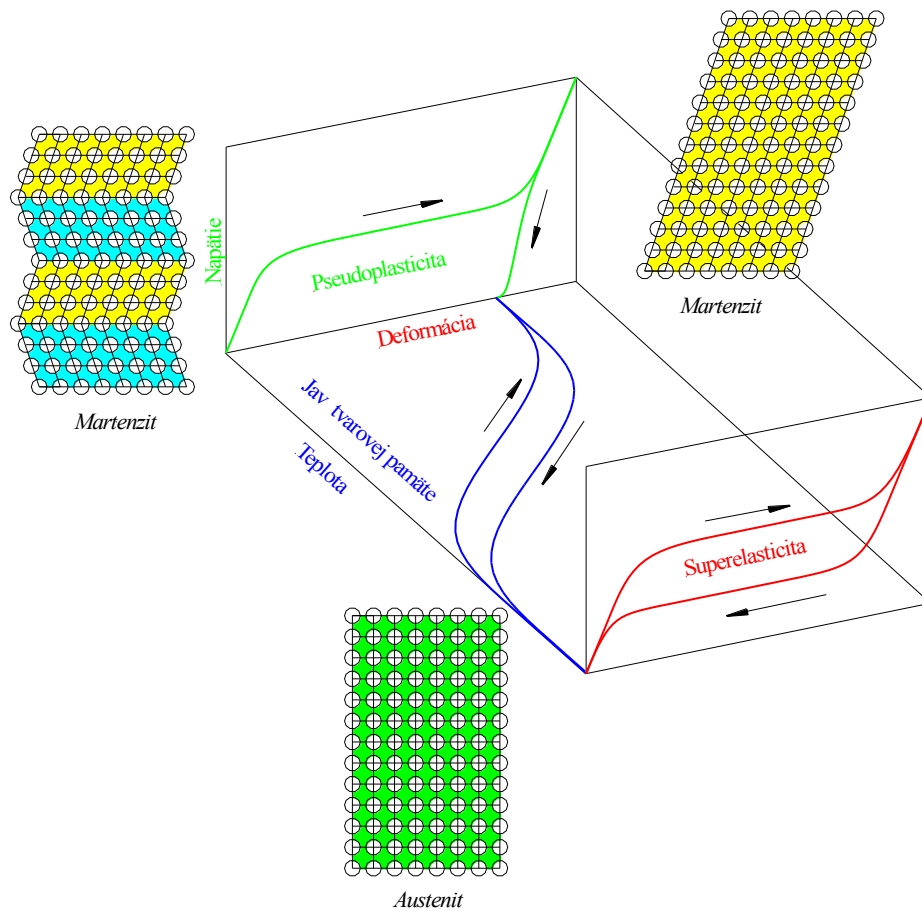


Obr. 3.32 Tvorba martenzitických dosiek

Z hľadiska rozsahu tvarovo vratných deformácií je rozhodujúca transformačná deformácia, ktorej teoretická maximálna veľkosť vyplýva z porovnania parametrov mriežok fázy *B2* a martenzitických produktov (pri transformačnej deformácii dochádza k prestavbe – teda deformácii mriežky). V prípade vzniku fázy *R* je hodnota teoretickej vratnej deformácie (transformačná deformácia) 1 %, pre *B19* je rozsah vratnej deformácie viac ako 10-násobne väčší. V reálnych polykrystalických materiáloch však nie je dosahovaná teoreticky vypočítaná hodnota a rozsah vratnej deformácie má fáza *R* v intervale od 0,4 % do 0,9 %, a martenzit *B19'* od 2 % do 9 %. Tieto obmedzenia súvisia predovšetkým so vznikom porúch v reálnych systémoch, pričom je obmedzená pohyblivosť fázového rozhrania a tým je limitovaná vratná deformácia. Navyše rozsah vratnej deformácie je závislý od teploty, pri ktorej prebieha deformácia, pretože pri rôznych teplotách deformácie (napríklad $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$) dochádza k vzniku rozdielneho množstva porúch. Zovšeobecnenie javu tvarovej pamäte je na obr. 3.33.

V súčasnosti sa nedá odhadnúť, do akej miery sú prakticky využívané binárne Ti-Ni, resp. ďalej legované systémy Ti-Ni-X (X predstavuje spravidla Cu, Fe, Cr, Co, Mn, Si, Nb, Zr, Pd, Au, Ge a pod.), odvodené od pôvodného zloženia. V prípade ternárnych a kvaternárnych sústav, prípadne viaczložkových, legovaných ďalšími prvkami je pozornosť zameraná predovšetkým na modifikáciu teplôt martenzitických fázových premien. Teploty fázových premien sú totiž kľúčovými parametrami z aplikačného hľadiska, pretože rozhodujú o deformačnom správaní, o kvalite tvarovo pamäťového javu (pseudoelasticita, tvarovo pamäťový jav, kombinácia oboch) a musia zodpovedať kritickým aplikačným teplotám, v ktorých má prebiehať jav tvarovej pamäte. (Např. implantát, ktorý sa musí zohriať na vyššiu teplotu ako je teplota koagulácie bielkovín, je v biomedicínskej praxi

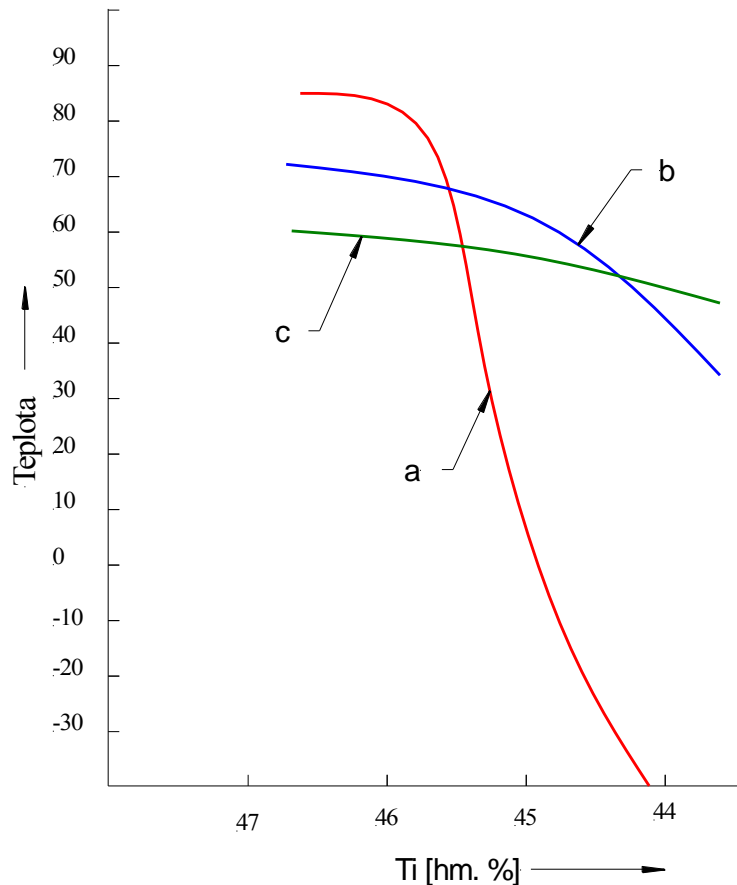
nepoužitelný. V binárnych sústavách TiNi je typická výrazná závislosť transformačných teplôt od koncentrácie jednotlivých prvkov a predstavuje vážny technologický problém pri výrobe materiálov s požadovanými vlastnosťami.) Pre binárne systémy TiNi je typická silná koncentračná závislosť transformačných teplôt a táto závislosť predstavuje závažný technologický problém pri reprodukovateľnej výrobe požadovaných materiálov. Je známe, že vyššia koncentrácia niklu nad ideálny stechiometrický pomer Ti : Ni (50 : 50) spôsobuje pokles všetkých transformačných teplôt a podmieňuje vznik fázy R. Naopak titán spôsobuje vzrast transformačných teplôt.



Obr. 3.33 Zovšeobecnenie javu tvarovej pamäte

Na obr. 3.34 je uvedený príklad charakterizujúci koncentračnú závislosť transformačných teplôt binárnej zliatiny Ti-Ni od obsahu niklu – krivka (a) (zvýšenie

koncentrácie niklu o 0,1% v oblasti koncentrácií, kde je pozorované „pamäťové správanie“, spôsobuje pokles transformačných teplôt približne o 10 °C), dvoch ternárnych zliatin Ti-Ni-Cu s obsahom 5 % Cu – krivka (b) a 10 % Cu – krivka (c) ako náhrada za nikel.



Obr. 3.34 Koncentračná závislosť transformačných teplôt v binárnych zliatinách TiNi a v ternárnych zliatinách TiNiCu: (a) TiNi, (b) TiNi 5 % Cu, (c) TiNi 10 % Cu

Najviac sa presadili zliatiny legované meďou, pretože transformačné teploty sú menej závislé od koncentrácie. V medicínskych aplikáciách je však Cu nežiaducim prvkom a v tomto smere sa presadzujú viac zliatiny legované chrómom, prípadne zliatiny legované prísadou Nb, ktoré boli vyvinuté počiatkom 80-tych rokov. Vplyv legovania bol empiricky skúmaný pre mnoho prvkov, pretože analýza zameraná na vysvetlenie fyzikálnej podstaty vplyvu legúr prostredníctvom modifikácie elektrónovej štruktúry je nepresná. Podobne aj

predpoklad založený na energii väzby základných zložiek Ti a Ni s inými prvkami, podľa ktorých je stabilita fázy *B2* legovanej daným prvkom úmerná energii jeho väzby s Ti, resp. Ni, platí iba čiastočne.

Na základe súčasných poznatkov je zrejmé, že legovanie systému Ti-Ni prísadou tretieho prvku spôsobuje nielen zmeny transformačných teplôt, ale aj zmeny kryštálovej štruktúry martenzitickej fázy. Romboedrická fáza *R* bola pozorovaná v zliatinách Ti-Ni obsahujúcich Fe, Cr, Al, zatiaľ čo ortorombická fáza *B19* vzniká v zliatinách obsahujúcich Au, Cu, Pd alebo Mn.

Umiestnenie legujúcich prvkov v mriežke vzhľadom na polohy atómov Ti a Ni je rôzne. Atómy Fe a Co sú lokalizované v polohách Ni atómov, zatiaľ čo Cr, Mn a Cu môžu obsadiť polohy Ti, aj polohy Ni. Súvisí to s mierou chemickej príbuznosti týchto prvkov s Ti a Ni. Od spomenutých faktorov potom závisí aj elektrónová štruktúra.

V závislosti od kryštálovej štruktúry martenzitických fáz je teplotná hysterézia medzi priamou fázovou premenou, t. j. ochladenie z teploty austenitu na teplotu martenzitu a spätnou fázovou premenou, t. j. ohrev z teploty martenzitu na teplotu austenitu, odlišná.

Najmenšia hysterézia bola pozorovaná pre fázu *R*, väčšia pre fázu ortorombického martenzitu *B19* a najväčšia pre fázu monoklinického martenzitu *B19'*.

Legovanie binárneho systému Ti-Ni modifikuje energiu potrebnú pre vznik klasickej plastickej deformácie, čo potenciálne znamená modifikáciu generácie porúch mriežky a následnú elimináciu pohyblivosti fázového rozhrania, spojenú so znížením rozsahu vratnej deformácie a veľkosti generovaných síl.

Výskum zliatin Ti-Ni modifikovaných rôznymi prvkami dokázal, že legovanie zliatin typu Ti-Ni vytvára široké možnosti potenciálnej modifikácie pamäťových parametrov. Z hľadiska aplikácií v oblasti medicíny sú uprednostňované binárne systémy Ti-Ni vzhľadom na to, že legovanie takmer vždy znamená zhoršenie biotolerancie stechiometrického aj stabilného Ti-Ni systému. Ďalší spôsob, ktorým možno ovplyvniť parametre pamäťového správania, je tepelné a mechanické spracovanie Ti-Ni zliatin.

3.8.2 Vplyv štruktúry zliatin Ti-Ni na parametre tvarovej pamäte

Procesy tepelného spracovania a tvárnenia Ti-Ni zliatin veľmi významne ovplyvňujú parametre zliatin s tvarovou pamäťou predovšetkým z dvoch dôvodov:

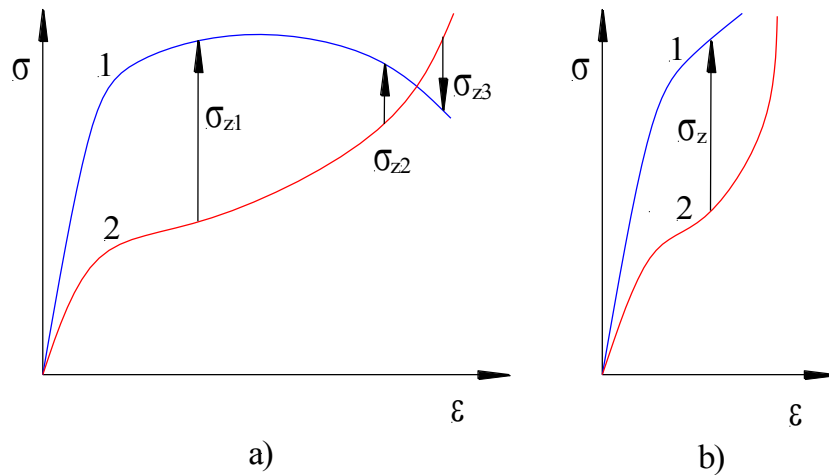
1. podmieňujú zmeny transformačných teplôt, vrátane rozsahu teplotnej hysterézie transformačných procesov (realizáciu pamäťových prejavov),

2. dochádza k modifikácii silovo deformačných parametrov (veľkosti generovaných síl a rozsahu vratných deformácií) pri realizácii tvarovo pamäťových javov.

Z predchádzajúcich kapitol vyplýva, že deformačné spevnenie binárnych zliatin Ti-Ni stabilizuje vysokoteplotnú fázu B2 a podmieňuje vznik romboedrickej fázy R aj v titánom obohatených zliatinách. Po žíhaní pri teplotách nad 300 °C dochádza k zotaveniu a pri vyšších teplotách aj k rekryštalizácii a tým k eliminácii vplyvu deformačného spevnenia. Následnou deformáciou možno opakovane dosahovať pôvodne parametre, prípadne optimalizovať štruktúrny stav zliatiny pre konkrétne použitie. Materiálovoinžinierska podstata týchto vplyvov súvisí s ovplyvnením pohyblivosti fázového rozhrania B2/B19'. V silno deformačne spevnenej štruktúre, obsahujúcej množstvo čiarových porúch (dislokácií), je pohyblivosť fázového rozhrania obmedzená a rast martenzitu B19' je obmedzený. Z toho dôvodu je nutné podstatne väčšie podchladenie zapríčinené poklesom teploty M_s . Tento mechanizmus je zrejme dominujúci a eliminuje aj protichodné pôsobenie, súvisiace so zvýšeným množstvom zárodkov pre vznik martenzitu v deformačne spevnenej štruktúre. Podobne sa systém správa aj pri spätnej transformácii martenzitu na austenit. Pri ohreve je pohyblivosť fázového rozhrania obmedzená a z toho dôvodu je hysterézia v deformačne spevnených materiáloch väčšia. Tento jav vysvetľuje, prečo nie sú pamäťové prejavy pozorované vo všetkých sústavách, vykazujúcich martenzitickú fázovú premenu – hysterézia je natoľko veľká, že je potrebný ohrev až na teploty, pri ktorých sa začnú dominantne uplatňovať difúzne procesy a reverzibilita deformácie sa nemôže realizovať prostredníctvom spätného pohybu fázového rozhrania. Aj v materiáloch s tvarovou pamäťou existuje hranica, prekročením ktorej materiál nie je schopný po deformácii zotaviť svoj pôvodný tvar.

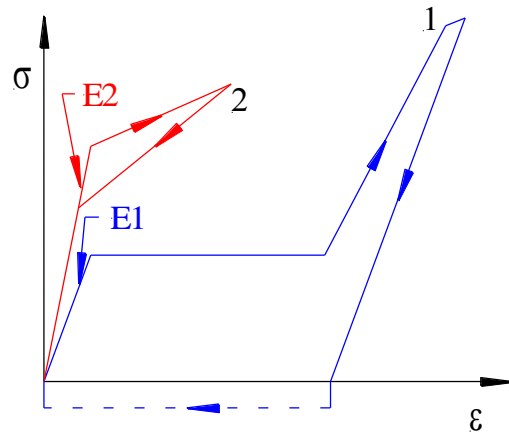
Sily, generované v priebehu zotavenia tvaru, sú závislé od pevnosti vysokoteplotnej fázy (obr. 3.35 a), b)). Na obr. 3.35 a) je charakteristická závislosť pevnosti od deformácie vyžihanej zliatiny a na obr. 3.35 b) charakteristická závislosť pevnosti od deformácie deformačne spevnenej zliatiny. Krivky 1 charakterizujú deformačné správanie vysokoteplotnej fázy a krivky 2 deformačné správanie martenzitickej fázy. Martenzitická fáza je „mäkšia“ a preto sa deformuje už pri nižších napätiach. Tvarovo pamäťový jav je realizovaný tak, že „mäkšia štruktúra“ je deformovaná pri nižšej teplote podľa krivky 2 a po ohreve na teplotu ležiacu nad A_f dôjde k zotaveniu tvaru, pričom mechanické vlastnosti materiálu sú už reprezentované krivkou 1. Šípky označené symbolmi (σ_s) charakterizujú generované napätia pre prípad, keď pamäťový materiál je deformovaný a pri ohreve na vysokoteplotnú fázu nemôže nadobudnúť svoj pôvodný tvar. Z týchto obrázkov vyplýva

nielen účinok deformačného spevnenia, ale aj veľkosť generovaných napätí. Zároveň vidieť, že hodnotu generovaného napätia možno optimalizovať v súlade s optimalizáciou štruktúrnych parametrov a že jej veľkosť je závislá aj od rozsahu uskutočnenej deformácie pri nižšej teplote (v prípade výraznej deformácie pri nižších teplotách je dokonca záporná σ_{z3}).



Obr. 3.35 Znáznornenie veľkosti generovaných napätí σ_z : a) pre vyžihajú zliatinu Ti-Ni, b) pre deformačne spevnenú zliatinu Ti-Ni, (1) – závislosť napätia od deformácie vysokoteplotnej fázy, (2) – závislosť napätia od deformácie martenzitu.

Deformačné správanie zliatiny s javom tvarovej pamäti pri rovnakej teplote sa mení po mechanickom a tepelnom spracovaní, čo súvisí so zmenou transformačných teplôt. Tento efekt je vidieť na obr. 3.36, na ktorom je znázornený prejav vyžihanej zliatiny Ti-Ni (krivka 1) s martenzitickou štruktúrou a rovnakej zliatiny po deformačnom spevnení valcovaním za studena s 20 % redukciou (krivka 2). Z priebehu vidieť, že v dôsledku stabilizácie vysokoteplotnej fázy po valcovaní došlo k posunu transformačných teplôt. Okrem toho zliatina, ktorá bola vo vyžihanom stave martenzitická, po deformácii a ohreve (označené prerušovanou čiarou) vykazuje tvarovo pamäťový jav, sa po deformačnom spevnení správa pseudoelasticky. S deformačným spevnením sa zmenil aj modul pružnosti ($E1$ - zliatina vo vyžihanom stave, $E2$ – zliatina po deformačnom spevnení).



Obr. 3.36 Deformačné správanie vyžihanej (1) a deformačne spevnenej (2) zliatiny TiNi

4 KERAMIKA A BIOAKTÍVNE SKLÁ

Keramika predstavuje veľmi širokú triedu materiálov, líšiacich sa chemickým zložením, štruktúrou a vlastnosťami. Zvyčajne je pripravovaná z východiskových práškov spekaním. Pôvodný názov *keramika* je odvodený od gréckeho *kerannimi* (mieša) a *keramos* (výrobok vzniknutý miesením). Moderná definícia keramiky znie: „Materiál prevažne kryštalický, zložený predovšetkým z anorganických zlúčenín nekovového charakteru“. Táto definícia zahŕňa tradičnú keramiku (porcelán, kamenina, tehly), brúsne materiály a nové keramické látky – tzv. *konštrukčnú (technickú) keramiku*.

Tradičná výroba keramických materiálov je založená na použití jemných plastických zemín, ako je kaolín a rôzne íly. Sem patrí predovšetkým keramika silikátová, ktorej hlavnými predstaviteľmi sú porcelán, kamenina, šamot a ďalšie. Vlastnosti týchto látok sú dané hlavne použitými prírodnými surovinami z konkrétneho náleziska. V technickej keramike na dosiahnutie určitej vlastnosti potrebujeme presné a nemenné zloženie. Z toho dôvodu sa v mnohých prípadoch prešlo k vytváraniu keramických materiálov s jednoduchým fázovým a chemickým zložením zo surovín, ktoré boli pripravené synteticky. V zásade môžeme keramické materiály rozdeliť na oxidové a neoxidové. Oxidová keramika je tvorená prevažne jedným oxidom. Najznámejší je spekaný korund Al_2O_3 , ale v súčasnosti sa uplatňuje aj ZrO_2 , MgO , BeO , SiO_2 a ďalšie. Neoxidová keramika zahŕňa karbidy, nitridy, boridy a i. Pre konštrukčné aplikácie pri vysokých teplotách je významný predovšetkým karbid kremíka SiC a nitrid kremíka Si_3N_4 , prípadne nitrid bóru BN.

Štruktúra keramických materiálov je všeobecne heterogénna, polykryštalická a polyfázová. Z toho dôvodu je potrebné vyšetřovať nielen charakter a vzájomné usporiadanie rôznych fáz (makroštruktúru), ale aj usporiadanie častíc hmoty v jednotlivých fázach (mikroštruktúru, resp. kryštalovú štruktúru). Keramika obsahuje spravidla viac kryštalických fáz a často aj fázy sklené, ktoré vznikajú roztavením tavív a sklotvorných zložiek. Okrem toho keramiky obsahujú póry a dutiny, ktorých množstvo závisí od technológie spracovania.

Pri hodnotení mikroštruktúry je pozornosť venovaná určeniu jednotlivých fáz, veľkosti a tvaru zŕn, príp. vzájomnému vzťahu zŕn a sklenej fázy, ďalej veľkosti a tvaru pórov, ich rozmiestneniu a pod.

Z makroskopického hľadiska sa keramické materiály javia ako homogénne, s vlastnosťami rovnakými vo všetkých smeroch. Táto izotropia je spôsobená tým, že jednotlivé kryštalické zrná sú usporiadané náhodne. Ide o materiál polykryštalický,

s kryštálmi rôznych druhov, ktorých vlastnosti mechanické, tepelné a iné sa navzájom líšia. Vnútri jednotlivých zŕn sa tieto vlastnosti líšia aj v rôznych smeroch toho istého kryštálu. Dôsledkom toho môže byť okrem iného vznik rôznych vnútorných napätí medzi jednotlivými kryštálmi, tzv. mikronapätia, ktoré ovplyvňujú najmä mechanické vlastnosti. Veľký význam má aj veľkosť kryštalických zŕn, ich orientácia a spôsob spojenia alebo zabudovania do základnej hmoty. Tu sa významne prejavuje prítomnosť sklenej fázy. Vlastnosti skla sa všeobecne líšia od vlastností kryštalických látok a okrem toho majú aj odlišný teplotný priebeh (napr. plynulé mäknutie pri ohreve), pričom rozdiely sú aj medzi jednotlivými druhmi skiel. V keramických materiáloch sú dôležité póry, ktoré sa uplatňujú ako samostatná fáza s úplne špecifickými vlastnosťami (nulová hmotnosť a tuhosť, tepelná vodivosť atď.).

Keramické materiály sa vo všeobecnosti vyznačujú vysokou pevnosťou a vysokou krehkosťou. Chýbajú im vlastnosti typické pre kovy, t. j. plastickosť (schopnosť plasticke sa deformovať bez porušenia súdržnosti) a húževnatosť (vysoká absorpcia energie pri porušovaní). Tieto vlastnosti sú dané základnou štruktúrou keramiky a typom chemickej väzby. Podobne ako kovové, aj keramické materiály obsahujú dislokácie. Na rozdiel od kovov sú tieto dislokácie nepohyblivé a sú príčinou krehkosti keramiky.

Častice keramických látok sú viazané iónovými a kovalentnými väzbami. Prevažujúci typ väzby ovplyvňuje fyzikálne aj fyzikálnochemické vlastnosti (optické, teplotné, elektrické aj mechanické). V technicky zaujímavých keramických materiáloch prevládajú kubické a hexagonálne mriežky.

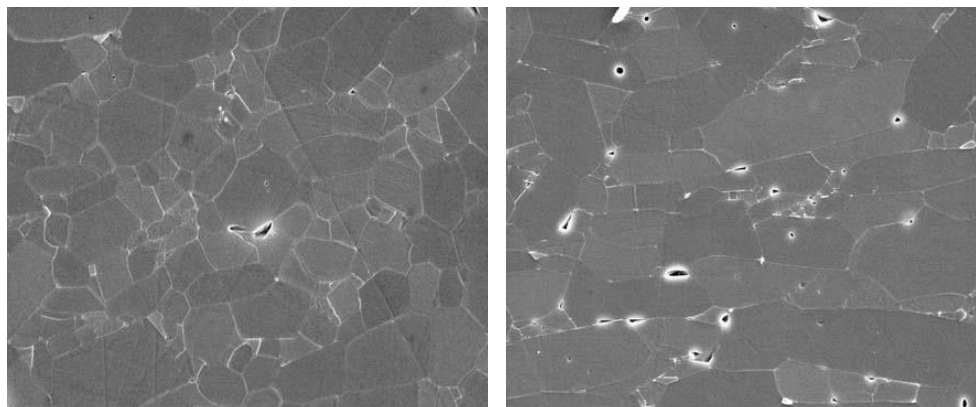
Vzhľadom na relatívne vysokú pórovitosť keramiky sa okrem hustoty ρ zavádza tzv. **objemová hmotnosť** ρ_v ako hmotnosť jednotkového objemu materiálu obsahujúceho póry. **Pórovitosť** keramiky je potom daná vzťahom:

$$P = \frac{\rho - \rho_v}{\rho} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (4.1)$$

Ak klesne pórovitosť pod 5 %, je už keramika vákuovo tesná. Objemová hmotnosť tradičnej keramiky býva v rozmedzí 2500 ÷ 3000 kg.m⁻³, t. j. porovnateľná so zliatinami hliníka. Na mechanické vlastnosti má negatívny vplyv veľmi malá tepelná vodivosť, pretože môže dochádzať ku vzniku vnútorných pnutí v dôsledku teplotných gradientov. Teplotná rozťažnosť, hustota a tepelná kapacita sú porovnateľné so zliatinami kovov. Typickou optickou vlastnosťou keramiky je dobrá priepustnosť v oblasti viditeľného svetla, t. j. priehľadnosť. Priehľadnosť závisí od obsahu pórov a fáz s rôznymi indexmi lomu, ktoré spôsobujú rozptyl svetla a nepriehľadnosť. Čistá oxidová keramika s $P < 0,5\%$ a s väčšími zrnami je priesvitná až priehľadná a pri vysokých teplotách nahrádza sklo.

4.1 Oxidická keramika

Keramické materiály používané v medicíne sú v porovnaní s kovovými materiálmi a polymérmi štruktúrne najstabilnejšie, čo súvisí so stabilitou ich chemickej väzby. V porovnaní s kovovými materiálmi a plastami majú vyšší modul pružnosti a tvrdosť, na druhej strane je ich veľkou nevýhodou krehkosť. Najrozšírenejším keramickým materiálom, používaným v ortopédii a chirurgii, je v súčasnosti Al_2O_3 (korund) typický svojou biologickou inertnosťou a výbornými trecími vlastnosťami. Trecie vlastnosti súvisia s veľmi nízkym uhlom zmáčavosti vody na povrchu Al_2O_3 a dobrými lubrikačnými (mastiacími) charakteristikami. Táto vlastnosť súvisí s absorpciou vody podmienenej vodíkovou väzbou molekúl vody s kyslíkom v Al_2O_3 mriežke a umožňuje kombinovať Al_2O_3 keramiku v trecej dvojici s polyetylénom. Povrch leštenej Al_2O_3 keramiky je uvedený na obr. 4.1.



Obr. 4.1 Štruktúra Al_2O_3 polykryštalickej keramiky

Korundová keramika (Al_2O_3 typu) je charakteristická svojou typickou polymorfiou, pričom vedľa modifikácie α (polykryštalický korund, prípadne monokryštalický zafír) vznikajú modifikácie γ , δ , príp. θ .

Pre aplikácie v biomedicíne je vhodná len modifikácia α , pretože má najvýhodnejšie mechanické vlastnosti a najlepšiu chemickú stabilitu a prijateľnú cenu.

ZrO_2 (oxid zirkoničitý - zirconia) keramika, prípadne jej zhúževnatená modifikácia stabilizovaná Y_2O_3 (YPSZ, yttrium partially stabilized zirconia), je veľmi nádejný kandidát na náhradu Al_2O_3 keramiky. Vybrané mechanické vlastnosti keramických materiálov sú uvedené v tab. 4.1.

Chemická stabilita ZrO₂ keramiky je porovnateľná s Al₂O₃ materiálmi, ale modul pružnosti ZrO₂ je približne o 50 % nižší a lomová húževnatosť a pevnosť v ohybe je 2 až 3-krát vyššia ako majú keramické materiály na báze Al₂O₃. Oteruvzdornosť ZrO₂ v kontaktnej dvojici s polyetylénom je 5-krát vyššia oproti keramike Al₂O₃. Z tohto dôvodu sa v súčasnosti keramika ZrO₂ využíva hlavne na veľmi jemné a ostré chirurgické nástroje.

Tab. 4.1 Fyzikálne a chemické vlastnosti keramických biomateriálov

Materiál	Porozita [%]	Hustota [g/cm ³]	<i>E</i> [GPa]	<i>R_d</i> [MPa]	<i>R_m</i> [MPa]	<i>R_b</i> [MPa]
Hydroxyapatit	0.1-3	3,05-3,15	7-13	350-450	38-48	100-120
	10	2,7	-	-	-	-
	30	-	-	120-170	-	-
	40	-	-	60-120	-	15-35
	2.8-19.40	2,55-3,07	44-48	310-510	-	60-115
	2.5-26.5	-	55-110	≤800	-	50-115
Tetrakalciumfosfát	„hustý“	3,31	-	120-200	-	-
Trikalciumpfosfát	„hustý“	3,14	-	120	-	-
Al ₂ O ₃	„hustý“	2,8-3,1	-	70-170	-	-
	0	3,93-3,95	380-400	4000-5000	350	400-560
	25	2,8-3,0	150	500	-	70
	35	-	-	200	-	55
	50-75	-	-	80	-	6-11.4
ZrO ₂ stabilizovaný	0	4,9-5,56	150-190	1750	-	150-700
	1.5	5,75	210-240	-	-	280-450
	5	-	150-200	-	-	50-500
	28	3,9-4,1	-	<400	-	50-65

4.2 Kalciumfosfátová keramika

Kalciumfosfátové keramiky (CPC, calcium-phosphate ceramics) sú typické premenlivým obsahom vápnika a fosforu. V súčasnosti najrozšírenejšie sú apatitové keramiky charakterizované chemickým vzorcom M₁₀(XO₄)₆Z₂. Apatity tvoria širokú skupinu tuhých roztokov, ktoré vznikajú substitúciou M²⁺, XO₄³⁻ a Z⁻ iónov. Všeobecne sú apatity nestechiometrické zlúčeniny (t. j. pomer medzi atómami prvkov, ktoré ich tvoria, je

premenlivý) s kryštálmi obsahujúcimi menej ako 10 mólov M^{2+} iónov, menej ako 2 móly Z^- , ale presne šiestimi mólmí XO_4^{3-} iónov.

- M^{2+} sú typické dvojmocné kovové katióny, napr. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} alebo Cd^{2+} ,
- XO_4^{3-} predstavujú trojmocné anióny PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{3-} alebo MnO_4^{3-} ,
- Z^- sú monovalentné ióny zastúpené jedným z aniónov: OH^- , F^- , Br^- , alebo C_2 .

V týchto materiáloch môžu vznikáť i zložitejšie iónové štruktúry. Napríklad substitúciou dvoch monovalentných Z^- iónov dvojmocným CO_3^{2-} vzniká jedno vakančné miesto pri zachovaní nábojovej neutrality. Podobne môžu i pozície M^{2+} mať vakančné miesta. V tomto prípade je nábojová neutralita zaistená substitúciou niektorých trojmocných XO_4^{3-} iónov dvojmocnými iónmi.

Najbežnejšou apatitickou kalciumfosfátovou keramikou (apatit – fosforečnan vápenatý) používanou v medicíne je hydroxyapatit (HAP). HAP má hexagonálnu mriežku a je popísaný vzťahom $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Ideálne zastúpenie jednotlivých prvkov je 39,9 % Ca, 18,5 % P a 3,38 % (hmotnostných) predstavuje skupina OH. Stechiometrický atómový pomer Ca/P je 5/3 (1,67), a ak nastane zmena stechiometrie, zapríčini aj zmenu v jeho štruktúre. Hexagonálna štruktúra HAP (s parametrami hexagonálnej mriežky $a = 9,418 \cdot 10^{-10}$ m a $c = 6,884 \cdot 10^{-10}$ m) je znázornená na obr. 4.2, na ktorom je uvedená i monoklinická modifikácia, vznikajúca v dôsledku distorzií, spojených so zmenou stechiometrického zloženia HAP.

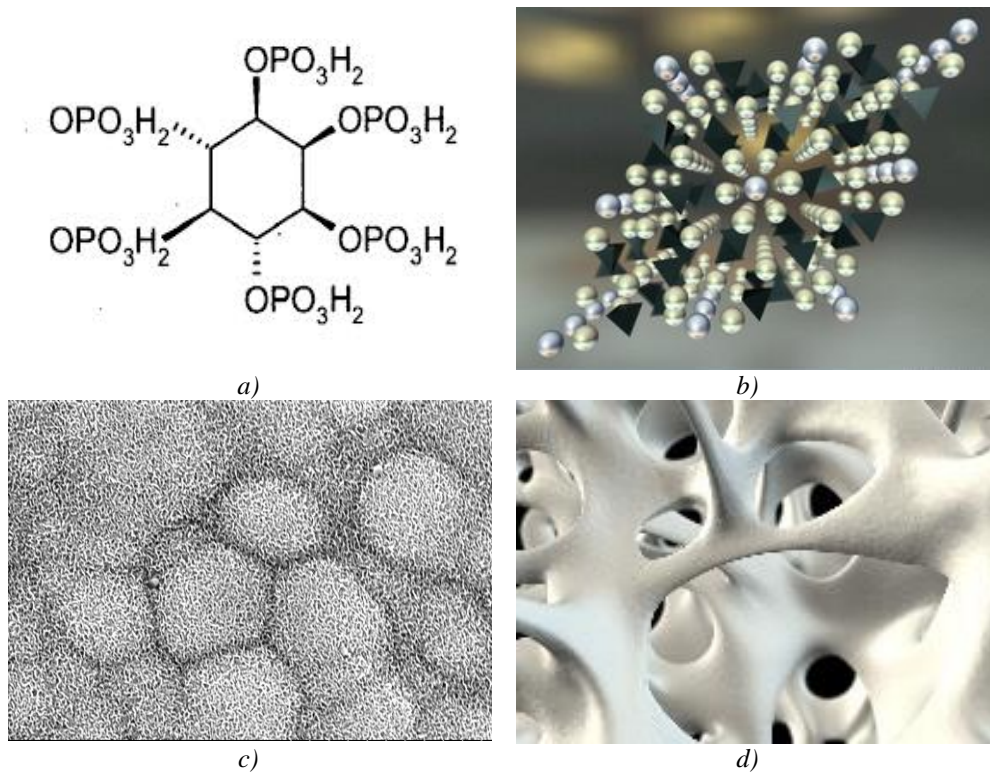
V kostnom tkanive nie je daný presný stechiometrický pomer Ca/P, ale je vždy menší ako 1,67. V skúmaných tubulárnych kostiach sa pomer Ca/P pohyboval v intervale od 1,34 do 1,55. Minerálna súčasť kostného tkaniva obsahuje aj ióny Na^+ , Mg^+ , F^- a Cl^- , prípadne organické ióny CO_3^{2-} , ktoré substituujú v HAP jednotlivé anióny a katióny. Dokonca aj mnoho synteticky pripravených hydroxyapatitov nemá stechiometrické zloženie zodpovedajúce vyššie uvedenému HAP a obsahujú mnoho substitučných iónov, ktoré nahrádzajú predovšetkým fosfátové, prípadne hydroxidové ióny.

V synteticky pripravených apatitoch bola pomocou röntgenovej analýzy detegovaná prítomnosť oxohydroxyapatitu $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}O_x$ trikalciumfosfát fázy α , trikalciumfosfát fázy β (Whitlockit) $Ca_3(PO_4)_2$, tetrakalciumfosfát $Ca_4P_2O_9$ a oktakalciumfosfát $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$. Rozdiely v štruktúre súvisia s technológiou výroby a spracovania hydroxyapatitu. Z uvedených skutočností vyplýva, že kalciumfosfátová keramika má premenlivý pomer Ca/P v intervale 1,5 – 1,67.

Biomateriály z kalciumfosfátovej keramiky sú vyrábané nasledujúcimi technológiami:

- a) plazmový nástrek,
- b) iónová depozícia,

- c) elektroforézne depozície,
- d) sintrovanie (spekanie).

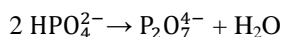


Obr. 4.2 Hydroxyapatit: a) chemický vzorec, b) model usporiadania molekúl, c) vzhľad povrchu, d) vnútorná štruktúra

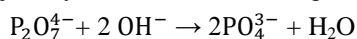
V priebehu plazmového nástreku je nanášaný HAP prášok na substrát, pričom v plazme (teplota okolo 10 000 °C) dochádza k jeho nataveniu a potom s určitou kinetickou energiou je vrhaný na substrát, kde sa rýchlo ochladí. Iónová depozícia je proces, pri ktorom iónový zväzok rozprašuje atómy HAP na substrát pri súčasnom vzniku povlaku. Pri elektroforéznej depozícii precipituje kalciumfosfátová keramika zo suspenzie na kov. Spekanie HAP práškov prebieha po izostatickej kompaktácii (zlisovaní) pri ohreve na teploty 900 až 1 000 °C.

HAP keramika nie je stabilná pri ohreve. V teplotnom intervale do 200 °C HAP reverzibilne adsorbuje H₂O (H₂O substituujú OH⁻ alebo PO₄³⁻). Nad 200 °C dochádza

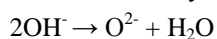
k nevratnej strate vody, sporej s kontrakciou kryštálov. Prvá reakcia, ku ktorej dochádza je kondenzácia HPO_4^{2-} (200 – 650 °C):



Pri teplote 700 °C reagujú ióny $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ s OH^- iónmi apatitu za vzniku PO_4^{3-} skupín:

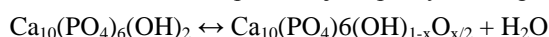


V dôsledku prebytku pyrofosfátov (iónov PO_4^{3-}) vzniká β -trikalciumfosfát (β -TCP). V prípade, keď apatity obsahujú CO_3^{2-} ióny, dochádza k reakcii s HPO_4^{2-} a $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ pri vzniku CO_2 a PO_4^{3-} iónov. Ak sú fosfátové ióny PO_4^{3-} v štruktúre HAP substituované CO_3^{2-} iónmi (ide o karbonát typu B), dochádza pri teplote 600 °C k rozkladu HAP. Rozklad karbonátových iónov, substituujúcich hydroxidové ióny OH^- (karbonát typu A), prebieha pri vyšších teplotách a vyžaduje niekoľkohodinový ohrev pri 1 000 °C, aby bol proces dokončený. Pri teplote 1 000 °C môžu byť prítomné v štruktúre kalciumfosfátovej keramiky rôzne fázy, závislé od pomeru Ca/P a pôvodného chemického zloženia (obsah HPO_4^{2-} , CO_3^{2-}). V prípade, keď je pomer Ca/P = 1,50, je typický vznik β -TCP. Pre pomer Ca/P v rozmedzí 1,50 až 1,67 vzniká zmes TCP a stechiometrického HAP. A konečne v prípade, keď je pomer Ca/P väčší ako 1,67, je konečný produkt vznikajúci pri teplote 1 000 °C zmes CaO a stechiometrického HAP [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]. Ak obsahuje východiskový materiál navyše Na^+ a CO_3^{2-} ióny, vo výslednom produkte vznikajú oxidy Na_2O . Všeobecne platí, že výsledný produkt nie je nikdy úplne homogénny a pozostáva z niekoľkých fáz. Okrem toho pri ohreve východiskového materiálu nad teploty 850 °C v atmosfére neobsahujúcej vodné pary je nemožné získať dokonale homogénne stechiometrické HAP, pretože dochádza k rozkladu hydroxidových iónov:



čo vedie k vzniku oxohydroxyapatitu.

Množstvo O^{2-} iónov závisí od teploty a tlaku vodných pár. Táto reakcia je ale reverzibilná, obdobne ako ďalšia reakcia, prebiehajúca pri vyšších teplotách:



Čistý oxohydroxyapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ je stabilný, ale pri teplotách nad 1 000 °C je veľmi reaktívny. Pri jeho ochladzovaní v prostredí obsahujúcom ióny OH^- veľmi ľahko vzniká HAP, pričom jeho tvorba závisí od obsahu OH^- v prostredí. Pri nedostatočnej koncentrácii OH^- sa tvoria prechodné štruktúry typu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{O}_{0,75}$.

Tepelný rozklad nad 1 000 °C je charakterizovaný ďalšími procesmi. Pri teplotách vyšších ako 1 200 °C sa oxoapatit rozkladá na α -TCP a tetrakalciumfosfát:



V priebehu ohrevu na 1 570 °C začína natavovanie kalciumfosfátovej keramiky (CPC) a nad 1 700 °C je v pevnej fáze len CaO.

Vyššie popísané reakcie vysvetľujú prítomnosť vysokoteplotných štruktúrnych zložiek a oxidov vápnika v matrici CPC keramiky. Sprievodným javom týchto procesov je vznik vnútorných napätí v keramickej matrici súvisiacich predovšetkým s väčším merným objemom CaO a vysokoteplotných fáz. Tieto napätia sú príčinou vzniku mikrotrhlín v matrici a tým spôsobujú výrazné zníženie mechanických vlastností. Na druhej strane však ich optimálny obsah v matrici môže zvýšiť pevnosť kalciumfosfátovej keramiky. Vysokoteplotné reakcie sú vratné a pri žíhaní na teplote 900 °C vo vzdušnej atmosfére vzniká opäť hydroxyapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Z technického hľadiska je možné zabrániť vzniku vysokoteplotných produktov rozpadu použitím fluorapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, prípadne chlórapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, ktoré sú pri ohreve stabilné. Táto technologická úprava je významná predovšetkým pri technikách, ktoré sú uskutočňované ohrevom na vysoké teploty. Vplyv obsahu F a Cl iónov v apatitovej keramike na jej biokompatibilitu nebol doteraz podrobnejšie preštudovaný.

Veľmi významnou vlastnosťou HAP je jeho vysoká reaktivita pri zvýšených teplotách s oxidmi kovov. Najzaujímavejšia z biomedicínskeho hľadiska je reakcia s oxidmi Ti. Pri teplote 900 °C dochádza k reakcii medzi oxidmi Ti a HAP. Mechanizmus zostáva zatiaľ neobjasnený. Je zrejmé, že príprava kalciumfosfátovej keramiky je náročná a vyžaduje pochopenie a ďalšie upresnenie základných mechanizmov i technológií ich prípravy.

4.3 Dentálna keramika

Použitie živca (kremičitan draselnohlinitý, KAlSi_3O_8) a kremeňa (oxid kremičitý, SiO_2) ako základných surovín keramiky na dentálne použitie znamenalo prelom v zmene optických a mechanických vlastností. Dentálna keramika, v odbornom žargóne tiež nesprávne nazývaná ako porcelán, patrí ku klasickým materiálom pre výrobu zubných náhrad. Zároveň je aj jedným z najstarších – prvé korunky boli zhotovované už koncom 19. storočia. Vtedajší porcelán, aj keď sa vyznačoval nízkou pevnosťou a nie úplne optimálnou estetikou, ako jediný umožňoval výrobu esteticky vyhovujúcich náhrad do frontálneho úseku chrupu, a to až do 40. rokov 20. storočia, keď boli uvedené do praxe dentálne živice. Živice do 50. rokov mierne keramiku zatienili pre širšie možnosti použitia, jednoduchšie spracovanie a menšiu finančnú náročnosť. Znovuobjavenie keramiky podmienil vývoj nových celokeramických systémov a najmä zavedenie technológie metalokeramiky v 60. rokoch 20. storočia.

Dnešnú dentálnu keramiku môžeme charakterizovať ako materiál, v ktorom sa podarilo realizovať v praxi požadované vlastnosti vhodné pre zubné náhrady. Splnená je predovšetkým náročnosť na estetiku, optimálne biologické vlastnosti, dostatočné sú aj mechanicko – fyzikálne vlastnosti (pevnosť v tlaku a ohybe, minimálna tepelná vodivosť, odolnosť voči chemickým vplyvom). Problematická zostáva pomerne vysoká povrchová tvrdosť a odolnosť voči abrázii, ktorá je o mnoho vyššia, ako má prirodzené zubné tkanivo.

Dentálna keramika sa skladá z dvoch základných komponentov – amorfného transparentného skla a kryštálov. Kryštalické častice zaisťujú priepustnosť svetla, optimálne vedenie svetelného lúča a zvyšujú pevnosť vypálenej hmoty. Atómy alebo oxidové skupiny molekúl obidvoch zložiek – amorfnej a kryštalickej – sú spojené kovalentnými alebo iónovými väzbami, ktoré sú pevnejšie než napr. intermolekulové väzby kovov. Ak je táto väzba narušená, obnoví sa iba pri vysokých teplotách. Z toho vyplýva síce vysoká pevnosť a tvrdosť keramiky, ale zároveň aj krehkosť a náchylnosť ku vzniku prasklín. Tendencia k popraskaniu a spôsob šírenia prasklín sú dané aj zložením keramiky, resp. pomerom amorfnej hmoty a kryštálov, ďalej veľkosťou kryštálov a ich homogénnym rozmiestnením v amorfnej fáze (sklená fáza). Povrchové praskliny môžu vznikáť pri neopatrnom ochladzovaní po vypálení vplyvom teplotného šoku. Iný typ prasklín, ktoré vychádzajú zvnútra keramickej hmoty, sú podmienené povrchovými nerovnosťami základnej kovovej konštrukcie alebo zubného pahýľa, ostrými hranami či uhlami a veľkými rozdielmi v hrúbke nanesej vrstvy keramiky.

Dentálny keramický prášok obsahuje niekoľko základných súčastí:

1. Základný materiál: najstaršie zložky - živec (KAlSi_3O_8), kremeň (SiO_2), moderné zložky – korund (Al_2O_3), spinel (MgAl_2O_4), leucit (KAlSi_2O_6) alebo zirkón (ZrO_2).
2. Tavidlá: znižujú bod topenia keramickej zmesi a uľahčujú tavenie (borax, uhličitan sodný, uhličitan draselný).
3. Spojivá: upravujú konzistenciu keramickej zmesi pre ľahšiu modeláciu (škrob, sacharidy).
4. Farbivá:
 - Organické farbivá zhoria pri vypaľovaní bez zvyšku, pridávajú sa na rozlíšenie jednotlivých vrstiev keramickej hmoty (sklovina, dentin (dentin - zubovina, t. j. vnútorná vrstva zuby tvorená kostnou hmotou)).
 - Anorganické farbivá sú oxidy kovov, ktorých efekt, farebné odtiene prirodzeného zuby, sa prejaví po vypálení keramiky.

Dentálna keramika sa môže rozdeliť napr. podľa:

- a) vypaľovacej teploty na vysokotaviteľnú (1300 – 1400 °C), strednotaviteľnú (950 – 1100 °C) a nízkotaviteľnú (650 – 900 °C),

b) použitia na fazetováciu (metalokeramika, celokeramika) alebo určenú na zhotovenie základnej nosnej konštrukcie (celokeramické systémy).

Keramické hmoty na zhotovenie celokeramických náhrad sa na základe indikácie a spôsobu spracovania rozlišujú podľa medzinárodných noriem na dva základné typy:

1. Typ I zahŕňa materiály na zhotovenie keramických konštrukcií dodávané vo forme prášku a tekutiny. Tieto komponenty tvoria po zmiešaní keramickú hmotu, z ktorej je konštrukcia tvorená vrstvením na žiaruvzdorný model a vypaľovaná. Vypálená keramická konštrukcia musí prejsť sintrovaním. Mostík je potom dotvorený do anatomického tvaru pomocou fazetovacej keramiky.

2. Keramické hmoty typu II sa delia do dvoch tried, a to na materiály na zhotovenie nosnej konštrukcie a materiály pre fazetovanie. Pri tomto type keramických materiálov je konštrukcia zhotovená prostredníctvom modelu voskovej konštrukcie a jeho zatmelením do formy, podľa ktorej je keramická masa vylisovaná. Do konečného anatomického tvaru je mostík dokončený fazetovacou keramikou. Príklady použitia dentálnej keramiky sú uvedené na obr. 4.3.



Obr. 4.3 Príklady použitia dentálnej keramiky: a) zubný mostík, b) totálna náhrada zuba – keramická nadstavba na kovovej alebo keramickej koreňovej výplni

4.4 Bioaktívne sklá

Bioaktívne sklá sú typické tým, že v priebehu ich expozície v biosystéme dochádza na ich povrchu k reakciám, ktorých produktom je vznik keramickej minerálnej zložky zodpovedajúcej svojim zložením a vlastnosťami kostnému tkanivu. Tieto materiály môžu

byť použité ako povrchové vrstvy, alebo ako objemové implantáty. Zloženie niektorých typov bioaktívnych skiel je uvedené v tab. 4.2.

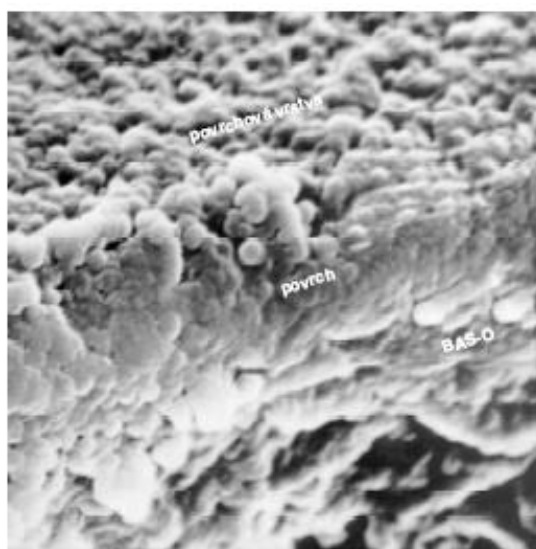
Tab. 4.2 Chemické zloženie vybraných bioaktívnych skiel a skelných keramik

Materiál	45S5	45S5-F	45S5-B5	52S4.6	Ceravital	Stabilizovaný ceravital	A-W sklená keramika
SiO ₂	45.0	45.0	45.0	52.0	40-50	40-50	34.2
P ₂ O ₅	6.0	6.0	6.0	6.0	10-15	7.5-12	16.3
CaO	24.5	12.3	24.5	21.0	30-35	25-30	44.9
Na ₂ O	24.5	24.5	24.5	21.0	5-10	3.5-7.5	-
B ₂ O ₃	-	-	5.0	-	-	-	-
CaF ₂	-	12.3	-	-	-	-	0.5
K ₂ O	-	-	-	-	0.5-3.0	0.5-2.0	-
MgO	-	-	-	-	2.5-5.0	1.0-2.5	4.6
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	5-15	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	1.0-5.0	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	5-15	-

Chemické reakcie skiel vo vodnom prostredí sú limitované spravidla hĺbkou 300-500 μm , ale vlastnosti vnútorného objemu skiel vo väčšej vzdialenosti pod povrchom nie sú ovplyvnené. Povrchová vrstva uvoľňuje Na⁺ a K⁺ ióny a neskôr aj Ca²⁺ a P⁵⁺ ióny. Stupeň aktivity skla je závislý od jeho individuálneho chemického zloženia. Substitúcia CaF₂ za CaO napríklad znižuje rozpustnosť skla, zatiaľ čo prídavok B₂O₃ rozpustnosť (aktivitu) skla zvyšuje. Predpokladá sa, že na povrchu skiel v kolagénovej (*kolagén* – jednoduchá bielkovina, nachádzajúca sa v koži, šľachách a väzive) matrici tkaniva nukleujú kryštály hydroxyapatitu a nasleduje tvorba mineralizovanej kosti. Z tohto dôvodu je aj niektorá sklená keramika zámerne tvorená prímiešaním kryštálov oxoapatitu, prípadne fluóapatitu Ca₁₀(PO₄)₆(O, F)₂ a β -wollastonitu (SiO₂-CaO) do MgO-CaO-SiO₂ sklenej matrice (označované ako A-W sklená keramika). V priebehu povrchových zmien vo vodnom prostredí segregujú ióny s nižšou valenciou na rozhraní s prostredím a na hraniciach zín tvorených vzniknutou keramickou substanciou. To má za následok vznik koncentračných gradientov. Vo vodnom prostredí má bioaktívne sklo tendenciu vylúhovať Na⁺, K⁺, Ca²⁺ a potom P⁵⁺ ióny a tieto sú nahradené H₃O⁺ iónmi z roztoku. Výsledkom je vznik gelovej povrchovej vrstvy obohatenej Si a vzrast pH roztoku (ochudobnenie o H⁺), čo ďalej podmieňuje rozpúšťanie bioaktívneho skla a pri ďalších časových úsekoch sa na povrchu tvorí amorfná apatitová vrstva (35-65 μm), bohatá na kalciumfosfát (Ca-P). Rýchlosť vzniku Ca-P vrstvy na povrchu je závislá od chemického zloženia skla (napr. príliš veľká

koncentrácia SiO_2 znižuje, prípadne celkom eliminuje tvorbu Ca-P). Reaktivita skla a rýchlosť vzniku Ca-P na povrchu implantátu, prípadne väzby na tkanivo, je závislá od pomeru $\text{SiO}_2/[\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}]$ v obrátenom pomere, t. j. čím je tento pomer vyšší, tým menšia je rýchlosť tvorby kalciumfosfátu a následne i kostného tkaniva. V súčasnosti neexistujú súhrnné údaje o mechanických vlastnostiach bioaktívnych skiel, ich merná hmotnosť sa spravidla pohybuje približne okolo $2,8 \text{ g/cm}^3$, pevnosť v tlaku 500 MPa a v ohybe 100-150 MPa. Tieto údaje sú závislé od konkrétneho druhu skla. Oblasť výskumu bioaktívnych skiel je v súčasnosti venovaná pomerne veľká pozornosť.

V 70. rokoch vyvinul L. L. Henche povrchovo aktívne bioaktívne sklá na báze sodnovápenatých kremičitanových skiel s prídavkom oxidu fosforečného, ktoré sa v určitom rozsahu zložení môžu chemicky viazať nielen na kostné tkanivo, ale vytvárajú väzbu aj s mäkkým tkanivom (obr. 4.4).



Obr. 4.4 Apatitová vrstva vytvorená na povrchu implantátu BAS-O po 28 dňoch vystavenia simulovanému roztoku ľudskej plazmy, priečny rez povrchovou vrstvou, zv. 10 000x

Bioaktívne sklá však majú nízku mechanickú pevnosť, preto sa príliš nehodia na klinické využitie. Naproti tomu bioaktívne sklokeramické materiály na báze apatitu a wollastonitu majú vynikajúce mechanické vlastnosti, ktoré sa uplatnia napr. v ortopédii, neurochirurgii alebo čelústnej a tvárovej chirurgii. K týmto materiálom patrí napr. japonská sklokeramika Cerabone A/W, nemecký Ilmaplant a český BAS-O.

Materiál BAS–O je povrchovo bioaktívny, anorganický, kryštalický, nekovový materiál, ktorý vytvára pevnú chemickú väzbu medzi kostným tkanivom a implantátom bez vzniku väzivovej medzivrstvy a má tzv. osteokondukčné vlastnosti. Je dlhodobu stabilný a má vysokú mechanickú pevnosť. Ide o látku, ktorá sa pripravuje riadenou kryštalizáciou skla. Pri nej je amorfný materiál premenený na sklokeramiku s hlavnými kryštalickými fázami apatitom a wollastonitom. Základnou podmienkou pre vznik väzby medzi implantátom BAS – O a živým kostným tkanivom je tvorba tenkej povrchovej vrstvy obohatenej o vápnik a fosfor, ktorá vzniká na povrchu ako výsledok reakcie medzi implantátom a telovou tekutinou. Táto vrstva, spočiatku amorfná sa časom mení na polykryštalickú vrstvu apatitových útvarov podobných kostnému apatitu.

Implantát nie je pre organizmus cudzorodým telesom, takže s ním počas 4-8 týždňov vytvorí pevnú väzbu. BAS–O má pevnosť v ohybe podobnú ako kosť a pevnosť v tlaku oproti kosti je dvojnásobná. Dostatočne pevné je aj zrastanie implantátu s kostným tkanivom. Vyrábajú sa implantáty v tvare globúl, plátkov, hranolčekov, popr. individuálne tvarované podľa operovaného miesta.

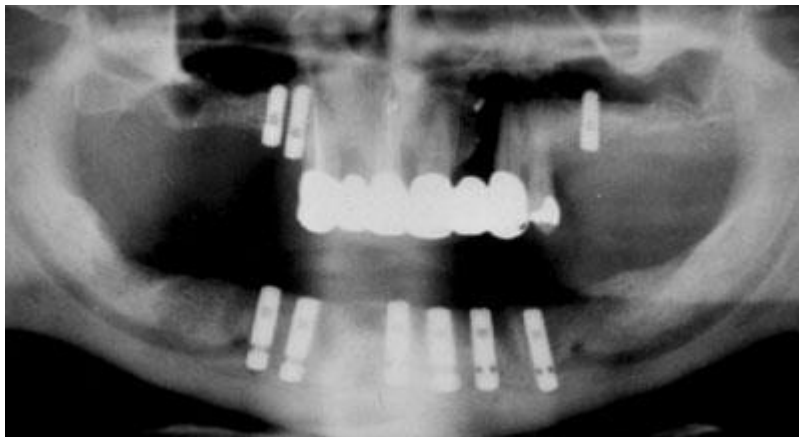
Porézna forma BAS–O je tzv. hydroxyapatit BAS–HA. Používa sa na výplň defektov vznikajúcich v dôsledku hnisavých zápalov kostí. Toto ochorenie sa v chronickej forme lieči len veľmi ťažko. Vedľa celkovej imunitnej odpovede organizmu sa na zápale podieľajú miestne zmeny v postihnutej kosti. Okrem vysokého množstva antibiotík je potrebné vyplniť aj vzniknutú dutinu v kosti. Na to slúžia nosiče antibiotík, látky, z ktorých sa liečivo uvoľňuje postupne a nosič sa alebo vstrebe, alebo sa vhojí do kosti. Vhodnými materiálmi na nosiče sú bioaktívna sklokeramika alebo keramika kalciumfosfátová.

BAS – HA sa používa aj ako výplň defektov v zubnej chirurgii a na náhradu kostičiek v oblasti stredného ucha (obr. 4.5), popr. na rekonštrukciu výplne zvukovodu. Dobré sa hodí aj na povlaky kovových implantátov predovšetkým na časti endoprotéz veľkých kĺbov alebo na dlahy a skrutky pre vonkajšiu fixáciu. Hydroxyapatitovým povlakom sú chránené aj umelé náhrady zubných koreňov, ktoré sa vkladajú do čelustných kostí a po vyhojení sa na ne upevnia korunky (obr. 4.6).

Problémom môže byť hrúbka vrstvy, resp. jej súdržnosť s kovom. Príliš tenké vrstvy sa môžu resorbovať, príliš hrubé vrstvy sa odlupujú – dochádza k delaminácii. Ideálna je hrúbka asi 50 μm .



Obr. 4.5 Implantáty BAS–HA pre čiastočné a celkové náhrady stredoušných kostičiek



Obr. 4.6 Pacient so šiestimi zavedenými implantátmi zubných krčkov v dolnej čelusti a s tromi v čelusti hornej

4.5 Uhlík

Uhlík je známy už veľmi dlho (drevené uhlie, použitie sadzí na výrobu atramentu bolo známe už v starom Egypte), ale ako prvok bol známy až v 18. storočí. Prírodný uhlík sa skladá z 98,89 % $^{12}_6\text{C}$, 1,11 % $^{13}_6\text{C}$ a stôp rádioaktívneho $^{14}_6\text{C}$, ktorý vzniká v horných

vrstvách atmosféry reakciou $^{14}_7N$ a $^{14}_6C$ a rozpadá sa s polčasom 5570 rokov za emisie elektrónov. Poskytuje možnosť určenia veku reliktov rastlín alebo živočíchov (do 50 000 rokov). Spolu s vodíkom je základnou zložkou živých organizmov. V prírode existujú cykly v kolobehu uhlíka v moriach a na pevnine a spojenie medzi nimi je zaistené atmosférou. Početnosťou výskytu v zemskej kôre je až 17. prvkom (180 ppm). V posledných desaťročiach exponenciálne stúpajúca produkcia oxidu uhličitého môže mať za následok porušenie rovnovážneho stavu v týchto systémoch (skleníkový efekt spojený so zvyšovaním priemernej teploty na Zemi o 0,1 °C koncom storočia, zmena pH morí spojená so zvýšenou rozpustnosťou vápenca).

Uhlík je obsiahnutý v litosfére, hydrosfére aj atmosfére. Je popísaných najmenej šesť (okrem fullerénov) dobre definovaných allotropických modifikácií, z ktorých najvýznamnejšie sú diamant a grafit. Obidva sa vedľa veľkého množstva anorganických a organických zlúčenín nachádzajú v prírode (najväčší prírodný diamant bol objavený v roku 1905, dostal názov Cullinan a vážil 3106 karátov).

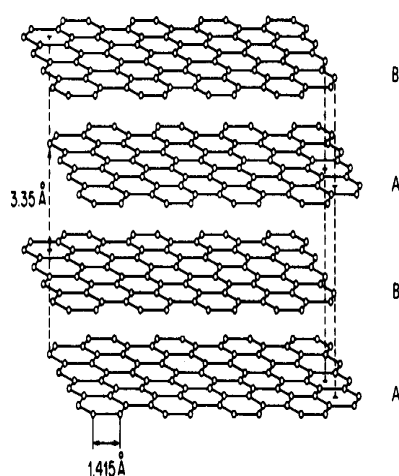
Anorganické zdroje sú prevažne soli kyseliny uhličitej (vápenec $CaCO_3$, magnezit $MgCO_3$, dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$). V atmosfére a v minerálnych vodách sa uhlík nachádza ako oxid uhličitý. Organického pôvodu sú uhlie, ropa, asfalt. Rozkladom rôznych organických zlúčenín uhlíka bez prístupu vzduchu vzniká koks, drevené uhlie, kostné uhlie, živočíšne uhlie, sadze a retortové uhlie. Dávnejšie boli považované za amorfné formy uhlíka, dnes je známe, že majú grafitickú štruktúru.

Grafit má vrstevnatú štruktúru, ktorá spôsobuje výraznú anizotropiu jeho fyzikálnych vlastností (obr. 4.7). Mäkké, čierne šupinkové kryštály sú pozdĺž vrstiev ľahko štiepatelné a majú hustotu ($2,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), podstatne menšiu než diamant. Je dobrým vodičom elektriny a tepla. Existuje ako hexagonálny grafit α , romboedrický grafit β a je známa aj štruktúra s náhodným usporiadaním vrstiev. Medziatómové vzdialenosti v rámci vrstvy sú 141,5 pm, medzi vrstvami 335,4 pm. Premena grafitu α na grafit β sa môže uskutočniť mechanickým mletím, opačný pochod zahriatím nad teplotu 1025 °C.

Diamant je najtvrdšia prírodná látka s teplotou topenia 4 000 °C, ale v kyslíkovej atmosfére horí už pri teplote 800 °C. Má vysoký index lomu, je málo reaktívny, elektricky nevodivý, ale má najlepšiu známu tepelnú vodivosť. Kryštalizuje v kubickej sústave (každý atóm C je obklopený tetraedricky štyrmi susedmi vo vzdialenosti 154,45 pm) najčastejšie ako priehľadné, niekedy prímiesami zafarbené oktaédre s hustotou $3,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Je metastabilnou modifikáciou, premenu na grafit je možné uskutočniť zahriatím na 1800 až 2000 °C bez prístupu vzduchu. Napriek tomu, že ide o exotermickú reakciu, za laboratórnej teploty prebieha nemerateľne malou rýchlosťou. Technické diamanty do 0,1 karátu (1 karát = 0,2g) sa vyrábajú za vysokých teplôt a tlakov s použitím malých množstiev

prechodných kovov ako katalyzátorov (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, platinové kovy – pravdepodobne rozpúšťajú grafitický uhlík a umožňujú jeho kryštalizáciu ako diamant).

Uhlík vystupuje vo väčšine zlúčenín ako štvorväzbový, výnimočne ako trojväzbový alebo dvojväzbový. Najčastejšie oxidačné čísla sú +IV a –IV, menej sa uplatňuje +II. Má vysoké hodnoty ionizačných energií a netvorí preto jednoduché kladne nabité ióny, dominujúcim typom väzbovej interakcie je kovalencia. Jeho elektronegativita je pomerne nízka, nie je schopný tvoriť vodíkové mostíky. Charakteristickou vlastnosťou uhlíka je schopnosť reťazenia, podmienená mimoriadnou pevnosťou jednoduchej aj násobných väzieb. Vysoká je aj energia väzieb C – H (414,4 kJ/mol) a C – O (336,0 kJ/mol). Väzbové schopnosti uhlíka sú príčinou veľkej rozmanitosti a vysokej stálosti jeho zlúčenín.



Obr. 4.7 Štruktúra grafitu

Mechanické vlastnosti uhlíka (tab. 4.3) a benígna biologická reakcia, vyprovokovaná jeho prítomnosťou v biosystéme, vytvárajú z uhlíkových materiálov potencionálneho kandidáta na použitie v medicíne. Z tab. 4.3 vyplýva, že modul pružnosti a pevnosť uhlíkových materiálov a kostí je veľmi podobná.

Pevnosť uhlíka je odvodená od silných väzieb v rovinách a so slabými väzbami medzi rovinami a s tým súvisí aj veľmi nízky modul pružnosti. Izotropný uhlík naopak nemá preferenčnú orientáciu rovin a z toho plynú tiež jeho izotropné vlastnosti (**izotropné vlastnosti** – nezávislé od smeru). Existujú tri typy izotropného uhlíka:

- pyrolytický,
- vitrifikačný (**vitifikácia** - zosklenie, prechod látky do skleneného stavu),

- tzv. „CVD-uhlík“, vznikajúci chemickou depozíciou vo vákuu, pričom sú uhlíkové atómy odparované z vysokoteplotného zdroja a kondenzujú na chladnom substráte. Hrúbka filmu je 10 nm až 1000 nm, pričom vlastnosti substrátu zostávajú zachované.

Pyrolytický uhlík je vyrábaný depozíciou uhlíka z fluidného (fluidný = kvapalný, plynný alebo prechavý; súvisiaci s prúdením plynu alebo kvapaliny) zdroja na substrát. Fluidný zdroj je tvorený pyrolýzou uhľovodíkového plynu v teplotnom rozmedzí 1 000 – 2 500 °C. Nízokoteplotný izotropný uhlík (*LTI, low temperature isotropic*) vzniká pri teplotách nižších ako 1 500 °C a má veľmi dobré klzné vlastnosti. Limitujúcou vlastnosťou tohto typu materiálu je jeho vysoká krehkosť a náchylnosť k odtrhnutiu nanesej vrstvy od substrátu. Vitriфикаčný uhlík je amorfná modifikácia vznikajúca pomalým ohrevom polyméru. V priebehu ohrevu plynnejšie prvky difundujú zo štruktúry a zostáva len uhlík, pričom rozmery takto vyrobeného materiálu sú limitované (približne hrúbkou 7 mm).

Tab. 4.3 Fyzikálne a mechanické vlastnosti uhlíkových materiálov (R_d – pevnosť v tlaku, R_b – pevnosť v ohybe)

Typ materiálu	Porozita %	Hustota mg/m ³	E [GPa]	R_d [MPa]	R_m [MPa]	R_b [MPa]
Izotropný grafit (čiastočne anizotropný)	7	1,8	25	-	-	140
	12	1,8	20 - 24	65 - 95	24 - 30	45 - 55
	16 - 20	1,6 - 1,75	6 - 9	18 - 58	8 - 19	-
	18	1,85	13,4	-	-	-
	31	1,55	7,1	-	-	-
	-	-	7,0	-	34	-
	-	0,1 - 0,5	-	2,5 - 30	-	-
Pyrolytický grafit LTI	2,7	2,19	28 - 41	-	-	-
	-	1,3 - 2	17 - 28	900	200	340 - 520
	-	1,7 - 2,2	17 - 28	-	-	270 - 550
CVD uhlík	-	1,5 - 2,2	14 - 21	-	-	340 - 700
	-	-	9 - 14	-	30 - 230	-
Skelný (vitrálny) uhlík	-	1,4 - 1,6	-	-	-	70 - 205
	-	1,45 - 1,5	24 - 28	700	70 - 200	150 - 200
	-	1,38 - 1,4	23 - 29	-	-	190 - 255
	≤ 50	< 1,1	7 - 32	50 - 330	13 - 52	-

4.5.1 Nanotechnológie – fullerény, nanotrúbice, nanopeny

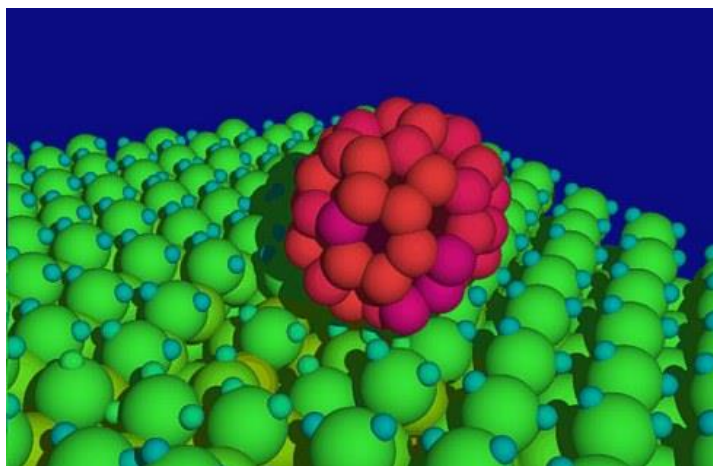
Výskum v oblasti nanotechnológií zahŕňa mnoho odvetví (chemická a materiálová syntéza, molekulárna genetika, výskum enzýmov a bielkovín, biomateriály, ...). Výsledky dosiahnuté napr. pri výskume supravodičov, biokompatibilných membrán alebo nanosenzorov majú nemalý vplyv i na odvetvia, ktoré s nimi vzdialene nesúvisia. Oblasť vývoja a výskumu nanotechnológií:

1. Chemická a materiálová syntéza:
 - Nanokryštály,
 - chemické katalyzátory,
 - supravodiče,
 - fullerény,
 - supramolekulová chémia,
 - polyméry a tekuté kryštály,
 - kompozity a keramika,
 - biomateriály a bielkoviny.
2. Návrh a výroba nanoštruktúr:
 - Nanorobotika,
 - Nanooptika,
 - Nanoelektronika,
 - Nanomechanika.
3. Počítačová a teoretická nanotechnológia:
 - kvantové počítače,
 - informačné systémy,
 - umelá inteligencia.
4. Nanotechnologické nástroje a zariadenia:
 - vývoj a návrh nanozariadení,
 - počítačové simulácie,
 - molekulárne modelovanie, vizualizácia a virtuálna realita.
5. Lekárske a biotechnologické odbory:
 - lekárska diagnostika,
 - bioimplantáty,
 - kryonika,
 - biočipy.

S nutnou dávkou odvahy, ako to už musí byť pri prezentácii nekonvenčných výsledkov, ktoré sa vymykajú vžitým zvyklostiam, publikovali H. Kroto, R. Curl a R.

Smalley so svojimi dvoma študentmi J. Heathom a S. O'Brienom v roku 1985 v časopise Nature svoje predstavy o novej forme uhlíka. Správa bola prijatá so zmiešanými pocitmi – s nadšením aj s kritikou. V priebehu nasledujúcich 5 rokov bolo zhromaždených mnoho ďalších poznatkov podporujúcich uvažovanú guľovú symetriu novej molekuly C_{60} (obr. 4.8).

Fullerény sú látky zložené zo sférických molekúl uhlíka tvorených akosi dutou kliečkou z mnohých atómov. Meno získali podľa amerického architekta a vynálezcu Richarda Buckminstera Fullera (1895-1983), ktorý sa preslávil podobnými stavebnými konštrukciami. Prvý šesťdesiatatómový fullerén bol syntetizovaný a objavený v roku 1985 britským vedcom Haroldom Krotom, ktorý za tento objav dostal Nobelovu cenu za chémiu. Nanotrúbice sú vlastne podobné štruktúry, s tým rozdielom, že tvar molekuly pripomína valec, ktorý môže byť ľubovoľne dlhý a vnútorný objem nemusí byť uzatvorený. Pre nanotechnológiu sú fullerény a nanotrúbice veľmi zaujímavé, pretože je možné tieto látky pripraviť v rôznych modifikáciách s odlišnými vlastnosťami. Vlastnosti sférických fullerénových molekúl sa ovplyvňujú tým, že sa do vnútra uzavrie iný atóm. Tak sa dá zmeniť hustota, tepelná kapacita, teplota topenia a varu a pritom sa nemenia chemické vlastnosti. Sférické fullerény boli už objavené na Zemi aj v meteoritoch.



Obr. 4.8 Fullerén C_{60} - počítačom vytvorený obrázok

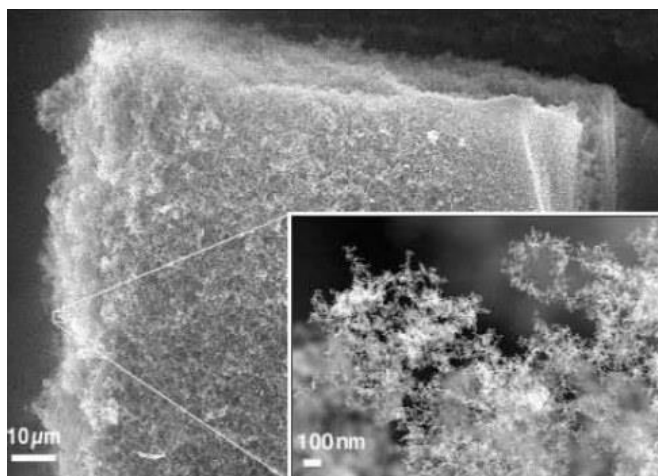
Nanotrúbice (obr. 4.9) boli úspešne použité v mikroelektronike. Technologicky vyspelejší nanouhlíkový tranzistor má namiesto polovodiča použitú nanotrubicu, pričom je možné dosiahnuť jeho omnoho lepšie dynamické vlastnosti. Ďalšou pozoruhodnou aplikáciou je spojenie snád' najpopulárnejšieho, viac než 100 rokov starého vynálezu,

Edisonovej žiarovky s modernou nanotechnológiou, keď sa použilo vlákno z uhlíkových nanotrubic namiesto tradičného wolfrámového vlákna. Uhlíková „nanožiarovka“ má lepšiu účinnosť a životnosť.



Obr. 4.9 Nanotrubička

Novú, poslednú známu formu uhlíka, sa podarilo vytvoriť tímu fyzikov z austrálskeho národného laboratória v Canbere potom, čo vystavili uhlíkový terčik v argónovej atmosfére pôsobeniu výkonného laserového pulzného systému. Mikroštruktúra, ktorá sa vytvorila po zahriatí na teplotu 10 000 °C, pripomína akési vzájomne pospájané siete uhlíkových trubičiek, dlhých 5 nm. Vedci túto formu pevnej látky nazvali nanopenou (obr. 4.10).

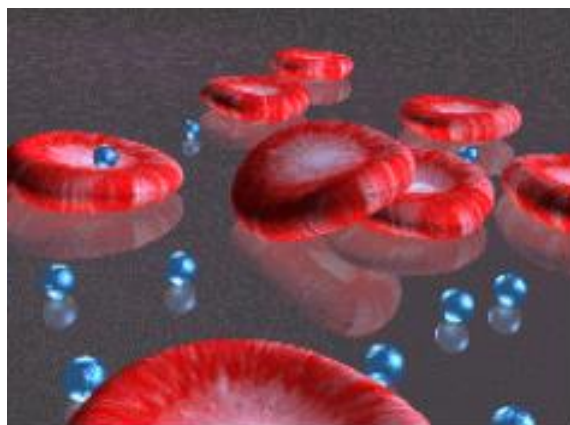


Obr. 4.10 Uhlíková nanopena, REM

John Giapintzakis z univerzity na Kréte podrobil nanopenu dôkladnému skúmaniu elektrónovým mikroskopom, pričom dospel k záveru, že novú štruktúru môžeme považovať za piatu formu uhlíka. Vzorky pripravené z uhlíkovej nanopeny môžu vykazovať feromagnetické vlastnosti, čo je pri látke z čistého uhlíka prekvapivé. Všetky ostatné známe formy uhlíka sa totiž až doteraz správali ako nemagnetické. Efekt pri izbovej teplote zmizne po niekoľkých hodinách, ale môže sa udržať oveľa dlhšie pri nízkych teplotách.

Podľa Giapintzakisa by bolo možné novú látku využiť napríklad v medicíne, kedy by sa po vstreknutí látky do krvného obehu mohol zviditeľniť prietok krvi tkanivom metódou jadrovej magnetickej rezonancie. Inou možnosťou je využitie nanopeny pri liečbe rakoviny. Po vstreknutí látky do nádoru by ho bolo možné zničiť lokálnym zvýšením teploty po pohltení infračerveného žiarenia nanopenou, zatiaľ čo okolité zdravé tkanivo by zostalo nepoškodené.

Dôležitá časť medicíny a lekárskej starostlivosti sa odohráva na mikroskopickej a molekulárnej úrovni, na tej úrovni, kde sa práve výsledky nanotechnologického výskumu môžu skvele uplatniť. Pomoc pri diagnostike, bioimplantáty, možné liečebné schopnosti nanorobotov (obr. 4.11), to je uplatnenie nanotechnológií v modernej medicíne. Asi najväčším „hitom“ v medicíne sú lekárske roboty o veľkosti do 1000 nm, ktoré by sa vo veľkom injektovali do ľudského tela. Tam by tieto nanoroboty mohli pomáhať imunitnému systému, podieľať sa na procesoch látkovej výmeny, prevádzať nejaké „opravné“ úkony, prípadne sa zhlukovať do väčších celkov (rádovo do veľkosti 0,5 – 3 mikróv) a vytvárať zložitejšie a výkonnejšie systémy.



Obr. 4.11 Medicínske nanoroboty – nanodávkače liekov v porovnaní s červenými krvinkami

Výsledky nanovýskumov v biotechnológii sa už teraz využívajú v konštrukcii biosenzorov. Napríklad vo firme Lockheed sa pracuje na výrobe tzv. „telektródov“, malých elektronických zariadení obsahujúcich senzory, batériu a vysieláč. Typický telektród je doštička asi 2,5cm dlhá a 1 cm široká, môže byť umiestnená na akomkoľvek mieste na tele a poskytuje dlhodobý biolekársky monitoring bez obmedzenia pohybu pacienta.

4.5.2 Uhlíkové vlákna

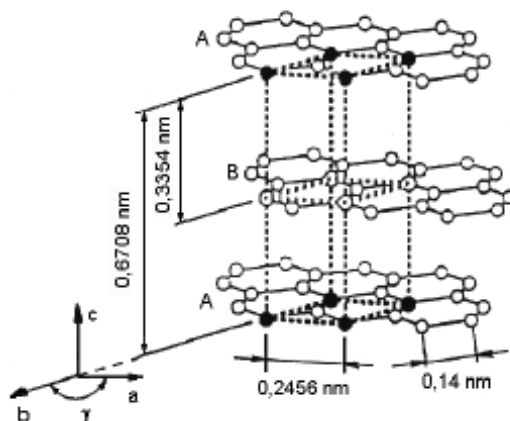
Uhlíkové vlákna je názov pre vlákna obsahujúce uhlík v rôznych modifikáciách. Špeciálnou podskupinou sú vlákna grafitové, ktoré vznikajú tepelným spracovaním pri teplotách okolo 2400 °C. Vzniká hexagonálna vrstevnatá štruktúra, ktorá má výrazne odlišné vlastnosti od negrafitickej formy (obr. 4.12).

Uhlíkové vlákna sa vyrábajú riadenou pyrolýzou vhodných prekurzorov, medzi ktoré patria viskózne vlákna, polyakrylonitrilové vlákna (PAN) a vlákna na báze smôl z dechtu a zvyšku pri krakovaní ropy. Je možné získať celý rad vlákien od vysokopevných (HS), s vysokým modulom (HM), stredným modulom (IM) a extrémne vysokým modulom (SHM), tab. 4.4. Vlákna využívajúce viskozitu majú nevýhodu v tom, že výťažok uhlíkových vlákien je len 20 – 25 %. Z tohto pohľadu sú výhodnejšie PAN prekurzory, kde je výťažok 45 – 50 %. Prekurzory zo smôl majú výťažok 75 – 80 % a najviac je možné pripraviť vysoko orientované štruktúry. Postup výroby:

- a) **Príprava prekurzora** – príprava vlákna zvlákňovaním z taveniny alebo z roztoku. Štruktúra prekurzora ovplyvní pevnosť a štruktúru uhlíkových vlákien.
- b) **Stabilizácia** – vedie k netaviteľnej zosietenej štruktúre. Uskutočňuje sa na vzduchu zohriatím na pomerne nízke teploty 200 – 450 °C.
- c) **Karbonizácia** – t. j. prevedenie na uhlíkové vlákno. Robí sa v inertnej atmosfére (dusík), pri teplotách 1000 – 2000 °C. Výsledné vlákno obsahuje 85 – 95 % uhlíka.
- d) **Grafitizácia** – uskutočňuje sa v inertnej atmosfére, pri teplotách 2400 – 3000 °C. Dochádza ku zvýšeniu obsahu uhlíka na cca 99 % a viac. Vzniká tiež usporiadaná vrstevnatá štruktúra.

Na výrobu uhlíkových vlákien sa používajú tzv. pravé PAN vlákna (polyakrylonitrilové vlákna) neobsahujúce modifikačné komponenty. V prvej fáze prebieha

stabilizácia na vzduchu pri 200 – 220 °C za súčasného napínania. Vznikajú cyklické rebríkové štruktúry obsahujúce kyslík. Vonkajším prejavom je očernenie vlákna. Vlastná karbonizácia prebieha pri 1000 – 1500 °C a vedie ku vzniku hexagonálnej uhlíkovej siete, pričom sa uvoľňujú plynné splodiny.



Obr. 4.12 Štruktúra ideálneho grafítu

Tab. 4.4 Typy PAN vlákien

Vlákno	Pevnosť [GPa]	Ťažnosť [%]	Modul [GPa]
HM	1,9 – 3,6	0,4 – 0,7	350 – 540
IM	3 – 4	1,3 – 1,6	230 – 300
HS	4 - 7	1,7 – 2,4	235 - 300

Smoly predstavujú lacnú surovinu na výrobu uhlíkových vlákien. Používajú sa smoly zložené z petrolejového asfaltu, uhoľného dechtu a PVC (tepelne degradovaného). Smoly nemajú jednotné zloženie a obsahujú celý rad kondenzovaných benzénových jadier oddelených alkylovými reťazcami. Asfaltové smoly obsahujú tiež relatívne vysoký podiel síry. Smoly na báze PVC sa získavajú termickou degradáciou pri 400 °C v atmosfére dusíka. Výťažok reakcie je 20 %. Pre uhlíkové vlákna zo smôl sa pevnosť pohybuje od 1,3 – 3 GPa, ťažnosť v rozmedzí 0,2 – 1,3 % a modul od 140 – 820 GPa.

5 AEROGÉLY

Doteraz najvýraznejším úspechom v snahe o zvyšovanie špecifického povrchu pórovitých materiálov sú látky označované skupinovým názvom „*aerogély*“ (*aerogél* je rôsol, gél, tvorený pevnou štruktúrou inertnej matrice, ktorá obsahuje kanály a dutiny vyplnené vzduchom). Aerogély patria ku *koloidným sústavám*, ktoré sa skladajú z disperzného prostredia a s dispergovanej fázy (t. j. častíc veľkosti 1 – 100 nm; v prípade aerogélov je disperzným prostredím tuhá látka a dispergovanou fázou plyn).

V porovnaní s klasickými prírodnými, ale aj syntetickými pórovitými materiálmi, aerogély predstavujú výraznú kvalitatívnu zmenu a je možné ich označiť za špičkový produkt súčasnej chémie. Na tejto skupine látok sa ukázalo, že metódami zvyšovania špecifického povrchu a zároveň metódami ovplyvňovania distribúcie veľkosti pórov tuhých látok je možné dosiahnuť také fyzikálne a fyzikálno-chemické parametre, ktoré inými metódami získať nemožno.

Termín „aerogél“ navrhol v roku 1931 Kestler. Označil ním vysokopórovitý oxid kremičitý, ktorý pripravil z kremičitanu sodného a kyseliny chlorovodíkovej. V súčasnosti sa týmto názvom označuje skupina látok s nízkou hustotou, vysokým špecifickým povrchom a podobnosťou základného postupu prípravy. Z pohľadu zloženia rozdeľujeme aerogély na dve skupiny. Skupinu organických aerogélov reprezentujú podľa typu organických prekurzorov dve hlavné skupiny: *melamín-formaldehydové* a *rezorcinol-formaldehydové*. Anorganické aerogély možno rozdeliť na jednozložkové a viaczložkové. Skupinu viaczložkových aerogélov reprezentujú najmä binárne (dvozzložkové) a ternárne (trojzložkové) aerogély (tab. 5.1).

Tab. 5.1 Príklady jednotlivých skupín anorganických aerogélov

Jednozložkové	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ , PbO, NiO
Dvozzložkové	Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ , NiO - Al ₂ O ₃ , NiO - SiO ₂ , SiO ₂ - Al ₂ O ₃ ,
Trojzložkové	NiO - Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ , NiO - SiO ₂ - MgO, NiO - V ₂ O ₃ - MgO

5.1 Metódy prípravy

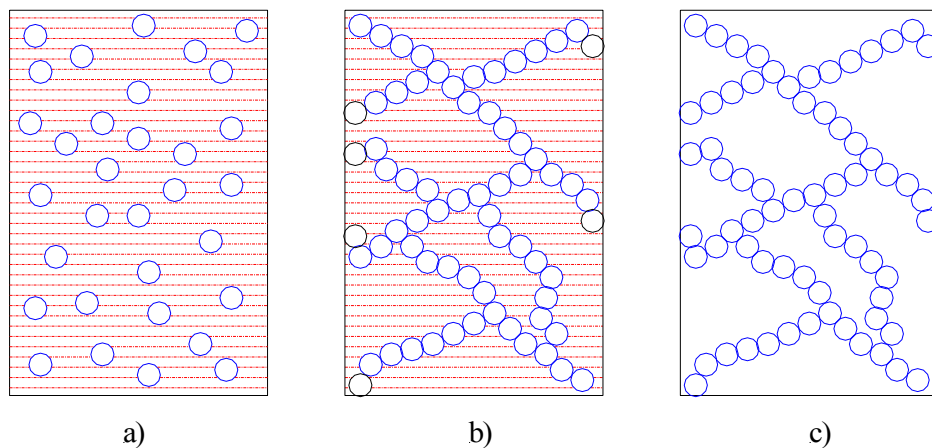
5.1.1 Sól-gélová fáza

Aerogély sa v súčasnosti pripravujú rôznymi postupmi, všetky však majú dva hlavné kroky (obr. 5.1):

- **sólgélovú fázu** (sól je kvapalná koloidná sústava – častice tuhej látky sú dispergované v kvapaline, gél je tuhá koloidná sústava – kvapalina dispergovaná v tuhej látke),
- **fázu superkritického sušenia**.

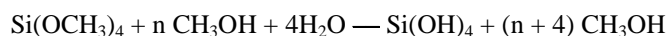
Zmenou podmienok prípravy gélu možno zásadne ovplyvňovať všetky fyzikálno-chemické vlastnosti aerogélov, a preto sól-gélovú fázu možno považovať za podstatnú časť prípravy.

Prvýkrát bol aerogél pripravený začiatkom tridsiatych rokov. Táto syntéza vychádzala z vodného roztoku kremičitanu sodného (vodného skla), ktorý sa okyslil prebytkom roztoku kyseliny chlorovodíkovej. Produktom tejto reakcie bol gél s polymérnou štruktúrou, ktorá obsahovala vysoký podiel vody s rozpusteným chloridom sodným, ako produktom reakcie a nezreagovanú kyselinu chlorovodíkovú. Z tohto takzvaného „*aqua-gélu*“ boli v ďalšom kroku odstránené všetky nadbytočné zložky (NaCl, HCl a H₂O). Realizovalo sa to difúznou výmenou vody za metanol v kvapalnej fáze. Tento krok prípravy „*alkogélu*“ aj pri malých laboratórnych vzorkách trvá niekoľko týždňov a ukázal sa byť najväčším experimentálnym nedostatkom celého postupu.



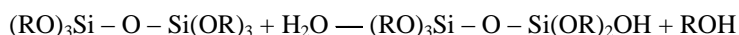
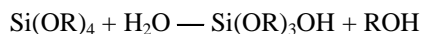
Obr. 5.1 Hlavné fázy prípravy aerogélu: a) sól, b) gél, c) aerogél

Výraznou zmenou sól-gélovej fázy prípravy SiO₂-aerogélu, ktorá ju podstatne urýchlila, bol postup navrhnutý Teichnerom v roku 1968, ktorý navrhol pripraviť alkogél bez nutnosti prípravy aqua-géloveho prekursora (*prekursor* – východisková látka, alebo medziprodukt, z ktorého, napr. metabolizmom, vzniká výsledný produkt). Východiskom sa ukázala reakcia tetrametoxysilánu rozpusteného v metanole s vodou, ktorá poskytuje gél v jedinom kroku. Reakciu naznačuje zjednodušená schéma:

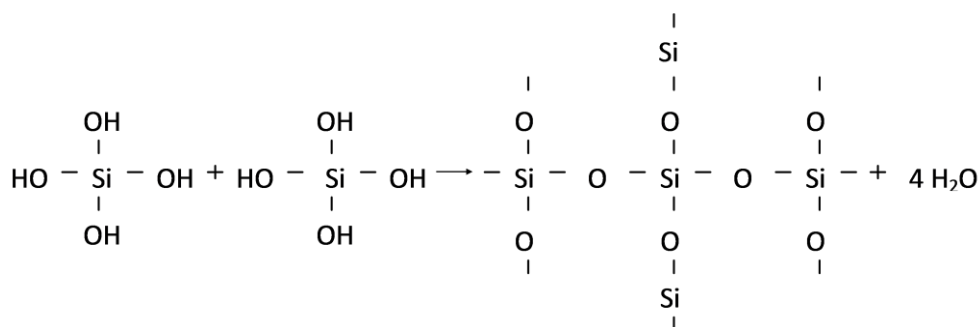


Na tvorbe produktu sa podieľajú dve hlavné reakcie – hydrolyza tetrametoxysilánu a následná polykondenzácia. V hlavnej fáze tvorby gélu prebiehajú obe reakcie paralelene. Uvedený postup prípravy sa stal základom väčšiny moderných príprav SiO₂-aerogélu. V laboratórnej praxi realizované modifikácie Teichnerovho postupu prípravy sú najmä v zmene typu východiskového prekursora (napríklad – tetraetoxysilán je použitý namiesto tetrametoxysilánu) a použitého rozpúšťadla (napríklad etanol, propanol resp. butanol namiesto metanolu).

Vlastnosti produktu uvedených reakcií, ktoré sú určované geometriou a hustotou siete -O-Si-O-Si-, sú ovplyvňované vzájomným pomerom oboch reaktantov, koncentráciou alkoxidu (*alkoxid* – zlúčenina vznikajúca pôsobením niektorých kovov na alkohol) v alkohole, typom použitého alkoholu (resp. iného použitého rozpúšťadla), teplotou alebo priebehom teploty, reakčnou rýchlosťou a stupňom konverzie polykondenzačnej reakcie. Pri voľbe substechiometrického (*stechiometria* vyjadruje kvantitatívne vzťahy medzi atómami prvkov v molekulách zlúčenín a kvantitatívne vzťahy medzi látkami, ktoré sa zúčastňujú chemických reakcií) množstva vody prednostne prebieha lineárna polymerizácia SiO₄ tetraédrov:



Nadstechiometrické množstvá vody vedú spravidla k tvorbe priestorovej siete tetraédrov:



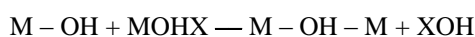
Hodnota pH východiskového roztoku podstatne ovplyvňuje vlastnosti výsledného aerogélu, a preto sa obyčajne uvádza ako základná charakteristika prípravy aerogélov. Obe reakcie alkoxyasilánov môžu prebiehať v kyslom aj zásaditom prostredí. Laboratórna príprava SiO₂-gélou spočíva v precíznom dávkovaní vody a roztokov na úpravu pH do roztoku alkoxyasilánu. Pretože hydrolyza je výrazne exotermická reakcia, reakčnú zmes je potrebné priebežne chladit' tak, aby teplota nepresiahla spravidla 4 °C. Kvapalná reakčná zmes sa dávkuje do foriem, ktoré určujú aj konečný tvar aerogélu. Voľba materiálu týchto foriem sa riadi požiadavkou, aby nepodliehal chemickým a objemovým zmenám počas superkritického sušenia gélu a aby adhézia gélu k povrchu tohto materiálu bola čím najnižšia. Najčastejšie sa na tento účel používajú formy zo skla alebo nehrdzavejúcej ocele s naneseným tenkým teflónovým filmom alebo formy zhotovené priamo z teflónu. Návrh tvaru foriem je dôležitý s ohľadom na veľmi obmedzené možnosti mechanického opracovania aerogélov.

Optimalizácia podmienok prípravy, s ohľadom na cieľové vlastnosti aerogélu, je v značnej miere empirickou záležitosťou. Požiadavky na voľbu podmienok sól-gélového procesu sa výrazne zvyšujú pri príprave objemných vzoriek aerogélu určených napríklad pre optické aplikácie. Hlavný problém spočíva v potlačení vplyvov teplotných a koncentračných gradientov počas vzniku a dozrievania gélu na homogenitu štruktúry konečného produktu. Výsledkom voľby nevhodných podmienok sú nežiaduce mikroskopické a makroskopické defekty v aerogéloch. Spôsob prípravy gélov iného zloženia sa v hlavných rysoch zásadne nelíši od vyššie uvedeného postupu prípravy kremičitých gélov. Na tvorbe gélu sa podieľajú tieto reakcie:

a) hydroxylácia resp. hydrolyza alkoxidu kovu



b) tvorba hydroxo- mostíkov



kde X = H alebo alkylová skupina

c) tvorba kyslíkových mostíkov



Reakcie – nukleofilné adície, resp. substitúcie - môžu podobne ako pri príprave SiO₂-gélou prebiehať v kyslom aj zásaditom prostredí. Reaktivity alkoxidov kovov sa vzhľadom na ich rozdielny elektrofilný charakter značne odlišujú. Alkoxidy kremika sa v porovnaní s alkoxidmi kovov skupiny „p“ a „d“ vyznačujú nižšou reaktivitou. Spektrum modifikácií postupu používaného pri príprave SiO₂-aerogélu na prípravu iných anorganických aerogélov je pomerne široké. Zahŕňajú použitie iných typov alkoholátov,

prípadne aj iných východiskových látok, ako aj rôznych typov rozpúšťadiel. Východiskovými látkami sú napríklad tributoxyalán pri príprave Al_2O_3 -aerogélu, izopropylát zirkónia pri príprave ZrO_2 -aerogélu, acetáty alebo acetylacetonáty kovov pri príprave CrO_3 -aerogélu, MoO_3 -aerogélu a Fe_2O_3 -aerogélu. K najčastejšie využívaným rozpúšťadlám patrí metanol a etanol, menej propanol, butanol a ďalšie. Častý prípad, keď nie je možné aplikovať rovnaký postup ako pri príprave SiO_2 -aerogélu je, že alkoholát kovu sa nerozpúšťa v príslušnom (materskom) alkohole (napr. alkoholáty hliníka). Vtedy je nevyhnutné pred superkritickým sušením zameniť pôvodné rozpúšťadlo za práve tento alkohol. Tejto časovo náročnej operácii sa možno vyhnúť napríklad tak, že alkoxid sa rozpustí v organickej kvapaline nemiešateľnej s vodou alebo sa pripraví disperzia alkoxidu v príslušnom materskom alkohole, ktorý môže byť miešateľný s vodou. Príkladom prvého postupu je rozpustenie izopropylátu hliníka v benzéne a prídanie príslušného množstva vody. Aerogély je teda možné pripraviť aj z takýchto „heterogénnych“ alkogélov. Vplyv množstva vody na charakter polymerizácie počas tvorby alkogélov bol už spomenutý. Všeobecne však platí, že nadstechiometrické množstvá vody znižujú porozitu aerogélov. Napríklad pri vysokom obsahu vody v alkogéle je možné aj pri použití superkritického sušenia získať iba kryštalický produkt (napríklad boehmit). Jednou z ťažkostí klasického postupu prípravy aerogélov je príprava aerogélov z oxidov ľahko redukovateľných prvkov. Hlavný dôvod sú silne redukčné podmienky počas superkritického sušenia alkogélov. Sú tri možné riešenia, ako získať oxidované produkty. V prvom prípade sa používa klasická metóda superkritického sušenia; konečný vysokopórovitý produkt sa spätne oxiduje napríklad v atmosfére kyslíka. Druhý spôsob je použitie vymrazovacieho sušenia – výsledný produkt (kryogél) – však nie je možné zaradiť do skupiny aerogélov. Tretí spôsob je výmena kvapalnej fázy v alkogéloch týchto prvkov za kvapalný oxid uhličitý a jeho následné odstránenie metódou superkritického sušenia. Uvedenými spôsobmi možno pripraviť aerogély týchto oxidov: V_2O_5 , PbO , CuO alebo NiO .

Viaczložkové gély

Najznámejšie binárne aerogély sú tvorené skupinou Fe_2O_3 , PbO , NiO , Cr_2O_3 , resp. CuO v kombinácii s Al_2O_3 , SiO_2 , MgO alebo ZrO_2 . Obyčajne je potrebné pripraviť heterogénny prekursor súčasťou geláciou oboch východiskových zmesí. Pri príprave binárnych aerogélov je jeden z najväčších problémov voľba takých východiskových roztokov, v ktorých budú mať reakcie podieľajúce sa na tvorbe gélov približne rovnakú rýchlosť. V opačnom prípade sa získa nehomogénny produkt, v ktorom zložka s vyššou gelačnou rýchlosťou je pokrytá druhou zložkou. Východiskovými látkami sú najmä alkoxidy, acetáty a acetylacetonáty príslušných kovov. Pretože alkogély obsahujú

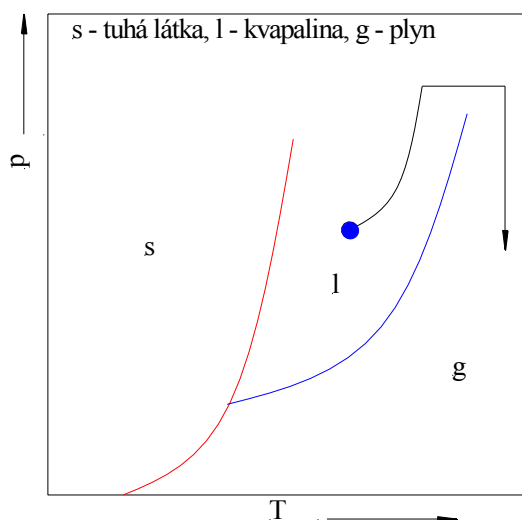
prinajmenšom dve rôzne kvapaliny, podmienky superkritického sušenia sa volia podľa kvapaliny s najvyššou kritickou teplotou. Optimalizácia zloženia východiskových roztokov na prípravu ternárnych gélov je z uvedených dôvodov ešte väčším problémom ako v prípade binárnych gélov.

5.1.2 Superkritické sušenie

Veľký obsah kvapalnej fázy v alkogéloch (resp. akvagéloch) je jednou z príčin ich nízkej mechanickej pevnosti. Jej odstránenie, s požiadavkou vyhnúť sa deštrukcii polymérnej štruktúry vytvorenej počas sôl-gélového procesu, je preto obyčajne veľký technický problém. Príčin je niekoľko; hlavným dôvodom je však to, že počas odparovania sú v póroch tvorených stenami tejto štruktúry prítomné súčasne obe fázy – kvapalná aj plynná. Na ich rozhraní je stena vťahovaná kapilárnymi silami dovnútra póru. Kým pri väčšine tuhých látok, ako je napríklad keramika alebo porézne minerály, tieto sily nie sú dostatočne veľké na to, aby spôsobili trvalú deformáciu štruktúry, pri sušení gélov vyvolávajú jej úplný kolaps. Použitie metódy vymrazovacieho sušenia nie je vhodným riešením, pretože vykryštalizovanie kvapaliny v géle má podobné dôsledky a to najmä v prípade, keď gély obsahujú vodu. Uspokojivým riešením sa pri sušení gélov ukázala metóda superkritického sušenia. Princíp sušenia spočíva v premene kvapaliny v celom objeme gélu na superkritickú kvapalinu. Tento stav látky je na fázovom diagrame lokalizovaný v priestore nad kritickým bodom látky. V tejto oblasti možno plynulo meniť vlastnosti látky – od vlastností blízkych kvapaline (vysoká hustota, nízka objemová rozťažnosť, nízka hustota). Hlavnou výhodou metódy superkritického sušenia oproti klasickému spôsobu sušenia a metóde vymrazovacieho sušenia je to, že počas sušenia nedochádza k náhlej fázovej premene, ilustrovanej na fázovom diagrame čiarami 1 – g, resp. s – g (obr. 5.2).

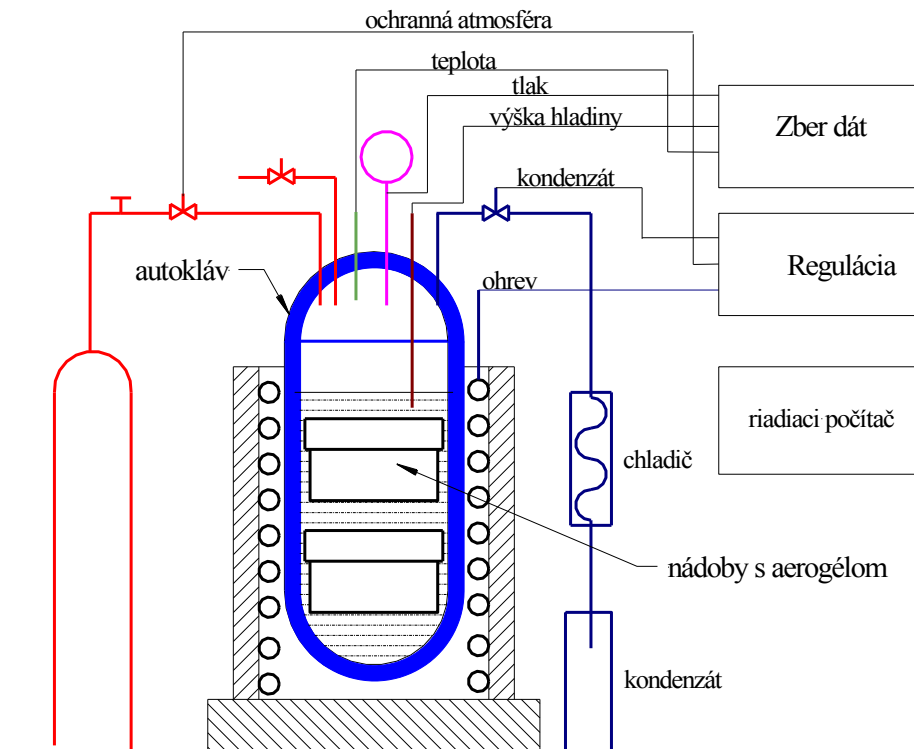
Laboratórne zariadenie pre superkritické sušenie gélov je znázornené na obr. 5.3. Jeho hlavnú časť tvorí vysokotlaková nádoba z nehrdzavejúcej ocele, ktorá je umiestnená vo vyhrievacom telese. Autokláv je obyčajne z vnútornej strany pokrytý tenkým teflónovým filmom, zabraňujúcim súčasne korózii nádoby a znečisteniu sušených vzoriek; má sériu ventilov, umožňujúcich napúšťanie vhodného plynného média, vypúšťanie pár použitých rozpúšťadiel, ako aj reguláciu tlaku počas sušenia gélu. Časový priebeh teploty a tlaku sa obyčajne volí tak, aby sa sušené vzorky nevystavovali náhlým zmenám; tieto zvyšujú pravdepodobnosť vzniku rôznych mikroskopických a makroskopických defektov. Splnenie tejto požiadavky je zvlášť dôležité pri príprave aerogélov určených na optické

aplikácie. I keď základné riešenie zariadení na superkritické sušenie gélov je rovnaké, konečné technické riešenia sú závislé od kritickej teploty a kritického tlaku odparovanej kvapaliny, objemu sušených vzoriek a predpokladaného využitia aerogélu. Na rozdiel od laboratórnych zariadení, ktorých vnútorný objem spravidla nepresahuje jeden liter, prevádzkové zariadenia s objemom autoklávu niekoľko desiatok litrov, v ktorých sa odparujú kvapaliny s vysokými kritickými teplotami a tlakmi, sú značne komplikované. Väčšina priemyselných zariadení však v súčasnosti pracuje v nízkotlakovom režime, v ktorom sa z gélov odparuje kvapalný oxid uhličitý ($p_K = 7,36 \text{ MPa}$ a $T_K = 31 \text{ °C}$).



Obr. 5.2 Schematické znázornenie priebehu zmeny teploty a tlaku počas superkritického sušenia na fázovom diagrame odparovanej kvapaliny

Aerogély pripravené metódou superkritického sušenia sú látky, ktorých hlavný tuhý podiel tvoria anorganické oxidy. Okrem toho obsahujú malý reziduálny organický podiel, reprezentovaný najmä $—\text{O}—\text{CH}_3$ skupinami, ktoré sú viazané na povrchu anorganickej kostry aerogélu. Metoxyskupiny (*metoxyskupina* – jednosýtna skupina odvodená od metanolu) sú príčinou čiastočnej hydrofóbnosti aerogélov a pre mnohé ich aplikácie je prítomnosť týchto skupín nežiaduca. Ich odstránenie sa realizuje kalcináciou (*kalcinácia* – žiňanie na odstránenie vody) v oxidačnej atmosfére pri teplotách okolo 400 °C . Pri teplotách nad 500 °C dochádza k postupnej kontrakcii aerogélov, sporejnej so znižovaním ich porozity.

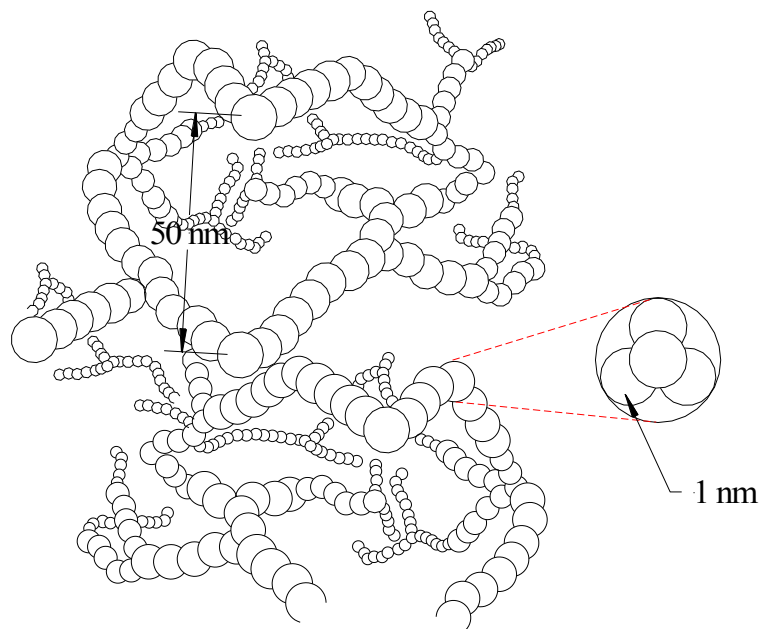


Obr. 5.3 Laboratórne zariadenie pre vysokotlakové superkritické sušenie gélov

5.2 Charakteristiky štruktúry aerogélov

Aerogély sú amorfne látky. V niektorých prípadoch sa však nepodarilo pripraviť vzorky bez podielu kryštalických fáz. Vzhľadom na veľké praktické a vedecké uplatnenie sa doteraz najviac pozornosti venovalo štruktúre SiO_2 -aerogélu. Zjednodušená štruktúra SiO_2 -aerogélu je na obr. 5.4. Štruktúra pozostáva z niekoľkých výstavbových úrovní. Najnižšou štruktúrnou jednotkou, podobne ako v bežných kryštalických alebo amorfných formách oxidu kremičitého, je SiO_4 tetraéder (*teraéder* – pravidelný štvorsten). Ďalšou je zoskupenie niekoľkých tetraédrov s veľkosťou asi 1 nm, v ktorom sa predpokladá štruktúra podobná amorfnému oxidu kremičitému. Šesť týchto zoskupení tvorí „aglomerát“

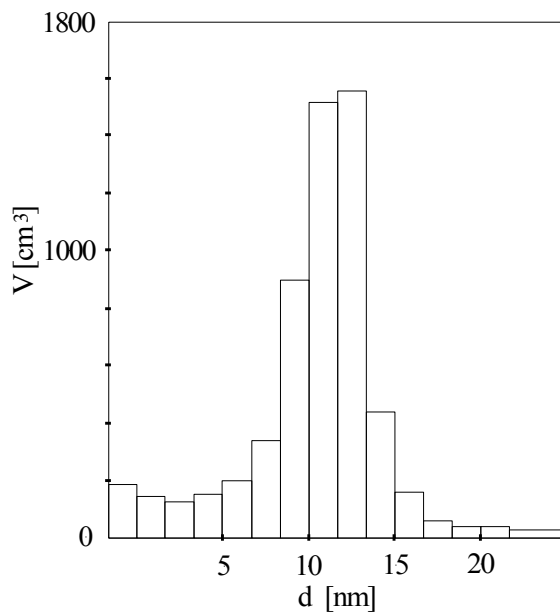
vytvárajúci reťazce, ktorých hustota zosieťovania závisí najmä od podmienok prípravy gélu.



Obr. 5.4 Schematické znázornenie štruktúry SiO_2 -aerogélu

Napriek tomu, že SiO_2 -aerogél je amorfná látka, jeho štruktúra nesie niektoré znaky pravidelnosti. Na rozdiel od kryštalických látok, ktoré sú tvorené zo základných štruktúrnych jednotiek s rovnakým geometrickým rozmerom, aerogély patria k látkam, kde základný štruktúrny motív postupne mení svoj rozmer. Takéto fraktálové štruktúry sú vytvárané určitým stereotypným algoritmom pri agregácii základných klastrov počas sol-gél procesu.

Typické póry aerogélov majú veľkosť 50 až 150 nm – ide teda o póry strednej veľkosti (obr. 5.5). Spektrum pórov v aerogéloch je však široké a je silne ovplyvňované podmienkami prípravy a podmienkami kalcinácie. Z obr. 5.4 je zrejmé, že póry v aerogéloch nie sú tvorené kompaktnými stenami, ale že ide o „otvorenú“ poréznu štruktúru.



Obr. 5.5 Distribúcia pórov v SiO_2 -aerogéli, zistená metódou sorpcie dusíka

5.3 Vlastnosti aerogélov

Špecifický povrch aerogélov sa pohybuje vo veľmi širokom intervale. Spodná hranica je asi $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pri väčšine prakticky využiteľných aerogélov sa povrch pohybuje od 300 do $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; najvyššie hodnoty sú okolo $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Tieto vysoko prekračujú hodnoty špecifických povrchov väčšiny prírodných a syntetických pórovitých látok. Rozmedzie hustôt aerogélov nemožno presne definovať. Spodnú hranicu hustôt určuje aktuálny stav vývoja metód prípravy. V posledných rokoch sa pozoruje jej výrazný posun k nízkym hodnotám. „Najľahšie“ aerogély majú hustotu asi $0,003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Optické vlastnosti

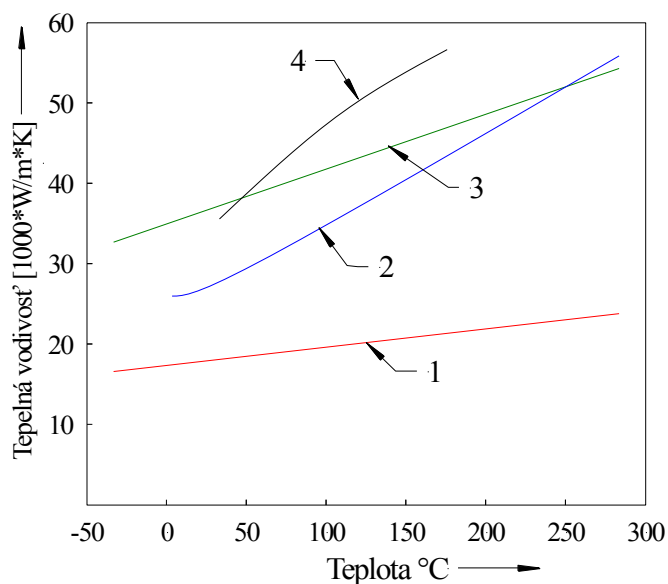
SiO_2 -aerogély majú odlišné optické vlastnosti ako oxid kremičitý. Vo viditeľnej oblasti spektra svetlo prepúšťajú. Absorbanciu však významne ovplyvňuje rozmerové zloženie pórov. Aerogél možno pripraviť ako mliečne zakalenú netransparentnú alebo ako priehľadnú vzorku. Pre mnoho optických aplikácií aerogélov je dôležitou podmienkou neprítomnosť rôznych druhov štruktúrnych defektov, ktoré tiež výrazne ovplyvňujú absolútne hodnoty absorbancií.

SiO₂-aerogél neprepúšťa takmer celú ultrafialovú oblasť vlnových dĺžok svetla. Prudké zvýšenie absorpcie možno pozorovať pri vlnových dĺžkach pod 350 nm. V infračervenej časti spektra možno pozorovať širokú oblasť vysokej absorpcie v rozsahu vlnových dĺžok 8 až 50 μm.

Pre fyzikálne aplikácie je dôležité, že indexy lomu niektorých typov aerogélov dosahujú najnižšie hodnoty v celej skupine doteraz známych tuhých látok. Aerogély s nízkymi hustotami majú indexy lomu, približujúce sa indexom lomu plyných látok. Indexy lomu aerogélov sú závislé od ich porozity a v širokej oblasti platí medzi indexom lomu a hustotou lineárna závislosť. To umožňuje navrhovať metódu prípravy aerogélov na základe požiadavky určitej hodnoty indexu lomu.

Tepelné vlastnosti

Väčšina typov aerogélov má veľmi nízku tepelnú vodivosť, ktorá je prirodzeným dôsledkom vysokopórovitej štruktúry. Táto však výrazne závisí od teploty nielen pri vysokých teplotách, pri ktorých už dochádza k štruktúrnym zmenám, ale aj pri teplotách pod 100 °C. Tepelné vodivosti SiO₂-aerogélov majú pri bežných podmienkach hodnotu približne 0,02 W.m⁻¹K⁻¹ a v evakuovaných vzorkách asi 0,01 W.m⁻¹K⁻¹. Tieto hodnoty z nich robia najlepšie anorganické tepelno-izolačné materiály (obr. 5.6).



Obr. 5.6 Porovnanie tepelných vodivostí SiO₂-aerogélov s vodivosťami niektorých bežných tepelnoizolačných hmôt: 1 – práškový aerogél SiO₂ s 15 % prídavkom sadzí, 2 – polyuretánová pena, 3 – koloidný SiO₂, 4 – sklenené vlákna

SiO₂-aerogély s vysokou porozitou dosahujú tepelné vodivosti asi 0,002 W.m⁻¹K⁻¹.

Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti aerogélov sa skúmali na monolitných vzorkách, tenkých filmoch alebo granulovaných vzorkách, resp. práškoch. Meraním v širokom frekvenčnom a teplotnom rozsahu sa zistili extrémne nízke hodnoty permitivít, ktoré v širokom teplotnom rozsahu nevykazujú významné závislosti od teploty. Podobne ako iné, aj dielektrické vlastnosti sú ovplyvňované porozitou aerogélu. V širokom intervale existuje takmer lineárna závislosť medzi hodnotami relatívnych permitivít (ϵ_r) a hustotou aerogélov. Aerogély s porozitou vyššou ako 75 % majú relatívnu permitivitu spravidla nižšiu ako 2. Táto hodnota je nižšia ako pri väčšine bežných elektroizolačných látok, používaných v elektrotechnickej praxi. V súčasnosti najnižšia hodnota ϵ_r (1,008) bola zistená pri SiO₂-aerogéli s hustotou 0,008 g.cm⁻³. Je to vôbec najnižšia hodnota zistená v tuhej látke.

Mechanické vlastnosti

Aerogély sú krehké látky s nízkou mechanickou pevnosťou proti tlaku a ešte nižšou odolnosťou proti ťahovému namáhaniu. Všeobecne možno mechanické vlastnosti aerogélov hodnotiť z hľadiska väčšiny ich praktických aplikácií negatívne. V závislosti od hustoty a typu aerogélu sa pevnosti pri tlaku pohybujú v obrovskom rozsahu asi šiestich poriadkov. Aerogély, napriek krehkosti, prejavujú určité známky elasticnosti. Tieto sa stávajú veľmi výrazné v aerogéloch s vysokou porozitou. Monolitické aerogély s vysokou hustotou sa pri tlakovom namáhaní, nepresahujúcom kritické hodnoty, veľmi pomaly deformujú, pričom tieto deformácie majú reverzibilnú povahu. Po prekročení medze pevnosti sa triešťa na úlomky s lastúrovitým lomom. SiO₂-aerogély s porozitou vyššou ako 95 % možno reverzibilne stláčať asi na 65 % pôvodného objemu.

Akustické vlastnosti

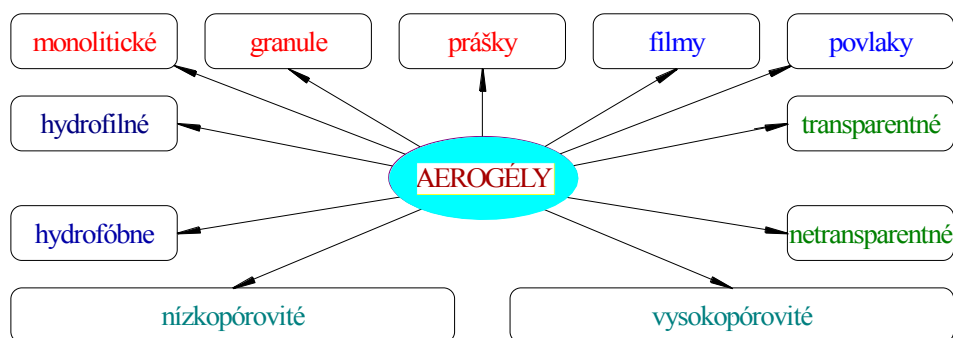
Šírenie zvuku v látkach závisí najmä od mechanických vlastností. Všeobecne platí, že v látkach, ktoré majú ľahko deformovateľnú štruktúru, sú rýchlosti šírenia zvuku spravidla veľmi nízke. Naopak, látky s tuhú a málo deformovateľnou štruktúrou (napríklad sklo alebo keramika), sa vyznačujú vysokými rýchlosťami šírenia zvuku. Napriek tomu, že väčšina aerogélov sú tuhé a krehké látky, rýchlosť zvuku je v nich rádovo nižšia ako v nepórovitých materiáloch rovnakého alebo podobného chemického zloženia. Pre porovnanie možno uviesť, že rýchlosti šírenia zvuku v sklách, amorfnom oxide kremičitom alebo SiO₂-aerogéloch sú asi 2000 až 5000 m.s⁻¹. V SiO₂-aerogéloch sa v závislosti od hustoty aerogélu a tlaku vzduchu tieto rýchlosti pohybujú v rozsahu 200 až

300 m.s⁻¹. Najnižšie zistené hodnoty, merané v evakuovaných vzorkách SiO₂-aerogélu, dosahujú hodnotu 20 m.s⁻¹.

5.4 Aplikácie aerogélov

Aerogély našli vďaka svojim extrémnym fyzikálno-chemickým vlastnostiam uplatnenie v rôznych oblastiach vedy a techniky. Ako pre väčšinu vedeckých, tak aj priemyselných aplikácií je najvýznamnejší SiO₂-aerogél. Výnimkou je oblasť katalýzy, kde sa využívajú prednostne iné typy aerogélov. Najvýznamnejšie vedecké použitie SiO₂-aerogélov je v radiátoroch Čerenkovovho žiarenia, ktoré slúži pri určovaní energie častíc v urýchľovačoch.

Hlavnou oblasťou využitia aerogélov v priemysle sú nízkoteplné izolácie. Ich veľkou prednosťou sú nízke hodnoty tepelných vodivostí, transparentnosť, zvukovo-izolačné vlastnosti, vysoká termická a chemická stálosť. Významnou prednosťou aerogélov je ich ekologická neškodnosť, ktorá kontrastuje s vlastnosťami väčšiny organických izolačných hmôt. Hlavnými smermi použitia sú transparentné izolácie pre slnečné kolektory a izolácie pre mraziarenské zariadenia. V súčasnosti je aplikovaný výskum v tejto oblasti sústredený do vývoja špeciálnych okien a izolácií určených pre civilné objekty. Okrem transparentných aerogélov sa vyrábajú nepriehľadné aerogély s prídavkom sadzí, ktoré zvyšujú extinkčný koeficient (*extinkcia* – pomer intenzity dopadajúceho a vystupujúceho svetla v dôsledku absorpcie, ohybu a rozptylu svetla v prostredí) v širokej oblasti nízkych absorpcií pôvodného SiO₂-aerogélu (obr. 5.7).



Obr. 5. 7 Hlavné typy produktov pri príprave a výrobe aerogélov

Aplikácie aerogélov v elektrotechnike sú založené najmä na využití nízkych hodnôt permitivity a nízkych rýchlostiach prenosu zvuku. Sú to nízko-, ale najmä vysoko-napäťové izolačné materiály a rôzne typy piezoelektrických obvodov v prístrojoch a elektronike. Okrem toho sa SiO₂-aerogél používa ako východisková látka na výrobu optických káblov.

I keď je spektrum aplikácií aerogélov v chémii široké, hlavná časť literárnych odkazov sa týka ich použitia v katalýze. Dôvody sú zrejmé – spĺňajú všeobecné požiadavky kladené na katalyzátory – veľký špecifický povrch, možnosť zmeny fyzikálno-chemických vlastností povrchu, možnosť modifikácie veľkosti a distribúcie pórov. Uvedené dôvody viedli k intenzívnemu výskumu katalytických vlastností aerogélov už začiatkom šesťdesiatych rokov. Aerogélové katalyzátory našli hlavné využitie jednak v mnohých laboratórnych organických syntézach, ale tiež v priemyselnej katalýze. V súčasnosti je zdokumentovaných niekoľko desiatok organických syntéz, ktoré sú katalyzované anorganickými aerogélmi. Často sa aerogély využívajú pri týchto syntézach ako nosič katalyticky aktívnej fázy. V prvom prípade sa prednostne využívajú binárne a ternárne typy aerogélov. V druhom prípade sa katalyticky aktívna fáza zakotví počas sól-gélového kroku prípravy alebo sa deponuje na povrch najčastejšie SiO₂- alebo Al₂O₃-aerogélu z kvapalnej alebo plynnej fázy. Napriek mnohým výhodám použitia aerogélov v katalýze, existujú určité obmedzenia ich použitia, ktoré vyplývajú z nedostatočných možností zmeny tvaru pórov.

Hlavné priemyselné aplikácie sú reprezentované hydrogenáciou organických zlúčenín; na syntézu metanolu bol s úspechom použitý CuO-ZrO₂, ZnO-Al₂O₃ a CuO-Al₂O₃ aerogél. Na redukciu oxidu dusnatého na amoniak sa použili Cr₂O₃-Al₂O₃ a Fe₂O₃-Al₂O₃-aerogély. K ďalším patrí oxidácia propánu a izobutánu na acetón, nitrooxidácie alifatických a aromatických uhlíkovodíkov, redukcia oxidu dusnatého na dusík a vodu a niektoré polymerizačné reakcie organických zlúčenín.

5.5 Priemyselná výroba SiO₂-aerogélu

Súčasná výroba aerogélov je zameraná zväčša na výrobu granulátov a práškových produktov. Výnimkou v tomto smere je výroba monoblokov SiO₂-aerogélov pre detektory Čerenkovovho žiarenia, ktoré sú síce v kategórii vedeckých aplikácií, objemom výroby sa však ich výrobné jednotky dostávajú do kategórie priemyselných zariadení.

Prvá priemyselná prevádzka na výrobu SiO₂-aerogélu sa postavila už v sedemdesiatych rokoch a bola určená pre potreby jadrovej fyziky. V nemeckom

Hamburgu vzniklo pracovisko pre potreby laboratória „DESY“ (Deutsches Elektronen Synchrotron) a vo švédskom Lunde sa vyrábal SiO₂-aerogél pre potreby „Európskeho laboratória pre jadrovú fyziku“ v Cerne. S podobným cieľom bola v roku 1998 postavená výrobná jednotka v RFR (Spojené ústavy jadrových výskumov, Dubno), zameraná na produkciu monolitných transparentných blokov aerogélu, metódou vysokotlakového superkritického sušenia.

Prvý pokus o komerčnú výrobu sa urobil už začiatkom osemdesiatych rokov vo Švédsku. Na výrobu tepelnoizolačných platní pre solárne kolektory a okná s rozmerom 60 cm x 60 cm bol inštalovaný vysokotlakový autokláv s objemom 300 l. V roku 1984 pri poruche ventilu uniklo do budovy prevádzky asi 1000 litrov metanolu a následná explózia celé zariadenie zničila. Táto udalosť mala značný vplyv na zavedenie nízkotlakových metód superkritického sušenia gélov. Prevádzka firmy BASF (v Ludwigshafene) pracovala už s kvapalným oxidom uhličitým. Východiskový gél sa pripravoval miešaním vodného skla a kyseliny sírovej v dýzach so špeciálnou konštrukciou. Firma pre tepelnoizolačné účely vyrábala dva produkty – transparentný SiO₂-aerogél a nepriehľadný SiO₂-aerogél s obsahom sadzí. Oba produkty boli granuly s veľkosťou 1 až 8 mm.

V súčasnosti bola vyvinutá metóda tzv. „rýchleho superkritického extrakčného procesu“ (RSCE), ktorá umožňuje skrátiť fázu superkritického sušenia pri výrobe monolitov SiO₂-aerogélu asi desaťkrát. Výsledkom je výrazné zníženie výrobných nákladov a paradoxne aj zlepšenie mechanických vlastností aerogélov. Princíp riešenia spočíva vo vstrekaní gélu do formy, v ktorej sa na rozdiel od autoklávu nenachádza voľný priestor. V dôsledku toho sa eliminuje deštrukčný vplyv tepelnej rozťažnosti kvapaliny na polymérnu kostru gélu.

6 POLYMÉRY

Látky polymérového charakteru sú všade okolo nás. Z makromolekúl sú vybudované mnohé technicky aplikovateľné syntetické materiály, akými sú plasty, vlákna, elastoméry, náterové hmoty, adhezíva. Biologicky významné makromolekulové látky ako proteíny, polysacharidy, nukleové kyseliny existujú v prírodnej forme od počiatku života. Aj ďalšie prírodné polyméry napríklad celulóza, lignín, majú polymérový charakter. Makromolekulové látky majú svoje špecifiká týkajúce sa ich štruktúry, vlastností, syntézy a charakterizovania.

Polymér alebo **makromolekulová látka** je organická alebo anorganická zlúčenina vybudovaná zo stoviek až miliónov atómov spojených navzájom chemickými, obvykle kovalentnými väzbami. (Názov polymér je odvodený od gréckeho „poly“, čo znamená mnoho a „mero“ znamená časť.)

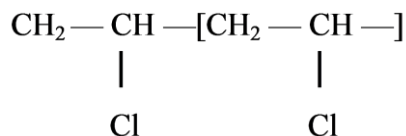
6.1 Základné pojmy

Makromolekulové látky sa vyznačujú pomerne vysokými relatívnymi mólovými hmotnosťami. Tieto môžu mať hodnotu od desiatok tisíc do niekoľkých miliónov. Mimoriadna veľkosť makromolekúl sa prejaví na mnohých charakteristických vlastnostiach polymérov, ktorými sa výrazne odlišujú od nízkomolekulových zlúčenín.

Zoskupenie atómov v makromolekule má svoje stavebné zákonitosti. Podľa nich je väčšina prírodných a syntetických polymérov vybudovaná tak, že sa v ich reťazcoch pravidelne opakuje určitá stavebná alebo štruktúrna jednotka.

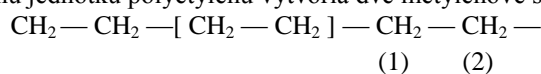
Stavebná jednotka – mér, je časť molekuly, zodpovedajúca nízkomolekulovej látke, z ktorej molekula vznikla. Je v priamom vzťahu k východiskovej surovine, monoméru, použitému na syntézu polyméru.

Štruktúrna jednotka (konštitučná jednotka) je najmenšie zoskupenie atómov v molekule, ktoré sa periodicky opakuje. Štruktúrna jednotka môže byť identická so stavebnou jednotkou, napr. pri polyvinylchloride:



V niektorých prípadoch jednu stavebnú jednotku tvorí viac štruktúrnych jednotiek.

Napr. stavebnú jednotku polyetylénu vytvoria dve metylénové štruktúrne jednotky:



Inokedy jednu štruktúrnú jednotku môže vytvárať niekoľko stavebných jednotiek. Napr. dve stavebné jednotky (dikarboxylová kyselina a diamín) vytvárajú jednu štruktúrnú jednotku polyamidu.

Základnou charakteristikou každého polyméru je jeho **mólová hmotnosť** (M). Je definovaná ako pomer hmotnosti k látkovému množstvu a jej rozmer v SI sústave je $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. V praxi sa mólová hmotnosť často meria v jednotkách $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Potom má rovnakú číselnú hodnotu ako relatívna molekulová hmotnosť (M_r), ktorá je bezrozmernou veličinou a vyjadruje pomer strednej hmotnosti častice k jednej dvanástine hmotnosti atómu izotopu ^{12}C .

Na základe mólovej hmotnosti polyméru môžeme určiť **polymerizačný stupeň** (n), ktorý udáva koľkokrát sa stavebná, resp. štruktúrna jednotka s mólovou hmotnosťou M_0 nachádza v reťazci polyméru:

$$n = \frac{M}{M_0} \quad (6.1)$$

Polymerizačný stupeň máva hodnotu 10 až 10^4 .

Makromolekulové látky sú obvykle zmesou **polymérhomológov**, to znamená, že sa skladajú z molekúl vybudovaných z tých istých stavebných jednotiek, lišiacich sa však ich počtom. Jednotlivé polymérhomológy, t. j. rôzne dlhé reťazce toho istého polyméru, sa od seba líšia polymerizačným stupňom. Preto hovoríme, že polymér je **polydisperzný**. Informáciu o tom, akým spôsobom je látkové množstvo alebo hmotnosť polyméru rozdelená do reťazcov rôznych dĺžok (t. j. rôznych mólových hmotností), poskytujú **distribučné funkcie**. Rozdelenie polyméru na určitý počet frakcií umožňuje zistiť, akým podielom prispieva i -tá frakcia obsahujúca N_i molekúl s mólovou hmotnosťou M_i k celkovému látkovému množstvu polyméru.

Pomenovanie polyméru je podľa staršieho názvoslovía odvodené väčšinou z názvu monoméru a to najmä v prípadoch, keď polymér vzniká z jedného monoméru reťazovou polymerizáciou, napr. polyetylén, alebo polymerizáciou s otvorením kruhu, napr. poly- ϵ -kaprolaktám. Veľká časť polymérov vznikajúcich stupňovitou polyreakciou z dvoch rôznych monomérov využíva na pomenovanie názov štruktúrnej jednotky skladajúcej sa z dvoch stavebných jednotiek vstupujúcich do reakcie, napr. polyetyléntereftalát podľa v reťazci sa opakujúcej jednotky. Podľa nomenklatúry pravidiel IUPAC základ pomenovania polymérov tvorí názov najmenšej možnej štruktúrnej jednotky opakujúcej sa v reťazci polyméru, uvedený v zátvorke, pričom pre poradie atómov a skupín v jednotke

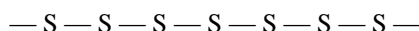
platia tie isté zákonitosti ako pri tvorbe nízkomolekulových organických zlúčenín. Názvy niektorých polymérov podľa staršieho i IUPAC názvoslovia sú uvedené v tabuľke 6.1.

Tab. 6.1 Názvy a skratky niektorých polymérov

Starší názov polyméru	Názov podľa IUPAC	Skratka
polyetylén	poly(etylén)	PE
polyformaldehyd	poly(oxymetylén)	POM
polypropylén	poly(1 – metylén)	PP
polystyrén	poly(1 – fenyletylén)	PS
polymetylakrylát	poly[1- (metoxykarbonyl)etylén]	PMA
polyfenylénoxid	poly(oxy – 1,4 – fenylén)	PPO
polyetyléntereftalát	poly(oxyetylénoxytereftaloyl)	PETP

6.2 Štruktúra polymérov

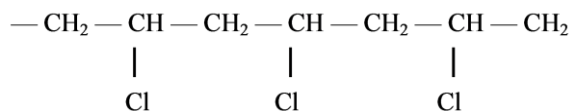
Usporiadanie stavebných jednotiek v reťazci polyméru je rôzne. V *lineárnom polyméri* môžu reťazec vytvoriť atómy jedného prvku (polymérna síra)



alebo jednoduché skupiny (polyetylén)



Vo väčšine prípadov lineárna makromolekula na hlavnom reťazci – chrbtici polyméru obsahuje bočné skupiny (napríklad pri polyvinylchloride je to skupina – Cl)



Mnohonásobné opakovanie sa hypotetickej monomérskej jednotky A možno všeobecne nazvať homopolymér, ktorý možno zapísať v tvare:



kde n je počet stavebných jednotiek a X, Y sú charakteristické koncové skupiny.

Vetvené polyméry, majú na základnom reťazci bočné vetvy, pričom každá z nich má to isté chemické zloženie ako základný reťazec. Schematicky možno rozvetvenie na základnom reťazci zaznamenať takto:

náhodné usporiadanie – vznikajú ataktické polyméry,

pravidelné usporiadanie – vznikajú izotaktické alebo syndiotaktické polyméry.

Konformácia je také priestorové usporiadanie atómov a substituentov v molekule, ktoré sa môže meniť v dôsledku rotácie okolo jednoduchých chemických väzieb. Konformácia polymérnych reťazcov závisí najmä od energetických nárokov rotácie okolo jednoduchej väzby a od interakcie so susednými molekulami.

6.3 Fyzikálne vlastnosti polymérov

Fyzikálne vlastnosti makromolekulových látok, podobne ako nízkomolekulových látok, priamo závisia od chemického zloženia, štruktúry molekúl, ako aj od ich fyzikálneho stavu. Na rozdiel od nízkomolekulových látok, pri ktorých rozoznávame tri skupenstvá pri makromolekulových látkach pozorujeme len dve skupenstvá – tuhé a kvapalné. Príčinou je veľkosť makromolekúl a medzimolekulové fyzikálne väzby. Kým energia chemickej kovalentnej väzby medzi atómami, tvoriacimi reťazec polyméru, sa s dĺžkou reťazca nemení, energia medzimolekulových väzieb sa s dĺžkou reťazca zvyšuje. Táto energia môže niekoľkonásobne prevýšiť energiu kovalentnej väzby. Dôsledkom toho je, že dodaním energie potom dochádza skôr k roztrhnutiu kovalentnej väzby v polyméri, než by polymér prešiel z kvapalného stavu do plynného. V niektorých prípadoch sú medzimolekulové fyzikálne väzby také silné, že nemožno previesť polymér z tuhého do kvapalného stavu.

Z hľadiska morfológického môže polymér existovať v dvoch tuhých stavoch, z hľadiska usporiadania v amorfnom a kryštalickom.

Amorfný stav je charakteristický pre tie polyméry v tuhom stave, ktoré z dôvodov štruktúry neprejavujú tendenciu kryštalizovať. Polymérové reťazce sa v tomto stave nachádzajú v polymérových kľbkách, ktoré obsahujú polymérové reťazce zo susedných kľbiek, čiže kľbká sú navzájom preniknuté a prepletené polymérovými reťazcami druhých molekúl.

Jedným z najdôležitejších charakteristík amorfného stavu je správanie sa polyméru počas jeho prechodu z tuhého do kvapalného stavu. S teplotou sa mení tepelný pohyb v polymérovom reťazci, a tým sa menia vlastnosti polyméru. Pri nízkych teplotách je polymér tvrdý a krehký. Pri zvyšovaní teploty sa síce zvyšuje kinetická energia molekúl, ale kým sa spotrebúva len na vibračný pohyb atómov okolo rovnovážnych polôh, reťazec ako celok je nehybný. Takýto stav polyméru nazývame **sklovitý**. Pri ďalšom zvyšovaní teploty, keď vibračný pohyb atómov vedie k vytváraniu voľného priestoru v súbore

makromolekul, čo uľahčuje premiestňovanie segmentov makromolekul, prechádza polymér zo sklovitého stavu do **kaučukovitého – vysokoelastického**. Elasticita ako pružnosť je všeobecne definovaná ako schopnosť látok vratne sa deformovať. Ak pôsobí na teleso viac síl alebo silových dvojíc, ktoré sú v rovnováhe, nezmení sa kinetický stav telesa, ale tieto sily spôsobia deformáciu telesa. Ak sila prestane pôsobiť, vracia sa elastické teleso takmer okamžite do pôvodného stavu. Takouto vlastnosťou sa vyznačujú najmä kaučuky, ktorých elasticita je asi o tisíc raz väčšia ako tuhých látok. Vysokoelastická deformácia polymérov sa líši od tuhých látok ako je kov alebo anorganické sklo aj v sile, ktorá je potrebná na deformáciu, tá je pri polyméroch o 6 až 7 rádov nižšia. Vyplýva to z faktu, že na zmenu konformácie makromolekuly nie je potrebná taká veľká sila, ako napr. na zmenu rozmerov kryštálovej mriežky kovu. Tieto rozdiely v sile potrebnej na deformáciu tuhých látok a polymérov vidieť v tab. 6.2

Tab.6.2 Moduly pružnosti niektorých látok

Látka	Modul pružnosti [MN.m ⁻²]
diamant	10 ⁶
oceľ	2.10 ⁵
sklo anorganické	6.10 ⁴
vlákna, sklovité polyméry	10 ⁴
epoxidy	2.10 ³
polyamid 6.6	2.10 ³
prírodný kaučuk	1

Prechodná oblasť medzi sklovitým a vysokoelastickým stavom, ktorá obyčajne zaberá určité teplotné rozmedzie, sa charakterizuje strednou teplotou tohto teplotného intervalu, **teplotou sklovitého prechodu T_g** .

Teplota sklovitého prechodu je jedna z najdôležitejších charakteristík amorfných polymérov pri prechode z tuhého do kvapalného stavu. Náhle sa mení objemová rozťažnosť, tepelná kapacita, tepelná vodivosť, teplotná závislosť indexu lomu, modulu alebo ohybnosť a pod. Teplota sklovitého prechodu sa určuje najčastejšie dilatometricky zo závislosti špecifického objemu od teploty. Teplotu sklovitého prechodu polymérov ovplyvňuje najmä chemická štruktúra. Čím sú substituenty na chrbtici reťazca väčšie, tým viac bude rotácia okolo väzby v reťazci sťažená.

Pri ďalšom zohrievaní polyméru vzniká translačný pohyb molekúl ako celku, pričom polymér nadobúda veľkú deformačnú schopnosť (viskózny tok), ktorá je, na rozdiel od sklovitého stavu, nevratného charakteru – preto sa označuje ako **plastický stav**. Strednú

hodnotu teplotného intervalu medzi vysokoelastickým a plastickým stavom nazývame **teplotou tečenia T_t** .

V prípade **kryštalického stavu** sú polymérové molekuly orientované alebo zoradené v pravidelných útvaroch podobných kryštálovej mriežke nepolymérových tuhých látok. Kryštalizáciu polyméru možno vyvolať niekoľkými spôsobmi: chladením taveniny polyméru, odparovaním rozpúšťadla z polymérového roztoku, temperovaním polyméru na kryštalizačnú teplotu. Kryštalizácia sa môže dosiahnuť v niektorých prípadoch pri napínaní vzorky amorfného polyméru pri teplote vyššej ako je teplota sklovitého prechodu.

V kryštalickej oblasti polyméru sa podobne ako pri nízkomolekulových látkach pozorujú defekty, avšak makromolekulový charakter reťazca rozširuje možnosti vzniku týchto defektov a spôsobujú ich najmä:

- anomálie v štruktúre polyméru – anomálne viazanie monoméru do základného reťazca,
- chemicky odlišné koncové skupiny polyméru, miesta vetvenia polymérového reťazca,
- konfiguračné poruchy – vyplývajú z možnej rotácie jednotlivých štruktúrnych jednotiek okolo osi polymérového reťazca.

6.4 Výstavbové polyreakcie polymérov

Chemické reakcie vedúce ku vzniku makromolekulárnych látok (MML) nazývame **výstavbové polyreakcie**. Z hľadiska výstavby makromolekuly je potrebné, aby molekuly monoméru boli najmenej dvojfunkčné. Túto požiadavku spĺňajú nenasýtené zlúčeniny, labilné cyklické zlúčeniny alebo molekuly s aktívnymi skupinami. Na základe mechanizmu narastania MML reťazca možno výstavbové polyreakcie rozdeliť na reakcie prebiehajúce reťazovým mechanizmom alebo stupňovitým mechanizmom.

6.4.1 Reakcie prebiehajúce reťazovým mechanizmom

Najdôležitejším predstaviteľom týchto polyreakcií je **radikálová polymerizácia**. Pri radikálovej polymerizácii dochádza k rastu reťazca prostredníctvom voľných radikálov vlastniacich nespárený elektrón. Tieto sú všeobecne veľmi reaktívne a majú krátku dobu životnosti. Radikálová polymerizácia patrí medzi najčastejšie používaný spôsob prípravy

polymérov z monomérov so všeobecnou štruktúrou $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$. Mechanizmus radikálovej polymerizácie možno opísať postupnosťou elementárnych reakcií, ktorými sú :

- **iniciácia** – vznik voľných radikálov v prítomnosti monoméru,
- **propagácia** – rastová reakcia, spočíva v mnohonásobnej adícii rastových radikálov na dvojité väzbu monoméru, pričom vzniká čoraz dlhší reťazec ukončený radikálom,
- **prenosové reakcie** – pri prenosovej reakcii s látkou $\text{R} - \text{Y}$ zaniká aktívne centrum na rastúcom reťazci a súčasne sa generuje častica, ktorá iniciuje rast novej makromolekuly,
- **terminácia** – dôsledkom interakcie dvoch radikálov vzniká neradikálový produkt, čím sa výstavbová reakcia ukončí.

Polymerizáciou zmesi dvoch monomérov vzniká **kopolymér** s rôznym usporiadaním monomérov v reťazci. Podobne terpolymér môže vznikáť zo zmesi troch monomérov a v prítomnosti viac ako troch monomérov prebieha multikomponentná kopolymerizácia.

Kopolyméry sa od príslušných homopolymérov alebo ich mechanických zmesí často odlišujú fyzikálnymi, chemickými alebo mechanickými vlastnosťami. **Kopolymerizáciou** vhodných monomérov možno zlepšiť sparacovateľnosť, hydrofilnosť, vyfarbiteľnosť a ďalšie vlastnosti vznikajúceho produktu.

Podľa znamienka náboja, ktorý má aktívna častica zodpovedná za rast reťazca, môže **iónová polyreakcia** prebiehať mechanizmom aniónovým alebo katiónovým. Pretože aktívne rastové centrá majú pri iónovej polymerizácii kladný alebo záporný náboj, môžu takéto výstavbové polyreakcie prebiehať iba z monomérov, ktoré majú elektrónodorné alebo elektrónakceptorné substituenty.

Koordináčna polymerizácia (aj polyinzercia) využíva na iniciáciu polymerizácie katalyzátory, z ktorých väčšina vytvára heterogénnu fázu v systéme. Patria sem najmä Ziegler – Nattove katalyzátory, oxidy prechodných kovov nanesené na tuhých nosičoch a Alfinové katalyzátory.

6.4.2 Stupňovité výstavbové polyreakcie.

Polykondenzácia patrí medzi najtypickejšie reakcie prebiehajúce stupňovitým mechanizmom. Je pre ňu charakteristické, že popri polyméri vzniká nízkomolekulový produkt, najčastejšie voda. Je zaujímavá tiež tým, že reakciu možno v ľubovoľnom štádiu prerušiť a opäť v nej pokračovať, čo možno výhodne využiť aj pre technické účely. Podľa

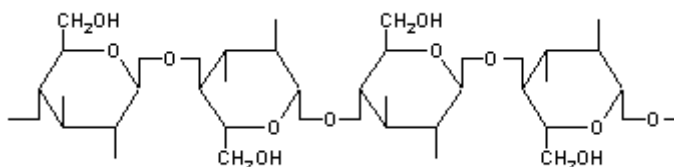
spôsobu uskutočnenia a v závislosti od štruktúry východiskových monomérov môže polykondenzácia prebiehať ako rovnovážna alebo nerovnovážna reakcia.

Polyadícia je charakteristická tým, že pri reakcii nedochádza k odštiepeniu nízkomolekulového produktu, pretože počas reakcie funkčná skupina jednej zložky sa aduje na dvojitú väzbu alebo kruh druhej zložky.

6.5 Prírodné polyméry

Je všeobecne známe, že pri činnosti rôznych typov bioorganizmov prebieha v menšej alebo väčšej miere syntéza vysokomolekulových látok. Na význam týchto produktov poukazuje fakt, že prakticky každý jedinec v rastlinnej alebo živočíšnej ríši obsahuje nejaký druh vysokomolekulovej látky, ktoré podľa svojho pôvodu nazývame prírodné polyméry alebo biopolyméry. Tieto plnia rôzne funkcie v živých organizmoch. Z hľadiska fyziologického účinku prírodné polyméry delíme na tri hlavné skupiny: polysacharidy, proteíny a bielkoviny.

Polysacharidy pozostávajú z monosacharidov pospájaných glykozidickými väzbami. Sú to látky v prírode veľmi rozšírené, najčastejšie vytvárajú základnú nosnú konštrukciu rastlín a niekedy aj živočíchov. Hydrolýzou poskytujú monosacharidy. Najrozšírenejším sacharidom je **celulóza** (obr. 6.1.), ktorej chemický názov je poly-1,4- β -anhydroglukóza.

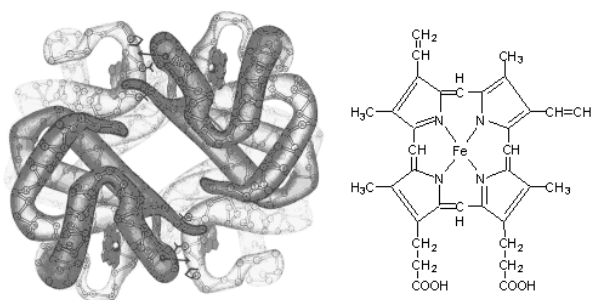


Obr. 6.1 Celulóza

Je najrozšírenejšou organickou zlúčeninou na Zemi, je tiež podstatnou zložkou prírodných vlákien. Z početného radu syntetizovaných derivátov celulózy našli širšie praktické využitie najmä estery anorganických a organických kyselín. Medzi ne patrí nitrát celulózy, ktorý sa uplatnil pri výrobe výbušnín, plastických látok a lakov. Z ďalších polysacharidov je rozšírený **lignín** (drží celulózové vlákna v dreve pohromade), **škrob** (nachádza sa ako malé zrníčka v koreňoch, semenách a kmeňoch mnohých druhov rastlín), **chitín** (súčasť vonkajšej časti tela hmyzu, kôrovcov a bunkových stien kvasiniek a húb).

Bielkoviny sú prírodné makromolekulové látky, ktoré z hľadiska štruktúry predstavujú kopolyméry α -aminokyselín. Od ostatných prírodných a syntetických polymérov sa odlišujú tým, že nepozostávajú z jednej alebo niekoľko málo stavebných jednotiek, ale z viac ako 20 aminokyselín. Kopolyméry s menej ako 50 aminokyselinami v reťazci nazývame **peptidy**, s vyšším polymerizačným stupňom bielkoviny alebo proteíny. Sú podstatnou súčasťou kože, nervového tkaniva, šliach, svalov, vlasov a krvi a nachádzajú sa vo všetkých živých bunkách. Pretože sú podstatou enzýmov a mnohých hormónov riadia funkcie tela. Zahriatím proteínov na vyššiu teplotu alebo účinkom rôznych chemických činidiel sa menia ich vlastnosti, dochádza pri tom k dezorganizácii peptidických reťazcov, rušeniu priečných väzieb a vodíkových mostíkov a tým strácajú aj fyziologickú aktivitu. Tento proces sa volá **denaturácia**.

Proteíny sa delia na dve hlavné skupiny: fibrilárne a globulárne. **Fibrilárne proteíny** tvoria dlhé vlákna, v ktorých sa makromolekuly držia pohromade vodíkovými väzbami. Sú nerozpustné vo vode, viazané silnými medzimolekulovými väzbami, preto sú vhodné pre živočíšne tkanivá, v ktorých tvoria podstatnú časť. Typickým príkladom fibrilárnych proteínov je keratín, ktorý sa nachádza vo vlasoch, perí, ovčej vlny a rohovine. Ďalej sem patrí kolagén (kosti, chrupavky, väzivo), fibroín (prírodný hodváb). **Globulárne proteíny** sú viac kompaktné ako fibrilárne proteíny. Ich globulárny tvar sa tvorí kombináciou vnútramolekulových sekundárnych väzbových síl, pričom väčšina polárnych skupín sa usmerňuje von, čím sa stávajú rozpustné vo vode alebo vodných roztokoch. Rozpustnosť globulárnych proteínov je viac spojená s funkciami tela, čo vyžaduje pohyb proteínových molekúl. Medzi globulárne proteíny patria enzýmy, hormóny, albumín, globulín, hemoglobín (obr. 6.2).



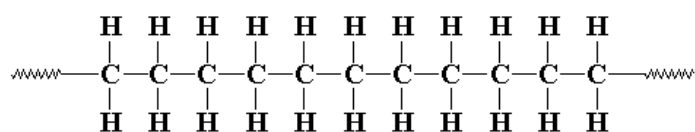
Obr. 6.2 Kvantérna štruktúra hemoglobínu (vľavo) a štruktúrny vzorec hemu (vpravo)

Polynukleotidy (nukleové kyseliny) sú lineárne kondenzáty kyseliny fosforečnej s D-ribózou (kyseliny ribonukleové – RNA) alebo D-2-deoxyribózou (kyseliny

deoxyribonukleové – DNA). Štruktúrna jednotka nukleovej kyseliny pozostávajúca z cukrovej a fosfátovej zložky a bázy sa nazýva nukleotid. Keďže DNA sú nositeľom informácií a priamo súvisia s pochodmi v živých organizmoch, považujeme tento druh makromolekúl za najinteligentnejšie makromolekuly doteraz známe.

6.6 Syntetické polyméry

6.6.1 Polyetylén (PE)



Je to jeden z najmasovejšie vyrábaných polymérov pre svoju cenu a dobré fyzikálnomechanické vlastnosti. Pravidelná lineárna štruktúra reťazca umožňuje kryštalizáciu polyméru, čo má priamy vplyv na značnú pevnosť, a tým súčasne na malú rozpustnosť pod teplotou topenia kryštálov. Nepochopiteľná a pravidelná štruktúra reťazca podmieňuje dobré elektroizolačné vlastnosti. Polyetylén sa vyrába viacerými postupmi, ktoré výrazne ovplyvňujú vlastnosti a štruktúru polyetylénu. Keďže tieto rozdiely sa najviac prejavujú v hustote polyméru, rozlišujeme polyetylén s nízkou hustotou (pod $0,93 \text{ g.cm}^{-3}$, pri $23 \text{ }^\circ\text{C}$) a s vysokou hustotou (nad $0,95 \text{ g.cm}^{-3}$, pri $23 \text{ }^\circ\text{C}$). Polyetylén s hustotou $0,93 \text{ g.cm}^{-3}$ až $0,94 \text{ g.cm}^{-3}$ označujeme ako strednohustotný.

Nízkohustotný polyetylén LDPE sa pripravuje radikálovou polymerizáciou pri teplote $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 150 až 300 MPa za prítomnosti $0,05$ až $0,1\%$ kyslíka, ktorý pôsobí ako iniciátor. Makromolekuly sú značne rozvetvené – obsahujú bočné skupiny etylóve a butylóve a tiež aj dlhšie reťazce. Tieto spôsobujú, že polymér je menej kryštalický a má nižšiu hustotu.

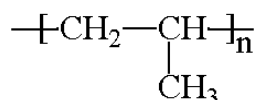
Vysokohustotný polyetylén HDPE má úplne lineárnu štruktúru, a preto sa označuje tiež ako lineárny polyetylén, má vyššiu teplotu topenia, 125 až $136 \text{ }^\circ\text{C}$. Pripravuje sa polymerizáciou katalyzovanou Zieglerovými-Nattovými katalyzátormi v roztoku, suspenzii i v plynnej fáze pri tlakoch do $0,5 \text{ MPa}$ a teplotách v rozmedzí od 75 do $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Vyznačuje sa väčšou pevnosťou, tvrdosťou a menšou priepustnosťou pre plyny ako nízkohustotný polyetylén.

Strednohustotný polyetylén MDPE sa pripravuje polymerizáciou katalyzovanou Philipsovými katalyzátormi, ktoré pozostávajú z aluminosilikátu ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) s vysokým špecifickým povrchom. Na ňom sú nanosené oxidy chrómu. Polymerizácia prebieha v roztoku pri teplote 125 až 160 °C a tlaku 3 až 3,5 MPa. Touto metódou pripravený PE má najpravidelnejšiu štruktúru a tým aj najvyššiu teplotu topenia. Zachováva si dobré úžitkové vlastnosti až do – 120 °C.

Polyetylén je biela látka bez chuti a zápachu, má vzhľad parafínu a voskový ohmat, zdravotne je neškodný. Mechanické vlastnosti závisia od hustoty. Čím má polymér vyššiu hustotu, tým je tvrdší, lepšie odoláva chemikáliám, má lepšie bariérové vlastnosti, ale zhoršené optické vlastnosti, odolnosť voči nárazom a voči korózii za napätia. Má tiež nízku odolnosť voči atmosferickým vplyvom.

Najbežnejšie použitie polyetylénu je na výrobu fólii, profilov, veľkoobjemových nádob. Používa sa tiež na oplášťovanie káblov a ochranu voči korózii (povlakovanie).

6.6.2 Polypropylén (PP)

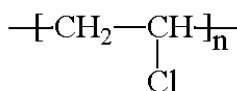


Bol pripravený až v roku 1954 pri objavení Ziegler – Nattových katalyzátorov, ktoré umožnili pripraviť vysokomolekulový PP s pravidelnou stereochemickou štruktúrou.

Polypropylén je najľahšia makromolekulová látka. Svojimi vlastnosťami je podobný lineárnemu polyetylénu, je však tvrdší, pevnejší, lepšie znáša vysoké teploty a má lepšiu chemickú odolnosť. Polymér má malú plynopriepustnosť a takmer nulovú absorpciu vody.

Polypropylén sa používa na výrobky spotrebnej elektroniky, ozubené kolesá, výrobky pre automobilový priemysel, výrobky pre medicínu (jednorazové striekačky, misky, odmerné valce), vlákna.

6.6.3 Polyvinylchlorid (PVC)

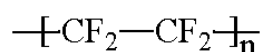


PVC bol donedávna charakterizovaný ako jeden z najdôležitejších masovo vyrábaných termoplastov. Predpokladá sa postupné

znižovanie jeho výroby z dôvodu karcinogenity monoméneho vinylchloridu a ekologických problémov s recykláciou PVC.

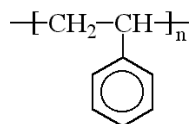
PVC je tuhý a pevný materiál, tepelne ťažko spracovateľný. Pri teplotách vyšších ako 140 °C ľahko odštiepuje HCl za vzniku poly-énovej štruktúry, ktorá polymér sfarbuje. PVC sa preto stabilizuje zlúčeninami bária, olova, kadmia a cínu. Spracovateľské problémy sa čiastočne riešia znížením teploty skelnenia pridávaním zmäkčovadiel do polyméru, tzv. mäkčením. Mäkčený polymér sa spracúva na fólie, platne, podlahoviny, elektroizolácie, hračky a tesnenia. Nemäkčený polymér sa používa najmä na výrobu rúr, dosiek, zásobníkov.

6.6.4 Polytetrafluóretylén (PTFE)



PTFE je úplne fluórovaným analógom polyetylénu s nerozvetveným uhlíkovým reťazcom, pre svoju pravidelnú štruktúru je z veľkej časti kryštalický. Tvorí tyčinkovité neohybné makromolekuly, ktoré zapríčiňujú aj veľkú viskozitu taveniny. Na druhej strane malé medzimolekulové kohézne sily sú príčinou studeného toku už pri nízkom zaťažení. Vzhľadom na nepolárnu lineárnu štruktúru je PTFE jedným z najlepších dielektrických materiálov. Veľká pevnosť chemickej väzby uhlík – fluór je príčinou vynikajúcej termickej a chemickej stability polyméru. Polymér je odolný proti kyseline dusičnej, lúčavke kráľovskej, fluorovodíku, alkáliam a všetkým organickým rozpúšťadlám. Až nad 200 °C dochádza k reakcii s roztavenými alkalickými kovmi. Preto sa polymér využíva na výrobu súčastí armatúr namáhaných tepelne a korozívnym prostredím, rúrok, membrán, samomazných ložísk a izolácií pre drôty a káble.

6.6.5 Polystyrén (PS)



Polystyrén sa bežne pripravuje radikálovou polymerizáciou v bloku alebo v suspenzii. Polymér sa vyznačuje tvrdosťou a tuhosťou, ďalej priehľadnosťou a krehkosťou. Krehkosť sa znižuje kopolymerizáciou s akrylonitrilom, metylmetakrylátom alebo butadiénom a tiež miešaním s kaučukom. Týmto spôsobom sa získava tzv. húževnatý polystyrén. Bežne vyrábaný polystyrén je dostatočne odolný proti tepelnej degradácii a oxidácii, neodporúča sa vonkajšie použitie, pretože fotooxidáciou žltne a krehne. Má výborné elektroizolačné vlastnosti. Priamo lisovaním polyméru do foriem sa získava z polystyrénu rad výrobkov dennej potreby, kuchynské potreby, bižutéria, detské hračky, časti hygienických zariadení. Značné využitie nachádza jeho penová forma – penový polystyrén, ktorý sa používa ako tepelne a zvukovo izolačný materiál.

6.6.6 Polyméry kyseliny metakrylovej a jej derivátov

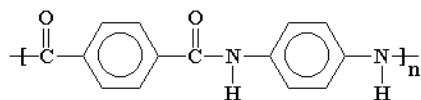
Polymetylmetakrylát (PMMA) je najpoužívanejší polymérový derivát metakrylovej kyseliny, v technickom meradle sa pripravuje radikálovou polymerizáciou v bloku a v suspenzii. Získaný polymér nekryštalizuje, je číry, priehľadný a bezfarebný s veľmi dobrými optickými vlastnosťami. Je najodolnejší proti poveternostným vplyvom zo všetkých bežných termoplastov, dá sa za tepla dobre tvarovať a má dobré mechanické a elektroizolačné vlastnosti. Používa sa ako bezpečnostné organické sklo, na kryty prístrojov, na výrobu kancelárskych potrieb a pod.

Polymetylkyanoakrylát sa vyznačuje veľkou adhéziou k rôznym povrchom. Čistý monomér je extrémne reaktívna látka, ktorá veľmi ľahko polymerizuje v kvapalnej alebo plynnej fáze. Z polyméru sa pripravuje lepidlo vhodné na rýchle lepenie kovov, keramiky a plastov. Zaujímavé je jeho využitie v chirurgii pri sceľovaní živého tkaniva alebo kostí.

6.6.7 Polyétery

Epoxidy (EP) tvoria samostatnú skupinu polymérov patriacich z hľadiska štruktúry do skupiny polyéterov. Epoxidy nazývané tiež epoxidové živice majú dobrú adhéziu ku kovu, keramike a sklu, vyznačujú sa tiež veľkou mechanickou pevnosťou, húževnatosťou, veľmi dobrými dielektrickými vlastnosťami. Používajú sa ako spoľahlivé lepidlá, zalievacie živice v elektrotechnike, pri výrobe lakov a sklolaminátov.

6.6.8 Polyamidy (PA)



Polyamidy sú lineárne polyméry s pravidelnou štruktúrou, reťazce sú navzájom prepojené vodíkovými väzbami medzi amidovými skupinami. Tieto ovplyvňujú kryštalickú štruktúru a jej obsah (30 až 50%). Medzi najvýznamnejšie polyamidy patria polyamidy 6 a 66. Vyznačujú sa vysokou húževnatosťou, tvrdosťou a odolnosťou voči oderu, majú dobré elektroizolačné vlastnosti. Polyamidy všeobecne ako dobré vláknotvorné polyméry sa využívajú preto najmä na výrobu vlákien, ale tiež na plastikárske účely. Príkladom aromatických polyamidov je poly(p-fenyléntereftálamid) (Kevlar), ktorý sa vyznačuje vysokou kryštalinitou, je samozhášavý, netaví sa, pri vysokých teplotách zuhoľnatie. Modul pružnosti vlákien z Kevlaru môže konkurovať oceli a sklu. Preto sa tieto vlákna používajú na vystuženie laminátov v pneumatikách, hadiciach, dopravných pásoch, textíliách a tiež sa používajú v letectve a kozmonautike.

6.6.9 Fenoplasty (PF)

Fenoplasty alebo fenolické živice sa pripravujú z fenolov a aldehydov. Ako aldehyd sa takmer výlučne používa formaldehyd. Podľa druhu fenolu, pomeru zložiek a druhu katalýzy môžeme pripraviť lineárne, rozvetvené a zosieťované typy polymérov. Fenolformaldehydové živice majú dobrú tepelnú i oxidačnú stabilitu, dobré mechanické vlastnosti a sú stále proti pôsobeniu kyselín, ale porušujú sa zásadami. Využívajú sa na výrobu lisovacích hmôt, lepidlá a lakárske suroviny.

6.6.10 Silikóny (SI)

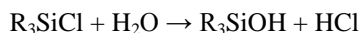
Pod pojem silikóny sa spravidla zahŕňajú všetky organokremičité zlúčeniny. Najväčší význam majú polyméry, pri ktorých sú kremíkové atómy spojené kyslíkovými atómami a zvyšné valencie sú viazané na uhlíkovodíkové zvyšky – tzv. polyorganosiloxány. Pripravujú sa najčastejšie hydrolýzou alkyl- a arylchlórsilánov, získavaných najčastejšie

priamou syntézou z alkyl- alebo arylchloridov a elementárneho kremíka s meďou ako katalyzátorom pri teplote 250 až 450 °C.

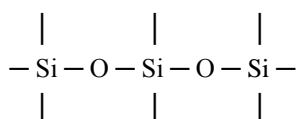
Tieto silikónové monoméry môžu byť:

- monofunkčné: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ – trimethylchlórsilán,
- difunkčné: $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ – dimethyldichlórsilán,
- trifunkčné: CH_3SiCl_3 – methyltrichlórsilán.

Monomérne alkyl- či arylchlórsilány sa vodou hydrolyzujú na silanoly:



Tieto silanoly sú veľmi reaktívne a neizolovateľné a kondenzujú ďalej na produkty obsahujúce siloxánové väzby:



Kondenzáciou silanolov s viacerými hydroxylovými skupinami vznikajú makromolekulové produkty.

Hydrolyzou rôznych silanolových monomérov a ich zmesí je možné získať produkty s odlišnými vlastnosťami. Zloženie získaných produktov závisí od podmienok hydrolyzy, hlavne od pH, teploty, od prítomnosti rozpúšťadiel a i. Hydrolyza chlórsilánov v kyslom prostredí prebieha rýchlejšie než v alkalickom prostredí. Reakčná rýchlosť hydrolyzy závisí tiež od veľkosti substituentov – čím sú väčšie, tým pomalšie hydrolyza prebieha. Izolovať je možné len silanoly s veľkými substituentami. Hydrolyza sa uskutočňuje pri teplotách do 30 °C.

Kondenzácia silanolov prebieha veľmi rýchlo a je katalyzovaná Lewisovými kyselinami. Vznik siloxánových väzieb je katalyzovaný alkáliami.

Lineárne polysiloxány sú v širokom rozsahu molekulových hmotností kvapalné (napr. polymetylsiloxány s polymerizačným stupňom 2 000 sú ešte viskózne kvapaliny). Ak sa kombinujú dvojfunkčné monoméry s trojfunkčnými, vznikajú rozvetvené až zosieťované silikónové živice. Podľa pomeru organických radikálov ku kremíku je možné silikóny rozdeliť na:

- silikónové oleje (pomer $\text{R/Si} > 2$),
- silikónové kaučuky (pomer $\text{R/Si} = 2$),
- silikónové živice (pomer $\text{R/Si} < 2$).

Silikóny (polyorganosiloxány) sa všeobecne vyznačujú:

- výbornou odolnosťou voči teplu,
- malou závislosťou mnohých fyzikálnych veličín od teploty,
- hydrofóbnym charakterom a neznášanlivosťou s väčšinou iných polymérov,

- výbornými elektroizolačnými vlastnosťami,
- významnými povrchovými vlastnosťami (majú veľmi nízke povrchové napätie). K týmto vlastnostiam patrí schopnosť v nepatrných koncentráciách ovplyvňovať povrchovú štruktúru napr. lakových filmov, pôsobiť ako odpeňovače alebo tiež ako stabilizátory peny.
- fyziologickou bezpečnosťou (možno ich využiť v lekárstve, kozmetickom i potravinárskom priemysle).

Tepelná odolnosť silikónov spočíva v anorganickom (silikátovom) charaktere polyorganosiloxánových reťazcov a v iónovom charaktere väzieb Si – O – Si. Energia väzby Si – O ($373 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) je vyššia než energia väzby C – C ($352 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Malá zmena fyzikálnych hodnôt (viskozity, elektroizolačných vlastností a i.) s teplotou je spôsobená malými medzimolekulovými silami. Rovnako sa vysvetľuje aj ich malá miešateľnosť s inými polymérmi. Hydrofóbne chovanie je spôsobené orientáciou alkylskupín na polysiloxánovom povrchu (povrch má charakter podobný parafinu).

Silikónové oleje a tmely

Na prípravu silikónových olejov a tmelov je potrebný čistý dimetyldichlórsilán, ktorý sa hydrolyzuje silne okyslenou vodou. Ako terminačná zložka sa pridáva trimetylchlórsilán. Množstvom terminačnej zložky sa reguluje molekulová hmotnosť a viskozita. Všetky silikónové oleje sú vodojasné, bezfarebné a neutrálne. Metylsilikónové (polydimetylsiloxánové) oleje odolávajú na vzduchu teplotám do 150 až 180 °C. Nad touto teplotou dochádza následkom oxidácie ku sieťovaniu reťazcov a zvyšovaniu viskozity. Vo vákuu alebo v inertej atmosfére je možné tieto oleje používať trvalo až do 300 °C. Tepelná odolnosť fenylmetylsilikónových olejov je ešte vyššia (na vzduchu do 250 °C, v inertej atmosfére do 400 °C). Silikónové oleje sa tiež vyznačujú vynikajúcou odolnosťou voči chladu. (Špeciálne oleje tuhnú až pod $-100 \text{ }^\circ\text{C}$). Ďalšou významnou vlastnosťou silikónových olejov je malá závislosť viskozity od teploty a tlaku.

Silikónové oleje sa používajú ako prenášače tepla, hydraulické kvapaliny, kvapalné dielektriká, náplne vysokovákuových čerpadiel. Používajú sa tiež ako separačné prostriedky pri lisovaní a formovaní (na masenie lisovacích foriem na mydlo, pri spracovávaní plastov a kaučukov, ale aj na masenie pekárskych foriem). Tu sa uplatňuje ich neznášanlivosť, hydrofóbnosť a vysoká tepelná odolnosť. Hydrofóbne správanie sa využíva na hydrofobizáciu rôznych látok (tkanín, kože, skla, keramiky) a na výrobu hydrofobizačných prísad leštidiel na automobily, nábytok, a i. Na úpravu tkanín slúži často polyhydrogénmetylsiloxán a polydimetylsiloxán vo forme emulzie. Vysokoviskózne oleje sa

v podobe 10% roztokov v uhl'ovodíkoch používajú ako špeciálne aditíva náterových hmôt (na dosiahnutie tzv. kladivkového efektu pri príprave tepaných emailov).

Vysokoviskózne silikónové tuky slúžia ako mazadlá ložísk, sklenených zábrusov v laboratóriách a ako vysokovákuové tuky.

Prídavkom jemne disperznej kyseliny kremičitej (Aerosil, Siloxid) sa pripravia vazelíny.

Zaujímavé je použitie silikónových olejov ako odpeňovadiel vysokej účinnosti. Hlavnou podmienkou účinnosti odpeňovača je jeho nerozpustnosť v odpeňovanom médiu.

Silikónové živice

Silikónové živice sa pripravujú na báze polymetylsiloxánov alebo častejšie zmiešaných polyfenylmetylsiloxánov. Rôznou kombináciou východiskových dvojfunkčných a trojfunkčných metyl- a fenylchlórsilánov (50 až 90%) za prítomnosti organických rozpúšťadiel sa pripravuje rad typov s rôznymi vlastnosťami. Dodávajú sa vo forme 50%-ných až 75%-ných roztokov v xyléne a v jeho zmesiach s cyklohexanolom alebo butanolom. Živice v týchto roztokoch majú strednú relatívnu molekulovú hmotnosť 155 až 3 000 a obsahujú ešte reaktívne skupiny $-Si-OH$. Dokončenie kondenzačných reakcií až do vzniku zosieťovaného makromolekulového stavu prebehne až po odparení rozpúšťadla a po zahriatí na 220 až 240 °C po dobu 1 až 5 hodín. Pomerne dlhé vypaľovacie doby je možné skrátiť prídavkom niektorých kovových solí, napr. naftenátu olovnatého.

Vytvrdené živice sa vyznačujú vysokou tepelnou odolnosťou, výbornými elektroizolačnými vlastnosťami a dobrou odolnosťou voči poveternostným podmienkam. Silikónové živice v podobe impregnačných lakov alebo sklenených laminátov slúžia hlavne v elektrotechnike, kde umožňujú konštruovať motory pracujúce pri vysokých teplotách. Použitie nachádzajú aj v iných priemyselných odvetviach, kde sú žiadané nátery odolávajúce vysokým teplotám. Silikónové lakové filmy vykazujú vynikajúce separačné vlastnosti a používajú sa preto na lakovanie pekárskych foriem a plechov, foriem a nástrojov pre spracovanie plastov a kaučuku. Pekárske formy vybavené silikónovým lakom je možné použiť najmenej 200-krát. Náročná je vždy úprava povrchu pred lakovaním.

Vytvrdené silikónové živice vo forme lakových filmov aj laminátov trvalo odolávajú teplotám do 180 až 200 °C, krátkodobo znesú až 300 °C. Pri vyšších teplotách dochádza k odbúraniu organických skupín a ku krehnutiu.

Tiež tepelnú odolnosť fenolických, melamínových, epoxidových a alkydových živíc je možné zlepšiť modifikáciou vhodnými silikónovými živcami s vysokým obsahom

fenylskupín, ktoré obsahujú ešte reaktívne alkoxylové skupiny. Na zabránenie zgélovatenia počas modifikácie je nutná dôkladná kontrola podmienok reakcie.

Silikónové kaučuky

Pri príprave silikónového kaučuku sa vychádza z čistých cyklických siloxánov pripravených hydrolýzou dimetyldichlórsilánu v zriedenom roztoku, a síce z hexametylcyklotrisiloxánu a oktametylcyklotetrasiloxánu.

Silikónové kaučuky sa delia na typy vulkanizovateľné za tepla a na typy vulkanizovateľné pri teplote miestnosti. Kaučuky pripravené vulkanizáciou pri vyšších teplotách sú bezfarebné, ešte tečúce a rozpustné v benzéne. Tekutosť aj pri vysokej strednej relatívnej molekulovej hmotnosti je výrazom slabých medzimolekulových síl. Tento kaučuk sa premieša v mixéri alebo medzi studenými valcami s aktívnymi plnivami (vysokodisperzným SiO_2 v množstve 25 až 50 % hmotnosti kaučuku), ale aj s neaktívnymi plnivami (kremelinou, oxidom zinočnatým, 30 až 150 % hmotnosti kaučuku) a s prísadou peroxidu. Nasleduje vulkanizácia kaučuku vo formách pod tlakom 4 až 8 MPa pri 110 °C a nakoniec viachodinové temperovanie pri 150 až 200 °C. Tým sa získajú výrobky zo silikónovej gummy.

Najnovšie sa na vulkanizáciu silikónových izolácií vodičov používa radiačná technika s urýchľovačmi elektrónov.

Kaučuky s polydimetylsiloxánovými reťazcami krehnú a strácajú kaučukovú elasticitu asi pod -50 °C, pretože pri -60 °C dochádza ku spontánnej kryštalizácii týchto reťazcov. Trvalá teplotná odolnosť silikónových kaučukov je do 200 až 250 °C, krátkodobo do 300 až 350 °C. Silikónový kaučuk má vzhľadom k nepatrnej hustote kohéznej energie značne nižšiu pevnosť v ťahu než bežné kaučuky. Je ju možné zvýšiť až na cca 10 MPa plnením pyrogénnym SiO_2 . Minimálna teplotná závislosť mechanických vlastností aj vyššia odolnosť voči horúcemu vzduchu majú za následok, že pri 100 až 150 °C sú mechanické vlastnosti lepšie než u diénových elastomérov. Silikónový kaučuk má nedostatočnú odolnosť voči mnohým organickým rozpúšťadlám, alkáliám a zvlášť dlhodobému pôsobeniu prehriatej vodnej pary. Uplatňuje sa hlavne ako tesniaci a elektroizolačný materiál pre špeciálne použitie.

Na vulkanizáciu pri normálnej teplote sa používajú kvapalné silikónové kaučuky schopné liatia a natierania s molekulovou hmotnosťou $1 \cdot 10^4$ až $1 \cdot 10^5$, zakončené hydroxylovými skupinami. Podľa druhu použitia rozoznávame dvojzložkové a jednozložkové systémy. Kaučuk vulkanizovateľný za chladu sa používa najmä na výrobu foriem na odliatky z epoxidov a z nenasýtených polyesterových živíc, na snímanie odtlačkov zubov, umeleckých predmetov, a i. Polydimetylsiloxánový kaučuk

vulkanizovaný pri 20 °C bol s úspechom použitý na podrážky kozmickej obuvi pre chôdzu na mesiaci, na rukavice kozmonautov a ako tesnenie zvukotechnických zariadení. Dobre odoláva teplotám od – 60 do 205 °C.

V kaučukoch vulkanizovateľných vzdušnou vlhkosťou postupuje vulkanizácia z povrchu dovnútra. Tieto kaučuky sa používajú na elastické tesnenia, lepenie alebo fixáciu v stavebníctve aj v priemysle. Sú veľmi odolné voči UV žiareniu, poveternostným vplyvom a niektorým chemikáliám. Nevýhodou týchto kaučukov je odštiepenie kyseliny octovej pri vulkanizácii. Tým je vylúčené použitie tam, kde by uvoľňovaná kyselina mohla spôsobiť koróziu (obr. 6.3).



Obr. 6.3 Príklady výrobkov zo silikónu

6.7 Kostné cementy

6.7.1 História a druhy kostných cementov

História dnes používaných kostných cementov siaha až do roku 1877, kedy nemeckí vedci Fittig a Paul objavili polymerizačnú reakciu, ktorou sa z metylmetakrylátu (MMA) získa polymetylmetakrylát (PMMA). V 30. rokoch sa zistilo, že zmiešaním prášku predpolymerizovaného PMMA s monomérom MMA a dibenzoylperoxidom (DBPO) vzniká hmota, ktorá pomaly tuhne a vytvára sklovitý polymér. Ďalšie napredovanie vo výskume a v použití PMMA odštartoval Otto Röhm v 40. rokoch.

Biokompatibilita PMMA sa potvrdila neúmyselným experimentom počas druhej svetovej vojny. Jeho účastníkmi boli piloti lietadiel, ktorým v tele uviazli kusy PMMA z rozbitého čelného skla. Uviaznuté črepy nevyvolali žiadnu negatívnu imunitnú odpoveď, na základe čoho sa mohol syntetizovaný PMMA použiť v chirurgii na vyplnenie defektov lebečných kostí a neskôr aj na vyplnenie defektov stavcov.

Prvý oficiálny záznam o fixácii komponentov endoprotézy dentálnym akrylom je z roku 1953, podľa ktorého Haboush použil Dentakryl v chirurgii bedrového kĺbu. Podľa iných záznamov, v tom istom roku Kaier a Jansen prvýkrát použili akrylátový kostný cement na fixáciu náhrady hlavice stehennej kosti. Ďalšou významnou udalosťou v histórii kostných cementov bolo použitie samovytvrzovateľného PMMA cementu na ukotvenie bedrovej protézy v roku 1958, ktoré uskutočnil Charnley. Vďaka jeho objavu sa jeho meno spomína najviac v oblasti vývoja a v histórii cementovaných endoprotéz a **akrylátový kostný cement** sa stal najpoužívanejším materiálom na fixáciu ich komponentov.

Pre skutočnosť, že akrylátové kostné cementy neposkytujú priame spojenie medzi kostnými štruktúrami a predstavujú bariéru pri hojení kostí (fungujú ako tmel rozrania kostí – implantát) sa začali viaceré výskumy, ktorých cieľom bolo nájsť adekvátne náhrady za tieto cementy. Výsledkom výskumov sú **bioaktívne sklené, sklo-iómerne a vstrebávatel'né cementy**, ktoré sa uplatnili najmä pri vyplnení kostných defektov a pri rekonštrukcii kostí. **Bioaktívne sklené cementy** sú kompozitom bioaktívneho kalciumfosfátového prášku a akrylátovej matrice s vysokou molekulovou hmotnosťou. Tieto cementy majú schopnosť viazať sa priamo na živé kostné tkanivo v priebehu niekoľkých týždňov. **Sklo-iómerne cementy** sa vyznačujú absenciou tvorby tepla počas polymerizácie a vysokou adhéziou ku kosti. Ich nevýhodou je pomerne nízka mechanická pevnosť, preto sú nevhodné na fixáciu endoprotéz. **Vstrebávatel'né cementy** zahŕňajú kalciumfosfátové a polypropylén-fumarátové cementy, ktoré sa vyznačujú krehkosťou

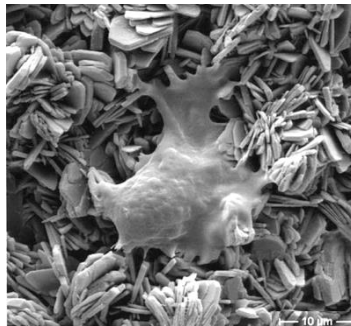
a nedostatočnou pevnosťou a preto ani tieto druhy cementov nie sú vhodné na cementovanie endoprotéz.

6.7.2 Biokompatibilita kostných cementov

Okrem toho, že materiály prichádzajúce do styku so živým tkanivom musia spĺňať podmienky funkčnosti (požadovaná pevnosť, tuhosť, hustota, vysoká únavová životnosť v prípade namáhaných častí, vhodný tvar), musia vyhovieť aj podmienkam biokompatibility. Biokompatibilita ovplyvňuje príjem implantátu okolitými tkanivovými štruktúrami a určuje aj dĺžku jeho životnosti v podmienkach *in vivo*.

Biokompatibilné materiály by nemali dráždiť okolité tkanivá a vyvolávať trvalé nežiaduce interakcie. Keďže kostné cementy sú určené na dlhodobé umiestnenie do ľudského organizmu, ich biokompatibilita je nadmerne dôležitá a pred komerčným použitím musia prejsť prísnu kontrolou.

Ak organizmus použije látky uvoľnené z materiálu (napr. bioaktívne kostné cementy), tie môžu slúžiť ako stavebné súčasti biosystému bez toho, že by ho negatívne ovplyvňovali (obr. 6.4). V opačnom prípade ich prítomnosť vedie k množstvu nežiaducich zmien v okolitých tkanivách (rejekčné procesy, toxicita). Organizmus môže na prítomnosť cudzieho materiálu reagovať zväčšením lymfatických uzlín, pečene, sleziny, chudokrvnosťou a podobne.



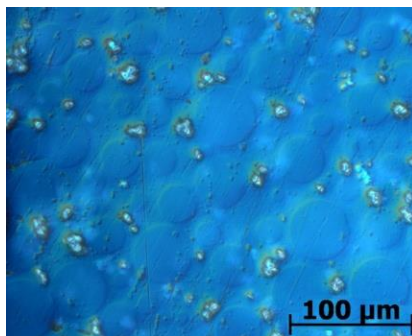
Obr. 6.4 Spojenie kostnej bunky s trikalciumpfosfátom ($Ca_3 [PO_4]_2$) (SEM)

Komponenty kostných cementov, ktoré nie sú bioaktívne, sa zúčastňujú rôznych interakcií a časom menia nielen svoje fyzikálno-mechanické vlastnosti, ale aj vlastnosti

biologické. Z toho dôvodu sa musí biokompatibilita kostných cementov posudzovať nielen z hľadiska toxikologického, ale aj z hľadiska fyzikálno-mechanického a biologického.

6.7.3 Zloženie a molekulová štruktúra akrylátových kostných cementov

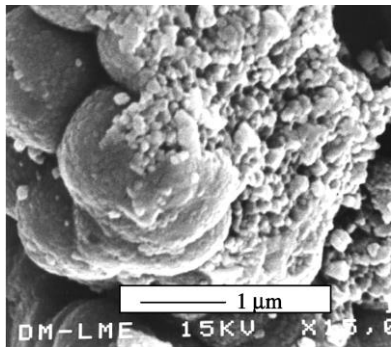
Tuhý akrylátový kostný cement vzniká zmiešaním dvoch základných komponentov (práškového a tekutého) a následným vytvrdzovaním počas exotermickej polymerizačnej reakcie, kedy dochádza k zmrašteniu hmoty. Štruktúra tuhého kostného cementu je viacfázová a nehomogénna, s polymérnou maticou, ktorá obklopuje predpolymerizované guľôčky toho istého alebo aj iného materiálu a obsahuje zhluky rádiokontrastnej látky (obr. 6.5). Akrylátový kostný cement je teda kompozitným materiálom.



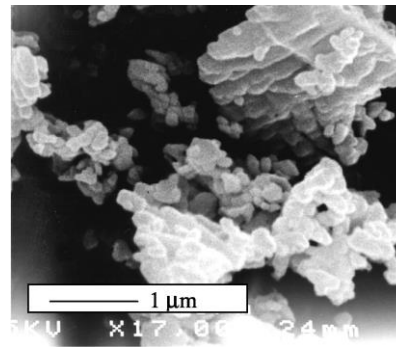
Obr. 6.5 Priečny rez akrylátovým kostným cementom (SM, Nomarski)

Práškový komponent kostného cementu pozostáva z polymérnych guľôčok, z iniciátora a z rádiokontrastnej látky (BaSO_4 , ZrO_2 alebo Ta). Mikroštruktúra ZrO_2 a BaSO_4 je na obr. 6.6 a na obr. 6.7.

Polymérne guľôčky sú najčastejšie z PMMA (obr. 6.8), niektoré kostné cementy však obsahujú aj kopolyméry MMA s metakrylátom (MA), styrénom, butylmetakrylátom (BMA) alebo etylakrylátom (EA). Ako iniciátor sa najviac používa dibenzoylperoxid $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (DBPO, obr. 6.9) a ojedinele aj tri-n-butylbóran $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (TBB).

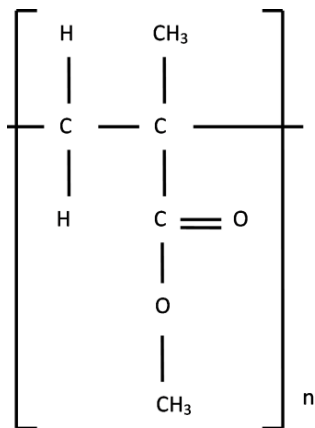


Obr. 6.6 Morfológia ZrO_2 (REM)

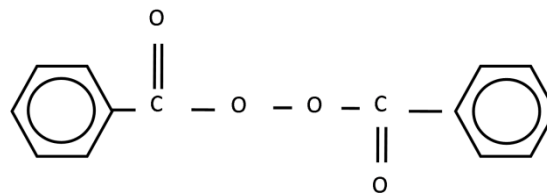


Obr. 6.7 Morfológia $BaSO_4$ (REM)

Tekutý komponent kostného cementu predstavuje zmes monoméru, akcelerátora a inhibítora. Najčastejšie používaným monomérom je MMA (obr. 6.10) alebo kombinácia MMA s BMA. U väčšiny kostných cementov je akcelerátorom polymerizačných reakcií terciálny akryl-amín alebo N,N-dimetyl-p-toluidín (DMPT, obr. 6.11).

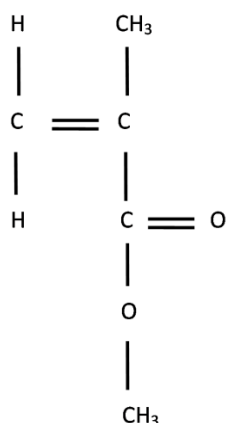


Obr. 6.8 Molekulová štruktúra PMMA

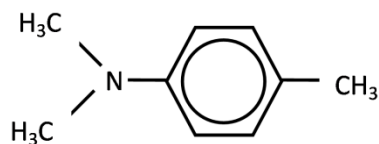


Obr. 6.9 Molekulová štruktúra DBPO

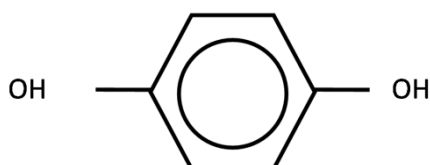
Najčastejšie používaným inhibítorom je hydrochinón (obr. 6.12), ktorý slúži na prevenciu voči predčasnej polymerizácii monoméru pred jeho zmiešaním s práškovým komponentom. Predčasnú polymerizáciu môže vyvolať zvýšená teplota alebo žiarenie.



Obr. 6.10 Molekulová štruktúra MMA



Obr. 6.11 Molekulová štruktúra DMPT



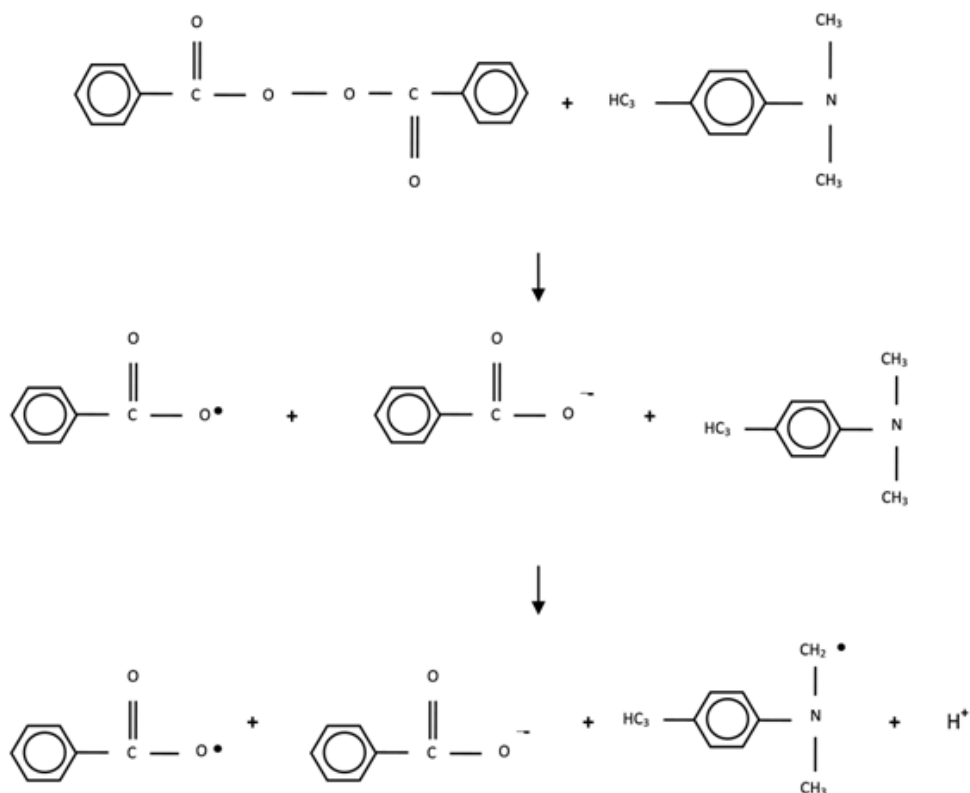
Obr. 6.12 Molekulová štruktúra hydrochinónu

6.7.4 Priebeh polymerizačnej reakcie MMA

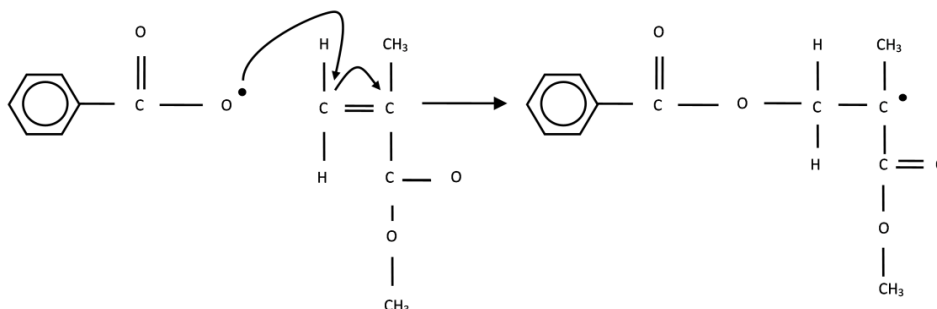
Mechanizmus radikálovej polymerizácie možno opísať postupnosťou elementárnych reakcií, ktorými sú iniciácia, propagácia, terminácia a prenosové reakcie, ktoré prebiehajú súčasne. Rozpadom iniciátora vznikajú radikály, z ktorých sa neskôr v procese rastovej reakcie vytvárajú makroradikály a ich isté množstvo sa súčasne podrobuje terminačným alebo prenosovým reakciám.

Polymerizačná reakcia MMA začína disociáciou iniciátora, čiže vznikom voľných radikálov. Disociácia sa deje prostredníctvom chemickej oxidačno-redukčnej reakcie medzi DMPT a DBPO po premiešaní tekutého a práškového komponentu kostného cementu. Prenosom elektrónu z DMPT na DBPO a roztrhnutím slabšej jednoduchej O – O väzby sa z DBPO vytvorí benzoyl radikál a benzoát anión. Proces rozpadu iniciátora je schematicky znázornený na obr. 6.13.

Vytvorený benzoyl radikál s nepárovým elektrónom je nestabilný a rýchlo reaguje napadnutím dvojitej väzby medzi uhlíkmi v molekule monoméru. Radikál sa tak stáva súčasťou vznikajúceho polyméru. Proces rozpadu iniciátora až po vytvorenie väzby medzi vzniknutým benzoyl radikálom a monomérom MMA sa nazýva *iniciácia* (obr. 6.14). Účinnosť iniciačnej reakcie je vyjadrená podielom radikálov, ktoré zreagovali s monomérom k celkovému množstvu iniciátora. Zníženie tvorby voľných radikálov a tým aj účinnosť polymerizačnej reakcie môže byť zapríčinená tzv. klieťkovým efektom, kedy dva radikály BPO medzi sebou reagujú a spoja sa do jednej molekuly.

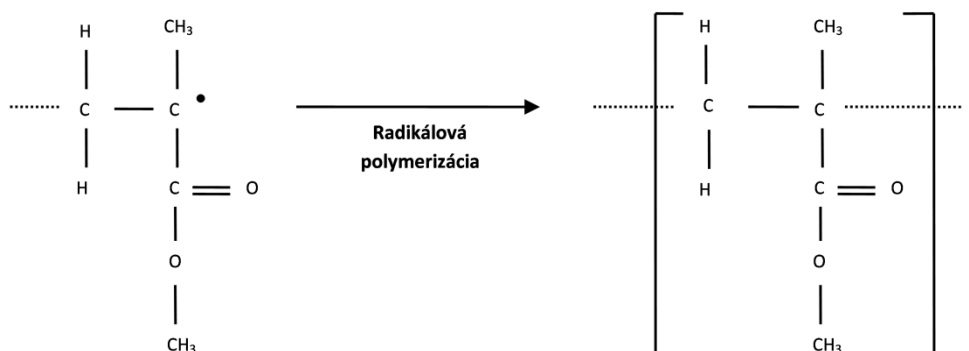


Obr. 6.13 Oxidačno – redukčný proces DBPO



Obr. 6.14 Vytvorenie chemickej väzby medzi benzoyl radikálom a monomérom MMA

Druhý elektrón prerušenej dvojitej väzby monoméru ostáva v atóme uhlíka, ktorý nie je viazaný na fragment iniciátora a molekula sa stáva voľným radikálom. Vzniknutý radikál je schopný reakcie s inou dvojitou väzbou ďalšieho monoméru a mnohonásobnou adíciou vznikajú čoraz dlhšie reťazce. Proces, pri ktorom dochádza k rastu polymérneho reťazca, sa nazýva **propagácia** (obr. 6.15).



Obr. 6.15 Propagácia (rast reťazcov)

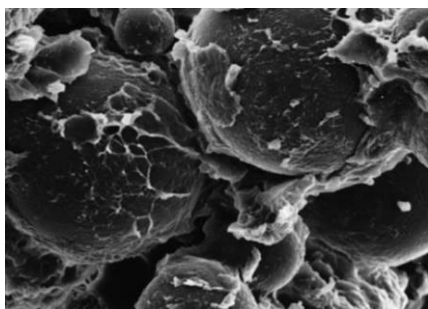
Vzniknuté rastové radikály sa považujú za rovnako reaktívne bez ohľadu na dĺžku reťazca. Rýchlosť propagácie sa vyjadruje rýchlosťou spotreby monoméru, čiže množstvom premeneného monoméru na polymér za jednotku času. Dôležitým faktorom z hľadiska rýchlosti fázy propagácie a tiež štruktúry výslednej matrice cementu je distribúcia častíc a rýchlosť difúzných procesov.

Dĺžku rastúcich polymérnych reťazcov ovplyvňujú aj nežiaduce konkurenčné prenosové reakcie a predčasné terminačné procesy. Pri konkurenčných prenosových reakciách zanikajú na rastúcich reťazcoch aktívne centrá a generujú sa častice, ktoré

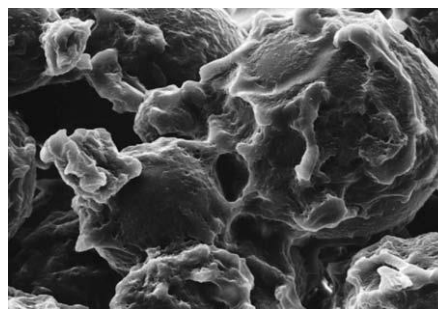
iniciujú rast nových reťazcov. Prenosovým činidlom môže byť náhodne prítomná nečistota, ale aj základné zložky polymerizačného systému (iniciátor, monomér, polymér). Prenosové reakcie majú vyššiu aktivačnú energiu ako rastové reakcie (rozdiel je 20 až 60 kJ·mol⁻¹), preto sa môžu čiastočne potlačiť znížením teploty zmesi.

Dvojitá väzba medzi uhlíkmi (C=C) v metylmetakryláte je tvorená jednou σ a jednou slabšou π väzbou, ktorá je ľahko napadnuteľná voľným radikálom. Vytvorením novej σ väzby elektrónom z radikálu a elektrónom z napadnutej π väzby sa uvoľňuje energia vo forme tepla, ktorá zohrieva zmes a jej okolie. Exotermický charakter polymerizácie metylmetakrylátu teda spočíva v kaskádnom vytvorení nových σ väzieb počas rastu polymérnych reťazcov. Uvoľnené teplo predstavuje 1,4 – 1,7 10⁸ J·m⁻³ cementu a v priemere na 1g monoméru MMA sa toto teplo rovná 588 J. Pre porovnanie, 420 J je teplo potrebné na zvýšenie teploty 1g vody o 100 °C. Pretože nie každý monomér má rovnakú molekulovú hmotnosť a každý cement obsahuje iné množstvo monoméru, vzniknuté teplo počas polymerizácie bude pri každom cimente odlišné.

Na obr. 6.16 a obr. 6.17 je stav polymerizácie akrylátového kostného cementu po 60 a 120 sekundách. Na obrázkoch je vidieť, ako sa polymérne guľôčky obsiahnuté v práškovom komponente postupne pokrývajú polymerizujúcim sa monomérom z tekutého komponentu. Proces polymerizácie bol zastavený ochladením zmesi tekutým dusíkom a následnou sublimáciou.



Obr. 6.16 Stav polymerizácie akrylátového kostného cementu po 60 s



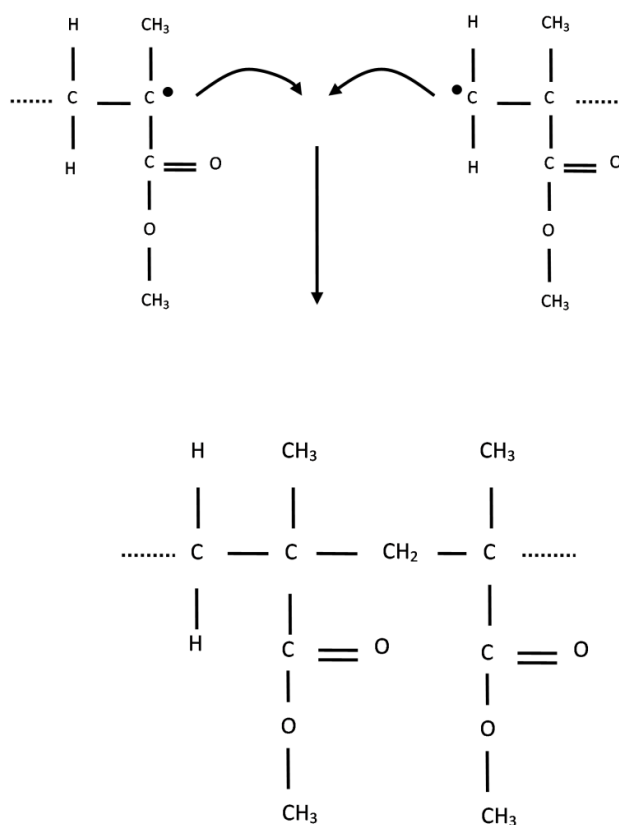
Obr. 6.17 Stav polymerizácie akrylátového kostného cementu po 120 s

Rastom polymérnych reťazcov sa obmedzuje priestor pre pohyblivosť monomérnych jednotiek a znižuje sa aj rýchlosť prenosu častíc hmoty difúznymi procesmi. Keď už nie je dostatok monomérnych jednotiek na kombináciu, propagácia sa ukončí **termináciou** bez generácie nového radikálu. Jedným z možných spôsobov

ukončenia polymerizačnej reakcie je rekombinácia (obr. 6.18), ktorá spočíva vo vzájomnom prepojení dvoch radikálov za vzniku jednoduchej kovalentnej väzby.

K ukončeniu propagácie môže dôjsť aj disproportionácii, kedy nastáva prenos atómu (najčastejšie atómu vodíka) z jedného radikálu na druhý a vznikajú dva nereaktívne produkty.

Po ukončení polymerizačnej reakcie ostáva časť nespotrebovaného monoméru v matrici cementu, odkiaľ sa ďalej uvoľňuje do okolitých tkanív a metabolizuje sa v Krebsovom cykle. Jeho prítomnosť v tkanivách nie je žiaduca a môže viesť k chemickej nekróze buniek. Množstvo zvyškového monoméru sa v matrici cementu znižuje nielen jeho čiastočným uvoľňovaním do okolitého prostredia, ale aj pokračujúcimi postpolymerizačnými dejmi.



Obr. 6.18 Ukončenie polymerizačnej reakcie MMA rekombináciou

6.7.5 Fyzikálne a mechanické vlastnosti kostných cementov

Makromolekulové látky sa vyznačujú na rozdiel od nízkomolekulových látok mechanickými a deformačnými vlastnosťami závislými od molekulovej hmotnosti, teploty a času. Vyplýva to z faktu, že polymér vykazuje súčasne vlastnosti pružného telesa a súčasne tokové vlastnosti kvapalín. Fyzikálne vlastnosti makromolekulových látok priamo závisia od ich chemického zloženia, štruktúry molekúl, ako aj od mólovej hmotnosti, jej distribúcie a od fyzikálneho stavu. Ich správanie možno vysvetliť rozdielom veľkosti makromolekuly v priereze (atómové rozmery) a pozdĺž polymérneho reťazca (makroskopické rozmery). V tab. 6.3 a v tab. 6.4 sú uvedené vybrané mechanické vlastnosti akrylátových kostných cementov.

Tab. 6.3 Porovnanie mechanických vlastností kostných štruktúr a kostných cementov

	Kortikálna kosť	Spongiózna kosť	Kostný cement
Modul pružnosti (GPa)	7 – 25	0,1 – 1,0	1,94 – 4,12
Pevnosť v ťahu (MPa)	50 – 150	50 – 150	23,6 – 49,2
Lomová húževnatosť (MPa·m^{3/2})	2 - 12	2 - 12	1,03 – 2,32

Tab. 6.4 Ďalšie vybrané vlastnosti kostných cementov

Hustota (g·cm⁻³)	1,10 – 1,23
Objemové zmraštenie (%)	2,75 – 7
Pevnosť v tlaku (MPa)	72,6 – 114,3
Pevnosť v šmyku (MPa)	42,7 – 50,2

Podmienky mechanického skúšania akrylátových kostných cementov a minimálne kritéria na ich použitie v implantológii stanovuje norma ISO 5833 (ISO 2002), podľa ktorej musí mať kostný cement pevnosť v tlaku minimálne 70 MPa, modul pružnosti aspoň 1,8 GPa a pevnosť v ohybe aspoň 50 MPa. Podmienky skúšania kostných cementov popisuje aj norma ASTM F2118 (ASTM 2001), ktorá však nestanovuje minimálne požiadavky na tuhý cement.

Pri predčasnom ukončení polymerizácie monoméru sú polymérne reťazce v cemente kratšie, cement má nižšiu molekulovú hmotnosť a zníženú mechanickú pevnosť, čím sa pri vysokých zaťaženiach zvyšuje riziko jeho porušenia. Napríklad, pri prudkom dopade na chodidlo (pri skákaní) sa v kostnom cemente fixujúcom endoprotézu kolena zvýšia tlakové napätia na takmer deväťnásobok v porovnaní s napätiami pôsobiacimi pri chôdzi.

Pevnostné a lomové charakteristiky akrylátových cementov sú podľa niektorých štúdií ovplyvnené aj spôsobom sterilizácie. Sterilizácia práškoveho komponentu gama žiarením, na rozdiel od sterilizácie etyléndioxidom, spôsobuje zníženie molekulovej hmotnosti práškoveho komponentu a negatívny efekt radiácie sa v konečnom dôsledku prejaví znížením lomovej húževnatosti a pevnosti tuhého kostného cementu.

Z ťahových skúšok uskutočnených podľa DIN 53455 vyplýva, že najvyššiu pevnosť majú cementy na báze MA (aj cement SmartSet® HV) a najnižšou húževnatosťou sa vyznačujú cementy na báze styrenových kopolymérov.

Ku vzniku štrbín, ktoré významne oslabujú štruktúru kostného cementu, a tým skracujú jeho životnosť, dochádza prekročením medze pevnosti rozhrania medzi guľôčkami PMMA a spolymerizovanou matricou. Zvýšenie napätí na tomto rozhraní je rizikové najmä pre tie druhy cementov, ktoré obsahujú veľké PMMA guľôčky. Celková kontaktná plocha väčších PMMA guľôčok so spolymerizovanou matricou je totiž menšia, ako kontaktná plocha guľôčok s menším priemerom, ale s rovnakým celkovým objemom. Preto pri zaťažení systému rovnakým vonkajším napätím dochádza k vzájomnému oddeleniu fáz, ktoré majú menšiu kontaktnú plochu.

6.7.6 Vplyv chemického zloženia na vlastnosti kostných cementov

Kostný cement je kompozitným materiálom a jeho vlastnosti sú ovplyvnené vzájomnými interakciami jednotlivých zložiek. Zloženie práškoveho a tekutého komponentu ovplyvňuje vlastnosti cementu nielen po prebehnutí polymerizačnej reakcie, t. j. v tuhom stave, ale aj počas miešania a tuhnutia zmesi.

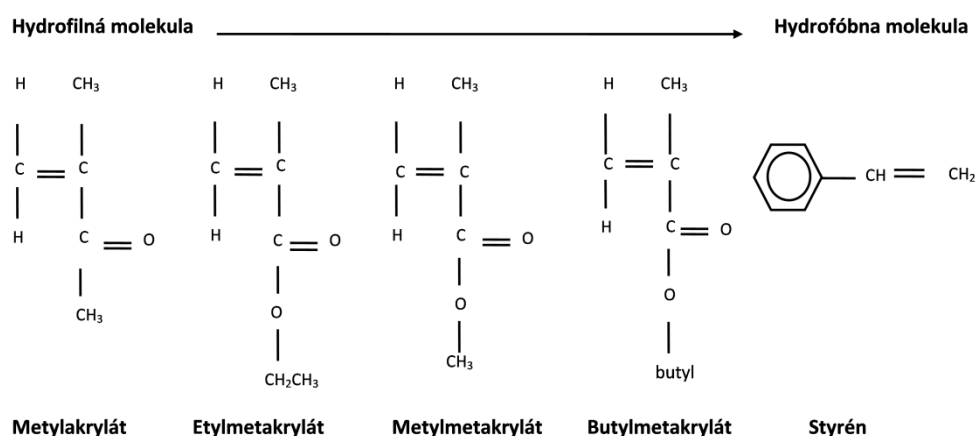
Polymérne guľôčky sú vo väčšine cementov na báze MMA, MA, BMA a styrenových kopolymérov a tvoria vyše 80 % z hmotnosti práškoveho komponentu. Na obr. 6.19 sú schematicky znázornené stavebné jednotky niektorých polymérov používaných na výrobu kostných cementov a v tab. 6.5 sú uvedené vybrané druhy kostných cementov s príslušnými polymérmi.

Vplyv jednotlivých zložiek práškoveho komponentu na vybrané vlastnosti kostných cementov možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- molekula MA zvyšuje hydrofilnosť práškoveho komponentu a tým sa urýchľuje absorpcia monoméru a rozpúšťanie prášku,
- čím vyššia je koncentrácia MA, tým bude vyššia počiatočná viskozita cementu, aj pomerne malé množstvo PMA v práškovom komponente spôsobí zvýšenie flexibility a medze pevnosti cementu,

- pri miešaní cementov s prídavkom hydrofóbného styrénu je potrebný dlhší čas na získanie homogénnej zmesi než v prípade cementov s MA a MMA,
- cementy s obsahom styrénu oveľa pomalšie nasiakajú fyziologickým roztokom, resp. telesnými tekutinami ako cementy s obsahom MA či EMA.

Rádiokontrastné látky tvoria zvyčajne okolo 15% z hmotnosti práškoveho komponentu. Do cementov sa pridávajú od 60. rokov minulého storočia kvôli zlepšeniu röntgenologickej diagnostiky cementovaného systému. Líšia sa morfológiou a majú nezanedbateľný vplyv na mechanické vlastnosti tuhého cementu. Výsledky výskumov, ktoré sa zaoberali ich vplyvom na mechanické vlastnosti akrylátových kostných cementov, sú v tab. 6.6.



Obr. 6.19 Vlastnosti stavebných jednotiek vybraných polymérov

Tab. 6.5 Použité druhy polymérov v kostných cementoch

Polymér	Kostný cement
MMA homopolymér	CMW1 [®] , CMW3 [®] , Zimmer [®]
MMA-MA kopolymér	Palacos LV [®] , Palacos R [®] , Palamed [®] , Osteopal [®] , SmartSet [®] HV
MMA-BMA kopolymér	Duracem 3 [®] , Biolos [®] , Sulfix-6 [®]
MMA-Styrén kopolymér	CMW Endurance [®] , Cemex RX [®] , Osteobond [®] , Simplex [®]

Tab. 6.6 Zmena mechanických vlastností akrylátového cementu po pridaní kontrastných látok

Kontrastná látka	Lomová húževnatosť	Pevnosť v ťahu	Odolnosť voči šíreniu trhliny
BaSO ₄	bez zmeny	zníženie	zvýšenie
ZrO ₂	zvýšenie	zvýšenie	zvýšenie
IHQM	zvýšenie	bez zmeny	zvýšenie

Molekulová štruktúra monoméru má významnú úlohu predovšetkým v množstve produkovaného tepla počas polymerizačnej reakcie. Redukciou počtu molekúl monoméru vzniká menej tepla, pretože sa redukuje počet vznikajúcich väzieb v predlžujúcich sa reťazcoch. Z toho vyplýva, že znížiť množstvo generovaného tepla je možné použitím vysokomolekulového monoméru. Ďalším riešením v znížení tvorby tepla je použitie vyššieho hmotnostného pomeru polyméru a monoméru alebo pridanie vody do monoméru. V tab. 6.7 je uvedené zloženie monomérov vybraných druhov kostných cementov a príslušné hmotnostné pomery práškového a tekutého komponentu (P/T).

Tab. 6.7 Zloženie monoméru a hmotnostný pomer P/T pre vybrané kostné cementy

Kostný cement	Monomér	Hmotnostný pomer P/T
Endurance [®] , Osteobond [®] , Osteopal [®] , Palacos [®] LV, Palacos [®] R, Simplex [®] , Zimmer [®]	100 % MMA	2,0
Palamed [®] , SmartSet [®] HV, CMW [®] , CMW1 [®] , CMW3 [®]	100 % MMA	2,1
Sulfix [®] 6	85 % MMA + 15 % BMA	2,3
Duracem [®] 3	90 % MMA + 10 % BMA	2,3
Biolos [®]	86 % MMA + 14 % BMA	2,8
Cemex [®] RX	100 % MMA	3,0

6.7.7 Vplyv času a spôsobu uchovávania na mechanické vlastnosti kostných cementov

Mechanické a fyzikálne vlastnosti kostných cementov sa časom menia nielen pre pokračujúcu polymerizáciu uviaznutého monoméru v štruktúre, ale aj pre interakciu cementu s prostredím. Viacero výskumov poukázalo na zmenu modulu pružnosti, pevnosti či lomovej húževnatosti akrylátových kostných cementov v závislosti od spôsobu a dĺžky expozície. Mechanické vlastnosti cementu podľa uskutočnených výskumov závisia najmä od chemického zloženia prostredia a od teploty skladovania, resp. od ich synergického účinku. Výsledky niektorých výskumov uskutočnených na kostnom cemente Simplex® P sú uvedené v tab. 6.8.

Tab. 6.8 Vplyv prostredia a dĺžky expozície kostných cementov na ich mechanické vlastnosti

Mechanická vlastnosť	Prostredie uchovávania materiálu	Interval uchovávania	Zmena
Rázová húževnatosť	Vzduch	2 roky	Mierny nárast do 3 dní, následný mierny pokles
	Voda	2 roky	Kontinuálny nárast
	Ringerov roztok	2 roky	Kontinuálny nárast
	Lipidy	2 roky	Kontinuálny nárast
Pevnosť v tlaku	Fyziologický roztok	6 mesiacov	Rapidne zvýšenie do 2 týždňov, následné mierne zvýšenie
	In vivo	2 roky	Kontinuálny nárast
Medza klzu	Fyziologický roztok	4 týždne	Rapidny nárast do 2 týždňov, následný mierny pokles
Modul pružnosti	Fyziologický roztok	4 týždne	Rapidny nárast do 2 dní, následný rapidny pokles

6.7.8 Zmraštenie kostných cementov

Objemové zmeny v štruktúre kostných cementov pozoroval už počas svojich výskumov Sir John Charnley v 60. rokoch. Objemové zmraštenie cementu počas polymerizácie má niekoľko negatívnych účinkov na jeho mechanické vlastnosti v tuhom

stave. Spôsobuje totiž vznik zvyškového (vlastného) napätia, ktoré môže iniciovať mikrotrhliny a zvyšuje pravdepodobnosť predčasného zlyhania cementovaného systému. Neskoršie výskumy ukázali, že zmraštenie kostného cementu v prostredí in vivo je brzdené difúziou telových tekutín do medzimolekulového priestoru. Ďalším negatívnym dôsledkom zmraštenia cementu je, že cez priestor, ktorý vznikne oddelením cementu od endoprotézy, môže dochádzať k transportu častíc cementu a endoprotézy vzniknutých abráziou. Tento proces môže viesť k osteolýze alebo k zápalovým procesom na viacerých častiach kosti.

Na druhej strane zmraštenie cementu má jednoznačne pozitívny efekt na revaskularizáciu (vytvorenie nového cievneho zásobenia) priľahlej kosti, ktorá bola poškodená počas operačného zákroku. Z hľadiska hojenia kosti je teda zmraštenie cementu žiaducim javom.

Teoretická hodnota zmraštenia cementu na báze PMMA je 7 %. V skutočnosti je to menej pre evaporáciu monoméru počas miešania komponentov, pre nespotrebovanie všetkého monoméru počas polymerizácie a pre pórovitosť cementu. Prakticky zistené zmraštenie niektorých v súčasnosti používaných akrylátových cementov je v rozmedzí 3,82 – 7,2 %. Čím je tlak pri miešaní komponentov v nádobe nižší, tým je objemové zmraštenie cementu väčšie.

Podobne, ako smer distribúcie tepla v polymerizujúcom sa cimente, aj zmraštenie je ovplyvnené teplotou komponentov implantovaného systému a teplotou kosti. Ak je kosť teplejšia ako endoprotéza, ku zmrašteniu cementu dochádza smerom od endoprotézy ku kosti, a naopak.

6.7.9 Degradácia (starnutie) kostných cementov

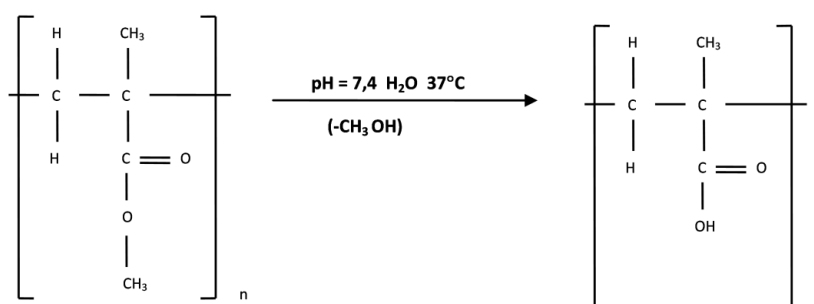
Pod pojmom degradácia (starnutie) polymérov sa rozumie súbor chemických a fyzikálnych procesov, ktoré prebiehajú v ich štruktúre a ktoré vedú k nevratným zmenám ich vlastností. Pre biomateriály, ktoré prichádzajú do kontaktu so živým organizmom, je degradácia obzvlášť nežiaduca a musí byť skúmaná z dvoch hľadísk. V prvom rade je to hľadisko *mechanického starnutia* účinkom dlhodobého statického alebo dynamického zaťaženia a v druhom rade je to *chemická degradácia*, ku ktorej dochádza účinkom chemicky agresívnych látok nachádzajúcich sa v telesných tekutinách. Okrem toho, objemová zmena polymérnych materiálov spôsobená telesnými tekutinami (napučívaním) vyvolá ďalšiu zmenu ich vlastností.

Pravdepodobne najvýznamnejším faktorom in vivo, ktorý väčšinou spúšťa reťazový mechanizmus chemických zmien v polymérnych materiáloch, je vysoká prítomnosť kyslíka

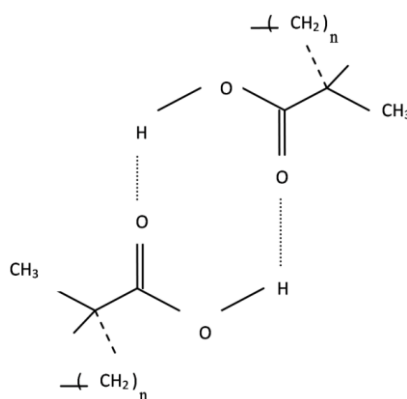
a prítomnosť radikálov, účinkom ktorých dochádza k znižovaniu molekulovej hmotnosti polyméru a k oxidácii makromolekúl.

Vyššie popísaný všeobecný model degradácie je možné aplikovať aj na kostné cementy. Z mechanickej stránky spôsobuje ich degradáciu cyklické namáhanie a z biologickej stránky k degradácii prispieva skracovanie reťazcov účinkom radikálov. Zníženie molekulovej hmotnosti cementu vedie k zhoršeniu jeho mechanických vlastností a cement sa tak stáva náchylným na krehký lom. Vysokým stupňom degradácie cementu sa zvyšuje riziko aseptického zlyhania cementovaného systému.

Štruktúrne zmeny počas degradácie akrylátového kostného cementu v prostredí in vivo popísali viaceré štúdie, podľa ktorých dochádza k hydrolýze esterovej skupiny PMMA (obr. 6.20) a k vytvoreniu vodíkových väzieb medzi hydroxylovými a karbonylovými skupinami susedných PMMA reťazcov (obr. 6.21).

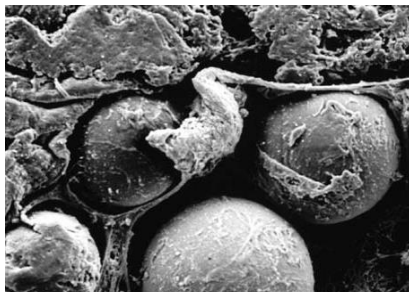


Obr. 6.20 Schematické znázornenie hydrolýzy v akrylátovom kostnom cemente



Obr. 6.21 Schematické znázornenie vzniku vodíkových väzieb medzi susednými reťazcami PMMA

Príklad degradácie akrylátového kostného cementu v prostredí in vivo je na obr. 6.22.



Obr. 6.22 Povrch PMMA cementu po 7 rokoch expozície v prostredí in vivo (REM)

Na obrázku je vidieť čiastočne rozpadnutú spolymerizovanú maticu, odhalený povrch polymérnych guľôčok a zarastené fibrózne tkanivo medzi guľôčky polyméru.

6.7.10 Fyzikálne aspekty technológií prípravy kostných cementov a techniky cementovania

Za uplynulé desaťročia používania kostných cementov sa ukázalo, že nielen ich chemické zloženie a pomer komponentov je základom kvalitnej cementovej steny, ale rovnako dôležitá je aj technológia miešania komponentov.

Z historického hľadiska sa komponenty kostných cementov miešajú buď ručne pri atmosférickom tlaku alebo vo vákuu. Pri **ručnom miešaní** sa cement mieša v otvorenej nádobe stierkou alebo tyčinkou. Ďalej sa zmes môže spracovať mechanicky, vibračne alebo odstredivo. Pri tomto spôsobe miešania sa dosahuje nižšia homogenita zmesi a osoby v miestnosti sú vystavené nepríjemnej expozícii výparmi monoméru. Pri **vákuovom miešaní** je ručná stierka nahradená rotačným miešadlom v uzavretej nádobe, v ktorej je podtlak. Tento spôsob miešania bol vyvinutý na elimináciu výparov monoméru v pracovnom prostredí, neskôr sa však potvrdilo, že vákuové miešanie komponentov znižuje pórovitosť cementu. Optimálny tlak pre vákuové miešanie je v rozmedzí 0,05 – 0,25 bar, t. j. 5 – 25 kPa v závislosti od viskozity zmesi. Vybrané zariadenia na vákuové miešanie kostných cementov sú na obr. 6.23 – obr. 6.25.



Obr. 6.23 Jednoduchý vákuový systém Stryker Mixevac® III



Obr. 6.24 Multifunkčný miešací systém Zimmer Compact Vacuum®

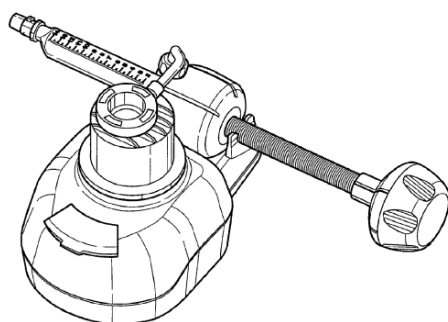


Obr. 6.25 Multifunkčný miešací systém Stryker ACM Bone Cement Mixer®

Z hľadiska ďalšej minimalizácie pórov pri vákuovom miešaní je výhodné použiť multifunkčný miešací systém, z ktorého sa po premiešaní komponentov cement vytlačí do kostnej dutiny bez toho, aby sa presúval do inej nádoby. Pred vytlačením cementu z miešacej nádoby sa ten zbiera a stlačí pomocou piestu a zabezpečením stáleho podtlaku sa odstráni aj zvyšná časť pórov zo zmesi. Takýto systém miešania a súčasného zberu cementu umožňuje aj systém CEMVAC®, ktorý bol použitý v našich experimentoch.

Najnovšie vyvinuté miešacie systémy sú založené na princípe 3 v 1. Z technickej stránky sú v porovnaní s doposiaľ použitými zariadeniami oveľa zložitejšie, ale významne zjednodušia prípravu a aplikáciu kostného cementu. Zariadenia sú plnoautomatické, zabezpečujú potrebný podtlak, automatické miešanie, zber cementu do zásobníka a vytlačenie zmesi pomocou motorčeka a piestu bez použitia ľudskej sily (príklad takého zariadenia na obr. 6.26).

Z hľadiska aplikácie kostného cementu do dutiny kosti poznáme dva spôsoby: manuálnu aplikáciu a aplikáciu pod tlakom. Pri **manuálnej aplikácii** sa cement natláča do kosti prstami, pričom jeho penetrácia do hlbších štruktúr kosti je pomerne malá a cementom vyvinutý tlak nepostačuje na potlačenie krvácania. Na tento spôsob aplikácie boli vyvinuté **vyskoviskózne cementy** (cementy s vysokou počiatočnou viskozitou). **Aplikácia pod tlakom** sa vykonáva pomocou tlakovej pištole s dlhým nástavcom. Táto technológia umožňuje dokonalejšie vyplnenie kostnej dutiny a hlbších štruktúr kosti a zabezpečuje potrebný tlak na potlačenie krvácania. Na ľahké retrográdne plnenie kostnej dutiny z tlakovej pištole sú vhodné **nízkoviskózne cementy**, ktoré sa v počiatočnej pracovnej fáze nedajú aplikovať manuálne pre ich vysokú lepkavosť. **Stredneviskózne cementy** sa môžu aplikovať manuálne aj pomocou pištole už v počiatočnej fáze.



Obr. 6.26 Plnoautomatický miešací a zberný systém 3 v 1

Kým zloženie cementov od počiatku ich výroby ostalo takmer rovnaké, techniky cementovania sa radikálne zmenili. Pre cementovanie bedrového kĺbu boli doposiaľ navrhnuté tri odlišné skupiny techník, ktoré reprezentujú **tri generácie**. Porovnanie jednotlivých generácií je v tab. 6.9.

Tab. 6.9 Vývin a porovnanie techník cementovania

Náradie a procedúry	Prvá generácia	Druhá generácia	Tretia generácia (súčasnosť)
Distálna zátka	nie	áno	áno
Proximálna zátka	nie	nie	áno
Centralizéry	nie	nie	áno
Ručné miešanie cementu	áno	áno	nie
Vákuové miešanie cementu	nie	nie	áno
Čistenie kostnej dutiny	nie	áno	áno
Pulzná laváž	nie	nie	áno

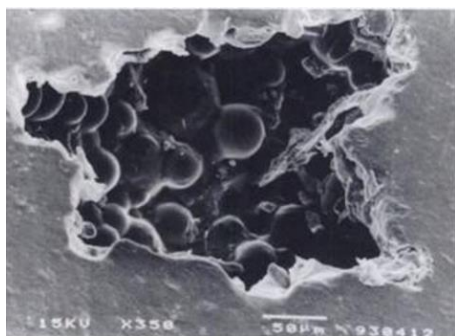
Prvá generácia miešala komponenty cementu v otvorenej nádobe pri atmosférickom tlaku a cement sa natlačal do kostnej dutiny manuálne. Penetrácia cementu do špongiózne kosti bola malá a do mäkkej zmesi ľahko prenikli čiastočky krvi a tuku. **Druhá generácia** tiež miešala komponenty cementu ručne, ale priniesla techniky na vyčistenie kostnej dutiny a distálnu zátku, ktorou sa dutina uzavrela. **Tretia generácia** okrem vákuového miešania zaviedla dve zátky a centralizéry, ktoré podporujú správne umiestnenie endoprotézy do

cementu. Ďalším prínosom tretej generácie je pulzná laváž, ktorá spočíva vo vysokotlakovom čistení kostnej dutiny.

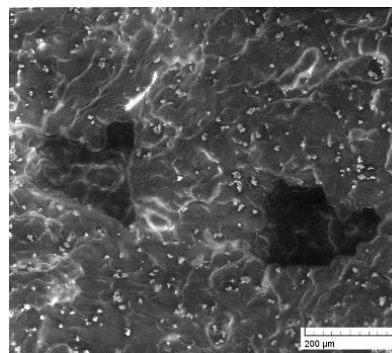
6.7.11 Pórovitosť kostných cementov

Prítomnosti pórov v štruktúre kostného cementu sa pripisuje iba jediná pozitívna vlastnosť, ktorou je zmenšenie objemovej zmršťivosti cementu počas polymerizácie. Z hľadiska mechanických a únavových vlastností cementu je však prítomnosť pórov v jeho štruktúre nežiaduca. Podľa veľkosti (priemeru) sa póry v tuhom kostnomemente delia na *mikropóry* (<1mm) a *makropóry* (>1mm). Na obr. 6.27 a obr. 6.28 je štruktúra akrylátových kostných cementov s mikropórmi.

Póry s ďalšími inklúziami spôsobujú koncentráciu napätia, zmenia smer prenosu zaťaženia, iniciujú trhliny, čím významne zvyšujú riziko aseptického zlyhania cementovaného systému. Zníženie pórovitosti kostných cementov sa dá dosiahnuť vhodnou technológiou miešania komponentov, t. j. miešaním vo vákuu. Čím je tlak nižší v miešacej nádobe, tým je pórovitosť cementovej zmesi menšia.



Obr. 6.27 Pór na povrchu akrylátového cementu Palacos®R (REM)



Obr. 6.28 Detail lomovej plochy akrylátového cementu SmartSet® HV (REM)

6.7.12 Antibiotické prísady a ich vplyv na vlastnosti kostných cementov

Cieľom pridávania antibiotík do kostných cementov je znížiť riziko infekcie a septického zlyhania implantovaného systému. Na to, aby sa antibiotické prísady

„uväznené“ v matici kostného cementu stali účinnými a chránili endoprotézu pred osídlením baktériami, je nutné, aby kostný cement absorboval telesné tekutiny, v ktorých sa antibiotiká rozpúšťajú. Schopnosť absorpcie vody cementom je daná hydrofilnosťou, resp. hydrofóbnosťou jeho komponentov, pórovitosťou matrice a tiež drsnosťou povrchu.

Sériová výroba kostných cementov s obsahom antibiotík sa začala až v sedemdesiatych rokoch 20. storočia, predtým sa antibiotiká pridávali do cementov priamo na operačnej sále. Pre zistenú odolnosť niekoľkých druhov baktérií na použité antibiotiká a pre výskyt bunkových zmien v kostiach pacientov, ktorých príčinou boli použité antibiotiká, sa indikácia modifikovaných cementov v Amerike významne zúžila. V Európe sa však trend pridávania liekov do kostných cementov naďalej zachoval. Dôvodom boli ukazovatele Nórskeho registra (Norwegian Arthroplasty Register), ktoré použitie antibiotík podporovali. V súčasnosti sa do kostných cementov z radu antibiotík pridáva *gentamycín, tobramycín, klindamycín, vankomycín a erytromycín*.

6.7.13 Ciele a súčasný stav vývoja kostných cementov a techník cementovania

Prvoradým cieľom pri vývoji kostných cementov je nájsť optimálne zloženie komponentov v takom pomere, aby tuhý kostný cement mal čo najlepšie mechanické vlastnosti a najvyššiu životnosť v podmienkach in vivo. Samozrejmosťou je splnenie podmienok biokompatibility všetkých použitých zložiek.

Mnoho výskumov uskutočnených za posledné roky popisuje vplyv jednotlivých komponentov na mechanické a únavové vlastnosti cementov a možné interakcie komponentov so živým tkanivom. Ďalším trendom v oblasti výskumu sú počítačové simulačné metódy zamerané najmä na kvantifikáciu mikropohybov na rozhraní kostného cementu s okolitými štruktúrami. Okrem toho boli publikované práce zaoberajúce sa problematikou zvýšenia mechanickej pevnosti cementov (týka sa to najmä bioaktívnych cementov) pridávaním vlákien PET, aramidov, PE, UHMWPE a PMMA do práškového komponentu. V súčasnosti prebiehajú klinické testy na kostných cementoch s nanočasticami selénu, striebra a zinku, ktoré môžu byť účinnou prevenciou pred rakovinou a prípadnými infekciami. Okrem uvedených boli vyvinuté aj cementy s nanočasticami hydroxyapatitu a kalciumfosfátu, ktoré napomáhajú pri hojení kostí. Indikácia najnovšie vyvinutých kostných cementov sa rozšírila aj o liečbu nádorových metastáz v kostiach pomocou rádioaktívneho kostného cementu s obsahom izotopov ^{32}P a ^{89}Sr . Podľa doterajších štúdií je takáto liečba ekvivalentná desiatim radiačným terapiám

a znamená oveľa menšiu záťaž pre pacienta. Pri vývoji techník miešania a aplikácie kostných cementov je prvoradým cieľom minimalizácia pórovitosti zmesi a zjednodušenie distribúcie cementu do kostnej dutiny použitím špičkových automatizovaných zariadení.

6.7.14 Príprava kostného cementu

Príprava kostného cementu patrí medzi najdôležitejšie faktory ovplyvňujúce jeho výsledné mechanické vlastnosti. S vývojom kostného cementu sa vyvíjali aj metódy miešania.

Z historického hľadiska vývoja sa používali a doteraz aj používajú dva spôsoby miešania kostného cementu:

1. **ručné miešanie:** v miske priamo na operačnej sále, potom môže byť zmes kostného cementu spracovaná: mechanicky, vibračne, odstredivo.

2. **vákuové miešanie:** táto metóda bola vyvinutá predovšetkým na zlepšenie mechanických vlastností kostného cementu. V minulosti bolo vyvinutých viac metód vákuového miešania. Nie však všetky viedli k zlepšeniu, preto sa v súčasnosti používajú len niektoré z nich.

Fázy prípravy kostného cementu

Pri príprave kostného cementu sa mení viskozita kostného cementu podľa určitých fáz. Každý výrobca komerčného kostného cementu udáva, koľko času trvajú jednotlivé fázy prebiehajúce v kostnom cimente. Tieto časy sa počas prípravy kostného cementu musia dodržiavať, aby sa zaručili potrebné mechanické vlastnosti.

Fáza miešania: Počas fázy miešania sa zmieša polymérny prášok s tekutým monomérom, pričom závisí od výrobcu, či sa pridá do prášku tekutina alebo sa pridá prášok do tekutiny. Vznikne vlhká zmes a spustí sa polymerizácia – kostný cement má nízku viskozitu. V priebehu fázy miešania vznikne niekoľko veľmi pohyblivých polymérnych reťazcov.

Fáza čakania: Tiež nazývaná ako lepkavá fáza je špecifická tým, že počas jej trvania nastane propagácia polymerizačného reťazca, kostný cement je menej tekutý a vznikne viac polymérnych reťazcov, ktoré už nie sú také pohyblivé ako v miešacej fáze.

Pracovná fáza: V priebehu pracovnej fázy chirurg natlačí kostný cement na miesto určenia a následne vtlačí endoprotézu do kostného cementu (obr. 6.29). Pri konci pracovnej fázy narastá počet polymérnych reťazcov, rastie polymerizačná teplota, polymérne reťazce sa upevňujú a strácajú svoju pohyblivosť.

Fáza tuhnutia (tvrdnutia): Počas fázy tuhnutia sa polymerizačná reakcia dostáva do svojej poslednej fázy s názvom terminácia. Nárast polymérnych reťazcov sa končí, pričom sú už nepohyblivé. Cement je už stvrdnutý, dosahuje vrcholovú teplotu polymerizácie. Kostný cement po dosiahnutí vrcholovej teploty začína postupne chladnúť. Ochladzovanie zabezpečuje krvná cirkulácia, okolité tkanivo a endoprotéza. Fázu tuhnutia výrazne skracaie vákuové miešanie kostného cementu.

Dĺžku týchto fáz, najmä pracovnú fázu a fázu tvrdnutia kostného cementu ovplyvňuje spôsob miešania – pri ručnom miešaní je pracovná fáza dlhšia a pri vákuovom kratšia. Každý výrobca kostného cementu udáva graf s časmi pre jednotlivé fázy prebiehajúce v kostnom cemente. Časy všetkých fáz prebiehajúcich v kostnom cemente sa dajú ovplyvňovať teplotou a vlhkosťou v miestnosti, v ktorej sa s kostným cementom pracuje. Napríklad, čím je nižšia teplota v miestnosti, tým sú dlhšie všetky fázy prípravy kostného cementu.



Obr. 6.29 Vstrekovanie kostného cementu pomocou striekačky do kosti

6.7.15 Použitie kostných cementov v súčasnej medicíne

V súčasnej medicíne má kostný cement širšie použitie. Okrem hlavného použitia na fixáciu endoprotéz ho používame pri liečbe infektu po endoprotéze ako dočasné výplne a spacers, pri liečbe osteomyelitídy (zápalu kostnej drene), pri liečbe zlomenín a pri výplni kostných defektov pri nádoroch, alebo nádorových metastázach do kostí, pri liečbe osteoporotických zlomenín a v neposlednom rade kalcium – fosfátové cementy na výplne zlomenín, kostných cýst a rekonštrukčné kostné výkony.

Fixácia endoprotéz

Z výsledkov štúdií endoprotetických registrov vyplýva, že cementový typ fixácie v oblasti bedrového kĺbu pre femorálny (stehenný) a acetabulárny komponent (oblasť

jamky bedrového kĺbu) vykazuje veľmi dobré dlhodobé výsledky (15 rokov a viac). Rovnaké a v niektorých parametroch aj lepšie výsledky vykazuje tento typ fixácie pri endoprotéze kolenného kĺbu. Pri ramennom a ostatných kĺboch je cementová fixácia menej častá, ale spoľahlivá alternatíva.

Cementový spacer

Ak dôjde k infekcii po totálnej endoprotéze (celosvetovo sa pohybuje medzi 1 – 2 % všetkých implantácií), podľa údajov SAR na Slovensku je podiel septických uvoľnení okolo 1 % (<http://sar.mfn.sk>), eradikácia (ničenie choroboplodných organizmov) je obtiažna. Postupné uvoľňovanie a vytvorenie pozápalovej membrány okolo implantátu vedie ku kostnej resorbci. Jedinou možnosťou ako eradikovať kostný zápal je odstránenie implantátu. Aj keď jednodobá reimplantácia (*one – stage*), t. j. odstránenie implantátu a počas tej istej anestézie implantovanie nového implantátu, vykazujú dobré výsledky, z dlhodobého hľadiska vykazuje lepšie výsledky dvojdobá reimplantácia (*two – stage*). Na zachovanie dĺžky končatiny je nutné zaviesť do priestoru po implantáte *spacer*, obvykle vytvorený z PMMA cementu s prítomnosťou antibiotík (ATB). Takýto spacer je možné vytvoriť priamo na operačnej sále, do prefabrikovanej formy, alebo implantovať priemyselne vyrábaný. Tento je po vyliečení nahradený definitívnou endoprotézou.

Osteomyelitída

Chronický kostný infekčný stav, kedy je kostné tkanivo napadnuté bakteriálnym zápalom, ktorý vytvára kavitárne defekty. Tieto môžu obsahovať devitalizované kostné fragmenty – *sekvestre* a tým pôsobiť ako fokálny zdroj infekcie. Nová kosť sa vytvára na okrajoch, pod periostom (periost = okostica, väzivová blana na povrchu kosti), ktorý je oddelený od kortikálnej (kompaktnej) kosti zápalovým procesom – *involucurum*. Liečbou je odstránenie všetkých mŕtvych častí kosti a sekvestrov, ako aj mäkkých častí tkaniva. Z kosti je odstránené aj membránové mäkké tkanivo. V mnohých prípadoch je oslabenú kosť potrebné vystužiť a to PMMA cementom, ktorý slúži aj ako nositeľ ATB. Ako nosič ATB sa používajú aj PMMA cementové guľôčky.

Osteoporóza

Osteoporóza sa stáva jedným z hlavných problémov starnúcej populácie. S predlžujúcou sa priemernou dĺžkou života narastá počet pacientov s osteoporózou. Na jednej strane je primárna osteoporóza, ako dôsledok starnutia, zvýšeným rizikom pre gerontologickú časť populácie, sekundárna osteoporóza je výrazným rizikovým faktorom pre všetky vekové skupiny. Zlomeniny distálneho predlaktia vyžadujúce stabilizáciu v porotickom kostnom tkanive v niektorých prípadoch vyžadujú spongioplastiku (operačné prenesenie a doplnenie kosti vlastným zdravým kostným tkanivom) alebo augmentáciu (augmentácia = doplnenie, dostavba) s kostným cementom. Ostatné zlomeniny – intra

a extrakapsulárne zlomeniny krčku stehennej kosti (intrakapsulárne zlomeniny = zlomeniny vo vnútri kĺbového puzdra, extrakapsulárne zlomeniny = zlomeniny mimo kĺbového puzdra) a zlomeniny dlhých kostí, pri ktorých sa využíva dlahová technika, vyžadujú použitie 3,5 mm kortikálnych skrutiek. V niektorých prípadoch sa pri strhnutí závitú využívajú PMMA kostné cementy ako „chemické kotvy“ na opätovné ukotvenie týchto skrutiek v pôvodných otvoroch. Cement sa aplikuje pred polymerizáciou a po vytvrdnutí sa vyvrtá otvor pre skrutku vrtákom 3,2 mm, prereže sa kortikálny závit 3,5 mm a skrutka sa následne dotiahne do vytvrdnutého cementu.

Vertebroplastika a kyfoplastika stavcov

V súčasnosti je veľmi rozšírená liečba zlomenín tiel stavcov hlavne v osteoporotickom teréne vertebroplastikou a kyfoplastikou. Vertebroplastika predstavuje liečebný postup, kedy na obnovenie výšky pri zlomenine tela stavca sa aplikuje kostný cement pomocou striekačky pod tlakom. Kyfoplastika predstavuje perkutánne (uskutočnené cez kožu) zavedenie balónkovitého katétra do skolabovaného stavca pod RTG kontrolou. Pomocou vysokého tlaku sa balónik naplní a po obnovení výšky a tvaru tela stavca sa aplikuje kostný cement.

Iné použitie kostných cementov

V poslednom čase boli publikované aj netradičné, ale úspešné spôsoby použitia kostných cementov, napr. avaskulárna nekróza (postupné odumieranie kostí v dôsledku nedostatku prekrvenia) hlavice stehrovej kosti liečená plombážou kostným cementom, liečba cýst na netradičných lokalitách.

Použitie kostných cementov – zhrnutie

V liečbe poranení a defektov skeletu má ortopédia v kostných cementoch dobrú náhradu kostného tkaniva v ošetrovaní kostných metastáz, osteomyelitídy, fixácie osteoporotických zlomenín. Rovnako aj pre výplne defektov, kostných cýst a infekčných defektov má kostný cement nenahraditeľnú funkciu. S rozširujúcou sa indikáciou a novými bioresorbovateľnými cementmi sa kostné cementy stávajú potenciálnou náhradou kostného tkaniva a ich použiteľnosť v klinickej praxi rastie.

ZOZNAM POUŽITEJ A ODPORÚČANEJ LITERATÚRY

- [1] BAREŠ, R., A.: *Kompozitní materiály*. SNTL Praha 1988.
- [2] BERNÁTHOVÁ, I. - BURŠÁK, M.: *Biomateriály a biotolerancie*, HF TU Košice, 2009.
- [3] *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. Ratner, B. D. – Hoffman, A. S. - Schoen, F. J. – Lemons, J. E. eds., Elsevier Sci.. New York. 1996.
- [4] BLACK, J.: *Biological Performance of Materials, Fundamentals of Biocompatibility*, 1999, Marcel Dekker, Inc., Basel.
- [5] BREUSCH, S. - Malchau, H.: *The Well-cemented Total Hip Arthroplasty : Theory and Practice*. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2005.
- [6] CUMMINGS, K. et al.: *Understanding Physics*, John Wiley & Sons, USA 2004.
- [7] ČÍHAL, V.: *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Academia, Praha, 1999.
- [8] *Engineering Materials for Biomedical Applications*, Ed. S.H.Teoh, 2004, World Scientific, Publishing Co., Ltd., London.
- [9] FILIP, P.: *Progresivní typy biomateriálů*, VŠB TU Ostrava, Ostrava 1995.
- [10] GAŽO, J. – KOHOUT, J. – SERÁTOR, M. – ŠRAMKO, T. – ZIKMUND, M.: *Všeobecná a anorganická chémia*. ALFA, Bratislava, 1981.
- [11] HADZIMA, B. – LIPTÁKOVÁ, T.: *Základy elektrochemickej korózie kovov*. EDIS – vydavateľstvo ŽU, Žilinská univerzita v Žiline, Žilina 2008.
- [12] HAVALDA, A.: *Kompozitné materiály*. STU Bratislava 1994.
- [13] HENESS, G. - NISSAN-BEN, B.: *Innovative bioceramics*. Materials Forum, 27 (2004).
- [14] HILL, D.: *Design engineering of biomaterials for medical devices*. John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [15] HRIVŇÁK, I.: *Výber materiálov a nové materiálové technológie*. Hutnícka fakulta TU, Košice, 1995.
- [16] HRIVŇÁK, I.: *Biokompatibilné materiály*, STU Bratislava, Bratislava 2010.
- [17] CHANG, R.: *Chemistry*. 4th edition, York Graphic Services USA, 1991.
- [18] CHRÁSTOVÁ, V. – BORSIG, E.: *Makromolekulová chémia*. STU Bratislava 1996.
- [19] KOMAN, M. – JAMNICKÝ, M. – MAJLING, J.: *Anorganické materiály*. STU press, Bratislava, 2001.

- [20] KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, J.: *Všeobecná a anorganická chémia*. Osveta, 2007.
- [21] LÁSKA, L.: *Fullerény – jejich historie a součastnost*. Československý časopis pro fyziku, svazek 47 Praha, 1997.
- [22] LEWIS, G. - JANNA, S. - BHATTARAM, A.: Influence of the method of blending an antibiotic powder with an acrylic bone cement powder on physical, mechanical, and thermal properties of the cured cement. In *Biomaterials*. ISSN 0142-9612, 2005, vol. 26, no. 20.
- [23] LIPTÁKOVÁ, T.: *Bodová korózia nehrdzavejúcich ocelí*. EDIS – vydavateľstvo ŽU, Žilinská univerzita v Žiline, Žilina 2009.
- [24] MAJLING, J. - PLESCH, G.: *Technológia špeciálnych anorganických materiálov*. Vydavateľstvo STU v Bratislave. Bratislava 2002.
- [25] MARKOVIČOVÁ, L.: *Kompozitné materiály s magnetickými plnivami*. FCHPT STU Bratislava, 2009.
- [26] MLEZIVA, J. – ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery – výroba, štruktúra, vlastnosti a použitie*. SOBOTÁLES Praha, 2000.
- [27] MÜLLER, U.: *Biocompatibility testing of medical devices*, Medical Device Technology, Aug. 28, 2007.
- [28] ONDREJKOVIČOVÁ, I. - HOREJOVÁ, J. - HUDECOVÁ, D. - KASZONYI, A.: *Spoločná budúcnosť chémie a biológie*, Vydavateľstvo STU, Bratislava 2006.
- [29] PARK, J. B. - BRONZINO, J. D.: *Biomaterials: Principles and Applications*. CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [30] POKLUDA, J. – KROUPA, F. – OBDRŽÁLEK, L.: *Mechanické vlastnosti a štruktúra pevných látok*. Vysoké učení technické v Brne, Fakulta strojná, PC – DIR spol. s.r.o. – Nakladateľství Brno, 1994.
- [31] PUŠKÁR, A. – MICHEL, J. – PULC. V.: *Náuka o materiáli I*. ŽU, Žilina, 1998.
- [32] SKOČOVSKÝ, P.: *Náuka o materiáli*. Alfa, Bratislava, 1982.
- [33] SKOČOVSKÝ, P. – BOKŮVKA, O. – PALČEK, P.: *Náuka o materiáli*. EDIS – vydavateľstvo ŽU, Žilinská univerzita v Žiline, Žilina, 1996.
- [34] SØBALLE, K.: *Acta Orthop. Scand.* No. 64, 255 (1993).
- [35] ŠTEPEK, J. – ZELINGER, J. – KUTA, A.: *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*, SNTL Praha 1989.
- [36] WALTER, M. J.: *Stainless steels for Medical Implants, Advanced Materials and Processes*, April 2006.

- [37] WISE, D. L. et al.: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Part A, Materials, vol.1, part A, Marcel Dekker, USA 1995.
- [38] WISE, D. L. et al.: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Part A, Materials, vol.2, part A, Marcel Dekker, USA 1995.
- [39] WISE, D. L. et al.: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Part B, Applications, vol.1, part A, Marcel Dekker, USA 1995.
- [40] Wise, D. L. et al.: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Part B, Applications vol.2, part A, Marcel Dekker, USA 1995.
- [41] YASZEMSKI, M. J. et al.: *Biomaterials in Orthopedics*, New York: Marcel Dekker, 2004,457 s.
- [42] ZATKALÍKOVÁ, V. - LIPTÁKOVÁ, T.: *Základy chémie pre technikov*. EDIS – vydavateľstvo ŽU, Žilinská univerzita v Žiline, Žilina 2013.