

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Medicinální použití titanu

Miroslava Jonáková

Bakalářská práce

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Miroslava Jonáková**
Osobní číslo: **C13127**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Medicínální využití titanu**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s literárně dostupnými informacemi o titanu a jeho slitinách.
2. Proveďte literární rešerši o aplikacích titanu a jeho slitin v medicíně.
3. Získané údaje přehledně zpracujte.
4. Vyhodnoťte a diskutujte nalezené poznatky s ohledem na současný i budoucí potenciál.
5. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**
Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2016**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 30. 6. 2017

Miroslava Jonáková

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat panu prof. Ing. Petru Němcovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky při tvorbě této bakalářské práce.

Anotace

Tato bakalářská práce byla vytvořena formou literární rešerše, která shrnuje základní informace o titanu a jeho použití pro medicínské aplikace.

V úvodních kapitolách jsou uvedeny vlastnosti čistého titanu a titanových slitin. Příkladem je zařazení titanu v periodické tabulce prvků nebo fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti titanu. Tato bakalářská práce také poskytuje informace o způsobu výroby titanu, chemickém složení jednotlivých slitin a nejčastějším využití titanových materiálů jak v dentální implantologii tak i ortopedii a traumatologii.

Klíčová slova

titan, slitiny titanu, vlastnosti titanu, výroba titanu, titan v medicíně, nitinol

Title

The use of Titanium in medicine

Annotation

This bachelor thesis was created as a form of literature research, which summarizes the basic information about Titanium and its use for medical applications.

In the introductory chapters, properties of pure Titanium and Titanium alloys, such as its position in periodic table of elements or physical, chemical and mechanical properties of Titanium are presented. This bachelor thesis also provides information about the production of Titanium, chemical composition of Titanium alloys and the most common applications of titanium materials in dental implantology, orthopedics and traumatology.

Keywords

titanium, titanium alloys, the properties of titanium, production of titanium, titanium in medicine, nitinol

Obsah

1	Úvod.....	12
2	Titan a jeho slitiny	14
2.1	Zařazení titanu do periodické soustavy prvků	14
2.2	Vlastnosti titanu a jeho slitin	15
2.2.1	Fyzikální vlastnosti titanu	16
2.2.2	Fyzikální vlastnosti slitin titanu	17
2.2.3	Chemické vlastnosti titanu.....	18
2.2.4	Chemické vlastnosti slitin titanu.....	18
2.2.5	Mechanické vlastnosti titanu	18
2.2.6	Mechanické vlastnosti slitin titanu	20
3	Výroba titanu a jeho použití.....	21
3.1	Historie výroby titanu	21
3.2	Současná výroba titanu	21
3.2.1	Suroviny pro výrobu titanu	22
3.2.2	Procesy výroby	24
3.3	Použití titanu	30
4	Slitiny titanu a jejich použití.....	31
4.1	Druhy slitin	31
4.1.1	Slitiny typu α	32
4.1.2	Slitiny typu $\alpha+\beta$	34
4.1.3	Slitiny typu β	35
4.2	Použití slitin titanu	35
5	Použití titanu a jeho slitin v medicíně.....	37
5.1	Klasifikace materiálu pro implantologii	37
5.2	Biomateriál a biokompatibilita	38

5.3	Dentální implantologie	39
5.3.1	Klasifikace dentálních implantátů	39
5.3.2	Povrchová úprava dentálního titanového implantátu.....	42
5.4	Použití titanu a jeho slitin v ortopedii	43
5.4.1	Klasifikace ortopedických implantátů	44
5.4.2	Povrchová úprava ortopedického titanového implantátu.....	51
5.5	Titanová intermetalika	52
5.5.1	Slitiny titanu s tvarovou pamětí	53
5.5.2	Nitinol a jeho použití v medicíně.....	54
6	Závěr	57
7	Seznam použité literatury	59

Seznam ilustrací

Obrázek 1 Složení zemské kůry ^[5]	14
Obrázek 2 Periodická soustava prvků ^[7]	15
Obrázek 3 Krystalové mřížky titanu 1) α modifikace (hexagonální) 2) β modifikace (kubická) ^[8]	17
Obrázek 4 Světová produkce ilmenitu ^[11]	22
Obrázek 5 Světová produkce rutilu ^[11]	23
Obrázek 6 Rutil ^[13]	23
Obrázek 7 Ilmenit ^[12]	23
Obrázek 8 Sfen neboli titanit ^[15]	24
Obrázek 9 Perovskit ^[14]	24
Obrázek 10 Titanová houba ^[18]	26
Obrázek 11 Schéma výroby titanu Krollovou metodou ^[16]	27
Obrázek 12 Zařízení na výrobu titanu podle Krolla ^[16]	28
Obrázek 13 Použití titanu v leteckém průmyslu ^[19]	30
Obrázek 14 Mikrostruktura α slitiny, rovnoosá zrna ^[17]	33
Obrázek 15 Mikrostruktura slitiny Ti-6Al-4V ^[17]	34
Obrázek 16 Válcový implantát, F (fixtura), A (abutment, podpěra), S (suprakonstrukce, korunka) ^[30]	40
Obrázek 17 Čepelkové implantáty ^[30]	40
Obrázek 18 Rentgenový snímek čepelkových implantátů ^[30]	40
Obrázek 19 Miniimplantát ^[30]	41
Obrázek 20 Kotevní implantát pro ortodoncii ^[30]	41
Obrázek 21 Rentgenový snímek transdentálních implantátů ^[30]	42
Obrázek 22 Chemicky upravený titanový povrch s bioaktivními vlastnostmi (Bio [®]) ^[30]	43
Obrázek 23 Titanový dřík ^[37]	45

Obrázek 24 Necementový plášť jamky ^[37]	45
Obrázek 25 Kotvící titanové šrouby ^[37]	45
Obrázek 26 Kompletní kyčelní implantát ^[37]	46
Obrázek 27 Rentgenový snímek použití kyčelního titanového implantátu ^[35]	46
Obrázek 28 Totální kolenní náhrada ^[37]	47
Obrázek 29 Titanová tibiální část kolenního implantátu ^[29]	47
Obrázek 30 Titanový dřík tibiální komponenty ^[37]	48
Obrázek 31 Rentgenový snímek kolenního implantátu ^[39]	48
Obrázek 32 Titanová hlavice humeru ^[37]	49
Obrázek 33 Titanový loketní implantát ^[40]	49
Obrázek 34 Titanový zápěstní implantát ^[40]	50
Obrázek 35 Částečná náhrada pánevní kosti ^[37]	50
Obrázek 36 Rentgenový snímek náhrady pánevní kosti ^[37]	51
Obrázek 37 Nanostrukturovaný povrch titanu ^[33]	52
Obrázek 38 Schéma martenzitické transformace ^[41]	53
Obrázek 39 Jednotlivé kroky a struktury při vyvolání jevu tvarové paměti ^[41]	54
Obrázek 40 Použití nitinolu v ortopedii a traumatologii ^[42]	55
Obrázek 41 Použití nitinolu v ortodoncii ^[43]	56
Obrázek 42 Nitinolový stent ^[44]	56
Obrázek 43 Nitinolové nástroje na čištění kořenových kanálků ^[45]	56

Seznam tabulek

Tabulka 1 Přírodní izotopy titanu ^[6]	15
Tabulka 2 Vybrané fyzikální vlastnosti titanu ^[6]	16
Tabulka 3 Vybrané fyzikální vlastnosti vybraných slitin ^[1]	17
Tabulka 4 Procentuální zastoupení nečistot nejčistších forem titanu ^[6]	19
Tabulka 5 Přehled některých mechanických vlastností titanu ^[1]	19
Tabulka 6 Některé mechanické vlastnosti vybraných slitin titanu ^[6]	20
Tabulka 7 Složení vybraných slitin titanu typu α ^[1]	33
Tabulka 8 jednofázové slitiny titanu typu β ^[1]	35
Tabulka 9 Přehled použití titanových slitin ^[26]	36

1 Úvod

V dnešní době se v technické praxi setkáváme s celou řadou kovových, ale i nekovových materiálů. Kovy, jako nejpočetnější skupina prvků v periodické soustavě mají využití v mnoha odvětvích. Nejběžnějším příkladem je ocel, se kterou přicházíme do kontaktu téměř denně. Pro speciální aplikace se využívají neželezné kovy. Do skupiny neželezných kovů řadíme také titan, který pro své příznivé fyzikální, chemické i mechanické vlastnosti našel uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu jako je například letecký, chemický, lodní a automobilový průmysl.

Titan našel uplatnění také v medicíně. Stal se jedním z nejdůležitějších kovů v dentální i ortopedické implantologii, a také v ortodoncii.

Cílem této práce bylo vytvoření uceleného přehledu základních charakteristik titanu a jeho slitin. V úvodních kapitolách je titan zařazen do periodické soustavy prvků a jsou detailněji popsány fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti titanu a jeho slitin.

Titan byl objeven koncem 18. století, ale připravit dostatečně čistý kov se podařilo až roku 1910. Následně trvalo dalších 40 let než W. J. Kroll vypracoval takovou metodu výroby, která by byla použitelná v provozních podmínkách. Tímto postupem, nazývaným též Krollův proces, se titan vyrábí dodnes.

Následující kapitola je věnovaná výrobě titanu a jeho slitin. Zpracování, ale i výroba titanu jsou náročné především kvůli jeho vysoké reaktivitě za zvýšené teploty. Poměrně obtížný a finančně náročný způsob výroby titanu se negativně podepisuje také na jeho ceně. Již zmíněná Krollova metoda je nejpoužívanějším výrobním procesem. Byly však vypracovány i další postupy výroby. Například pomocí elektrolýzy, redukce chloridu titaničitého vodíkem, anebo termický rozklad chloridu titanatého. Titan je velmi přínosný materiál pro mnoho odvětví průmyslu i pro zdravotnictví. Proto se neustále vyvíjí nové a zdokonalují stávající metody výroby, aby došlo ke zkvalitnění výsledných výrobků.

Značná pozornost byla také věnována titanovým slitinám, které mají, stejně jako titan, široké spektrum uplatnění.

Hlavní pozornost však byla věnována použití titanu a jeho slitin v medicínských aplikacích. V úvodních podkapitolách byly popsány vlastnosti materiálu pro použití v implantologii.

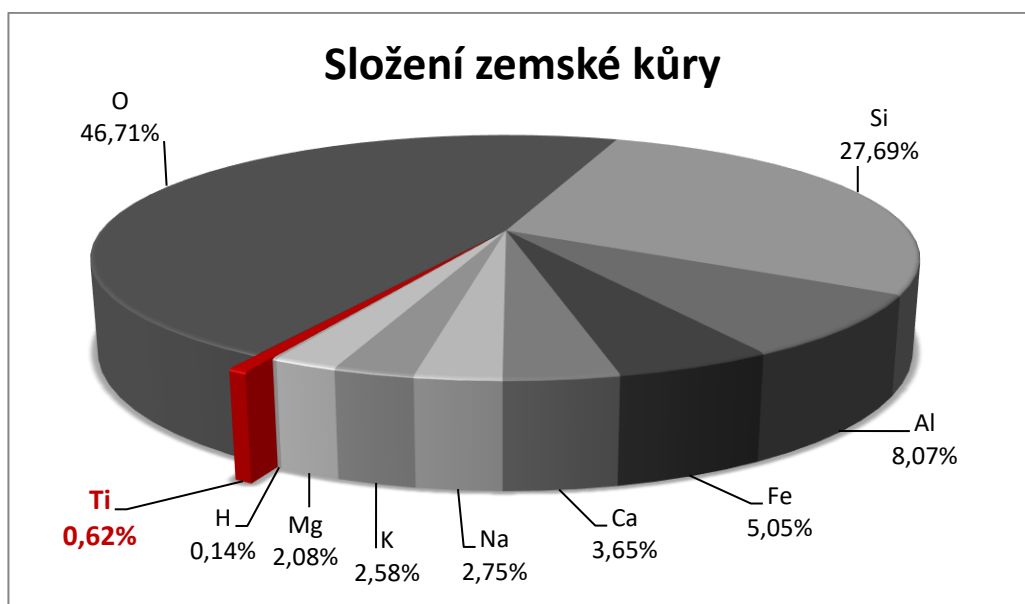
Titan a jeho slitiny se používají především v dentální implantologii, jako válcové implantáty, čepelkové implantáty, miniimplantáty, kotevní implantáty a transdentální implantáty. Všechny typy těchto implantátů jsou v této práci stručně charakterizovány a je uvedeno jejich konkrétní použití v praxi. Dále se titan využívá v ortopedii, a to zejména na výrobu tzv. endoprotéz. Příkladem jsou kyčelní implantáty, kolenní implantáty, implantáty používané při operacích ruky, ale i speciální implantáty vyrobené přesně podle potřeby pacienta.

V závěru práce je také uvedena slitina niklu a titanu tzv. Nitinol a jeho použití v medicíně.

2 Titan a jeho slitiny

Titan je kov, který byl objeven koncem 18. století, konkrétně v letech 1791 a 1795. W. Gregor a M. K. Klaproth nezávisle na sobě objevili neznámý prvek, který nazvali titan. Příprava dostatečně čistého kovového titanu se dlouho nedařila, až v roce 1910 se příprava podařila M. A. Hunterovi. Své praktické využití našel titan až v roce 1948. Dnešní nejpoužívanější výrobní metodou je Krollova metoda. ^[1, 2]

Titan je devátým nejrozšířenějším prvkem zemské kůry. Po železu je to druhý nejrozšířenější přechodný prvek. Vyskytuje se především ve formě oxidů, jako jsou například rutil a brookit (oba ve formě TiO_2), titanit (CaTiSiO_5), ilmenit (FeTiO_3) a perovskit (CaTiO_3). Ve stopových množstvích doprovází i jiné rudy jako jsou křemičitany, rudy železa, vzácné zeminy a podobně. Následující obrázek 1 ilustruje procentuální zastoupení jednotlivých prvků v zemské kůře. ^[3, 4]



Obrázek 1 Složení zemské kůry ^[5]

2.1 Zařazení titanu do periodické soustavy prvků

Titan má atomové číslo 22 a relativní atomovou hmotnost 47,88. Je to prvek, který patří do 4. skupiny (IV. B) a do 4. periody Periodické soustavy prvků, řadí se tedy do skupiny přechodných prvků. Atom titanu má dva 4s a dva 3d valenční elektrony a jeho elektronová

konfigurace je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. V přírodě se titan vyskytuje jako směs pěti stabilních izotopů, jak uvádí následující tabulka 1: [6]

Tabulka 1 Přírodní izotopy titanu [6]

Hmotnostní číslo	46	47	48	49	50
Procentuální zastoupení	7,95	7,75	73,43	5,51	5,34

Titan je v Periodické soustavě prvků ve stejné periodě jako železo, nikl a měď, viz obrázek 2. Jeho vlastnosti jsou podobné zirkonu. [1]

Periodická soustava prvků

The periodic table shows elements grouped into color-coded categories: alkalicke kovy (red), kovy alkalických zemin (orange), přechodné kovy (purple), kovy (blue), polokovy (light blue), nekovy (green), halogeny (yellow-green), and vzácné plyny (yellow). Titanium (Ti, atomic number 22) is highlighted in red. The lanthanoid and actinoid series are shown at the bottom.

Obrázek 2 Periodická soustava prvků [7]

2.2 Vlastnosti titanu a jeho slitin

Titan je stříbrolesklý, tvrdý, křehký, tažný kov, který je stálý na vzduchu. Jeho nejběžnější oxidační stav je IV, méně častý oxidační stav III a II. Titanité a titanaté soli jsou silná redukční činidla, která vznikají nejlépe katodickou redukcí titaničitých sloučenin. Tato redukce je doprovázena barevnou změnou od červenofialové až na modrou. [3]

Titan se za vyšších teplot slučuje s O₂, N₂, C a halogeny. Nejlépe se rozpouští v HF na H₂[TiF₆]. Ve zředěné HCl vzniká za zvýšené teploty fialový [Ti(H₂O)₆]Cl₃.^[3]

2.2.1 Fyzikální vlastnosti titanu

Následující tabulka 2 obsahuje přehled vybraných fyzikálních vlastností titanu. Mnoho vlastností je závislých především na teplotě, čistotě kovu a také na jeho složení. Například rozdíly v elektrické a tepelné vodivosti a plastickém chování jsou způsobeny především poruchami v krystalové mřížce. V některých případech ovlivní fyzikální vlastnosti jen nepatrné množství jiného prvku. Se snižující se čistotou titanu se zvyšují hodnoty elektrického odporu, pevnosti a tvrdosti.^[6]

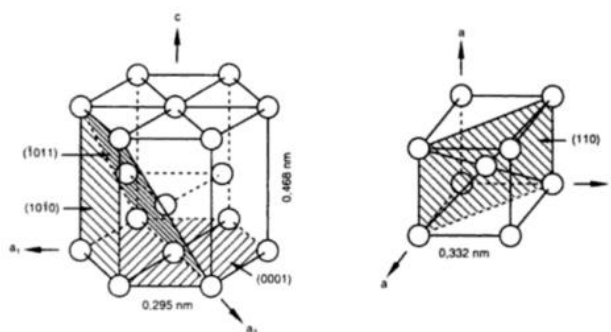
Tabulka 2 Vybrané fyzikální vlastnosti titanu^[6]

Relativní atomová hmotnost	22
Bod tání	1668 ± 50 °C
Bod varu	3500 °C
Atomový poloměr	0,145 nm (pro koordinační číslo 6 krystalové mřížky)
Hustota	4,51 g/cm ³
Modul pružnosti pro 25 °C	100-110 GPa
Modul tuhosti pro 25 °C	411,8-431,5 GPa
Elektrický měrný odpor pro 25 °C	42 μΩ×cm

Titan se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích. První modifikace α má hexagonální mřížku, těsně uložené atomy a je stálá do teploty 882 °C. Druhá modifikace β má krychlovou mřížku a je stálá při teplotách vyšších než 882 °C. Na fázi α mají určitý vliv nečistoty a to i kyslík a dusík, které tvoří s titanem tuhý roztok a tím zvětšují rozměry elementární buňky ve směru kolmém na základní rovinu.^[1]

Ze základní mřížky se odvozují i plastické vlastnosti titanu. Titan α má oproti jiným kovům jako je například zinek, hořčík nebo kadmium více možností skluzových rovin.^[1]

Obrázek 3 ukazuje krystalické struktury jednotlivých modifikací titanu. Vlevo je znázorněná hexagonální a vpravo krychlová mřížka.^[8]



Obrázek 3 Krystalové mřížky titanu 1) α modifikace (hexagonální) 2) β modifikace (kubická) [8]

2.2.2 Fyzikální vlastnosti slitin titanu

Fyzikální vlastnosti slitin titanu jsou rozhodující pro jejich použití. Tabulka 3 uvádí vybrané vlastnosti některých slitin titanu jako je například měrná váha, jejíž hodnota se v porovnání s čistým titanem mění jen málo. Odchylka od čistého titanu je zpravidla 3 až 6 %. Důvodem je malý obsah legujících prvků. Také měrné teplo se mění v porovnání s čistým titanem málo. Odchylka je většinou $\pm 0,01$ cal/g $^{\circ}\text{C}$. Tepelná roztažnost je u slitin titanu větší než u čistého titanu, většina slitin má ale hodnoty blízké hodnotám čistého titanu. Pouze u některých slitin je rozdíl 15 až 30 %. Hustota se u komerčních slitin pohybuje v rozmezí 4,37 až 4,70 g/cm³, β slitiny dosahují hodnoty 4,94 g/cm³. Moduly pružnosti a tuhosti se zvyšují s rostoucím obsahem intersticiálních neboli vmezeřených prvků a hliníku. [1, 6]

Tabulka 3 Vybrané fyzikální vlastnosti vybraných slitin [1]

Slitina	Měrná váha (g/cm ³)	Měrný el. odpor ($\mu\Omega \times \text{cm}$)	Tepelná vodivost (cal/cm s $^{\circ}\text{C}$)	Modul pružnosti (kg/mm ²)
Ti-Al 5-Sn 2,5	4,46	157,3	0,0174	11 950
Ti-Mn 8	4,70	92,5	0,0255	10 900
Ti-Al 4-Mn 4	4,52	154	0,0190	10 900
Ti-Al 6-V 4	4,43	176	0,0154	11 100
Ti-Al 7-Mo 4	4,48	175	0,0150	11 740
Ti-Al 5-Cr 2,75-Fe 1,25	4,52	147	0,018	11 250

2.2.3 Chemické vlastnosti titanu

Z chemického hlediska je titan velmi reaktivní. V řadě prvků je mezi hořčíkem a beryliem, přesto je známá jeho vysoká odolnost proti korozi. Odolnost proti korozi v některých prostředích převyšuje i speciální nerezavějící oceli a antikorozivní slitiny. Standardní elektrodový potenciál reakce $\text{Ti} \leftrightarrow \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$ je - 1,75 V. Čím více se hodnota napětí blíží k 0 nebo čím vyšší je kladná hodnota napětí, tím je lepší odolnost vůči korozi. Na povrchu titanu se vytváří tenká a stabilní vrstva ochranného filmu oxidu, která se okamžitě po mechanickém poškození obnovuje. Toto obnovení probíhá v případě, že je v prostředí přítomný kyslík. Kromě kyslíku (i vzdušného) obdobně působí oxidační činidla jako například manganistan draselný a kyselina chromová.

Titan je méně odolný proti korozi v silně redukujícím prostředí. Ochranná vrstva oxidu je zničena za působení suchého chloru, suchého kyslíku a červené dýmavé kyseliny dusičné. ^[1, 6]

2.2.4 Chemické vlastnosti slitin titanu

Přidavky ušlechtilých i jiných kovů jako je například molybden, zirkon, hafnium, tantal, nikl a niob zlepšují odolnost titanu vůči korozi. Oproti tomu přídavky železa, chromu, hliníku, stejně jako vysoké hladiny kyslíku, dusíku a vodíku snižují odolnost titanu vůči korozi. Přídavek hliníku zvyšuje poškození kovu v důsledku koroze nad teplotu 200 °C. ^[6]

2.2.5 Mechanické vlastnosti titanu

Mechanické vlastnosti titanu závisí především na obsahu a druhu nečistot přítomných v kovu. Největší čistotu vykazuje jodidový a elektrolyticky rafinovaný titan. Tyto druhy titanu stále ještě obsahují i stopy jiných prvků vzhledem k vysoké afinitě titanu k atmosférickým plynům. Se zvyšující se velikostí částic dochází ke snížení pevnosti v tahu a meze kluzu, ale zároveň dochází ke zvýšení tažnosti. ^[1, 6]

Tabulka 4 zobrazuje přehled nejčistších forem titanu a jejich procentuální obsah nečistot.

Tabulka 4 Procentuální zastoupení nečistot nejčistších forem titanu [6]

Nečistota	O	N	C	H	Fe	Al
Jodidový titan	0,021	0,004	0,015	/	0,005	0,04
Elektrolytický titan	0,020	0,003	0,009	0,003	0,001	/

Titan pro komerční využití, obsahující kyslík, dusík a vodík ve větší míře, je pevnější, ale méně odolný. Jediným prvkem přidávaným pro zlepšení mechanických vlastností, jako je například pevnost, je kyslík. Ostatní nečistoty jako je železo a uhlík jsou nečistoty, které se do struktury titanu dostávají při jeho výrobě. [6]

Následující tabulka 5 zobrazuje přehled vybraných mechanických vlastností titanu.

Tabulka 5 Přehled některých mechanických vlastností titanu [1]

Tvrдост	130 až 240 kg/mm²
Mez kluzu a mez pevnosti	0,75 až 0,9
Modul pružnosti	$(11,02 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$
Vnitřní tření	$2,5 Q^{-1} \times 10^{-4}$
Mez únavy	30,5 až 43,5 kg/mm ²
Vrubová houževnatost	10 kgm/cm ² (při obsahu H kolem 0,001 %)

Tvrдост – podle Brinella se hodnoty pohybují v rozmezí 130 až 240 kg/mm². Vickersovy hodnoty jsou o 20 až 30 jednotek vyšší než předchozí výsledky podle Brinella.

Mez kluzu – tuto veličinu lze snadno srovnávat s hodnotami středně nebo málo legovaných konstrukčních ocelí, stejně tak se hodnotám ocelí podobají hodnoty **meze pevnosti**.

Tažnost a kontrakce – titan má oproti legovaným ocelím stejné pevnosti vyšší hodnoty tažnosti. Tyto hodnoty velmi závisí na obsahu nečistot.

Vrubová houževnatost – na vrubovou houževnatost značně působí především přítomnost vodíku, který má malý vliv na pevnost a tažnost. Například u titanu menší čistoty je pevnost vyšší, dochází ke zhoršení tažnosti asi o 1/3 a vrubová houževnatost se sníží až 5×. [1]

2.2.6 Mechanické vlastnosti slitin titanu

Slitiny titanu mají oproti titanu lepší vlastnosti. Následující tabulka 6 obsahuje některé mechanické vlastnosti vybraných slitin titanu. ^[6]

Tabulka 6 Některé mechanické vlastnosti vybraných slitin titanu ^[6]

Slitina	Pevnost v tahu (MPa)	Hustota (g/cm³)	Modul pružnosti (GPa)
Ti 5 Al 2,5 Sn¹	830	4,48	110
Ti 6 Al 4 V	900	4,43	114
Ti 6 Al 5 Zr 0,5 MoSi	950	4,45	125
Ti 4 Al 4 Mo 2 Sn	1 100	4,60	114
Ti 15 Mo 3Nb 3 AlSi	1 030	4,94	96
Ti 15 V 3 Cr 3 Sn 3 Al	1 000	4,76	103

¹ Jednotlivá čísla ve slitinách vyjadřují hmotnostní procenta obsahu prvků ve slitině.

3 Výroba titanu a jeho použití

Vznikající obtíže při výrobě titanu jsou způsobené především tím, že titan má velkou schopnost slučovat se při vyšších teplotách s kyslíkem, dusíkem, a i jinými prvky. Tato schopnost ztěžovala především izolaci titanu z jeho sloučenin. Při redukci oxidu titaničitého s uhlíkem vznikaly karbidy titanu nebo jimi silně znečištěný kov, který byl pro technickou praxi nevyužitelný a bezcenný, protože se nečistoty z titanu nedají běžnými způsoby rafinace odstranit. Bylo tedy nutné nalézt nové pracovní postupy, aby se vyrobil dostatečně čistý kov. Postupně byly vypracovány způsoby výroby titanu, které je možné uplatnit v provozním měřítku. ^[1]

3.1 Historie výroby titanu

Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole 2, titan byl poprvé objeven v roce 1791 anglickým vědcem Williamem Gregorem, který objevil neznámý prvek ve zbytku černého písku, který zpracovával kyselinou chlorovodíkovou. O čtyři roky později Němec Martin Klaproth objevil za použití fyzikálních prostředků oxid nového kovu v minerálu zvaném rutil. První zmínka o tomto oxidu byla publikována již v roce 1825, kdy Berzelius produkoval vzorky znečištěné formy titanu.

V roce 1910 M. A. Hunter začal vyrábět čistou formu titanu redukcí chloridu titaničitého sodíkem. Pánové Van Arkel a DeBoer dosáhli stejné čistoty titanu v roce 1925 prostřednictvím tepelného rozkladu jodidu titaničitého.

Komerční použití titanu umožnil až o 40 let později W. Kroll, který vypracoval provozní metodu výroby. Krollova metoda spočívá především v použití hořčíku, kdy chlorid titaničitý je redukován na kovový titan již zmíněným hořčíkem v ochranné atmosféře argonu. ^[1, 9]

3.2 Současná výroba titanu

Předními světovými dodavateli minerálů obsahující titanu jsou především Indie, Austrálie a Jihoafrická republika. Rusko a Čína jsou státy soběstačné. ^[9]

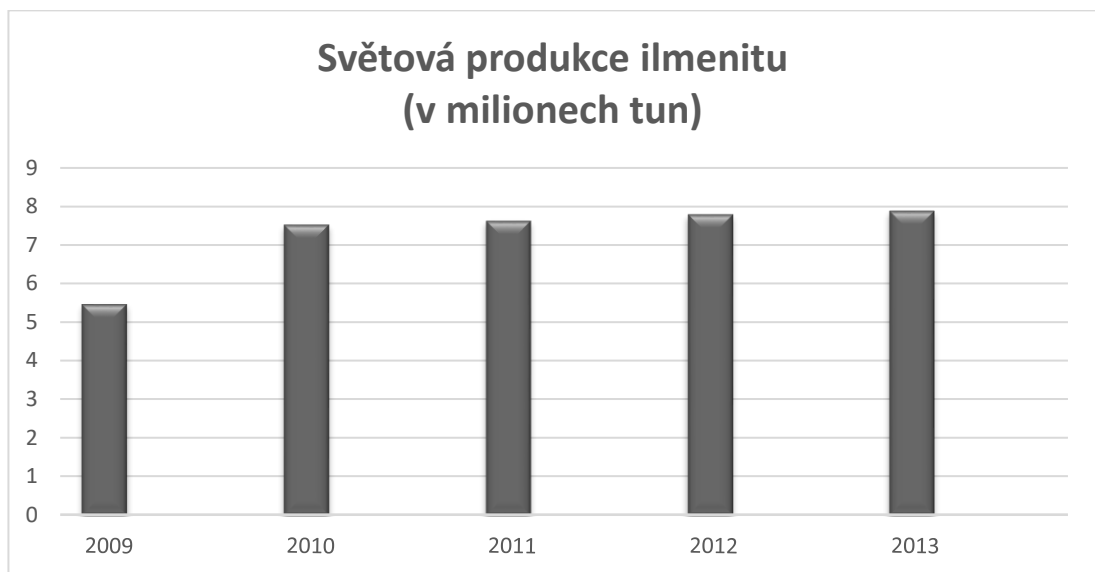
V roce 1961 byla světová roční výroba kovového titanu přibližně 15 000 tun. V dalších letech výroba titanu prudce stoupala. V roce 2014 byl roční produkce titanové houby 279 000 tun. ^[1, 24]

3.2.1 Suroviny pro výrobu titanu

V přírodě existuje přibližně 80 základních minerálů obsahujících titan. V nich se titan vyskytuje převážně ve formě TiO_2 nebo různých titaničitanů a křemičitanů. Pro praktické využití mají význam rutil, ilmenit, perovskit a sfen neboli titanit. ^[1]

Ilmenit (obrázek 6)

Jedná se o titaničitan železnatý (FeTiO_3) s obsahem 40 až 70 % TiO_2 . Mezi hlavní naleziště ilmenitu patří Rusko, USA, Indie, Norsko, Kanada, Finsko a další. Ilmenit se používá jak pro výrobu titanové běloby, tak i k výrobě ferotitanu, kde se současně využívá i obsah železa. Hlavní výhodou použití ilmenitu je jeho poměrně levná těžba, protože doly jsou většinou povrchové a ložiska ilmenitu jsou jen v malé hloubce pod povrchem. Jedná se o vyvřelou horninu, která svůj název získala podle pohoří v Rusku. Grafické znázornění světové produkce ilmenitu, které se pohybuje v milionech tun, ilustruje obrázek 4. ^[1, 9, 10]

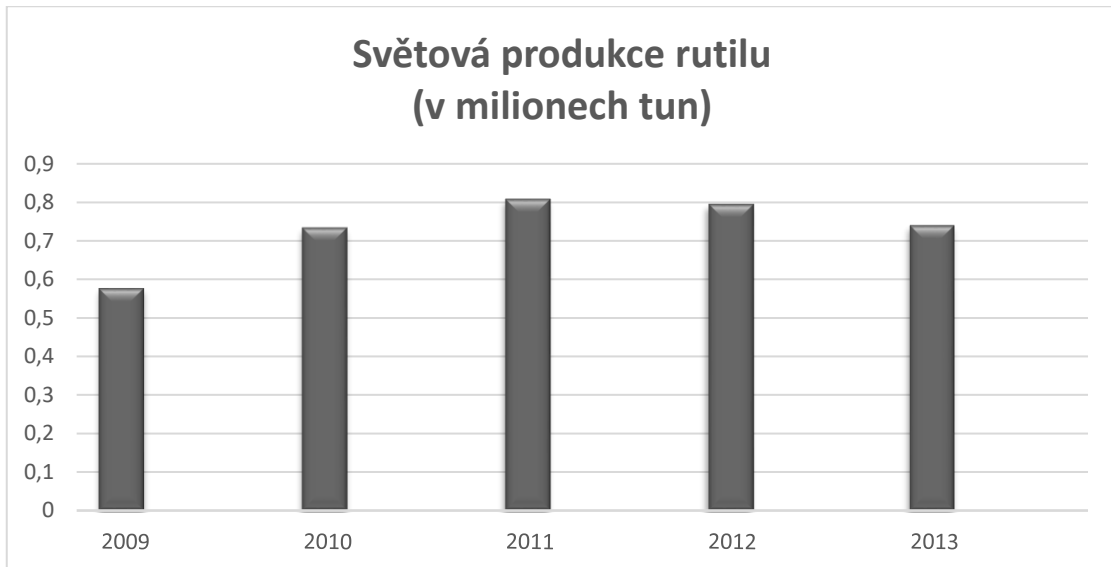


Obrázek 4 Světová produkce ilmenitu ^[11]

Rutil (obrázek 7)

Jedná se o nejbohatší titanový minerál, obsahuje 93 až 96 % TiO_2 . Jedná se v podstatě o oxid titaničitý TiO_2 znečištěný částicemi železa, niobu a tantalu. Bohatá ložiska rutilu se vyskytují pouze ojediněle. Mezi hlavní místa těžby patří Brazílie a Austrálie. Nejvíce rutilu se spotřebovává při výrobě titanové houby a jako přísady do obalů pro svařovací elektrody. Vzhledem k jeho vysoké ceně je nevhodnou surovinou pro výrobu titanové běloby. Grafické

znázornění světové produkce rutilu, které se pohybuje v milionech tun, ilustruje obrázek 5. [1, 9, 10]



Obrázek 5 Světová produkce rutilu [11]

Perovskit (obrázek 8)

Chemicky jde o titaničitan vápenatý (CaTiO_3). Tato hlubinná, vyvřelá hornina obsahuje méně TiO_2 oproti bohatšímu rutilu a ilmenitu. [1, 10]

Sfen neboli titanit (obrázek 9)

Jedná se o titanokřemičitan vápenatý (CaTiSiO_5). Obsah TiO_2 je opět menší než u rutilu a ilmenitu. Jeho těžba i zpracování mají význam pouze v případě, že jej lze těžit a využívat zároveň s jinými rudami. [1]



Obrázek 7 Ilmenit [12]



Obrázek 6 Rutil [13]



Obrázek 9 Perovskit ^[14]



Obrázek 8 Sfen neboli titanit ^[15]

Ostatní suroviny obsahující titan nemají průmyslový význam. Titan nebo jeho sloučeniny lze také získat zpracováním surovin, které obsahují titan i v malém množství. Příkladem je výroba oxidu hlinitého, při které lze získat titan z červených kalů, které při výrobě odpadávají. Tato metoda byla vypracována v Maďarsku, ale nedostala se přes poloprovozní měřítko. ^[1]

3.2.2 Procesy výroby

Jak již bylo řečeno, výroba titanu je poměrně obtížná. Převážná část titanu se dnes vyrábí pomocí Krollova procesu, jehož nejdůležitější částí je redukce chloridu titaničitého hořčíkem. Tuto metodu vypracoval v letech 1937 až 1942 lucemburský vědec Wiliam Kroll. Poloprovozně se tato metoda zavedla v USA v letech 1946 až 1948. ^[1]

3.2.2.1 Krollův proces

Průmyslová výroba titanu se skládá ze čtyř základních operací:

1. příprava materiálu pro chloraci,
2. výroba chloridu titaničitého,
3. redukce titanové houby,
4. přetavování titanové houby na kujný titan ^[16]

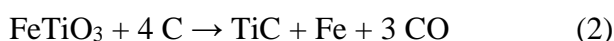
Příprava materiálu pro chloraci a výroba chloridu titaničitého

Výchozí sloučeninou pro výrobu titanu je chlorid titaničitý, který se volně v přírodě nevyskytuje. Nejprve je tedy nutné připravit samotný chlorid titaničitý z ilmenitové strusky,

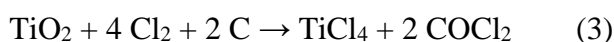
rutilu, nebo jiné horniny obsahující titan. Reakční schéma lze znázornit následující rovnicí 1: [1, 16]



Hlavní surovinou při výrobě titanu je ilmenit FeTiO_3 , jehož přímou chlorací by vznikala směs chloridu titaničitého a železitého. Ilmenit se tedy nejdříve selektivně redukuje v obloukové peci na surové železo a strusku obsahující karbid titanu, který se snadno chlórjuje (rovnice 2): [16]



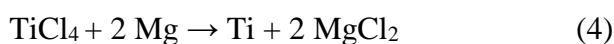
Rutil nebo ilmenitová struska se smíchávají s práškovým uhlím. Tato směs se kalcinuje a briketuje při teplotě 700°C . V šachtové elektrické peci poté dochází k chloraci kalcinátu plynným chlorem. Tímto přetržitým procesem vzniká surový chlorid titaničitý, který se odvádí v plynné fázi z horní části pece. Rafinací se odstraní ostatní chloridy, ale i přebytečný chlor. Chloridy železa a hliníku se odstraňují filtrací. Při výrobě chloridu titaničitého probíhá následující reakce popsaná rovnicí 3: [1, 16]



Chlorid titaničitý lze použít jako bílý pigment, při výrobě papíru, tiskařské barvy, plastů a keramiky. [17]

Redukce titanové houby

Metoda redukce chloridu titaničitého na kovový titan pomocí hořčíku je založena na pozvolném připouštění chloridu titaničitého do roztaveného hořčíku v ochranné atmosféře argonu. Probíhá následující reakce popsaná rovnicí 4:



Ochranná atmosféra je důležitá zejména proto, aby nedocházelo ke znečištění titanu kyslíkem a dusíkem.

Roztavený hořčík je ve vnitřním železném kelímku. Redukce probíhá při teplotě 800°C a je exotermická, takže není třeba dodávat teplo. Vznikající titan narůstá v kelímku na stěnách i nad hladinou roztaveného hořčíku v podobě titanové houby (obrázek 10). [1, 16, 17]



Obrázek 10 Titanová houba ^[18]

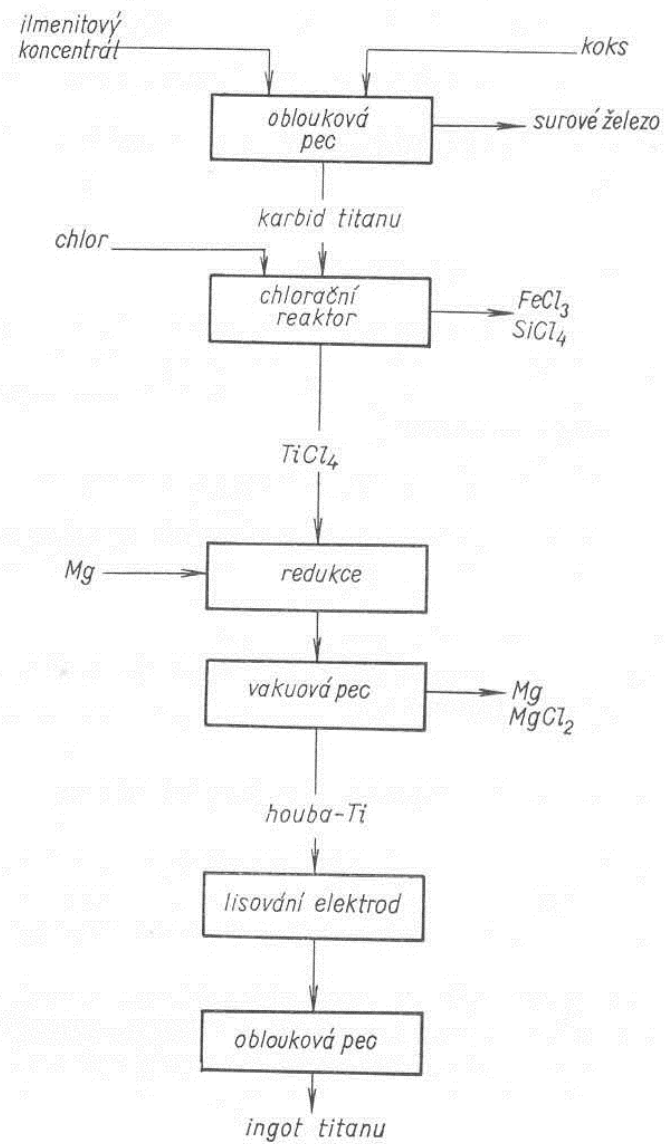
Po ukončení reakce musí titanová houba vychladnout v atmosféře inertního plynu. Cyklus výroby titanové houby trvá 16 až 18 hodin a vyrobí se 200 až 1 000 kg titanové houby podle rozměrů reaktoru. Titanová houba je do určité míry znečištěná chloridem hořečnatým a nadbytečným množstvím hořčíku, a proto je nutné ji ihned po redukci upravit například vakuovou separací nebo loužením. ^[1]

Přetavování titanové houby na kujný titan

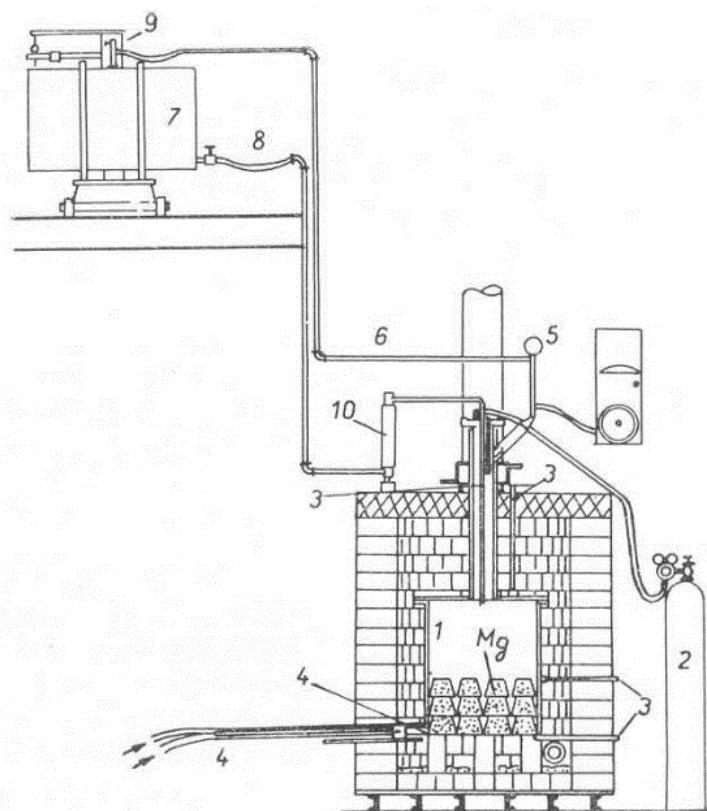
Kujný titan se získá z titanové houby přetavováním v elektrické obloukové peci. Tavení se provádí v měděném kelímku, který je chlazen vodou. Teplo je generováno stejnosměrným proudem v elektrické obloukové peci. Tento proud vzniká mezi elektrodami titanu, který se teplem roztaví a v kelímku vzniká polotovar neboli ingot titanu. ^[17]

Celé schéma výroby titanu je uvedeno na následujícím obrázku 11.

Obrázek 12 zobrazuje zařízení na výrobu titanu podle Krolla.



Obrázek 11 Schéma výroby titanu Krollovou metodou ^[16]



1 – kelímek s víkem; 2 – bomba s argonem; 3 – termoelektrické články; 4 – otvor na odpouštění $MgCl_2$ s chladicím zařízením; 5 – manometr; 6 – trubka na vyrovnávání tlaku; 7 – nádrž na $TiCl_4$; 8 – trubka na dávkování $TiCl_4$; 9 – ochranný uzávěr; 10 – měřidlo množství $TiCl_4$

Obrázek 12 Zařízení na výrobu titanu podle Krolla ^[16]

Byla také zavedena redukce chloridu titaničitého sodíkem. Jedná se o metodu podobnou Krollovu procesu. Nevýhodou je, že se sodík musí před redukcí upravit vakuovou destilací. Výhodou je, že redukce probíhá za nižších teplot a vznikající titan se nepřivaruje na stěny nádoby. ^[1]

3.2.2.2 Výroba titanu elektrolýzou

Elektrolýza z vodných roztoků není u titanu možná kvůli jeho chemickým vlastnostem. Předmětem zkoumání se stalo to, zda nelze titan připravit elektrolýzou roztavených solí, kdy výchozí látkou mohou být různé sloučeniny jako je například oxid titaničitý, který lze rozpustit ve fosfátových nebo boritanových lázních. Problémem je, že oxid titaničitý nelze z titanu odstranit mechanicky ani chemicky.

Byly vypracovány i metody elektrolýzy chloridu titaničitého ve dvoustupňovém elektrolyzáru, kdy elektrolytem je roztavená lázeň chloridu strontnatého a sodného nebo jen chloridu sodného, do níž se přivádí chlorid titaničitý. Elektrolyzář má jednu speciální katodu z ocelového plechu a dvě grafitové anody.

Výhodou elektrolýzy je, že lze připravit titan o velmi dobré jakosti. V poloprovozním měřítku se uplatňuje elektrolýza ke zpracování odpadů polotovarů z titanu a zejména jeho slitin. ^[1]

3.2.2.3 Ostatní způsoby výroby

Z ekonomického hlediska a také ve snaze zjednodušit výrobu titanu bylo vypracováno mnoho jiných způsobů výroby titanu. Žádný z nich však dosud nepřekonal stádium poloprovozních či modelových zkoušek.

Redukce chloridu titaničitého vodíkem – kovové ingoty by měly být získány přímo v elektrickém oblouku, potíží je ale v regeneraci nadbytečného i vázaného vodíku. V případě, že by vodík nebyl regenerován, nebyl by tento proces hospodárný.

Termický rozklad chloridu titanatého – chlorid titanatý se připravuje buď elektroredukcí chloridu titaničitého, částečnou redukcí chloridu titaničitého vodíkem, nebo přímo z rudy pomocí chloridu titaničitého podle rovnice 5:



Termický rozklad chloridu titanatého probíhá ve vakuu při teplotách vyšších než 800 °C. Dochází ke vzniku titanu a chloridu titaničitého. Tato metoda se v praxi nevyužívá kvůli nesnadnému dodržení pracovních podmínek. ^[1]

3.3 Použití titanu

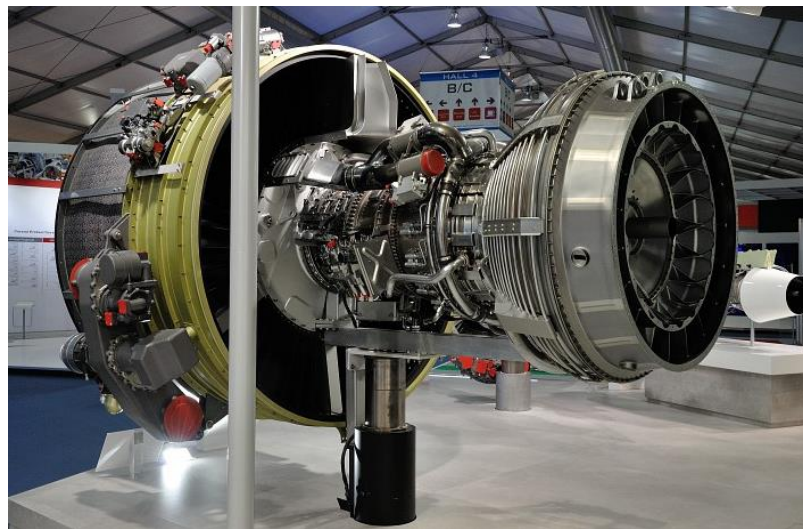
První komerčně využitý titan byl použit pro výrobu tryskových součástí motoru, které byly instalovány do vojenských bombardérů. Titan nahradil těžké ocelové části letadel za lehčí titanové.

Na počátku roku 1950 byl titan považován za „zázračný“ kov a byl použit například na výrobu lopat, zrcadel, železničních bodců a pánví. Z důvodu vysokých nákladů byly tyto aplikace rychle vyřazeny.

První průmyslová aplikace titanu byla provedena v roce 1951, kdy byl titan použit pro eloxování² různých stojanů, regálů apod.

V dnešní době se titan využívá především pro konstrukce kosmických raket a letadel, jak ilustruje obrázek 13. Dále se pak titan využívá v průmyslu pro svou korozivzdornost i při konstrukci chemických zařízení, kde se používá na potrubí, čerpadla, armatury a jako plátovaný materiál na výrobu nádrží, popř. tepelných výměníků.

Titan našel své uplatnění také v medicíně (viz Kapitola 5).^[16, 19]



Obrázek 13 Použití titanu v leteckém průmyslu^[19]

² Eloxování – způsob elektrolytické oxidace povrchu, obvykle jednosměrným proudem ve vhodném roztoku, například kyseliny sírové, šťavelové, chromové. Po eloxování se povrch upravuje, například leštěním, barvením apod.^[20]

4 Slitiny titanu a jejich použití

Po zjištění vlastností čistého titanu byl započat výzkum zaměřený na zlepšení mechanických vlastností titanu tvorbou slitin na bázi titanu

Na základě pozitivních výsledků výzkumu byly titanové slitiny použity v řadě průmyslových aplikací. Důvodem použití slitin byl fakt, že čistý titan není vhodný v oblastech, ve kterých je zapotřebí dobré odolnosti při vysokých teplotách. Příkladem je letecký průmysl a kosmonautika. Nejdůležitější slitinou je α - β slitina Ti-6Al-4V, která byla uvedena na trh v roce 1954. Do této slitiny je přidáno 6 hmotnostních procent hliníku a 4 hmotnostní procenta vanadu. První β slitinou byla slitina typu Ti-13V-11Cr-3Al. Tato slitina obsahuje kromě titanu také 13 hmotnostních procent vanadu, 11 hmotnostních procent chromu a 3 hmotnostní procenta hliníku. Dalšími důležitými vlastnostmi slitin titanu jsou biokompatibilita a odolnost proti korozi.

Zpracování a chování slitin titanu je závislé především na přítomnosti a obsahu dvou alotropických forem titanu s legujícími prvky stabilizující buď α nebo β fázi. Stabilizátory α fáze zvyšují teplotu polymorfni přeměny a tím v příslušném rovnovážném diagramu rozšiřují oblast fáze α . Stabilizátory β fáze naopak snižují teplotu polymorfni přeměny a rozšiřují oblast fáze β . Mezi α stabilizující prvky stabilizují α fázi patří například hliník, kyslík, galium nebo dusík. Mezi β stabilizující prvky patří molybden, niob, železo, vodík apod. Zirkon, cín a křemík jsou považovány za prvky, které jsou neutrální a mohou stabilizovat obě fáze.

Po roce 1980 došlo k výraznému omezení vývoje nových slitin a pozornost byla spíše věnována vývoji nových metod výroby titanové houby a ingotů. Je nutno poznamenat, že zavedení nové slitiny do výroby je velmi zdlouhavý a nákladný proces. Ve Spojených Státech tento proces trvá přibližně 2 roky a v průběhu této doby musí společnost na vlastní náklady vyrobit produkt a postupně otestovat jeho vlastnosti. [1, 21, 22, 23]

4.1 Druhy slitin

Titan tvoří slitiny s poměrně velkou skupinou prvků. Kovové prvky, jako jsou kovy alkalických zemin a některé vzácné kovy, jako například thorium a cer, nejsou příliš vhodné pro přípravu slitin titanu. Důvodem je fakt, že se jejich atomové poloměry značně odchyľují od titanu.

Ostatní kovové prvky tvoří s titanem substituční tuhé roztoky³. Významný vliv mají především kovy V. a VI. třídy periodické soustavy prvků. Některé kovy, jako je antimon, arzen, kadmium, olovo, rtuť a zinek se však pro tvorbu slitin nehodí, a to hlavně z důvodů jejich fyzikálních vlastností. Plynné prvky, jako je vodík, kyslík, dusík a dále pak uhlík tvoří s titanem adiční tuhé roztoky⁴.

Při rozdělování slitin titanu lze vycházet z mnoha hledisek, ale nejobvyklejší je rozdělení podle struktury v rovnovážném stavu.

Jak již bylo uvedeno dříve, titan má dvě alotropické modifikace, které jsou stabilní v určitých teplotních intervalech. Do 880 °C je stálá fáze α a při vyšších teplotách fáze β .^[1, 17]

Titanové slitiny jsou rozděleny do tří skupin, které jsou detailněji popsány v následujících kapitolách.

4.1.1 Slitiny typu α

Prvků stabilizujících α fázi není příliš mnoho. Patří k nim především uhlík, kyslík a dusík. Z kovů je nejvýznamnější hliník, který je pravděpodobně jediným prvkem použitelným při legování. Hliník tvoří s titanem slitiny, které mají výborné mechanické vlastnosti až do teploty 600 °C a lze je i tepelně zpracovávat. Nevýhodou je především jejich omezená tváritelnost za nízkých teplot. Tváritelnost je omezena kvůli jejich hexagonální krystalové struktuře. Kyslík, dusík a uhlík v nízkých koncentracích, v některých případech jde pouze o několik desetin procenta, mají velký vliv na zvýšení pevnosti a zhoršení tváritelnosti. Jejich použití pro legování proto nelze využít, naopak jsou považovány za nežádoucí nečistoty a jejich nejvyšší přípustné koncentrace jsou omezeny jak u čistého titanu, tak i u všech jeho slitin. Vzhledem k tomu, že jsou tyto slitiny jednofázové, mají poměrně nízkou pevnost v tahu, vykazují dobrou tažnost až do nízkých teplot, jsou snadno svařitelné a vyznačují se dobrou odolností vůči vysokoteplotní oxidaci. Při sníženém obsahu nečistot mají výhodné vlastnosti až do teplot – 200 °C.

Obsah hliníku se nejčastěji pohybuje kolem 7 hm. %, protože při větším obsahu hliníku jsou slitiny křehké při vyšších teplotách a obtížně se tváří za tepla i za studena. Nejvýznamnější

³ Substituční tuhý roztok – Slitina, v níž atomy přidávaného prvku nahrazují nahodile atomy základního prvku, nacházející se v uzlových bodech krystalové mřížky. Atomy přísady mohou obsadit všechna uzlová místa při neomezené rozpustnosti, nebo jen omezený počet míst v mřížce při omezené rozpustnosti.^[20]

⁴ Adiční (intersticiální) tuhý roztok – Atomy některých přidávaných prvků umístěné do volných prostorů mřížky základního kovu.^[20]

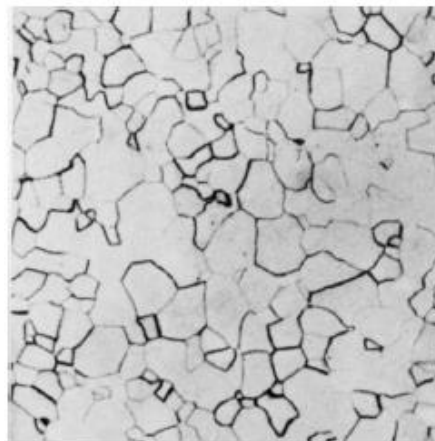
slitinou tohoto typu je slitina titanu s obsahem 5 hm. % hliníku a s přídavkem 2,5 hm. % cínu.
[1, 17 21, 23, 24]

Následující tabulka 7 zobrazuje složení některých slitin typu α :

Tabulka 7 Složení vybraných slitin titanu typu α ^[1]

Obsah legujících prvků (hm. %)			
Hliník	Cín	Zirkon	Niob + tantal
5			
5	2,5		
2,75	13		
4		12	
8		8	1

Obrázek 14 ilustruje mikrostrukturu α slitin titanu, které byly žíhány 1 hodinu při 700 °C, obrázek zobrazuje rovnoosá zrna. (zvětšeno 100×) ^[17]



Obrázek 14 Mikrostruktura α slitiny, rovnoosá zrna ^[17]

4.1.2 Slitiny typu $\alpha+\beta$

U slitin titanu vzniká snadno dvoufázová struktura, a proto je slitin typu $\alpha+\beta$ relativně mnoho. Poměr fází α a β je dán především charakterem rovnovážného diagramu, obsahem legujících prvků a podmínkami zpracování. Rozhodující je také to, zda má β stabilizující prvek v β fázi velkou nebo naopak malou rozpustnost. Malou rozpustnost ve fázi α , a naopak neomezenou rozpustnost ve fázi β mají například molybden, tantal, niob a vanad. Ostatní β stabilizující prvky mají omezenou rozpustnost v obou fázích. Při určitém obsahu přídavného prvku a různé teplotě dochází k rozpadu fáze β na tuhý roztok α a sloučeninu titanu s legujícím prvkem.

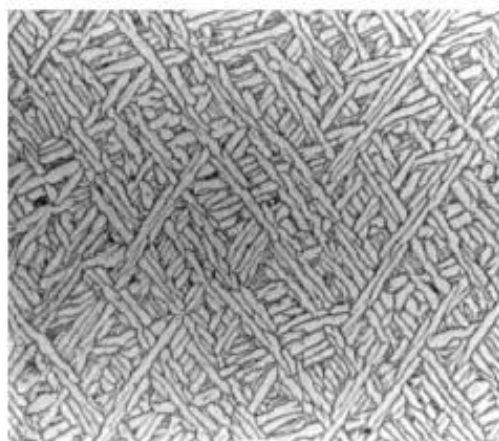
Nejčastěji se tento typ slitin používá ve stavu žíhaném nebo kaleném a popouštěném.

Tento typ slitin je v dnešní době nejpoužívanější jak v Evropě, tak ve Spojených Státech. Mají poměrně vysokou pevnost v tahu a dobrou tvarovatelnost, ale nejsou dobře svařitelné.

Slitiny tohoto typu se používají v leteckém průmyslu například k výrobě lopatek proudových ventilátorů a jako součásti motorů. ^[1, 17, 23]

Obrázek 15 ilustruje mikrostrukturu slitiny Ti-6Al-4V. U této slitiny byla pomalu chlazena β fáze. (zvětšeno 320 \times). ^[17]

Jde o základní slitinu, na jejíž výrobu se spotřebuje přibližně 50 % veškeré produkce titanu. ^[23]



Obrázek 15 Mikrostruktura slitiny Ti-6Al-4V ^[17]

4.1.3 Slitiny typu β

Slitiny typu β lze snadno získat zvyšováním obsahu β stabilizujících prvků. Požadavkem pro výrobu těchto slitin je, aby teplota fázové přeměny $\alpha \rightarrow \beta$ byla značně snížena nebo aby byl průběh transformace podstatně zpomalen. Toho lze dosáhnout vysokým obsahem přídavných prvků, nebo jejich vhodnou kombinací.

Hlavní výhodou β slitin je jejich velmi dobrá tvářitelnost a vysoká pevnost až do teploty 500 °C. Další výhodou je také dobrá svařitelnost a tyto slitiny nepotřebují dlouhodobé vytvrzování.

β slitiny jsou také velmi citlivé na obsah nečistot; zejména kyslík a uhlík potlačují stabilitu β fáze, což ovlivňuje svařitelnost. [1, 17, 23]

Tabulka 8 zobrazuje některé jednofázové slitiny typu β :

Tabulka 8 jednofázové slitiny titanu typu β [1]

Obsah legujících prvků (%)				
Hliník	Chrom	Železo	Molybden	Vanad
			30	
1,3		5		8
3	11			13

Donedávna byly tyto slitiny málo využívány. V posledních letech bylo zjištěno, že β slitiny jsou zvláště univerzální a nabízejí velmi vysokou pevnost v kombinaci s dobrou houževnatostí a odolností proti únavě. Deskové materiály mohou také vykazovat dobrou tvárnost za studena. [17]

4.2 Použití slitin titanu

Slitiny titanu se používají ve stejných odvětvích průmyslu jako titan, tzn. v leteckém průmyslu, v lodní dopravě, v zařízeních pro chemický průmysl. Používají se také v hlubinném výzkumu (dobrá odolnost proti mořské vodě), v automobilovém průmyslu, dále se používají pro výrobu zesilovačů a pro svou zdravotní nezávadnost našly uplatnění i v medicíně (viz Kapitola 5). [6, 26]

Tabulka 9 zobrazuje jednotlivá odvětví, ve kterých titanové slitiny nacházejí uplatnění.

Tabulka 9 Přehled použití titanových slitin ^[26]

Letecký průmysl	letecké motory, rotory helikoptér, součásti v raketovém a kosmickém průmyslu
Chemický průmysl	tlakové a reakční nádoby, výměníky tepla, potrubí a armatury
Automobilový průmysl	karoserie, spojovací tyče, ventily a trysky
Lodní průmysl	povrch trupů lodí, součásti hlubokomořských ponorek, závodních jachet a také lodní šrouby
Stavební prvky	krytiny, okapy, plechy, okenní rámy, zábradlí, ventilátory
Sportovní potřeby	golfové hole, rámy jízdních kol, lakrosové hole, tenisové rakety, potápěčské plynové lahve, lyže
Módní doplňky	brýle, hodinky, šperky, psací potřeby
Medicínské aplikace	umělé kloubní protézy, kostní desky a tyče, srdeční chlopně, kardiostimulátory, dentální implantáty, spojovací dráty, chirurgické nářadí, invalidní vozíky
Ostatní aplikace	slitiny s tvarovou pamětí, systémy kontroly znečištění, lovecké nože, ruční nářadí, vojenská obrněná vozidla

5 Použití titanu a jeho slitin v medicíně

V nedávné době bylo zjištěno, že titan prokazuje velmi dobrou biokompatibilitu. V medicíně se titan a jeho slitiny uplatňují dále pro jeho příznivé vlastnosti, jako jsou dobrá odolnost díky povrchové vrstvě oxidů, dobré mechanické vlastnosti a dobrá osseointegrace⁵.

V případě titanových implantátů je drsnost povrchu jednou z nejdůležitějších povrchových charakteristik, dochází ke zkrácení doby osseointegrací, je podpořena větší kostní regenerace a také je zlepšena mechanická stabilita do sebe zapadajících částí okolní kostní tkáně s implantátem. Různé povrchové úpravy se provádějí zejména proto, aby docházelo ke zlepšení osseointegrace a ke zkrácení doby hojení po zavedení implantátu.^[28]

5.1 Klasifikace materiálu pro implantologii

Materiálové hledisko patří v dentální implantologii, ale i v ostatních implantologiích k nejdůležitějším aspektům. Výběr příslušného materiálu je limitován především mechanicko-fyzikálními vlastnostmi a jeho dobrou biologickou snášenlivostí. V mikrovrstvě styku mezi implantátem a okolní tkání dochází k vzájemnému ovlivňování. Materiál je v těle rozpouštěn, podléhá korozi, jeho částice mohou být transportovány do vzdálených orgánů a tím mohou vznikat různé ostitidy⁶, které vedou k resorpci kosti.

Na základě dlouhodobých zkušeností byly stanoveny následující podmínky pro používání materiálu pro implantologii:

- Musí být pro celý organismus a jeho tkáně neškodný (netoxický, nekarcinogenní, zbavený různých antigenů, neradioaktivní)
- Musí být biologicky snášenlivý a stabilní (nesmí narušovat metabolismus, vyvolávat reakci organismu na cizí těleso, nebo podléhat biodegradaci)
- Musí být dostatečně pevný a elektrochemicky stálý
- Důležitá je také finanční dostupnost

⁵ Osseointegrace – označuje postup implantování zhotoveného nosného pouzdra přímo do kosti, přičemž dojde k následnému spojení mezi živou tkání a plochou nosného implantátu. Tato metoda se začala poprvé využívat ve stomatologii kolem roku 1950, kdy byly zubní implantáty z titanu integrovány do lidské čelisti. V dnešní době se osseointegrace používá i v protetice dolní i horní končetiny, obličejových protéz a také pro upevnění ušních naslouchadel.^[27]

⁶ Ostitida – zánět kosti^[29]

Titan patří do skupiny materiálů bioinertních, což znamená, že je pro biologickou tkáň plně akceptovatelný. Při splnění dalších požadavků jako je například tvar, povrchová úprava nebo forma, se vhodí osseointegrací bez spojovací vazivové vrstvy na hraniční ploše mezi implantátem a tkání.

Titan se pro medicínské účely používá převážně v technické formě. Tato forma obsahuje více než 99 % titanu a malé množství příměsí (kyslík, dusík a vodík). Tyto příměsi zhoršují mechanické vlastnosti titanu. V medicíně se taktéž využívá titanových slitin, například Ti-6Al-4V.

Příznivé vlastnosti titanu pro medicínské aplikace jsou tyto:

- Je vysoce mechanicky odolný při nízké specifické hmotnosti
- Velmi dobře odolává korozi, zejména díky povrchové vrstvě oxidu, která se rychle obnovuje
- Je vysoce biokompatibilní jak pro celý organismus, tak v lokálním měřítku
- Není toxický ani karcinogenní a nevyvolává alergie
- Díky vrstvě oxidu má bakteriostatický efekt
- Je poměrně snadno tvářen, svařován, odléván a dostatečně upravován ^[30]

5.2 Biomateriál a biokompatibilita

Biomateriál je možno definovat jako syntetický materiál používaný k nahrazování části živého systému nebo jeho funkce v intimním kontaktu s živou tkání.

Biokompatibilita je přijetí umělého implantátu okolní tkání a tělem jako celkem. Biokompatibilita má celou řadu projevů znamenající buď pozitivní, nebo negativní výsledek implantace. Mezi negativní účinky patří především toxicita, mutagenita, teratogenita nebo může jít o dráždivý efekt vyvolaný mechanicko-fyzikálními nebo chemickými vlivy. Tyto reakce mohou být jednak lokální ale i vzdálené až systémové.

Uplatňuje se celá řada pochodů:

- Oseogeneze – vznik, růst, vývoj a přestavba kosti při defektu
- Oseoindukce – iniciace oseogeneze
- Oseoafinita – přilnavost kosti při oseogenezi
- Oseokondukce – vedení oseogeneze určitým směrem

- Oseogeneze distanční – při vhojování implantátu dochází k resorpci kosti a ke vzniku různě silné spojovací vazivové tkáně
- Oseogeneze kontaktní – vazivová spojovací vrstva typická pro distanční oseogenezi nevzniká
- Oseogeneze vazební – bez vymezené spojovací vrstvy se vytváří chemická vazba mezi implantátem a tkání, což se nazývá biointegrace^[30, 31]

5.3 Dentální implantologie

Dentální implantologie se zabývá zavedením biokompatibilního materiálu na povrch kosti nebo přímo do kosti horní či dolní čelisti, jeho udržení v tomto prostředí a výrobou speciálně konstruovaných fixních a snímatelných zubních náhrad, určených k obnově funkce chrupu. Titanové implantáty si získaly v dentální implantologii dominantní postavení.^[30]

5.3.1 Klasifikace dentálních implantátů

Při hledání nových cest pro dentální implantologii bylo vyvinuto mnoho typů implantátů.

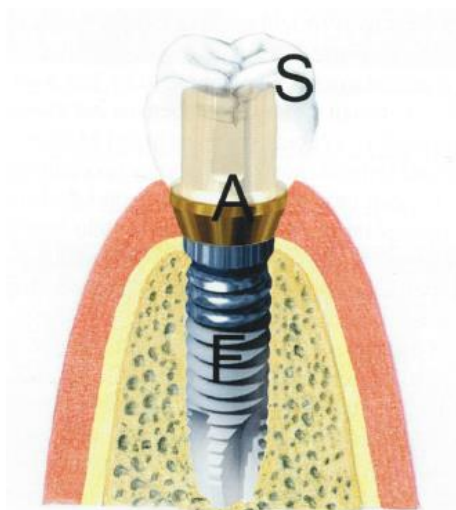
Implantáty je možno klasifikovat následujícím způsobem:

- Uzavřené – od dutiny ústní jsou zcela izolovány a nezasahují ani do kořenových kanálků zubů
- Polouzavřené – jedná se o specifickou skupinu transdentálních implantátů
- Otevřené – nejčastěji jsou zakotveny v čelistní kosti a „komunikují“ s dutinou ústní

V následujících kapitolách budou stručně popsány některé titanové implantáty používané v dentální implantologii.^[30]

5.3.1.1 Válcové implantáty

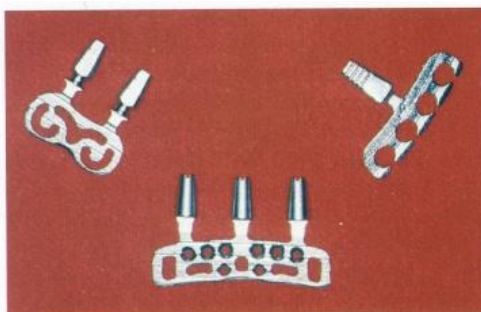
Jedná se o nejčastěji používaný typ implantátu, který je vyrobený z titanu, méně často ze slitin titanu nebo výjimečně z biokeramiky. Většinou se skládá ze dvou částí a to z části, která je uvnitř kosti a nazývá se též jako fixtura a z intraorální části neboli abutmentu, ke kterému je připevňována korunka neboli suprakonstrukce. Obrázek 16 ilustruje konstrukci válcového implantátu. Fixtura je rotačně symetrická a nejčastěji má válcovitý tvar a podobá se šroubu.^[30]



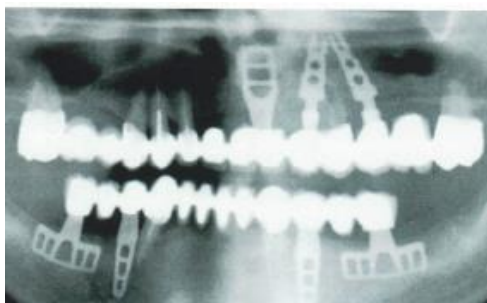
Obrázek 16 Válcový implantát, F (fixtura), A (abutment, podpěra), S (suprakonstrukce, korunka) ^[30]

5.3.1.2 Čepelkové implantáty

Čepelkové implantáty mají štíhlý klínovitý tvar. Tělo čepelky je zanořeno do kosti, úzký krček proniká sliznicí a na pilíř se připevňuje suprakonstrukce neboli korunka. Tyto implantáty se používají především v dolních čelistech. Obrázek 17 zobrazuje čepelkové implantáty a obrázek 18 zobrazuje aplikaci těchto implantátů na rentgenovém snímku. ^[30]



Obrázek 17 Čepelkové implantáty ^[30]



Obrázek 18 Rentgenový snímek čepelkových implantátů ^[30]

5.3.1.3 Miniimplantáty

Miniimplantáty nabývají stále více na popularitě především u začínajících implantologů. Jedná se o jednoduché jednofázové implantáty štíhlého šroubovitého tvaru. Vyráběny jsou z titanu nebo z titanových slitin, které jsou mechanicky odolnější. Tyto implantáty jsou pro pacienta příjemné, nenáročné a cenově dostupné. Jejich použití je pouze dočasné a proto se tyto implantáty nazývají též jako provizorní. Na následujícím obrázku 19 je znázorněn miniimplantát o délce 16 mm a průměru 2,5 mm. ^[30]



Obrázek 19 Miniimplantát ^[30]

5.3.1.4 Kotevní implantáty

Kotevní implantáty se používají především v ortodoncii, a to ke kotvení ortodonického aparátu. Vyrábí se především z titanu, ale také z titanových slitin. Mezi nejčastější kotevní implantáty patří kotevní šrouby, které připomínají miniimplantáty. Po ukončení ortodonické léčby se tyto implantáty odstraňují. Obrázek 20 ilustruje kotevní implantát, který se používá v ortodoncii. K tomuto implantátu je upevněn ortodontický drát nebo pružina. ^[30]



Obrázek 20 Kotevní implantát pro ortodoncii ^[30]

5.3.1.5 Transdentální implantáty

Tento druh implantátů patří mezi polouzavřený typ implantátu, protože se zčásti nacházejí uvnitř zubu, zčásti zasahují do kosti, ale nekomunikují s dutinou ústní. Transdentální implantáty se používají k upevnění zubů s ohroženou stabilitou. Jedná se o tenké titanové čepy, někdy opatřené závitem. Tyto implantáty se dají použít pouze v případě, že je zachována alespoň třetina závěsného aparátu zubu. Na obrázku 21 je rentgenový snímek transdentálních implantátů, které jsou ukotveny do spodiny dutiny nosní. ^[30]



Obrázek 21 Rentgenový snímek transdentálních implantátů ^[30]

5.3.2 Povrchová úprava dentálního titanového implantátu

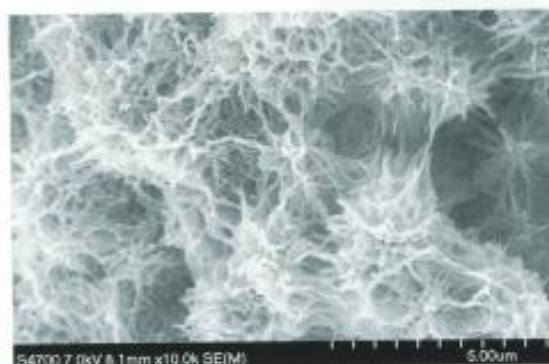
Část abutmentu a fixtury, která je v kontaktu s dutinou ústní, je vždy vysoce leštěná, neboť díky hladkému povrchu nedochází k tak velké tvorbě zubního plaku. Ta část implantátu, které se účastní oseointegrace je poněkud složitější na úpravu. Většina výrobců titanové fixtury upravuje a volí mezi dvěma technologiemi. V prvním případě se z původního hladkého povrchu hmota ubírá. Tato metoda se nazývá subtraktivní a mezi tyto postupy patří především pískování, leptání kyselinou a méně často preparace laserem. Ve druhém případě se naopak přidává další materiál a metoda se nazývá aditivní. Tato metoda je podstatně složitější, a to zejména kvůli povrchové vrstvě oxidů, které znesnadňují nanést na povrch titanu jakoukoliv vrstvu jiného materiálu. Mezi tyto postupy patří plazmové sprejování. ^[32]

Povlakované implantáty – Titan je znám pro své vynikající fyzikální vlastnosti, ale z hlediska biologických vlastností jsou známy materiály výhodnější. V roce 1984 představila kalifornská firma Calcitek zajímavou metodu úpravy titanového materiálu. Tato metoda spočívá v plazmovém sprejování, kdy je titanová textura pokryta tenkou vrstvou

hydroxyapatitu⁷. Aby nedošlo k rozrušení vrstvy hydroxyapatitu, vytvořená vrstva musí mít tloušťku 50 až 100 mikrometrů. Povlakuji se především bezzávitové válcové implantáty, protože u závitových implantátů nelze zaručit zachování vrstvy na ostrých hranách závitů.^[32]

Chemická bioaktivace titanu – Na konci minulého století se objevily první snahy o vytvoření bioaktivního povrchu titanu chemickou cestou. Jednou z možností úpravy titanového povrchu je ošetření v alkalickém prostředí, kdy dojde k porušení povrchové pasivační vrstvy oxidů. Po aktivním rozpouštění kovu, které je zakončeno interakcí s vodným prostředím dochází ke vzniku hydratovaného mikro- až nanoporézního oxidu titaničitého. Hlavní podstatou bioaktivního chování je schopnost absorpce fosforečnanu vápenatého a iniciace tvorby apatitu.

Příkladem je povrch Bio[®] od společnosti Lask (obrázek 22), kdy je titan nejprve zdrsňen hrubým pískováním (vytváří makrodrsnost), leptáním v kyselině (vytváří mikrodrsnost) a následně je vložen do alkalického prostředí (vytváří mikro- až nanoporozitu a mění chemickou reaktivitu titanu).^[30]



Obrázek 22 Chemicky upravený titanový povrch s bioaktivními vlastnostmi (Bio[®])^[30]

5.4 Použití titanu a jeho slitin v ortopedii

Titan nebo jeho slitiny se v medicíně používají nejen k výrobě již zmíněných dentálních implantátů, ale také k výrobě implantátů používaných v ortopedii. V případě poškození kloubu například zánětem, úrazem nebo artrózou⁸ dochází k výměně kloubu za umělý implantát neboli **endoprotézu**. V dnešní době je nabídka implantátů tak veliká, že lze

⁷ Hydroxyapatit – chemicky $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, jedná se o látku, které je podobná kosti

⁸ Artróza – nezápřetlivé onemocnění kloubů, pro něž je typické porušení a zánik kloubní chrupavky, která tvoří plochu dotyku mezi kostmi kloubu^[29]

nahrazovat většinu kloubních systémů v těle. Mezi nejčastěji vyměňované klouby patří kloub kyčelní a kolenní, lze ale obnovit i funkci ramene, lokte a drobných kloubů na prstech rukou i nohou.

Jedním ze zakladatelů aloplastiky⁹ byl britský chirurg John Charnley, který zkonstruoval a jako první použil v roce 1963 uměle vytvořený kyčelní kloub. První endoprotéza v Československu byla implantována v roce 1969.

Jak již bylo uvedeno titan a jeho slitiny tvoří významnou skupinu materiálů používaných při konstrukci implantátů. Čistý titan není pro některé medicínské aplikace dostatečně vhodný, a proto se nejčastěji používá slitina Ti-6Al-4V.

V praxi se setkáváme také s nepříznivými efekty, které limitují životnost implantátu. Mezi nežádoucí problémy patří například infekce, záněty různého původu, nedostatečné vhojení implantátu nebo aseptické uvolnění¹⁰ implantátu. ^[33]

5.4.1 Klasifikace ortopedických implantátů

Jak již bylo zmíněno v kapitole 5.4, titanové implantáty se používají k nahrazování nejrůznějších kloubů v lidském těle. V následujících kapitolách budou stručně popsány implantáty, které se používají v ortopedii.

5.4.1.1 Kyčelní implantáty

Necementované totální endoprotézy kyčelního kloubu minimalizují aseptické uvolňování, a to zejména u mladých pacientů. Konstrukce těchto implantátů je velmi důležitá, zejména proto, že je nutná dlouhodobá fixace. Přídavek bioaktivní vrstvy hydroxyapatitu urychluje osseointegraci z implantátu do samotné kosti a omezuje opotřebení implantátu. ^[35, 36]

Při výrobě kyčelních implantátů se nejčastěji používá slitina Ti-6Al-4V. Tato slitina se používá jak k výrobě titanového dřívku (obrázek 23), tak k výrobě necementovaného pláště jamky (obrázek 24) a také k výrobě kotvících šroubů (obrázek 25).

Kompletní implantát (obrázek 26) je také doplněn cementovou jamkou vyrobenou například z ultravysokomolekulárního polyetyleny a hlavicí implantátu, která se vyrábí například

⁹ Aloplastika – obecně operace využívající syntetické cizorodé materiály, zejména ve smyslu ortopedických endoprotéz ^[29]

¹⁰ Aseptické uvolnění – proces, při kterém dochází po určité době k uvolnění vazby mezi implantátem a kostí ^[34]

z korozivzdorné ocele, nebo ze slitiny na bázi kobalt-chrom-molybden. Obrázek 27 ilustruje rentgenový snímek použití kyčelního implantátu u konkrétního pacienta. ^[37]



Obrázek 23 Titanový dřík ^[37]



Obrázek 24 Necementový plášť jamky ^[37]



Obrázek 25 Kotvicí titanové šrouby ^[37]



Obrázek 26 Kompletní kyčelní implantát ^[37]



Obrázek 27 Rentgenový snímek použití kyčelního titanového implantátu ^[35]

5.4.1.2 Kolenní implantáty

V případě, že se u pacienta objeví artróza kolenního kloubu, dochází k výměně celého kloubu za uměle vyrobenou endoprotézu. Tento zákrok se nazývá totální kolenní náhrada. Totální kolenní implantáty (obrázek 28) se skládají z několika částí. První částí je femorální¹¹ komponenta, která se nejčastěji vyrábí ze slitiny na bázi kobalt-chrom-molybden. Druhou část

¹¹ Femorální – týkající se kosti stehenní ^[29]

tvoří tibiální¹² komponenta vyráběná z titanové slitiny Ti-6Al-4V (obrázek 29). Mezi femorální a tibiální částí je umístěna polyetylenová vložka a patelární¹³ komponenta, která se vyrábí taktéž z polyetylenu. Ze slitiny na bázi Ti-6Al-4V se vyrábí také tibiální dřív (obrázek 30). [37, 38]

Celková náhrada kolenního kloubu je zobrazena na obrázku 31. Jedná se o rentgenový snímek konkrétního pacienta.



Obrázek 28 Totální kolenní náhrada [37]



Obrázek 29 Titanová tibiální část kolenního implantátu [29]

¹² Tibiální – týkající se kosti holenní [29]

¹³ Patelární – česková [29]



Obrázek 30 Titanový dřík tibiální komponenty ^[37]



Obrázek 31 Rentgenový snímek kolenního implantátu ^[39]

5.4.1.3 Speciální implantáty používané při poškození jiných kostí a kloubů

Ramenní implantáty

V případě poškození ramene se používají implantáty, jako například povrchová náhrada hlavice humeru¹⁴ (obrázek 32), která je opatřena vrstvou oxidu titaničitého a tím zajišťuje dokonalou integraci implantátu. ^[37]

¹⁴ Humerus – kost pažní ^[29]



Obrázek 32 Titanová hlavice humeru ^[37]

Loketní implantáty

Při výrobě loketních implantátů se používá zejména titanová slitina na bázi Ti-6Al-4V. Loketní implantáty (obrázek 33) se používají při zlomenině hlavice radia¹⁵, tak při poranění ulny¹⁶. ^[37, 40]



Obrázek 33 Titanový loketní implantát ^[40]

Zápěstní implantáty a produkty pro traumatologii

Také tyto implantáty se vyrábí z titanové slitiny Ti-6Al-4V. Zápěstní endoprotéza (obrázek 34) je navržena tak, že se skládá ze dvou hlavních částí a to z hlavice a jamky. Šrouby, dlahy a nitrodřeňové hřeby se používají především při zlomeninách a jiných úrazech. Tyto titanové produkty mají uplatnění v traumatologii. ^[40]

¹⁵Radius – kost vřetenní ^[29]

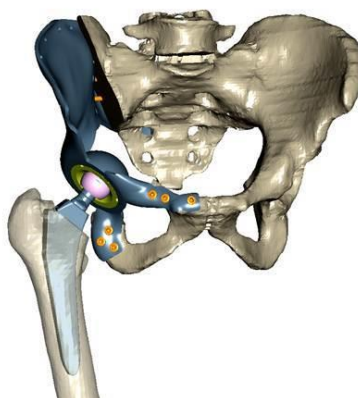
¹⁶Ulna – kost loketní ^[29]



Obrázek 34 Titanový zápěstní implantát ^[40]

Částečná náhrada pánevní kosti

U některých pacientů je zapotřebí individuálních náhrad. Náhrada se konstruuje na základě získaných CT dat konkrétního pacienta a poté se vyrábí 3D tiskem z titanové slitiny Ti-6Al-4V. Jako příklad lze uvést částečnou náhradu pánevní kosti (obrázek 35), rentgenový snímek je ilustrován na obrázku 36. ^[37]



Obrázek 35 Částečná náhrada pánevní kosti ^[37]



Obrázek 36 Rentgenový snímek náhrady pánevní kosti ^[37]

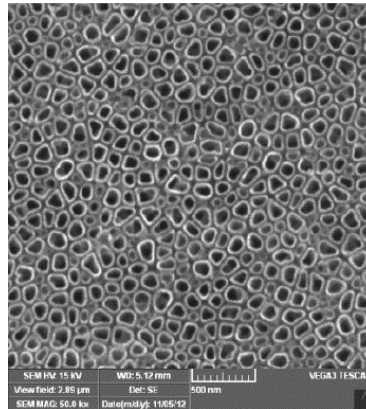
5.4.2 Povrchová úprava ortopedického titanového implantátu

Stejně jako u dentálních implantátů je u ortopedických implantátů důležitý stav povrchu z hlediska tělního prostředí a implantátu, a proto je nutná povrchová úprava titanového implantátu směřující k bioaktivaci. Vhodnými modifikacemi povrchu lze urychlit tvorbu funkčního rozhraní mezi kostí a implantátem (tedy zvýšit osseointegraci), zkrátit dobu vhojení do kosti a umožnit bezpečné a časně zatížení implantátu. Bioaktivita se u titanového povrchu zvyšuje především převedením amorfního TiO_2 do krystalické formy. Podobného efektu se dosahuje i pomocí chemického ošetření povrchu titanu, které je založeno na alkalických úpravách. Obdobně jako u dentálních implantátů se povrch ortopedických implantátů upravuje pomocí plazmových nástřiků hydroxyapatitu. Organické povlaky zahrnují imobilizaci různých funkčních molekul (proteiny, enzymy, ...) na povrchu implantátů. Tyto povrchové úpravy přináší mnoho výhod, jako jsou například zlepšení povrchových vlastností a prodloužení životnosti implantátu. ^[33]

Nanostrukturování povrchu titanu a jeho slitin – V současnosti jsou studovány postupy, které vedou ke vzniku struktur, jejichž rozměry se pohybují v desítkách nanometrů. Při vhodných podmínkách se na povrchu titanu vytvoří nanotrubičky oxidů titanu, což vede ke stimulaci růstu hydroxyapatitu, který je nezbytný pro úspěšnou osseointegraci daného implantátu. Na povrchu mohou být díky aktivnímu povrchu nanostruktury absorbovány biologicky aktivní látky, jako jsou například proteiny. Mezi nejběžnější způsob přípravy

nanostrukturovaného povrchu titanu patří anodická oxidace ve vhodných prostředích s obsahem látek specificky reagujících s pasivní povrchovou vrstvou. Za těchto podmínek vrůstají trubičky kolmo do základního materiálu. Obrázek 37 ilustruje povrch s vrstvou nanotrubek.

Obdobným způsobem lze upravit i povrch slitin titanu, jako například Ti-6Al-4V, a lze tedy dosáhnout lepší bioaktivity a tím i zatraktivnit tento materiál v biomedicínské praxi. [33]



Obrázek 37 Nanostrukturovaný povrch titanu [33]

5.5 Titanová intermetalika

Titanová intermetalika jsou takové slitiny titanu, které mají tak vysoký obsah legujících prvků, že jejich strukturu tvoří pouze intermetalické fáze¹⁷, mají obecný vzorec Ti_xM_y . Mechanické vlastnosti i krystalová struktura se odlišuje od kovů, jimiž jsou tyto slitiny tvořeny. Mezi intermetalika patří:

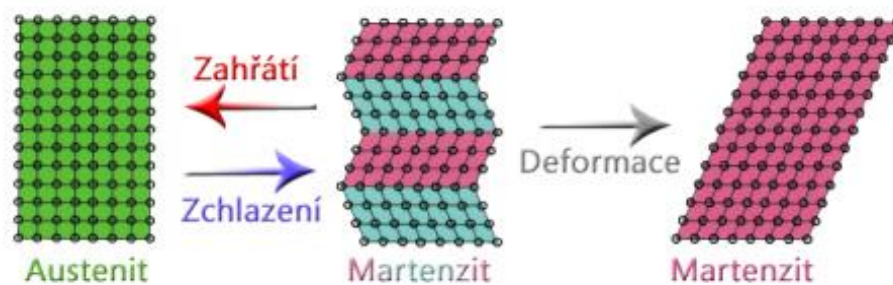
1. **Slitiny Ni-Ti** – tyto slitiny obsahují přibližně 55 % niklu a jsou známy pod obchodním názvem Nitinol. Patří mezi materiály s tvarovou pamětí.
2. **Slitiny Ti-Al** – tyto slitiny obsahují přibližně 30 až 35 % hliníku a také další kovy jako je například niob, chrom, vanad, ... Tyto sloučeniny se nazývají intermetalika $\gamma(TiAl)$. Jsou to materiály vysoce žáruvzdorné, žárupevné a s nízkou hustotou. Jejich využití je tedy orientováno zejména na aplikace, kde na materiál působí vysoká teplota kombinovaná s mechanickým zatížením (například součástky leteckých tryskových motorů). [2]

¹⁷ Intermetalická fáze – jedná se o sloučeniny základního kovu s legujícím kovovým prvkem [2]

5.5.1 Slitiny titanu s tvarovou pamětí

Tvarová paměť je efekt, který je pozorován především u kovových slitin, ale byl objeven i u některých plastů. Tento efekt byl poprvé objeven roku 1951 u slitiny na bázi zlato-kadmium. O 12 let později tedy roku 1963 byl tento jev pozorován u slitiny Ni-Ti a později i u dalších slitin jako jsou například slitiny Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Ni-Ti-Cu a Ni-Ti-Hf. Kovy s tvarovou pamětí se též nazývají jako SMA¹⁸.

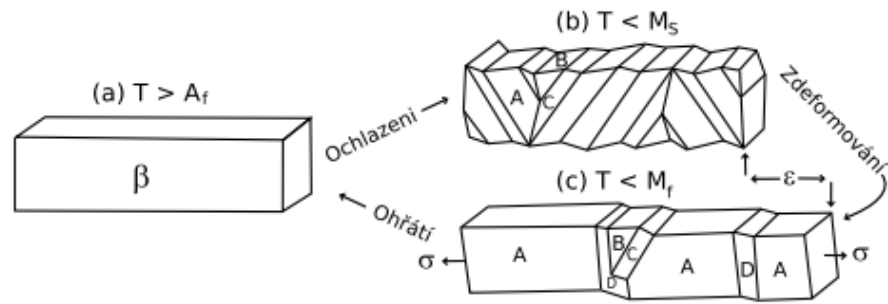
Jev tvarové paměti je způsoben tím, že kov přechází při určité teplotě z jedné krystalové struktury do druhé. Slitina se snaží udržet v energeticky výhodnějším stavu. Mezi další zajímavou vlastnost patří elastická deformace. U běžných kovů nepřekračuje elastická deformace 1 % a u kovů s tvarovou pamětí může tato deformace dosahovat až 15 %. Na obrázku 38 je znázorněn přechod mezi jednotlivými fázemi. ^[41]



Obrázek 38 Schéma martenzitické transformace ^[41]

Martenzitická transformace je bezdifuzní fázová transformace. Znamená to, že nedochází k přesunu látky na vzdálenost větší než je vzdálenost nejbližších atomů. I když tento přesun není nějak veliký, projeví se jako změna tvaru slitiny. Martenzitická transformace je závislá na okolních podmínkách jako je teplota, vnější síla a v některých případech i magnetismus. Za nižších teplot látka zaujímá krystalovou strukturu, která se nazývá martenzit a struktura vznikající při vyšší teplotě se nazývá austenit. Následující obrázek 39 ilustruje jednotlivé kroky a struktury při vyvolání jevu tvarové paměti. ^[41]

¹⁸ SMA – Shape Memory Alloys ^[41]



Obrázek 39 Jednotlivé kroky a struktury při vyvolání jevu tvarové paměti ^[41]

(M_s – začátek přeměny z austenitu do martenzitu při ochlazování, M_f – konec přeměny z austenitu do martenzitu při ochlazování, A_s – začátek přeměny martenzitu do austenitu při zahřívání, A_f - konec přeměny martenzitu do austenitu při zahřívání, σ – působící zatížení, ε – deformace)

Superplasticita – při namáhání materiálu s tvarovou pamětí v austenitické fázi ($T > A_f$) dochází k martenzitické transformaci z austenitu do nejvhodněji orientované martenzitické varianty i beze změny teploty, ale pouze pod vlivem napětí. Deformace, která s tímto zatížením vzniká, je omezená, ale plně vratná při odtížení. Zatímco elastická deformace běžných kovových materiálů je poměrně malá (výjimečně nad 0,7 %), vratná deformace způsobená transformací může být až 15 %. ^[41]

Pseudoplasticita – při namáhání materiálu s tvarovou pamětí v martenzitické fázi ($T < M_s$) tahem a tlakem, se snadno deformuje v rozsahu $\pm 5\%$, kdy se postupně vytvoří pro dané zatížení nejvýhodnější varianta martenzitu. Po zahřátí se materiál vrátí z jakéhokoliv martenzitu zpět do jediné varianty austenitu a tím vzniká jev tvarové paměti. ^[41]

5.5.2 Nitinol a jeho použití v medicíně

Kombinace vhodných vlastností, jako je tvarová paměť, superelastická, odolnost vůči korozi a únavě, dovoluje použít nitinol (slitina Ni-Ti) jako biokompatibilní materiál v medicíně. Nitinol našel své uplatnění v ortodoncii, ortopedii ale i kardiovaskulární chirurgii. Jako první byl nitinol využit v ortodoncii v 70. letech minulého století a za jeho objevem stojí W. Beuhler. ^[42]

5.5.2.1 Biokompatibilita nitinolu

Slitina na bázi Ni-Ti je z pohledu biokompatibility nejednotná. Čistý titan je ze zdravotního hlediska netoxický, nekarcinogenní a nealergenní. Nikl však může oproti titanu alergické reakce vyvolávat, a také může po jeho působení docházet k nekrotám¹⁹ tkání, a dokonce i ke vzniku rakovinných buněk. V minulosti byla slitina Ni-Ti považována za bezpečný materiál, který v organismu nevyvolává nežádoucí účinky. Poslední studie *in vivo*²⁰ však prokázaly vznik cytotoxických reakcí. Některé aplikace nitinolu mohou být značně problematické, a to především z důvodu nedostatečného množství klinických studií. Zejména je nutné vyvarovat se aplikaci nitinolu u jedinců, u kterých se v minulosti objevila alergická reakce na nikl. [42]

5.5.2.2 Použití nitinolu v medicíně

Slitina na bázi Ni-Ti je pro medicínské aplikace velmi přínosná. Je však třeba dbát především na biokompatibilitu, která byla uvedena v předchozí kapitole 5.5.2.1. Slitiny Ni-Ti nacházejí uplatnění v traumatologii a ortopedii zejména při fixaci zlomenin kostí a páteře (obrázek 40), v ortodoncii (obrázek 41) a to při výrobě rovnátek a nástrojů na kořenové kanálky. Příkladem použití jsou také stenty využívané v kardiovaskulární chirurgii (obrázek 42). Jedná se o výztuže vkládané do trubicovitých orgánů a cév a tyto výztuže tak umožňují jejich průchodnost. [29, 42]



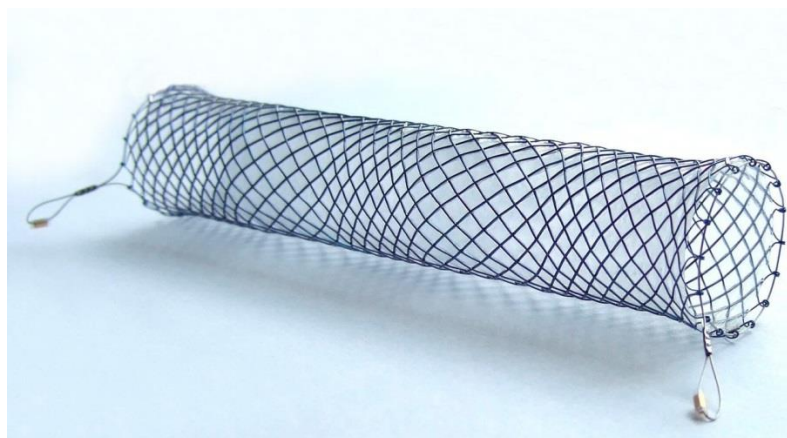
Obrázek 40 Použití nitinolu v ortopedii a traumatologii [42]

¹⁹ Nekróza – odumření buňky [29]

²⁰ *In vivo* – v živém organismu [29]



Obrázek 41 Použití nitinolu v ortodoncii ^[43]



Obrázek 42 Nitinolový stent ^[44]

V případě použití nitinolu v ortodoncii se s výhodou využívá zejména tvarové paměti, protože drátek ve snaze dosáhnout původního tvaru působí na zuby konstantní silou. Také při čištění kořenových kanálků se využívá slitiny na bázi Ni-Ti. K tomuto účelu slouží tzv. vrtáčky (obrázek 43), které jsou pružné a ohebné a umožňují tak snadnou manipulaci při lékařském zákroku. ^[42]



Obrázek 43 Nitinolové nástroje na čištění kořenových kanálků ^[45]

6 Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo vytvoření uceleného přehledu informací týkající se především použití titanu a jeho slitin v medicíně. Dále byly shromážděny informace jak o fyzikálních, chemických tak mechanických vlastnostech titanu a jeho slitin.

Titan byl poprvé objeven koncem 18. století, ale vyrobit kov o dostatečné čistotě se podařilo až o několik let později. Provozně použitelnou metodu výroby titanu a jeho slitin vypracoval v padesátých letech minulého století W. J. Kroll. Jedná se o nejstarší a dodnes nejvyužívanější metodu výroby titanu. Výrobní proces se nazývá Krollova metoda a spočívá především v použití hořčíku, kdy chlorid titaničitý je redukován na kovový titan již zmíněným hořčíkem v ochranné atmosféře argonu. Ochrannou vrstvu je třeba použít zejména z důvodu poměrně vysoké reaktivity titanu při vyšších teplotách. Při nízké teplotě je povrch kovu pokryt vrstvičkou oxidů, která se za zvýšené teploty rozpadá a titan se tak stává reaktivním vůči svému okolnímu prostředí.

Pozornost byla věnována také slitinám titanu. Důvodem použití slitin titanu bylo, že čistý titan není vhodný v oblastech, ve kterých je zapotřebí dobré odolnosti při vysokých teplotách. Mezi tato odvětví patří především letecký průmysl a kosmonautika. Nejdůležitějšími slitinami jsou slitina typu Ti-6Al-4V a nitinol (slitina niklu a titanu), který je hojně využíván v medicíně. Slitiny titanu lze dále upravovat a zlepšovat jak legováním, tak tepelným zpracováním.

Titan byl zprvu využíván zejména ve vojenské technice, letectví, kosmonautice a automobilovém průmyslu. Odolnosti titanu proti korozi se využívá nejen v chemickém průmyslu, ale také tam, kde jsou součásti vyrobené z titanu vystaveny dlouhodobému styku s mořskou vodou. Z titanu mohou být vyrobeny nejrůznější součásti lodí, ponorek, či lodní šrouby.

Titan se také používá při výrobě módních doplňků a sportovního vybavení, a to díky jeho nízké hmotnosti a vysoké pevnosti.

V pozdější době se začaly uplatňovat také biokompatibilní vlastnosti titanu a jeho slitin, čehož se využívá v medicíně. Titan je vůči lidským tkáním netoxický, nekarcinogenní a nealergenní. V této práci byly charakterizovány různé druhy a tvary dentálních implantátů a některé byly

doplněny rentgenovými snímky. Dále byly popsány různé druhy endoprotéz, jako jsou například kyčelní, kolenní, ramenní, loketní implantáty, a také byl popsán implantát, který nahrazuje poměrně velkou část pánevní kosti. Titanová slitina s tvarovou pamětí (nitinol) se využívá v ortodoncii při výrobě drátů a zámečků, dále také při výrobě stentů, chirurgických nástrojů, svorek a vrtáčků na čištění dentálních kanálků.

Biokompatibilitu titanu je možné zlepšovat povrchovými úpravami, které umožňují například snazší srůstání implantátu s kostí. Snížené riziko poškozování kosti v okolí implantátu zajišťují nízké hodnoty modulu pružnosti, které jsou velmi blízké hodnotám lidské kosti.

Titan i přes svou poměrně vysokou cenu, která roste především z důvodu obtížné a finančně nákladné výroby, se stává čím dál víc používaným materiálem v mnoha odvětvích. Vývoj nových slitin titanu v současné době ve velkém měřítku neprobíhá, ale stále více narůstá vývoj zpracování titanu a jeho slitin a zlepšování jeho vlastností. V budoucnu se použití titanu a jeho slitin v medicínských aplikacích pravděpodobně rozšíří a to z důvodu jeho příznivých vlastností a odolnosti vůči korozi jak v lidském těle, tak i při běžných podmínkách a jiných prostředích.

7 Seznam použité literatury

- [1] SEDLÁČEK, Vladimír. *Titan a jeho slitiny*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1963. 208 s. ISBN 301-05-51.
- [2] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. 1. vydání. Praha: VŠCHT Praha, 2006. 185 s. ISBN 80-7080-600-1.
- [3] KAMENÍČEK, Jiří; ŠINDELÁŘ, Zdeněk; PASTOREK, Richard; KAŠPÁREK, František. *Anorganická chemie*. 4. vydání. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009. 319 s. ISBN 978-80-244-2387-6.
- [4] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW A. *Chemie prvků Svazek II*. Vydání první. Praha, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [5] SERRA, Oberto. *Well Logging Handbook* [online]. France: © Editions Techniq, Paris, 2008. s. B44 [cit. 8. 4. 2016]. ISBN 978-2-7108-0912-8. Dostupné z:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpWLH00002/well-logging-handbook/well-logging-handbook>
- [6] SIBUM, Heinz; GUTHER, Volker; ROIDL, Oskar; HABASHI, Fathi; WOLF, Hans Uwe. Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Copyright © 2002 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. [cit. 9. 4. 2016]. Dostupné z:
http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a27_095/full
- [7] Periodická soustava prvků. In: *VŠCHT* [online]. [cit. 8. 4. 2016] Dostupné z:
<http://web.vscht.cz/~nadhernl/psp.html>
- [8] LI, James Chen-Min. *Microstructure and Properties of Materials*. World Scientific: Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 2000. [cit. 9. 4. 2016]. ISBN 981-02-4180-1. Dostupné z:
<https://books.google.cz/books?id=4c31Fipmc5AC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>

- [9] BUSCHOW, K.H. Jürgen; CAHN, Robert W.; FLEMINGS, Merton C.; ILSCHNER, Bernhard; KRAMER, Edward J.; MAHAJAN, Subhash. *Encyclopedia of Materials - Science and Technology*. UK: Elsevier Science Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, 2001. [cit. 14. 4. 2016]. ISBN 978-0-08-043152-9. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpEMSTV001/encyclopedia-materials/encyclopedia-materials>
- [10] ALLBY, Michael. *Dictionary of Geology and Earth Sciences*. 4th Edition. UK: Oxford University Press, 2013. [cit. 15. 4. 2016]. ISBN 978-0-19-965306-5. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDGESE001/dictionary-geology-earth/dictionary-geology-earth>
- [11] Titanium: World Production Of Mineral Concentrates. *IndexMundi* [online]. IndexMundi, © 2015. [cit. 15. 4. 2016]. Dostupné z: http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/titanium/titanium_t14.html
- [12] Ilmenit – FeTiO₃. In: *Geologie VSB Ostrava* [online]. JIRÁSEK, Jakub; SIVEK, Martin; LÁZNIČKA, Petr. 2010, [cit. 15. 4. 2016]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/rudy/ilmenit.html>
- [13] Rutil – TiO₂. In: *Geologie VSB Ostrava* [online]. JIRÁSEK, Jakub; SIVEK, Martin; LÁZNIČKA, Petr. 2007, [cit. 15. 4. 2016]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/rudy/rutil.html>
- [14] Perovskit. In: *Wikimedia Commons* [online]. LAVINSKY, Rob. 2010, [cit. 15. 4. 2016]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perovskite-155026.jpg>
- [15] Titanit. In: *Mineralium* [online]. Mineralium © 2003-2016. [cit. 15. 4. 2016]. Dostupné z: <https://www.mineralium.de/mineralien-archiv/mineralien-aus-pakistan/titanit/10420/titanit-sphen-calcit-muskovit-chlorit>
- [16] Titan. *Stránky o materiálech part. I. Metalurgie neželezných kovů* [online]. 2005. [cit. 15. 4. 2016]. Dostupné z: <http://www.nom.wz.cz/KOVY/titan.htm>

- [17] POLMEAR, I. J. *Light Alloys - From Traditional Alloys to Nanocrystals*. 4th Edition. Australia: Elsevire, Melbourne, 2006. [cit. 15. 4. 2016]. ISBN 0-7506-6371-7. Dostupné z:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpLAFTANE1/light-alloys-from-traditional/light-alloys-from-traditional>
- [18] Titanium Sponge. In: *Japan Metal Bulletin* [online]. Japan Metal Bulletin © 2010. [cit. 15. 4. 2016]. Dostupné z:
<http://www.japanmetalbulletin.com/?p=17804>
- [19] RTI International Metals to supply titanium aluminide alloy for LEAP engine. In: *Aerospace-technology* [online]. Kable ©2017. [cit. 11. 4. 2017]. Dostupné z:
<http://www.aerospace-technology.com/news/newsrti-international-metals-supply-titanium-aluminide-alloy-leap-engine-4375499>
- [20] Substituční tuhý roztok. *CoJeCo: Vaše Encyklopedie* [online]. OPTIMUS s.r.o., ©1999-2016. [cit. 21. 4. 2016]. Dostupné z:
<http://www.cojeco.cz/index.php>
- [21] IMAM, M. Ashraf; FROES, F. H.; HOUSLEY, Kathleen L. Titanium and Titanium Alloys. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. Wiley, 2010, © 2001. [cit. 19. 4. 2016]. ISBN 9780471238966. Dostupné z:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.2009200119050107.a01.pub3/abstract>
- [22] FROES, F. H., YAU, T.-L.; WEIDINGER, H. G. Titanium, Zirconium, and Hafnium. In: *Materials Science and Technology* [online]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, © 2006. [cit. 19. 4. 2016]. ISBN 9783527603978. Dostupné z:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527603978.mst0086/abstract>
- [23] MACEK, Karel; JANOVEC, Jiří; JURČI, Peter; ZUNA, Petr. *Kovové materiály*. Vydání první. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2006. 164 s. ISBN 80-01-03515-1.

- [24] RODNEY, R. Boyer. Section 4. Titanium and Titanium Alloys. In: DAVIS, J. R. *Metals Handbook, Desk Edition* [online]. 2nd Edition. USA: ASM International, ©1998, [cit. 21. 4. 2016]. ISBN 978-0-87170-654-6. Dostupné z:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMHDEE004/metals-handbook-desk/metals-handbook-desk>
- [25] KIMBALL, Suzette M. *Mineral Commodity Summaries 2015* [online]. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: 2015. [cit. 23. 4. 2016]. ISBN 978-1-4113-3877-7. Dostupné z:
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>
- [26] DONACHIE, Matthew J., Jr. Introduction to Selection of Titanium Alloys. *Titanium A Technical Guide* [online]. 2nd Edition. USA: ASM International, ©2000, [cit. 23. 4. 2016]. ISBN 978-0-87170-686-7. Dostupné z:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTATGE013/titanium-technical-guide/titanium-technical-guide>
- [27] OSSEOINTEGRACE. *Bionic, Technology by Ossur* [online]. Ossur, © 2006 [cit. 24. 4. 2016]. Dostupné z:
<http://www.ossur.cz/bionics-cz/Home/OSSEOINTEGRATION.html>
- [28] EBNESAJJAD, Sina. Surface Preparation of Metals. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation - Technology, Applications and Manufacturing* [online]. 1st Edition. UK: Elsevire, ©2011. [cit. 24. 4. 2016]. ISBN 978-1-4377-4461-3. Dostupné z:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHASPTAMC/handbook-adhesives-surface/handbook-adhesives-surface>
- [29] Velký lékařský slovník. *Maxdorf* [online]. Maxdorf, © 1998-2016 [cit. 24. 4. 2016]. Dostupné z:
<http://lekarske.slovniky.cz/>
- [30] ŠIMŮNEK, Antonín, a kol. *Dentální implantologie, druhé přepracované a doplněné vydání*. Hradec Králové: Nucleus, 2008, 290 s. ISBN 978-80-87009-30-7.
- [31] KOUTSKÝ, Jaroslav. *Biomateriály*. Plzeň: Vydavatelství Západočeské Univerzity, 1997, 72 s. ISBN 80-7082-370-4.

- [32] ŠIMŮNEK, Antonín, a kol. Dentální implantologie. Hradec Králové: Nucleus, 2001, 192 s. ISBN 80-86225-15-1.
- [33] MORAVEC, Hynek; FOJT, Jaroslav; FILIP, Vladimír; JOSKA, Luděk. Modifikace povrchu titanu pro medicínské aplikace. *Chemické listy* [online]. **2014**, 108 (1) , 40-45. [cit. 28. 4. 2016]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_40-45.pdf.
- [34] MUDr. ŠTĚDRÝ, Václav. Uvolnění totální protézy kyčelního kloubu. *Zdravotnictví a medicína.cz* [online]. Mladá fronta a. s., ©2016. [cit. 28. 4. 2016]. Dostupné z: <http://zdravi.euro.cz/clanek/postgradualni-medicina/uvolneni-totalni-protezy-kycelniho-kloubu-134311>.
- [35] SANZ-REIG, Javier; LIZUR-UTRILLA, Alejandro; LLAMAS-MERINO, Isabel; LOPEZ-PRATS, Fernando. Cementless total hip arthroplasty using titanium, plasma-sprayed implants: a study with 10 to 15 years of follow-up. *Journal of Orthopaedic Surgery*. **2011**, 19 (2), 169-173. ISSN 1022-5536.
- [36] SO, Kazutaka; KANATANI, Kumiko T; KURODA, Yutaka; NAKAMURA, Takashi; MATSUDA, Shuichi; AKIYAMA, Haruhiko. Good short-term outcome of primary total hip arthroplasty with cementless bioactive glass ceramic bottom-coated implants. *Acta Orthopaedica*. **2012**, 83 (6), 599-603. ISSN 1745-3674.
- [37] BEZNOSKA, s.r.o., produkty, [online]. [cit. 4. 5. 2016]. Dostupné z: <http://www.beznoska.cz/pro-odborniky/produkty/>
- [38] Umělý kolenní kloub. Centrum Prof. Čecha [online]. Centrum Prof. Čecha, s.r.o., © 2016. [cit. 4. 5. 2016]. Dostupné z: <http://www.ortopedie-fyzioterapie.cz/ortopedicka-ambulance/umely-kolenni-kloub.html>
- [39] KIM, Kang Jung; IWASE, Miho, KOTAKE, Shigeru; ITOH, Tatsuo. Effect of bone marrow grafting on the titanium porous-coated implant in bilateral total knee arthroplasty. *Acta Orthopaedica*. **2007**, 78 (1), 116-122. ISSN 1745-3674.
- [40] Zimmer Biomet [online]. © 2016, [cit. 4. 5. 2015]. Dostupné z: <http://www.zimmerbiomet.cz>

- [41] ODSTRČIL, Michal; ODSTRČIL, Tomáš. *Slitiny s tvarovou pamětí*. FJFI – ČVUT Praha. [cit. 5. 5. 2016]. Dostupné z:
files.odstrtom.webnode.cz/200000009-47b4049a7a/slitiny.pdf
- [42] KLUSÁK, O. *Biokompatibilní materiály na bázi kovů a jejich využití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 74 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lenka Klakurková, Ph. D.
- [43] Applications of Shape Memory Alloys in the medical field. Total Materia [online]. © 2016 Key to Metals AG. [cit. 5. 5. 2016]. Dostupné z:
<http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&LN=CZ&site=ktn&NM=212>
- [44] Esophageal stent. Medical Expo [online]. © 2016, [cit. 5. 5. 2016]. Dostupné z:
<http://www.medicaexpo.com/prod/ella-cs/product-78568-489956.html>
- [45] Unicone. West Medical [online]. West Medical s.r.o., © 2016. [cit. 5. 5. 2016]. Dostupné z:
<http://eshop.westmedical.cz/endodoncie-vse-pro-korenove-kanalky/korenove-nastroje-rucni-rotacni-systemy-pro-opracovani-korenovych-kanalku/unicone.htm>