

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Kristián Šalata

**Slitiny titanu s nízkým modulem pružnosti pro využití  
v medicíně**

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Dalibor Preisler

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2021

V prvom rade chcem poďakovať svojmu vedúcemu práce RNDr. Daliborovi Preislerovi, ktorý stál bok po boku pri celom procese vzniku tejto práce. Jeho praktické a teoretické rady mi boli užitočné pri príprave vzoriek, experimentálnych meraniach aj analýze dát. Ďalej by som rád poďakoval PhDr. RNDr. Jozefovi Stráskému, Ph.D. za jeho cenné rady a komentáre. V neposlednom rade ďakujem celej mojej rodine za dlhodobú podporu v štúdiu a mojej priateľke Veronike Červenkovej, ktorá mi okrem finálnej úpravy pomáhala s tvorbou niekoľkých obrázkov.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 27.5.2021

Kristián Šalata

Název práce: Slitiny s nízkým modulem pružnosti pro využití v medicíně

Autor: Kristián Šalata

Katedra / Ústav: Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Dalibor Preisler, Katedra fyziky materiálů

Abstrakt: Slitiny titanu patří k perspektivním biomateriálům pro výrobu kloubních implantátů. Za účelem vývoje biologicky nezávadné slitiny se zlepšenými mechanickými vlastnostmi bylo připraveno a prostudováno dvanáct slitin s různým podílem prvků Nb, Ta, Zr, Fe a konstantním obsahem kyslíku – 0,7 hm. %. Mikrostruktura slitin byla studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie, mechanické vlastnosti měřením mikrotvrdosti a tahovými zkouškami. Z analýzy mikrostruktury vyplývá, že jediná slitina se složením Ti-20Nb-7Zr-0,7O (hm. %) obsahovala kromě metastabilní  $\beta$  fáze i martenzitickou fázi  $\alpha''$ . V případě ostatních slitin nebyla pozorována jiná než fáze  $\beta$ . Mikrotvrdost slitin nejprve klesala se vzrůstajícím obsahem  $\beta$ -stabilizačních prvků a při jejich vyšším obsahu začala opět růst. Vysokou hodnotu mikrotvrdosti u slitin s nízkým obsahem  $\beta$ -stabilizačních prvků tak pokládáme za nepřímý důkaz přítomnosti tvrdé fáze  $\omega_{ath}$ . Tahové zkoušky ukázaly, že žádná ze slitin s vyšší tvrdostí nevykazuje deformační zpevnování. Přítomnost intersticiálního kyslíku vede k hodnotám meze kluzu větším než 1000 MPa. Mez pevnosti v některých případech dosáhla i více než 1200 MPa. Nejperspektivnější pro výrobu implantátů se ze zkoumaných slitin jeví slitina se složením Ti-29Nb-7Zr-0,7O díky své vysoké pevnosti, tvárnosti a nízkému Youngovu modulu pružnosti.

Klíčová slova: Slitiny titanu, Modul pružnosti, Mikrostruktura, Mechanické vlastnosti

Title: Low-modulus titanium alloys for biomedical use

Author: Kristián Šalata

Department: Department of Physics of Materials

Supervisor: RNDr. Dalibor Preisler, Department of Physics of Materials

Abstract: Titanium alloys belong to a group of perspective biomaterials used for production of joint endoprotheses. In order to develop a biocompatible material with better mechanical properties, twelve alloys with 0.7 wt% of oxygen and different contents of Nb, Ta, Zr, Fe were fabricated. Microstructure and phase composition were studied by means of scanning electron microscopy, mechanical properties were determined by microhardness measurements and tensile testing. As follows from the microstructure analysis, only single alloy with composition Ti-20Nb-7Zr-0,7O (wt%) contained also the martensitic phase  $\alpha''$  apart from the metastable  $\beta$  phase. In case of other alloys we observed only  $\beta$  phase. We found out that the microhardness of alloys gradually decreases with increasing content of  $\beta$ -stabilizing elements until the solid solution is saturated. The high value of microhardness in case of alloys with low content of  $\beta$ -stabilizing elements is thus considered as indirect proof of the presence of the brittle phase  $\omega_{ath}$ . Tensile tests showed that none of the alloys with increased hardness has undergone strain hardening. The interstitial oxygen atoms led to yield strengths of more than 1000 MPa for all investigated alloys. In some cases, the ultimate tensile strength was more than 1200 MPa. The most promising alloy for the production of joint implants is the one with the composition Ti-29Nb-7Zr-0.7O due to its high strength, ductility and low Young's modulus of elasticity.

Keywords: Titanium alloys, Elastic modulus, Microstructure, Mechanical properties

Názov práce: Zliatiny titánu s nízkym modulom pružnosti pre využitie v medicíne

Autor: Kristián Šalata

Katedra / Ústav: Katedra fyziky materiálov

Vedúci bakalárskej práce: RNDr. Dalibor Preisler, Katedra fyziky materiálov

Abstrakt: Titánové zliatiny patria k perspektívnym biomateriálom na výrobu kĺbových implantátov. Za účelom vývoja biologicky kompatibilnej zliatiny s vylepšenými mechanickými vlastnosťami bolo vyrobených dvanásť zliatin, každá s iným podielom prvkov Nb, Ta, Zr, Fe a konštantným obsahom kyslíka – 0,7 hm. %. Mikroštruktúra zliatin bola študovaná pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie, mechanické vlastnosti zas meraním mikrotvrdości a ťahovými skúškami. Z analýzy mikroštruktúry vyplýva, že jediná zliatina so zložením Ti-20Nb-7Zr-0,7O (hm. %) obsahovala okrem metastabilnej  $\beta$  fázy aj martenzitickú fázu  $\alpha''$ . V prípade ostatných zliatin bola priamo pozorovaná len  $\beta$  fáza. Mikrotvrdość zliatin postupne klesala s narastajúcim obsahom  $\beta$ -stabilizačných prvkov až dotedy, kým nezačala  $\beta$ -fáza opätovne tuhnúť. Vysokú hodnotou mikrotvrdości u zliatin s nízkym obsahom  $\beta$ -stabilizačných prvkov tak pokladáme za nepriamy dôkaz prítomnosti tvrdej fázy  $\omega_{ath}$ . Z ťahových skúšok vyplynulo, že všetky zliatiny so zvýšenou tvrdosťou neprešli deformačným spevňovaním. Prítomnosť intersticiálneho kyslíka spôsobila zvýšenie hodnoty medze klzu na viac ako 1000 MPa. Medz pevnosti vyšla v niektorých prípadoch aj viac ako 1200 MPa. Najperspektívnejšou zo skúmaných zliatin na výrobu implantátov sa ukazuje zliatina so zložením Ti-29Nb-7Zr-0,7O vďaka jej vysokej pevnosti, tvárnosti a nízkemu Youngovmu modulu pružnosti.

Kľúčové slová: Titánové zliatiny, Modul pružnosti, Mikroštruktúra, Mechanické vlastnosti

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>3</b>
1.1	Motivácia .....	3
1.2	Titán.....	3
1.3	Kryštalická štruktúra.....	4
1.4	Titánové zliatiny .....	5
1.5	Metastabilné $\beta$ zliatiny.....	7
1.6	Titán v medicíne .....	7
1.7	Metastabilné $\beta$ zliatiny s nízkym modulom pružnosti .....	8
1.8	Zliatiny na báze TNTZ s obsahom kyslíka.....	9
1.9	Plastická deformácia a vplyv kyslíka .....	10
<b>2</b>	<b>Príprava materiálu a vzoriek .....</b>	<b>11</b>
2.1	SEM + HV .....	12
2.2	Vzorky pre ťahové skúšky .....	13
2.3	Meranie mikrotvrdości .....	13
2.4	Ťahové skúšky .....	14
2.5	Skenovacia elektrónová mikroskopia - SEM .....	15
2.5.1	Spätne odrazené elektróny – BSE .....	16
2.5.2	Sekundárne elektróny – SE .....	17
<b>3</b>	<b>Ciele práce.....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>Výsledky a Diskusia .....</b>	<b>19</b>
4.1	SEM .....	19
4.1.1	Zliatiny Ti-(26-35)Nb-6Ta-7Zr-0,7O.....	19
4.1.2	Zliatiny Ti-(20-35)Nb-7Zr-0,7O .....	21
4.1.3	Zliatiny Ti-29Nb-0,7O, Ti-35Nb-0,7O a Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O.....	24
4.2	Mikrotvrdosť .....	25
4.3	Ťahové skúšky .....	27
4.4	Diskusia a porovnanie dosiahnutých výsledkov .....	33
<b>5</b>	<b>Záver.....</b>	<b>36</b>

<b>6</b>	<b>Referencie.....</b>	<b>37</b>
	<b>Zoznam tabuliek.....</b>	<b>40</b>
	<b>Zoznam obrázkov.....</b>	<b>40</b>
	<b>Zoznam grafov.....</b>	<b>41</b>
	<b>Zoznam skratiek.....</b>	<b>42</b>
	<b>Prílohy .....</b>	<b>43</b>



# 1 Úvod

## 1.1 Motivácia

V posledných rokoch sa problém starnutia obyvateľstva začal odohrávať na celosvetovom meradle. Počet ľudí starších ako 60 rokov v Európe presiahol hranicu 20 % a podľa odhadov bude toto číslo v nastávajúcom období prudko rásť aj v menej rozvinutých krajinách [1]. So stúpajúcim vekom rastie aj množstvo pacientov s artrózou (ochorením kĺbovej chrupavky). Táto choroba postihuje viac ako 10 % staršej populácie [2] a vedie k výraznému zhoršeniu kvality života. V prípade, že tradičné spôsoby liečby nezaberajú, je jediným známym riešením výmena kĺbu. Operácia s ním spojená však patrí medzi náročné chirurgické zákroky a okrem vysokej zručnosti kladie prísne požiadavky na biologické a mechanické vlastnosti použitého implantátu.

Dominantnými materiálmi používanými pri výrobe driekovej časti implantátu sú kovy. Patrí medzi ne najmä nehrdzavejúca oceľ, zliatiny na báze Co-Cr a titánové zliatiny [3]. Nie všetky z nich sa však hodia na dlhodobú aplikáciu. Nehrdzavejúca oceľ má nadmerne vysoký Youngov modul pružnosti (okolo 190 GPa) a nízku únavovú odolnosť, kvôli čomu sa používa iba na účely krátkodobého spevnenia. Zlúčeniny s obsahom Cr alebo Co majú síce väčšiu odolnosť, samotné prvky sú však považované za karcinogénne [4] a pri ich použití musíme dbať na dostatočnú povrchovú úpravu. V súčasnosti je preto najväčšia pozornosť venovaná titánu a jeho zliatinám vďaka ich vysokej biokompatibilite, relatívne nízkej hustote a vhodným mechanickým vlastnostiam [5].

## 1.2 Titán

Titán bol prvýkrát objavený a identifikovaný anglickým chemikom Williamom Gregorom v roku 1791 v mineráli zvanom Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ). Jeho izolácia bola záhadou až do roku 1910, kedy sa konečne podarilo prvok izolovať ohrevom chloridu titaničitého za prítomnosti sodíku.

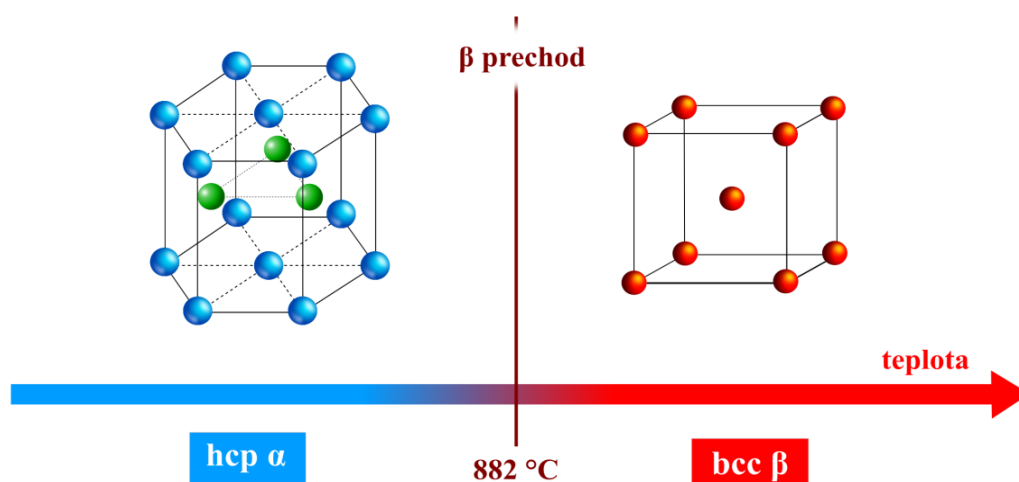
Základom súčasného spôsobu výroby titánu je však iný, tzv. Krollov proces. Ten pozostáva z redukcie chloridu titaničitého horčíkom v inertnej atmosfére, čím dochádza k vzniku chloridu horečnatého a čistého titánu [6]. Jeho názov nesie meno

po Luxemburskom vynálezcovi Williamovi Krollovi, ktorý proces v roku 1940 objavil. Odvtedy sa postup výroby v zásade nezmenil.

Napriek hojnému výskytu tohto prvku v zemskej kôre [6] je technologická náročnosť Krollovho procesu príčinou jeho vysokej ceny. Do úvahy preto pripadajú len tie oblasti využitia, v ktorých je kladený vyšší dôraz na vlastnosti materiálu než na jeho cenu. Medzi najväčšie prednosti titánových zliatin patrí tzv. špecifická pevnosť definovaná ako podiel pevnosti a hustoty [7]. V porovnaní s oceľou sú tak titánové zliatiny atraktívnym materiálom napríklad v leteckom priemysle, kde tvoria približne 25 % hmotnosti motorov a 5 % hmotnosti tela lietadla [6]. Ďalšou výhodou titánu je vysoká odolnosť voči korózii, z čoho vyplýva jeho použitie v medicíne.

### 1.3 Kryštalická štruktúra

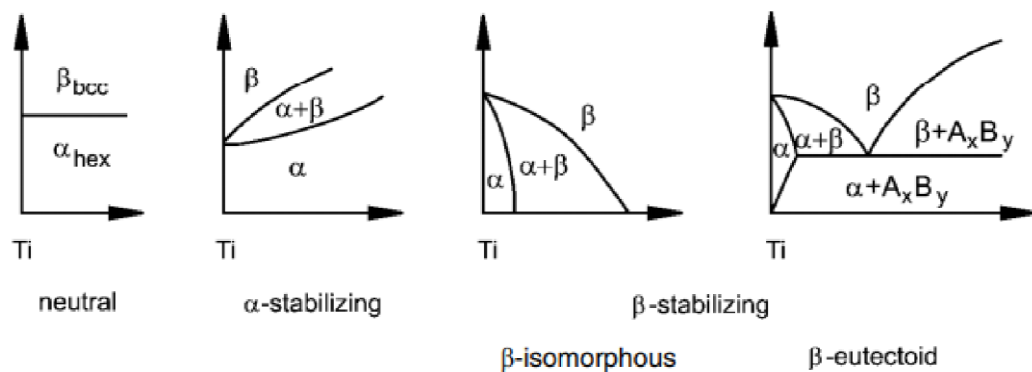
Vlastnosti materiálov sú úzko spojené s ich kryštalickou štruktúrou. Čistý titán môžeme v závislosti na teplote nájsť v dvoch kryštalických usporiadaniach. Pri izbovej teplote ide o hexagonálnu tesne usporiadanú štruktúru (hcp), ktorá sa nazýva tiež  $\alpha$  fáza. Pri ohreve čistého titánu nad tzv. teplotou  $\beta$ -prechodu dochádza k fázovej transformácii na priestorovo centrovanú kubickú štruktúru (bcc), tzv.  $\beta$  fázu. Ako znázorňuje obrázok 1-1, pre čistý titán je táto teplota 882 °C [6], v titánových zliatinách však výrazne závisí na obsahu legujúcich prvkov. Ich prítomnosť vedie k tvorbe  $\alpha + \beta$  oblasti a zvýšeniu/zníženiu teploty  $\beta$ -prechodu.



Obrázok 1-1 Zmena kryštalickej štruktúra z  $\alpha$  na  $\beta$  pri dosiahnutí teploty  $\beta$ -prechodu.

Podľa vplyvu na teplotu  $\beta$ -prechodu ich môžeme rozdeliť do štyroch hlavných skupín, schematicky znázornených na obrázku 1-2:

- Neutrálne prvky ako Zr a Sn majú v binárnych zliatinách len malý vplyv na teplotu  $\beta$  prechodu. V prítomnosti ďalších prvkov však môžu pôsobiť  $\alpha/\beta$  stabilizačne či výrazne ovplyvniť pevnosť materiálu.
- Prítomnosť  $\alpha$ -stabilizačných prvkov intenzívne zväčšuje oblasť stability  $\alpha$  fáze smerom k vyšším teplotám. Medzi najviac používané  $\alpha$ -stabilizátory patrí najmä Al vďaka dobrej rozpustnosti v oboch fázach. Ďalšími  $\alpha$  stabilizátormi sú intersticiálne prvky ako O, N a C.
- $\beta$ -stabilizačné prvky ako Mo, V, Nb a Ta patria medzi izomorfné, a to vďaka ich kompletnej rozpustnosti v  $\beta$  fáze. Ich prítomnosťou výrazne znižujú teplotu  $\beta$  prechodu a umožňujú tak vznik stabilných  $\beta$ -zliatin pri izbovej teplote.
- Menej rozpustné  $\beta$ -stabilizačné prvky vedú k tvorbe intermetalických zlúčenín. Patria medzi najmä eutektické  $\beta$ -stabilizátory, napríklad Fe a Cr.



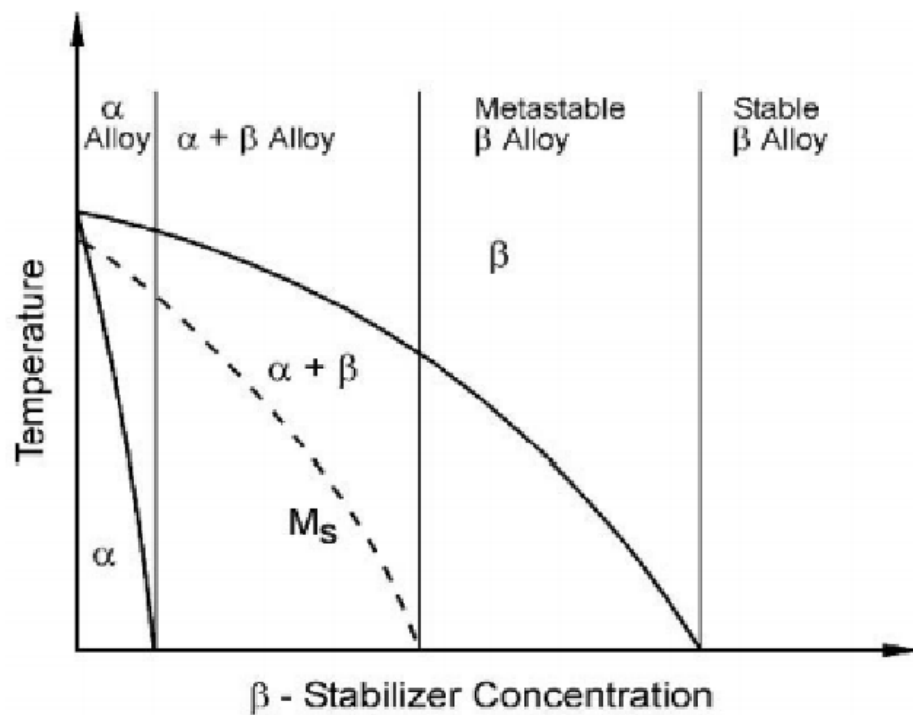
Obrázok 1-2 Schematické znázornenie vplyvu legujúcich prvkov na fázový diagram titánu [6].

## 1.4 Titánové zliatiny

Podľa obsahu legujúcich prvkov je štandardom rozdeliť titánové zliatiny do štyroch skupín, zohľadňujúcich ich štruktúru pri izbovej teplote podľa obrázka 1-3. Prvými sú  $\alpha$  zliatiny obsahujúce len malé množstvo  $\beta$ -stabilizačných prvkov, z čoho plynie ich typická hcp štruktúra.

Pri vyššom obsahu  $\beta$ -stabilizátorov pozorujeme koexistenciu oboch fáz a hovoríme o  $\alpha + \beta$  zliatinách. Ak žihame zliatinu pod teplotou  $\beta$ -prechodu dostatočne dlho,

vznikne rovnovážna zmes fáz  $\alpha + \beta$  a jedná sa tak o stabilnú  $\alpha + \beta$  zliatinu. Naopak, pri kalení z oblasti nad  $\beta$ -prechodom vzniká martenzitická fáza  $\alpha'$  alebo  $\alpha''$  v závislosti na obsahu  $\beta$ -stabilizačných prvkov. Počas takejto transformácie dochádza k prešmyku rovín atómov  $\beta$  fáze do uzlových bodov mriežky martenzitu, pričom relatívne zmeny polôh sú všeobecne menšie ako medziatómová vzdialenosť. Celý proces je navyše bezdifúzny, čím nedochádza k zmene zloženia chemických väzieb ale iba k transformácii kryštalickej štruktúry. Ako plynie z charakteru samotnej transformácie, tvorbe martenzitu v zliatinách z tejto oblasti nie je možné zabrániť ani pri zvýšení rýchlosti kalenia.



Obrázok 1-3 Pseudo-binárny fázový diagram titánu v závislosti na množstve  $\beta$ -izomorfných prvkov [6].

Dostatočným zvýšením obsahu  $\beta$ -stabilizačných prvkov môže dôjsť k poklesu  $M_s$  (teplota označujúca začiatok martenzitickej transformácie) až pod hodnotu izbovej teploty. Pri práci s takýmito zliatinami je preto možné zakalením z oblasti nad  $\beta$ -prechodom úplne zabrániť vzniku martenzitu a v zliatine tak zachovať čistú  $\beta$  fázu. V materiálovom výskume nesú takéto zliatiny názov metastabilné  $\beta$ -zliatiny a svoje uplatnenie už našli napríklad v leteckom priemysle na výrobu podvozkov. Ich vlastnosti či správanie sú však predmetom skúmania dodnes.

Poslednú skupinu, obsahujúcu najväčšie množstvo  $\beta$  -stabilizačných prvkov, tvoria stabilné  $\beta$ -zliatiny. Ako už názov napovedá, takéto zliatiny obsahujú čistú  $\beta$  fázu a nad izbovou teplotou nedochádza k žiadnym fázovým zmenám.

## 1.5 Metastabilné $\beta$ zliatiny

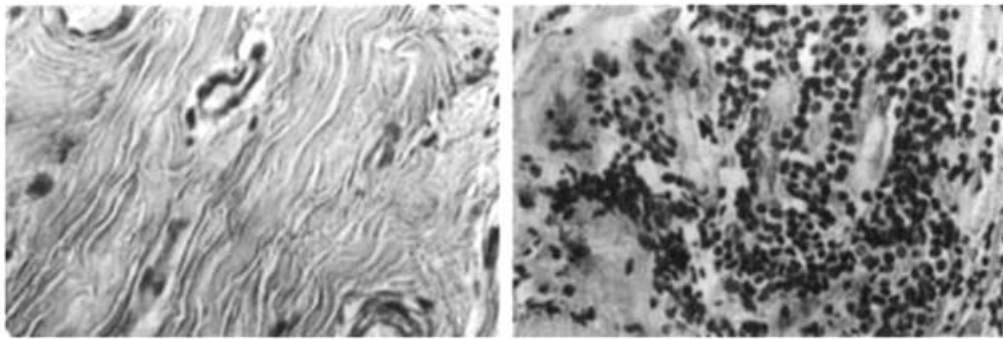
Pri podrobnejšom štúdiu metastabilných  $\beta$ -zliatin sa v závislosti na množstve  $\beta$  -stabilizátorov môžeme stretnúť s nasledujúcimi metastabilnými fázami. Spomenieme tie najdôležitejšie:

- Atermálna  $\omega_{ath}$  fáza sa vyznačuje výraznou tuhosťou a krehkosťou. Vzniká pri rýchlom ochladiení zliatin s nízkym obsahom  $\beta$ -stabilizátorov v oblasti blízkej martenzitickej transformácii. Čo do štruktúry je charakteristická hexagonálnym (nie tesným) usporiadaním [8] a zvyčajne vzniká v tvare nanometrických elipsoidálnych častíc. Okrem kalenia sa s ňou môžeme stretnúť aj pri žíhaní metastabilnej  $\beta$  fázy pri relatívne nízkej teplote, vtedy hovoríme o tzv. izotermálnej  $\omega_{iso}$  fáze [9].
- Viac stabilizované, avšak stále metastabilné  $\beta$ -zliatiny sa môžu pri žíhaní spinodálne rozpadnúť na dve  $\beta$  fáze, líšiace sa mriežkovým parametrom. Zvyčajne sú označené indexom lean/rich podľa toho, či sú obohatené alebo ochudobnené o  $\beta$ -stabilizačné prvky.
- Ďalšou dôležitou metastabilnou fázou je  $\alpha''$ , ortorombická fáza precipitujúca v tvare pozdĺžnych lamiel. Zvyčajne vzniká počas kalenia v zliatinách so zložením blízko metastabilnej oblasti, špeciálne však aj následkom deformácie ako napätím indukovaný martenzit. S takýmto typom transformácie  $\beta \leftrightarrow \alpha''$  sú spojené sprievodné javy ako super-elasticita, tvarová pamäť či transformáciou-indukovaná plasticita, vedúca k zvýšeniu ťažnosti akumuláciou deformácie pomocou vzniku martenzitu [10].

## 1.6 Titán v medicíne

Dodnes najpoužívanejšou zliatinou titánu je  $\alpha + \beta$  zliatina Ti-6Al-4V hm. %, široko aplikovaná v leteectve a astronautike. Do poľa medicíny bola táto zliatina prijatá vďaka jej vysokej pevnosti (>800 MPa) a relatívne nízkemu Youngovmu modulu pružnosti (YM) okolo 100-130 GPa. Táto hodnota je však stále minimálne

štyrikrát vyššia než YM kosti (cca 20 GPa) [11], čo spôsobuje tzv. efekt napät'ového tienenia (stress-shielding effect). Ide o situáciu, kedy implantát absorbuje neprimerane veľké množstvo záťaže, kosť je príliš odľahčovaná, prestáva dochádzať k jej mechanickému namáhaniu a u pacienta sa dostavia zdravotné problémy, ako napríklad rednutie kostí [12]. V neposlednom rade je rovnako závažné samotné zloženie zliatiny, nakoľko obsahuje toxický hliník a vanád. Príkladom je obrázok 1-4 [13], kde je vidieť že aj malé množstvo vanádu (4 hm. %) v implantáte podnietilo obrannú reakciu organizmu. Toxicita a nepriaznivý vplyv týchto prvkov [14,15] vyvoláva požiadavku ich náhrady pri súčasnom zachovaní/vylepšení mechanických vlastností zliatiny. Materiálová veda tak stojí pred zložitým problémom zachovať vysokú únavovú odolnosť a pevnosť zliatiny (približne 1000 MPa), znížiť hodnotu YM a nahradiť toxické prvky v zliatine biologicky kompatibilnými.

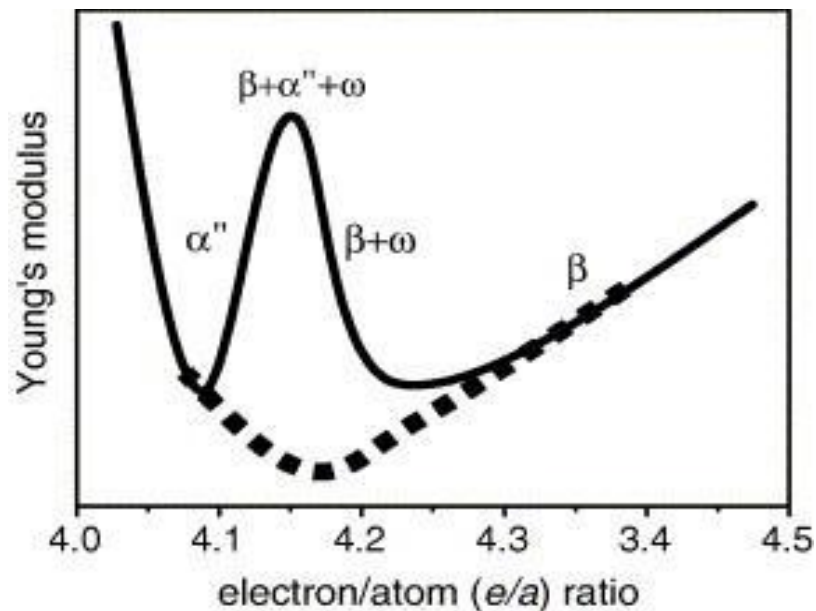


Obrázok 1-4 Mikrograf tkaniva pri kontakte s implantátom vyrobeným z čistého titánu (vľavo) a zliatiny Ti-6Al-4V (vpravo), prevzaté z [13].

### 1.7 Metastabilné $\beta$ zliatiny s nízkym modulom pružnosti

Podobne ako mnohé materiálové vlastnosti závisí aj modul pružnosti od fázového zloženia. Pri porovnaní jednotlivých kryštalických štruktúr bolo experimentálne aj teoreticky zistené [16], že  $\beta$  fáza má najnižší YM v porovnaní s ostatnými fázami vyskytujúcimi sa v titánových zliatinách. Ideálna zliatina by tak nemala obsahovať inú fázu než  $\beta$ . Jej stabilita je úzko spätá s pomerom valenčných elektrónov na atóm:  $e/a$  [17]. Hodnota tohto parametru sa pre rôzne prvky líši. Atómy Ti alebo Zr majú pomer  $e/a$  rovný štyrom, atómy Ta a Nb zas piatim. Naopak,  $\alpha$ -stabilizačný Al má pomer  $e/a$  rovný trom. Typické chovanie YM v titánových zliatinách po zakalení z oblasti nad  $\beta$  prechodom je schematicky vykreslené na obrázku 1-5 [18]. Ako je z obrázka vidieť, prvé minimum YM nastáva

pri nízkom obsahu  $\beta$ -stabilizačných prvkov, kedy je po zakalení prítomná len fáza  $\alpha''$ . So vzrastajúcim pomerom  $e/a$  však začína v nestabilnej  $\beta$  fáze vznikáť martenzitická fáza  $\omega_{ath}$ , čo spôsobí krehnutie a nárast YM [19]. Pri dosiahnutí druhého lokálneho minima je  $\beta$  fáza natoľko stabilná, že pri kalení už nedochádza k tvorbe  $\omega$  fázy a takáto zliatina má preto najnižší YM. Ďalší nárast pomeru  $e/a$  zapríčiňuje tuhnutie mriežky a s ním začína znova narastať aj YM. Prerušovaná čiara naznačuje hypotetickú krivku, ktorá by viedla k ešte nižšiemu YM pri zabránení martenzitickej transformácii  $\beta \rightarrow \omega$ .



Obrázok 1-5 Schematicky vykreslená závislosť YM na pomere  $e/a$  [18].

## 1.8 Zliatiny na báze TNTZ s obsahom kyslíka

Biologicky kompatibilné prvky ako Nb, Ta a Zr [20] pútajú pozornosť vedcov už viac ako 20 rokov [21–24]. Najperspektívnejšími zo študovaných náhrad zliatiny Ti-6Al-4V sa v súčasnosti ukazujú byť americká a japonská metastabilná  $\beta$ -zliatina so zložením Ti-35Nb-5Ta-7Zr [25] a Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr [21]. Ich nízky YM len 55 GPa a 65 GPa [26] z nich robí atraktívnych kandidátov pri výbere materiálového zloženia implantátu. Na druhú stranu však obe zliatiny trpia nízkou pevnosťou len  $\sim 500$  MPa, čo je skoro polovičná hodnota v porovnaní s referenčnou zliatinou Ti-6Al-4V.

Jedným z nádejných riešení tohto problému je legovanie zliatiny intersticiálnym kyslíkom, ktorý pri obsahu 0,7 hm. % dokáže zliatinu spevniť nad

požadovanú hranicu 1000 MPa a súčasne zachovať jej ťažnosť [23,27]. Tento vplyv kyslíka na mechanické vlastnosti si vysvetlíme podrobnejšie v ďalšej podkapitole.

## 1.9 Plastická deformácia a vplyv kyslíka

Typická deformačná krivka kryštalických materiálov je zložená z dvoch hlavných častí. Prvou z nich je oblasť elastickej deformácie, ku ktorej dochádza pri nízkych napätiach. Po prekonaní medze klzu, bodu oddeľujúceho plastickú deformáciu od elastickej, dochádza ku klzu dislokácii a materiál tak permanentne mení svoj tvar. Nahromadené dislokácie si pri ďalšej deformácii začnú postupne prekážať, čo má za následok deformačné spevňovanie materiálu. Toto spevňovanie pokračuje do chvíle, až kým napätie nedosiahne maximálnu hodnotu, tzv. medz pevnosti. Pri ďalšom natáhovaní materiálu zaznamenávame rýchly pokles napätia v dôsledku vzniku krčku, ktorého zužovanie končí zlyhaním vzorky.

Väčšina čistých kovov ako Ti, Fe či Al nemajú ostrú medz klzu. Intersticiálne atómy kyslíka však môžu slúžiť ako prekážky pre pohyb dislokácii a spôsobiť tak ostrú medz klzu či spevnenie materiálu. Presne k tomuto javu dochádza v zliatinách typu Ti-Nb-Ta-Zr-0,7O a s podobným javom sa môžeme stretnúť aj pri oceli, kde ostrú medz klzu spôsobujú intersticiálne atómy uhlíka. Sprievodným efektom intersticiálneho kyslíka je však nepriaznivý nárast YM na hodnotu 80 GPa [27], pravdepodobne spôsobený stabilizáciou  $\beta$ -fáze (zvýšenie pomeru  $e/a$  zapríčiňuje 6 valenčných elektrónov kyslíka).

Zliatiny typu Ti-Nb-Ta-Zr-0,7O s rôznymi podielmi jednotlivých prvkov boli v roku 2019 patentované Univerzitou Karlovou a firmou Beznoska, s.r.o. a predstavujú hlavný bod predkladanej práce s ohľadom na ich mikroštruktúru a mechanické vlastnosti.



## 2 Príprava materiálu a vzoriek

Stručný prehľad skúmaných zliatin s ich pomenovaním a poznámkami k procesu výroby je zaznamenaný v tabuľkách 2-1 a 2-2.

Názov zliatiny	N. zloženie (hm. %)			Názov zliatiny	N. zloženie (hm. %)		
	Nb	Ta	Zr		Nb	Zr	Fe
TNTZO-35-6-7	35	6	7	TNZO-26-7	26	7	-
TNTZO-32-6-7	32	6	7	TNZO-23-7	23	7	-
TNTZO-29-6-7	29	6	7	TNZO-20-7	20	7	-
TNTZO-26-6-7	26	6	7	TNO-29	26	-	-
TNZO-35-7	35	-	7	TNO-35	35	-	-
TNZO-29-7	29	-	7	TNZFeO-12-7-2	12	7	2

Tabuľka 2-1 Nominálne zloženie zliatin a ich charakteristické pomenovanie používané v celej práci. Obsah kyslíka bol volený 0,7 hm. % pre každú vzorku.

Postup prípravy študovaných materiálov môžeme zhrnúť do niekoľkých krokov. Ako prvé boli jednotlivé zliatiny odliate oblúkovým tavením vo firme ÚJP Praha z čistých kovov Ti, Zr, Nb, Ta, Fe a prášku  $\text{TiO}_2$  v požadovaných pomeroch. Odliaty materiál prešiel pretavením celkovo šesťkrát. Následne prebehla homogenizácia za konštantnej teploty ukončená voľným chladením v peci. Za účelom eliminácie  $\alpha$  fáze bol materiál ďalej podrobený rozpúšťaciemu žihaniu pri teplote nad  $\beta$ -prechodom (konkrétne buď  $1000\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$  alebo  $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) a zakalený do vody. Z takýchto kusov sa elektro-iskrovým drôtom vyzerali tyčky s priemerom 8 mm vo firme Peroz. Predposledným krokom bolo prekovanie za studena na priemer 4,3 mm vo firme Comtes FHT (zliatiny TNO-29 a TNZFeO-12-7-2 sa pri kovaní za studena rozpadli, boli preto výnimočne prekované pri teplote  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Finálne rekryštalizačné žihanie prebehlo už v rámci bakalárskej práce pri teplote  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  resp.  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 15 min, po ktorom nasledovalo zakalenie do vody.

Hodnoty podielu kyslíka v zliatinách nebolo jednoduché kontrolovať. Za účelom spresnenia tejto hodnoty sme skutočný podiel kyslíka zisťovali metódou Inert gas fusion. Jej princíp je založený na reakcii teplom uvoľneného kyslíka zo vzorky s uhlíkom za vzniku molekúl CO a  $\text{CO}_2$ , ktoré sú následne detekované infračerveným detektorom. Výsledky merania sú zobrazené v tabuľke 2-2, pričom štandardná odchýlka jednotlivých hodnôt bola vždy menšia ako 0,03 hm. %.

Názov zliatiny	podiel kyslíka (hm. %)	Názov zliatiny	podiel kyslíka (hm. %)
TNTZO-35-6-7 *	0,67	TNZO-26-7	0,95
TNTZO-32-6-7 *	0,67	TNZO-23-7	0,78
TNTZO-29-6-7	0,70	TNZO-20-7	0,76
TNTZO-26-6-7	0,70	TNO-29	0,85
TNZO-35-7	0,75	TNO-35 *	0,81
TNZO-29-7	0,70	TNZFeO-12-7-2 *	0,98
Homogenizačné žihanie:	1000 °C/6h	Homogenizačné žihanie:	1400 °C/2h
Rozpúšťacie žihanie: 1200 °C/2h, vzorky s (*): 1000 °C/2h			
Rekryštalizačné žihanie: 1000 °C/15min, vzorky s (*): 1100 °C/15min			

Tabuľka 2-2 Zoznam skúmaných zliatin s údajmi o nameranom obsahu kyslíku a parametroch použitých pri príprave.

Kvôli cene a náročnosti výroby boli všetky vyššie spomenuté zliatiny pripravené len v malých množstvách. Pre porovnanie ťahových skúšok sme sa tak rozhodli otestovať ešte jednu zliatinu s nominálnym zložením Ti-35Nb-6Ta-7Zr-0,7O. V tomto prípade sa jednalo o materiál vyrobený pod záštitou firmy Beznoska, s.r.o ktorá v rámci spoločného projektu s KFM a firmou Comtes FHS zabezpečila zliatinu vo väčšom množstve za účelom jej testovania pre potenciálnu aplikáciu na výrobu implantátov. Tyč s priemerom 10 cm a dĺžkou 1 m bola pripravená metódou plazmového tavenia v americkej firme Retech, následne homogenizovaná pri 1200 °C/10h vo firme Pilsen Tools, prekovaná pri teplote 900 °C vo firme Ingpuls a nakoniec rekryštalizovaná pri 1100 °C/15min a zakalená vo firme Comtes FHT. Z takto pripraveného kusu boli ďalej vysústružené vzorky na ťahové skúšky, s ktorými sme pracovali.

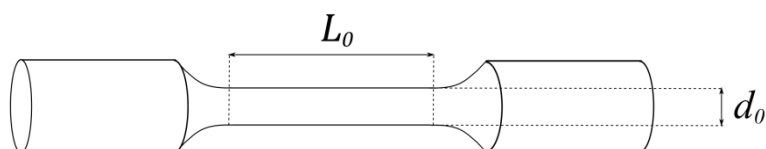
## 2.1 SEM + HV

Príprava vzoriek pre SEM a meranie mikrotvrdoosti prebiehala rovnako. Z jednotlivých tyčiek sme pomocou automatickej píly Struers Accutom-50 a ATM Brillant 220 s diamantovým kotúčom vyrezali tenké, pozdĺžne plátky. Po ich prilepení na hliníkový držiak a upevnení do násadky prebehlo brúsenie a leštenie

pomocou prístroja Struers Tegamin-25. Postupným zvyšovaním zrnitosti brúsnych papierov na báze SiC od 220 do 4000 sme dosiahli hladký povrch bez reliéfu, vždy skontrolovaný optickým mikroskopom. Finálne leštenie bolo vykonané pomocou rovnakého prístroja na plátne so suspenziou OP-S s cca 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> po dobu 15 min. Takto pripravené vzorky boli vhodné na experimentálne merania.

## 2.2 Vzorky pre ťahové skúšky

Zliatiny vo forme tyčiek sa pre účely ťahovej skúšky vyrezali na sústruhu do tvaru zúženého valca, podobne ako na obrázku 2-1. Pred ťahovým testom sme navyše každú vzorku osobitne vyleštli na vrtačke brúsnymi papiermi SiC s postupne narastajúcou zrnitosťou od 220 do 4000. Nakoľko v priebehu skúšky môžeme deformáciu mimo aktívnu časť vzorky zanedbať, stačilo vyleštiť len zúženú valcovú časť s dĺžkou  $L_0$  a priemerom  $d_0$ . Rozmery aktívnej časti boli vzhľadom na množstvo a hrúbku polotovaru volené  $L_0 = 8$  mm a  $d_0 = 2$  mm. Pre zvýšenie presnosti boli tieto hodnoty pre každú vzorku ešte zvlášť premerané.



Obrázok 2-1 Tvar vzoriek použitý na ťahové skúšky

## 2.3 Meranie mikrotvrdości

Odolnosť materiálu voči plastickej deformácii sme zisťovali meraním jeho mikrotvrdości. Princíp experimentu spočíva vo vytváraní individuálnych vpichov do materiálu diamantovým indentorom a následnom meraní ich veľkosti. V našom prípade sme použili indentor (typicky označovaný ako Vickers) v tvare pyramídy so 136 ° vnútorným uhlom medzi protiahlými stranami.

Použitý mikrotvrdomer Qness Q10 A+ určuje priemernú hodnotu diagonály vpichu  $d$  automaticky z fotografie. Dôležitým parametrom je plocha, na ktorú musel indentor pôsobiť. S pomocou dĺžky diagonály vpichu  $d$  ju môžeme vypočítať ako

$$S = \frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)} \approx \frac{d^2}{1,8544}.$$

Je štandardom udávať hodnotu mikrotvrdości v jednotkách podľa Vickersa (HV). Tú dostaneme, ak pôsobiacu silu  $F$ , vyjadrenú v jednotkách hmotnosti, podelíme plochou  $S$  v jednotkách milimeter štvorcový. Po dosadení tak dostaneme jednoduchý vzťah

$$HV = \frac{F}{S} \approx 1,8544 \frac{F}{d^2}.$$

Nakoľko si meranie mikrotvrdości vyžaduje rovnakú povrchovú úpravu ako analýza metódou SEM, v oboch prípadoch mohli byť použité rovnaké vzorky. Pri práci s mikrotvrdomerom sme pre jednoduché porovnanie použili vždy rovnakú silu 0,5 kg pôsobiacu po dobu 10 s.

## 2.4 Ťahové skúšky

Ťahová skúška predstavuje základný spôsob charakterizácie mechanických vlastností materiálu. V typickom usporiadaní sa jeden koniec vzorky, prichytený k pohyblivej časti aparatury, pohybuje konštantnou rýchlosťou zatiaľ čo je druhý koniec staticky upevnený. Prístroj počas ťahovania vyhodnocuje príslušné posunutie a k nemu vyvinutú silu.

Výsledkom ťahovej skúšky je deformačná krivka, teda graf závislosti napätia na deformácii. Pre malé výchylky môžeme deformáciu  $\varepsilon$  definovať ako

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0},$$

kde  $L_0$  označuje pôvodnú dĺžku vzorky a  $L$  jej okamžitú dĺžku počas testu. V prípade, že má namáhaná vzorka počas testu prierez  $S_0$ , môžeme vyvinuté napätie  $\sigma$  vypočítať ako

$$\sigma = \frac{F}{S_0},$$

kde  $F$  označuje pôsobiacu silu.

Takto definované veličiny sa zvyčajne označujú aj ako inžinierska deformácia a inžinierske napätie, čo plynie z charakteru použitej aproximácie založenej na počiatkových rozmeroch vzorky. Pre zistenie skutočnej hodnoty

deformácie a napätia je potrebné vziať do úvahy aj zmenu rozmerov v priebehu merania. Veličinu  $\Delta L$  musíme nahradiť infinitezimálnou zmenou  $dl$  a výraz zintegrovat'. Takto definovanú deformáciu nazveme skutočnou deformáciou  $\varepsilon_T$  a jej vzťah s  $\varepsilon$  môžeme vidieť z nasledujúceho výpočtu

$$\varepsilon_T = \int_{L_0}^L \frac{1}{l} dl = \ln \frac{L}{L_0} = \ln(\varepsilon + 1).$$

Skutočnú deformáciu tak vieme vypočítať pomocou inžinierskej jednoduchým prevodným vzťahom.

Podobným spôsobom môžeme definovať skutočné napätie  $\sigma_T$  nahradením počiatočnej plochy prierezu  $S_0$  za okamžitú plochu  $S$ . Ak predpokladáme, že sa objem vzorky počas ťahovania nemení, platí  $S_0 L_0 = SL$ . Vyjadrením okamžitej plochy tak získame vzťah medzi skutočným a inžinierskym napätím

$$\sigma_T = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} \frac{L}{L_0} = \sigma(\varepsilon + 1).$$

Z práve odvodeného vzťahu vidíme, že v prípade ťahovej skúšky bude  $\sigma_T$  vždy väčšie ako  $\sigma$ . To zodpovedá našej predstave o zužovaní vzorky počas ťahovania. Vynesením závislosti  $\sigma_T(\varepsilon_T)$  tak dostávame závislosť skutočného napätia na skutočnej deformácii, z ktorej môžeme odčítať charakteristické veličiny ako medz klzu, medz pevnosti a maximálne predĺženie.

Všetky ťahové skúšky boli vykonané pomocou zariadenia INSTRON ElectroPuls 10000 s maximálnou silou 7 kN. Rýchlosť deformácie bola volená pre všetky vzorky rovnako, a to konkrétne  $\dot{\varepsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

## 2.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia - SEM

Rozlišovacia schopnosť optických mikroskopov je obmedzená vlnovou dĺžkou použitého svetelného zdroja. Pre detailné štúdium mikroštruktúry je preto nevyhnutné použiť skenovací elektrónový mikroskop (zvyčajne označovaný skratkou SEM). V porovnaní so svetlom je de Broglieho vlnová dĺžka elektrónov po urýchlení napätím 50 V len 0,17 nm [28], kvôli čomu je rozlíšenie elektrónového mikroskopu

limitované nie vlnovou dĺžkou, ale schopnosťou kolimovať a sústrediť elektrónový zväzok na požadované miesto.

Základný princíp fungovania SEM je založený na emisii elektrónov z elektrónového dela. Po ich urýchlení vysokým napätím je zväzok elektrónov kolimovaný postupnou sústavou elektromagnetických šošoviek, ukončený dopadom na povrch vzorky. Interakciou elektrónov s látkou vznikajú charakteristické signály rôzneho typu, ktoré môžeme detekovať. Medzi základné patria Augerove elektróny, sekundárne elektróny (SE) a späťne odrazené elektróny (BSE), líšiace sa energiou a miestom vzniku [29]. O chemickom zložení nám zas vypovedá charakteristické röntgenové žiarenie. Analýzou jednotlivých signálov vieme získať informáciu o morfológii povrchu, chemickom zložení či mikroštruktúre.

Okrem použitého zdroja sa SEM líši aj v spôsobe vzniku obrazu. V porovnaní s optickým mikroskopom, kde dochádza k celkovému presvetleniu, je v prípade SEM vyšetřovaný každý malý bod vzorky zvlášť. Vo výsledku tak vzniká obraz postupným vychyľovaním elektrónového zväzku po celom študovanom povrchu.

Počas meranie sme pracovali s mikroskopom Zeiss Auriga Compact.

### **2.5.1 Späťne odrazené elektróny – BSE**

Najdôležitejší typ signálu pre našu disciplínu tvoria BSE. Vznikajú vo väčších hĺbkach ako SE (~ 100 nm) a ich kinetická energia je len o čosi menšia v porovnaní s dopadajúcimi elektrónmi. Ich pôvod je spojený so zmenou trajektóriu dopadajúcich elektrónov vplyvom príťažlivých síl atómových jadier [29]. Počet BSE zaznamenaných v detektore je preto závislý na protónovom čísle prvku, čo sa nazýva aj Z-kontrast. Ľahšie prvky sa kvôli nemu javia tmavšie, ťažšie prvky zas svetlejšie. Takéto rozlíšenie nám tak môže pomôcť pri identifikácii fázového zloženia, kedy sa  $\beta$  fáza javí jasnejšie vďaka prítomnosti ťažkých  $\beta$ -stabilizačných prvkov.

Ďalší jav, podstatný najmä pri štúdiu polykryštalických materiálov, je tzv. orientačný kontrast. Vzniká dôsledkom toho, že rozptyl dopadajúcich elektrónov závisí na orientácii kryštálovej mriežky voči dopadajúcemu zväzku. Niektoré zrná sa preto javia jasnejšie než iné, vďaka čomu ich od seba vieme rozlíšiť a študovať ich veľkosť či tvar.

### **2.5.2 Sekundárne elektróny – SE**

Z hĺbky  $\sim 5-50$  nm sú emitované tzv. sekundárne elektróny, vznikajúce neelastickým rozptylom dopadajúcich elektrónov. V porovnaní s BSE nesú oveľa menšiu kinetickú energiu okolo 50 eV [29]. Ich primárnou výhodou je schopnosť zobrazit' topografiu objektu, vďaka čomu umožňujú aj na dvojrozmerných snímkach nájsť výrazný reliéf. Používajú sa preto hlavne pri štúdiu morfológie povrchu.

### **3 Ciele práce**

Ciele predkladanej práce môžeme zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- Príprava vzoriek z dodaných zliatin s rôznym podielom jednotlivých prvkov Ti-Nb-O, Ti-Nb-Zr-O, Ti-Nb-Ta-Zr-O a Ti-Nb-Zr-Fe-O
- Meranie mikrotvrdości
- Vykonanie ťahových testov
- Štúdium mikroštruktúry pripravených vzoriek pomocou SEM
- Analýza a vyhodnotenie dosiahnutých výsledkov



## 4 Výsledky a Diskusia

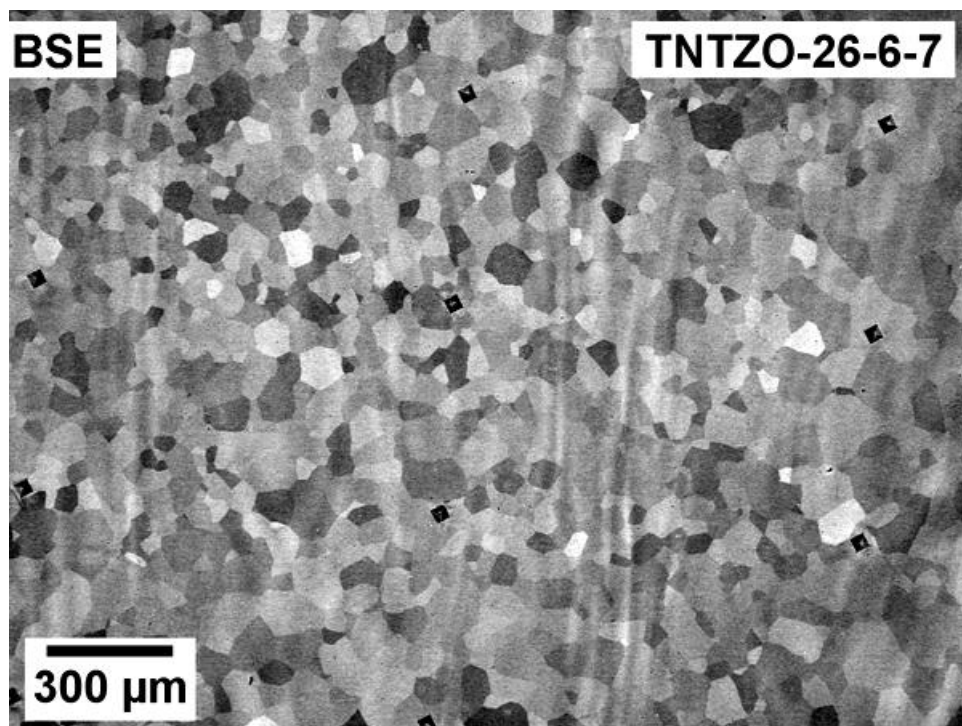
### 4.1 SEM

Kvalitatívne vyšetrenie mikroštruktúry prebehlo na všetkých dodaných zliatinách pomocou SEM. K identifikácii fázového zloženia boli použité najmä signály z BSE, nakoľko vďaka orientačnému kontrastu môžeme rozlíšiť rozhranie medzi jednotlivými zrnami či fázami. Ich určenie však nebolo vždy jednoduché. Povrchovým defektom, akými sú napríklad škrabance či povrchové nečistoty, nie je nikdy možné úplne zabrániť. Nepravidelnú morfológiu povrchu ovplyvňujúcu obraz vzniknutý z BSE sme v prípade nejasností vždy doplnili o signály zo SE. V špecifických prípadoch nám tak pomohli rozhodnúť, či sa jedná len o povrchový defekt alebo skutočnú mikroštruktúru.

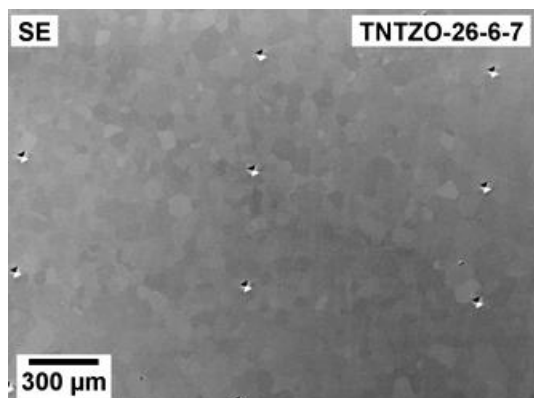
Pri zobrazovaní fázového zloženia sme pracovali na škále od 300  $\mu\text{m}$  do 0,5  $\mu\text{m}$ . Ako prehľadový obrázok sme si vybrali mikroštruktúru zliatiny Ti-26Nb-6Ta-7Zr-0,7O, zobrazenú na obr. 4-1. Pri pohľade na jednotlivé zrná vidíme, že ich veľkosť je približne 100  $\mu\text{m}$  a v rámci skúmanej oblasti sa výrazne nemení. O ich veľkosti rozhodlo najmä rekryštalizačné žihanie, ktoré prebehlo pri teplote 1000 °C/15min. BSE nám však okrem štruktúry, veľkosti a tvaru zŕn dokážu kvalitatívne opísať aj chemické zloženie pozorovanej oblasti. Vlnitá štruktúra viditeľná vďaka Z-kontrastu na obr. 4-1 je pravdepodobne spôsobená chemickou nehomogenitou, ktorá vznikla kvôli nedostatočnej teplote pri homogenizačnom žihaní. Na obr. 4-2 je zobrazená morfológia vzorky zobrazená pomocou SE s jasnými vpichmi po indentore vytvorenými pri meraní mikrotvrdoosti. obr. 4-3 zobrazuje detail hranice niekoľkých zŕn pri väčšom zväčšení.

#### 4.1.1 Zliatiny Ti-(26-35)Nb-6Ta-7Zr-0,7O

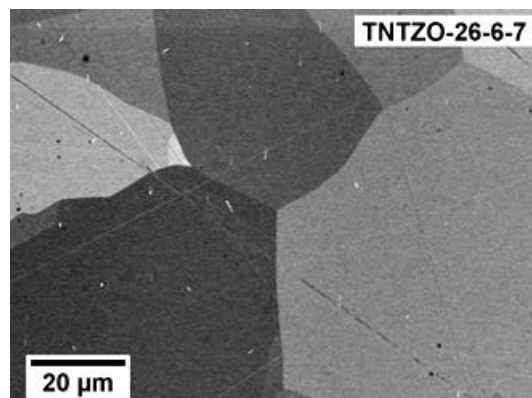
Mikrografy štyroch zliatin na báze Ti-(26-35)Nb-6Ta-7Zr-0,7O s rôznymi podielmi Nb sú zobrazené na obrázkoch 4-1 až 4-7. Pri pohľade na jednotlivé snímky vidíme, že veľkosť zŕn sa vo všetkých zliatinách pohybuje na úrovni 100  $\mu\text{m}$ . Detailné pozorovania na rôznych miestach nepreukázali prítomnosť iného fázového zloženia než  $\beta$  fáze. O tejto skutočnosti nás presvedčajú aj detailné obrázky 4-3 a 4-7, ktoré zaznamenávajú mikroštruktúru na hranici troch zŕn. Môžeme tak konštatovať, že všetky zliatiny sú dostatočne stabilizované a obsahujú len  $\beta$  fázu.



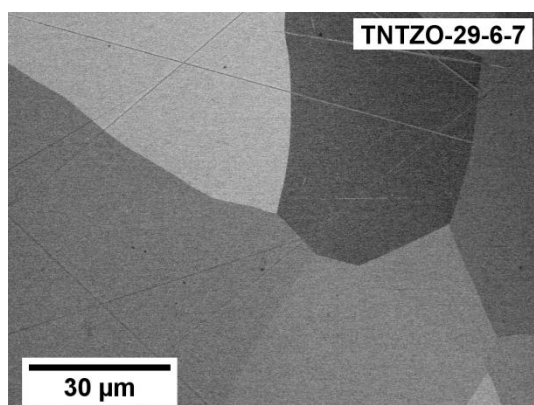
Obrázok 4-1 Prehľadová snímka Ti-26Nb-6Ta-7Zr-0,7O zobrazená pomocou BSE.



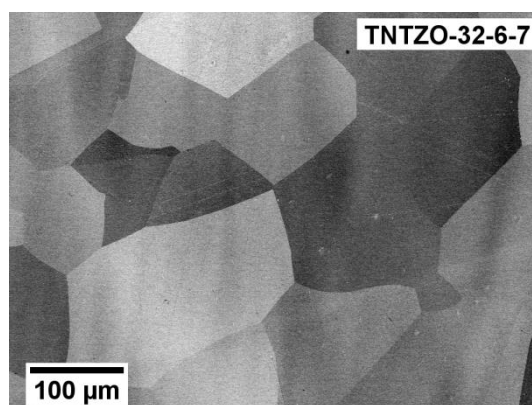
Obrázok 4-2 Morfológia vzorky TNTZO-26-6-7 zobrazená pomocou SE.



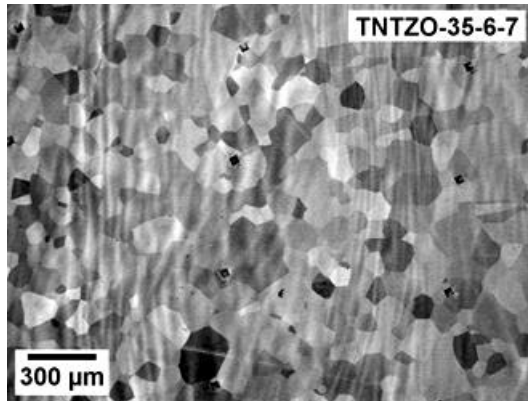
Obrázok 4-3 Detail na hranicu troch zrn zliatiny Ti-26Nb-6Ta-7Zr-0,7O.



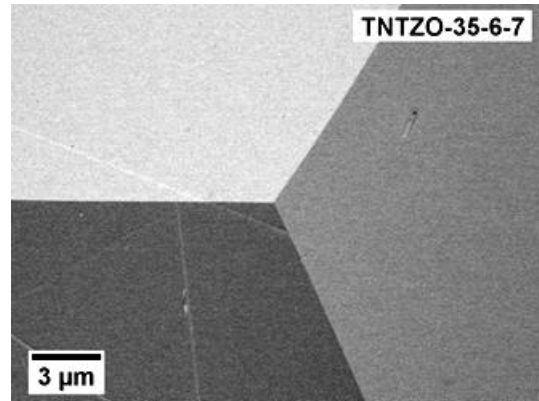
Obrázok 4-4 Mikrograf zliatiny Ti-29Nb-6Ta-7Zr-0,7O.



Obrázok 4-5 Mikrograf zliatiny Ti-32Nb-6Ta-7Zr-0,7O.



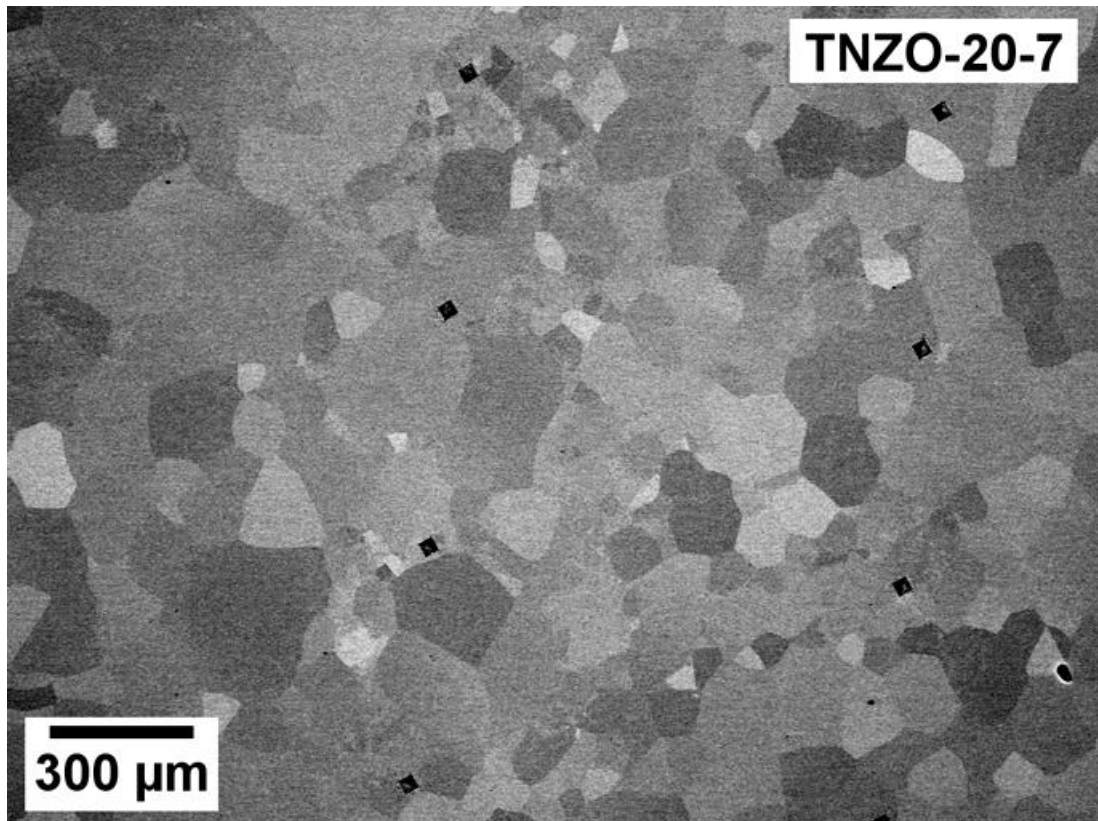
Obrázok 4-6 Mikrograf zliatiny s najväčšou koncentráciou  $\beta$ -stabilizačných prvkov. Vlnitý kontrast je dôsledkom chemickej nehomogenity.



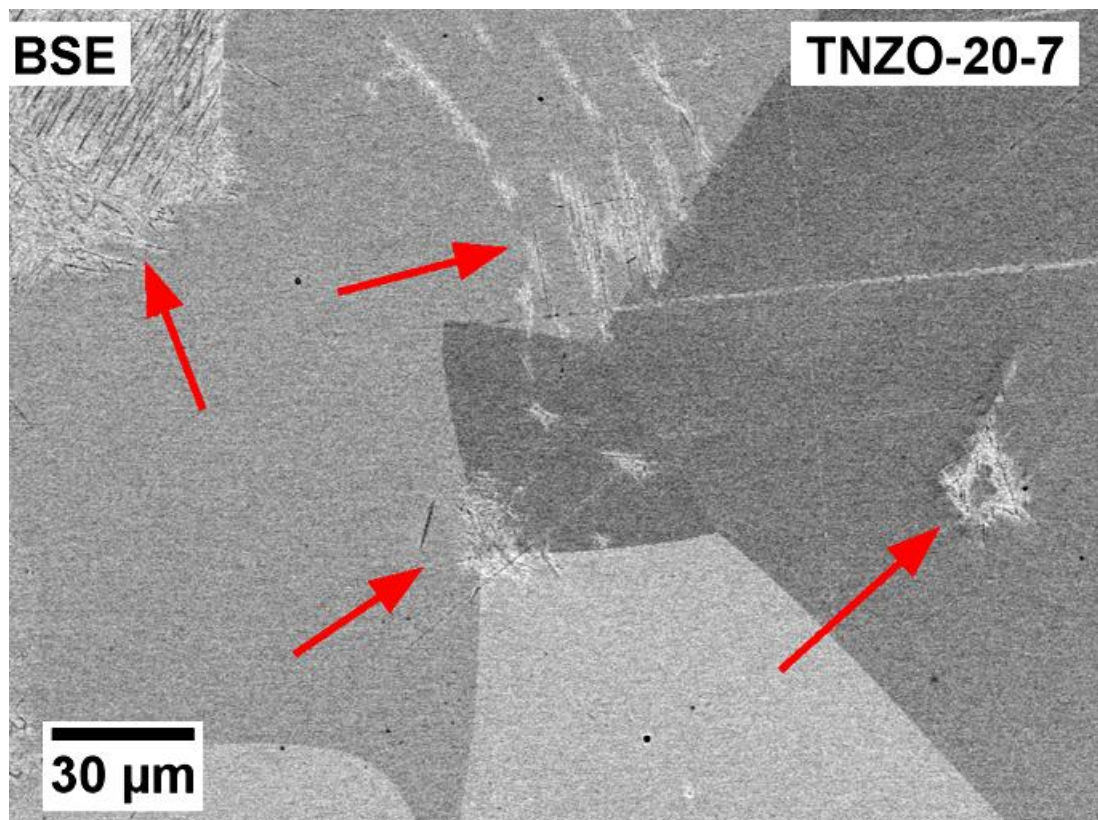
Obrázok 4-7 Detail na hranicu troch zŕn zliatiny Ti-35Nb-6Ta-7Zr-0,7O.

#### 4.1.2 Zliatiny Ti-(20-35)Nb-7Zr-0,7O

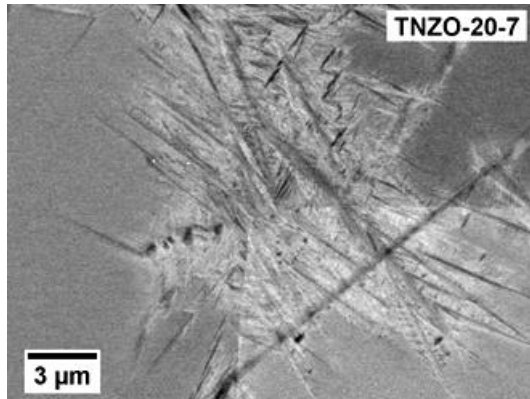
Doposiaľ spomenuté zliatiny obsahovali 6 hm. %  $\beta$ -stabilizačného Ta. V tejto podkapitole sa pozrieme na výsledky pozorovania mikroštruktúry zliatin, ktoré tento prvok neobsahovali. Ako prvá je na obrázku 4-8 zobrazená zliatina Ti-20Nb-7Zr-0,7O s najnižším obsahom  $\beta$ -stabilizačného Nb. Ako je z obrázka vidieť, vlnitý kontrast spôsobený chemickou nehomogenitou tentokrát nepozorujeme. Dôvodom je najskôr voľba dostatočne vysokej teploty pri procese homogenizácie, ktorá bola oproti predchádzajúcej zliatine Ti-26Nb-6Ta-7Zr-0,7O o 400 °C vyššia. V porovnaní s už spomenutými zliatinami na báze TNTZO je v tomto prípade distribúcia malých a veľkých zŕn menej pravidelná a rozdiel v ich veľkosti je taktiež výraznejší. Na prvý pohľad je fázové zloženie podobné predchádzajúcim zliatinám TNTZO, pozorovania jednotlivých zŕn s väčším rozlíšením však naznačujú opak. S použitím módu BSE je na snímke 4-9 viditeľná lamelárna, svetlá štruktúra označená červenými šípkami. Rovnaká štruktúra je zobrazená aj na obrázkoch 4-10 až 4-12, pozorovaná na rôznych ďalších miestach. Dĺžka jednotlivých lamiel na obrázku 4-12 je v rozmedzí 2-3  $\mu\text{m}$ , v ojedinelých prípadoch však dosahuje aj 13  $\mu\text{m}$  na dĺžku a 1,5  $\mu\text{m}$  na šírku, vid' obr. 4-11. Z obrázkov jasne vidíme, že jednotlivé skupiny lamiel sú usporiadané rovnobežne, čo je typickým znakom kryštalickej štruktúry  $\alpha''$ . Rovnaké správanie pozorujeme aj na obrázku 4-12.



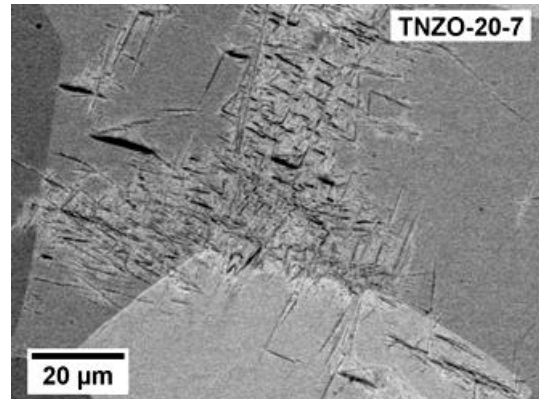
Obrázok 4-8 Prehľadový snímok zliatiny Ti-20Nb-7Zr-0,7O.



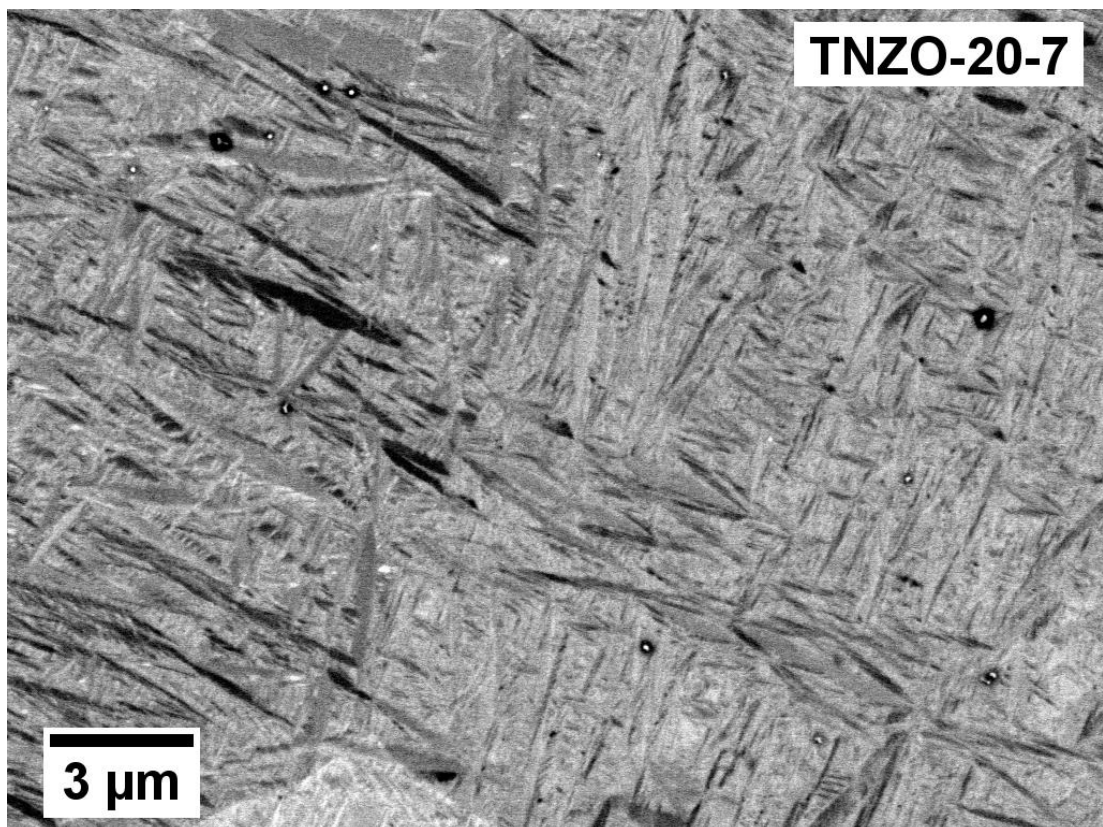
Obrázok 4-9 Ukážka jednotlivých miest, kde došlo k transformácii  $\beta \rightarrow \alpha''$ .



Obrázok 4-10 Detail na fázu  $\alpha''$  v matrici  $\beta$  fáze vzniknutej na hranici troch zrn.



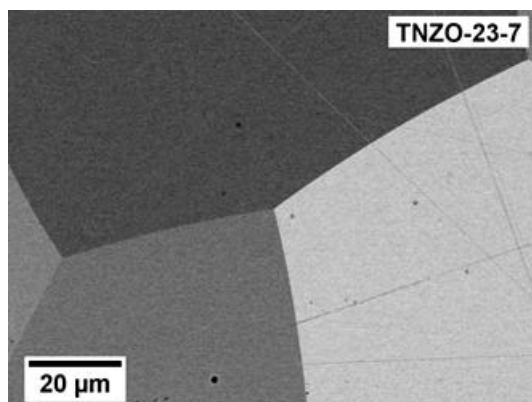
Obrázok 4-11 Lamelárna štruktúra fáze  $\alpha''$  s väčšími zrnami.



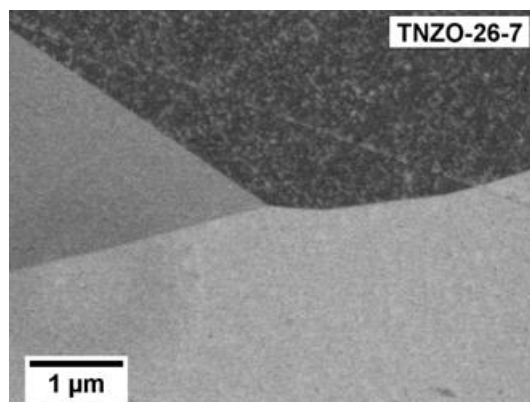
Obrázok 4-12 Ukážka fáze  $\alpha''$  vo vzorke TNZO-20-7. Za čierne body s okrúhlym tvarom a bielou bodkou uprostred sú zodpovedné povrchové nečistoty a nezodpovedajú mikroštruktúre.

Rovnakou analýzou fázového zloženia prešla aj zostávajúca skupina zliatin so zložením Ti-(23-35)Nb-7Zr-0,7O. Čo do veľkosti zrn mala každá zo skúmaných zliatin podobný charakter ako na obrázku 4-1, teda pravidelne usporiadané zrná s veľkosťou okolo 100  $\mu\text{m}$ . Pri skúmaní ich mikroštruktúry sme martenzitickú fázu  $\alpha''$  nepozorovali, čo možno vidieť aj na obrázkoch 4-13 a 4-14. Potlačenie martenzitickej fáze  $\alpha''$  tak pravdepodobne spôsobil zvýšený pomer  $\beta$ -stabilizačného

prvku Nb, v ktorom sa zliatiny odlišovali. Pátranie po nanočasticiach fáze  $\omega_{ath}$  bolo taktiež neúspešné, nakoľko kvôli šumu pri veľkých priblíženiach nie sme schopný s istotou rozlíšiť tak malé objekty. Biele bodky na obr. 4-14 tak môžu ale nemusia byť nanočastice fáze  $\omega_{ath}$ . Vo všetkých zliatinách Ti-(23-35)Nb-7Zr-0,7O tak nebolo pozorované iné fázové zloženie než  $\beta$  fáza.



Obrázok 4-13 Detail na hranicu zŕn zliatiny Ti-23Nb-7Zr-0,7O. Na obrázku vidíme  $\beta$  fázu bez známky  $\alpha''$ .

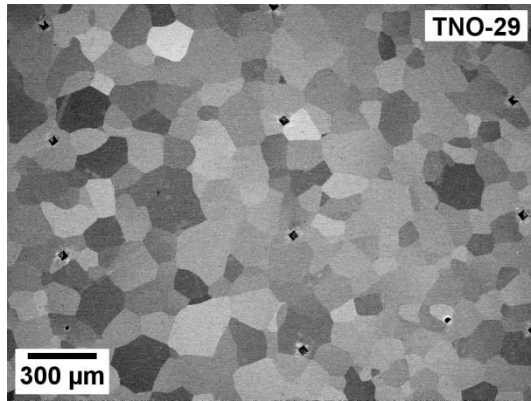


Obrázok 4-14 Pátranie po fáze  $\omega_{ath}$  v  $\beta$  matrici zliatiny Ti-26Nb-7Zr-0,7O. Jej prítomnosť nevieme s istotou potvrdiť.

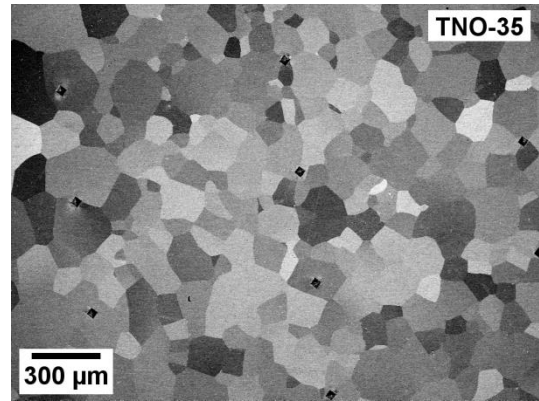
#### 4.1.3 Zliatiny Ti-29Nb-0,7O, Ti-35Nb-0,7O a Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O

Predposlednú, doposiaľ nezmienujúcu skupinu tvoria zliatiny bez Zr a Ta, označené ako TNO-29 a TNO-35. Ich polykrystalická štruktúra je vykreslená na obrázkoch 4-15 a 4-16. Zaznamenané mikrografy sú na prvý pohľad veľmi podobné a zrná dosahujú v oboch prípadoch veľkosť približne 200  $\mu\text{m}$ . Rozdielny spôsob kovania pri vyššej teplote pri vzorke TNO-29 tak nie je na prvý pohľad znateľný. Chemické nehomogenity pri týchto vzorkách znova nepozorujeme, čo potvrdzuje našu hypotézu o ich eliminácii pri zvolení vyššej teploty homogenizačného žihania. Detailná analýza fázového zloženia ukázala, že obe zliatiny obsahujú len čistú  $\beta$  fázu bez prítomnosti  $\alpha''$ .

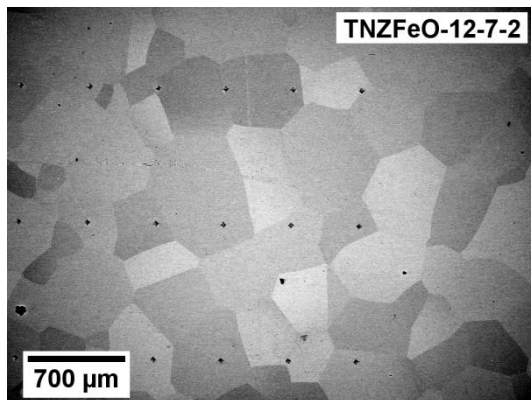
Posledná zliatina Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O bola taktiež kovaná pri vyššej teplote až 1000  $^{\circ}\text{C}$ , rovnako ako TNO-29. Mikrograf zliatiny je vykreslený na obr. 4-17, kde vidíme, že sa jedná o hrubozrnný materiál s veľkosťou zŕn okolo 500  $\mu\text{m}$ . Analýza fázovej štruktúry jednotlivých zŕn vyskytujúcich sa v strede vzorky nepreukázala prítomnosť iného fázového zloženia než  $\beta$  fáze. Tento fakt je doložený aj pozorovaním na obr. 4-18, kde je viditeľná čistá línia pozdĺž hraníc troch zŕn.



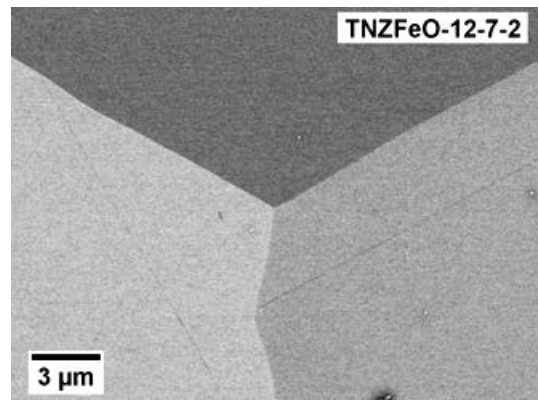
Obrázok 4-15 Prehľadová snímka zliatiny Ti-29Nb-0,7O.



Obrázok 4-16 Prehľadová snímka zliatiny Ti-35Nb-0,7O.



Obrázok 4-17 Hrubozrná štruktúra zliatiny Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O spolu s tmavými vpichmi po indentore.



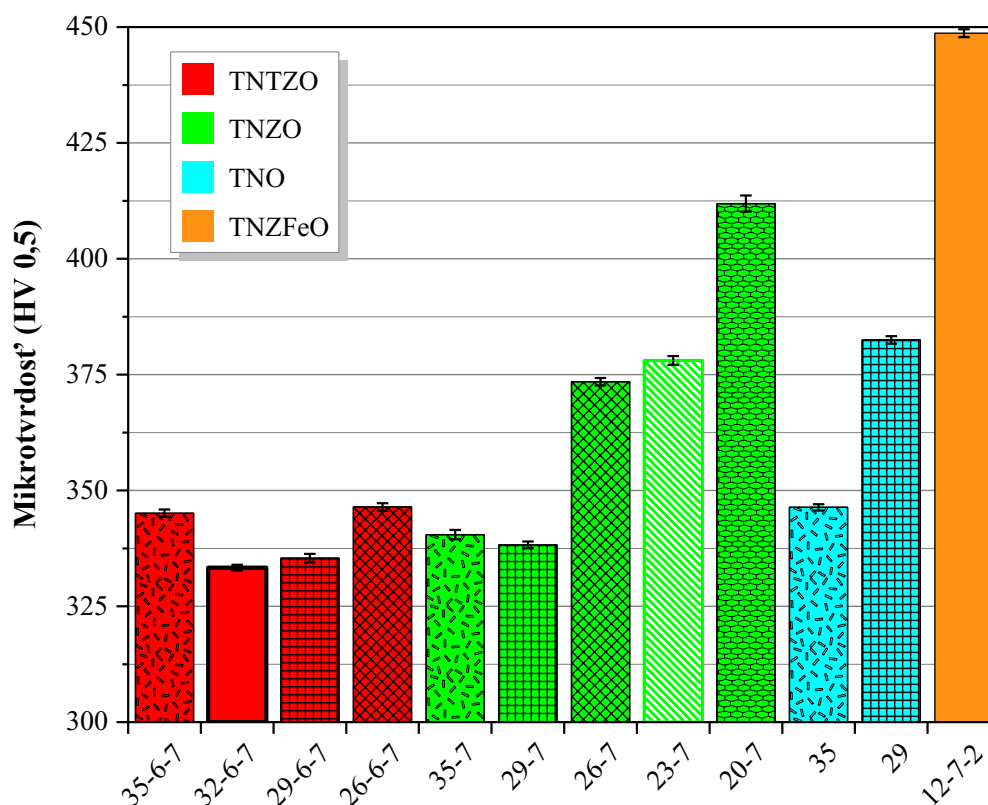
Obrázok 4-18 Detail na hranicu troch zrn zliatiny Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O.

## 4.2 Mikrotvrdosť

Schopnosť materiálu odolávať plastickej deformácii sme určovali meraním jeho mikrotvrdošti. Na každej z vyleštených vzoriek bolo vykonaných cca 30 samostatných vpichov vzdialených minimálne 0,5 mm. Z nich sme následne stanovili priemernú hodnotu mikrotvrdošti a jej odchýlku. Výsledky sú zobrazené pre každú zliatinu osobitne v graf 4-1, dáta s číselnými údajmi sú uvedené na konci práce v prílohe. Pri vyšetrowaní mikrotvrdošti nevykazovala žiadna zliatina anomálne správanie. Mikrotvrdosť jednotlivých vpichov bola v každom mieste vzorky takmer rovnaká, čomu odpovedajú malé rozmery chybových úsečiek.

Mikrotvrdosť zliatin zo skupiny TNTZO je veľmi podobná a pohybuje sa okolo hodnoty 335 HV 0,5. Malý nárast od tejto hodnoty vidíme pri zliatine s najväčším a najmenším podielom Nb. Príčinou môže byť rôznorodá veľkosť zrn každej zo zliatin či  $\beta$ -stabilizačný efekt Nb, ktorý od istej kritickej hodnoty  $\beta$ -

stabilizačných prvkov spôsobuje tvrdnutie . Rozdiely v mikrotvrdosti sú však príliš malé na to, aby sme mohli stanoviť skutočnú príčinu.



Graf 4-1 Porovnanie priemernej mikrotvrdosti jednotlivých zliatin. Stĺpce sú rozlíšené farbou podľa prítomnosti rovnakých prvkov, vzorom podľa rovnakej koncentrácie Nb.

Výraznejšie zmeny v správaní vykazuje skupina zliatin TNZO, ktorá neobsahuje  $\beta$ -stabilizačný prvok Ta. Mikrotvrdosť TNZO-35-7 a TNZO-29-7 je takmer rovnaká, líši sa však od dvojice TNZO-26-7 s vyšším obsahom kyslíka a TNZO-23-7 o cca 35 HV 0,5. Ešte tvrdšia je zliatina TNZO-20-7 s najmenšou koncentráciou  $\beta$ -stabilizačných prvkov. Nárast mikrotvrdosti je pravdepodobne spôsobený prítomnosťou tvrdej fázy  $\omega_{ath}$ , ktorú sme nemohli pomocou SEM priamo pozorovať. Vysoká mikrotvrdosť zliatiny TNZO-20-7 môže súvisieť s nízkou  $\beta$ -stabilizáciou zliatiny a veľkým podielom lamelárnej fázy  $\alpha''$  či nanometrických častíc fázy  $\omega_{ath}$ . Jej prítomnosť a množstvo by však muselo byť potvrdené röntgenovou difrakciou alebo pozorovaním pomocou transmisného elektrónového mikroskopu. V porovnaní so zliatinami TNTZO je efekt Ta viditeľný najmä pri



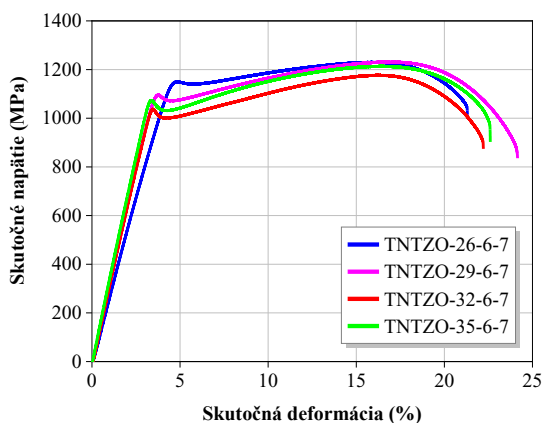
TNTZO-26-6-7 a TNZO-26-7, kedy pravdepodobne dochádza k eliminácii fázy  $\omega_{ath}$  vďaka jeho  $\beta$ -stabilizačným účinkom.

Posledná dvojica TNO-29 a TNO-35 sa taktiež líši. Menej  $\beta$ -stabilizovaná zliatina TNO-29 je tvrdšia, čo môžeme obdobne vysvetliť prítomnosťou fázy  $\omega_{ath}$ . Zaujímavé je porovnanie zliatin TNO-29 a TNZO-29-7, kde zaznamenávame výrazný pokles mikrotvrdości. V zliatine obohatenej o Zr tak pravdepodobne došlo k zabráneniu vzniku tvrdej fázy  $\omega_{ath}$ , čím sa potvrdil jeho  $\beta$ -stabilizačný účinok [30]. Druhá zliatina TNO-35 dosiahla mikrotvrdość porovnateľnú s TNZO-35-6-7, vzhľadom na množstvo  $\beta$ -stabilizačných prvkov ju však radíme skôr k TNZO-26-6-7. Najtvrdšou zo všetkých sa ukázala byť zliatina so zložením Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O, odlišná najmä spevnením tuhého roztoku pomocou Fe a väčším podielom kyslíka. Jej mikrotvrdość necelých 450 HV 0,5 pravdepodobne odráža vysoký podiel fázy  $\omega_{ath}$ .

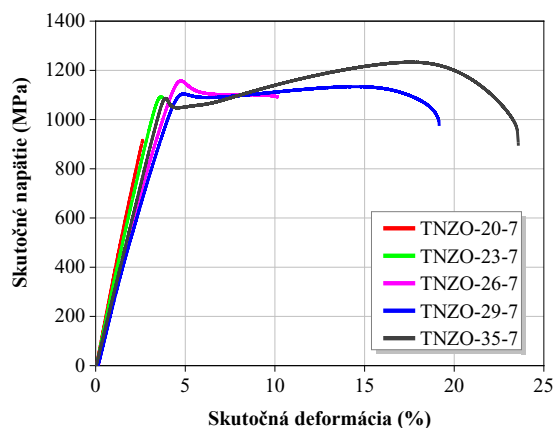
### 4.3 Ťahové skúšky

Ťahové skúšky boli vykonané pri konštantnej rýchlosti deformácie  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pre 3 vzorky z každej zliatiny okrem TNZFe-12-7-2. Jej krehkosť bola natoľko vysoká, že počas obrábania na požadovaný tvar nevydržala a praskla. Z troch deformačných kriviek pre jeden typ zliatiny uvádzame pre porovnanie len jednu, vždy tú ktorá ležala medzi dvoma zvyšnými.

Deformačné krivky skupiny zliatin TNTZO (graf 4-2) vykazujú typické chovanie, kedy vďaka intersticiálnemu kyslíku pozorujeme ostrú medz klzu. Po nej sa materiál začína deformovať plasticky, dochádza k postupnému hromadeniu dislokácii a na grafe sledujeme opätovný rast napätia. Deformačná krivka následne prejde maximom určujúcim medz pevnosti až napätie v dôsledku tvorby krčku klesá dovtedy, kým sa vzorka nepretrhne. Toto správanie nebolo pozorované pri všetkých zliatinách zo skupiny TNZO. Ako vidíme z grafu 4-3, k výraznému deformačnému spevneniu došlo len pri zliatinách TNZO-29-7 a TNZO-35-7, všetky ostatné sa pretrhli skôr a ich skutočná deformácia v plastickej časti nepresiahla 6 %. Mierne zvýšenie medze pevnosti pri zliatine TNZO-26-7 oproti ostatným pravdepodobne súvisí so zvýšenou koncentráciou kyslíka (konkrétne 0,95 hm. %).



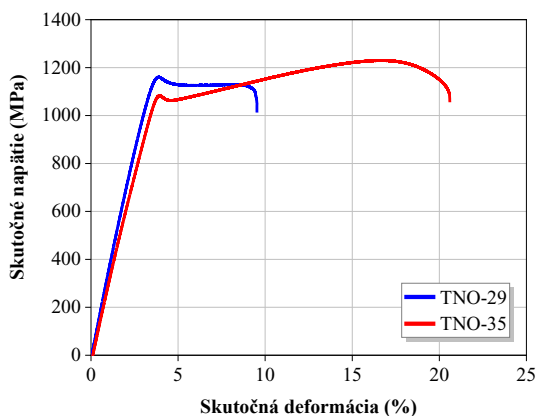
Graf 4-2 Deformačné krivky zliatin so zložením Ti-xNb-6Ta-7Zr-0,7O.



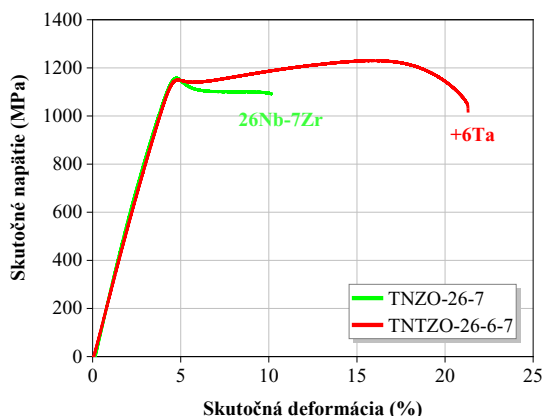
Graf 4-3 Deformačné krivky zliatin na báze Ti-xNb-7Zr-0,7O.

Deformačné krivky zliatin bez Zr a Ta sú vykreslené v grafe 4-4. Menej stabilizovaná zliatina TNO-29 neprešla deformačným spevňovaním a jej správanie môžeme prirovnať k TNZO-26-7 z grafu 4-3. Naopak, viac stabilizovaná zliatina TNO-35 vydržala celkové predĺženie viac ako 20 %.

Doposiaľ všetky spomenuté grafy porovnávajú správanie zliatiny pri postupnom zvyšovaní koncentrácie Nb. Poskytnuté vzorky nám však v niektorých prípadoch umožňujú pozorovať aj vplyv prvkov Ta či Zr pri stabilizovanom obsahu Nb. Markantné zmeny sú viditeľné najmä v porovnávacích grafoch 4-5 a 4-6.



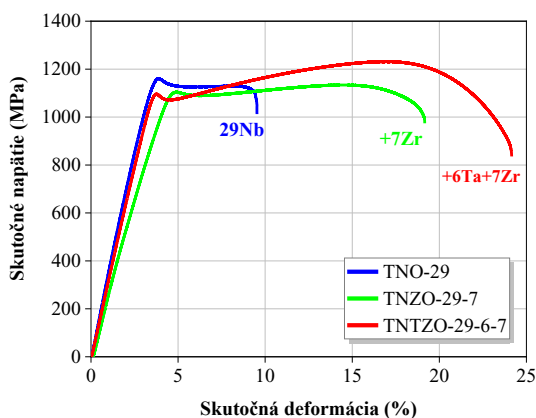
Graf 4-4 Deformačné krivky zliatin na báze Ti-xNb-0,7O.



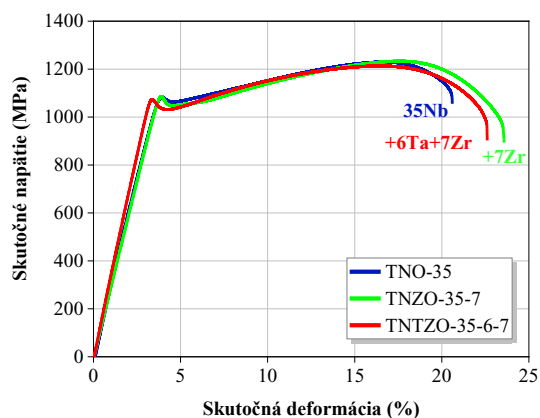
Graf 4-5 Účinok Ta na tvar deformačnej krivky zliatiny Ti-26Nb-7Zr-0,7O.

V prípade zliatiny TNZO-26-7 (graf 4-5) spôsobila zmena koncentrácie Ta z 0 na 6 hm. % významné zvýšenie ťažnosti a pevnosti vďaka deformačnému spevňovaniu. Podobný efekt pozorujeme aj v grafe 4-6, kde zliatina TNO-29 nespevňuje, zatiaľ čo náhrada 7 hm. % Ti za Zr zapríčinila významné zvýšenie

ťažnosti a deformačné spevňovanie. Ďalšia  $\beta$  stabilizácia zliatiny pomocou Ta spôsobila dodatočný nárast ťažnosti a zliatina TNTZO-29-6-7 tak vydržala celkovú deformáciu o hodnote necelých 25 %.



Graf 4-6 Vplyv Zr a Ta na deformačnú krivku zliatiny Ti-29Nb-0,7O.

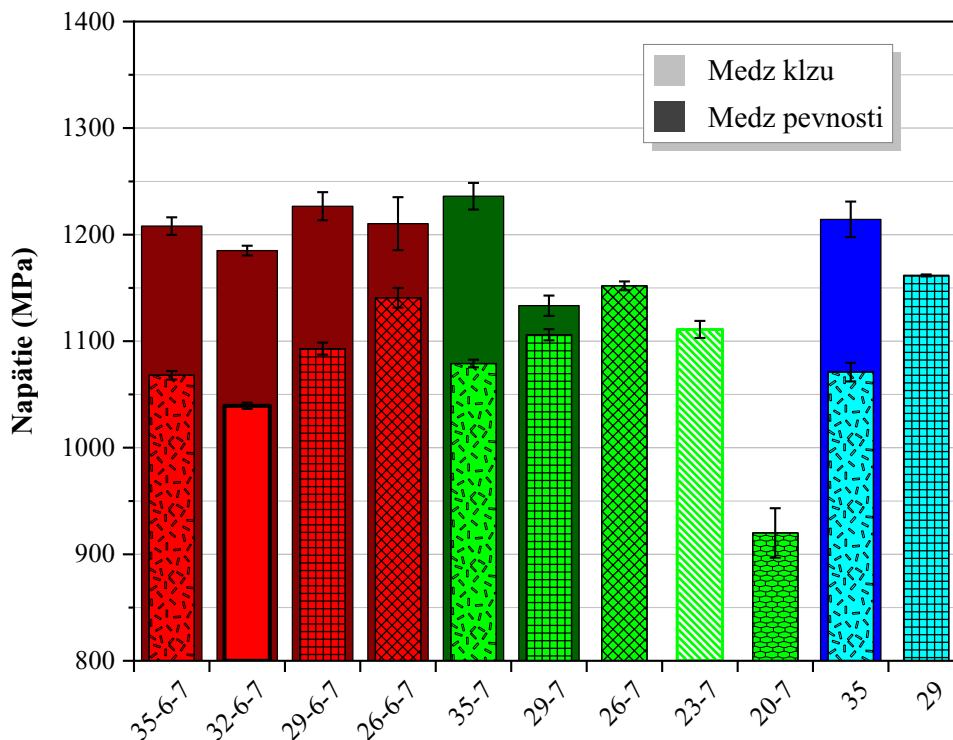


Graf 4-7 Vplyv Zr a Ta na deformačnú krivku zliatiny Ti-35Nb-0,7O.

Deformačná krivka zliatiny TNO-35 v grafe 4-7 je v porovnaní s ostatnými zliatinami takmer totožná, líši sa len nepatrne v menšej ťažnosti, ktorá po pridaní Zr vzrástla. Z výsledku preto usudzujeme, že referenčná zliatina TNO-35 je dostatočne  $\beta$ -stabilizovaná.

Použitá aparátúra na ťahové skúšky neumožňuje spoľahlivo určiť YM kvôli neželaným príspevkom od mechanických súčastí aparátúry. Z grafu 4-7 je však kvalitatívne vidieť výraznejšiu strmosť červenej krivky označujúcu zliatinu TNTZO-35-6-7 v porovnaní s ostatnými. Môžeme sa tak domnievať, že zvýšenie pomeru  $e/a$  kvôli piatim valenčným elektrónom Ta spôsobilo nadmernú  $\beta$ -stabilizáciu, čo v súlade s obrázkom 1-5 v teoretickom úvode mohlo viesť k zvýšeniu YM. Podobné správanie pozorujeme aj na grafoch 4-2 a 4-3, kedy od istej koncentrácie začínajú strmosti deformačných kriviek spolu so stúpajúcim obsahom Nb narastať.

Dôležitým parametrom odrážajúcim schopnosť materiálu odolávať deformácii v ťahu je medz klzu a medz pevnosti. Z grafu skutočného napätia-skutočnej deformácie tak boli stanovené hodnoty týchto parametrov pre každú z troch vzoriek. Výsledky spriemerovaných hodnôt sú vykreslené v grafe 4-8 s rovnakým označením, aké bolo použité pre mikrotvrdosť.



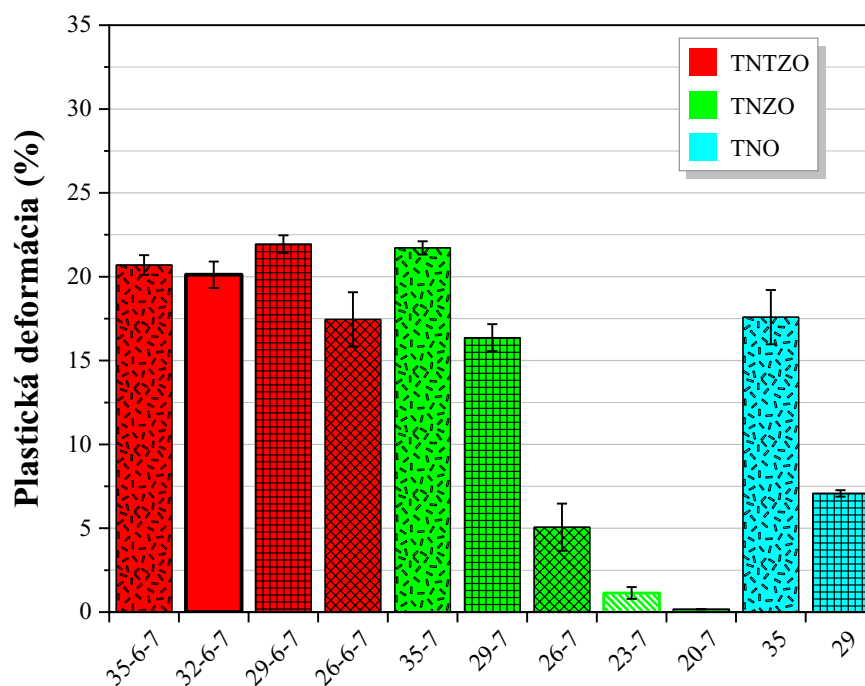
Graf 4-8 Porovnanie priemerných hodnôt medze klzu (svetlé stĺpce vpredu) a pevnosti (tmavé stĺpce vzadu) skúmaných zliatin. Pri zliatinách kde nedošlo k deformačnému spevneniu nie je medz pevnosti vyznačená.

Ako je z grafu 4-8 vidieť, chybové úsečky niektorých zliatin sú v porovnaní s inými väčšie. Pôvod tejto nepresnosti je pravdepodobne spojený s procesom výroby testovacích vzoriek, nakoľko nebolo možné vysústružiť aktívnu časť vzorky s dostatočne presnou geometriou. Celý graf je však posunutý a začína na hodnote 800 MPa, relatívna chyba je preto vždy menšia ako 5 %.

Údaje z predchádzajúcich grafov preukazujú, že každá z otestovaných zliatin má ostrú medz klzu s hodnotou v rozmedzí 900 MPa – 1170 MPa. Jedny z mála  $\beta$ -stabilizovaných zliatin ako TNTZO-26-6-7, TNTZO-26-7 a TNO-29 majú najväčšiu hodnotu medze klzu a postupným zvyšovaním podielu  $\beta$ -stabilizačných prvkov jej hodnota klesá. Výnimkou je najviac  $\beta$ -stabilizovaná zliatina TNTZO-35-6-7, pri ktorej pozorujeme opätovný nárast oproti TNTZO-32-6-7. Môžeme sa tak domnievať, že nadmerné množstvo  $\beta$ -stabilizačných prvkov v zliatine TNTZO-35-6-7 spôsobilo spevnenie tuhým roztokom, čo následne zapríčinilo zvýšenie medze klzu. Podobný efekt by sme teda mohli očakávať aj pri skupine zliatin TNZO, kedy by od istého momentu začala hodnota medze klzu opäť narastať. K overeniu tejto

hypotézy by sme však potrebovali viac zliatin na báze TNZO (napríklad TNZO-32-7). Domnievame sa totiž, že k dosiahnutiu minima pravdepodobne došlo už niekde medzi zliatinami so zložením TNZO-29-7 a TNZO-35-7, keďže rozdiel hodnôt medzi TNTZO-35-6-7 a TNZO-35-7 je minimálny. Pokles medze klzu sme zaznamenali aj pri porovnávaní zliatiny TNO-29 a TNO-35, ktorá je viac  $\beta$ -stabilizovaná. Postupný nárast medze klzu v skupine zliatin TNZO-(20-26)-7 pravdepodobne súvisí so znižovaním podielu tuhej  $\omega_{ath}$  fáze spôsobujúcej krehnutie. Najnižšia hodnota bola zistená pre zliatinu TNZO-20-7, čo je najskôr spôsobené prítomnosťou fázy  $\alpha''$  pozorovanej pomocou SEM. V správaní medze pevnosti už takúto systematiku nepozorujeme.

Pri porovnaní zliatin, kde k deformačnému spevňovaniu došlo, sa hodnota medze pevnosti výrazne nemení. Ak vynecháme zliatinu TNZO-29-7, je hodnota medze pevnosti približne 1200 MPa. V porovnaní s klasicky používanou zliatinou na výrobu implantátov Ti-6Al-4V ide o navýšenie necelých 200 MPa. Ostatné zliatiny kde nedošlo k spevňovaniu boli najskôr príliš krehké a kvôli nenulovému podielu krehkej fáze  $\omega_{ath}$  nevydržali a praskli. O tom však viac vypovedá graf 4-9 zobrazujúci veľkosť plastickej deformácie jednotlivých zliatin.



Graf 4-9 Porovnanie priemerných hodnôt plastickej deformácie jednotlivých zliatin.

Ako je z grafu 4-9 vidieť, všetky krehkejšie zliatiny so zvýšenou hodnotou mikrotvrdoosti nevydržali a pretrhli sa pri predĺžení menšom ako 8 %. Minimálnu plastickú deformáciu sme pozorovali pri zliatine TNZO-20-7, ktorá praskla takmer okamžite po prekonaní elastickej deformácie. Naopak,  $\beta$ -stabilizované zliatiny zo skupiny TNTZO sú dostatočne tvárne a niektoré dokázali vydržať predĺženie v plastickej časti až 20 %. Medziskupinu tvoria zliatiny TNTZO-26-6-7, TNZO-29-7 a TNO-35, ktoré dosiahli plastickú deformáciu okolo 17 %. Väčšie odchýlky týchto hodnôt však naznačujú, že merania neboli pre každú vzorku rovnaké. Presnejšie určenie deformácie by si tak vyžadovalo väčší počet vzoriek s eliminovanými chybami v geometrickom tvare.

Všetky testované vzorky doposiaľ spomenutých zliatin mali rozmery aktívnej časti približne  $L_0 \approx 8$  mm a  $d_0 \approx 2$  mm. Pre porovnanie sme tak vykonali tri ťahové skúšky na vzorkách zo zliatiny Ti-35Nb-6Ta-7Zr-0,7O, tentokrát však pripravenej vo väčšom množstve pre účely výskumu jej využitia na výrobu implantátov. Vzorky na ťahové skúšky z tejto zliatiny mali počiatočné rozmery aktívnej časti  $L_0 \approx 15$  mm a  $d_0 \approx 3$  mm. Deformačné krivky vykazovali po kvalitatívnej stránke podobné správanie ako pôvodná vzorka vyrobená v malom množstve. Číselné výsledky charakteristických parametrov sú zobrazené v tabuľke 4-1.

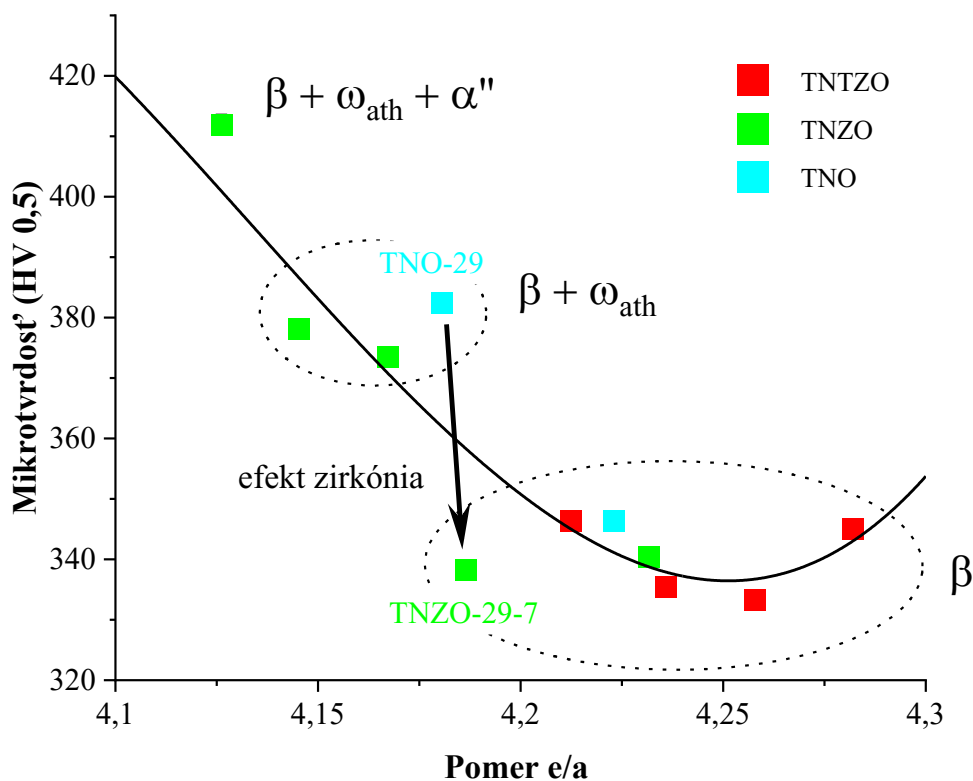
TNTZO-35-6-7	Medz klzu (MPa)	Medz pevnosti (MPa)	Plastické predĺženie (%)
Malá vzorka	$1068 \pm 4$	$1208 \pm 8$	$21 \pm 1$
Veľká vzorka	$1035 \pm 11$	$1308 \pm 6$	$26 \pm 1$

Tabuľka 4-1 Porovnanie hodnôt charakteristických parametrov zliatin pripravené s rovnakým chemickým zložením ale odlišným procesom výroby.

Dobrá zhodu vidíme najmä pri porovnaní medze klzu, ktorá je pre obe zliatiny veľmi podobná. Výsledky medze pevnosti a plastického predĺženia sa však líšia. Príčinou je najskôr rozdielny spôsob prípravy porovnávaných zliatin, ktorý síce výrazne neovplyvnil medz klzu, ale pozitívne ovplyvnil hodnotu plastickej deformácie a zvýšil medz pevnosti o 100 MPa. Okrem zloženia má tak na výsledné správanie zliatiny významný vplyv aj spôsob prípravy. Objasnenie príčiny vylepšenia mechanických vlastností zliatiny vyrobenej vo väčšom množstve by však vyžadovalo doplňujúce merania, ktoré presahujú rámec predkladanej práce.

#### 4.4 Diskusia a porovnanie dosiahnutých výsledkov

Predložené výsledky skúmania mikroštruktúry, mikrotvrdości a ťahových testov boli doposiaľ porovnávané individuálne. Pochopenie ich vzájomného súvisu je pri vývoji zliatiny na výrobu kĺbových implantátov kľúčové. Vhodné mechanické vlastnosti ako nízky YM, mikrotvrdość a kryštalická štruktúra spolu priamo súvisia. Podľa odbornej literatúry [31,32] je najtvrďšou fázou vyskytujúcou sa v titanových zliatinách hexagonálna fáza  $\omega$ , nasleduje  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  a nakoniec najmäkšia fáza  $\beta$ . Po kvalitatívnej stránke vykazuje úplne rovnaké správanie Youngov modul pružnosti, kvôli čomu tvoria  $\beta$ -zliatiny najatraktívnejšiu oblasť výskumu. Toto zistenie nás spolu so schematickou závislosťou YM na pomere  $e/a$  z [18] inšpirovalo k vyneseniu závislosti mikrotvrdości na pomere  $e/a$ . Vo výslednom grafe 4-10 sú zliatiny farebne odlišené podľa zloženia s postupne narastajúcim obsahom Nb smerom doprava (kvôli jeho piatim valenčným elektrónom). Zliatinám s podobnými hodnotami mikrotvrdości sme prisúdili ich fázové zloženie na základe pozorovania v SEM a hodnote pomeru  $e/a$ .



Graf 4-10 Závislosť mikrotvrdości na pomere  $e/a$ . Čierna lina získaná polynomickým fitom odráža očakávané správanie podobné YM.

Systematické rozdelenie zliatin na základe grafu 4-10 na 3 podskupiny podľa fázového zloženia dobre koreluje s grafom 4-8 porovnávajúcim medz klzu a medz pevnosti. Ani jedna zo zliatin obsahujúcich fázu  $\omega_{ath}$  neprešla deformačným spevňovaním. Opačný výsledok bol zaznamenaný pre zliatiny s čistou  $\beta$  fázou, kde spevňovanie bolo prítomné u každej z nich. Pri zliatine TNZO-20-7 s obsahom  $\alpha''$  bola zaznamenaná najnižšia medz klzu a takmer nulová plastická deformácia, za čím pravdepodobne stojí práve prítomnosť fáze  $\alpha''$  či nadmerné množstvo fáze  $\omega_{ath}$ . Hypotézu o fázovom zložení či väčšinu nameraných hodnôt nebolo možné overiť najmä kvôli unikátnosti skúmaných zliatin. Výnimkou je však zliatina Ti-35Nb-6Ta-7Zr-0,7O, ktorú sme sa rozhodli porovnať s viacerými publikáciami.

Ťahové skúšky zliatiny Ti-35Nb-6Ta-7Zr-0,7O boli študované vo viacerých publikáciách [24,35]. Prehľad nameraných hodnôt spolu s našimi výsledkami je zobrazený v tabuľke 4-2.

TNTZO-35-6-7-0,7	Medz klzu (MPa)	Medz pevnosti (MPa)	Plastické predĺženie (%)
malá vzorka	1068	1208	21
veľká vzorka	1035	1308	26
[33] – nekovaný stav	1081	1097	21
[23] – kovaný stav	1017	1217	21

Tabuľka 4-2 Porovnanie charakteristických parametrov zliatin s rovnakým nominálnym chemickým zložením.

Rôzne hodnoty pri porovnaní medzí pevnosti sú evidentné najmä pre kovaný a nekovaný stav. Tento výsledok tak potvrdzuje našu hypotézu o pôvode rozdielu medzi malou a veľkou vzorkou, kde obe zliatiny boli pripravené iným spôsobom z rôzneho množstva materiálu. Príčinou rozdielov medzi jednotlivými hodnotami veľkej a malej vzorky však môže byť aj mierne odlišný obsah kyslíka, ktorý oproti 0,67 hm. % v malej vzorke nadobúda hodnotu 0,85 hm. % pre veľkú vzorku. Dobrú zhodu hodnôt vykazuje najmä malá vzorka s údajmi z článku [23], kde bol použitý podobný postup prípravy.

Z nameraných deformačných kriviek v grafoch 4-2 až 4-4 je vidieť, že žiadna zliatina nevykazovala dvojité medz klzu. V skúmaných zliatinách tak pravdepodobne nedochádza k javom super-elasticity či tvarovej pamäte, úzko spojenými s napätím indukovanou martenzitickou transformáciou  $\beta \leftrightarrow \alpha''$ . Potlačenie týchto javov



vysvetľuje zvýšený obsah kyslíka vo všetkých vzorkách ( $\sim 0,7$  hm. %), ktorý podobne ako v zliatine Ti-30Nb-12Zr-xO skúmanej v [34] dokázal od istej hodnoty koncentrácie úplne potlačil martenzitickú transformáciu.

Najatraktívnejšou zo študovaných zliatin sa v súlade s grafom 4-10 a pravidlom najnižšieho pomeru  $e/a$  ukazuje  $\beta$  zliatina TNZO-29-7. Ako je z porovnania so vzorkou TNO-29 vidieť, 7 hm. %  $\beta$ -stabilizačného zirkónia dokázalo zabrániť tvorbe fáze  $\omega_{ath}$  pri súčasnom zachovaní pomeru  $e/a$  (malý rozdiel v grafe 4-10 je spôsobený rozdielnou koncentráciou kyslíka). Rovnaký efekt  $\beta$ -stabilizácie bol pozorovaný aj v práci [35], autori štúdie však navyše poukazujú na komplikovanejšie správanie tohto prvku v závislosti na jeho koncentrácii. Hodnota YM rovnakej zliatiny so zložením Ti-29Nb-7Zr-0,7O je podľa [36] len 64 GPa, čo je v porovnaní s klasickou zliatinou bez kyslíka Ti-35Nb-6Ta-7Zr a jej YM rovným 55 GPa [26] skoro rovnaký výsledok. Môžeme tak konštatovať, že zliatina TNZO-29-7 zachováva nízky YM pri súčasnom vylepšení medze klzu z 530 MPa na 1100 MPa. Zliatinu s nižšou hodnotou YM sme pravdepodobne neobjavili, nakoľko všetky ostatné zliatiny s nižším pomerom  $e/a$  obsahujú podľa všetkého aj tvrdú fázu  $\omega_{ath}$ .

## 5 Záver

Hlavným cieľom predkladanej práca bola príprava a štúdium dvanástich zliatin na báze Ti-(20-35)Nb-(0-6)Ta-(0-7)Zr-0,7O a Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O za účelom vývoja materiálu na výrobu kĺbových implantátov. Prostredníctvom merania mikrotvrdoosti, ťahových skúšok a metód skenovacej elektrónovej mikroskopie bola postupne stanovená ich mikrotvrdoosť, mechanické vlastnosti a fázové zloženie. Získané poznatky môžeme zhrnúť do niekoľkých bodov:

- Jediná zliatina so zložením Ti-20Nb-7Zr-0,7O obsahovala okrem  $\beta$  fáze aj martenzitickú fázú  $\alpha''$ , u ostatných zliatin bola pozorovaná len  $\beta$  fáza. Hexagonálnu fázú  $\omega_{ath}$  sme neboli schopný s istotou rozoznať.
- Chemické nehomogenity sa vyskytovali len pri vzorkách, ktoré prešli homogenizačným žiňaním pri teplote 1000 °C/6h. Pre zliatiny homogenizované pri 1400 °C/2h sa chemické nehomogenity nepreukázali.
- Maximálnu mikrotvrdoosť dosahovali zliatiny zložené z Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O a Ti-20Nb-7Zr-0,7O, pravdepodobne kvôli vysokému podielu tvrdej fáze  $\omega_{ath}$ . Zliatiny so zložením Ti-23Nb-7Zr-0,7O Ti-26Nb-7Zr-0,7O a Ti-29Nb-0,7O dosiahli hodnotu mikrotvrdoosti okolo 380 HV 0,5. Zvyšok zliatin vykazoval podobné hodnoty v rozmedzí (330-350) HV 0,5.
- Zliatina Ti-29Nb-7Zr-0,7O vykazuje oproti Ti-29Nb-0,7O nižšiu hodnotu mikrotvrdoosti až o 40 HV 0,5. Vďaka Zr tak pravdepodobne došlo k obmedzeniu tvorby fáze  $\omega_{ath}$ , čím sa potvrdil jeho  $\beta$ -stabilizačný účinok.
- Ostrá medz klzu bola pozorovaná pri všetkých skúmaných zliatinách. K deformačnému spevňovaniu došlo len pre zliatiny so zložením Ti-(26-35)Nb-6Ta-7Zr-0,7O, Ti-(29-35)Nb-7Zr-0,7O a Ti-35Nb-0,7O. Ich medz pevnosti sa pohybuje okolo 1200 MPa a medz klzu okolo 1000 MPa.
- Plastická deformácia zliatin, ktoré prešli deformačným spevnením, vychádza okolo 20 %. Nižšie hodnoty plastickej deformácie (< 8 %) boli zistené pre tvrdsie zliatiny (> 350 HV 0,5) s nižším podielom  $\beta$ -stabilizačných prvkov.
- Zliatina Ti-29Nb-7Zr-0,7O vykazuje nízku hodnotu mikrotvrdoosti pri malom pomere počtu elektrónov na atóm. Spolu s jej vysokou ťažnosťou a pevnosťou je tak popredným kandidátom pri výbere materiálu na výrobu kĺbových implantátov.

## 6 Reference

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, and Population Division 2017 *World population ageing, 2017 highlights*
- [2] Woolf A D and Pflieger B 2003 Burden of major musculoskeletal conditions *Bulletin of the World Health Organization* **81** 646–56
- [3] Geetha M, Singh A K, Asokamani R and Gogia A K 2009 Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review *Progress in Materials Science* **54** 397–425
- [4] Mulware S J 2013 Trace elements and carcinogenicity: a subject in review *3 Biotech* **3** 85–96
- [5] Niinomi M 2002 Recent metallic materials for biomedical applications *Metall Mater Trans A* **33** 477
- [6] Lütjering G and Williams J C 2007 *Titanium* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag)
- [7] Christoph L and Manfred P Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications | Wiley *Wiley.com*
- [8] Cao P, Tian F and Wang Y 2020 Theoretical investigation of  $\beta$ - $\omega$  phase transformation mechanism in Ti-Mo alloys *Computational Materials Science* **171** 109277
- [9] Zháňal P, Harcuba P, Hájek M, Šmilauerová J, Veselý J and Janeček M 2016 Characterization of Phase Transitions Occurring in Solution Treated Ti-15Mo during Heating by Thermal Expansion and Electrical Resistance Measurements *MSF* **879** 2318–23
- [10] Marteleur M, Sun F, Gloriant T, Vermaut P, Jacques P J and Prima F 2012 On the design of new  $\beta$ -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects *Scripta Materialia* **66** 749–52
- [11] Lawrence Katz J 1980 Anisotropy of Young's modulus of bone (reply) *Nature* **288** 196–196
- [12] Huiskes R, Weinans H and van Rietbergen B 1992 The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials *Clin Orthop Relat Res* 124–34
- [13] Steinemann S G 1998 Titanium — the material of choice? *Periodontology* *2000* **17** 7–21

- [14] Rao S, Okazaki Y, Tateishi T, Ushida T and Ito Y 1997 Cytocompatibility of new Ti alloy without Al and V by evaluating the relative growth ratios of fibroblasts L929 and osteoblasts MC3T3-E1 cells *Materials Science and Engineering: C* **4** 311–4
- [15] McLachlan D R, Kruck T P, Lukiw W J and Krishnan S S 1991 Would decreased aluminum ingestion reduce the incidence of Alzheimer's disease? *CMAJ* **145** 793–804
- [16] Sun J, Yao Q, Xing H and Guo W Y 2007 Elastic properties of  $\beta$ ,  $\alpha''$  and  $\omega$  metastable phases in Ti–Nb alloy from first-principles *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 486215
- [17] Luke C A, Taggart R and Polonis D H 1965 Electronic factors and the metastable constitution of quenched alloys based on titanium and zirconium *Journal of Nuclear Materials* **16** 7–18
- [18] Hao Y L, Li S J, Sun S Y, Zheng C Y and Yang R 2007 Elastic deformation behaviour of Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn for biomedical applications *Acta Biomaterialia* **3** 277–86
- [19] Nejezchlebová J, Janovská M, Seiner H, Sedlák P, Landa M, Šmilauerová J, Stráský J, Harcuba P and Janeček M 2016 The effect of athermal and isothermal  $\omega$  phase particles on elasticity of  $\beta$ -Ti single crystals *Acta Materialia* **110** 185–91
- [20] Eisenbarth E, Velten D, Müller M, Thull R and Breme J 2004 Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys *Biomaterials* **25** 5705–13
- [21] Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M, Kato Y and Yashiro T 1998 Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials *Materials Science and Engineering: A* **243** 244–9
- [22] Abdel-Hady Gepreel M and Niinomi M 2013 Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **20** 407–15
- [23] Stráský J, Harcuba P, Václavová K, Horváth K, Landa M, Srba O and Janeček M 2017 Increasing strength of a biomedical Ti-Nb-Ta-Zr alloy by alloying with Fe, Si and O *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **71** 329–36
- [24] Qazi J I, Marquardt B, Allard L F and Rack H J 2005 Phase transformations in Ti–35Nb–7Zr–5Ta–(0.06–0.68)O alloys *Materials Science and Engineering: C* **25** 389–97
- [25] Ahmed T and Rack H J 1999 Low modulus, biocompatible titanium base alloys for medical devices

- [26] Rack H J and Qazi J I 2006 Titanium alloys for biomedical applications *Materials Science and Engineering: C* **26** 1269–77
- [27] Geng F, Niinomi M and Nakai M 2011 Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content *Materials Science and Engineering: A* **528** 5435–45
- [28] Egerton R F 2005 The Transmission Electron Microscope *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* ed R F Egerton (Boston, MA: Springer US) pp 57–92
- [29] Daniš S 2019 *Atomová fyzika a elektronová struktura látek* / (Praha: Matfyzpress)
- [30] Wang Q, Dong C and Liaw P K 2015 Structural Stabilities of  $\beta$ -Ti Alloys Studied Using a New Mo Equivalent Derived from  $[\beta/(\alpha + \beta)]$  Phase-Boundary Slopes *Metall Mater Trans A* **46** 3440–7
- [31] Kuroda P A B, Quadros F de F, Araújo R O de, Afonso C R M and Grandini C R 2019 Effect of Thermomechanical Treatments on the Phases, Microstructure, Microhardness and Young's Modulus of Ti-25Ta-Zr Alloys *Materials* **12** 3210
- [32] Tan M H C, Baghi A D, Ghomashchi R, Xiao W and Oskouei R H 2019 Effect of niobium content on the microstructure and Young's modulus of Ti-xNb-7Zr alloys for medical implants *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **99** 78–85
- [33] Qazi J I, Rack H J and Marquardt B 2004 High-strength metastable beta-titanium alloys for biomedical applications *JOM* **56** 49–51
- [34] Hou F Q, Li S J, Hao Y L and Yang R 2010 Nonlinear elastic deformation behaviour of Ti–30Nb–12Zr alloys *Scripta Materialia* **63** 54–7
- [35] Hao Y L, Li S J, Sun S Y and Yang R 2006 Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti–Nb-based alloys *Materials Science and Engineering: A* **441** 112–8
- [36] Preisler D 2018 *Oxygen-strengthened biomedical beta titanium alloys* Diploma thesis (Charles university, Prague)

## Zoznam tabuliek

Tabuľka 2-1 Nominálne zloženie zliatin a ich charakteristické pomenovanie používané v celej práci. Obsah kyslíku bol volený 0,7 hm. % pre každú vzorku. ....	11
Tabuľka 2-2 Zoznam skúmaných zliatin s údajmi o nameranom obsahu kyslíku a parametroch použitých pri príprave. ....	12
Tabuľka 4-1 Porovnanie hodnôt charakteristických parametrov zliatin pripravené s rovnakým chemickým zložením ale odlišným procesom výroby. ....	32
Tabuľka 4-2 Porovnanie charakteristických parametrov zliatin s rovnakým nominálnym chemickým zložením. ....	34
Tabuľka 0-1 Číselné hodnoty použité v grafoch 4-1, 4-8, 4-9. Vypočítané chyby odrážajú nepresnosť priemernej hodnoty. ....	43

## Zoznam obrázkov

Obrázok 1-1 Zmena kryštalickej štruktúra z $\alpha$ na $\beta$ pri dosiahnutí teploty $\beta$ -prechodu. ....	4
Obrázok 1-2 Schematické znázornenie vplyvu legujúcich prvkov na fázový diagram titánu [6]. ....	5
Obrázok 1-3 Pseudo-binárny fázový diagram v závislosti na množstve $\beta$ -izomorfných prvkov [6]. ....	6
Obrázok 1-4 Mikrograf tkaniva pri kontakte s implantátom vyrobeným z čistého titánu (vľavo) a zliatiny Ti6Al4V (vpravo), prevzaté z [13]. ....	8
Obrázok 1-5 Schematicky vykreslená závislosť YM na pomere $e/a$ [18]. ....	9
Obrázok 2-1 Tvar vzoriek použitý na ťahové skúšky. ....	13
Obrázok 4-1 Prehľadová snímka Ti-26Nb-6Ta-7Zr-0,7O zobrazená pomocou BSE. ....	20
Obrázok 4-2 Morfológia vzorky TNTZO-26-6-7 zobrazená pomocou SE. ....	20
Obrázok 4-3 Detail na hranicu troch zŕn zliatiny Ti-26Nb-6Ta-7Zr-0,7O. ....	20
Obrázok 4-4 Mikrograf zliatiny TNTZO-29-6-7. ....	20
Obrázok 4-5 Mikrograf zliatiny TNTZO-32-6-7. ....	20
Obrázok 4-6 Mikrograf zliatiny s najväčšou koncentráciou $\beta$ -stabilizačných prvkov. Vlnitý kontrast je dôsledkom chemickej nehomogenity. ....	21
Obrázok 4-7 Detail na hranicu troch zŕn zliatiny Ti-35Nb-6Ta-7Zr-0,7O. ....	21

Obrázok 4-8 Prehľadový snímok zliatiny Ti-20Nb-7Zr-0,7O. ....	22
Obrázok 4-9 Ukážka jednotlivých miest, kde došlo k transformácii $\beta \rightarrow \alpha''$ . ....	22
Obrázok 4-10 Detail na fázu $\alpha''$ v matrici $\beta$ fáze vzniknutej na hranici troch zrn. ...	23
Obrázok 4-11 Lamelárna štruktúra fáze $\alpha''$ s väčšími zrnami. ....	23
Obrázok 4-12 Ukážka fáze $\alpha''$ vo vzorke TNZO-20-7. Za čierne body s okrúhlym tvarom a bielou bodkou uprostred sú zodpovedné povrchové nečistoty a nezodpovedajú mikroštruktúre. ....	23
Obrázok 4-13 Detail na hranicu zrn viac zliatiny Ti-23Nb-7Zr-0,7O. Na obrázku vidíme samú $\beta$ fázu bez známky $\alpha''$ . ....	24
Obrázok 4-14 Pátranie po fáze $\omega_{ath}$ v $\beta$ matrici zliatiny Ti-26Nb-7Zr-0,7O. Ich prítomnosť nevieme s istotou potvrdiť.....	24
Obrázok 4-15 Prehľadová snímka zliatiny Ti-29Nb-0,7O.....	25
Obrázok 4-16 Prehľadová snímka zliatiny Ti-35Nb-0,7O.....	25
Obrázok 4-17 Hrubozrná štruktúra zliatiny Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O spolu s tmavými vpichmi po indentore.....	25
Obrázok 4-18 Detail na hranicu troch zrn zliatiny Ti-12Nb-7Zr-2Fe-0,7O. ....	25

## Zoznam grafov

Graf 4-1 Porovnanie priemernej mikrotvrdoosti jednotlivých zliatin. Stĺpce sú rozlíšené farbou podľa prítomnosti rovnakých prvkov, vzorom podľa rovnakej koncentrácie Nb. ....	26
Graf 4-2 Deformačné krivky zliatin so zložením na báze Ti-Nb-Ta-Zr-O. ....	28
Graf 4-3 Deformačné krivky zliatin na báze Ti-Nb-Zr-O.....	28
Graf 4-4 Deformačné krivky zliatin na báze Ti-Nb-O.....	28
Graf 4-5 Účinok Ta na tvar deformačnej krivky zliatiny Ti-26Nb-7Zr-0,7O. ....	28
Graf 4-6 Vplyv Zr a Ta na deformačnú krivku zliatiny Ti-29Nb-0,7O. ....	29
Graf 4-7 Vplyv Zr a Ta na deformačnú krivku zliatiny Ti-29Nb-0,7O. ....	29
Graf 4-8 Porovnanie priemerných hodnôt medze klzu (svetlé stĺpce vpredu) a pevnosti (tmavé stĺpce vzadu) skúmaných zliatin. Pri zliatinách kde nedošlo k deformačnému spevneniu nie je medza pevnosti vyznačená. ....	30
Graf 4-9 Porovnanie priemerných hodnôt plastickej deformácie jednotlivých zliatin. ....	31

Graf 4-10 Závislosť mikrotvrdosti na pomere e/a. Čierna línia získaná  
polynomickým fitom odráža očakávané správanie podobné YM. .... 33

## **Zoznam skratiek**

bcc	kubická priestorovo centrovaná sústava
BSE	spätne odrazené elektróny
hcp	hexagonálna tesne usporiadaná sústava
HV	jednotky mikrotvrdosti podľa Vickersa
KFM	katedra fyziky materiálov
$M_s$	teplota začiatku martenzitickej transformácie
SE	sekundárne elektróny
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia/mikroskop
YM	Youngov modul pružnosti



## Prílohy

Tabuľka 0-1 Číselné hodnoty použité v grafoch 4-1, 4-8, 4-9. Vypočítané chyby odrážajú nepresnosť priemernej hodnoty.

<b>zliatina</b>	<b>2667</b>	<b>2967</b>	<b>3267</b>	<b>3567</b>	<b>207</b>	<b>237</b>	<b>267</b>	<b>297</b>	<b>357</b>	<b>29</b>	<b>35</b>	<b>2Fe</b>
<b>YTS (MPa)</b>	1141	1093	1039	1068	920	1111	1152	1106	1079	1162	1071	-
<b>chyba (MPa)</b>	9	6	3	4	23	8	4	5	4	1	9	-
<b>UTS (MPa)</b>	1210	1227	1185	1208	920	1111	1152	1133	1236	1162	1214	-
<b>chyba (MPa)</b>	25	12	5	8	23	8	4	10	13	1	17	-
<b>ELONG (%)</b>	17	22	20	21	1,7	1,1	5	16	22	7,1	18	-
<b>chyba (%)</b>	2	1	1	1	0,1	0,4	1	1	1	0,2	2	-
<b>HV 0,5</b>	346,4	335,4	333,3	345,1	411,9	378,0	373,5	338,2	340,5	382,5	346,4	448,7
<b>chyba</b>	0,8	0,9	0,6	0,8	1,7	1,0	0,8	0,7	1,0	0,8	0,7	0,8
<b>podiel kyslíka hm. %</b>	0,70	0,70	0,67	0,67	0,76	0,78	0,95	0,70	0,75	0,85	0,81	0,98