



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní

Ústav materiálového inženýrství

Termická oxidace titanových slitin a jejich povlaků

Bakalářská práce

Studijní program: Výroba a ekonomika ve strojírenství

Studijní obor: Technologie, materiály a ekonomika strojírenství

Vedoucí práce: Ing. Jana Sobotová, PhD.

Václav Socha

Praha 2016



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

pro: **Václava S O C H U**

program: Výroba a ekonomika ve strojírenství

obor: Technologie, materiály a ekonomika strojírenství

název česky: **Termická oxidace titanových slitin a jejich povlaků**

název anglicky: The thermal oxidation of titanium alloys and titanium alloy coatings

Zásady pro vypracování:

Cíl: Vyhodnocení vlivu podkladového materiálu na tloušťku oxidické vrstvy nanesené při zadaných parametrech termické oxidace

Postup:

1. Literární rešerše
2. Experimentální část
 - a. Termická oxidace vzorků
 - b. Analýza povrchu oxidovaných vzorků
 - c. Hodnocení tloušťky oxidované vrstvy
3. Vyhodnocení výsledků, závěry, sepsání BP

Rozsah průvodní zprávy: 30 – 40 stran

Rozsah grafických prací: dle potřeby

SEZNAM DOPORUČENÉ LITERATURY:

- [1] MACEK, K., J. JANOVEC, P. JURČI a P. ZUNA. *Kovové materiály*. Vyd.1. Praha: Česká technika-nakladatelství ČVUT, 2006. ISBN 80-101-3513-1.
- [2] ŠIMŮNEK, A. *Dentální implantologie*. Přepřac. a dopl. vyd. Hradec králové: Nucleus HK, 2008. ISBN 978-80-87009-30-7.
- [3] OSCHIDA, Y. *Bioscience and bioengineering of titanium materials*. 2nd ed. Waltham, MA: Elsevier, c2013. ISBN 04-446-2625-5.
- [4] KIM, K.-H., R. NARAYANAN a T.R. RAUTRAY. *Surface modification of titanium for biomaterial applications*. New York: Nova Science Publishers, c2010. ISBN 1608765393.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jana Sobotová, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce: 25. dubna 2016

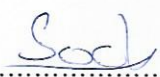
Datum odevzdání bakalářské práce: 15. července 2016

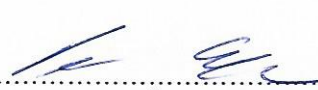
Neodevzdá-li student bakalářskou práci v určeném termínu, tuto skutečnost předem písemně zdůvodnil a omluva byla děkanem uznána, stanoví děkan studentovi náhradní termín odevzdání bakalářské práce. Pokud se však student řádně neomluvil nebo omluva nebyla děkanem uznána, může si student zapsat bakalářskou práci podruhé.

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.


Zadání bakalářské práce převzal dne:

25 -04- 2016


.....
student


.....
Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
vedoucí ústavu




.....
Prof. Ing. Michael VALÁŠEK, DrSc.
děkan fakulty

V Praze dne 20. dubna 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou Bakalářskou práci vypracoval samostatně a to výhradně s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Nemám žádný závažný důvod proti užití školního díla ve smyslu §60 zákon č. 121/200 Sb., o právu autorském, právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorské zákony).

V Praze dne:.....

Podpis:.....

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí mé bakalářské práce Ing. Janě Sobotové, PhD. za celkové odborné vedení, cenné rady a připomínky při vypracování této bakalářské práce a za trpělivost, vstřícnost a čas, který byla ochotna věnovat konzultacím. Dále bych rád poděkoval panu Ing. Janu Krčilovi za odborné rady a čas při provádění experimentů této bakalářské práce.

Anotace

Bakalářská práce se zabývá problematikou tvorby a charakterizace oxidické vrstvy po termické oxidaci při teplotě 600 °C po dobu 8 hodin. Oxidická vrstva byla vytvářena na technicky čistém titanu, na PVD povlaku ze slitiny Ti45Nb naneseném v různé síle na čistém titanu a na slitině Ti45Nb. Oxidická vrstva na povrchu titanových slitin obecně zlepšuje korozní odolnost a také biokompatibilitu v případě užití v medicíně. Byl sledován vliv základního materiálu na charakteristiky vytvořené oxidické vrstvy. K hodnocení bylo použito měření drsnosti povrchu před a po oxidaci, tloušťka oxidické vrstvy byla měřena pomocí světelné mikroskopie.

Klíčová slova

Titan, slitina titanu a niobu, oxidická vrstva, PVD povlak, termická oxidace, biokompatibilita, drsnost povrchu.

Annotation

Bachelor thesis deals with issues of growth and characterization oxide layer after thermal oxidation at temperature 600 °C for 8 hours. Oxide layer was created on commercial pure titanium, on PVD coating from Ti45Nb alloy on sputtered on commercial pure titanium in different thickness and on Ti45Nb alloy. Oxide layer on the surface of titanium alloys is universally better of corrosion resistance also of bio-compatibility, in medical applications. It was monitored effect of the base material on characteristics of created oxide layer. It was evaluation was used surface roughness before and after thermal oxidation. Thickness of oxide layer was measured by light microscopy.

Key words

Titanium, titanium and niobium alloy, oxide layer, PVD coating, thermal oxidation, bio-compatibility, surface roughness.

1. Biomateriály	7
1.1. Korozivzdorné oceli	9
1.2. Titan	10
1.3. Titanové slitiny	12
1.4. Povlakování	14
1.4.1. Rozdělení metod PVD.....	15
1.5. Oxidace.....	17
1.5.1. Titanové oxidy	17
1.5.2. Vznik oxidické vrstvy a oxidační podmínky	19
1.5.3. Vliv teploty ochlazování na vlastnosti vrstvy	20
1.5.4. Vlastnosti oxidické vrstvy	22
2. Experimentální část	25
2.1. Příprava vzorků	25
2.2. Popis experimentu	26
2.3. Výsledky a jejich diskuse	28
2.3.1. Hodnocení barvy oxidické vrstvy	28
2.3.2. Měření drsnosti.....	30
2.3.3. Tloušťka vrstvy	31
3. Závěr	34
4. Literatura	35
5. Seznam zkratk a symbolů	37
6. Seznam obrázků	38
7. Seznam Tabulek	39

1. Biomateriály

V současné medicíně se využívá celá řada materiálů. Volba implantačních materiálů je závislá na jejich mechanických, fyzikálních a chemických vlastnostech, které jsou v současné době specifikované a hodnotitelné.

Hlavní požadovanou mechanickou vlastností je Youngův modul pružnosti (dále jen modul E). Používají se materiály, u kterých modul E výrazně nepřevyšuje modul nahrazené vlastní části těla. Pokud by E použitého biomateriálu byl výrazně vyšší, mohlo by při cyklickém namáhání dojít k oslabení kostí a kloubů [1 - 3].

U chemických vlastností se požaduje především inertnost (resp. netečnost, či imunita) vůči tělním tekutinám, tou je především korozní odolnost v podmínkách, kterým bude materiál vystaven. Vlastnosti se odvíjejí od způsobu použití biomateriálu. Nutností u implantátů, které budou součástí těla do konce jejich životnosti, je oseointegrace¹ a biokompatibilita². Hlavní mechanicko-fyzikální vlastnosti jsou pevnost a elektrochemická stálost. Důležitý je kontrast na rentgenu a schopnost být sterilizován [1 - 3].

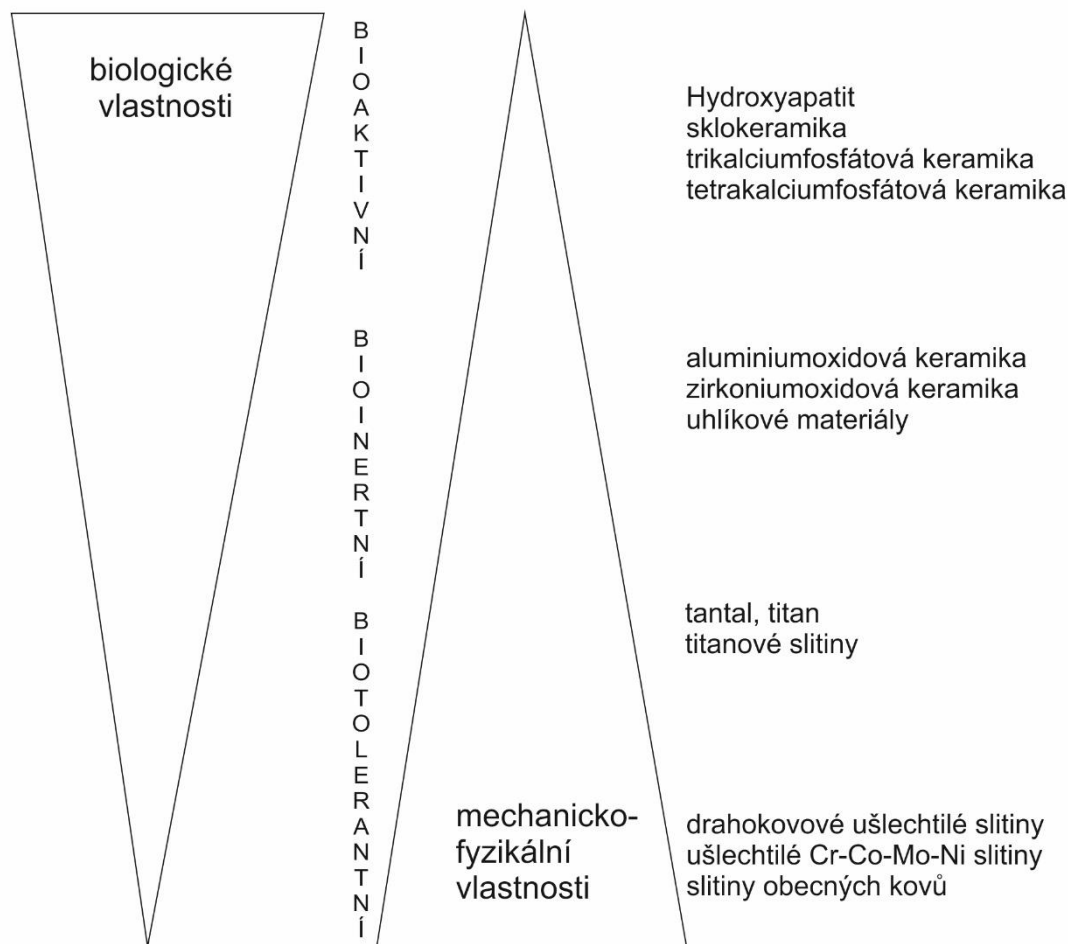
Z fyzikálních vlastností je u biomateriálů důležitá hustota. Ta ovlivňuje váhu implantátů, která je několikanásobně vyšší než váha kosti nebo kloubu. Důsledkem toho může docházet k oslabení kostí a kloubů podobně, jako byl zmíněn vliv velikosti modulu pružnosti.

Existuje celá škála biomateriálů, ne všechny lze použít pro konkrétní případ implantátu. Na Obrázku 1 je vztah mechanických a biologických vlastností biomateriálů. Lze je rozdělit do tří skupin na bioaktivní, bioinertní a biotolerantní. Biotolerantní materiály jsou tkáň tolerovány (oseogeneze), další skupinou jsou bioinertní materiály pro tkáň plně akceptovatelné, například titan a jeho slitiny. Tyto materiály mají schopnost vhojit se vhojí bez spojovací vazivové vrstvy na hraniční ploše mezi kostí a implantátem, jedná se o již zmíněnou oseointegraci. Poslední skupinou jsou bioaktivní materiály uvolňující především fosfátové a kalciové ionty, díky kterým dochází ke spojení mezi implantátem a kostí, někdy nazývaném biointegrace [1 - 3].

¹ přímé strukturální a funkční spojení mezi organizovanou živou kostní tkání a povrchem zatíženého implantátu. [4]

² implantovaný materiál do těla se bude chovat, jako by byl přirozenou součástí těla, nesmí být škodlivý pro tkáň a celý organismus tj. netoxický, nekarcinogenní, zbavený antigenů, neradioaktivní [4].

U kovových materiálů jsou nejpoužívanějšími skupinami materiálů titan a jeho slitiny, slitiny na bázi Cr-Mo a korozi-vzdorné oceli. Mimo kovové materiály primárně používané v oblasti kostních a dentálních implantátů se také používají keramické materiály (biokeramika), uhlíkové materiály, polymery a kompozitní materiály [1 - 3].



Obrázek 1: Vztah mechanických a biologických vlastností biomateriálů [2]

Srovnání mechanických vlastností vybraných biomateriálů značených dle literatury s mechanickými vlastnostmi kosti je v Tabulce 1. Chemické složení a další specifikace určující biomateriály uvedené v Tabulce 1 jsou popsány v příslušných odstavcích o jednotlivých biomateriálech, další biomateriály a informace o nich a jejich využití jsou popsány v mnoha mezinárodních normách, mezi které patří např.: ASTM a BS7252/ ISO 5832 [1, 3].

Tabulka 1: Porovnání mechanických vlastností biomateriálů a lidské kosti [1, 5, 6, 7, 8]

Materiál	Pevnost v tahu [MPa]*	Mez kluzu [MPa]*	Tažnost [%]	Tvrdość dle Vickerse HV30	Hustota [g/mm ³]	E [GPa]
Lidská kost	137,3	-	1,49	26,3	1,75x10 ⁻³	30
AISI 316L	515	205	60	155	8	193
CP titan (Grade 4)	552	483	15	280	4.51	105
Ti-6Al-4V	896	827	8-10	349	4.43	120
Ti-6Al-4V ELI	862	793	16	320	4.47	120
Ti-45Nb	546	480	30	-	5.70	62,05

*minimální hodnoty

Z hodnot uvedených v tabulce, jak již bylo řečeno, je nejdůležitější Youngův modul pružnosti (E) a hustota. Je patrné, že nejbližší E k lidské kosti má slitina Ti-45Nb (je dvojnásobný), následuje CP titan a následně slitina Ti-6Al-4V, která má ve srovnání s lidskou kostí čtyřnásobný modul. Hustota CP titanu a slitiny Ti-6Al-4V je v porovnání s lidskou kostí více jak dvaapůl násobná, u slitiny Ti-45Nb je více než třínásobná a u chirurgické oceli je více než čtyřnásobná.

1.1. Korozivzdorné oceli

Korozivzdorné oceli jsou legované a nízkouhlíkové. Důležitý legující prvek je Cr, který při obsahu 12 % v matici skokově mění elektrochemický potenciál oceli a dochází k pasivaci. Podstatou tohoto děje je, že kov nebo slitina je pokryta tenkým neviditelným povlakem oxidů, tvořícím se reakcí s okolím. Tento povlak působí jako bariéra mezi kovem a prostředím. Druhým důležitým legujícím prvkem je Ni, který s kombinací s Cr znatelně usnadňuje pasivaci [1, 9].

Je známo, že legující prvky mají výrazný vliv na výsledné vlastnosti oceli. Ovlivňují strukturu materiálu a tím mechanické i chemické vlastnosti. Legující prvky můžeme rozdělit na feritotvorné (Cr, Mo, Si, Ti, Nb, Al, V, W) rozšiřující oblast feritu a austenitotvorné (Ni, Mn, Cu, C, N) rozšiřující oblast austenitu. V rovnovážných diagramech je možno vidět vliv legujících prvků na výslednou strukturu. Austenitotvorné prvky zvětšují

oblast γ , feritotvorné prvky naopak zmenšují oblast γ . Samotné chemické složení oceli má velký vliv na tvar a rozložení oblastní rovnovážného diagramu příslušných prvků.

Ocel AISI 316L

Jedná se o austenitickou korozivzdornou ocel (číselné značení dle EN 1.4436) nebo podle české normy ČSN 17 349. Mechanické vlastnosti jsou uvedeny Tabulce 1 a chemické složení uvádí Tabulka 2. Tento biomateriál je hojně využíván na výrobu ortopedických implantátů pro svou nízkou cenu (od 145 Kč/kg [10]), jednodušší výrobu a méně obtížné svařování v porovnání s ostatními biomateriály. I přes nízkou cenu ocel AISI 316L dosahuje dobrých vlastností potřebných v biomedicínské oblasti. Využívá se především pro výrobu chirurgických nástrojů, ale i na lebeční náhrady, dentální implantáty, implantáty pro léčbu páteře a kloubní náhrady [1].

Tabulka 2: Chemické složení chirurgické oceli 316L [5]

Název	Chemické složení [hm. %]					
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
Chirurg. ocel AISI 316L	max 0,03	max 0,1	max 0,2	16,5-18,5	2-3	10-14

1.2. Titan

V Řecké mytologii Gaia (Matka země) a Uranos (Otec nebe) měli děti, kterým říkali Titáni. Když německý chemik Martin Heinrich Klaproth objevil nový prvek v roce 1795, tak ho pojmenoval podle latinského slova země (Titan, stejné jméno jako Titáni z Řecké mytologie) [3].

Jiný zdroj uvádí, že anglický amatérský geolog a reverend William Gregor objevil tento prvek první roku 1791 tedy o 4 roky dříve, ale pojmenoval ho až již zmíněný Klaproth [11].

Titan patří mezi lehké polymorfní kovy s vysokou pevností. Běžně se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích. První je stabilní fáze α krystalizující v hexagonální těsně uspořádané mřížce (H12) do teploty 882 °C. Druhá je stabilní fáze β krystalizující v kubické prostorově středěné mřížce (K8) v rozmezí teplot od 882 °C až 1668 °C [1].

Titan a jeho slitiny se vyznačují vysokou korozní odolností i ve vysoce agresivních prostředích. Jeho vysoká korozivzdornost je způsobena pasivační oxidickou vrstvou na povrchu materiálu, která se tvoří díky vysoké afinitě titanu ke kyslíku. Mimo korozní odolnost je zdravotně nezávadný a díky tomu je vhodný pro výrobu chirurgických nástrojů i implantátů trvale umístěných do lidského těla. Pevnostně je velmi podobný oceli viz Tabulka 1, ale jeho měrná hmotnost je v porovnání s ocelí skoro poloviční [1].

Chemicky čistý titan lze získat z jodidu titanu, ale je velmi drahý, a proto se spíše hodí na laboratorní účely. Mnohem dostupnějším je technicky čistý neboli CP (commercial pure) titan, který obsahuje více než 99 % titanu. Na rozdíl od chemicky čistého titanu se liší obsahem příměsových prvků, zejména vzdušných plynů, zhoršující mechanické vlastnosti. V kategorii CP titanu můžeme nalézt několik „druhů“, které se liší svým chemickým složením, jsou uvedeny v Tabulce 3. Mechanické vlastnosti jsou závislé na chemickém složení (Tabulka 4). Čím vyšší čistota titanu, tím vyšší je tažnost, ale klesá jeho pevnost [1,2].

Tabulka 3: Chemické složení CP titanu: ASTM grade 1- 4 [2]

Název	Chemické složení [hm. %]							
	Ti	Fe	Si	C	O	N	H	Al a ostatní
grade 1	99,38	0,20	0,05	0,10	0,18	0,03	0,01	0,05
grade 2	99,21	0,30	0,05	0,10	0,25	0,03	0,01	0,05
grade 3	99,09	0,30	0,05	0,10	0,35	0,05	0,01	0,05
grade 4	98,94	0,40	0,05	0,10	0,40	0,05	0,01	0,05

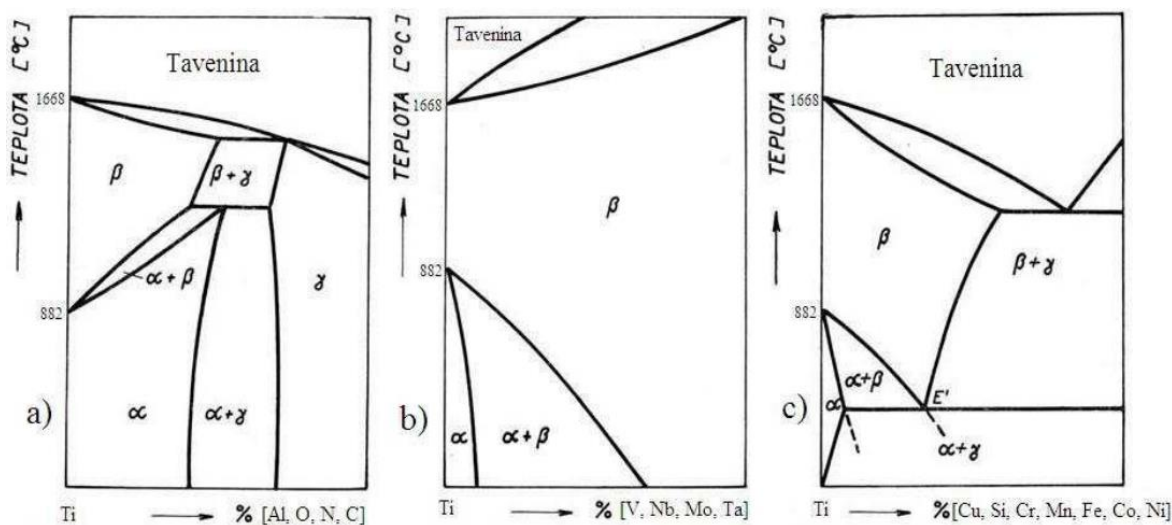
Tabulka 4: Změna mechanických vlastností v závislosti na chemické čistotě [1,7]

Materiál	Pevnost v tahu [MPa]*	Mez kluzu [MPa]*	Tažnost [%]
grade 1	241	172	24
grade 2	345	276	20
grade 3	448	379	18
grade 4	552	483	15

*minimální hodnoty

1.3. Titanové slitiny

Přidáním legujících prvků do titanu je možno docílit různých struktur za běžných teplot. Al, O, N, C jsou prvky rozšiřující oblast α -fáze (α -stabilizátory). U β -fáze rozdělujeme prvky na izomorfní a eutektoidní prvky. N, Nb, Mo, jsou izomorfní prvky, které nejvíce ovlivňují stabilizaci β -fáze (tzv. β -stabilizátory). Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H spadají do prvků ovlivňující eutektoidní rozpad β -fáze (tzv. eutektoidní prvky). Vliv legujících prvků je zobrazen v diagramech na Obrázku 2 [1,2,3].



Obrázek 2: Vlivy legujících prvků na rovnovážný diagram Ti [1]

α -slitiny

Titanové α slitiny jsou strukturně stabilní za vysokých teplot, odolné proti creepu a vysokoteplotní oxidaci do teploty 600 °C a mají velkou houževnatost za nízkých teplot (do -200 °C). Slitiny α jsou podobné čistému titanu, ale za pokojových teplot mají lepší mechanické vlastnosti a dosahují pevnosti $R_m = 850 - 1050$ MPa a meze kluzu $R_{p0,2} = 850 - 950$ MPa. Nejčastější použití α slitin je v oblasti svařitelných výkovek, plechů, lopatek leteckých motorů a parních turbín [1 - 3].

β -slitiny

Nejlépe tvářitelné jsou β -slitiny titanu díky své krystalické mřížce, ale jsou hůře svařitelné. Dosahují vysokých pevností při nízkých teplotách. Za zvýšených teplot se u nich vyskytuje menší pevnost a stabilita než u α -slitin. Nejčastěji jsou používány metastabilní β -litiny, které se tepelným zpracováním zpevňují až na hodnoty $R_m = 1500$ MPa [1 - 3].

$\alpha+\beta$ -slitiny

Vlastnosti $\alpha+\beta$ -slitin jsou závislé na tepelném zpracování, mechanické vlastnosti jsou přímo závislé na β -stabilizátorech. Výsledná struktura po žíhání závisí na rychlosti ochlazování ze žíhací teploty. Pro tepelné zpracování $\alpha+\beta$ -slitin je třeba brát v úvahu rovnovážný binární diagram. Nejčastěji se uplatňují v leteckých součástech, tlakových nádobách, kryogenních součástech a čerpadlech na plyn a chemikálie [1 - 3].

Slitina Ti-6Al-4V

Mechanické vlastnosti čistého titanu nejsou dostatečné pro řadu aplikací, proto se častěji používají slitiny Ti-6Al-4V a Ti-6Al-4V ELI, které tvoří významnou část materiálů používaných při konstrukci ortopedických a dentálních implantátů. Jejich chemické složení udává Tabulka 5.

Tabulka 5: Chemické složení slitin Ti-6Al-4V a Ti-6Al-4V ELI [10]

Název	Chemické složení [hm. %]							
	Ti	Fe	Al	V	C	O	N	H
Ti-6Al-4V	89,7	0,1	6	4	0,03	0,15	0,01	0,003
Ti-6Al-4V ELI	89,75	0,1	6	4	0,03	0,1	0,01	<0,003

Jedná se o materiál vyvinutý pro letecký, kosmický a vojenský průmysl, který začali využívat v 70. letech minulého století v medicínských aplikacích i přes vysoký obsah vanadu. Kombinací vysoké korozní odolnosti, mechanických a chemických vlastností se jedná o jednu z nejrozšířenějších slitin používaných v biomedicině, v některých aplikacích nahrazuje CP titan. Nedávné výzkumy však upozorňují na možnost uvolňování iontů Al a V, které mohou způsobovat Alzheimerovu chorobu, či osteomalacii³. Problém s uvolňováním iontů lze vyřešit nejen specifickou změnou chemického složení, ale také povlakováním povrchu materiálem, který by zachoval (či vylepšil) bio-vlastnosti materiálů, ale nebyl by pro tělo toxický [1 - 3].

³ Onemocnění kostí způsobené nedostatkem vitamínu D a vápníku v dospělosti, důsledkem je měknutí kostí, deformity a výrazné svalové slabosti [4].

Slitina Ti-6Al-4V patří mezi $\alpha+\beta$ - slitiny. Při snížení obsahu škodlivých prvků se slitina nazývá Ti-6Al-4V ELI (Extra low interstitial). Snižuje se zejména podíl kyslíku pod 0,13 hm. %. V důsledku toho se dosáhne navýšení zejména lomové houževnatosti a tažnosti, ale sníží se mez pevnosti. Využití těchto slitin je široké a využívají se pro rekonstrukci obličejů, lebeční destičky, dentální implantáty, fixace při zlomeninách a kloubní náhrady [1 - 3].

Slitina Ti-Nb

Důvodem dříve uvedené částečné toxicity slitin Ti-6Al-4V a Ti-6Al-4V ELI se začaly používat slitiny, které neobsahují hliník nebo vanad. Perspektivním materiálem jsou titanové β -slitiny stabilizované niobem (Nb není toxický). Tyto slitiny vyhovují jak dostatečnou korozivzdorností a biokompatibilitu, tak mechanickými vlastnostmi (například mají skoro dvakrát nižší E než Ti-6Al-4V uvedeno v Tabulce 1) [1].

Vlastnosti TiNb slitin mohou být zlepšovány dalšími legujícími prvky, jako jsou Zr, Ta, Pt, nebo O. Mimo základní TiNb slitin (např. Ti45Nb) existují i komplexnější slitiny (Ti- Nb-3Zr, Ti-18Nb-5Mo-5Sn a jiné) [1].

Zástupcem TiNb β -slitin může být Ti-45Nb. Její mechanické vlasti uvádí Tabulka 1 a chemické složení je popsáno v Tabulce 6. Charakteristiky této slitiny ji předurčují k aplikaci v medicíně.

Tabulka 6: Chemické složení Ti-45Nb [1]

Materiál	Chemické složení [hm. %]		
	Ti	Nb	Ostatní
Ti-45Nb	54-56	44-46	<1

1.4. Povlakování

Povlakování slouží k zlepšení povrchových vlastností základního materiálu, jako jsou mechanické, fyzikální, chemické či jiné vlastnosti. Autor [3] uvádí, že lze zlepšit bio-vlastnosti materiálů používaných pro tělní náhrady nanesením povlaku z biokompatibilního materiálu na povrch. Například lze implantát vyrobit z již zmíněné oceli AISI 316L a pouze na povrch vytvořit vrstvu ze zmíněné slitiny Ti-45Nb, která má zaručené biokompatibilní vlastnosti. Tím se výrazně zlepši biokompatibilita a sníží

cena implantátu proti implantátu z Ti – 45 Nb. Další možností povlakování je například nanesení povlaku Ti – 45 Nb a tím zabránění nežádoucího uvolnění Al do těla pacienta [1,3].

PVD povlakování

PVD (Physical Vapour Deposition), neboli fyzikální napařování. Pro metodu je charakteristické, že probíhá za nízkých pracovních teplot (do 500°C). Povlaky jsou vytvářeny za sníženého tlaku (0,1 – 1 Pa), kdy dochází ke kondenzaci částic, které se uvolňují ze zdrojů (targetů, terčů) odpařováním, odprašováním nebo odporovým ohřevem. Uvolněné částice jsou ionizovány, reagují s atmosférou komory tvořenou reaktivním N₂ a inertním Ar a záporným napětím jsou urychlovány k povrchu substrátu. Na povrchu se usazují ve formě tenkého a homogenního povlaku [1, 12].

Dopadající atomy jsou nejdříve zachyceny procesy sorpce, a následně buď dojde k trvalé vazbě, nebo jsou zpětně uvolněny. Atomy na povrchu nejdříve tvoří ostrůvky, které se postupně rozšiřují, až dojde ke spojení do souvislé vrstvy, která nadále roste a zvětšuje svoji tloušťku. Obvykle se dosahuje tlouštěk v rozmezí 2-5 μm. Závisí ovšem na množství nanášených vrstev, postupu nanášení, základním materiálu, substrátu a kvalitě povrchu před povlakováním [1, 12].

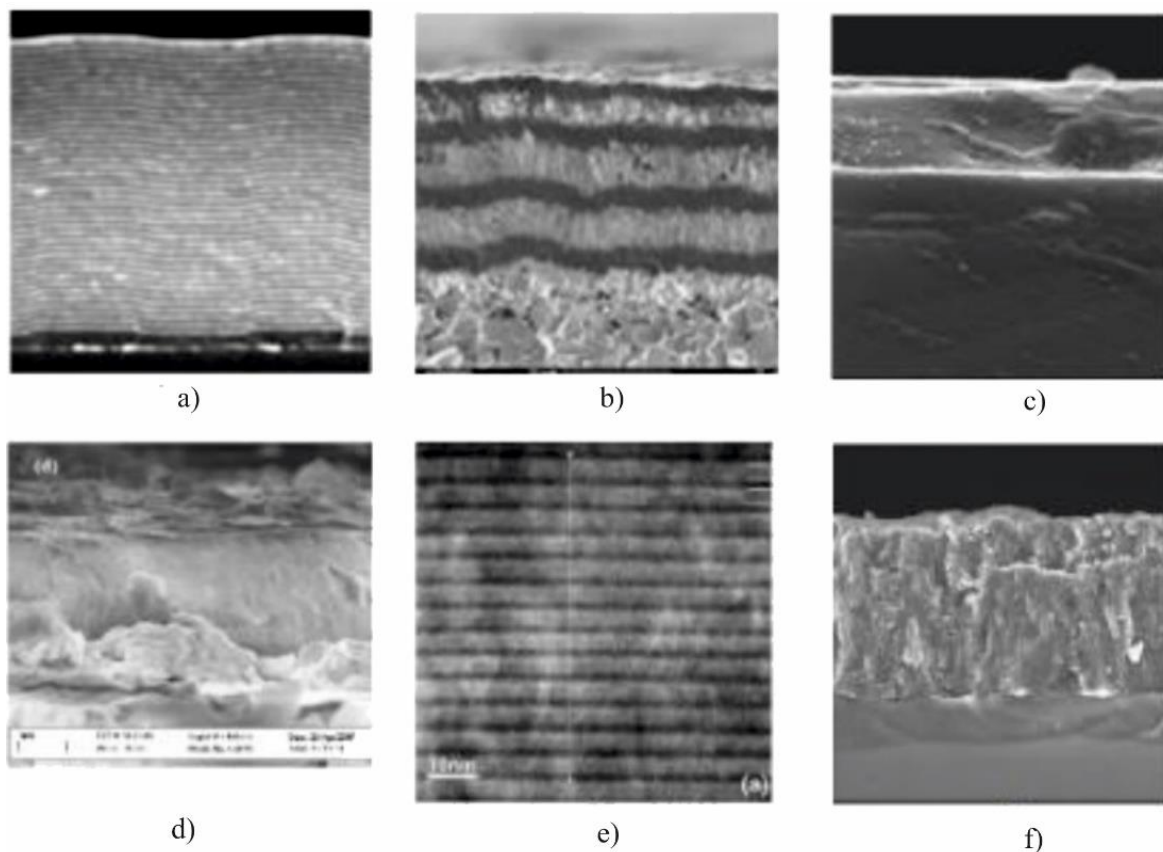
1.4.1. Rozdělení metod PVD

Nejčastěji je PVD rozdělováno na čtyři základní typy:

- **Reaktivní magnetronové depozice:** Založeno na rozprašování terčů při využití reaktivních plynů (např. N₂, O₂, CO₂, NH₃ aj.) [1, 12].
- **Iontové plátování:** Kombinovaný proces aktivovaný plazmou. Záporně nabitý díl přitahuje odpařené částice a zároveň je bombardován ionty [1, 12].
- **Reaktivní magnetronové napařování:** Materiál je odprašován z pevného terče pomocí kladných iontů v plazmě a následně dochází ke kondenzaci na povrchu dílu [1, 12].
- **Vakuové obloukové napařování:** Materiál se odpařuje z pevného nebo kapalného zásobníku ve vakuu a následně páry kondenzují na povrchu

součástí. Touto metodou se dosahuje vysoké rychlosti nanášení vrstev, ale zhoršené jejich kvality povrchu [1, 12].

V dnešní době je využíváno několik principů nanášení PVD povlaků viz Obrázek 3, které je možno rozdělit do tří skupin: jednovrstvé, „sendvičové“ a gradientní. Různými postupy povlakování je možno docílit odlišných vlastností povlaku [1, 12].



- a) multivrstvý povlak,
- b) diamantový povlak,
- c) nanokompozitní povlak,
- d) gradientní povlak,
- e) supermřížkový povlak,
- f) povlak kubického nitridu boru

Obrázek 3: Struktury nanášených povlaků [12]

1.5. Oxidace

Korozní odolnost a biokompatibilita titanu a jeho slitin je způsobena silně přilnavou, stabilní ochrannou oxidickou vrstvou, která je odolná i ve zhoršených korozních prostředích. Tvorba této vrstvy je podmíněna reaktivností titanu s atmosférou, či vlhkostí a nastává několik mikrosekund po kontaktu prostředím. Rychlost tvorby oxidické vrstvy je závislá na teplotě a chemickém složení prostředí [1,2,3].

Tvorbu oxidické vrstvy na povrchu je možno urychlit pomocí vnějších podmínek. Například vystavením silnějším oxidačním podmínkám, jako např.: ohřev na vyšší teploty, vystavením silnějším oxidantům (HNO_3 , CrO_3 a jiné), či anodickou oxidací v elektrolytu [1,2].

1.5.1. Titanové oxidy

TiO_2 - oxid titaničitý

Nejstabilnější, a proto nejrozšířenější v zemské kůře je oxid titaničitý tvořící povrchovou vrstvu na titanu. Vyskytuje se ve třech různých krystalických strukturách (anatas, brookit a rutil). Různé mřížky způsobují rozdílné vlastnosti. Teplota tání oxidu titaničitého je $1640\text{ }^\circ\text{C}$ [1,13].

Anatas

Krystalická mřížka anatasu je tetragonální (podobně jako u dále zmíněného rutilu). Nalézá se v různých barevných variantách je silně polokovově až diamantově lesklý. V jednom směru dokonale štěpný v druhém dobře štěpný. Je průhledný až neprůhledný. Tvoří charakteristické dokonalé dipyramidální krystaly, které narůstají na stěnách puklin a trhlin metamorfitů s minerály alpské parageneze. Krystaly anatasu nedosahují příliš velkých rozměrů. Nejčastěji dosahují velikosti několika milimetrů, vzácně mohou narůst až na 3 centimetry. Po zvětrání hornin, ve kterých je obsažen ho můžeme najít na dnech říčních náplavů, ale i při roztloukání rulových bloků na několika lokalitách ve světě, dokonce i v ČR [1, 3, 13].

Brookit

Je černý až žlutohnědý, diamantově lesklý. Krystalizuje obvykle v kosočtverečných, tabulkovitých krystalech diamantového lesku [1,13].

Rutil

Stejně jako u anatasu je krystalická mřížka tetragonální, ale s jistými rozdíly popsány v Tabulce 8. V důsledku toho má odlišné vlastnosti. Jeho barva je od červené až po černou, je dokonale štěpný, na štěpných plochách silně kovově lesklý. Obvykle tvoří krátce, či dlouze sloupcovité, až jehlicovité krystaly [1,13].

Drobná zrna rutilu v malém množství jsou běžnou součástí různých metamorfních a magnetických hornin. Omezené krystaly bývají součástí některých pegmatitů a také čoček sekrečního křemene živce. Rutil je poměrně odolný a těžký, proto se hromadí v říčních a mořských náplavech, kde může tvořit i ložiskové akumulace. Spolu s ilmenitem je hlavním zdrojem titanu. Naleziště rutilu je po světě celá řada dokonce i v ČR [1,13].

Prášková forma rutilu neboli titanová běloba je v praxi nejpoužívanější formou rutilu. Tento jemný bílý prášek spadá mezi nejkvalitnější dostupné pigmenty. Využívá se především při výrobě barev, ve sklářském a keramickém průmyslu. Díky jeho zdravotní nezávadnosti se s ním setkáme pod označením E 171 v potravinářském průmyslu, používá se k bělení mléka, sýrů, zubních past apod. [1,14].

Tabulka 8: Vybrané vlastnosti anatasu a rutilu [15]

Název	Anatas	Rutil
Krystalická mřížka	Tetragonální	Tetragonální
Počet atomů na jednotkovou buňku	4	2
Jednotkový objem buňky [nm ³]	0,1363	0,0624
Hustota [kg*m ⁻³]	3,2	3,0
Index lomu	2,49	2,903
Hodnota pH	Zásaditý	Kyselý

Hlavním rozdílem mezi anatasem a rutilem je jejich pH a stabilita. Anatas je zásaditý (vysoké pH) na rozdíl od rutilu, který je kyselý (nízké pH). Anatas je méně stabilní a za zvýšených teplot se může přeměnit na rutil, naopak rutil je vysoce stabilní a nemění svou krystalickou mřížku. Proto je rutil vhodnější pro medicínské účely než anatas [3].

Ilmenit – FeTiO₃

Ilmenit je hlavní rudou titanu. Je černý, neprůhledný, neštěpný, na lomu polokovově až kovově lesklý. Je slabě magnetický, v drobných zrnech běžný jako příměs ve vyvřelých horninách. Je odolný, takže při zvětrávání vyvřelin se dostává do říčních toků, v nichž se usazuje. Vyskytuje se také jako součást některých břidlic, amfibolitů a rul. Větší tabulkovité krystaly se vyskytují v pegmatitech a na žilách alpského typu. Těží se zejména z mořských černých plážových písků [13].

Titanit – CaTi(SiO₄)O

Křemičitan především vápníku a titanu, obvykle obsahuje také malé množství prvků vzácných zemin, hliníku, železa a dalších. Je hnědý, žlutý, zelený, šedý i černý, silně skelně až masně lesklý, nedokonale štěpný. Tvoří tabulkovité, čočkovité a klínovité krystaly, charakteristické jsou také obdélníkové krystaly připomínající poštovní obálku. Velmi běžnou součástí mnoha vyvřelin, jako jsou diority, tonality, syenity, aj. Odhaduje se, že titanit tvoří asi 0,3 % hmotnosti všech vyvřelin. Vyskytuje se také v některých pegmatitech a na žilách alpského typu. Je poměrně odolný, takže se usazuje v říčních náplavech [13].

1.5.2. Vznik oxidické vrstvy a oxidační podmínky

V současné době se nejčastěji provádí řízená oxidace na implantátech pro zlepšení korozní odolnosti a biokompatibility. Existuje celá řada způsobů, jak urychlit vznik oxidické vrstvy například chemická oxidace, elektrochemická oxidace, metoda sol-gel, povlakování parami, nanášení plasmovým postřikem, iontová implantace, termická oxidace a další [1, 3].

Nejjednodušším způsobem vytvořením ochranné vrstvy na titanu a jeho slitinách je termická oxidace v peci se vzdušnou atmosférou za teplot nad 500 °C. V těchto podmínkách je povlak tvořen především rutilem o tloušťce v řádu mikrometrů. Pro tento povrch je charakteristické zlepšení odolnosti vůči opotřebení. Povlak je tvořen TiO₂ a přechodovou, kyslíkem obohacenou vrstvou [1, 3,16].

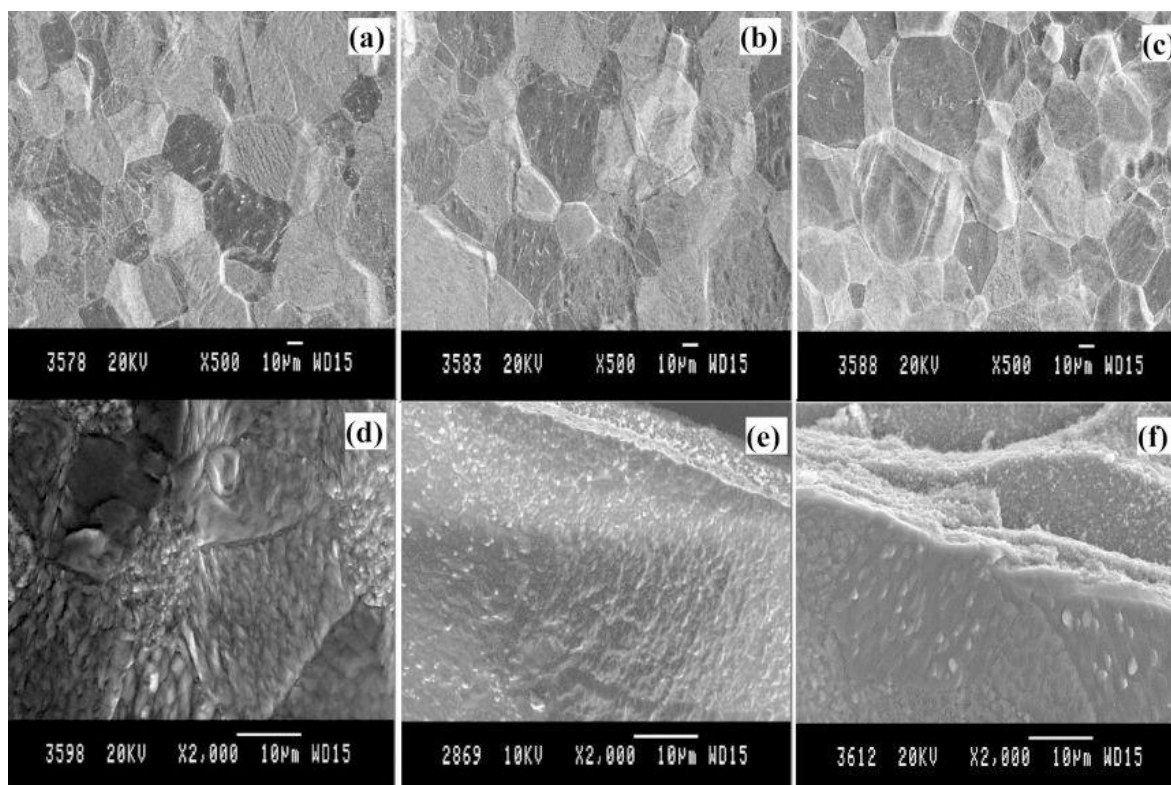
Výslednou vrstvu po termické oxidaci titanových slitin ovlivňuje základní materiál, jeho drsnost před oxidací a parametry oxidace (teplota, čas). Teplota oxidačního prostředí by

neměla klesnout pod 250 °C a přesáhnout 1000 °C. S rostoucí teplotou roste rychlost tvorby oxidické vrstvy, její drsnost a mikrotvrdoost [1, 3].

1.5.3. Vliv teploty ochlazování na vlastnosti vrstvy

Vliv na chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti oxidické vrstvy má i průběh ochlazování po termické oxidaci. Při překročení kritické rychlosti ochlazování může dojít k popraskání oxidické vrstvy. Tím se poruší celistvost a zhoršuje se především korozní odolnost.

Práce [16] uvádí experiment, při kterém byla provedena termická oxidace CP Ti (Grade 2). Vzorky vyleštěné do zrcadlového lesku byly vloženy do dvou plynových pecí. V peci č.1 byly oxidovány při teplotě 650 °C po dobu 14 hod a v peci č.2 byly při teplotě 850 °C po dobu 6 hod. Po uplynutí stanoveného intervalu se vzorky chladily třemi různými způsoby. Ochlazování probíhalo v plynové peci, na vzduchu a prudké chlazení ve vodě.



4(a) – 4(c) teplota termické oxidace 650 °C pod dobu 14 hodin

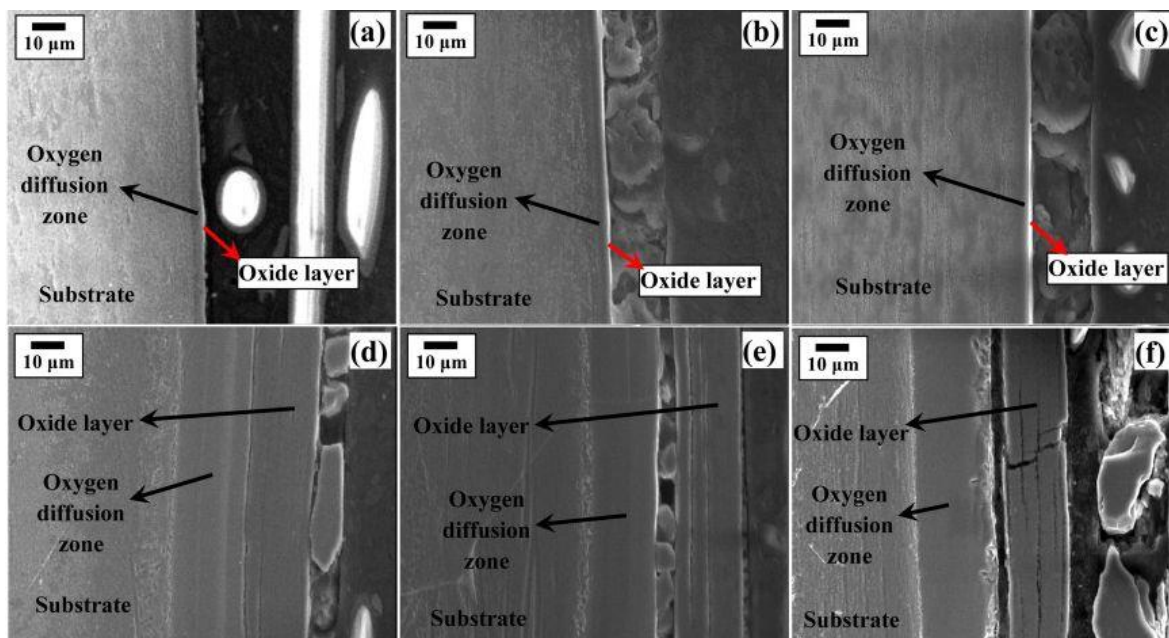
4(d) – 4(f) teplota termické oxidace 850 °C pod dobu 6 hodin

Obrázek 4: Vliv rychlosti teploty ochlazování na výslednou strukturu povrchu oxidické vrstvy CP Ti (Grade 2) [16]

Na Obrázcích 4(a) – 4(c) jsou zachyceny struktury povrchu oxidické vrstvy tvořené při teplotě 650 °C po dobu 14 hodin. Na Obrázku 4(a) vzorek chladl velmi pomalu v peci, na Obrázku 4(b) chladl na vzduchu a na Obrázku 4(c) byl vzorek prudce ochlazen ve vodě. Z Obrázků 4(a) – 4(c) je patrné, že u oxidace při teplotě 650 °C nemá rychlost ochlazování zásadní vliv na strukturu povrchu oxidické vrstvy.

Na Obrázcích 4(d) – 4(f) byla oxidická vrstva tvořena při teplotě 850 °C po dobu 6 hodin. Podobně jako u předchozí skupiny obrázků je na 4(d) struktura povrchu oxidické vrstvy po chladnutí v peci. Obrázek 4(e) dokumentuje povrch po ochlazení na vzduchu a 4(f) po prudkém ochlazení do vody. Z Obrázků 4(d) – 4(f) je patrná změna v jemnosti struktury povrchu oxidické vrstvy, na Obrázku je 4(e) je detekován náznak trhliny a na Obrázku 4(f) je zřetelná trhlina. Vznik trhliny je dán velkým pnutím mezi oxidickou vrstvou a základním materiálem, které způsobí vysoká teplota termické oxidace a prudké ochlazení z ní.

Při srovnání Obrázků 4(a) – 4(c) a 4(d) – 4(f) je patrné, že čím vyšší teplota oxidace, tím jemnější je struktura povrchové vrstvy. Zároveň však s vyšší teplotou narůstá riziko vzniku trhliny při prudkém ochlazování z teploty oxidace. Z uvedeného vyplývá, že pokud by byla žádoucí jemná struktura povrchu, je možno použít termickou oxidaci při 850 °C, avšak musí být kladen důraz na co nejmenší gradient ochlazování, aby nedošlo ke vzniku trhlín. Naopak pro vznik hrubozrného povrchu lze termickou oxidaci uskutečnit při teplotě 650 °C, kde gradient ochlazování nemá velký vliv na integritu povrchu.



5(a) – 5(c) teplota termické oxidace 650 °C pod dobu 14 hodin

5(d) – 5(f) teplota termické oxidace 850 °C pod dobu 6 hodin

Obrázek 5: Oxidické vrstvy CP-Ti (Grade 2) po ochlazení [16]

Na obrázcích 5(a) – 5(f) jsou dokumentovány oxidické vrstvy na CP Ti vzniklé za stejných podmínek jako na Obrázku 4. V tomto případě jsou sledovány oxidické vrstvy na příčném řezu. Na obrázcích 5(a) – 5(c) je oxidická vrstva velice tenká, při tomto zvětšení není pak rozdíl v celistvosti vrstvy. Naopak tomu je u teploty 850 °C, kdy i při ochlazení na vzduchu (obrázek 5(e)) jsou patrné trhliny a při prudkém zchlazení (obrázek 5(f)) jsou zřetelné trhliny, lomy a odlupování oxidické vrstvy. Tyto vady jsou způsobeny rozdílnou tepelnou roztažností oxidické vrstvy a CP Ti. Práce [16] uvádí, že oxidická vrstva je tvořena rutilem.

1.5.4. Vlastnosti oxidické vrstvy

Jak již bylo zmíněno, povrchová vrstva titanu a jeho slitin má odlišné vlastnosti proti základnímu materiálu. Opticky viditelnou změnou je zbarvení povrchu. Barva je přímo závislá na tloušťce oxidické vrstvy. V Tabulce 7 je uvedeno několik specifických zbarvení pro CP Ti a slitinu Ti-6Al-4V [1, 3].

Tabulka 7: Závislosti barvy povrchové vrstvy na teplotě oxidace, doba oxidace 30 minut [1]

Materiál	Teplota termické oxidace [°C]				
	350	450	550	650	750
CP Ti grade 2	Žluto-modrá	Hnědá	Modrá	Světle zelená	Jasně šedá
Ti-6Al-4V	Žlutá	Fialová	Zeleno-modrá	Jasně šedá	Světle šedá

Mezi hodnocené vlastnosti oxidické vrstvy spadá kromě struktury, měření mikrotvrdomosti tloušťky a drsnosti povrchové vrstvy. Je známo s rostoucím časem i teplotou termické oxidace tyto hodnoty rostou [1].

1.5.5. Analýza oxidické vrstvy

Tloušťka oxidické vrstvy na Ti a jeho slitinách je v hodnotách od nanometrů po desítky mikrometrů, proto je nutné použít účinnou metodu, pomocí které můžeme vrstvu změřit.

Dále jsou uvedeny vybrané metody pro měření tenkých povrchových vrstev.

Metalografická metoda

Základní metoda měření tloušťku tenké povrchové vrstvy pomocí světelného nebo řádkovacího elektronového mikroskopu. Vzorky musí být co nejkvalitněji připraveny, aby se zajistila dokonalá přilnavost fixačního materiálu k povrchu vzorku, kolmost broušené a pozorované plochy, pečlivé vyleštění a naleptání povrchu. [17].

Touto metodou byla zjišťována například tloušťka a charakter vrstvy viz Obrázek 5 [16].

Hmotnostní metoda

Metoda spočívá ve zvážení vzorku před a po termoxidaci. Z této hodnoty můžeme dopočítat tloušťku vrstvy dle hustoty a plochy, na které se daná vrstva nachází. Faktory ovlivňující metodu jsou absorpce vodních par povrchovou vrstvou a nestejnoroďá tloušťka povrchové vrstvy [17].

Metoda interferometrie

Nejpřesnější metoda pro měření tloušťky vrstvy. Metoda spočívá ve využití pruhů, tvořených interferencí mezi světlem odraženým od vzorku a referenční tabulkou, jako více paprskové interferometry. Vytvořené pruhy jsou ostré díky několikanásobnému odrazu a mohou být využity ke zjištění tloušťky [17].

Mechanická metoda

Metoda přímého měření povrchové tloušťky za použití jehly s diamantovým hrotem. Jehla je připojena k páce a středu otáčení. Průchod vrstvou je nezbytnou součástí měření a jeho průchod je zaznamenán ve formě profilového grafu. Pro přesnost měření se musí odfiltrovat veškeré vibrace. Tato metoda je srovnatelná s vícepaprskovou interferometrií [17].

Rentgenová metoda

Před samotným měřením musí vždy proběhnout kalibrace. Následně se měří intenzita rentgenových paprsků a zní je pak určena tloušťka měřené povrchové vrstvy. Přesnost měření záleží na rozlišení zařízení měřícího odražené částice. Maximální tloušťka je ovlivněna absorpcí zpětně odražených rentgenových paprsků. Výhoda metody je nezávislost na měřeném materiálu. Nevýhodou je, pokud nebyla správně provedená kalibrace, tak není

přímo dosažitelné měření tloušťky. Velmi podstatným faktorem je kvalita rentgenového spektrografu [17].

2. Experimentální část

Základem experimentální části byla termická oxidace vzorků ze dvou materiálů. Materiály, oxidační podmínky a použité experimentální metody pro hodnocení oxidických vrstev byly stanoveny na základě literární rešerše a ve spolupráci s panem Ing. Jan Krčilem, který na podobné téma zpracoval diplomovou práci [1].

2.1. Příprava vzorků

Materiály použité na vzorky jsou CP Ti (Grade 2) a titanová slitina TiNb. Chemické složení materiálů uvádí Tabulky 3, 6 v kapitole 1. této práce. Z CP Ti (Grade2) bylo vyhotoveno 15 vzorků o \varnothing 10 mm a výšce 5 – 10 mm a ze slitiny titanu TiNb bylo vyhotoveno 5 vzorků o \varnothing 10 mm a výšce 3 – 7 mm. Všechny vzorky byly následně termicky zalisovány do černého bakelitu (LECO BLACK BAKELIT POWER Part no. 812 – 122) pomocí stroje LECO PR – 4X. Zalisované vzorky byly broušeny na brusných papírech Al_2O_3 a SiC (jednalo se o brusné papíry 80, 180, 640, 800) a leštěny na kotouči ze SiC s přidáváním roztoku COLLIDIDAL SILICA, broušení a leštění bylo provedeno na stroji LECO GPX 300. Dále byly vzorky vypreparovány z lisovací hmoty.

Deset vzorků CP Ti bylo dále povlakováno povlakovacím zařízením Flexicoat 850, Hauzer, přičemž byly použity targety ze slitiny TiNb. Parametry povlakování a počet vzorků uvádí Tabulka 8.

Tabulka 8: Parametry procesu povlakování CP Ti použité v experimentu

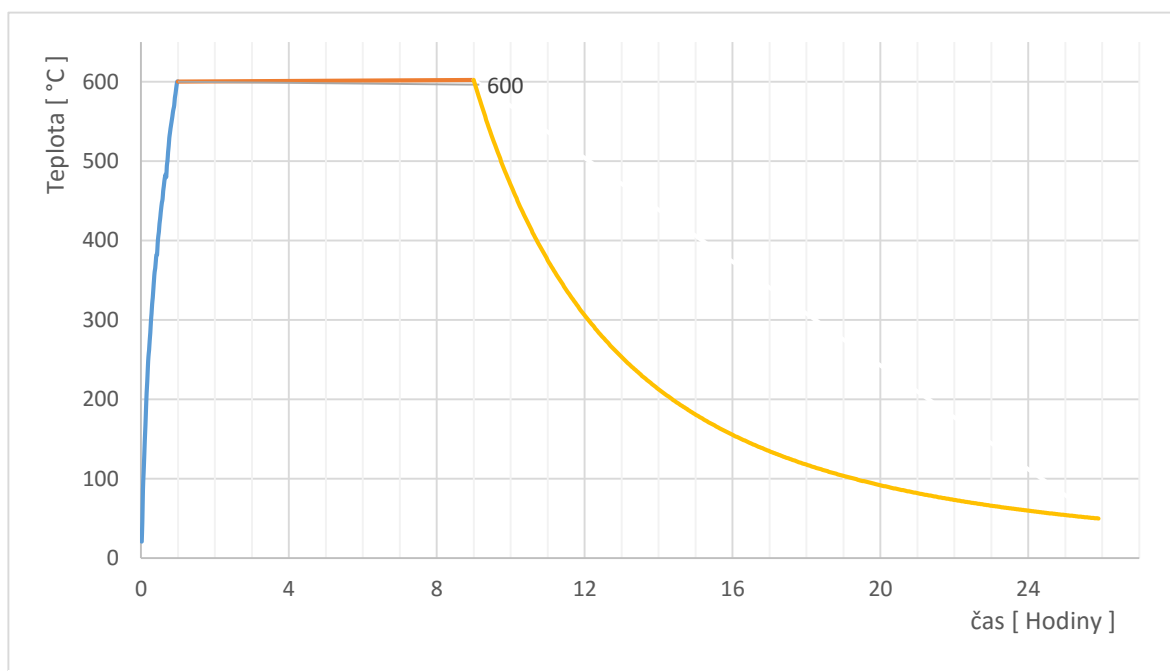
Parametr	Jednotky	Předpokládaná tloušťka vrstvy	
		2,5 μ m	5 μ m
Počet vzorků	[ks]	5	5
Teplota	[°C]	350	350
Proud	[A]	3	3
Naprašovací síla	[kW]	3	3
Pracovní tlak	[Pa]	200	200
Doba povlakování	[h]	2	5
Tloušťka vrstvy	[μ m]	2,0 – 2,5	5,0 – 5,5

Vzorky byly rozřazeny do čtyř skupin dle materiálu, tloušťce a charakteru povrchové vrstvy. Z každé skupiny vzorků byl vybrán jeden zástupce, na kterém bylo provedeno měření drsnosti pomocí drsnoměru HOMMEL TESTER T100. Tyto vzorky dále nebyly použity pro termickou oxidaci, protože drsnoměr znehodnotil povrch vzorků.

2.2. Popis experimentu

Na základě předchozích práce pana Ing. Krčila [1] a poznatků z dostupné literatury byly pro experiment stanoveny následující podmínky termické oxidace: teplota oxidace 600 °C a výdrž po dobu 8 hodin.

Pro tvorbu oxidické vrstvy je důležité, aby teplota postupovala spojitě bez velkých teplotních skoků [16]. V rámci experimentu byly vzorky vloženy do pece LAC LH 30/13 s regulátorem MT825-A za pokojové teploty s přítomností vzduchu bez řízené atmosféry. Při následném ohřevu byla v intervalu jedné minuty zaznamenána teplota v rozsahu 22 – 600°C. Po výdrži na teplotě 600 °C po dobu 8 hodin byla pec vypnuta a teplotní spád byl opět zaznamenán. Výsledek měření je uveden na Obrázku 6.



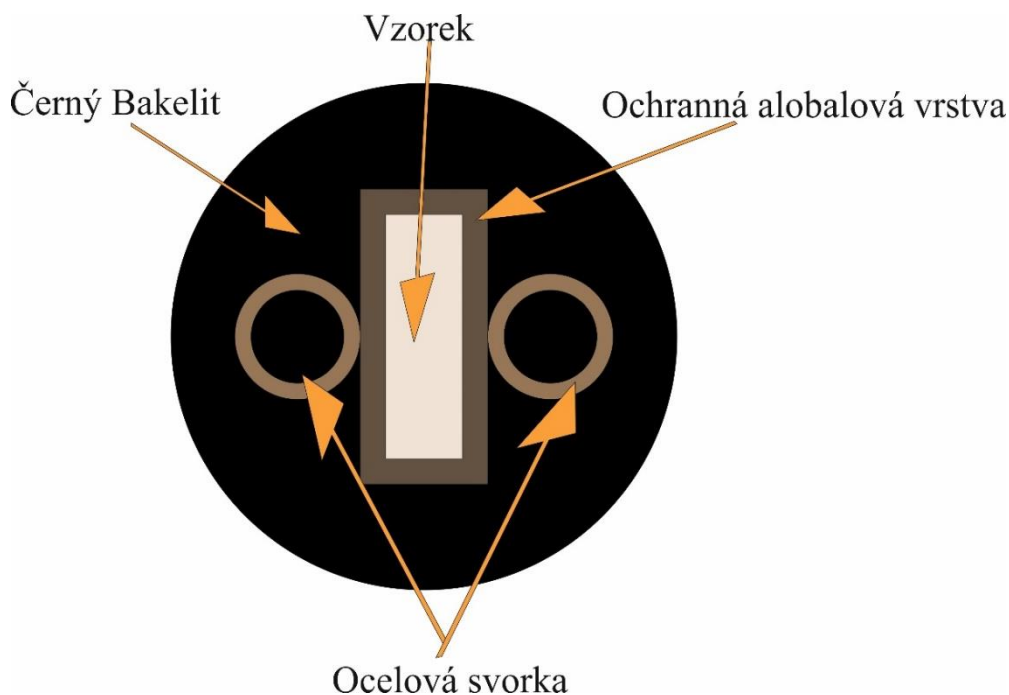
Obrázek 6: Časový průběh termické oxidace (600 °C/ 8 hod)

Pomalé ochlazování z oxidační teploty viz Obrázek 6 by mělo zajistit dobrou adhezi oxidické vrstvy [16].

Po termické oxidaci byla provedena dokumentace změny barvy povrchu jednotlivých vzorků. Z každé skupiny vybrán zastupující vzorek, na kterém bylo provedeno měření drsnosti na drsnoměru HOMMEL TESTER T100.

Pro hodnocení na světelném mikroskopu se vzorky musely patřičně připravit. Z každé skupiny vzorků byl vybrán jeden zastupující vzorek, který byl následně připraven. Vzorky nebyly lámány (či řezány), jak je pro vyhodnocování tenkých vrstev obvyklé. Těmito procesy by mohlo dojít k poškození a znehodnocení povrchové vrstvy.

První zkušební vzorek byl zabalen do alobalu, upnut do plastového stojánku, vložen do formy a zalit Varidurem 200 BUEHLER. Následovalo broušení na brusných papírech Al_2O_3 a SiC (jednalo se o brusné papíry 80, 180, 640, 800) a leštění na kotouči ze SiC s přidáváním roztoku COLLIDIDAL SILICA, broušení a leštění bylo provedeno na stroji LECO GPX 300. Vyleštěný vzorek byl očištěn pomocí lihu a osušen fénem, aby se docílilo dokonalého usušení vzorku. Takto připravený vzorek se zkontroloval na optickém mikroskopu, zda je dostatečně vyleštěn. Zde bylo však zjištěno, že mezi alobal a vzorek zatekl Varidur, a proto byl další vzorek zalisován i s alobalem do černého bakelitu (LECO BLACK BAKELIT POWER Part no. 812 – 122). Schéma zalisovaného, obroušeného a vyleštěného vzorku na Obrázku 7.



Obrázek 7: Schéma zalisovaného, obroušeného a vyleštěného vzorku v černém bakelitu

Vzorek byl opět zabalen do alobalu a vložen do kovového stojánku, následně byl vložen do termického lisovacího stroje LECO PR – 4X a zasypán dostatečným množstvím černého bakelitu (LECO BLACK BAKELIT). Stejně jako zalitý vzorek byl zalisovaný vzorek broušen a leštěn. Kontrola na optickém mikroskopu ukázala, že alobal byl přitlačen na vzorek a tím zaručena ochrana oxidické vrstvy proti vylamování při broušení, proto byl tento postup aplikován i na zbylé vzorky.

Vzorky následně postoupily kontrolou kvality vyleštění povrchu a následně byly leptány pomocí namíchaného leptacího roztoku, který se skládal z 3 ml kyseliny fluorovodíkové, 8 ml HNO₃, 100 ml vody.

2.3. Výsledky a jejich diskuse

U sledovaných skupin vzorků byla vizuálně kontrolována změna zbarvení povrchu po termické oxidaci, porovnávána drsnost povrchu před a po termické oxidaci a stanovena tloušťka oxidické vrstvy pomocí světelného mikroskopu.

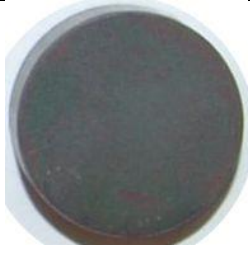
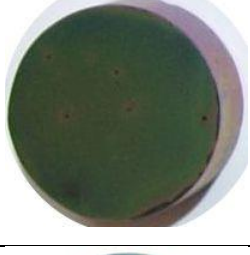
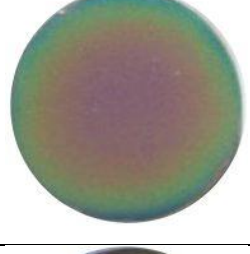

2.3.1. Hodnocení barvy oxidické vrstvy

Z každé skupiny vzorků byl vybrán jeden vzorek tak, aby barvou odpovídal celé skupině. Změnu barev vzorků uvádí Tabulka 9 spolu se specifikacemi jednotlivých skupin vzorků.

Z tabulky je patrné, že každý vzorek má jinak zbarvenou povrchovou vrstvu, i když byly podrobeny termické oxidaci za stejných podmínek. Tento jev je dán různou tloušťkou a chemickým složením oxidických vrstev u různých vzorků, což je v souladu s výsledkem práce [3]. Největší podobnost v zbarvení je u povlakovaného CP Ti s vrstvou TiNb v tloušťkách 2,5 a 5 μm (skupiny vzorků 2 a 3). Kdy oba vzorky dosahují zeleného zbarvení. U vzorku CP Ti + 2,5 μm TiNb je takto zbarvený celý povrch, avšak vzorek CP Ti + 5 μm TiNb je takto zbarvený jen v určité vzdálenosti od středu po okraj.

Vzhledem k tomu, že není známá přesná závislost mezi tloušťkou oxidické vrstvy a barvou povrchu pro sledované materiály na bázi Ti, není možné vyhodnotit přesnější závěry. Je však možné konstatovat, že základní materiál má vliv na tvorbu oxidické vrstvy.

Tabulka 9: Změna zbarvení povrchu vzorků po termické oxidaci (600 °C/ 8 hod)

Číslo skupiny vzorků	Základní materiál	Tloušťka PVD povlaku TiNb*	Podmínky termické oxidace	Fotka zbarvení povrchu
1	CP Ti		600 °C/ 8 hod	
2	CP Ti	2 – 2,5 μm	600 °C/ 8 hod	
3	CP Ti	5 – 5,5 μm	600 °C/ 8 hod	
4	TiNb		600 °C/ 8 hod	

*jedná se o tloušťku povlaku na vzorcích skupiny 2 a 3

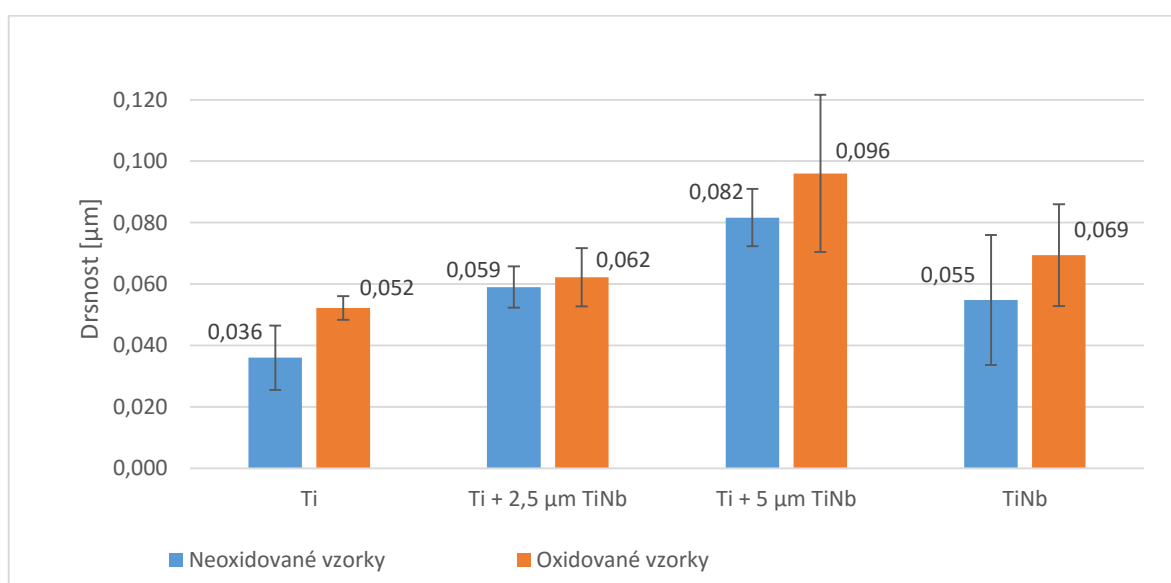
2.3.2. Měření drsnosti

V Tabulce 10 jsou uvedeny naměřené hodnoty drsnosti povrchu vzorků před termickou oxidací a po ní. Drsnost byla měřena pětkrát na vybraném vzorku pro každou skupinu, vypočtena průměrná hodnota a směrodatná odchylka

Tabulka 10: Naměřené a dopočítané hodnoty měření drsnosti

Vzorky / skupina	Před termickou oxidací		Po termické oxidaci (600 °C/ 8hod)	
	Průměrná hodnota Ra [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	průměrná hodnota Ra [μm]	Směrodatná odchylka [μm]
CP Ti grade 2 / 1	0,036	±0,0105	0,052	±0,0038
CP Ti + 2,5 μm TiNb / 2	0,059	±0,0068	0,062	±0,0095
CP Ti + 5 μm TiNb / 3	0,082	±0,0093	0,096	±0,0256
TiNb /4	0,055	±0,0211	0,069	±0,0165

Z hodnot v Tabulce 10 je sestaven graf na Obrázku 8 pro lepší přehlednost výsledků.



Obrázek 8: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky drsnosti povrchu před a po oxidaci zanesené do sloupcového grafu

Z výsledků drsnosti neoxidovaných vzorků můžeme konstatovat, že vzhledem k směrodatné odchylce, je nejmenší drsnost u CP Ti a slitiny TiNb. Naopak povlakovaný CP Ti s 5 μm vrstvou TiNb dosahuje největší drsnosti. Z naměřených hodnot lze konstatovat, že drsnost dále oxidovaných vzorků se lišila v rozsahu 0,036 – 0,082 μm. Vyšší drsnost byla u vzorků po povlakování než u masivních vzorků z CP Ti a TiNb.

Vzorky po termické oxidaci (600 °C / 8 hod) mají očekávaný nárůst drsnosti vlivem vzniku oxidické vrstvy na povrchu vzorku. Největší nárůst drsnosti při zohlednění směrodatné odchylky je u vzorku CP Ti s 5 µm vrstvou TiNb. Naopak nejmenší nárůst drsnosti je u vzorku CP Ti s 2,5 µm vrstvou TiNb.

2.3.3. Tloušťka vrstvy

Na světelném mikroskopu byla pozorována příčná plocha termicky oxidovaných vzorků všech 4 skupin (viz Tabulka 9). Pozorování bylo provedeno nejprve na vyleštěných vzorcích a následně na naleptaných vzorcích.

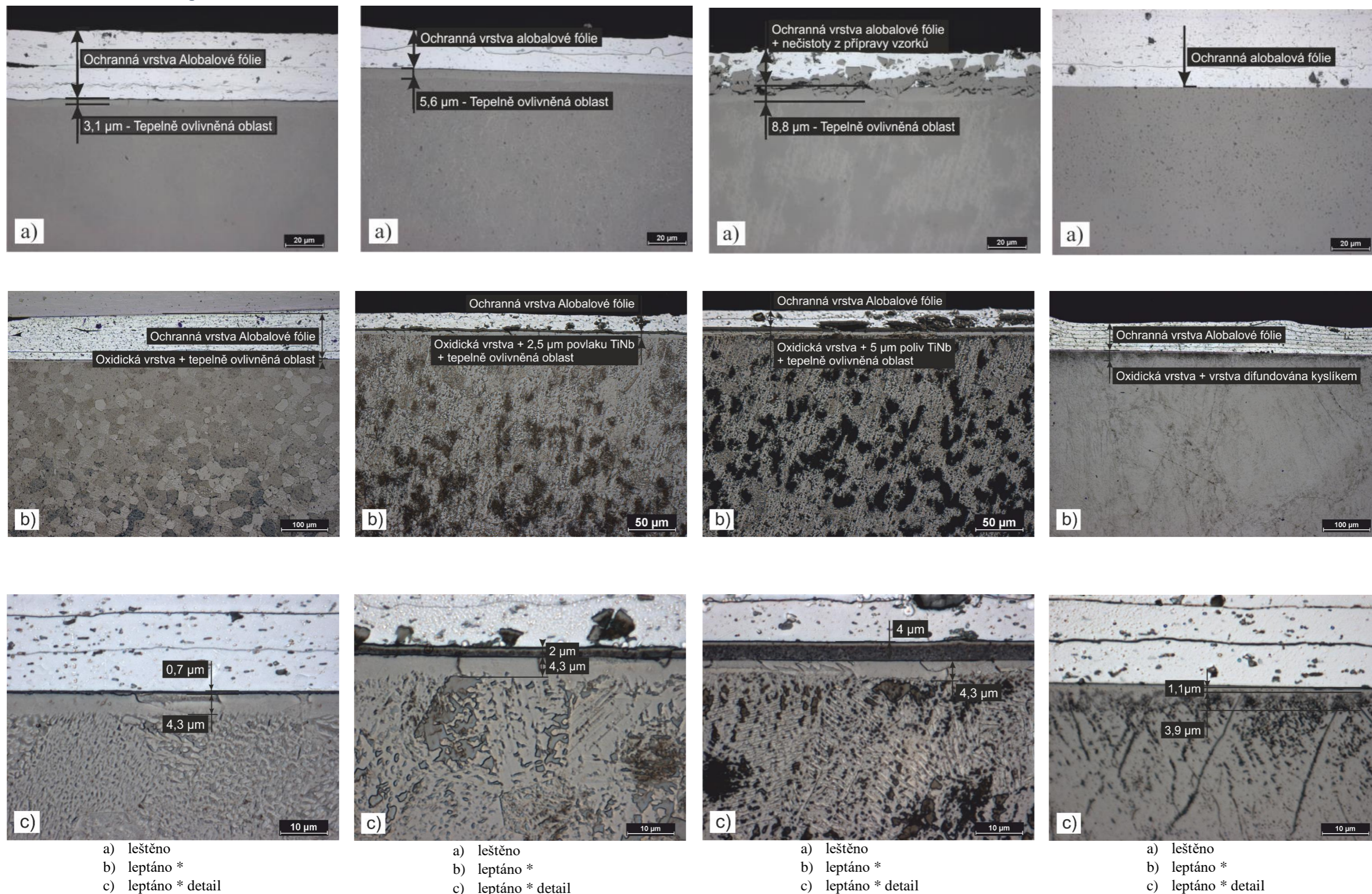
Záznam z pozorování na světelném mikroskopu uvádí Obrázky 9 - 12. Sloupce charakterizují skupinu vzorků (viz Tabulka 9) a řádky odpovídají přípravou zkoumané plochy a jejího zvětšení. Na Obrázcích 9 (a) – 12 (a) jsou zachyceny pouze leštěné vzorky. Na Obrázcích 9 (b) – 12 (b) jsou to snímky naleptaných vzorků zachycující jak ochrannou alobalovou vrstvu, tak viditelnou tepelně ovlivněnou oblast, ve které kyslík difundoval od povrchu do středu materiálu. Při použitím zvětšení příčného řezu, nejsou dostatečně patrné oxidické vrstvy pro hodnocení jejich tlouštěk. Poslední skupina Obrázků 9 (c) – 12 (c) zobrazuje detail leptaných vzorků, na kterých je zaznamenána tloušťka oxidické vrstvy a tepelně ovlivněné oblasti.

Na Obrázcích 9 (a) – 11 (a) je po leštění zřetelná ovlivněná oblast v různých tloušťkách od 3,1 µm do 8,8 µm. Na Obrázku 11 (a) je vidět, že na ochranné alobalové fólii jsou zachycené nečistoty z přípravy vzorku (broušení a leštění). Na Obrázku 12 (a) není po leštění při použitím zvětšení patrná na povrchu ovlivněná oblast.

Na Obrázcích 9 (b) – 12 (b) jsou zachyceny naleptané vzorky pro zvýraznění oxidické vrstvy. Vzorky na Obrázcích 10 (b) a 11 (b) byly leptány déle pro lepší viditelnost oxidické vrstvy, tím se však přeleptala struktura vzorků, ale ta je pro tento experiment irelevantní. Naopak vzorek na Obrázku 12 (b) byl leptán jen po dobu 1-2 sekundy pro zvýraznění nadifundované vrstvy kyslíkem.

Na Obrázcích 9 (c) – 12 (c) jsou zachyceny detaily naleptaných vzorků, na kterých byly odečteny tloušťky oxidických vrstev a nadifundovaných vrstev kyslíkem. Tyto hodnoty uvádí Tabulka 11

Struktura vzorků po termické oxidaci 600 °C/ 8 hodin



Obrázek 9: Oxidická vrstva na CP Ti

Obrázek 10: Oxidická vrstva na Ti + 2,5 μm TiNb

Obrázek 11: Oxidická vrstva na Ti + 5 μm TiNb

Obrázek 12: Oxidická vrstva na TiNb

*3 ml kyseliny fluorovodíkové, 8 ml HNO₃, 100 ml vody

Tabulka 11: Tloušťky oxidické a difundované vrstvy na vzorcích

Materiál \ Typ vrstvy	Tloušťka vrstvy [μm]			
	CP Ti	CP Ti + 2,5 μm TiNb	CP Ti + 5 μm TiNb	TiNb
Oxidická	0,7	2	4	1,1
Tepelně ovlivněná oblast	4,3	4,3	4,3	3,9

Z porovnání hodnot v Tabulce 11 a Obrázku 8 je možno konstatovat, že pro konečnou tloušťku oxidické vrstvy na sledovaných vzorcích má zásadní význam drsnost povrchu před vlastní oxidací. Největší tloušťka oxidické vrstvy (4 μm) byla naměřena na vzorku s označením CP Ti + 5 μm TiNb, který měl před vlastní oxidací největší drsnost ze sledovaných vzorků. Poloviční tloušťka oxidické vrstvy (2 μm) byla naměřena na vzorku s označením CP Ti + 2,5 μm TiNb, který měl před oxidací o 39 % menší drsnost než vzorek CP Ti + 5 μm TiNb. Z tohoto výsledku lze soudit, že na tloušťku oxidické vrstvy na CP Ti s povlakem TiNb má výrazný vliv drsnost před oxidací. Vliv tloušťky povlaku TiNb nelze hodnotit. Pro tento účel by musely mít vzorky stejnou drsnost před oxidací.

Ačkoli vzorek z TiNb měl před oxidací vzhledem ke směrodatné odchylce mírně větší drsnost než vzorek CP Ti + 2,5 μm TiNb, byla u něj po termické oxidaci naměřena menší tloušťka oxidické vrstvy. Lze tedy předpokládat, že tloušťku oxidické vrstvy na TiNb ovlivňuje nejen drsnost povrchu před oxidací, ale také skutečnost zda se jedná o PVD povlak nebo masiv. Zdá se, že při sledovaných podmínkách termické oxidace intenzivněji roste oxidická vrstva na povlaku TiNb než na masivu TiNb. Tato skutečnost se bude muset ověřit v další práci na větším množství vzorků.

Nejmenší tloušťka oxidické vrstvy byla naměřena na vzorku z CP Ti, který měl před oxidací nejmenší drsnost ze sledovaných vzorků.

Velikost tepelně ovlivněné oblasti pod oxidickou vrstvou se v rámci přesnosti měření výrazně neliší v závislosti na základním materiálu.

Pro další experiment by bylo vhodné vycházet z porovnatelných drsností povrchu vzorků z titanu a jeho slitin před vlastní oxidací.

3. Závěr

Byla provedena termická oxidace při teplotě 600 °C po dobu 8 hodin na vzorcích z CP Ti, CP Ti + 2,5 μm TiNb, CP Ti + 5 μm TiNb a TiNb. Na základě získaných výsledků je možno konstatovat:

- 1) Na oxidovaných vzorcích byla pozorována změna zbarvení povrchu vzorků, která potvrzuje vznik oxidické vrstvy různého chemického složení a tloušťky.
- 2) U všech sledovaných vzorků došlo ke zhoršení drsnosti povrchu vlivem termické oxidace ve srovnání se stavem před oxidací.
- 3) Pro pozorované vzorky byl zaznamenán různě intenzivní nárůst tloušťky oxidické vrstvy v závislosti na drsnosti před oxidací.
- 4) Drsnost vzorků před oxidací byla 0,036 – 0,082 μm.
- 5) Největší tloušťka oxidické vrstvy (4 μm) byla naměřena na vzorku označeném CP Ti + 5 μm TiNb, který měl před oxidací drsnost 0,082 μm.
- 6) Nejmenší tloušťka oxidické vrstvy (0,7 μm) byla naměřena na vzorku CP Ti, který měl před oxidací drsnost 0,036 μm.
- 7) Tloušťka oxidické vrstvy u sledovaných vzorků roste s nárůstem drsnosti před oxidací.
- 8) Pro porovnatelnost výsledků by pro další experiment bylo vhodné použít vzorky se srovnatelnou drsností povrchu před oxidací.
- 9) Cíle práce byly splněny.

4. Literatura

- [1] Krčil J.: Vlastnosti a struktura oxidických vrstev na slitinách titanu. Praha 2014. Diplomová práce. ČVUT v Praze.
- [2] Šimůnek A. a kol.: *Dentální implantologie*. NUCLEUS HK, 2001
- [3] Yoshiko, O.: *Bioscience and bioengineering of titanium materials*, London: Elsevier, 2013, ISBN 978-0-444-62625-7
- [4] *Velký lékařský slovník*. [online]. [cit. 2015-12-21]. Dostupné z:
<http://lekarske.slovniky.cz/pojem>
- [5] *Specifikace nerezových materiálů*. [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z:
<http://www.armat.cz/pdf/specifikace-nerezovych-oceli-chemicke-slozeni.pdf>
- [6] *Titanium Alloy*. [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z:
<http://www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-Ti6Al4V-ELI-Titanium-Alloy.pdf>
<http://www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-Ti6Al4V-Titanium-Alloy.pdf>
- [7] ASM: *Titanium Grade 4*. [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z:
<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTU040>
- [8] *Hustota různých částí těla*. [online]. [cit. 2016-01-16]. Dostupné z:
<http://www.scrollseek.com/training/densitiesofdifferentbodymatter.html>
- [9] Humár, A.: *Materiály pro řezné nástroje*. 1.vyd. Praha: MM publishing, s.r.o., 2008, ISBN 978-80-254-2250-2.
- [10] *Internetový obchod s nerezovým materiálem*. [online]. [cit. 2016-01-16]. Dostupné z:
<http://www.nerezmaterial.cz>
- [11] Prudíková A.: *Struktura a únavové vlastnosti vybrané titanové slitiny*. Brno 2014. Diplomová práce. VUT v Brně
- [12] Kantar F.: *PVD povlaky nové generace*. Brno 2015. Bakalářská práce. VUT v Brně
- [13] *Přehledy vybraných materiálů*. [online]. [cit. 2015-12-02]. Dostupné z:
<http://velebil.net/mineraly/prehled>
- [14] Štengl V.: *Kouzelný oxid titaničitý*. [online]. [cit. 2015-12-02]. Dostupné z:
https://www.iic.cas.cz/userfiles/V402-403_Stengl_TiO2.pdf

[15] Kašpárek V.: Syntéza a vlastnosti keramických nanočásticových materiálů na bázi aniontově dopovaných kompozitních oxidů titanu. Brno 2013. Diplomová práce. VUT v Brně.

[16] James M., Sankara Narayanan T.S.N.a Chu Paul K.: *Termická oxidace titanu: Odolnost proti korozi v závislosti na rychlosti ochlazování*. ELSEVIER: Materials Chemistry and Physics. 2013, (138), 565-572.

[17] Brune, D., Hellborg R., Whitlow, H. J. a Hunderi, O.: Surface characterization, Scandinavia sciencepublication, Wiley-VCH, Weinheim, 1997

5. Seznam zkratek a symbolů

Zkratka	Název	Jednotka
E	Youngův modul pružnosti	[GPa]
ρ	hustota	[g/mm ³]
hm. %	hmotnostní procento	[%]
R _{p0,2}	mez pevnosti	[MPa]
R _m	smluvní mez pevnosti	[MPa]
Ti	titan	
Ni	nikl	
Mo	molybden	
Si	křemík	
Nb	niob	
Al	hliník	
V	vanad	
W	wolfram	
Mn	mangan	
Cu	měď	
C	uhlík	
N	dušík	
Fe	železo	
H	vodík	
CP	technicky čistý	
ELI	velmi malý intersticiální	
K8	kubická prostorově středěná mřížka	
H12	hexagonální těsně středěná mřížka	
ČR	Česká republika	
cm	centimetr	[cm]
TiO ₂	oxid titaničitý (rutil)	
HNO ₃	kyselina dusičná	
CrO ₃	oxid chromový	
ml	mililitr	[ml]

6. Seznam obrázků

Obrázek 1: Vztah mechanických a biologických vlastností biomateriálů [2].....	8
Obrázek 2: Vlivy legujících prvků na rovnovážný diagram Ti [1]	12
Obrázek 3: Struktury nanášených povlaků:	16
Obrázek 4: Vliv rychlosti teploty ochlazování na výslednou strukturu povrchu oxidické vrstvy CP Ti (Grade 2) [16].....	20
Obrázek 5: Oxidické vrstvy CP-Ti (Grade 2) po ochlazení [16]	21
Obrázek 6: Časový průběh termické oxidace (600 °C/ 8 hod).....	26
Obrázek 7: Schéma zalisovaného, obroušeného a vyleštěného vzorku v černém bakelitu	27
Obrázek 8: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky drsnosti povrchu před a po oxidaci zanesené do sloupcového grafu	30
Obrázek 9: Oxidická vrstva na CP Ti a) leštěno, b) leptáno, c) leptáno detail.....	32
Obrázek 10: Oxidická vrstva na CP Ti + 2,5 μm TiNb a) leštěno, b) leptáno namíchaným leptadlem, c) leptáno detail.....	32
Obrázek 11: Oxidická vrstva na CP Ti Ti + 5 μm TiNb a) leštěno, b) leptáno namíchaným leptadlem, c) leptáno detail.....	32
Obrázek 12: Oxidická vrstva na TiNb a) leštěno, b) leptáno namíchaným leptadlem, c) leptáno detai.....	32

7. Seznam Tabulek

Tabulka 1: Porovnání mechanických vlastností biomateriálů a lidské kosti [1, 5, 6, 7, 8]..	9
Tabulka 2: Chemické složení chirurgické oceli 316L [5].....	10
Tabulka 3: Chemické složení CP titanu: ASTM grade 1- 4 [2].....	11
Tabulka 4: Změna mechanických vlastností v závislosti na chemické čistotě [1,7]	11
Tabulka 5: Chemické složení slitin Ti-6Al-4V a Ti-6Al-4V ELI [10]	13
Tabulka 6: Chemické složení Ti-45Nb [1]	14
Tabulka 7: Závislosti barvy povrchové vrstvy na teplotě oxidace, doba oxidace 30 minut [1]	22
Tabulka 8: Parametry procesu povlakování CP Ti použité v experimentu.....	25
Tabulka 9: Změna zbarvení povrchu vzorků po termické oxidaci (600 °C/ 8 h).....	29
Tabulka 10: Naměřené a dopočítané hodnoty měření drsnosti	30
Tabulka 11: Tloušťky oxidické a difundované vrstvy na vzorcích.....	33