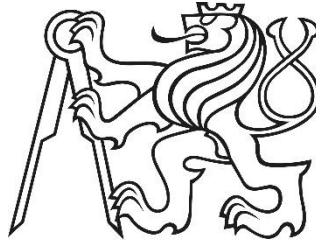


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní

Ústav materiálového inženýrství



Bakalářská práce

**Porovnání oxidických vrstev připravených různými
metodami na titanu a jeho slitinách**

**The comparison of oxide layers on titanium alloys which
were prepared by different methods**

Autor: Adam Darebník

Studijní program: Výroba a ekonomika ve strojírenství

Studijní obor: Technologie, materiály a ekonomika ve strojírenství

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

Praha 2017

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Darebník** Jméno: **Adam** Osobní číslo: **438625**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Porovnání oxidických vrstev připravených různými metodami na titanu a jeho slitinách

Název bakalářské práce anglicky:

The comparison of oxide layers on titanium alloys which were prepared by different methods

Pokyny pro vypracování:

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

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. Přeproc. 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] ZORN G, A. LESMAN A. and GOTMAN I., Surface and Coatings Technology. 2006, 201(3-4) 201 (2006) 612-618. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.12.009. ISSN 02578972.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:


doc. Ing. Jana Sobotová Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **24.04.2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31.07.2017**

Platnost zadání bakalářské práce: _____


Podpis vedoucí(ho) práce


Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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.

27.4.2017

Datum převzetí zadání




Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a to výhradně s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

V Praze dne:..... 24. 7. 2017

Podpis: 

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí mé bakalářské práce paní Doc. Ing. Janě Sobotové, Ph. D. a to za celkové odborné vedení, cenné rady a připomínky při vypracování této bakalářské práce a za trpělivost a čas, který byla ochotna věnovat konzultacím. Dále bych rád poděkoval panu Ing. Janu Krčilovi za odborné rady a čas při provedení experimentu této bakalářské práce.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou tvorby a charakterizace tenké oxidické vrstvy na povrchu čistého titanu, slitiny Ti6Al4V a slitiny Ti39Nb. Uvedená vrstva na povrchu titanu a jeho slitin zajišťuje výraznou korozní odolnost a také biokompatibilitu v případě použití v lékařství. Oxidická vrstva je připravena metodou termické oxidace při teplotě 600 °C po dobu 8 hodin a metodou anodické oxidace v jednomolární kyselině sírové při proudu 0,4 mA a napětí 100 V po dobu jedné hodiny. Byl sledován vliv základního materiálu a použitého způsobu oxidace na tloušťku vytvořené vrstvy a změnu zbarvení povrchu.

Klíčová slova

Čistý titan; slitiny titanu; oxidická vrstva; biokompatibilita; termická oxidace; anodická oxidace

Annotation

This bachelor thesis discusses the issue of building and characteristics of thin oxide layer on the surface of unalloyed titanium, alloy Ti6Al4V and alloy Ti39Nb. Oxide layer on the surface of titanium and its alloys provides the material with significant anti-corrosion endurance and also biocompatibility in medicinal application. Oxide layer is build by thermal oxidation at 600 °C for 8 hours and one hour anodic oxidation in one mol solution of sulphuric acid at current of 0.4 mA and voltage of 100 V. It was studied influence of basic material and oxidation method on oxide layer thickness and surface colour change.

Key words

Pure titanium; titanium alloys; oxid layer; biocompatibility; thermic oxidation; anodic oxidation

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Biomateriály.....	8
2.1 Korozivzdorné oceli.....	11
2.2 Čistý titan.....	12
2.3 Titanové slitiny.....	15
3. Oxidická vrstva na biomateriálech.....	19
3.1 Anodická oxidace.....	21
3.2 Termická oxidace.....	22
3.3 Vyhodnocení tloušťky oxidické vrstvy.....	24
4. Experimentální část.....	26
4.1 Popis experimentu termické oxidace.....	26
4.2 Popis experimentu anodické oxidace.....	28
5. Výsledky a jejich diskuse.....	30
5.1 Hodnocení barvy oxidické vrstvy po termické oxidaci.....	30
5.2 Hodnocení tloušťky vrstvy po termické oxidaci.....	32
5.3 Hodnocení barvy oxidické vrstvy po anodické oxidaci.....	36
5.4 Hodnocení tloušťky vrstvy po anodické oxidaci.....	38
6. Závěr.....	42
7. Literatura.....	43
8. Seznam použitých zkratk a symbolů:.....	45
9. Seznam použitých obrázků:.....	47
10. Seznam použitých tabulek:.....	47

1. Úvod

V současné době existuje celá řada vhodných biomateriálů, u kterých je nutná vysoká úroveň požadovaných vlastností. Mezi materiály používané v lékařství patří i titan a jeho slitiny. Ke zvýšení biokompatibility těchto materiálů se používá oxidace, která zachová původní vlastnosti základního materiálu, zlepší korozní odolnost a schopnost interkace s tělem. Důležitým faktorem je to, aby příprava požadované vrstvy byla dostatečně jednoduchá, časově nenáročná a cenově přijatelná. Je známá celá řada metod jak tuto oxidickou vrstvu na titanu a jeho slitinách připravit. Metody se od sebe výrazně liší, jak složitostí, tak i finanční a časovou náročností. Titan má tu vlastnost, že výše popisovanou oxidickou vrstvu vytváří při kontaktu se vzduchem sám [1].

Nárůst této vrstvy je však dlouhodobou záležitostí, a tak se využívají různé postupy k urychlení růstu oxidické vrstvy. Jedním z nich je termická oxidace, která je jednoduchá, nevyžaduje žádné další úpravy a je relativně levná. Podmínky termické oxidace a použitý základní materiál má zásadní vliv na výslednou oxidickou vrstvu [2].

Dalším způsobem je oxidace anodická, která využívá elektrochemické reakce. Výhodou této metody je časová nenáročnost, relativně nízká cena a vysoká přilnavost uvedené vrstvy k základnímu materiálu [3].

Cílem předložené práce je porovnání vlivů definovaných podmínek termické a anodické oxidace na vznik povrchové vrstvy pro technicky čistý titan stupně 2, slitinu Ti6Al4V a slitinu Ti39Nb.

2. Biomateriály

Výběr materiálů, používaných ve medicíně, je silně závislý na jejich mechanicko-fyzikálních vlastnostech, které jsou v dnešní době celkem přesně specifikovatelné a hodnotitelné. Pro lidské tělo je důležitá biologická snášenlivost. Podstatné je zachování a případně zlepšení zdravotního stavu člověka [4].

Nejdůležitější žádanou mechanickou vlastností je modul pružnosti v tahu, neboli také Youngův modul pružnosti (dále E). Používány jsou takové materiály, které silně nepřevyšují E nahrazené části lidského těla. Pokud by však pro náhradu byl použit materiál, jehož E je výrazně vyšší, mohlo by při cyklickém namáhání docházet k silnému ochabnutí okolních kostí a kloubů, což je nežádoucí [4].

Z hlediska chemických vlastností je především požadována inertnost vůči tělním tekutinám a korozní odolnost v podmínkách, jimž bude biomateriál vystaven. Tyto vlastnosti jsou určovány především chemickým složením a typem vazeb mezi atomy, může je ovlivňovat i struktura a mikrostruktura materiálu [4].

Požadované vlastnosti biomateriálů se budou lišit se způsobem použití. U implantátů, které budou součástí těla do konce jejich životnosti, je nutná biokompabilita – implantát bude snášen živým systémem, přičemž nevznikají žádné negativní vzájemné interakce mezi biosystémem a biomateriálem. Další důležitou vlastností je oseointegrace – přijetí implantátu a jeho vhojení do kosti tím, že se vytvoří nepoddajný spoj mezi implantátem a vlastní kostí [4].

Na základě zkušeností získaných systematickým výzkumem byly pro biomateriály stanoveny tyto všeobecné požadavky [4]:

- Musí být pro tkáň a celý organismus neškodné, tzn. netoxické, nekarcinogenní a neradioaktivní.
- Biologicky mají být snášenlivé a stabilní. Nesmí podléhat biodegradaci a vyvolávat negativní reakci organismu na cizí těleso.

- Z pohledu mechanicko - fyzikálních vlastností musí být materiál dostatečně pevný a elektrochemicky stálý.
- Z hlediska aplikace v medicíně pak musí být rentgenkontrastní, sterilizovatelný a finančně dostupný.

Na přelomu padesátých a šedesátých let se často používala korozivzdorná ocel na bázi chróm – nikl. Chróm a nikl však působily biologicky nepříznivě, byly prokázány karcinogenní účinky. Z tohoto důvodu je tato ocel postupně nahrazována slitinami na bázi kobaltu s nižším podílem molybdenu a nebo také slitinami na bázi chróm – molybden. V současné medicíně se používá celá řada kovových i nekovových materiálů. Z kovových materiálů je nejčastěji používán titan a jeho slitiny, z nekovových pak keramika, kompozity, polymery a uhlíkaté materiály [4].

Srovnání mechanických vlastností vybraných kovových biomateriálů a lidské kosti, které uvádí zdroje [5] a [6] je v Tabulce 1. Další biomateriály a informace o nich lze najít v několika mezinárodních normách.

Tabulka 1: Porovnání mechanických vlastností vybraných biomateriálů a lidské kosti [5], [6].

Materiál	Pevnost v tahu [MPa]	Mez kluzu [MPa]	Tažnost [%]	Tvrdość dle Vickerse	Hustota [g/cm ³]	Youngův modul E [GPa]
AISI 316L	485	170	40	155	8	193
CP Titan grade 2	345	276	20	190	4,51	103
Ti6Al4V	897	828	20	349	4,42	114
Ti45Nb	546	480	-	-	5,7	62
Lidská kost (femur)	110	-	2	50	1,65*10 ⁻³	20

Z údajů uvedených v tabulce je nejdůležitější hodnota, jak již bylo uvedeno, modulu E a hustota. Je patrné, že nejbližší E k lidské kosti má slitina Ti45Nb (je téměř trojnásobná).

Následuje CP titan grade 2 a dále slitina Ti6Al4V a korozivzdorná ocel 316L. Z hlediska hustoty je lidské kosti nejbližší slitina Ti6Al4V a CP Titan grade 2.

V Tabulkách 2, 3, 4 a 5 je rozepsáno chemické složení biomateriálů uvedených v Tabulce 1. Podrobněji jsou charakteristiky korozivzdorných ocelí, čistého titanu a titanových slitin rozebrány v následujících kapitolách.

Tabulka 2: Chemické složení korozivzdorné oceli 316L [7].

Materiál	Chemické složení [%]								
	Mn	Mo	C	Si	Ni	Fe	Cr	Ostatní prvky	Ti
AISI 316L	<2,0	3,0	<0,03	<1,0	14,0	0,03	18,0	0,6	5,0

Tabulka 3: Chemické složení CP titanu grade 2 [4].

Materiál	Chemické složení [%]								
	Ti	Fe	Si	C	O	N	H	Al a ostatní	
Ti grade 2	99,21	0,30	0,05	0,10	0,25	0,03	0,01	0,05	

Tabulka 4: Chemické složení titanové slitiny Ti6Al4V [8].

Materiál	Chemické složení [%]								
	Al	V	N	C	O	H	Fe	Ost. Celk.	Ti
Ti6Al4V	5,5	3,5-4,5	0,05	0,08	0,2	0,01	0,3	0,4	zbytek

Tabulka 5: Chemické složení titanové slitiny Ti45Nb [9].

Materiál	Chemické složení [%]								
	Nb	O	C	Si	N	Fe	Cr	Ostatní prvky	Ti
Ti45Nb	42-47	0,16	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,6	zbytek

2.1 Korozivzdorné oceli

Korozivzdorné oceli mají nízký obsah uhlíku (do 0,15 %). Základním legujícím prvkem těchto ocelí je Cr. Pro zabezpečení odolnosti proti korozi v oxidačních prostředích je potřebná minimální koncentrace chrómu a to 12 % v tuhém roztoku, pokud nejsou obsaženy jiné legující prvky. Druhým důležitým legujícím prvkem je nikl. Ni v kombinaci s Cr znatelně usnadňuje pasivaci, tj. vytvoření ochranné vrstvy na povrchu součásti, která brání vzniku elektrochemické koroze v oxidačním prostředí [10].

Z hlediska rozdělení korozivzdorných ocelí je všeobecně známé, že legující prvky mají výrazný vliv na výsledné vlastnosti ocelí. Ovlivňují strukturu materiálu a tím i jeho mechanické a chemické vlastnosti. Legující prvky můžeme rozdělit na feritotvorné a austenitotvorné. Mezi feritotvorné prvky patří Cr, Mo, Si, Ti, Nb, Al, V a W. Tyto prvky rozšiřují oblast feritu a zároveň zmenšují oblast γ . Mezi austenitotvorné prvky patří Ni, Mn, Cu, C a N rozšiřující oblast austenitu, tedy oblast γ . Vliv legujících prvků na výslednou strukturu lze vidět v rovnovážných diagramech. Velký vliv na tvar a oblastní rozložení rovnovážného diagramu příslušných prvků má chemické složení ocelí [11].

Ocel AISI 316L

Jedná se o austenitickou korozivzdornou ocel (číselné značení dle EN 1.4435). Mechanické vlastnosti této oceli jsou uvedeny v Tabulce 1 a její chemické složení v Tabulce 2. Ocel je charakteristická snadnou svařitelností a odolností proti mezikrystalově korozi. Využití nachází především jako materiál pro výrobu chirurgických nástrojů, ale i kostních a kloubních implantátů [7], [11].

2.2 Čistý titan

Titan byl poprvé objeven roku 1790 anglickým minarologem Williamem Gregorem, pojmenován byl až roku 1795 německým chemikem Martinem H. Klaprothem po mytlogicky prvních synech země, Titánech [3].

Naopak zdroj [1] uvádí, že titan byl objeven až roku 1795 již výše zmíněným Martinem H. Klaprothem .

Titan je devátý nejrozšířenější prvek v zemské kůře. V pořadí dle zastoupení kovů se nachází na 4. místě za 1. – hliníkem, 2. – železem a 3. – hořčíkem. Nejznámějšími minerály obsahující titan jsou ilmenit – (FeTiO_3 oxid železnato-titaničitý), rutil (TiO_2 – oxid titaničitý) a perovskit – (CaTiO_3 oxid vápenato-titaničitý) [10].

Chemicky je titan jedním z přechodných prvků ve IV. skupině a 4. periodě Mendeleevovy periodické tabulky prvků. Má atomové číslo 22 a atomovou hmotnost 47,9 g/mol. V elementární formě má teplotu tání 1668°C. Výhodou titanu je v porovnání s běžnými korozivzdornými ocelmi a slitinami na bázi koblatu lehká hmotnost, vysoká pevnost a nízký modul E. Toto jsou unikátní vlastnosti, kvůli kterým byl titan v 50. letech 20. století jedním z nejdůležitějších kovů kosmického průmyslu. Díky tomu byl titan a jeho slitiny hojně zkoumány a vyvíjeny [1], [3].

Titan je polymorfní kov stříbřitě bílé barvy s nízkou měrnou hmotností. Do teploty 882°C je stabilní modifikace α krystalizující v šesterečně těsně uspořádané mřížce (H12). Nad touto teplotou až do teploty tavení (1668 °C) je stabilní β fáze, která je uspořádána do krychlové, prostorově středěné mřížky (K8) [10].

Titan se vyznačuje vysokou odolností vůči korozi, i v prostředích s obsahem chloru nebo chlorových sloučenin. Na vzduchu je stálý ve všech chemických atmosférách. Již během jedné milisekundy se na povrchu vytvoří oxidová vrstva TiO , TiO_2 a hydridů titanu o tloušťce až 0,1 nm. Tento proces je způsoben vysokou afinitou titanu ke kyslíku. Příslušný jev se stejně jako v případě korozivzdorných ocelí nazývá pasivace. Pro praxi je důležité, že po

opracování povrchu titanového materiálu se vrstva oxidů rychle obnovuje. Titan je také zdravotně nezávadný, a proto se z něj vyrábějí chirurgické nástroje a implantáty trvale umístěné do lidského těla. Měrnou hmotností $4,5 \text{ g/cm}^3$ a svými pevnostními vlastnostmi se podobá oceli. Vyznačuje se mechanickými vlastnostmi viz Tabulka 1 [4], [10].

Mechanické vlastnosti titanu nejvíce ovlivňují prvky jako vodík, dusík, kyslík a uhlík. Titan má velkou afinitu k uvedeným prvkům a tyto s ním vytvářejí intersticiální tuhé roztoky. Běžně vyráběný titan s čistotou v rozsahu 99,5 až 99,8 % hmotnosti se vyznačuje pevností $R_m = 300$ až 700 MPa a mezí kluzu $R_{p0,2} = 180$ až 400 MPa . Obsah kyslíku v technicky čistém (neboli CP – commercial pure) titanu se pohybuje v rozmezí 0,1 až 0,4 hm. %, při maximálním obsahu dusíku 0,03 až 0,07 hm. %. Takovéto množství nečistot způsobuje téměř lineární zvětšování pevnosti. Mechanické vlastnosti se dají zlepšit tvářením za studena a teplem mechanickým zpracováním. Titan má velkou tvařitelnost při tváření za tepla (K8), tváření za studena je z důvodu mřížky H12 ztížené. Titan má také dobrou svařitelnost a odlévatelnost, avšak špatnou obrobitelnost [10].

Jak již bylo uvedeno, není možné získat 100 % čistý titan, vždy je přítomno určité množství nečistot. Nejčistší forma je titan získaný z jodidu titanu. Tento chemicky čistý titan je však velmi drahý a vhodný spíše pro laboratorní účely. Dostupnější forma je technicky čistý neboli CP – commercially pure titan, který obsahuje více než 99 % titanu. V kategorii CP titanu je možno nálezt více materiálů – jde o jednotlivé „stupně“ (v angličtině tzv. „grades“), které se liší čistotou, resp. chemickým složením. Od chemicky čistého se CP titan liší obsahem příměsových prvků, zejména vzdušných plynů (O, N a H), které zhoršují jeho mechanické vlastnosti [10], [11].

V následující Tabulce 6 je porovnáno chemické složení jednotlivých stupňů titanu a v Tabulce 7 jsou porovnány jejich mechanické vlastnosti.

Tabulka 6: Chemické složení amerického titanu ASTM grade 1-4 [4].

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

Tabulka 7: Mechanické vlastnosti CP titanu grade 1-4 [8].

Materiál	Pevnost v tahu [MPa]	Smluvní mez kluzu[MPa]	Tažnost[%]
CP Ti grade 1	241	170	24
CP Ti grade 2	345	275	20
CP Ti grade 3	450	380	18
CP Ti grade 4	550	483	15

V následujícím odstavci je blíže představen Ti CP grade 2, protože bude používán v experimentální části bakalářské práce. Ostatní skupiny titanu byly vyvinuty pro lepší tvařitelnost, vyšší pevnost a zvýšení korozní odolnosti při vyšších teplotách nebo nižším pH (nebo vyšší kyselosti).

CP Ti grade 2

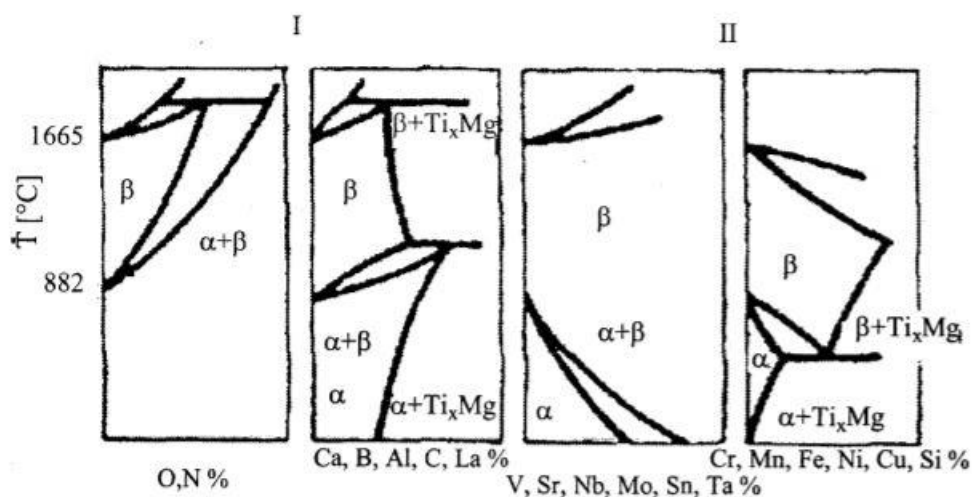
Titan skupiny 2 je zdaleka nejrozšířenější a nejčastěji používaný titan v průmyslu s velkým sortimentem hutních výrobků. Chemické složení je popsáno v Tabulce 6, mechanické vlastnosti v Tabulce 7. Má dobře vyvážený poměr mezi pevností a tažností. Pevnost je podobná jak u nerezavějící oceli a jeho tažnost umožňuje dobrou tvařitelnost za studena. Vyznačuje se také velmi dobrou svařitelností. I přes popularitu titanu stupně 2 se v medicínských aplikacích používají v drtivé většině grade 3 a 4, kvůli lepším mechanickým vlastnostem, jak je patrné z Tabulky 7 [1], [8].

2.3 Titanové slitiny

Přidání legujících prvků do titanu má zásadní vliv na strukturu za běžných teplot. Hlavním úkolem legování je zvýšení mechanických vlastností, výjimečně zvýšení korozivzdornosti. Zároveň dochází ke snižování ceny, v případě použití hliníku, jako legujícího prvku, i ke snížení hustoty. Legující prvky mají silný vliv na teplotu alotropické přeměny [8].

Některé prvky jako Al, Sn, Ga, Zr. (buď jednotlivě nebo v kombinaci s C, O nebo N) viz. Obrázek 1 polymorfni teplotu přeměny zvyšují a tím rozšiřují v příslušném rovnovážném diagramu oblast α . Tyto prvky se nazývají α stabilizátory [1], [8], [10].

Naopak prvky jako Mo, V, Nb, Ta, Mn, Cr a Fe viz Obrázek 1 snižují teplotu polymorfni přeměny, vykazují v Ti slitině vysokou křehkost a v příslušném rovnovážném diagramu rozšiřují oblast β fáze, jsou to β stabilizátory. Tyto prvky se dále dělí na izomorfní a eutektoidní. Izomorfie je jev, při kterém víc látek podobného chemického složení vytváří stejný krystalický tvar. Mezi izomorfní prvky patří V, Nb, Mo a Ta. Tyto prvky mají také nejsilnější stabilizační účinek na β fázi. Eutektoidní prvky (Cr, Mn, Fe) způsobují eutektoidní rozpad β fáze [1], [8], [10].



Obrázek 1: Rovnovážný diagram Ti slitin s prvky, které I) zvyšují transformační teplotu a II) tuto teplotu snižují [8].

Při současném legování prvky, které stabilizují α fázi a β fázi se získávají $\alpha+\beta$ slitiny. Neomezenou rozpustnost v alespoň jedné z fází α , respektive β mají prvky, které sousedí s titanem v periodické soustavě prvků (Zr, V, Nb, Mo, W) [10].

Žádný vliv na transformační teplotu nemá Sn. Zdroje [3], [8] a [10] uvádějí, že žádný vliv na transformační teplotu nemá ani Zr.

Kromě těchto legujících prvků jsou často do Ti slitiny přidávány Fe, Cu, Ni, Si, B pro zlepšení mechanické pevnosti, chemické stálosti a/nebo, aby došlo k zjemnění zrna [1].

Na základě struktury se slitiny Ti rozdělují na:

α - slitiny

Struktura se skládá z tuhého roztoku legujících prvků v α Ti. Představitelem těchto legur je hliník. Tyto slitiny také obsahují neutrální Sn nebo Zr a mohou mít omezený obsah legujících prvků. Pokud obsah Al převyšuje 6 %, pak klesá tvařitelnost [8].

α - slitiny se podobají čistému titanu, ale mají lepší mechanické vlastnosti, při pokojové teplotě dosahují pevnosti $R_m = 850$ až 1050 MPa a mezí kluzu $R_{p0,2} = 800 - 950$ MPa. α - slitiny jsou strukturně stabilní, a proto jsou charakteristické dobrou pevností při vyšších teplotách, odolností proti tečení (creepu) na rozdíl od β - slitin. Jsou také odolné vůči vysokoteplotní oxidaci do 600 °C. Mají velkou houževnatost při nízkých teplotách do -200 °C. Jsou dobře tvařitelné za tepla v oblasti β fáze (K8), α fáze (H12) je hůře tvařitelná. Naopak svařitelnost je lepší než u β slitin. α - slitiny titanu obsahují do 10 % legujících prvků. Mezi nejpoužívanější zástupce α - slitin patří Ti5Al2,5Sn nebo Ti17Al12Zr. Využití nacházejí jako výkovky a svařitelné plechy, lopatky leteckých kompresorů a parních turbín do teploty nižší než 570 °C [1], [10].

β - slitiny

Obsah legujících prvků přesahuje 20 %. Dají se díky krystalické mřížce (K8) lépe tvářet za studena než α slitiny a $\alpha+\beta$ slitiny. β fáze je hůře svařitelná. Mají menší pevnost a stabilitu při zvýšených teplotách než α - slitiny, ale vysokou pevnost při nižších teplotách. Tato skupina slitin představuje nejvyšší rozsah pevnosti, odolnosti proti únavě a odolnosti vůči prostředí mezi všemi titanovými slitinami. Nevýhodou je vyšší hustota [1], [10].

Tím, že β stabilizátory stabilizují β fázi a zároveň posouvají α/β transformaci k nižším teplotám také zároveň zpomalují rychlost překrystalizace, čehož se využívá na získání požadované struktury prostřednictvím tepelného zpracování. Tepelné zpracování těchto slitin má výrazný vliv na jeho vlastnosti. Mezi typické β - slitiny patří Ti45Nb nebo Ti3,5Al11Cr13V [1], [10].

V následujícím odstavci je blíže představena slitina Ti45Nb. V experimentální části bude použita na zakázku vyrobená slitina Ti39Nb, která se liší v obsahu niobu, je o 6 % nižší ve srovnání se slitinou Ti45Nb.

Ti45Nb

Tento materiál patří mezi β slitiny. Je to slibný materiál pro použití v medicínských aplikacích, protože má nízký modul E (Tabulka 1). Využití tato slitina nachází zejména jako materiál pro ortopedické implantáty, které vyžadují přiměřenou pevnost a lepší tažnost. Slitiny na bázi Ti-Nb se také vyznačují vynikající korozní odolností. Negativní účinky (krátkodobé i dlouhodobé) niobu na lidský organismus nebyly nikdy potvrzeny [12], [13].

$\alpha+\beta$ - slitiny

Představují nejpočetnější skupinu titanových slitin. Obsah legujících prvků bývá mezi 10 až 12 %. Díky legování oběma skupinami prvků dosahují $\alpha+\beta$ slitiny největší pevnost. Kromě substitučního zpevnění α a β fáze se dále zvýšení pevnosti dosahuje tepelným zpracováním. Mezi typické $\alpha+\beta$ – slitiny patří Ti6Al4V a Ti6Al6V2Sn [10].

V následujícím odstavci je blíže představena slitina Ti6Al4V, protože bude použita v experimentální části bakalářské práce.

Ti6Al4V

Slitina Ti6Al4V má značné průmyslové využití, protože má dobré technologické vlastnosti. Vyznačuje se vysokou pevností v tahu a je zvláště populární pro svou vysokou odolnost proti korozi. K dalším dobrým vlastnostem patří tepelná stabilita. V porovnání s ostatními $\alpha+\beta$ slitinami je dobře svařitelná, což ji předurčuje k výrobě vysokopevnostních svářených konstrukčních dílů. Mimo medicínské aplikace se taky používá v leteckém průmyslu pro vysoce namáhané díly. Tato slitina byla dlouho považována za výborný biomateriál, poslední studie však upozorňují na problém uvolňování iontů hliníku, které negativně působí na lidský organismus (Alzheimer nebo osteomalacie). Tomuto negativnímu vlivu lze zabránit například nanesením vhodného povlaku na implantát z Ti6Al4V např. na bázi TiNb [10], [14], [15].

Nejrozšířenějšími slitinami pro průmyslové využití jsou slitiny α a $\alpha+\beta$. Vlastnosti titanových slitin se mohou lišit v širokém spektru podle použitého tepelného zpracování. Titanové slitiny mohou být žíhány, kaleny, vytvrzovány a také chemicky povrchově zpracovávány. Slitiny α se pouze rekrystalizačně žíhají. U $\alpha+\beta$ - slitin je možné kalení. Pokud je ohřejeme do oblasti β , a potom zakalíme, dojde k transformaci martenzitického typu v teplotním intervalu počátku a konce martenzitické transformace ($M_s - M_f$). Vyšší obsah β stabilizátorů teploty M_s a M_f snižuje. [8]

3. Oxidická vrstva na biomateriálech

Je dobře známo, že první reakcí mezi živou tkání a jakéhokoli typu biomateriálu (keramika, polymery, kovy a slitiny, kompozity) je odmítnutí, podle toho jsou biomateriály obvykle klasifikovány jako “cizí materiály” hostitelské tkáně. Biologické přijetí těchto cizích materiálů živou tkání je v podstatě řízeno povrchem a reakcemi na rozhraní mezi organickou tkání a anorganickým implantátem. Povrchové reakce se mohou měnit od mechanických reakcí (únavové trhliny vzniku a šíření a intenzifikační napjatost) přes chemické reakce (změna barvy, znečištění, koroze a oxidace), mechanicko-chemické reakce (korozní únava a vznik prasklin kvůli napjatosti za koroze), termomechanické reakce (tepelná únava), tribologické a biotribologické reakce (opotřebení a tření) až po fyzické a biofyzické reakce (kontakt s povrchem, adheze, smáčivost, absorpce, adsorpce, difuze a buněčná náklonost) [1].

Jak již bylo uvedeno, na povrchu titanu a jeho slitinách se při kontaktu se vzduchem okamžitě vytváří oxidická vrstva. Tato vrstva však narůstá velmi pomalu a tak se využívají různé technologie ke zrychlení jejího růstu. Bylo zjištěno, že přítomnost oxidické vrstvy na povrchu implantátu napomáhá k lepšímu přijetí biomateriálu hostitelskou tkání, zajištění lepší biokompatibility [1], [16].

Oxidická vrstva na titanu a slitinách titanu se skládá ze tří oxidů – TiO_2 oxid titaničitý, Ti_2O_3 oxid titanatý a TiO oxid titanitý. Oxid titaničitý se skládá ze tří strukturních složek, lišících se krystalickou stavbou a to: Anatas, Brookit a Rutil [16].

Oxid titaničitý – TiO_2

Oxid titaničitý má podobu bílého prášku a je velmi často používaným kovovým oxidem. V současné době je využíván v kosmetickém průmyslu jako minerální slunečná clona pro UV i IR záření, a také díky své netoxicitě v průmyslu potravinářském jako barvivo (E 171). Je nerozpustný ve vodě i kyselině chlorovodíkové, naopak rozpustný je ve čpavku. Jak již bylo uvedeno skládá se ze tří naprosto chemicky totožných minerálů a to anatasu, brookitu

a rutilu. Souměrnost krystalů anatasu a rutilu je tetragonální (jejich struktura se ovšem liší) souměrnost krystalů brookitu je rombická. Těmito rozdíly jsou dány i rozdílné vlastnosti všech tří minerálů, zejména jejich vzhled [17] [18].

Anatas

Anatas je černý, šedý, šedomodrý, modrý, zelený, hnědý až hnědočervený, silně polokovově až diamantově lesklý, v jednom směru dokonale štěpný, ve druhém dobře štěpný. Je průsvitný až neprůhledný. Krystaly anatasu nedosahují příliš velkých rozměrů. Obvykle jsou jen několikamilimetrové, vzácně dosahují několika centimetrů. Anatas je poměrně odolný, čili po zvětrání hornin, v nichž je obsažen, se hromadí v říčních náplavech [17].

Anatas může také vznikat chemickými pochody probíhajícími při zpevňování usazených hornin. Takové krystaly jsou ovšem velmi malé, pouhým okem neviditelné a nejsou vidět ani při silném zvětšení lupou [17].

Brookit

Brookit je žlutohnědý, červenohnědý až černý minerál s diamantovým a polokovovým leskem. Je průhledný až průsvitný. Je křehký a prokazuje nedokonalou štěpnost. Krystalizuje v tabulkovitých, kosočtverečných krystalech [16], [19].

Rutil

Rutil je šedý, hnědý, červenohnědý až černý, dokonale štěpný, na štěpných plochách silně kovově lesklý minerál. Obvykle tvoří krátce sloupcovité, dlouze sloupcovité až jehlicovité krystaly, které bývají slémově žluté. Velikost krystalu může dosahovat až 10 cm. Je poměrně odolný a těžký a tudíž se hromadí v říčních a mořských náplavech. [17]

Drobná zrna rutilu jsou v malém množství běžnou součástí různých magmatických hornin (granit, gaber) a metamorfovaných hornin (svor, rul) [17].

Oxid titaničitý Ti_2O_3

Oxid titaničitý je fialovočervené barvy a má trigonální mřížku. Vzniká reakcí oxidu titaničitého TiO_2 s kovovým titanem při teplotě 1600 °C. Teplota tání je 1720 °C. Je nerozpustný ve vodě, kyselině chlorovodíkové i kyselině dusičné naopak rozpustný je v kyselině sírové [19].

Oxid titanatý TiO

Oxid titanatý je anorganická chemická sloučenina, která může být připravena z oxidu titaničitého nebo samotného titanu při teplotě 1500 °C. Teplota tání je 1750 °C [2].

V současné době existuje celá řada způsobů pro nanášení uspořádaných struktur - oxidických vrstev, jejichž rozměry se pohybují řádově v desítkách nanometrů, na biomateriál ze samotného titanu či titanových slitin. Vytvoření oxidické vrstvy s dobrou adhezí se zajistí například: chemicky (kyselinové a zásadité způsoby), elektrochemicky (anodická oxidace), metodou sol-gel, fyzikálním nanášením par, nanášením plazmovým postřikem, ionovou implantací, termickou oxidací a dalšími metodami. Uvedenými způsoby lze dosáhnout požadovaných vlastností na povrchové vrstvě, zejména korozní a tribo-korozní odolnost [2], [20].

V následujících dvou kapitolách je blíže rozebrána anodická a termická oxidace, protože pomocí těchto metod bude nanášena oxidační vrstva na zkoumané vzorky v experimentální části bakalářské práce.

3.1 Anodická oxidace

Anodická oxidace je dobře zavedenou metodou pro výrobu různých druhů ochranných oxidických vrstev na kovech. Jedná se o elektrochemickou reakci, která kombinuje jevy difuze kyslíku a kovových iontů. Tento proces vede k vytvoření oxidické vrstvy na anodě. Jako elektrolyt se běžně používají zředěné kyseliny např. H_2SO_4 , H_3PO_4 , kyselina octová apod. Hlavní výhodou této metody, dle autorů [3], ve srovnání s jinými je její schopnost tvořit bioaktivní vrstvy oxidu na povrchu titanu a titanových slitin. Mimo biomedicínké

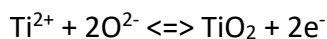
aplikace je hlavní technologickou předností anodicky oxidovaného povrchu zlepšená přilnavost a lepivost, což je zvláště relevantní v leteckém průmyslu. Změnou parametrů procesu jako je například anodový potenciál, složení elektrolytu, změna procesní teploty a proudu, mohou být změněny vlastností oxidových filmů. Kvalita této metody je závislá na uvedených parametrech [3].

Hlavní reakce, které probíhají při anodické oxidaci jsou následující [3]:

Na rozhraní Ti/ Ti oxidech:



Na obou rozhráních:



Anodická oxidace se mimo jiné také nazývá anglicky “micro-arc oxidation (MAO)“, volně přeloženo do češtiny jako oxidace pomocí mikro oblouku, nebo také plasma elektrolytická oxidace [3].

3.2 Termická oxidace

Termická oxidace vede také ke zlepšení povrchových vlastností titanu a jeho slitin. Jedná se o jednu z nejjednodušších metod tvorby odolné vrstvy, protože se provádí v peci, kde atmosféru tvoří pouze vzduch. Vrstva je poté tvořena převážně rutilem. Oxidace, zejména nad teplotou 200 °C, podporuje vznik a rozvoj oxidické vrstvy. Zvýšení teploty způsobí větší nárůst oxidické vrstvy, což je doprovázeno rozpouštěním kyslíku pod vrstvou. Vytvoření mechanicky stabilní a chemicky odolné zoxidované vrstvy vede k dobré odolnosti vůči korozi a opotřebení titanu a jeho slitin. Bylo zjištěno, že vlastnosti oxidické vrstvy vytvořené během termické oxidace jsou ovlivněny podmínkami jako je teplota a způsob ohřevu, čas oxidace a způsob ochlazování [2], [21].

Například při termické oxidaci CP Ti se zvyšuje tvrdost a drsnost povrchu. Zjistilo se [21], že při teploty 800 °C, po dobu 48 hodin tvrdost povrchu vzrostla šestkrát. Dále pak i v práci [16] bylo zjištěno, že mikrotvrdost stoupá přibližně dvojnásobně a drsnost stoupá s rostoucí teplotou oxidace (500 °C, 650 °C a 800 °C po dobu 8 hodin). Autor [22] potvrzuje nárůst drsnosti povrchu připravených vzorků z různých titanových slitin po termické oxidaci.

Zdroj [2] uvádí, že oxidická vrstva vytvořená za vysokých teplot (>800 °C) a při delší době trvání (>24 h), je tvořena tlustou vrstvou TiO₂ a to vede k odlupování této vrstvy od základního materiálu. Příčinou oddělení vrstvy od materiálu je velký rozdíl koeficientů teplotní roztažnosti rutilu a čistého Ti, jejich objemový poměr a nevhodné propojení krystalických mřížek. Z tohoto důvodu je nutné správné nastavení všech parametrů termické oxidace [2].

Dále autoři [21] uvádějí, že po termické oxidaci na jiném vzorku Ti následovalo rychlé ochlazení vzduchem. Tento způsob vedl ke špatné adhezni pevnosti, horším třecím vlastnostem a špatné odolnosti vůči opotřebení.

Práce [2] uvádí, že termicky oxidovaná povrchová vrstva na titanu a jeho slitinách vykazuje lepší vlastnosti než vrstvy tvořené jinými metodami, protože tvoří vysoce krystalickou rutilou vrstvu. Tato metoda byla hojně zkoumána na biomateriálech s cílem zlepšit tvrdost a odolnost proti opotřebení. Nicméně je k dispozici jen málo zpráv ohledně korozního chování CP Ti. Srovnávací studie ohledně odolnosti proti korozi termicky oxidovaného CP titanu jsou omezené.

Bylo zjištěno [3], že kombinace anodické oxidace (H₂SO₄) a následného tepelného zpracování je efektivní metoda pro tvorbu bioaktivního titanu. Povrch povlakovaného materiálu, po anodické oxidaci, se skládá z anatasu a/nebo rutilu. Poté, co byl titan anodicky oxidován bez jiskrového výboje, byl následně vzorek vystaven teplotě 600°C po dobu jedné hodiny. Vrstva anatasu a rutilu se ještě zvětšila. Výsledkem tohoto zkoumání bylo, že při kombinaci anodické a termické oxidace vzniká oxidická vrstva s dobrými vlastnostmi [3].

3.3 Vyhodnocení tloušťky oxidické vrstvy

Tloušťka oxidické vrstvy na Ti a jeho slitinách se pohybuje od nanometrů po desítky mikrometrů [22]. V závislosti na očekávané tloušťce vrstvy je nutné zvolit účinnou metodu měření. Dále jsou uvedeny nejčastěji používané metody měření tenkých povrchových vrstev a jejich stručná charakteristika.

Hmotnostní metoda

Metoda spočívá ve zvážení vzorků a následném výpočtu tloušťky vrstvy dle hustoty a plochy, na které se daná povrchová vrstva nachází. Faktory, které limitují tuto metodu jsou absorpce vodních par povrchovou vrstvou, rozdíly v objemové hmotnosti a nestejněměrná tloušťka vytvořené povrchové vrstvy [23].

Metalografická metoda

Jedná se o základní metodu měření tloušťky tenké povrchové vrstvy pomocí světelného nebo řádkovacího elektronového mikroskopu. Příprava vzorků je u této metody velmi důležitá, aby se zajistila dokonalá přilnavost fixačního materiálu k povrchu vzorku, kolmost broušené a pozorované plochy a pečlivé vyleštění a naleptání povrchu [23].

Metoda interferometrie

Jedná se o nejpřesnější metodu v měření tlouštěk vrstev. Princip spočívá ve využití pruhů tvořených interferencí mezi světlem odraženým od vzorku a referenční tabulkou, jako víceprskové interferometrie. Vytvořené pruhy jsou ostré díky mnohonásobnému odrazu a mohou být využity k zjištění tloušťky povrchové vrstvy [23].

Mechanická metoda

Jedná se o metodu přímého měření tloušťky povrchové vrstvy za použití jehly s diamantovým hrotem. Jehla je uchycena k páce a středu otáčení a prochází povrchovou vrstvou. Průchod vrstvou je nezbytnou součástí měření a je zaznamenán ve formě profilového grafu. Podmínkou správného měření je izolace od všech okolních vibrací [23].

Rentgenová metoda

Nutnou součástí měření je kalibrace přístroje. Následně se měří intenzita rentgenových paprsků dopadajících na povrchovou vrstvu a z ní se určuje tloušťka měřené povrchové vrstvy. Přesnost měření je závislá na zařízení měřící odražené částice. Maximální měřitelná tloušťka je ovlivněna absorpcí zpětně odražených rentgenových paprsků. Výhodou je nezávislost na měřeném materiálu. Nevýhodou je nutná kalibrace před samotným měřením a cena zařízení měřící tloušťku vrstvy [23].

4. Experimentální část

V rámci experimentu byla provedena termická a anodická oxidace vzorků z CP titanu grade 2, slitiny Ti6Al4V a slitiny Ti39Nb. Jejich mechanické vlastnosti a chemické složení (respektive CP titanu grade 2, slitiny Ti6Al4V a slitiny Ti45Nb, která je svým chemickým složením a mechanickými vlastnostmi podobná slitině Ti39Nb použité v tomto experimentu) uvádí Tabulky 1, 3, 4, 5 v kapitole 2 této práce.

4.1 Popis experimentu termické oxidace

Výchozím materiálem byly tyče o průměru 10 mm, ze kterých byly nařezány vždy 3 vzorky pro každý materiál, o výšce cca 5 mm. Všechny vzorky byly následně termicky zalisovány do černého bakelitu pomocí stroje LECO PR – 4X (Obrázek 2). Dále byly tyto vzorky broušeny vzestupně za pomoci několika tříd (označení FEPA) brusných papírů (60, 120, 400, 800, 1000, 2500) na brusce LECO GPX 300 (Obrázek 3) za nízkých brusných rychlostí. Na stejném stroji byly tyto vzorky následně leštěny za pomoci neoprenového plátka ChemoMet s přidáním leštící suspenze koloidní silica (SiO_2 , drsnost částic 0,05 mikronu), aby se docílilo zrcadlového vzhledu. Pro potřeby leštění byl do silica přidáván peroxid vodíku. Příprava vzorků před termickou oxidací byla ukončena vyjmutím vzorků z lisovacího bakelitu.



Obrázek 2: Lisovací stroj LECO PR-4X.

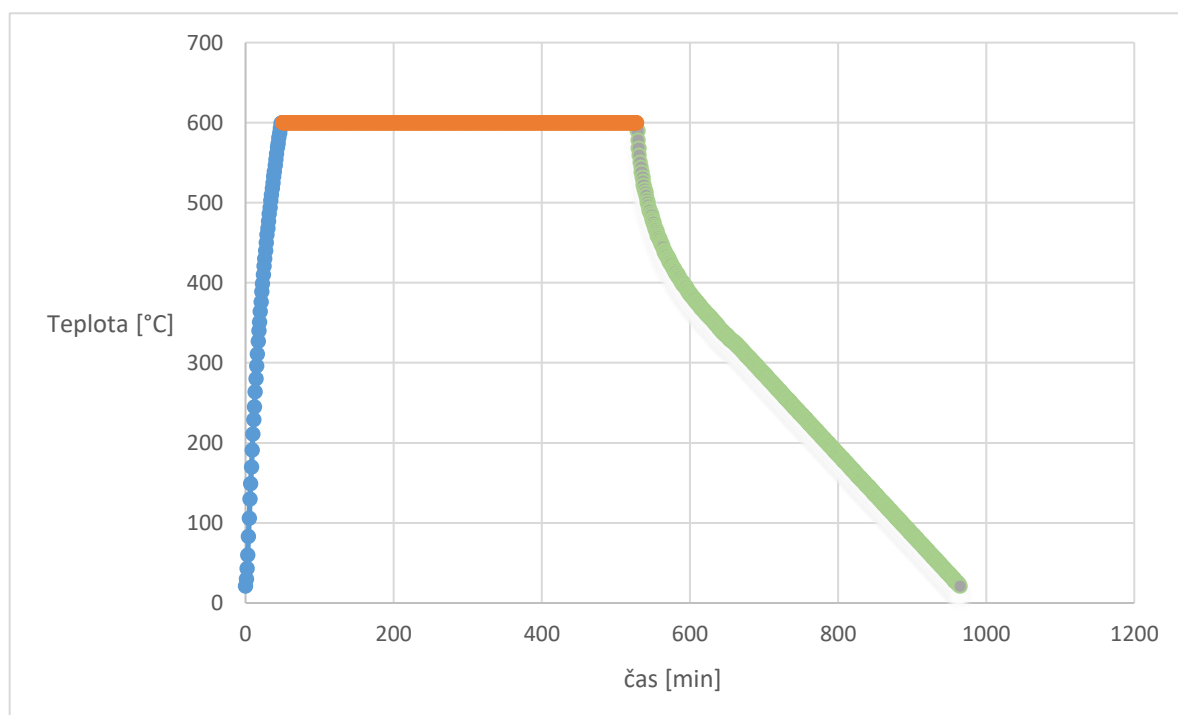


Obrázek 3: Bruska LECO GPX 300.

Dle poznatků z dostupné literatury a na základě předchozích prací [16] a [22] byly pro experiment u všech sledovaných materiálů použity podmínky termické oxidace: teplota oxidace 600 °C a výdrž na této teplotě 8 hodin.

V rámci experimentu byla použita pec LAC LH 30/13 s regulátorem MIKROTHERM MT825 - A s přítomností vzduchu bez řízené atmosféry.

Při tvorbě oxidické vrstvy je důležité, aby teplota postupovala spojitě bez razantních teplotních změn a nedocházelo tak k teplotním šokům. Průběh teploty v peci byl při experimentu zaznamenáván a je uveden na Obrázku 4. Po uběhnutí času, určeného pro oxidaci, byla pec vypnuta a vzorky v ní ponechány k ochlazení až na pokojovou teplotu, neboť pomalým ochlazováním se u vzorků dosahuje lepší afinity k základnímu materiálu a zabraňuje narušení a praskání oxidické vrstvy [16], [24].

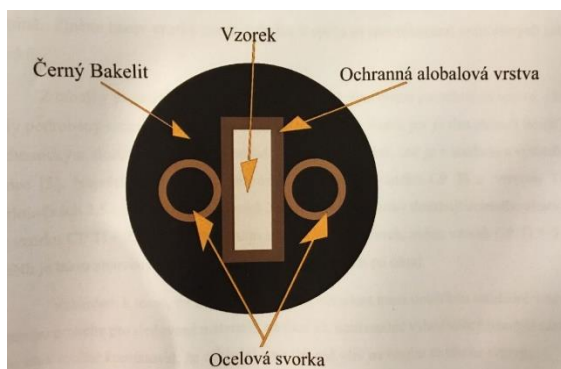


Obrázek 4: Časový průběh termické oxidace (parametry: 600 °C/8 hodin).

Po termické oxidaci byl z každé skupiny použit jeden vzorek pro dokumentaci změny barvy povrchu jednotlivých vzorků.

Pro hodnocení oxidické vrstvy na světelném mikroskopu byly připraveny metalografické vzorky. Z každé skupiny vzorků materiálů byl jeden vybrán a připraven pro sledování. Na základě poznatků z práce [22] byly vzorky obaleny do ochranné vrstvy alobalu, aby nedošlo k narušení oxidické vrstvy. Tato ochranná vrstva alobalu byla přidržena ocelovou svorkou, která zároveň sloužila k přidržení vzorku kolmo na následné broušení. Dále byl vzorek vložen do lisovacího stroje LECO PR-4X a zataven do černého bakelitu.

Takto fixované vzorky byly broušeny na brusce LECO GPX 300 za pomoci brusných papírů tříd označení FEPA (60, 120, 400, 800, 1000, 2500 vzestupně), dále leštěny, na stejném stroji, s přidáváním roztoku koloidní silici a peroxidem vodíku. Schéma takto připraveného vzorku je na Obrázku 5, reálný vzorek na Obrázku 6. Následovalo leptání vzorků směsí kyselin ve vodě: 3 ml HF, 8 ml HNO₃ a 100 ml H₂O.



Obrázek 5: Schéma připraveného vzorku pro měření tloušťky oxidické vrstvy [22].



Obrázek 6: Reálný vzorek připravený pro měření tloušťky oxidické vrstvy.

4.2 Popis experimentu anodické oxidace

Vzorky pro anodickou oxidaci byly připraveny totožným postupem jako vzorky připravované pro termickou oxidaci viz Obrázky 5 a 6.

Do nádrže bylo nalito 3 litry jednomolární kyseliny sírové. Takto velké množství elektrolytu bylo použito k vyloučení vlivu ohřevu elektrolytu na oxidaci. Jako katody se do lázně ponořily platinové desky, každá na jednu stranu lázně. Vzorky určené k oxidaci se navázaly na dostatečně dlouhé titanové dráty, následně se zavěsily a ponořily do lázně. Vzorky byly celé ponořené, mezi platinovými deskami a přibližně ve stejné hloubce. K lázni se připojil kompresor, který zajišťoval probublávání lázně kyslíkem, aby docházelo k pohybu elektrolytu. Následně se platinové desky i vzorky připojily pomocí kovové části, na které byly vzorky a desky připevněny, ke zdroji napětí. Desky se zapojily na záporný pól zdroje, takže sloužily jako katoda. Vzorky následně na kladný pól zdroje a sloužily tedy jako anoda. Oxidace probíhala se střídavým proudem. Na zdroji se nastavil proud 0,4 mA a napětí 100 V. Protože byl nastaven nízký proud, náběh na dané napětí probíhal pomalu (5 minut). Když se dosáhlo napětí 100 V, nechaly se vzorky oxidovat po dobu jedné hodiny. Po skončení oxidace se vypnul zdroj, probublávání a vzorky byly vyjmuty z lázně a následně očištěné lihem. Zařízení, ve kterém probíhala anodická oxidace znázorňuje Obrázek 7.

Všechny uvedené parametry byly nastaveny po konzultaci s Ing. Janem Krčilem.



Obrázek 7: Nádrž a zdroj napětí použité pro anodickou oxidaci.

Vzorky určené pro hodnocení barvy povrchu nebyly dále nijak upravovány. Vzorky určené pro měření tloušťky vrstvy byly připraveny stejně jako vzorky po termické oxidaci.




5. Výsledky a jejich diskuse

V následující kapitole bude vyhodnocení výsledků termické a anodické oxidace a to z hlediska zbarvení povrchu a tloušťky oxidické vrstvy.

5.1 Hodnocení barvy oxidické vrstvy po termické oxidaci

Z každé skupiny vzorků byl vybrán jeden vzorek pro popis barvy celé skupiny. Změnu barev po termické oxidaci uvádí Tabulka 8.

Tabulka 8: Změna zbarvení povrchu základních materiálů po termické oxidaci.

Číslo skupiny vzorků	Základní materiál	Podmínky termické oxidace	Fotografie zbarvení povrchu
1	CP Ti grade 2	600 °C/8 hod	
2	Ti6Al4V	600 °C/8 hod	
3	Ti39Nb	600 °C/8 hod	

Ze snímků v Tabulce 8 je patrné, že při totožných podmínkách termické oxidace dochází k odlišnému zbarvení pro různé základní materiály. Tento jev je dán rozdílným chemickým složením a tloušťkou povrchových vrstev na základním materiálu. Povrch i barva oxidické vrstvy byly homogenní na všech vzorcích.

Největší barevnou podobnost s neoxidovaným vzorkem vykazuje CP Ti grade 2, jeho povrch se z stříbřitě lesklého stal matně šedý.

Vzorek slitiny Ti6Al4V se z neoxidovaného stříbřitě lesklého stal nahnědlým. Tato barva je vidět i na metalograficky vybroušeném vzorku pro zkoumání tloušťky vrstvy. Lze předpokládat, že tato změna barvy je dána legujícími prvky základní slitiny a tloušťkou oxidické vrstvy.

Povrch slitiny Ti39Nb změnil barvu z neoxidovaného stříbřitě lesklého na matnou modro-zelenou. Opět lze předpokládat, že tento jev je dán chemickým složením slitiny a tloušťkou oxidické vrstvy.

V práci [22] byly použity stejné podmínky termické oxidace. Těmto podmínkám byly vystaveny vzorky CP Ti grade 2 a slitina Ti45Nb. V případě vzorku CP Ti grade 2 použitého v práci [22] je nalezená ve výsledné barvě (matně šedá) podobnost se vzorkem v této práci. Naopak vzorek Ti45Nb (zlatavě-hnědá) se od vzorku Ti39Nb (modro-zelená) barevně liší. Je možné konstatovat, že 6 % rozdíl v obsahu niobu v základním materiálu způsobuje jednoznačně změnu zabarvení oxidické vrstvy vzniklé při stejných podmínkách termické oxidace.

Je možné říci, že základní materiál má vliv na výslednou barvu oxidické vrstvy po termické oxidaci. Zatímco povrch oxidické vrstvy čistého titanu pouze zmatní, vlivem legujících prvků ve zbylých dvou slitinách dochází ke změně barvy povrchové vrstvy.

5.2 Hodnocení tloušťky vrstvy po termické oxidaci

Pozorování příčné plochy, pomocí světelné mikroskopie, bylo na všech skupinách vzorků provedeno v leštěném a následně naleptaném stavu.

Záznam z pozorování na světelném mikroskopu uvádí Obrázky 8-10. Sloupce charakterizují skupinu vzorků a řádky (a, b, c) různé typy přípravy zkoumané plochy a jejich zvětšení. Na Obrázcích 8 (a) – 10 (a) jsou zachyceny pouze leštěné vzorky. Na Obrázcích 8 (b) – 10 (b) je zobrazen vzhled leptaných vzorků, kde je vidět ochranná alobalová vrstva, struktura materiálu a oxidická vrstva (případně i vrstva přechodová). Skupina Obrázků 8 (c) – 10 (c) zobrazuje detail leptaných vzorků, na kterých je vyznačena tloušťka oxidické vrstvy a případně i vrstvy difuzní, přechodové. Odečtení tloušťky vrstvy probíhalo na leptaných vzorcích, protože leptáním došlo ke zvýraznění oxidické vrstvy, přechodové vrstvy a jejich hranic.

Na Obrázku 8 (a) je zřetelná oxidická vrstva i přechodová vrstva. Na zbylých snímcích této skupiny, Obrázek 9 (a) a Obrázek 10 (a), je viditelná pouze vrstva oxidická, přechodová vrstva není na leštěných vzorcích při tomto zvětšení patrná.

Na Obrázcích 8 (c) – 10 (c) jsou zachyceny detaily naleptaných vzorků, na kterých byly odečteny tloušťky oxidických a přechodových vrstev. Tyto hodnoty uvádí Tabulka 9.

Tabulka 9: Porovnání tloušťky oxidické a přechodné vrstvy na vzorcích po termické oxidaci.

Materiál	CP Ti grade 2	Ti6Al4V	Ti39Nb
Tloušťka oxidické vrstvy	0,8 μm	1,1 μm	0,8 μm
Tloušťka přechodové vrstvy	4,2 μm	-	2,6 μm

Z hodnot v Tabulce 9 je možné říci, že základní materiál má při totožných podmínkách termické oxidace vliv na tloušťku oxidické i přechodné vrstvy. Největší tloušťku oxidické vrstvy po termické oxidaci (600 °C/8 hodin) vykazuje slitina Ti6Al4V. U této slitiny není

zřetelná ani v leštěném ani v leptaném stavu přechodová vrstva. To může být způsobeno nedostatečným zvětšením nebo špatně naleptaným vzorkem. Tloušťky oxidických vrstev na čistém titanu a slitině Ti39Nb jsou stejně velké. Přechodová vrstva u čistého titanu je přibližně 1,5x větší než u slitiny Ti39Nb po použitých podmínkách termické oxidace.

V práci [16] byl vzorek CP Ti grade 1, který obsahuje vyšší podíl titanu a nižší množství ostatních prvků viz Tabulka 6, vystaven termické oxidaci (650 °C/8 hodin). Autor uvádí, že tloušťka oxidické vrstvy je 4,82 μm a tloušťka přechodové vrstvy je 6,29 μm. V této práci byla použita na vzorku CP Ti grade 2 termická oxidace při teplotě o 50 °C nižší a stejném čase jako v práci [16]. Kromě toho je třeba uvést, že termická oxidace v práci [16] byla provedena v jiné peci a vzorky na rozdíl od předložené práce byly vloženy do pece již vyhřáté na požadovanou teplotu. V práci [22] byly použity vzorky ze stejného materiálu (CP Ti grade 2) a podmínky termické oxidace (600 °C/8 hodin) jako v předložené práci. Autor [22] uvádí, že tloušťka oxidické vrstvy je 0,7 μm a tloušťka přechodové vrstvy je 4,3 μm. Porovnání výsledků termické oxidace CP titanu předložené práce, práce [16] a práce [22] je uvedeno v Tabulce 10.

Tabulka 10: Porovnání výsledků termické oxidace CP titanu předložené práce, práce [16] a práce [22].

Zdroj	CP titan	Oxidická vrstva	Přechodová vrstva
[16]	grade 1	4,82 μm	6,29 μm
[22]	grade 2	0,7 μm	4,3 μm
Předložená práce	grade 2	0,8 μm	4,2 μm

Z Tabulky 10 je patrné, že výsledky předložené práce a práce [22] odpovídají v rámci přesnosti měření. Lze konstatovat, že je zaručena reprodukovatelnost výsledků i s ročním časovým odstupem. Naopak výsledky předložené práce a práce [22] s prací [16] nejsou srovnatelné. Lze předpokládat, že rozdílné výsledky jsou způsobeny superpozicí všech výše uvedených diferencí. Určení míry vlivu jednotlivých parametrů na výsledky je však nad rámec této práce.

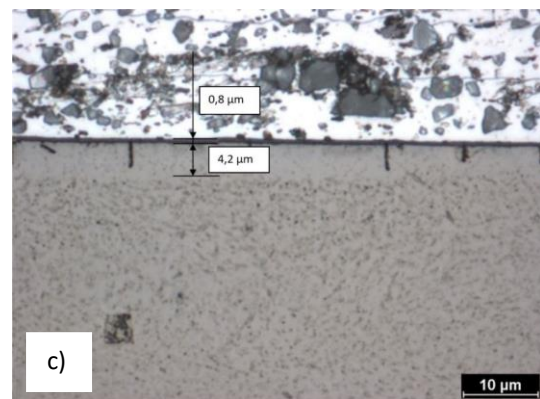
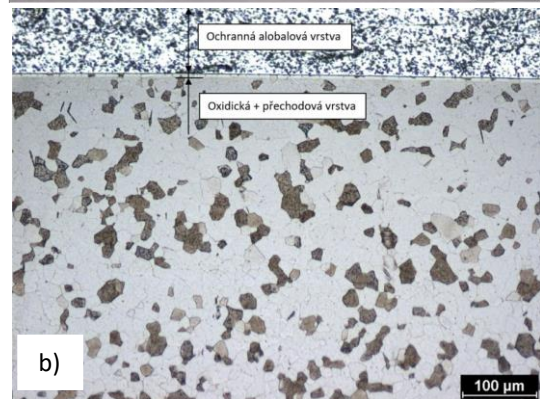
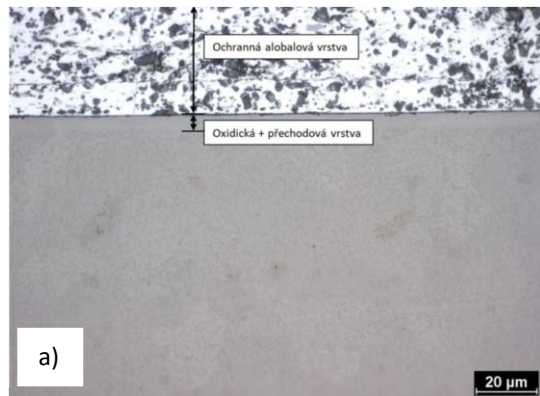
Dále v práci [22] byly vzorky slitiny Ti45Nb vystaveny totožným podmínkám termické oxidace (600 °C/8 hodin) jako vzorky Ti39Nb předložené práce. Autor [22] uvádí, že tloušťka oxidické vrstvy je 1,1 μm a tloušťka přechodové vrstvy je 3,9 μm. Porovnání výsledků termické oxidace slitin TiNb předložené práce a práce [22] uvádí Tabulka 11.

Tabulka 11: Porovnání výsledků termické oxidace slitin TiNb předložené práce a práce [22].

Zdroj	Druh slitiny TiNb	Oxidická vrstva	Přechodová vrstva
[22]	Ti45Nb	1,1	3,9
Předložená práce	Ti39Nb	0,8	2,6

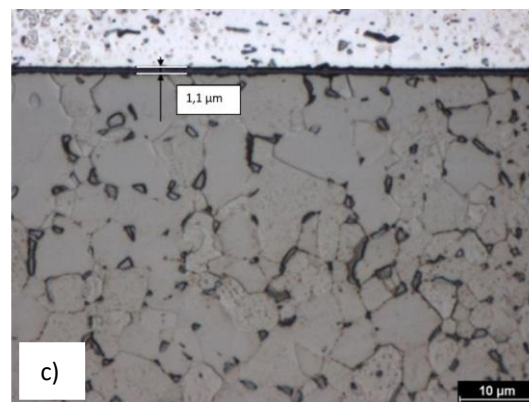
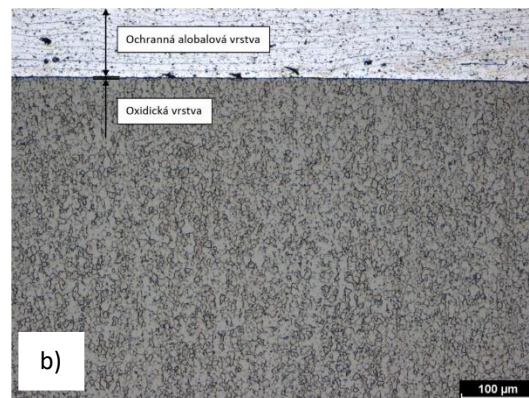
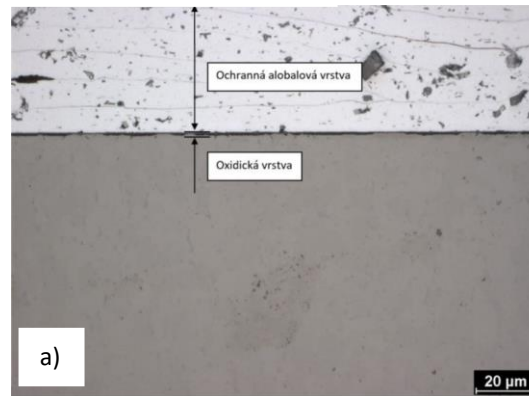
Z Tabulky 11 je patrné, že tloušťky oxidických vrstev uvedených slitin jsou rozdílné, ale srovnatelné. Oxidická i přechodová vrstva jsou u slitiny Ti45Nb přibližně 1,5x větší než u slitiny Ti39Nb. Je možné konstatovat, že 6 % rozdíl v obsahu niobu v základním materiálu způsobuje jednoznačně změnu tloušťky oxidické i přechodové vrstvy vzniklé při stejných podmínkách termické oxidace.

Metalografické snímky vzorků po termické oxidaci (600 °C/8 hodin)



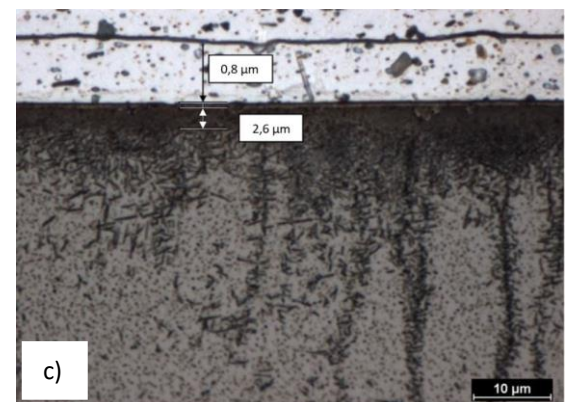
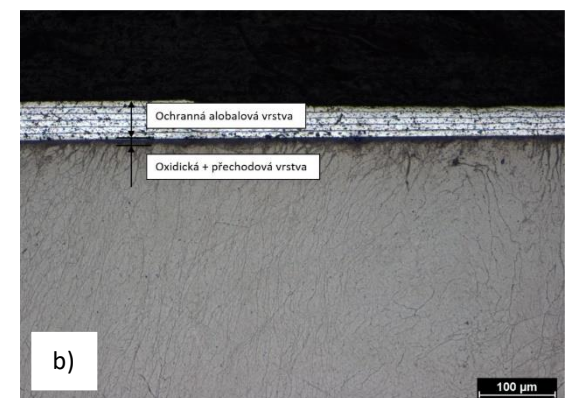
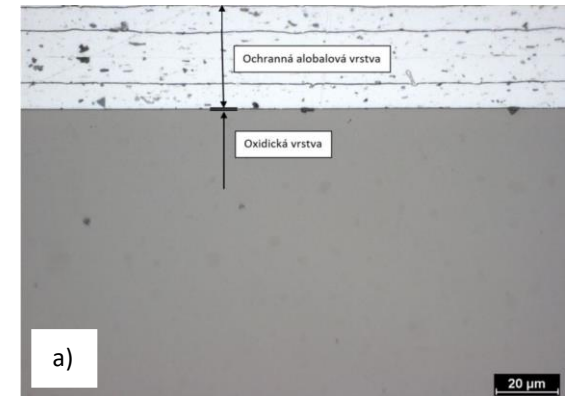
- a) leštěno
- b) leptáno
- c) leptáno detail

Obrázek 8: Oxidická vrstva po termické oxidaci na CP Ti



- a) leštěno
- b) leptáno
- c) leptáno detail

Obrázek 9: Oxidická vrstva po termické oxidaci na Ti6Al4V






- a) leštěno
- b) leptáno
- c) leptáno detail

Obrázek 10: Oxidická vrstva po termické oxidaci na Ti39Nb

5.3 Hodnocení barvy oxidické vrstvy po anodické oxidaci

Z každé skupiny vzorků byl vybrán jeden vzorek pro popis barvy celé skupiny. Změnu barev po termické oxidaci uvádí Tabulka 12.

Tabulka 12: Změna zbarvení povrchu základních materiálů po anodické oxidaci.

Číslo skupiny vzorků	Základní materiál	Podmínky anodické oxidace	Fotografie zbarvení povrchu
1	CP Ti grade 2	3 litry 1M H ₂ SO ₄ / 0,4mA/ 100V / 1 hodina	
2	Ti6Al4V	3 litry 1M H ₂ SO ₄ / 0,4mA/ 100V / 1 hodina	
3	Ti39Nb	3 litry 1M H ₂ SO ₄ / 0,4mA/ 100V / 1 hodina	

Z Tabulky 12 je patrné, že každý vzorek má jinou barvu povrchu, i když podmínky anodické oxidace byly pro všechny 3 vzorky stejné. Lze předpokládat že, tento jev je dán rozdílným chemickým složením a tloušťkou povrchových vrstev na základním materiálu. Zbarvení povrchu všech vzorků je homogenní po celé ploše, lze usuzovat, že i oxidická vrstva na všech vzorcích bude rovnoměrná.







Stejně jako v případě termické oxidace největší barevnou podobnost s neoxidovaným vzorkem vykazuje CP Ti grade 2, jeho povrch se z stříbřitě lesklého stal matně šedý.

V porovnání s termicky oxidovaným vzorkem anodicky oxidovaný vzorek vykazuje velmi slabý modrý nádech matně šedé.

Vzorek slitiny Ti6Al4V se z neoxidovaného stříbřitě lesklého stal zlatavě nahnědlým. V porovnání s termicky oxidovaným vzorkem má anodicky oxidovaný vzorek stejnou, ale sytější barvu.

Povrch slitiny Ti39Nb změnil barvu z neoxidovaného stříbřitě lesklého na leskle fialovou. Lze předpokládat, že tento jev je dán chemickým složením slitiny a tloušťkou oxidické vrstvy. Je možné říci, že ze sledovaných materiálů vykazuje právě tato slitina největší barevnou odlišnost, při různých způsobech oxidace. Vliv způsobu oxidace na zbarvení vzorků ze sledovaných materiálů zachycuje Tabulka 13.

Tabulka 13: Vliv způsobu oxidace na zbarvení vzorků ze sledovaných materiálů.

Materiál/Typ oxidace	Termická oxidace	Anodická oxidace
CP Ti grade 2		
Ti6Al4V		
Ti39Nb		

5.4 Hodnocení tloušťky vrstvy po anodické oxidaci

Pozorování příčné plochy, pomocí světelné mikroskopie, bylo na všech skupinách vzorků provedeno v leštěném a následně naleptaném stavu.

Záznam z pozorování na světelném mikroskopu uvádí Obrázky 11 - 13. Sloupce charakterizují skupinu vzorků a řádky různé způsoby přípravy zkoumané plochy a jejich zvětšení. Na Obrázcích 11 (a) – 13 (a) jsou zachyceny pouze leštěné vzorky. Na Obrázcích 11 (b) – 13 (b) je zachycena podoba leptaných vzorků, kde je vidět ochranná allobalová vrstva, struktura materiálu a oxidická vrstva (přechodová vrstva se při anodické oxidaci nevyskytuje [12]). Skupina Obrázků 11 (c) – 13 (c) zobrazuje detail leptaných vzorků, na kterých je vyznačena tloušťka oxidické vrstvy. Odečtení tloušťky vrstvy probíhalo na leptaných vzorcích neboť leptáním došlo ke zvýraznění oxidické vrstvy. Hodnoty tlouštěk vrstev uvádí Tabulka 14.

Tabulka 14: Porovnání tloušťky oxidické vrstvy na vzorcích po anodické oxidaci.

Materiál	CP Ti grade 2	Ti6Al4V	Ti39Nb
Tloušťka oxidické vrstvy	1,6 μm	4,2 μm	1,4 μm

Z hodnot v Tabulce 14 je možné říci, že základní materiál má při totožných podmínkách anodické oxidace vliv na tloušťku oxidické vrstvy. Největší tloušťku oxidické vrstvy po anodické oxidaci vykazuje slitina Ti6Al4V, je přibližně třináásobná oproti ostatním materiálům. Tloušťky oxidických vrstev u čistého titanu a slitiny Ti39Nb jsou v rámci přesnosti měření téměř totožné.

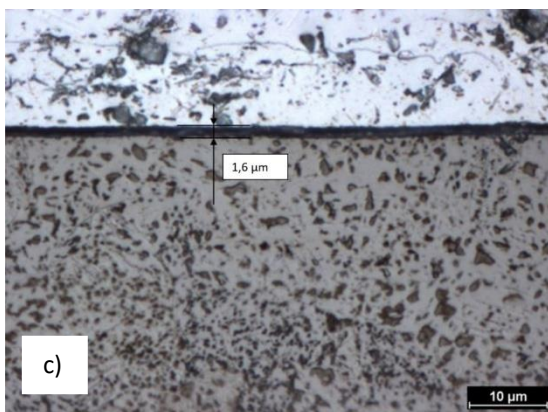
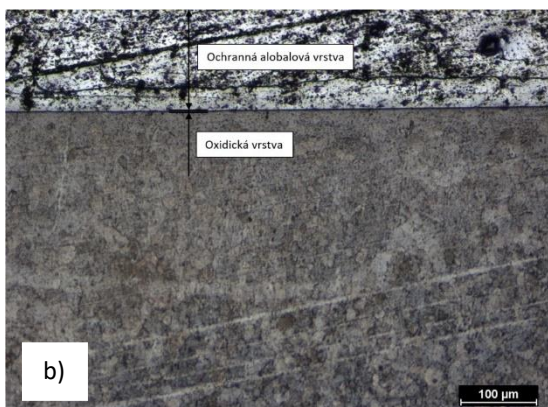
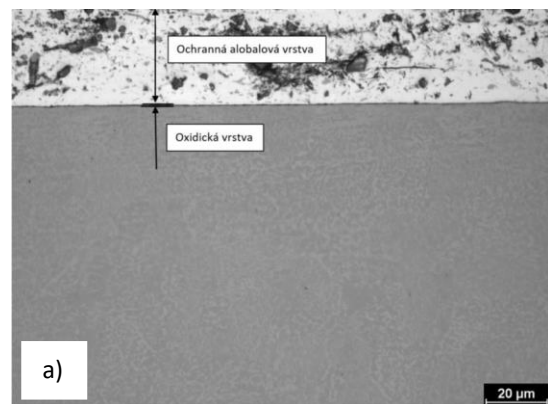
Dále lze konstatovat, že anodická oxidace, za podmínek použitých v této práci, způsobuje na sledovaných materiálech větší nárůst oxidické vrstvy než termická oxidace (600 °C/8 hodin). Porovnání hodnot naměřených tloušťek oxidických vrstev je uvedeno v Tabulce 15, metalografické snímky obou druhů oxidace s uvedenými rozměry vrstev je na Obrázku 14, kde sloupce charakterizují skupinu vzorků a řádky různé způsoby oxidace.

Tabulka 15: Porovnání tloušťek oxidických vrstev připravených různými metodami.

Materiál	CP Ti grade 2	Ti6Al4V	Ti39Nb
Termická oxidace	0,8 μm	1,1 μm	0,8 μm
Anodická oxidace	1,6 μm	4,2 μm	1,4 μm

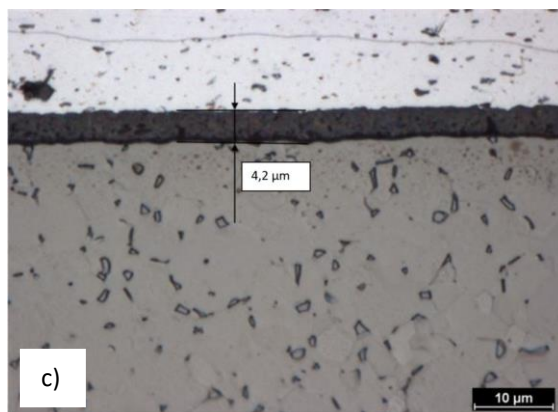
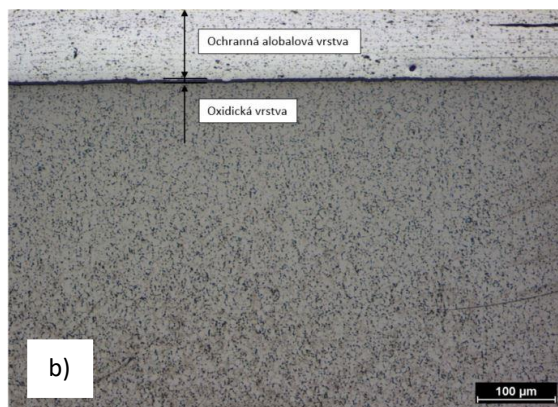
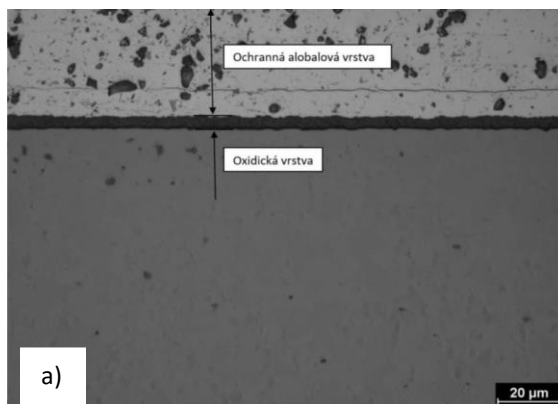
Větší tloušťka oxidické vrstvy může být žádoucí při interakci implantátu v lidském těle, to avšak závisí na konkrétní použité slitině, druhu tkáně, kam je implantát vložen a celé řadě dalších parametrů jako například chemické složení oxidické vrstvy. Tento problém avšak není předmětem zkoumání předložené práce.

Metalografické snímky vzorků po anodické oxidaci (3 litry 1M H₂SO₄/1 hodina/ 0,4 mA; 100V)



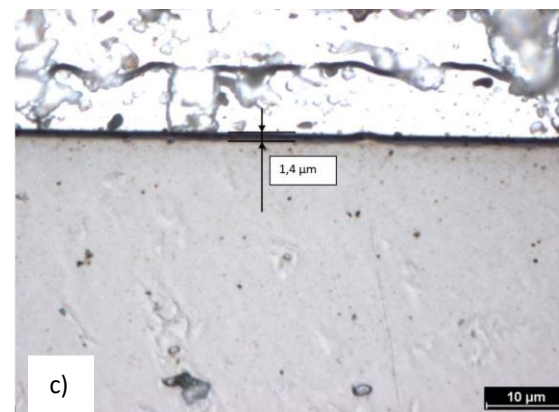
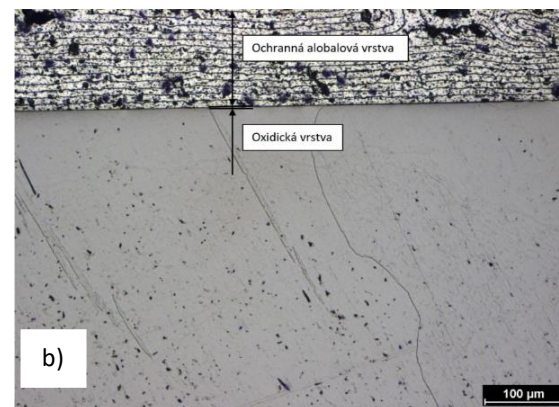
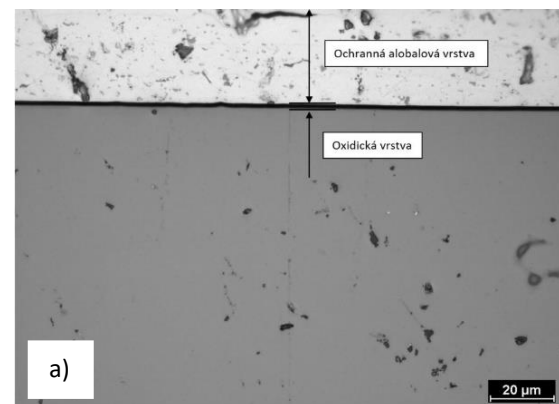
a) leštěno
b) leptáno
c) leptáno detail

Obrázek 11: Oxidická vrstva po anodické oxidaci na CP Ti



a) leštěno
b) leptáno
c) leptáno detail

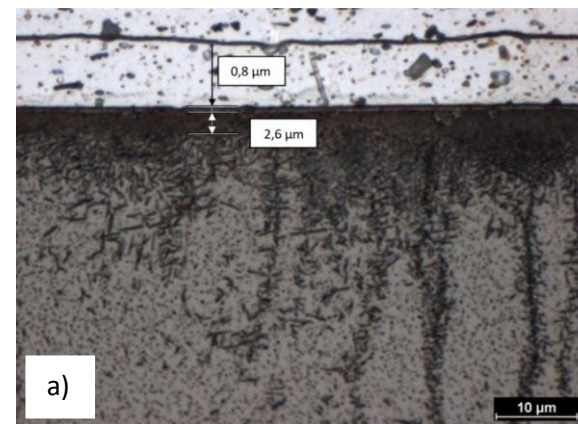
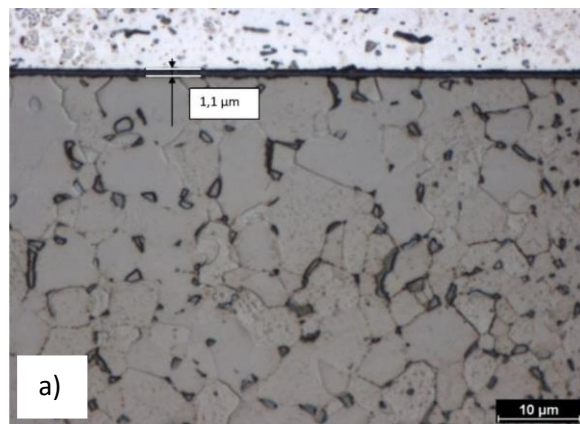
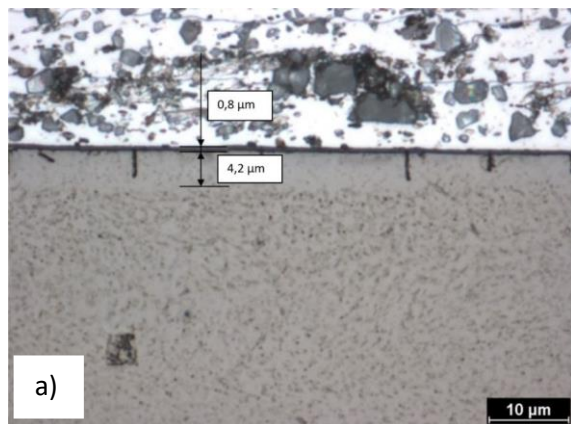
Obrázek 12: Oxidická vrstva po anodické oxidaci na Ti6Al4V



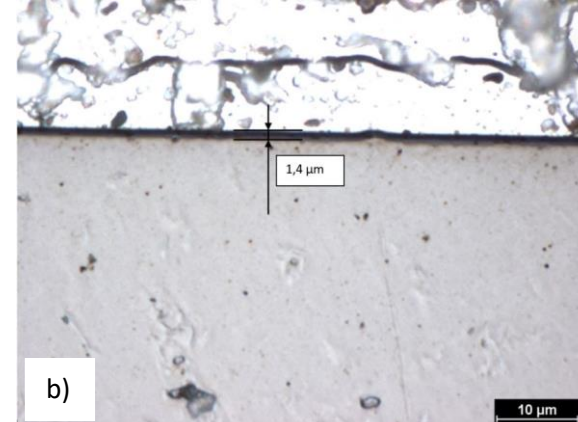
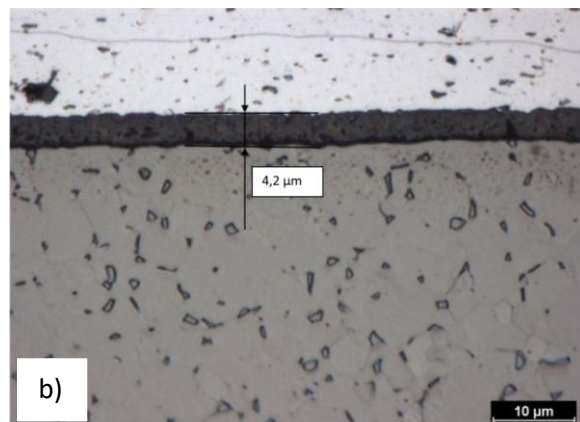
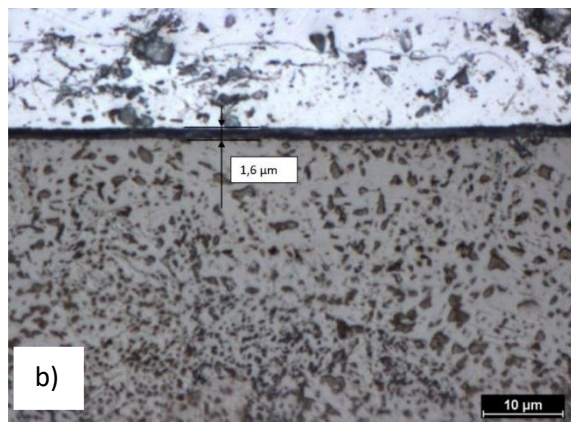
a) leštěno
b) leptáno
c) leptáno detail

Obrázek 13: Oxidická vrstva po anodické oxidaci na Ti39Nb

Termicky oxidované vzorky



Anodicky oxidované vzorky



Vzorky CP Ti oxidované: a) termicky
b) anodicky

Vzorky Ti6Al4V oxidované: a) termicky
b) anodicky

Vzorky Ti39Nb oxidované: a) termicky
b) anodicky

Obrázek 14: Vliv způsobu oxidace na tloušťku oxidické vrstvy vzorků sledovaných materiálů.

6. Závěr

Byla provedena termická oxidace při teplotě 600 °C po dobu 8 hodin a oxidace anodická ve 3 litrech jednomolární kyseliny sírové při střídavém proudu $I = 0,4 \text{ mA}$ a napětí $U = 100 \text{ V}$ na vzorcích z CP Ti grade 2, slitině Ti6Al4V a slitině Ti39Nb. Na základě získaných výsledků lze konstatovat:

- 1) Termická i anodická oxidace způsobují zbarvení povrchu vzorků, které potvrzuje vznik oxidické vrstvy různého chemického složení a tloušťky.
- 2) Chemické složení základního materiálu má vliv na zbarvení povrchu vzniklé oxidické vrstvy.
- 3) Zbarvení oxidické vrstvy na CP Ti grade 2 a slitině Ti6Al4V po termické oxidaci se výrazně neliší od zbarvení oxidické vrstvy těchto materiálů po anodické oxidaci.
- 4) Zbarvení oxidické vrstvy na slitině Ti39Nb po termické oxidaci se výrazně liší od zbarvení oxidické vrstvy této slitiny po anodické oxidaci.
- 5) Základní materiál má vliv na tloušťku oxidické vrstvy po termické i anodické oxidaci.
- 6) Největší tloušťka oxidické vrstvy ($4,2 \text{ }\mu\text{m}$) byla naměřena na vzorku Ti6Al4V po anodické oxidaci.
- 7) Nejmenší tloušťka oxidické vrstvy ($0,8 \text{ }\mu\text{m}$) byla naměřena na vzorku Ti39Nb po termické oxidaci.
- 8) Na všech vzorcích po anodické oxidaci byly naměřeny vyšší hodnoty tloušťky vrstvy než na příslušných vzorcích po termické oxidaci.
- 9) Cíle práce byly splněny.

7. Literatura

- [1] OSHIDA, Y. *Bioscience and bioengineering of titanium materials*. 2nd ed. Waltham, MA: Elsevier, 2013. Elsevier insights. ISBN 04-446-2625-5.
- [2] KUMAR, S., T.S.N. NARAYANAN, S. RAMAN a S.K. SESHADRI Thermal oxidation of CP Ti — An electrochemical and structural characterization. *Materials Characterization*. 2010, 61(6), 589-597. DOI: 10.1016/j.matchar.2010.03.002.
- [3] LIU, X., P. CHU a C. DING Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004, 47(3-4), 49-121. DOI: 10.1016/j.mser.2004.11.001.
- [4] ŠIMŮNEK, A. *Dentální implantologie*. 1. vyd. Hradec Králové: Nucleus, 2001. ISBN 80-862-2515-1.
- [5] <https://www.google.com/patents/EP1465581A1> [online]. In: . b.r. [cit. 2017-01-07].
- [6] AZO Materials. *AZO Materials* [online]. b.r. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://www.azom.com/>
- [7] [Http://www.armat.cz/pdf/specifikace-nerezovych-oceli-chemicke-slozeni.pdf](http://www.armat.cz/pdf/specifikace-nerezovych-oceli-chemicke-slozeni.pdf) [online]. b.r. [cit. 2017-01-07].
- [8] JANOVEC, J., J. CEJP a J. STEIDL. *Perspektivní materiály*. Vyd. 3., přeprac. V Praze: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 978-80-01-04167-3.
- [9] [Http://c.ymcdn.com/sites/www.titanium.org/resource/resmgr/2005_2009_papers/DuYuxuan_2009.pdf](http://c.ymcdn.com/sites/www.titanium.org/resource/resmgr/2005_2009_papers/DuYuxuan_2009.pdf) [online]. In: . b.r. [cit. 2017-01-07].
- [10] ŠVEC, P. *Konštrukčné materiály*. 1. vyd. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2010. Edícia vysokoškolských učebníc. ISBN 978-80-227-3386-1.
- [11] KRČIL, J. *Vlastnosti a struktura oxidických vrstev na slitinách titanu*. Praha, 2014. Diplomová práce. České Vysoké Učení Technické, Fakulta strojní.
- [12] ZORN, G., I. GOTMAN, E. GUTMANAS, R. ADADI, G. SALITRA a C. SUKENIK Surface Modification of Ti45Nb Alloy with an Alkylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayer. *Chemistry of Materials*. 2005, 17(16), 4218-4226. DOI: 10.1021/cm050477f.

- [13] GODLEY, R., D. STAROSVETSKY a I. GOTMAN Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2006, 17(1), 63-67. DOI: 10.1007/s10856-006-6330-6.
- [14] HOSSEINI, S. Fatigue of Ti-6Al-4V. *Biomedical Engineering - Technical Applications in Medicine*. InTech, 2012. DOI: 10.5772/45753. ISBN 978-953-51-0733-0.
- [15] GOMES, C., L. MOREIRA, V. SANTOS, A. RAMOS, J. LYON, C. SOARES a F. SANTOS Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants. *Genetics and Molecular Biology*. 2011, 34(1), 116-121. DOI: 10.1590/S1415-47572010005000118.
- [16] KRČIL, J. *Nanášení a charakterizace oxidových vrstev na titanu*. Praha, 2012. Bakalářská práce. České Vysoké Učení Technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství. Vedoucí práce Ing. Jana Sobotová, Ph.D.
- [17] VELEBIL D.. *Národní muzeum v Praze, mineralogicko-petrologické oddělení* [online]. b.r. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: www.velebil.net
- [18] KRATOCHVÍL, F. Oxid titaničitý. In: *Epitesty - RNDr. František Kratochvíl* [online]. b.r. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://www.epitesty.cz/pasports/T%20040.pdf>
- [19] *Wikipedie* [online]. b.r. [cit. 2017-01-08]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/>
- [20] MORAVEC, H., J. FOJT, V. FILIP a L. JOSKA *MODIFIKACE POVRCHU TITANU PRO MEDICÍNSKÉ APLIKACE*. Praha 6, 2013. Referát. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28.
- [21] JAMESH, M., T.S.N. SANKARA NARAYANAN a Paul CHU Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate. *Materials Chemistry and Physics*. 2013, 138(2-3), 565-572. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.12.020.
- [22] SOCHA, V. *Termická oxidace titanových slitin a jejich povlaků*. Praha, 2016. Bakalářská práce. České Vysoké Učení Technické v Praze, Fakulta strojní.
- [23] BRUNE, D., R. HELLBORG, H. WHITLOW a O. HUNDERI. *Surface characterization*. Wiley-VCH: Scandinavia sciencepublicatione, 1997.
- [24] JAMESH, M. a Paul K. CHU *Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate*. b.r..

8. Seznam použitých zkratek a symbolů:

Zkratka	Název	Jednotka
E	Youngův modul pružnosti	[GPa]
Ti	Titan	
Mn	Mangan	
Mo	Molybden	
C	Uhlík	
Si	Křemík	
Ni	Nikl	
Fe	Železo	
Cr	Chrom	
O	Kyslík	
H	Vodík	
N	Dusík	
Nb	Niob	
V	Vanad	
Al	Hliník	
W	Wolfram	
hm. %	Hmotnostní procento	
H12	Hexagonálně těsně středěná mřížka	
K8	Kubická protorově středěná mřížka	
M _s	Počátek martenzitické přeměny	
M _f	Konec martenzitické přeměny	
TiO ₂	Oxid titaničitý	
TiO	Oxid titanitý	
Ti ₂ O ₃	Oxid titanatý	

CP	Comercially pure
ASTM	American society for testing and materials
nm	Nanometr
pH	Vodíkový exponent
UV	Ultrafialové záření
IR	Infračervené záření
α Ti	α fáze titanu
β Ti	β fáze titanu
MAO	Micro-arc oxidation
SiO ₂	Oxid křemičitý
HF	Kyselina fluorovodíková
HNO ₃	Kyselina dusičná
H ₂ O	Voda
mA	Miliampér
V	Volt
1M	Jednomolární
μ m	mikrometr

9. Seznam použitých obrázků:

Obrázek 1: Rovnovážný diagram Ti slitin s prvky, které I) zvyšují transformační teplotu a II) tuto teplotu snižují [5].	15
Obrázek 2: Lisovací stroj LECO PR-4X.	21
Obrázek 3: Bruska LECO GPX 300.	26
Obrázek 4: Časový průběh termické oxidace (parametry: 600°C/8 hodin).	27
Obrázek 5: Schéma připraveného vzorku pro měření tloušťky ox. vrstvy [22].	28
Obrázek 6: Reálný vzorek připravený pro měření ox. vrstvy.	28
Obrázek 7: Nádrž a zdroj napětí použité pro anodickou oxidaci.	29
Obrázek 8: Oxidická vrstva po termické oxidaci na CP Ti.	35
Obrázek 9: Oxidická vrstva po termické oxidaci na Ti6Al4V.	35
Obrázek 10: Oxidická vrstva po termické oxidaci na Ti39Nb.	35
Obrázek 11: Oxidická vrstva po anodické oxidaci na CP Ti.	40
Obrázek 12: Oxidická vrstva po anodické oxidaci na Ti6Al4V.	40
Obrázek 13: Oxidická vrstva po anodické oxidaci na Ti39Nb.	40
Obrázek 14: Vliv způsobu oxidace na tloušťku oxidické vrstvy vzorků ze sledovaných materiálů.	41

10. Seznam použitých tabulek:

Tabulka 1: Porovnání mechanických vlastností vybraných biomateriálů a lidské kosti [5], [6].	9
Tabulka 2: Chemické složení korozivzdorné oceli 316L [7].	10
Tabulka 3: Chemické složení CP titanu grade 2 [4].	10
Tabulka 4: Chemické složení titanové slitiny Ti6Al4V [8].	10
Tabulka 5: Chemické složení titanové slitiny Ti45Nb [9].	10
Tabulka 6: Chemické složení amerického titanu ASTM grade 1-4 [4].	14
Tabulka 7: Mechanické vlastnosti CP titanu grade 1-4 [8].	14
Tabulka 8: Změna zbarvení povrchu základních materiálů po termické oxidaci.	30
Tabulka 9: Porovnání tloušťky oxidické a přechodné vrstvy na vzorcích po termické ox.	32
Tabulka 10: Porovnání výsledků termické oxidace CP titanu předložené práce, práce [16] a práce [22].	33
Tabulka 11: Porovnání výsledků termické oxidace slitin TiNb předložené práce a [22].	34
Tabulka 12: Změna zbarvení povrchu základních materiálů po anodické oxidaci.	36
Tabulka 13: Vliv způsobu oxidace na zbarvení vzorků ze sledovaných materiálů.	37
Tabulka 14: Porovnání tloušťky oxidické vrstvy na vzorcích po anodické oxidaci.	38
Tabulka 15: Porovnání tlouštěk oxidických vrstev připravených různými metodami.	39