

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE  
FAKULTA STROJNÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Zlepšení vlastností povrchů slitiny CoCrMo oxidací a nitridací  
Improvement of surface properties of CoCrMo alloy by oxidation and nitridation

AUTOR: Tomáš Jánský

STUDIJNÍ PROGRAM: Výrobní a materiálové inženýrství

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc.

PRAHA 2019

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Jánský** Jméno: **Tomáš** Osobní číslo: **412242**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**  
Studijní program: **Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Výrobní a materiálové inženýrství**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Zlepšení vlastností povrchů slitiny CoCrMo oxidací a nitridací**

Název diplomové práce anglicky:

**Improvement of surface properties of CoCrMo alloy by oxidation and nitridation**

Pokyny pro vypracování:

1. Prostudovat literaturu a sestavit rešerši vhodných metod přípravy a technologií úprav povrchu a metod pro hodnocení jejich vlastností.
2. Vybrat vhodný materiál a připravit vzorky pro měření (tj. provést broušení, leštění a připravit oxidaci vzorků).
3. Změřit otěr a charakteristiky povrchu (včetně změny tvrdosti u povrchu oxidovaných a nitridovaných vzorků).
4. Vyhodnotit a srovnat výsledky měření obou typů povrchů.
5. Zpracovat tabulky, grafy a obrazové přílohy, sepsat bakalářskou práci.

Seznam doporučené literatury:

- [1] A Matthews, S Franklin, K Holmberg, Tribological coatings: contact mechanisms and selection. J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 5463–5475 doi:10.1088/0022-3727/40/18/S07
- [2] G. Wang and H. Zreiqat. Functional Coatings of Films for Hard-Tissue Applications. Materiale [online]. 9. 7. 2010 [cit. 2014-12-20]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/7/3994>
- [3] J. Çelik, Ö. Bayrak, A. Alasaran, İ. Kaymaz, A.F. Yetim, Effects of plasma nitriding on mechanical and tribological properties of CoCrMo alloy. Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2433–2438
- [4] A.Celik, M. Aslan et al., Wear Behaviour of Plasma Oxidized CoCrMo Alloy under Dry and Simulated Body Fluid Condition. Journal of Bionic Engineering 11 (2014) 303–310

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc., ústav materiálového inženýrství FS**

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

Datum zadání diplomové práce: **01.04.2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **26.07.2019**

Platnost zadání diplomové práce: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc.  
podpis vedoucí(ho) práce

\_\_\_\_\_  
prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

**17. 4. 2019**  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci na téma „**Zlepšení vlastností povrchů slitiny CoCrMo oxidací a nitridací**“ vypracoval samostatně a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne: .....

.....  
Podpis

# Anotace

**Název práce:** Zlepšení vlastností povrchů slitiny CoCrMo oxidací a nitridací

**Autor práce:** Tomáš Jánský

**Vedoucí práce:** doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc.

**Ústav:** Ústav materiálového inženýrství

**Vedoucí ústavu:** prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

**Studijní program:** Strojní inženýrství

**Studijní obor:** Výrobní a materiálové inženýrství

**Univerzita:** ČVUT – Fakulta strojní

Tato diplomová práce se zabývá problematikou povrchových úprav pro zlepšení vlastností (zejména otěruvzdornosti) povrchů slitiny CoCrMo, která se hojně využívá v biomedicínském průmyslu. Teoretická část popisuje mechanismy opotřebení a povrchové úpravy, které zlepšují mechanické vlastnosti. Dále jsou v teoretické části popsány použité experimentální metody a nejpoužívanější kovové materiály – slitiny CoCr – v biomedicínském průmyslu. V závěru teoretické části je popsán vliv studovaných povrchových úprav na zkoumaný materiál CoCrMo ISO 5832-12. Experimentální část se již konkrétně zabývá posuzováním a porovnáním mechanických vlastností použitého materiálu po úpravě povrchu iontovou nitridací a termickou oxidací.

## Klíčová slova

biomateriál, CoCrMo, otěr, termická oxidace, iontová nitridace

## Annotation

**Title:** Improvement of surface properties of CoCrMo alloy by oxidation and nitridation

**Author:** Tomáš Jánský

**Supervisor:** doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc.

**Department:** Department of Material Engineering

**Head of department:** prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

**Study programme:** Mechanical Engineering

**Branch of study:** Production and Materials Engineering

**University:** CTU in Prague

This thesis deals with the issue of surface treatments for improving the properties (especially abrasion resistance) of CoCrMo alloy surfaces, which is abundantly used in the biomedical industry. The theoretical part describes the mechanisms of wear and surface treatments that improve mechanical properties. Furthermore, the theoretical part describes used experimental methods and the most used metal materials of CoCr type in the biomedical industry. At the end of the theoretical part influence of studied surface treatments on the studied material CoCrMo ISO 5832-12 is described. The experimental part already deals with the assessment and comparison of the mechanical properties of the studied material after the surface treatment by plasma nitriding and thermal oxidation.

## Keywords

biomaterial, CoCrMo, abrasion, thermal oxidation, plasma nitriding

## Poděkování

Za trpělivost, cenné rady, konstruktivní připomínky a věnovaný čas tímto děkuji především vedoucímu mé diplomové práce panu doc. RNDr. Vladimírovi Starému, CSc. Déle děkuji panu doc. Ing. Ladislavovi Cvrčkovi, Ph.D. za iontovou nitridaci a panu RNDr. Přemyslovi Vaňkovi, CSc. za termickou oxidaci studovaného materiálu. Také děkuji všem, kteří mi byli nápomocni při přípravě vzorků a při samotných měření. Jmenovitě děkuji panu Ing. Janovi Krčilovi, Ing. Vladimírovi Márovi, Ing. Zdenkovi Toldemu, Ph.D., Ing. Tomášovi Vítů, Ph.D., Ing. Michalovi Junkovi a panu Pavlovi Sachrovi. Poděkování za věnovaný čas patří také paní Ing. Margitě Žaloudkové, Ph.D. z Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR. V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu při celém studiu.

# Obsah

ÚVOD .....	9
TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1 Opotřebení (otěr).....	10
1.1 Abrazivní opotřebení .....	10
1.2 Adhezivní opotřebení .....	11
1.3 Únavové opotřebení.....	11
1.4 Korozní opotřebení .....	11
1.5 Erozivní opotřebení .....	12
2 Studované povrchové úpravy .....	12
2.1 Termická oxidace .....	12
2.2 Iontová oxidace.....	13
2.3 Iontová nitridace .....	14
3 Použité metody hodnocení vlastností vrstvy .....	15
3.1 Měření koeficientu tření metodou PIN on DISC .....	15
3.2 Měření mikrotvrdosti podle Vickerse.....	16
3.3 Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti (DSI) .....	16
3.4 Měření drsnosti povrchu .....	17
3.5 Měření tloušťky vrstvy metodou Calotest .....	17
3.6 Analýza chemického složení povrchu pomocí rentgenové spektrometrie .....	18
3.7 Měření obsahu uhlíku ve spalovacím analyzátoru .....	18
4 Kovové materiály pro biomedicinské aplikace .....	19
4.1 Korozivzdorná ocel.....	19
4.2 Titan a titanové slitiny .....	20
4.3 Kobaltové slitiny.....	21
4.3.1 Slitina ISO 5832-4.....	23
4.3.2 Slitina ISO 5832-12.....	25
4.3.3 Slitina ISO 5832-5.....	25
4.3.4 Slitina ISO 5832-6.....	26
5 Aplikace kobaltových slitin v medicíně .....	27
5.1 Ortopedické aplikace .....	27
5.1.1 Náhrada kyčelního kloubu .....	27
5.1.2 Náhrada kolenního kloubu .....	28
5.2 Dentální aplikace .....	29
6 Vlastnosti povrchových vrstev na studované kobaltové slitině .....	30

6.1	Termická oxidace .....	30
6.2	Iontová oxidace.....	32
6.3	Iontová nitridace .....	34
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....		36
7	Popis a příprava vzorků.....	36
7.1	Dodané vzorky (vzorky A) .....	36
7.2	Iontová nitridace (vzorky B).....	36
7.3	Termická oxidace (vzorky C) .....	37
8	Postup a podmínky měření .....	37
8.1	Světelná a elektronová mikroskopie.....	37
8.2	Měření koeficientu tření metodou PIN on DISC.....	38
8.3	Měření profilu drážky a výpočet specifického otěru .....	38
8.4	Měření mikrotvrdosti podle Vickerse.....	38
8.5	Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti (DSI) .....	39
8.6	Měření drsnosti povrchu.....	39
8.7	Měření tloušťky vrstvy metodou Calotest .....	39
8.8	Analýza chemického složení povrchu pomocí rentgenové spektrometrie .....	39
8.9	Měření obsahu uhlíku ve spalovacím analyzátoru .....	40
9	Výsledky měření .....	40
9.1	Světelná mikroskopie .....	40
9.2	Elektronová mikroskopie.....	41
9.3	Koeficient tření $\mu$ .....	44
9.3.1	Profil drážek a specifický otěr.....	46
9.4	Mikrotvrdost podle Vickerse .....	49
9.5	Profil tvrdosti do hloubky vrstvy.....	49
9.6	Drsnost povrchu.....	50
9.7	Tloušťka vrstvy vzniklé termickou oxidací (Calotest) .....	51
9.8	EDS analýza chemického složení.....	51
9.9	Obsah uhlíku.....	59
10	Diskuse .....	60
11	Závěr.....	65
12	Použitá literatura .....	67
Seznam obrázků .....		71
Seznam tabulek .....		74



# ÚVOD

Mezi požadavky, které jsou kladené na biomateriály patří vynikající mechanické vlastnosti (pevnost v tahu, únavová pevnost, odolnost proti opotřebení), vysoká odolnost proti korozi a především biokompatibilita (snášlivost materiálů v biologickém prostředí). V dnešní době se jako biomateriály používají kovy, keramika, polymery a kompozity. Pro výrobu kovových implantátů se využívá korozivzdorná ocel, titanové slitiny a slitiny kobaltu. Nejčastěji se pro tyto účely využívá slitina CoCrMo. Tato slitina je složena ze dvou základních prvků Co a Cr, kdy Co je obsaženo až 65 %. Molybden se do slitiny přidává k dosažení jemnějších zrn, což vede k vyšší pevnosti po odlévání nebo kování. Chrom zvyšuje odolnost proti korozi a ve slitině je ho obsaženo až 30 %. Většina ortopedických implantátů z materiálu CoCrMo je vyrobena jako odlitek (ISO 5832-4), což může vést k určitým nevýhodám, jako jsou vady odlitků, velikost zrna, dendritická struktura a tím způsobená nižší únavová pevnost a pevnost v tahu. Těmto nevýhodám se dá vyhnout výrobou lékařských implantátů za použití kovaných CoCrMo slitin (ISO 5832-12). Určitou nevýhodou, která spojuje obě jmenované slitiny je potenciální toxicita kobaltu a chromu. Použitím povrchových úprav je možné na slitinách CoCrMo dosáhnout nejen lepších mechanických vlastností, ale také je možné minimalizovat efekt toxicity Co a Cr. V této práci se konkrétně budeme zabývat perspektivní kovanou slitinou CoCrMo ISO 5832-12 a vlivem iontové nitridace a termické oxidace na její mechanické vlastnosti.

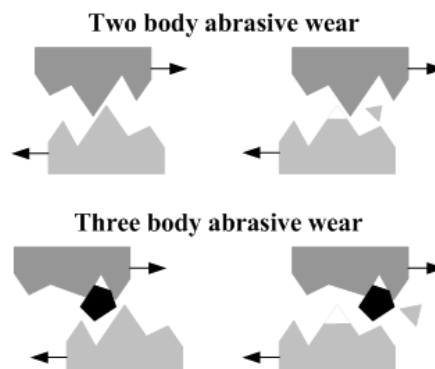
# TEORETICKÁ ČÁST

## 1 Opotřebení (otěr)

Opotřebení vlivem otěru lze charakterizovat jako poškození, postupné odstraňování nebo jako deformaci materiálu na pevných površích. Příčiny otěru mohou být mechanické (např. eroze) nebo chemické (např. koroze). Otěr spolu s dalšími procesy, jako je únava materiálu a tečení, způsobuje rozpad funkčních povrchů, což může vést ke ztrátě funkčnosti nebo materiálovému selhání. Při otěru dochází k plastickému poškození povrchu, což vede k oddělení částic povrchu zvaných debris. Velikost těchto částic se může pohybovat od milimetrů po nanometry. Tento proces může nastat kontaktem dvou pevných látek, ale také při kontaktu pevné a kapalné látky. Míra opotřebení je ovlivněna několika faktory, jako jsou typ a velikost zatížení, typ pohybu, mazání a teplota. V závislosti na tribologickém systému lze pozorovat různé druhy a mechanismy otěru [1].

### 1.1 Abrazivní opotřebení

Jedná se o jedno z nejčastějších druhů opotřebení. K abrazivnímu opotřebení dochází při otěru tvrdšího materiálu s vyšší hrubostí proti měkčímu povrchu. Norma ASTM jej definuje jako ztrátu materiálu v důsledku tvrdých částic nebo tvrdých výčnělků, které se pohybují mezi dvěma funkčními povrchy. Na funkčním povrchu tak dochází k vydírání materiálu a tvoření rýh. Pokud se v procesu tření vyskytují pouze dvě třecí části, jedná se o takzvanou dvoubodovou abrazi (two body abraze). V tomto případě opotřebení měkčího materiálu způsobeno nerovnostmi tvrdšího materiálu. Pokud je opotřebení způsobeno tvrdými částicemi (zrny) zachycenými mezi funkčními třecími povrchy, dochází k takzvané třibodové abrazi (three body abraze). Mechanismus abrazivního opotřebení je znázorněn na **Obr. 1** [2].



**Obr. 1** Mechanismus abrazivního opotřebení [2]

## 1.2 Adhezivní opotřebení

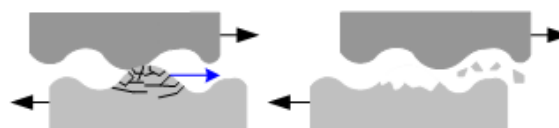
Tento typ otěru lze pozorovat mezi dvěma povrchy během tření a obecně se jedná o nechtěné přesunutí mikroskopických částí povrchu jednoho materiálu do funkčního povrchu druhého materiálu. K adhezivnímu opotřebení dochází vlivem porušení mikrospojů vzniklých během interakce povrchových nerovností a dochází tak k částečnému natavení nerovnosti vzájemným tlakem a otěrem, svaření těchto nerovností a následným utržením spoje. Faktory, které zásadně ovlivňují vznik adhezivního opotřebení jsou poloměr zakřivení mikronerovností, zatížení, rychlost pohybu a schopnost materiálu vytvářet adhezivní spoje. Mechanismus adhezivního opotřebení je znázorněn na **Obr. 2** [2].



**Obr. 2** Mechanismus adhezivního opotřebení [2]

## 1.3 Únavové opotřebení

K únavovému opotřebení dochází při opakovaném namáhání během tření, kdy zatížení přesáhne únavovou pevnost daného materiálu. Při únavovém opotřebení vznikají na povrchu materiálu trhlinky, které se dále šíří do podpovrchové oblasti. Tyto trhlinky se mohou spojit, což má za následek oddělení kusů materiálu. Jedním z typů únavového opotřebení je tzv. fretting (vibrační opotřebení). Takové opotřebení je způsobené cyklickým posouváním dvou povrchů proti sobě s malou amplitudou. Třecí síla vyvolá střídavé tahové a tlakové napětí, které má za následek únavu povrchu a následné porušení. Mechanismus takového opotřebení je znázorněn na **Obr. 3** [2].



**Obr. 3** Mechanismus únavového opotřebení (fretting) [2]

## 1.4 Korozní opotřebení

Takové opotřebení může být urychleno korozí (oxidací) třecích povrchů. Vlivem nárůstu teploty při tření dochází ke kontinuálnímu odstraňování vrstvy oxidů z povrchu materiálu a následně ke tvorbě nových oxidů, které podporují korozní opotřebení. Částice

tvrdých oxidů, které jsou zachyceny mezi třecí plochy navíc zvyšují míru opotřebení, kdy dochází k takzvané three body abrazi [2].

## 1.5 Erozivní opotřebení

Erozivní opotřebení je způsobeno nárazem částic (pevných, kapalných nebo plyných), které odstraňují fragmenty materiálu z povrchu vlivem hybnosti. K tomuto opotřebení dochází například u ložisek, která jsou mazána olejem, kdy olej vystupuje z mezery mezi povrchem ložiska a čepu, tlak oleje rychle klesá, což vytváří podmínky pro tvorbu bublin. Tyto bubliny se pak zhroutí a vytvoří rázovou vlnu, která vede k odstranění částic z povrchu materiálu [2].

## 2 Studované povrchové úpravy

Přestože v posledních letech došlo k velkým pokrokům ve vývoji kloubních náhrad, je opotřebení stále velkým problémem, který snižuje životnost implantátu a zvyšuje riziko jeho selhání. Například u mladých pacientů, jejichž životní styl je více aktivní, nedosahují kloubní implantáty ani poloviny své životnosti, která je obvykle 15–20 let. Z dlouhodobého hlediska ovlivňuje životnost kloubních náhrad opotřebení v důsledku otěru. S novou generací kovových náhrad bylo sice toto opotřebení značně sníženo, obavy z formování otěrových nanočástic, které vedou ke zvýšení hladiny kobaltu a chromu, však stále přetrvávají. V současné době je kvalita a životnost kovových kloubních náhrad ovlivňována především povrchovými úpravami, které zlepšují jejich tribologické vlastnosti [3].

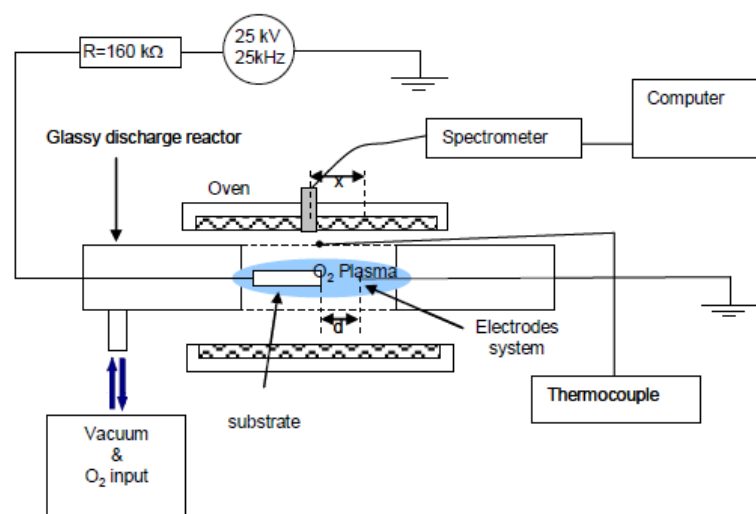
### 2.1 Termická oxidace

Termická oxidace je jednou z nejjednodušších metod, jak na povrchu kovu vytvořit tenkou vrstvu oxidu. Vystavením povrchu kovového materiálu (Cr, Ti, Al aj.) vlivu standardní atmosféry za pokojové teploty vzniká nativní oxidová vrstva. Tato vrstva je obecně velmi tenká, typicky menší, než 10 nm v závislosti na oxidovaném materiálu. Principem termické oxidace je ohřátí kovu v oxidační peci na určitou vyšší teplotu. Oxidační pece mohou být dvojího typu, a to oxidační pece s řízenou atmosférou nebo bez řízené atmosféry. Hlavním rozdílem je atmosféra, ve které k termické oxidaci dochází. Termická oxidace v oxidační peci s řízenou atmosférou probíhá v atmosféře 100 % O<sub>2</sub>, zatímco u druhého případu probíhá v tzv. laboratorní atmosféře, která obsahuje přibližně 20 % O<sub>2</sub>. Výhodou pece s řízenou atmosférou je vyšší koncentrace kyslíku, což může mít vliv na růst a vlastnosti vrstvy a díky proudícímu O<sub>2</sub> také na rozložení teploty během procesu oxidace. Během ohřevu reaguje kyslík na povrchu s kovem

a vytváří se vrstvy oxidů kovů. Takto vytvořené vrstvy mohou vést například ke zvýšení tvrdosti a celkově ke zlepšení tribologických vlastností oxidovaného materiálu. Tloušťka a tvrdost vrstvy oxidu závisí především na teplotě procesu a času. S rostoucí teplotou roste také rychlost termické oxidace [4].

## 2.2 Iontová oxidace

Iontová neboli plazmová oxidace je také formou povrchové modifikace, která se principem podobá iontové nitridaci a je jí možné použít namísto termické oxidace. Proces probíhá ve vakuové nádobě, kde je udržován snížený tlak ve směsi oxidačního plynu (Ar, O). Pro nasycení povrchu kyslíkem je používáno částečně ionizovaného plazmatu, který obsahuje elektrony a pozitivně a negativně nabité ionty, díky kterým dochází k difúzi a vytvoření oxidové vrstvy na povrchu substrátu. Taková vrstva může dosáhnout tloušťky až několik desítek mikrometrů. Tloušťka vrstvy závisí na oxidovaném materiálu a může být velmi přesně řízena změnou parametrů plazmatu, jako je elektrický výkon, tlak a poměr Ar/O. Výhodou plazmatické oxidace oproti termické oxidaci je, že může být prováděna při nižších teplotách (300–500°C). Princip iontové oxidace je znázorněn na **Obr. 4** [5].

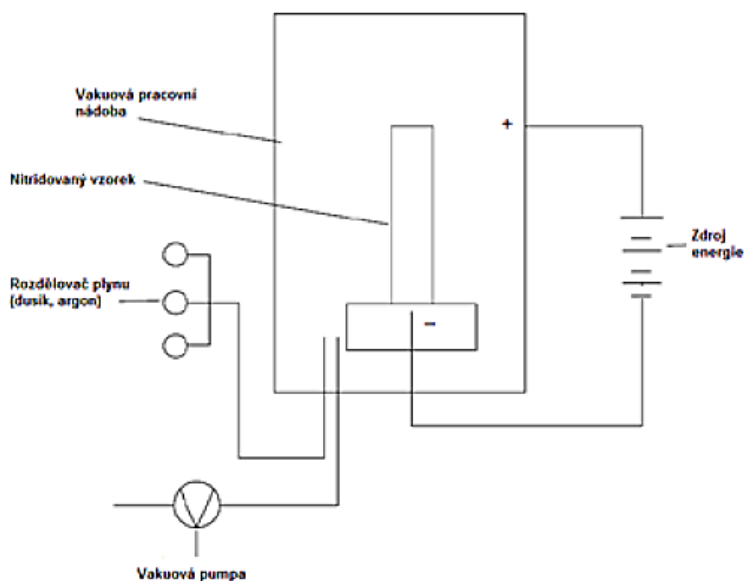


**Obr. 4** Princip iontové oxidace [5]

V současné době se používají metody PIII (Plasma-immersion ion implantation) a HIPIMS (High-power impulse magnetron sputtering). V případě PII se jedná o metodu modifikace povrchu extrakcí akcelerovaných iontů do plazmy, která vzniká aplikací pulzního stejnosměrného proudu. Metoda HIPIMS se využívá pro nanášení velmi tenkých vrstev magnetronovým naprašováním. Iontová oxidace je uvedena, protože se pro úpravu povrchu CoCrMo zdá být velice perspektivní [6; 7].

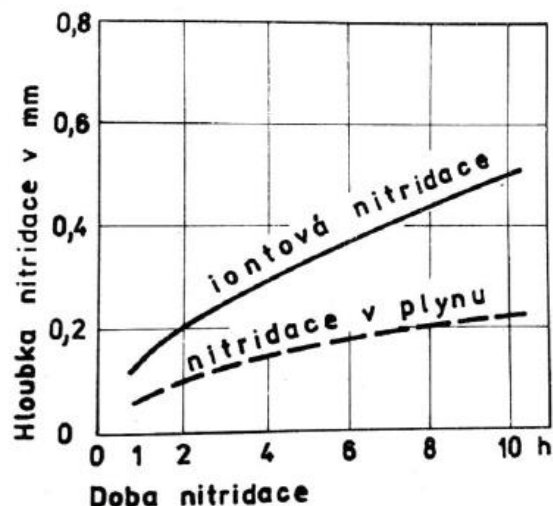
## 2.3 Iontová nitridace

Iontová nitridace, také označovaná jako plazmová nitridace nebo nitridace v doutnavém výboji se využívá k ovlivnění struktury povrchové vrstvy nasycením povrchu dusíkem. Pro tento proces je používáno částečně ionizovaného plazmatu, které obsahuje ionty, elektrony a také značné množství neutrálních částic. Nitridované komponenty jsou umístěny ve vakuové nádobě (anoda +) a jsou vodivě uloženy na katodě (-). V nádobě se udržuje podtlak ve směsi Ar a N. Jednoduché schéma jednotky pro iontovou nitridaci je znázorněno na **Obr. 5**. Po zapojení stejnosměrného proudu o napětí 400 – 1000 V vznikne mezi katodou a anodou anomální doutnavý výboj. V něm dochází k ionizaci plynu. Kladné ionty jsou urychlovány směrem ke katodě a povrchu nitridovaných komponent. Část dusíkových iontů absorbuje na povrchu součástí. Odsud pomocí difuze se dusík dostává dovnitř materiálu. Kromě toho se při dopadu kladných iontů dusíku na součásti část energie mění na teplo a tím jsou komponenty ohřívány. Nárazem jsou z povrchu při vyšší energii iontů také vyráženy atomy materiálu, které se mohou dále srážet s atomy dusíku.



**Obr. 5** Schéma zařízení pro iontovou nitridaci [8]

Oproti klasickým způsobům nitridace má iontová nitridace značné výhody. Nitridovaná vrstva se vytváří rychleji, což umožňuje dvojnásobné až pětinasobně zkrácení doby nitridace (**Obr. 6**). Po iontové nitridaci má povrch vysokou tvrdost, odolnost proti opotřebení a teple, odolnost proti určitým prostředím, odolnosti proti zadírání a vyšší mez únavy [9; 10].



Obr. 6 Porovnání růstu nitridační vrstvy [9]

### 3 Použité metody hodnocení vlastností vrstvy

K tomu, aby bylo možné popsat vlastnosti materiálu a případně aplikované vrstvy, je potřeba využít několik základních a sérii doplňujících metod měření vlastností vrstvy. Základní metoda pro hodnocení vlastností vrstvy, kterou jsme využili v naší práci je měření koeficientu tření metodou PIN on DISC a následného specifického otěru pomocí optického profilometru. Mezi další základní metody hodnocení vrstvy patří měření mikrotvrdomosti podle Vickerse a instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti (DSI). Mezi doplňující metody měření vlastností vrstvy se řadí například měření drsnosti povrchu a měření tloušťky vrstvy pomocí metody Calotest. V neposlední řadě pak analýza chemického složení povrchu pomocí elektronového buzení. Tyto metody budou podrobněji popsány v následujících subkapitolách.

#### 3.1 Měření koeficientu tření metodou PIN on DISC

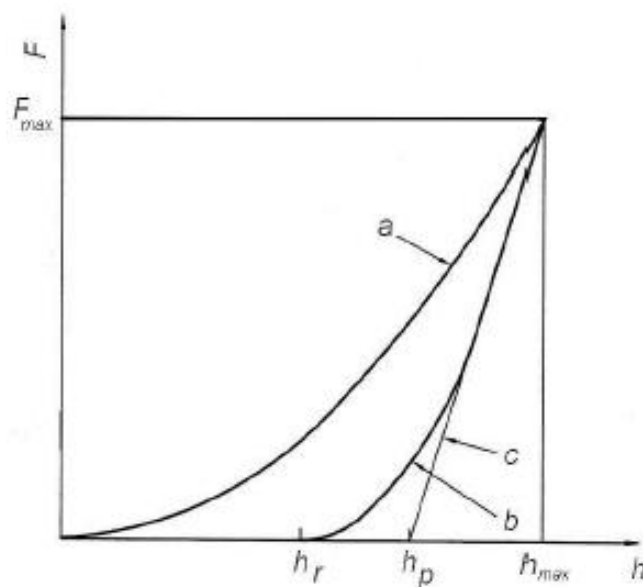
Při metodě PIN on DISC je na povrchu vzorku (DISC) zatíženo tělíčko (PIN) předem definovanou silou  $F$ , které je v určité vzdálenosti od středu vzorku  $r$ , kolem kterého se vzorek otáčí. Vzorek se začne otáčet, vykoná předem stanovený počet otáček a určí se dráha, kterou tělíčko uběhne po vzorku za určitý čas a danou rychlostí. Výstupem je graf závislosti koeficientu tření na uběhnuté dráze a čase. Na vzorku se dále pomocí optického profilometru analyzuje hloubka, tvar a okolí drážky [11].

## 3.2 Měření mikrotvrdomosti podle Vickerse

Princip této zkoušky spočívá ve vtlačování diamantového indentoru ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu do povrchu vzorku zkušebním zatížením  $F$ . V případě měření mikrotvrdomosti má maximální zatížení rozsah  $HV_{0,01}$  až  $HV_{0,2}$  (0,09807 až 1,961 N) [12].

## 3.3 Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti (DSI)

Metoda DSI (depth sensing indentation) neboli tzv. instrumentovaná zkouška tvrdosti se provádí na speciálních zařízeních pomocí nanoindentoru. Indentory pro měření tvrdosti jsou vyráběny z diamantu a mají obvykle tvar tří- nebo čtyřbokého jehlanu (Berkovich, Vickers). Zjišťuje se tak tvrdost materiálu, především tenkých povlaků a vrstev, při extrémně nízkých hodnotách zatížení (až 1 nN). Hloubka vtisku při takových hodnotách zatížení může být pouhých 0,1 nm. Principem instrumentované vnikací zkoušky je detekce okamžité změny hloubky průniku indentoru do zkoumaného materiálu v závislosti na plynulém nárůstu/poklesu zatížení v průběhu celého zatěžovacího a odlehčovacího procesu. Grafickým zpracováním dat z přístroje vzniká charakteristická indentační křivka zatížení/hloubka vtisku, která je znázorněna na **Obr. 7** [13].



**Obr. 7** Schématické znázornění indentační křivky při elasticko-plastické odezvě materiálu, kde:  $a$  – zatěžovací křivka,  $b$  – odlehčovací křivka,  $c$  – tečna ke křivce  $b$  v  $F_{max}$ ,  $h_r$  – zbytková hloubka vtisku,  $h_p$  – redukovaná hloubka vtisku,  $h_{max}$  – maximální hloubka vtisku při  $F_{max}$  [13]

Jelikož je možné měřicí přístroj napojit přímo na PC, jsou průběhy zkoušek ihned zaznamenány současně s vyhodnocením některých materiálových parametrů. Číselná hodnota



tvrdosti se obecně definuje jako podíl působící maximální velikosti síly  $F_{max}$  a zbytkové kontaktní plochy vtisku  $A_S$ , matematicky:

$$H = \frac{F_{max}}{A_S}$$

Daleko častěji a v hojně míře se pak používá především vtisková tvrdost  $H_{IT}$ , která je mírou resistance k trvalé deformaci nebo poškození a je definována jako:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_P} = \frac{F_{max}}{24,50 \cdot h_p^2}$$

kde  $A_P$  je průmět kontaktní plochy indentoru ve vzdálenosti  $h_p$  od hrotu,  $h_p$  je hloubka kontaktu vnikacího tělesa se zkušebním tělesem při  $F_{max}$  [13].

### 3.4 Měření drsnosti povrchu

Mezi nejvíce používané metody měření struktury povrchu patří dotyková metoda. Tato metoda umožňuje získání normalizovaných i nenormalizovaných hodnot drsnosti povrchu. K takovým měřením se využívají dotykové profiloměry s postupnou transformací profilu. Principem takového měření je posouvání měřicího hrotu po kontrolovaném povrchu. Změny výšky hrotu, které jsou způsobené vlivem nerovností povrchu, jsou zaznamenávány v mnohonásobném zvětšení. Výstupem měření jsou různé parametry, které popisují tvar povrchu. Jedná se například o parametry  $Ra$  (střední aritmetická hodnota drsnosti),  $Rz$  (maximální výška profilu),  $Rq$  (střední kvadratická hodnota drsnosti) a  $Rt$  (největší rozsah mezi špičkami a důlky) [14].

### 3.5 Měření tloušťky vrstvy metodou Calotest

Principem metody Calotest spočívá ve vybroušení kulového vrchlíku do zkoumaného vzorku pomocí ocelové kuličky o daném poloměru (obvykle 12,5 mm) potřené diamantovou pastou. Takový kulový vrchlík se na průmětu jeví jako mezikružší. Toto mezikružší se poté mikroskopicky proměří a poloměry kružnic  $r_1$  a  $r_2$  se dosadí do vzorečku

$$a = \sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2}$$

kde  $a$  je tloušťka vrstvy,  $R$  je poloměr ocelové kuličky,  $r_1$  je poloměr menší kružnice a  $r_2$  je poloměr větší kružnice [15].

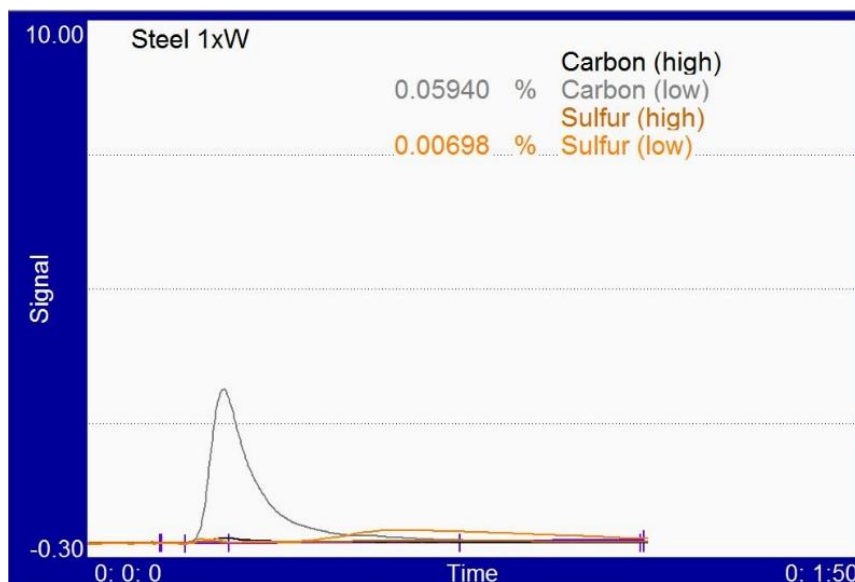
### **3.6 Analýza chemického složení povrchu pomocí rentgenové spektrometrie**

Tato metoda se s výhodou používá například v analytických elektronových mikroskopech v systému SEM nebo STEM. Elektrony jsou zde využity primárně k vytváření obrazu. Při pohybu elektronů vzniká i rentgenové záření, které má pro každý prvek jistou charakteristickou energii, která je následně užita k identifikaci prvků obsažených ve vzorku. K detekci a analýze rentgenového záření ze vzorku se využívá dvou základních systémů, WDS a EDS. U systému EDS (energetický disperzní systém) je vznikající rentgenové záření zachycováno detektorem, ve kterém jsou fotony přeměněny na elektrický signál (elektrický puls). Tento elektrický puls je přiřazen ve spektru určité hodnotě. V další části zařízení, v tzv. mnohokanálovém analyzátoru, jsou pulsy rozděleny podle velikosti a je vytvořeno spektrum. Takové spektrum je tvořeno píky charakteristického záření prvků, které jsou přítomny v materiálu a pozadím, které je vytvořeno brzdným zářením. Prvně se určuje energie píků ve spektru a provádí se tzv. kvalitativní analýza (určení obsažených prvků v materiálu). Pro určení obsahu těchto prvků v materiálu se využívá kvantitativní analýza. Výstupem kvantitativní analýzy jsou pak složení vzorku v hmotnostních a atomárních procentech prvků obsažených ve vzorku [16; 17].

### **3.7 Měření obsahu uhlíku ve spalovacím analyzátoru**

Studovaný materiál CoCrMo může obsahovat různé množství uhlíku [18], proto bylo metodou spalování vzorku zjišťováno, zdali se jedná o materiál s označením LW (low carbon) nebo HW (high carbon). Principem této metody je spálení vzorku ve vysokofrekvenční (HF) indukční peci a následná analýza spalin. Vzorek analyzovaného materiálu o hmotnosti do 1 g je umístěn do keramického kelímku a zasypan akcelerátorem. Akcelerátor je nutné použít pro dosažení optimální interakce elektromagnetického pole s HF cívkou a předání dostatečné energie pro dosažení úplného roztavení vzorku. Akcelerátory se liší podle typu a materiálu vzorku, nejčastěji se používá wolfram, měď, ocel a cín. Do spalovací komory se v průběhu spalování pod tlakem přivádí  $O_2$ , čímž se v peci dosáhne ideální atmosféry pro dokonalé spálení vzorku (přes  $1500^\circ C$ ) a dojde tak k uvolnění veškerého uhlíku a síry ve formě sloučenin  $CO_2$  a  $SO_2$ . Očištěný a vysušený proud spalin, který se skládá z  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  a případně malého množství  $CO$  je připraven pro kvantifikace. Kvantifikace je dosaženo použitím vysoce selektivních a stabilních detektorů. Nejdříve jsou plyny vedeny přes infračervené detektory, které selektivně stanovují pouze obsah  $SO_2$ . Dále je proud plynu směřován do vyhřívané

oxidační pece s oxidačním reagentem (PtSiO<sub>2</sub>). Zde je provedena katalýza CO a CO<sub>2</sub> a ve stejný moment je převeden již detekovaný SO<sub>2</sub> na SO<sub>3</sub>. Následně proud plynu směřuje do trubice s celulózou, kde je zachyceno SO<sub>3</sub>. Nyní proud plynu obsahuje jen O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> a může tak dojít k závěrečnému výpočtu obsahu C. Výstup takové analýzy je znázorněn na **Obr. 8** [19].



**Obr. 8** Výstup měření obsahu uhlíku spalovací metodou [výstup z měřicího přístroje]

## 4 Kovové materiály pro biomedicinské aplikace

Kovy a jejich slitiny představují nejvýznamnější skupinu materiálů používaných v medicíně. Příčinou jsou dobré mechanické vlastnosti, které lze dále modifikovat podle potřeby a druhu aplikace technologií výroby (tepelné zpracování, použití přísadových prvků). Obecně jsou na vlastnosti kovových materiálů používaných k výrobě implantátů kladeny velmi vysoké nároky. Tyto materiály musí splňovat určitá konstrukční kritéria a kritéria pro možnost užití v lidském těle. Prvním důležitým kritériem je biochemické kritérium (biokompatibilita). Do této kategorie patří biologická nezávadnost, dále korozní odolnost a nedráždivost (vyloučení alergických reakcí). Druhým kritériem je biomechanické kritérium. Materiál musí mít vysokou únavovou pevnost a odolnost proti opotřebení [20].

### 4.1 Korozivzdorná ocel

Před zavedením nerezové oceli v biomedicinském průmyslu byly implantáty vyráběny z čistých kovů, které často vykazovaly nižší odolnost proti korozi a nižší mechanickou pevnost. Tato omezení byla do určité míry vyřešena právě zavedením korozivzdorné oceli. Vysoká odolnost proti korozi je zaručena obsahem chromu a niklu (**Tab. 1**) [21; 22].

**Tab. 1** Chemické složení korozivzdorné oceli ISO 5832-1 (AISI 316L) [21]

Prvek	Obsah [%]
C	0,030 max.
Mn	2,00 max.
P	0,025 max.
S	0,010 max.
Si	0,75 max.
Cr	17,00 – 19,00
Ni	13,00 – 15,00
Mo	2,25 – 3,00
N	0,10 max.
Cu	0,50 max.
Fe	Bal.

Nejčastěji používanou korozivzdornou ocelí v biomedicínském průmyslu je ocel ISO 5832-1 (AISI 316L a její modifikace ASTM F138, F139), kde označení L znamená, že obsah uhlíku ve slitině je menší než 0,03 %. Ve srovnání s Ti dosahuje tato ocel horší biokompatibility, avšak pro své mechanické vlastnosti (**Tab. 2**) a cenu je stále používaná k výrobě šroubů, hřebů, destiček pro léčbu fraktur a pro dočasné fixace [22; 23].

**Tab. 2** Typické mechanické vlastnosti korozivzdorné oceli ISO 5832-1 (AISI 316L) [23]

Materiál (ISO)	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	E [GPa]	Mez únavy (10 <sup>7</sup> cyklů) [MPa]
ISO 5832-1 (kováno za studena)	1351	1213	190	820

## 4.2 Titan a titanové slitiny

Vývoj, a především používání titanu, jako materiálu pro lékařské a zubní použití se v posledních letech dramaticky zvýšil. Příčinou je vynikající biokompatibilita, odolnost proti korozi a žádoucí fyzikální a mechanické vlastnosti. V porovnání s korozivzdornou ocelí má titan a jeho slitiny o 50 % lepší poměr pevnosti a hmotnosti, což z titanu a jeho slitin činí vhodnější alternativu pro aplikace s vysokým zatížením. Chemická odolnost a oxidová vrstva, která se rychle vytváří na povrchu Ti a podporuje integraci buněk, umožňuje mnohem silnější interakci mezi implantátem a živou tkání ve srovnání s korozivzdornou ocelí. Mechanické vlastnosti titanu a jeho slitin lze dále zlepšovat např. žíháním a kalením. Mezi nejvíce používané biomateriály obsahující titan patří technicky (komerčně) čistý titan cpTi ISO 5832-2 (ASTM F67) a titanová slitina Ti6Al4V ISO 5832-3 (ASTM F136). V současné době se objevuje u cpTi

další dělení Ti Grade 1-4 podle obsahu příměsí. Chemické složení cpTi je uvedeno v **Tab. 3**, v **Tab. 4** je uvedeno chemické složení Ti6Al4V [22; 23; 24].

**Tab. 3** Chemické složení technicky (komerčně) čistého cpTi [23]

Prvek	Obsah [%]
C	0,10 max.
Fe	0,50 max.
H	0,0125 – 0,015
N	0,05 max.
O	0,40 max.
Ti	Bal.

**Tab. 4** Chemické složení titanové slitiny Ti6Al4V [23]

Prvek	Obsah [%]
C	0,08 max.
Fe	0,25 max.
H	0,0125 max.
N	0,05 max.
O	0,13 max.
Al	5,5 – 6,5
V	3,5 – 4,5
Ti	Bal.

Na vrcholu titanových slitin používaných v biomedicinském průmyslu je pak objemový nanostrukturní titan. Nanostrukturní technický čistý titan (nTi) se vykazuje mimořádnými mechanickými vlastnostmi vhodnými pro případy použití v implantologii. Jsou to především vysoká pevnost a mez kluzu spojená s minimální toxicitou a minimálním alergenním potenciálem. Mechanické vlastnosti Ti a jeho slitin jsou uvedeny v **Tab. 5** [25].

**Tab. 5** Typické mechanické vlastnosti Ti a jeho slitin [23]

Materiál (ISO)	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	E [GPa]	Mez únavy (10 <sup>7</sup> cyklů) [MPa]
ISO 5832-2	760	485	110	300
ISO 5832-3	965	896	116	620
nTi	1240	1200	100	620 (při 10 <sup>6</sup> cyklů)

### 4.3 Kobaltové slitiny

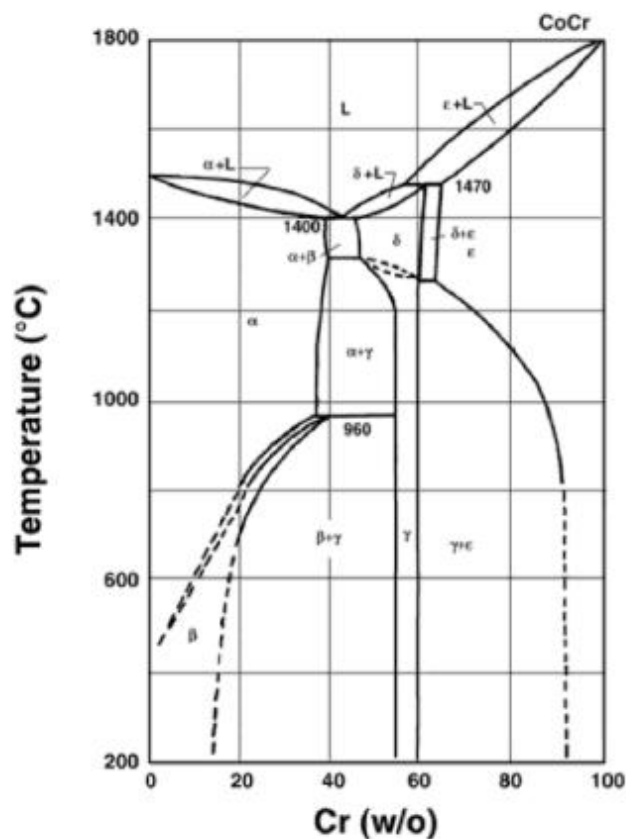
Biokompatibilní materiály na bázi Co patří mezi progresivní materiály používané v lékařských aplikacích. Zásadní uplatnění nalézají chromkobaltové a chromniklové slitiny v oblasti dentálních aplikací a ve výrobě kloubních náhrad (především třecích ploch).

V dentálních aplikacích se z biomechanického a biochemického hlediska pak především osvědčily chromkobaltové slitiny, které dnes již téměř kompletně nahrazují některé dříve používané amalgámy. Oproti titanu a jeho slitinám sice vykazují kobaltové slitiny horší biokompatibilitu a vyšší modul pružnosti, ale implantáty vyrobené z kobaltových slitin mají ve srovnání s titanovými slitinami vyšší odolnost proti opotřebení a oproti čistému titanu mají také větší odolnost proti korozi, což zaručuje jejich rozsáhlé využití v biomedicínském průmyslu. Životnost implantátu z kobaltových slitin se blíží životnosti keramických náhrad. K výrobě implantátů jsou používány doposud nejčastěji kobaltové slitiny: litá ISO 5832-4 (ASTM F75), tvářená ISO 5832-12 (ASTM F799), tvářená ISO 5832-5 (ASTM F90) a slitina ISO 5832-6 (ASTM F562). Uvedené slitiny se liší chemickým složením a způsobem zpracování, na čemž závisí i konečná materiálová struktura (**Tab. 6**) [22; 26; 27].

**Tab. 6** Chemické složení v % a způsob zpracování jednotlivých kobaltových slitin [21]

Materiál	ISO 5832-4 (Co28Cr6Mo)		ISO 5832-12 (Co28Cr6Mo)		ISO 5832-5 (Co20Cr15W10Ni)		ISO 5832-6 (Co35Ni20Cr10Mo)	
	Zpracování		Odlévaná		Tvářená		Tvářená	
Prvek	min	max	min	max	min	max	min	max
Cr	27,0	30,0	26,0	30,0	19,0	21,0	19,0	21,0
Mo	5,0	7,0	5,0	7,0	-	-	9,0	10,5
Ni	-	2,5	-	1,0	9,0	11,0	33,0	37,0
Fe	-	0,75	-	0,75	-	3,0	9,0	10,5
C	-	0,35	-	0,35	0,05	0,15	-	0,025
Si	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-	0,15
Mn	-	1,0	-	1,0	-	2,0	-	0,15
W	-	0,2	-	-	14,0	16,0	-	-
P	-	0,02	-	-	-	0,04	-	0,015
S	-	0,01	-	-	-	0,03	-	0,01
N	-	0,25	-	0,25	-	-	-	-
Al	-	0,3	-	-	-	-	-	-
Bo	-	0,01	-	-	-	-	-	0,015
Ti	-	-	-	-	-	-	-	1,0
Co	Bal.							

Kobalt může pevný roztok tvořit až z 65 %, následuje Cr, jak je uvedeno na **Obr. 9**. Molybden se do slitiny přidává k dosažení menších zrn ve struktuře, což má za následek vyšší pevnost po odlití nebo tváření [21].



**Obr. 9** Fázový diagram Co-Cr [21]

Tyto faktory mají zásadní vliv na mechanické vlastnosti materiálu (**Tab. 7**) a následně vyrobené kloubní náhrady. V současnosti jsou pro výrobu implantátu nejčastěji používány slitiny CoCrMo (ISO 5832-4 a ISO 5832-12) a CoNiCrMo (ISO 5832-6) [21; 23].

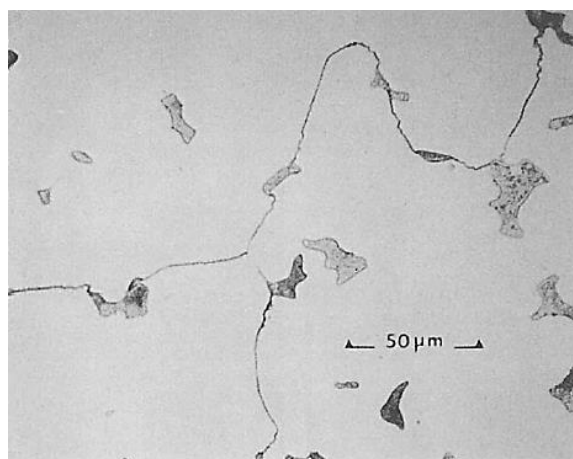
**Tab. 7** Typické mechanické vlastnosti jednotlivých kobaltových slitin [23]

Materiál (ISO)	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	E [MPa]	Mez únavy (10 <sup>7</sup> cyklů) [MPa]
ISO 5832-4	655–889	448–517	210	207–310
ISO 5832-12 (kováno za tepla)	1399–1586	896–1200	210	600–896
ISO 5832-5 (válcováno za studena)	1896	1606	210	586
ISO 5832-6 (kováno za tepla)	1206	965–1000	232	689–793

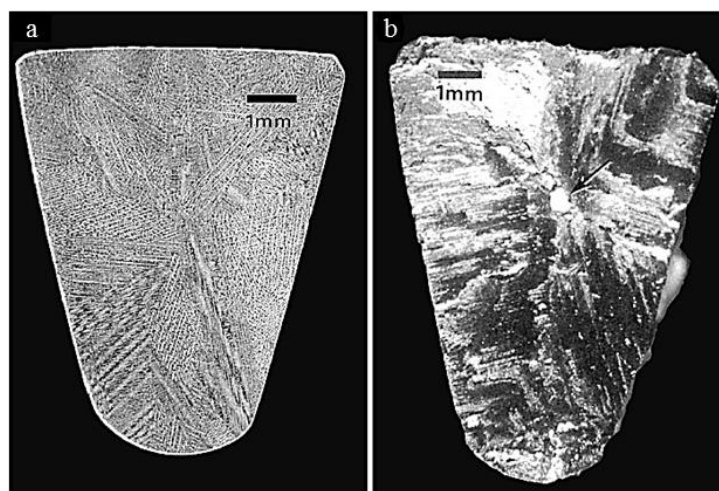
### 4.3.1 Slitina ISO 5832-4

Hlavním atributem této kobaltové slitiny je její korozivzdornost v chloridových prostředích, což souvisí se složením slitiny a oxidem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který se tvoří na povrchu. Tato slitina má dlouhou historii jak v biomedicínském průmyslu, tak průmyslu leteckém. Slitina se

taví při 1350 – 1450°C a roztavená se pod tlakem odlévá do keramických forem požadovaného tvaru. V závislosti na parametrech odlévání se v odlitku mohou vytvářet alespoň tři mikrostruktury, které silně ovlivňují vlastnosti implantátu, často i negativně. Za prvé, slitina F75 (**Obr. 10**) ve tvaru odlitku se obvykle skládá z matrice bohaté na kobalt (alfa fáze) a z mezidendritických karbidů (primárně  $M_{23}C_6$ , kde M reprezentuje Co, Cr a Mo). Za druhé, při tuhnutí během procesu lití dochází nejen ke tvorbě dendritů, ale také k poměrně velké zrnitosti. To je obecně nežádoucím jevem, protože velikost zrna snižuje mez kluzu (vyplývá z Hall – Petchova vztahu). Růst zrna lze dobře vidět na **Obr. 11a**, kde je znázorněn řez kyčelní stopkou vyrobenou odléváním. Třetí případ může nastat při chybě odlévání, kdy dojde například ke zhroucení keramické formy a její částičky zatuhnou uvnitř odlitku (**Obr. 11b**). Vyhnout těmto problémům je možné použitím práškové metalurgie a následovným kováním do konečného tvaru implantátu. Slitina se používá pro dentální aplikace, ortopedické aplikace ale také například v kosmonautice [23; 28].



**Obr. 10** Mikrostruktura odlévané slitiny ISO 5832-4 [23]

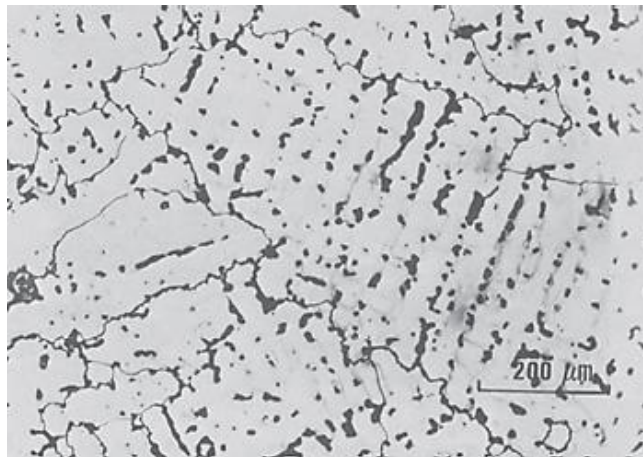


**Obr. 11** (a) Řez kyčelní stopky z ASTM F75, dendritická struktura a růst zrna, (b) Fraktura kyčelní stopky z ISO 5832-4; příčinou může být zhroucení keramické formy [23]



### 4.3.2 Slitina ISO 5832-12

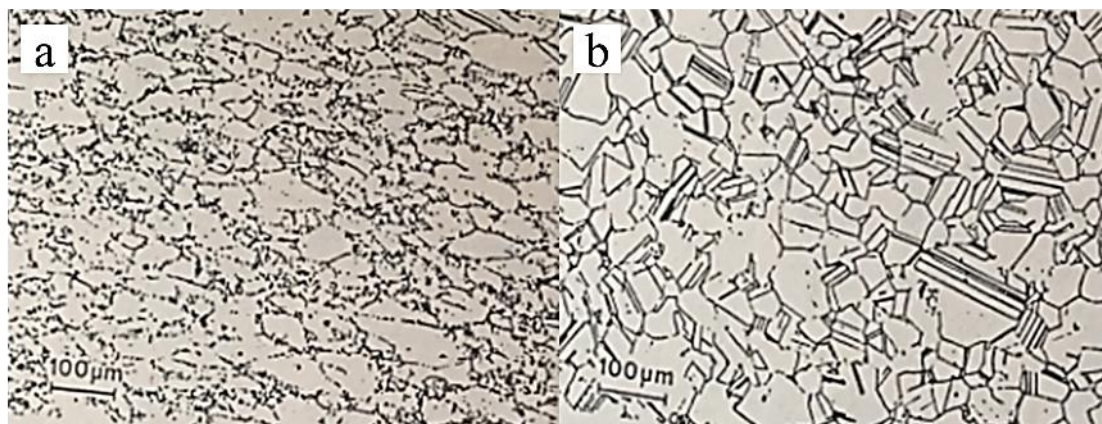
Slitina ISO 5832-12 je v podstatě modifikovaná slitina F75, která je po odlití dále za tepla (800°C) mechanicky zpracována kováním. Slitina je proto někdy známá jako termomechanicky zpracovaná CoCrMo slitina. Chemickým složením se od ISO 5832-4 liší jen velmi nepatrně (**Tab. 6**). Vlivem menších zrn ve struktuře (**Obr. 12**) můžeme u této slitiny pozorovat téměř dvojnásobné zvětšení meze pevnosti, meze kluzu a meze únavy, než je tomu u slitiny F75 (**Tab. 7**). Tato slitina se využívá především pro ortopedické aplikace [23; 28].



**Obr. 12** Mikrostruktura ISO 5832-12 po termomechanickém zpracování [29]

### 4.3.3 Slitina ISO 5832-5

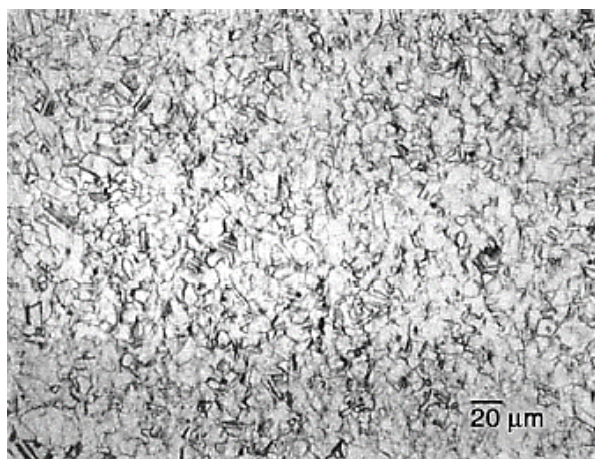
Tato kobaltová slitina, známá také pod označením Haynes Stellite 25 (HS-25) je založena na CoCrW<sub>Ni</sub>. Do slitiny se přidává wolfram a nikl pro zlepšení výroby a obrobitelnosti. Chemickým složením se už značně liší od slitiny ISO 5832-4 (**Tab. 5**). Mechanické vlastnosti slitiny ISO 5832-5 v žíhaném stavu jsou velmi podobné mechanickým vlastnostem slitiny ISO 5832-4. Tvářením za studena a přetvořením 44 %, se mechanické vlastnosti zlepší téměř dvojnásobně. Slitina CoCrW<sub>Ni</sub> má po tvářením austenitickou strukturu, která je tvořena protáhlými zrny (**Obr. 13a**). Po žíhání a následné rekrytalizaci vznikají ve struktuře polyederická zrna austenitu s typickými deskami hexagonálního martenzitu (**Obr. 13b**). Kování, případně válcování za teplot nad 650°C vede k tvorbě austenitické struktury s protaženými zrny, přičemž nedochází k rekrytalizaci. Tvářením za studena, při teplotě nižší než 650°C vzniká jemnější struktura (velikost zrna a částic) [23; 30].



**Obr. 13** (A) Mikrostruktura tvářené slitiny ISO 5832-5, (B) Mikrostruktura tvářené slitiny ISO 5832-5 žíhané pod teplotou 890 °C [30]

#### 4.3.4 Slitina ISO 5832-6

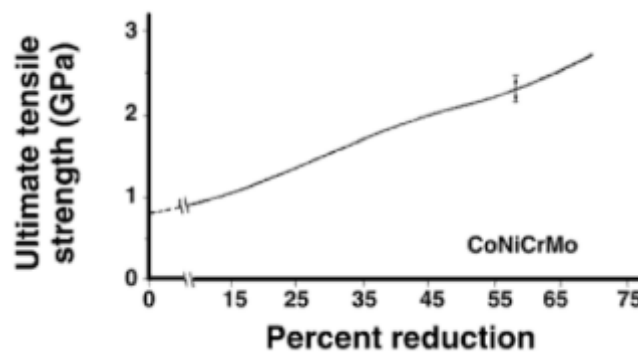
Slitina ISO 5832-6, založená na CoNiCrMo a také známá pod označením MP35N (v teplotním intervalu 425 – 650°C je multifázová MP a obsahuje 35 % Co a Ni) je jednou z nejslibnějších tvářených kobaltových slitin, která může být tepelně zpracována a tvářena. Struktura této slitiny je tvořena jemnými austenitickými zrny. Po odlévání a ochlazení je ve struktuře přítomen martenzit, který při teplotě nad 650°C transformuje na austenit. Po následném ochlazení na pokojovou teplotu je austenitická struktura zachována, podobně jako je tomu u slitiny CoCrMo. Při stárnutí této slitiny v teplotní oblasti 425 – 650°C vzniká jemný martenzit a v něm precipitáty  $\text{Co}_3\text{Mo}$ , čímž se dosahuje výrazného zvětšení pevnosti. Struktura této slitiny je uvedena na **Obr. 14** [30].



**Obr. 14** Mikrostruktura tvářené slitiny ASTM ISO 5832-6 [23]

Zvětšení pevnosti v tahu je také dosaženo tvářením za studena, kdy se pevnost v tahu značně zvyšuje. Vztah pevnosti v tahu na rozsahu tvářením za studena je vidět na **Obr. 15**. Slitina vykazuje vysoký stupeň korozní odolnosti při namáhání v prostředích obsahujících chloridové

ionty. Abrasivní vlastnosti tvářené CoNiCrMo slitiny jsou podobné odlévané slitině CoCrMo (zhruba 0,14 mm/rok při simulaci otěru u kyčelního kloubu [21]). Taková hodnota otěru není v biomedicínském průmyslu akceptovatelná a proto se tato slitina nedoporučuje pro výrobu třecích ploch u kloubních protéz. Vynikající únavová pevnost a pevnost v tahu tvářené slitiny CoNiCrMo dělají z tohoto materiálu velmi vhodnou alternativu pro výrobu takových částí implantátů, které vyžadují dlouhou životnost. To je případ stopek protéz kyčelního kloubu [21; 23].



**Obr. 15** Závislost pevnosti v tahu slitiny ISO 5832-6 na rozsahu přetvoření [21]

## 5 Aplikace kobaltových slitin v medicíně

Jak již bylo výše uvedeno, kobaltové slitiny jsou pro své vlastnosti hojně užívány v biomedicínském průmyslu. V současné době jsou pro výrobu implantátů v největším počtu používány slitiny CoCrMo (ISO 5832-4, ISO 5832-12) a CoNiCrMo (ISO 5832-6). Nejedná se pouze o produkci kloubních implantátů (ortopedické aplikace), ale také o aplikace dentální a kardiovaskulární [21].

### 5.1 Ortopedické aplikace

Nejnámější aplikační oblastí kobaltových slitin jsou ortopedické implantáty. Osteoartróza a revmatoidní artritida ovlivňují části volně pohyblivých (synoviálních) kloubů, jako jsou součásti kloubu kyčelního, kloub kolenní, ramenní, kotníkový a loketní [20].

#### 5.1.1 Náhrada kyčelního kloubu

Náhrada kyčelního kloubu patří dnes k těm nejrozšířenějším. Jen v České republice je ročně implantováno více než 10 000 totálních endoprotéz a toto číslo dále poroste, jelikož i počet aktivně žijících lidí roste. Kyčelní kloub je největším, velice důležitým a velmi zatěžovaným kloubem v těle, proto je na něj upřena největší pozornost a jeho vývoj oproti

ostatním náhradám postupuje rychleji. U nás se výrobou těchto implantátů zabývá především firma Beznoska s.r.o. (**Obr. 16** a **Obr. 17**). V zahraničí například firma Smith&Nephew (**Obr. 18**) [31].



**Obr. 16** Krček kyčelního kloubu, CoCrMo ISO 5832-12 [32]



**Obr. 17** Hlavice kyčelního kloubu, CoCrMo ISO 5832-12 [32]



**Obr. 18** Náhrada kyčelního kloubu, Birmingham Hip Resurfacing (BHR) systém, CoCrMo ISO 5832-12 [33]

## 5.1.2 Náhrada kolenního kloubu

Kolenní kloub patří k nejsložitějším a zároveň k největším kloubům lidského těla. V koleni se spojují stehenní kost (femur), holenní kost (tibiie) a česka. Potřeba umělého kloubu nastává v momentě fraktury, případně při složitějších onemocněních jako je například artróza, osová deformita nebo kostní nádor. Kolenní endoprotéza se skládá z náhrady femuru, tibiie a chrupavky (nízkotlaký vysokomolekulární polyethylen – UHMWPE). Z kobaltových slitin se

vyrábí především femorální část. U nás se produkcí zabývá firma Medin (**Obr. 19**) a firma Beznoska s.r.o. (**Obr. 20**) [31].



**Obr. 19** Femorální komponenta Vektor, CrCrMo ISO 5832-4 [34]



**Obr. 20** Totální náhrada kolenního kloubu – typ SVL/RP, CoCrMo ISO 5832-4 [32]

## 5.2 Dentální aplikace

Kobaltové slitiny jako materiál pro dentální aplikace jsou velmi populární pro svou korozní odolnost v tak agresivním prostředí, jako jsou lidská ústa a dobré mechanické vlastnosti. Kromě toho mají tyto slitiny lepší biokompatibilitu a odolnost proti otěru než korozivzdorné oceli. Pro tyto aplikace byly vyvinuty speciální kobaltové slitiny jako Vitalium 2000, Oralium a CoCrMo slitiny Remanium®. Jedná se o odlévané kobaltové slitiny, které se chemickým složením blíží ke slitině ISO 5832-4. V zahraničí se výrobou těchto implantátů zabývá například firma Dentaurem (**Obr. 21** a **Obr. 22**) [35].





**Obr. 21** Skeletová náhrada s můstkem, Remanium® [36]



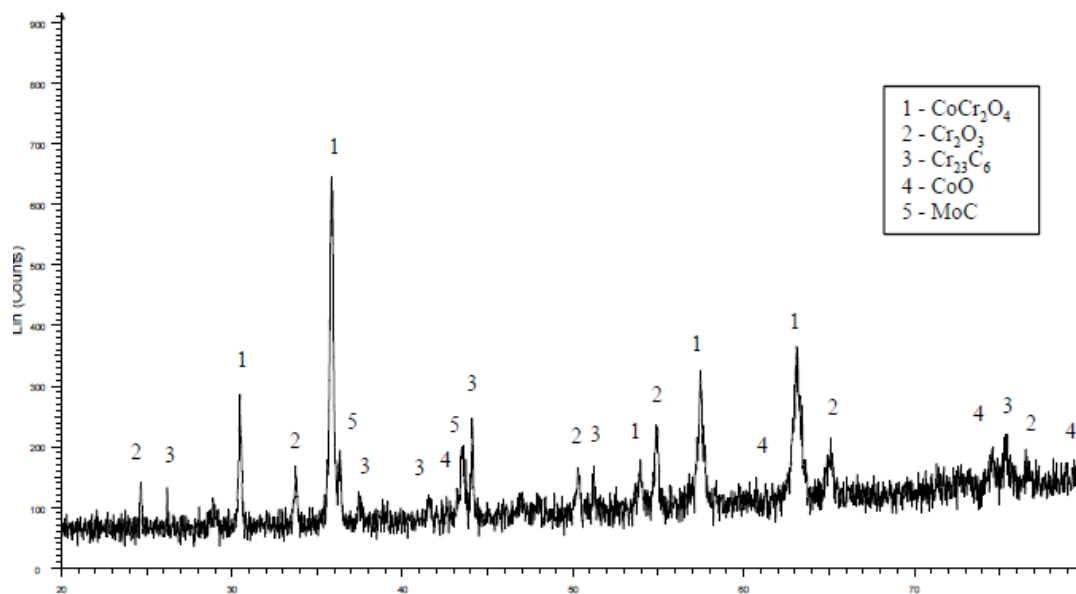
**Obr. 22** Samostatná korunka, Remanium® [36]

## **6 Vlastnosti povrchových vrstev na studované kobaltové slitině**

### **6.1 Termická oxidace**

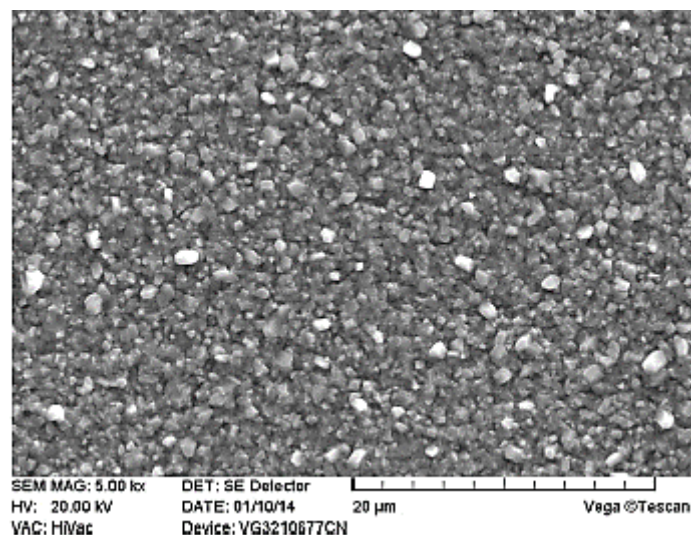
Experiment, který popisuje *Guo F. a kol.* [37], se zabývá termickou oxidací bez řízené atmosféry. Termická oxidace zde probíhá v tzv. laboratorní atmosféře při teplotě 950°C (2 hod). Stejně jako u ostatních experimentů (např. *Celik A. a kol.* [38]), se při XRD (difrakce rentgenového záření) analýze na materiálu CoCrMo ISO 5832-12 typicky objevuje 5 píků (dominantní FCC  $\alpha$  fáze a HCP  $\epsilon$  fáze). Čím více atomů kyslíku difunduje do substrátu během termické oxidace, tím více reaguje Cr s  $O_2$  za vzniku dominantního oxidu  $Cr_2O_3$ . Chrom v porovnání s Co a Mo reaguje s ostatními prvky mnohem lépe ve vyšších teplotách kvůli jeho vyšší úrovni reaktivity. Z tohoto důvodu jsou intenzity ostatních sloučenin vzniklých při termické oxidaci relativně nízké ( $CoO$ ,  $MoC$ ,  $Cr_{23}C_6$ ). Oxid kobaltnatý  $CoO$  je typickým oxidem, který vzniká při termické oxidaci bez řízené atmosféry. Tento oxid je však velmi nestabilní a snadno reaguje s jinými sloučeninami vzniklými na povrchu, zejména pak s  $Cr_2O_3$ .

Vzniká tak páteřní oxid  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , který je specifický pro termickou oxidaci. Hypotézou je, že právě tento oxid vede k velkému zlepšení tvrdosti sloučeniny  $\text{CoCrMo}$  oxidované bez řízené atmosféry. Tento jev byl pozorován také v případě experimentu, který provedl *Izman S. a kol.* [39], kde byl vzorek oxidován bez řízené atmosféry při teplotě  $1160^\circ\text{C}$  (3 hod). Nejstabilnějším prvkem v substrátové matici je Mo, který má vyšší atomové číslo než Cr a vyžaduje proto vyšší energii pro reakci s ostatními prvky. Výsledek XRD analýzy je uveden na **Obr. 23**.



**Obr. 23** Výsledek XRD analýzy slitiny  $\text{CoCrMo}$  ISO 5832-12 po termické oxidaci (budící záření  $\text{CuK}\alpha$ ) [39]

U oxidace při vysokých teplotách dochází k velkým změnám, které jsou obzvláště prezentovány v povrchové barvě. Povrch slitiny  $\text{CoCrMo}$  se při termické oxidaci ve vakuu zabarví do tmavě zelené barvy, při termické oxidaci bez řízené atmosféry pak do tmavě šedé barvy, což indikuje změnu složení nebo změnu tloušťky oxidové vrstvy. V důsledku dostatečného přívodu kyslíku dochází na povrchu vzorku oxidovaného v řízené atmosféře k lepšímu růstu krystalů. Drsnost povrchu u termicky oxidovaného vzorku může dosáhnout hodnoty až  $1,6 \mu\text{m}$ . Na **Obr. 24** je uveden snímek povrchu materiálu ze SEM (skenovací elektronová mikroskopie) po termické oxidaci bez řízené atmosféry [37; 38; 39].

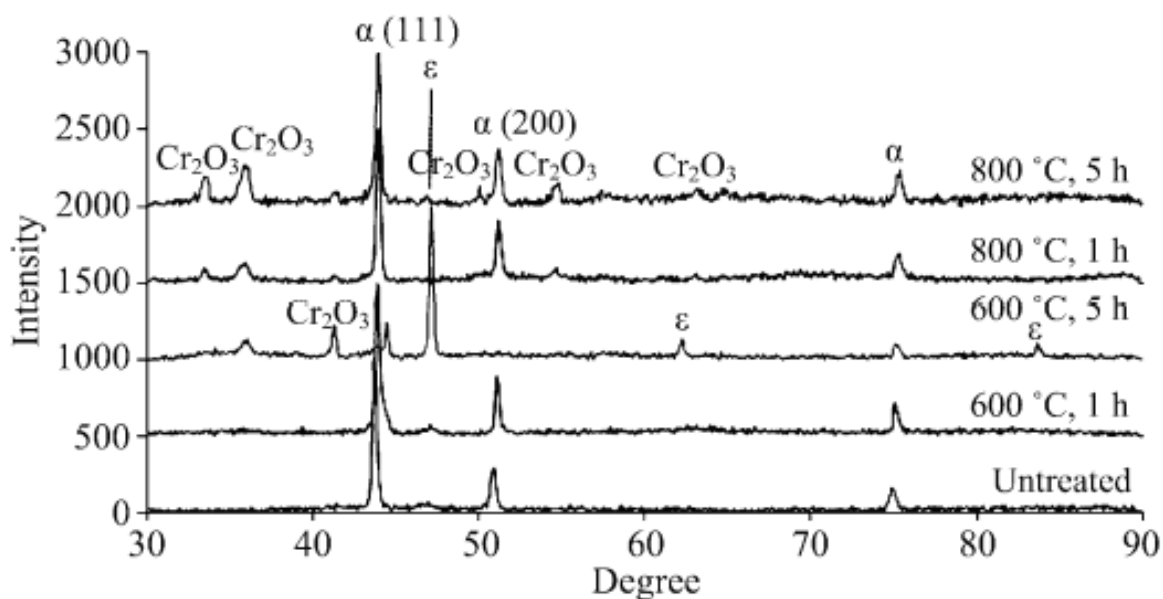


**Obr. 24** SEM snímek povrchu CoCrMo ISO 5832-12 po termické oxidaci bez řízené atmosféry (950°C, 2 hod) [37]

## 6.2 Iontová oxidace

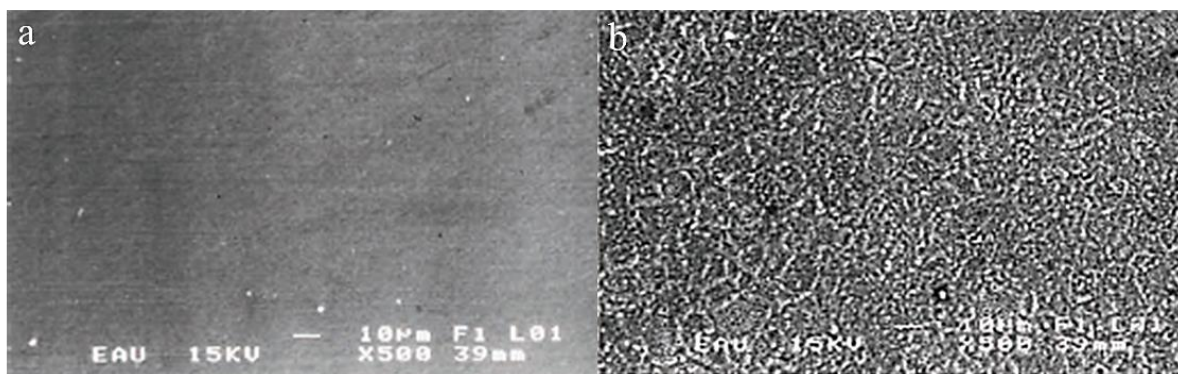
V experimentu, který provedl *Celik. A a kol.* [38] bylo zjištěno, že vzorek ze slitiny CoCrMo ISO 5832-12 se skládá především z FCC  $\alpha$  fáze a z malého množství kobaltové HCP  $\epsilon$  fáze. Po iontové oxidaci se píky fáze  $\alpha$  posouvají do vyšších úhlů a velikost posuvů roste s rostoucím časem procesu a jeho teplotou. Dominantní fází v mikrostruktuře CoCrMo je fáze oxidu chromitého ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Důvodem je především fakt, že atomy chromu mají vyšší afinitu k atomům kyslíku (přednostně vytváří oxidy) než atomy kobaltu. Při nižších teplotách iontové oxidace (600°C) je požadována vyšší aktivační energie atomů k vytvoření oxidů než u vyšších teplot iontové oxidace. Jak dokazuje XRD analýza (**Obr. 25**), tak při iontové oxidaci při teplotě 800°C byla intenzita reflexí oxidových fází vyšší než při teplotě iontové oxidace 600°C. XRD analýza také ukazuje, že intenzita reflexí  $\epsilon$  fáze roste při nižší teplotě procesu s rostoucím časem, ale při vysoké teplotě procesu úplně zaniká.





**Obr. 25** Výsledek XRD analýzy slitiny CoCrMo ISO 5832-12 po iontové oxidaci při různých teplotách a časech (budící záření CuK $\alpha$ ) [40]

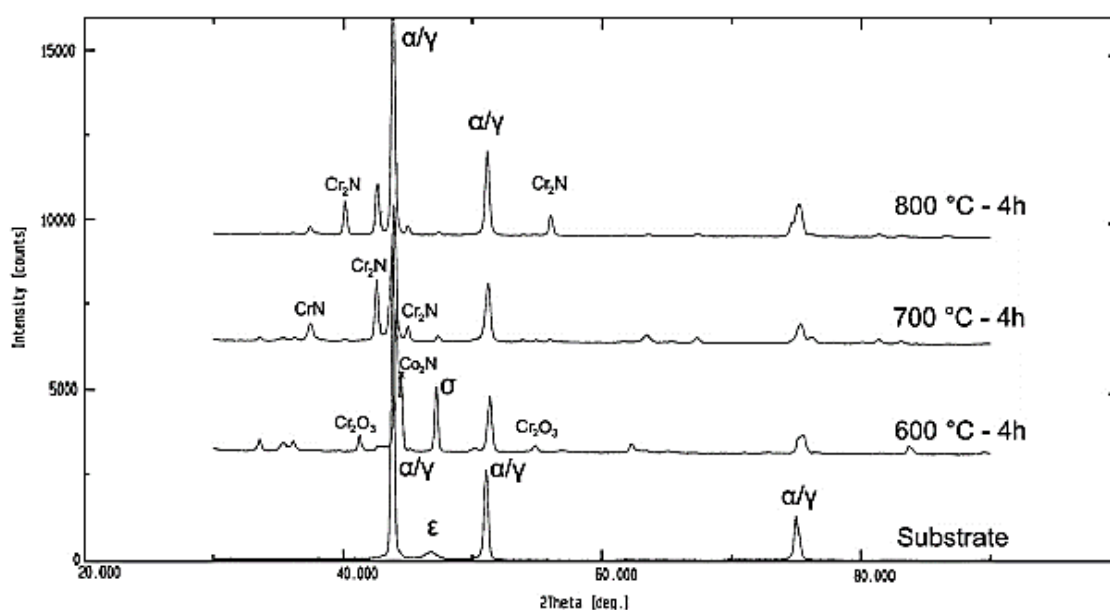
Snímky povrchu pořízené pomocí skenovací elektronové mikroskopie dokazují (**Obr. 26**), že drsnost povrchu roste s rostoucí teplotou procesu a jeho trváním. V případě tohoto experimentu byla nejmenší hodnota drsnosti povrchu naměřena na vzorku, který byl oxidován při teplotě 600°C po dobu 1 h ( $R_a$  0,32 – 0,35  $\mu\text{m}$ ) a nejvyšší hodnota pak na vzorku, který byl oxidován při teplotě 800°C po dobu 5 h (0,75 – 0,80  $\mu\text{m}$ ). Příčinou nárůstu drsnosti povrchu může být nárůst fází Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které rostou na povrchu základního materiálu sloupcovou formou. Množství oxidových fází Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na povrchu vzorku také souvisí s povrchovou tvrdostí materiálu. Na vzorku, který byl oxidován při teplotě 800°C (5 hod), byla naměřena tvrdost až 1650 HV<sub>0,1</sub> [38; 40].



**Obr. 26** (a) SEM snímek povrchu dodaného vzorku CoCrMo ISO 5832-12 a (b) povrchu po iontové oxidaci (800 °C, 5 hod) (b) [40]

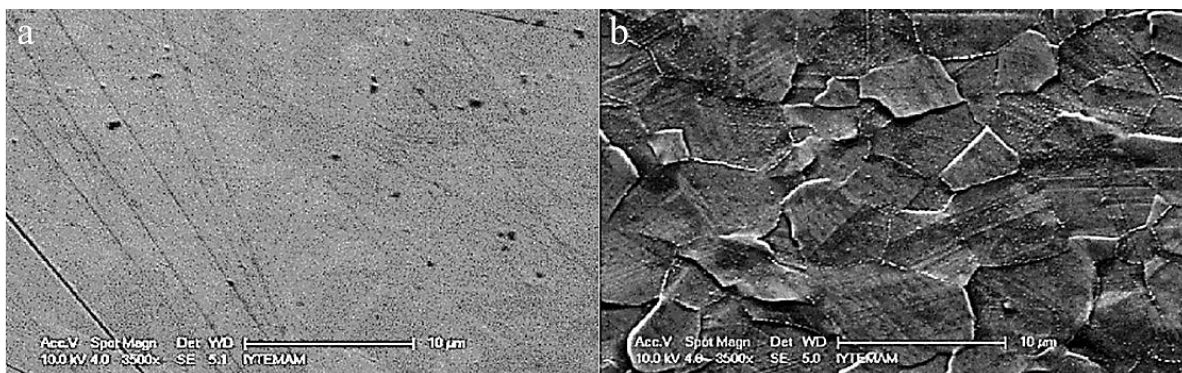
### 6.3 Iontová nitridace

Materiál CoCrMo ISO 5832-12 se skládá hlavně z FCC  $\alpha$  (některé zdroje označují tuto fázi jako FCC  $\gamma$ ) a z malého množství kobaltové HCP  $\epsilon$  fáze. Je dokázáno, že po nitridaci se fáze HCP  $\epsilon$  vytrácí a vzniklá CoCr  $\sigma$  fáze vyskytuje téměř při stejném difrakčním úhlu (**Obr. 27**). Z tohoto difraktogramu je také patrné, že CoCr  $\sigma$  fáze difraktuje do úhlu zhruba  $47^\circ$  při teplotě nitridace  $600^\circ\text{C}$  a množství této fáze roste s délkou iontové nitridace. Na druhou stranu, při zvýšení teploty nitridace na  $700^\circ\text{C}$  tato fáze zaniká. Tento poznatek potvrdil ve svém experimentu i Wang. *Q a kol.* [41]. S rostoucí teplotou a rostoucím časem nitridace také roste množství nitridových precipitátů CrN a Cr<sub>2</sub>N.

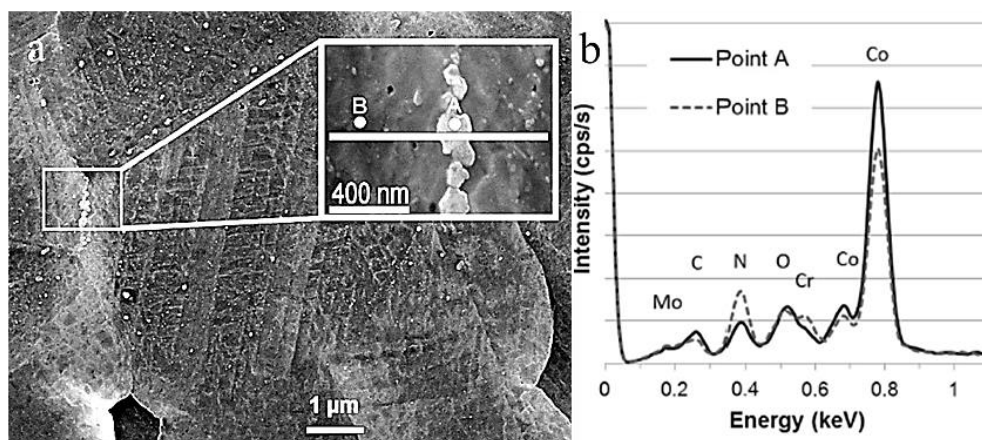


**Obr. 27** Výsledek XRD analýzy slitiny CoCrMo ISO 5832-12 po iontové nitridaci při různých teplotách (budící záření  $\text{CuK}\alpha$ ) [38]

Snímky povrchu pořízené pomocí skenovací elektronové mikroskopie (**Obr. 28**) naznačují že, povrch dodaného i nitridovaného vzorku je homogenní. Obrázek povrchu nitridovaného vzorku ukazuje elasto-plastické poškození, zapříčiněné tlakovým napětím během začleňování dusíku do FCC  $\gamma$  fáze a rozšiřováním mřížky. Na povrchu jednoho ze zrn byly pozorovány skluzové roviny se specifickou orientací [42]. Velikosti zrn se liší v závislosti na krystalografické orientaci. Zejména u hranic zrn jsou pozorovatelné bílé oblasti. Z podrobné EDS analýzy pak vyplývá, že tyto bílé oblasti nejsou nitridy chrómu, ale částice oxidu kobaltu (**Obr. 29**). Už na první pohled je patrné, že hodnota drsnosti povrchu se po iontové nitridaci zvyšuje. Příčinou je začlenění dusíku do FCC  $\gamma$  fáze. Drsnost povrchu se může zvýšit až na desetinásobek původní hodnoty [38; 41; 42].



**Obr. 28** (a) SEM snímek povrchu dodaného vzorku CoCrMo ISO 5832-12 a (b) povrchu po iontové nitridaci (400 °C, 2 hod) (b) [42]



**Obr. 29** (a) Detailní SEM snímek bílé oblasti na povrchu nitridovaného vzorku a (b) její EDS analýza [42]

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část této diplomové práce se zabývá změnou (zlepšením) některých mechanických vlastností (tvrdost, otěruvzdornost) povrchu slitiny CoCrMo ISO 5832-12 LW (low carbon) užitím buď termické oxidace nebo iontové nitridace. Mechanické vlastnosti jsou ověřovány metodami pro hodnocení vlastností vzniklé vrstvy. Následně jsou porovnány naměřené hodnoty mezi povrchem dodaného vzorku, povrchem po termické oxidaci a povrchem po iontové nitridaci. Většina experimentů byla provedena na FS ČVUT v laboratořích Ústavu materiálového inženýrství (ÚMI).

## 7 Popis a příprava vzorků

### 7.1 Dodané vzorky (vzorky A)

K provedení experimentů byla použita sada patnácti stejně velkých vzorků materiálu ISO 5832-12 ve tvaru disku o průměru 28,5 mm a výšce 4,5 mm. Všechny tyto vzorky byly nejprve broušeny a poté leštěny na automatické kotoučové brusce (GPX-300, Leco Inc., USA), kdy posledním použitým brusným papírem byl papír s hrubostí 2500. Při leštění byl použit leštící kotouč na nezelezné kovy a povrch kotouče byl smáčen leštící emulzí  $\text{Si}(\text{OH})_2$  (Leco Inc., USA). Broušení a leštění probíhalo tak, aby vzorky měly zrcadlový povrch bez viditelných škrábanců. Po broušení a leštění byla sada rozdělena na tři skupiny po pěti vzorcích, a to na skupinu A (vzorky dodané, bez dalšího chemicko-tepelného zpracování), skupinu B (vzorky dodané, posléze podrobené iontové nitridaci) a skupinu C (vzorky dodané, posléze podrobené termické oxidaci). Kvůli dalším měřením (např. měření profilu tvrdosti do hloubky vrstvy), byl z každé skupiny vytvořen vzorek příčného řezu na metalografické pile (MSX-255-M1, Leco Inc., USA). Takto odříznutá část byla poté ve všech případech zatavena do bakelitu na montážním lisu (PR-4X, Leco Inc., USA) tak, aby po lisování byla viditelná právě odříznutá část vzorku. Tyto vzorky byly poté broušeny a leštěny při stejných parametrech a na stejných zařízeních, jako celé disky.

### 7.2 Iontová nitridace (vzorky B)

Sada pěti dodaných vzorků byla nitridována v povlakovacím zařízení (Flexicoat 850, Hauzer B.V., Holandsko) v laboratořích ÚMI (doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.). Proces iontové nitridace byl proveden ve třech krocích. Nejdříve došlo k zahřátí vzorků ve vakuu,

druhým krokem bylo čištění vzorků za použití argonu a třetím krokem byla samotná iontová nitridace při parametrech uvedených v **Tab. 8**.

**Tab. 8** Parametry iontové nitridace

<b>Teplota nitridace</b>	530 °C
<b>Doba nitridace</b>	4 hodiny
<b>Chlazení</b>	Volné
<b>Předpětí</b>	100 V
<b>Proud výboje</b>	60 A
<b>Průtok Ar</b>	60 sccm/min
<b>Průtok N</b>	60 sccm/min

### 7.3 Termická oxidace (vzorky C)

Sada pěti dodaných vzorků byla termicky oxidována (žhána) v atmosféře čistého kyslíku v trubkové peci (Clare 4.0, Clasic, ČR) na Fyzikálním ústavu AV (RNDr. Přemysl Vaněk, CSc.). Vzorky musely být pro tento proces zmenšeny tak, aby se vešly do keramické vaničky, která se poté vkládá do samotné trubkové pece. Dalším krokem bylo hermetické uzavření komory a vytvoření minimálního pracovního tlaku, což bylo zhruba 2 mbar. Všechny další známé parametry termické oxidace jsou uvedeny v **Tab. 9**.

**Tab. 9** Parametry termické oxidace

<b>Rychlost ohřevu na pracovní teplotu</b>	10 °C/min
<b>Teplota termické oxidace</b>	1000 °C
<b>Výdrž na teplotě</b>	3 hodiny
<b>Chlazení</b>	Volné
<b>Průtok čistého O</b>	30 sccm/min

## 8 Postup a podmínky měření

### 8.1 Světelná a elektronová mikroskopie

V první řadě byly vzorky B a C zdokumentovány na světelném a elektronovém mikroskopu. Měření na světelném mikroskopu (Neophot 32, ZEISS A.G., Německo) probíhalo v laboratořích ÚMI za asistence Ing. Jana Krčila a měření na elektronovém mikroskopu (JSM 5410, JEOL Ltd., Japonsko) probíhalo za asistence Ing. Vladimíra Máry. Zkoumán byl jak povrch těchto vzorků, tak i vzorek v řezu, kde se zkoumala především aplikovaná vrstva a ovlivněná oblast materiálu. Pro získání vhodného kontrastu při elektronové mikroskopii, bylo nutné řezy vzorků B a C naleptat. K naleptání vzorku B (iontová nitridace) bylo použito elektrolytické leptání po dobu 8 s při napětí 10 V, kde jako elektrolyt sloužil 10% roztok

kyseliny šťavelové. Pomocí chemického leptání byl leptán vzorek C (termická oxidace), který byl po dobu zhruba 3 s ponořen do roztoku skládajícího se z 50 ml H<sub>2</sub>O, 50 ml HCl a 10 g CnSO<sub>4</sub>.

## 8.2 Měření koeficientu tření metodou PIN on DISC

Měření koeficientu tření bylo provedeno na jednom vzorku z každé skupiny. Experiment byl proveden na vysokoteplotním tribometru (THT, CSM, Švýcarsko) v laboratořích ÚMI za asistence Ing. Zdeněka Toldeho, Ph.D. Jako hrot (PIN) byla použita ložisková kulička z ocele 100Cr6 o průměru 6 mm. Kulička i vzorky byly před samotným měřením očištěny acetonem. Na všech vzorcích byly změřeny dvě dráhy, jedna o poloměru 3 mm a druhá o poloměru 5 mm. Měření probíhalo při laboratorní teplotě 20 °C. Všechny další známé parametry jsou uvedeny v **Tab. 10**.

**Tab. 10** Parametry měření PIN on DISC

<b>Poloměr dráhy – <math>r</math> [mm]</b>	3	5
<b>Zatížení – <math>F</math> [N]</b>	1	1
<b>Rychlost otáčení – <math>v</math> [cm/s]</b>	4	10
<b>Počet otáček – <math>n</math> [-]</b>	5000	5000
<b>Celková dráha – <math>l</math> [m]</b>	94,2	157

## 8.3 Měření profilu drážky a výpočet specifického otěru

Po měření otěruvzdornosti vzorků A, B a C byly otěrové drážky měřeny na optickém profilometru (NewView 7200, Zygo, USA) na FEL ČVUT (Ing. Tomáš Vítů, Ph.D.). U všech vzorků se měřil profil dráhy s poloměrem 3 mm i dráhy s poloměrem 5 mm a z toho byl vypočítán celkový objem ubraného materiálu  $V_0$ . Specifický otěr  $w$  byl poté vypočítán dosazením do vzorce:

$$w = \frac{V_0}{l \cdot F}$$

kde  $V_0$  je celkový objem ubraného materiálu,  $l$  je celková dráha v metrech, kterou kulička uběhne a  $F$  je velikost zatížení [43].

## 8.4 Měření mikrotvrlosti podle Vickerse

Zkouška mikrotvrlosti povrchu vzorků A, B a C byla provedena na tvrdoměru pro mikrotvrdot podle Vickerse (M-400-G1, Leco Inc., USA) v laboratořích ÚMI. Při měření bylo

použito zatížení 100 g a v případě vzorku C i zatížení 200 a 300 g. Po převodu je 100 g rovno zhruba 0,1 kp, tedy 1 N.

## 8.5 Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti (DSI)

Měření nanotvrdosti bylo prováděno na příčných řezech vzorků A, B a C na nanotvrdoměru s indentorem typu Berkovich (Nanotest, Velká Británie) na FS ČVUT (Pavel Sacher). Všechny vzorky byly měřeny při stejných parametrech a za stejných podmínek. Na vzorcích bylo provedeno 44 vtisků ve vzdálenosti zhruba 3,3  $\mu\text{m}$  od sebe. První vtisk byl proveden ve vzdálenosti 4  $\mu\text{m}$  od povrchu vzorku, poslední vtisk byl proveden ve vzdálenosti 140  $\mu\text{m}$  od povrchu vzorku. Maximální zatížení bylo nastaveno na max 70 mN a hloubka vtisku na max 500 nm.

## 8.6 Měření drsnosti povrchu

Drsnost byla měřena na leštěném vzorku A a neleštěných vzorcích B a C pomocí drsnoměru (T1000, Hommelwerke GmbH, Německo) v laboratořích ÚMI za asistence Ing. Zdeňka Toldeho, Ph.D. Drsnost byla analyzována na dráze hrotu 4,8 mm ve třech směrech. Změřené hodnoty byly následně zprůměrovány a byla vypočítána střední aritmetická hodnota drsnosti  $R_a$ .

## 8.7 Měření tloušťky vrstvy metodou Calotest

Měření bylo provedeno pouze na vzorku C (termická oxidace) na zařízení pro Calotest (Calotest, CSM, Švýcarsko) v laboratořích ÚMI za asistence Ing. Zdeňka Toldeho, Ph.D. Při experimentu byla použita kulička o poloměru  $R = 12,5$  mm na kterou byla nanášena diamantová pasta. Vzorek byl poté mikroskopicky proměřen a byla zjištěna velikost mezikruží  $r_1$  a  $r_2$ .

## 8.8 Analýza chemického složení povrchu pomocí rentgenové spektrometrie

Na vyleštěném povrchu vzorku A a na nevyleštěných površích vzorků B a C bylo provedeno měření složení na elektronovém mikroskopu SEM (JSM 7600, JEOL Ltd., Japonsko) s EDS analýzou v laboratořích ÚMI za asistence Ing. Stanislava Kruma, Ph.D. Kvantitativní analýza složení byla provedena při urychlovacím napětí 10 keV s dobou měření 100 sekund. V takovém případě analýza probíhá přibližně do hloubky 1 – 2  $\mu\text{m}$ . Byly provedeny analýzy plošné i bodové [16].



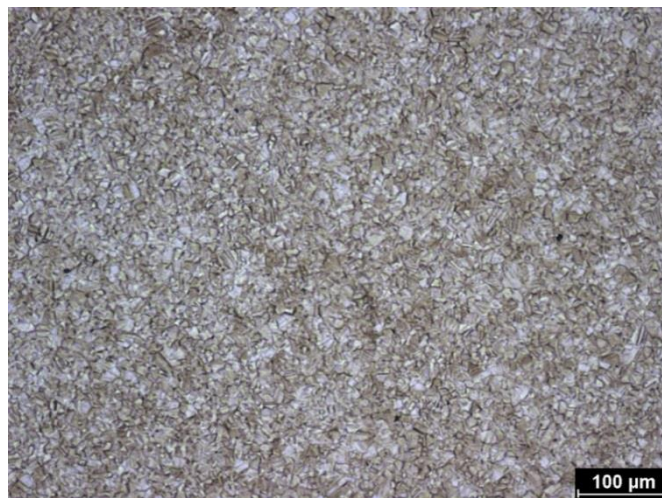
## 8.9 Měření obsahu uhlíku ve spalovacím analyzátoru

K určení, zdali se jedná o slitinu ISO 5832-12 Low carbon (LW) nebo High carbon (HW), byla použita metoda spalování vzorku. Měření probíhalo na spalovacím analyzátoru (G4 ICARUS CS HF, Bruker A.G., Německo) v laboratořích ÚMI za asistence Ing. Michala Junka. Pro tento experiment byly připraveny fragmenty vzorku A o maximální hmotnosti 0,5 g. Takto připravený vzorek byl vložen do keramického kelímku a zasypán wolframovou drtí (akcelerátorem) pro podporu hoření. Kelímek se poté uložil do vysokofrekvenční indukční pece spalovacího analyzátoru a došlo ke spálení směsi uvnitř pece.

## 9 Výsledky měření

### 9.1 Světelná mikroskopie

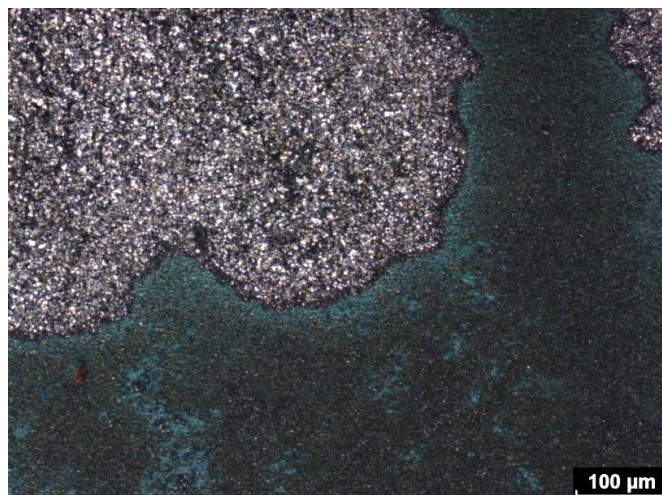
Při světelné mikroskopii byly pozorovány pouze povrchy vzorků B a C bez předchozího leptání. Na **Obr. 30** je snímek povrchu vzorku B (iontová nitridace) při stonásobném zvětšení. Už na tomto snímku je patrné, že povrch nitridovaného materiálu je homogenní a vrstva se tvoří rovnoměrně po celém povrchu pozorovaného vzorku.



**Obr. 30** Snímek povrchu vzorku B (zvětšeno 100x)

Na snímku povrchu vzorku C po termické oxidaci (**Obr. 31**) je možné pozorovat, že povrch materiálu po termické oxidaci není homogenní a tvoří se zde dvě odlišné oblasti. Tyto oblasti se na první pohled liší svojí barvou a stabilitou (pozorováno také v [37]). První oblast (šedá vrstva) se jeví jako stabilní, naopak u druhé oblasti (zelená vrstva) dochází k viditelnému odírání zelených částíček z povrchu vzorku. Na základě snímku lze také usoudit, že šedá vrstva se dále tvoří nad zelenou vrstvou.





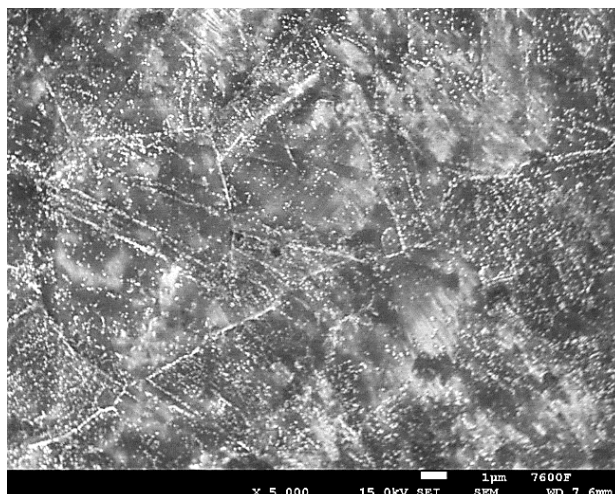
**Obr. 31** Snímek povrchu vzorku C (zvětšeno 100x)

## 9.2 Elektronová mikroskopie

Při elektronové mikroskopii byly dokumentovány jak neleptané povrchy vzorků B a C, tak především naleptané příčné řezy obou vzorků a byly pozorovány vzniklé vrstvy po iontové nitridaci a termické oxidaci.

### Nitridovaný vzorek (B)

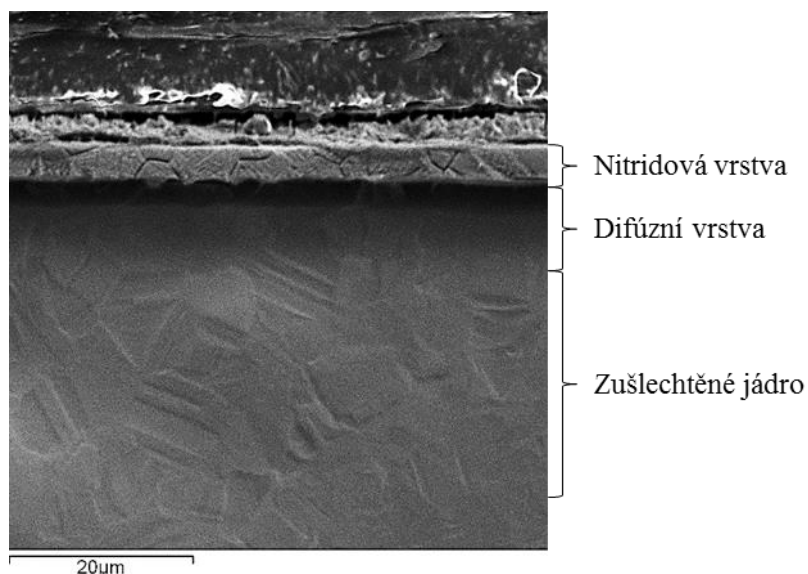
Na **Obr. 32** je znázorněn SEM snímek neleptaného povrchu vzorku B. Na tomto snímku je lépe pozorovatelná homogenita nitridovaného povrchu a na některých zrnech je možné pozorovat skluzové roviny. Především pak na hranicích těchto zrn lze pozorovat bílé oblasti, které jsou pravděpodobně tvořeny oxidem kobaltu (popsáno v [42]).



**Obr. 32** SEM snímek povrchu vzorku B (zvětšeno 5000x)

SEM snímek příčného řezu po naleptání je uveden na **Obr. 33**. Na tomto snímku je velmi dobře pozorovatelná vzniklá mikrostruktura zkoumaného materiálu po iontové nitridaci.

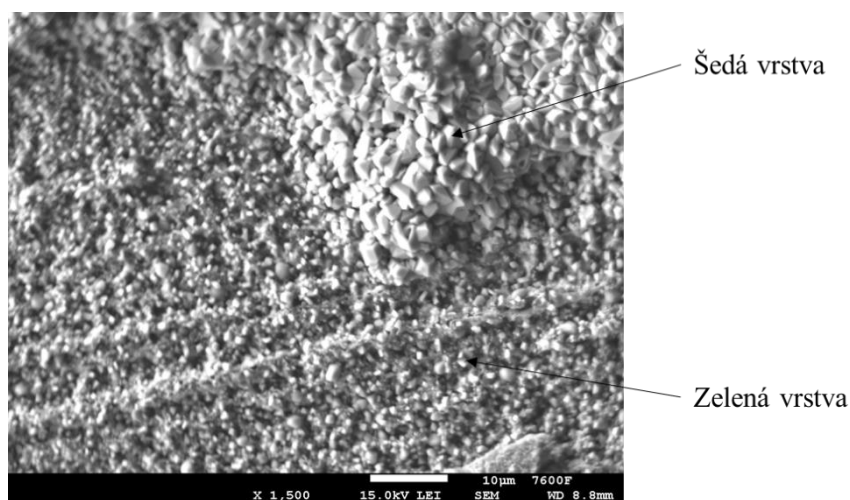
Tato mikrostruktura se skládá z povrchové nitridové vrstvy, difúzní vrstvy a zušlechtěného jádra. Samotná nitridová vrstva má tloušťku zhruba 5  $\mu\text{m}$ , spolu s difúzní vrstvou pak zhruba 20  $\mu\text{m}$ .



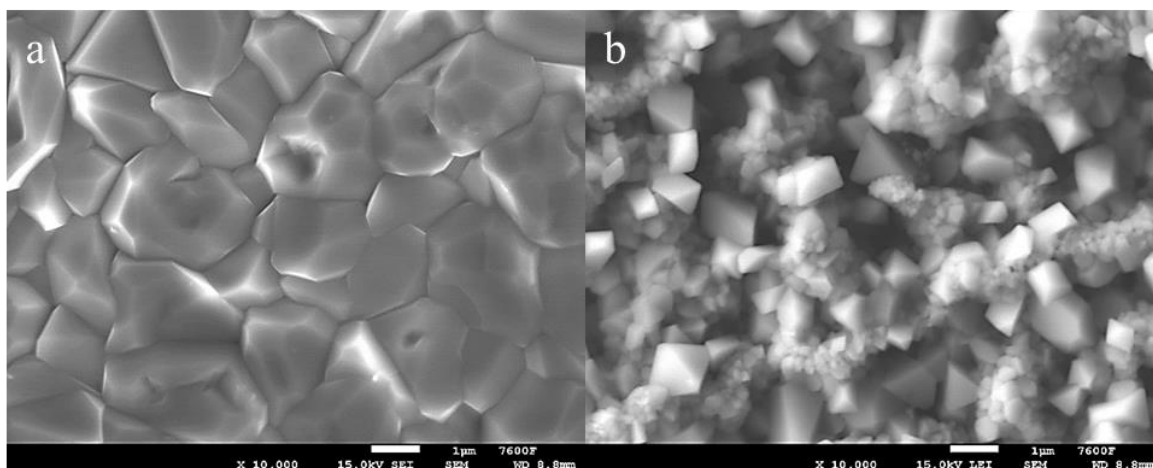
**Obr. 33** Naleptaný příčný řez vzorku B (zvětšeno 1500x)

#### Oxidovaný vzorek (C)

SEM snímek obou vrstev je na **Obr. 34**. Na základě tohoto snímku lze předpokládat, že šedá vrstva se dále tvoří nad zelenou vrstvou. Šedá vrstva vznikající na povrchu vzorku C je znázorněna na **Obr. 35a**. Na tomto snímku lze pozorovat, že struktura šedé vrstvy je homogenní s velikostí zrn zhruba 2 - 3  $\mu\text{m}$ . Zelená vrstva, která vzniká při termické oxidaci na povrchu vzorku C, je znázorněna na **Obr. 35b**. Kromě toho, že povrch je nehomogenní, je zde také možné pozorovat dvě vznikající fáze, kdy jedna má velikost krystalu zhruba 1  $\mu\text{m}$ , u druhé fáze lze pozorovat krystaly o velikosti zhruba desetiny mikrometru.

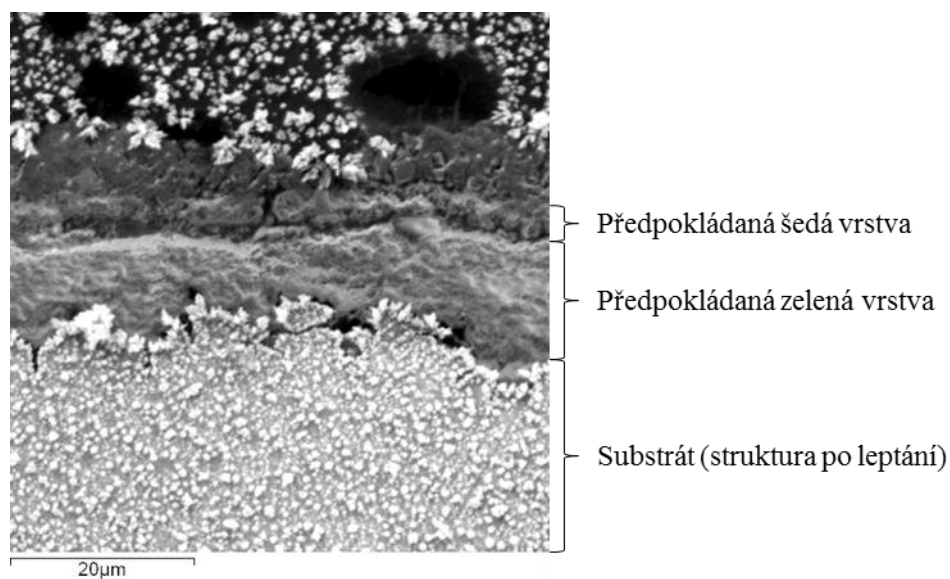


**Obr. 34** SEM snímek šedé a zelené vrstvy na povrchu vzorku C (zvětšeno 1500x)



**Obr. 35** (a) SEM snímek šedé vrstvy a (b) zelené vrstvy na povrchu vzorku C (zvětšeno 10000x)

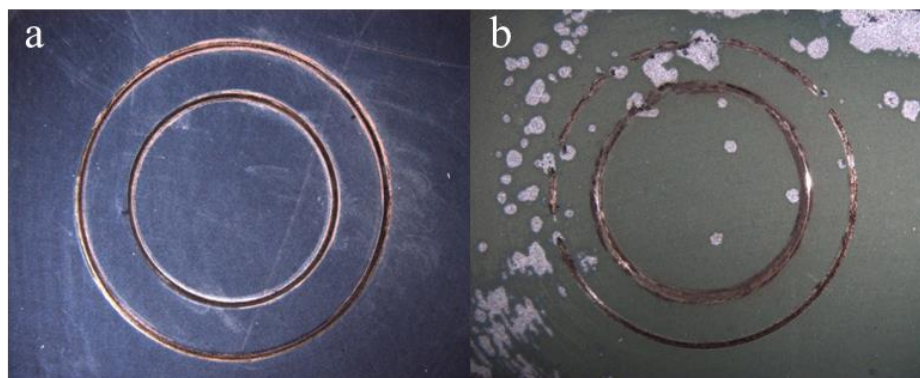
Na leptaném příčném řezu vzorku C (**Obr. 36**) je možné pozorovat, že oxidová vrstva neroste po celém povrchu vzorku rovnoměrně a tloušťka obou vrstev je značně nestejná. Ze snímku vyplývá, že horní šedá vrstva dosahuje tloušťky přibližně až 2 µm a spodní zelená vrstva v některých místech až 10 µm. Struktura (bílé tečky), která se vytvořila na povrchu substrátu je pravděpodobně způsobena leptáním.



**Obr. 36** Naleptaný příčný řez vzorku C (zvětšeno 1500x)

### 9.3 Koeficient tření $\mu$

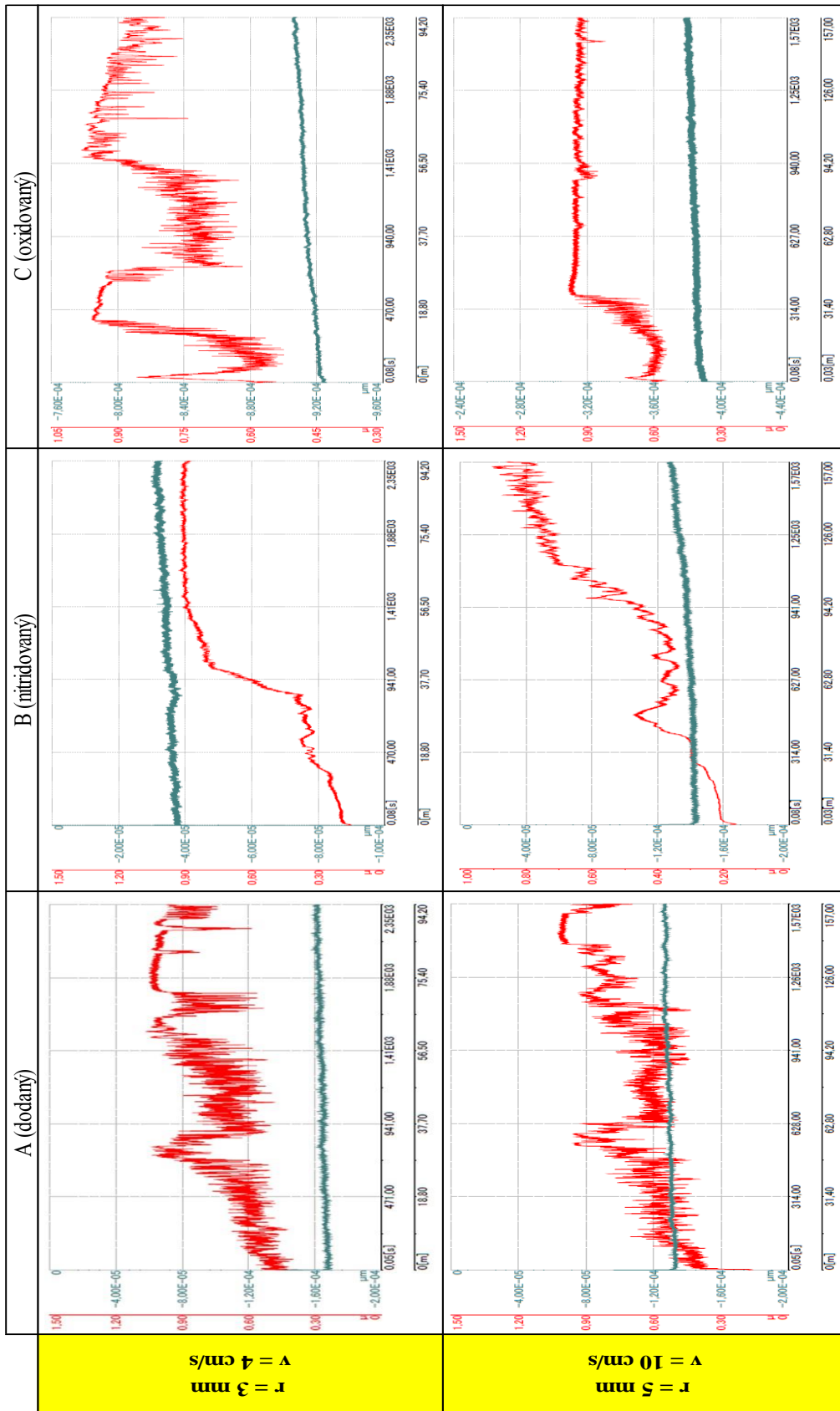
Výstupem měření PIN on DISC jsou grafy závislosti koeficientu tření  $\mu$  (osa y) na čase v sekundách a na uběhnuté dráze v metrech (osa x). Červená křivka popisuje průběh koeficientu tření zkoumaného vzorku, šedá křivka popisuje součet opotřebení kuličky s hloubkou drážky. Drážky vytvořené na vzorku B a C jsou na **Obr. 37**.



**Obr. 37** (a) Drážka vytvořená na vzorku B a (b) drážka vytvořená na vzorku C metodou PIN on DISC

V **Tab. 11** jsou uvedena grafická znázornění průběhu zkoušky na vzorcích A, B a C. Obecně lze tvrdit, že všechny znázorněné grafy začínají zajižďecí částí, která se liší podle použité povrchové úpravy na materiálu a končí na hodnotě koeficientu tření zhruba 0,9. V případě dodaného vzorku A je hodnoty 0,9 dosaženo postupnou změnou, naopak u vzorku B a C je změna mnohem rychlejší. Toto chování je pozorovatelné jak u dráhy s poloměrem 3 mm a rychlostí otáčení 4 cm/s, tak u dráhy s poloměrem 5 mm a rychlostí otáčení 10 cm/s.

**Tab. 11** Závislost koeficientu tření  $\mu$  na čase a proběhnuté dráze u vzorků A, B a C

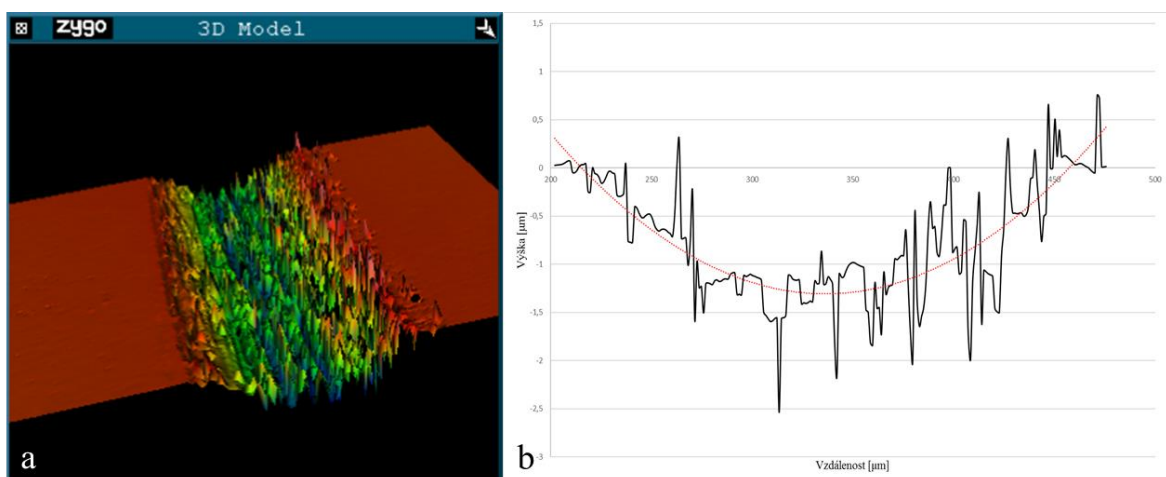




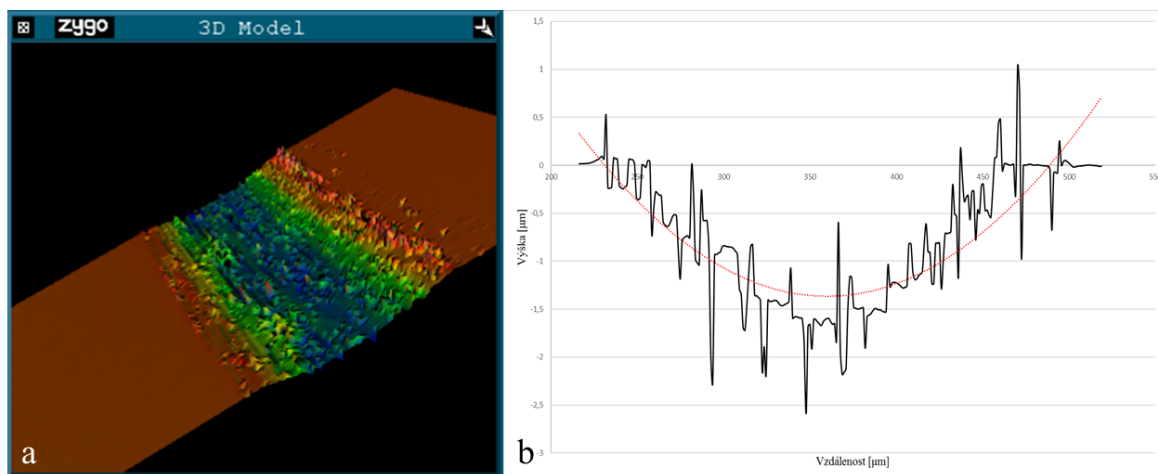
### 9.3.1 Profil drážek a specifický otěr

Naměřené 3D modely profilů drážek z optického profilometru a jejich grafická znázornění vytvořená pomocí Excelu jsou uvedeny na **Obr. 38** až **Obr. 42**. Nejlépe pozorovatelné jsou drážky na vzorku A, naopak u vzorku B je na první pohled patrné, že hloubka drážky je velmi malá. V případě vzorku C (**Obr. 41**) je možné pozorovat, že došlo k určitému lokálnímu navýšení hloubky drážky, a proto tento profil a profily drážek s poloměrem 3 mm vzorků A a B nejsou dále používány pro výpočet celkového úběru materiálu  $V_0$  a specifického otěru  $w$ . Pro výpočet úběru materiálu a specifického otěru byla vytvořena grafická znázornění profilů drážek v Excelu. Aby výsledky byly co nejpřesnější, bylo nutné odhadnout správnou nulovou hladinu. To bylo právě u vzorků B a C náročné, právě kvůli velmi malé hloubce drážky v případě vzorku B nebo kvůli značné nehomogenitě povrchu vzorku C. Předpokládaný tvar drážky pak simulují červené polynomicke spojnice trendu. K výsledkům celkového úběru materiálu, které jsou uvedeny v **Tab. 12** se došlo pomocí numerické integrace, kdy byl tvar zkoumaného profilu pod nulovou hladinou vyplněn obdélníky, u kterých byl poté vypočítán obsah. Obsahy obdélníků byly poté sečteny a tvořily obsah profilu  $S$  pod nulovou hladinou. Následně byl vypočítán celkový objem ubraného materiálu  $V_0$  tak, že se obsah profilu  $S$  vynásobil obvodem kružnice (vypočítaným ze středního poloměru dráhy  $r$ ). Specifický otěr  $w$  byl vypočítán dosazením  $V_0$  a dalších známých hodnot do vzorce, který je uveden v kapitole 8.3.

#### Vzorek A

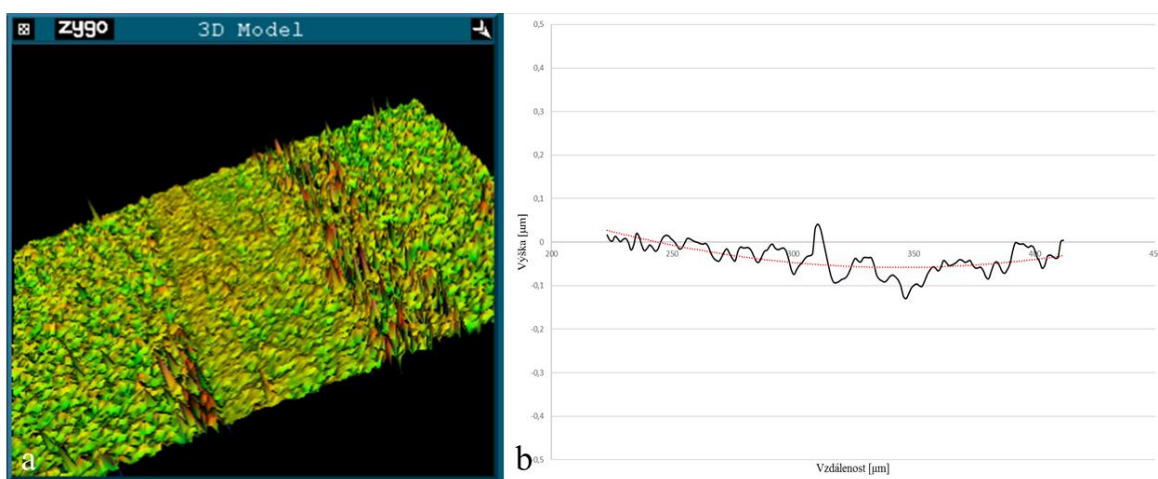


**Obr. 38** (a) 3D model profilu drážky vzorku A ( $r = 3$  mm) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřícího přístroje]



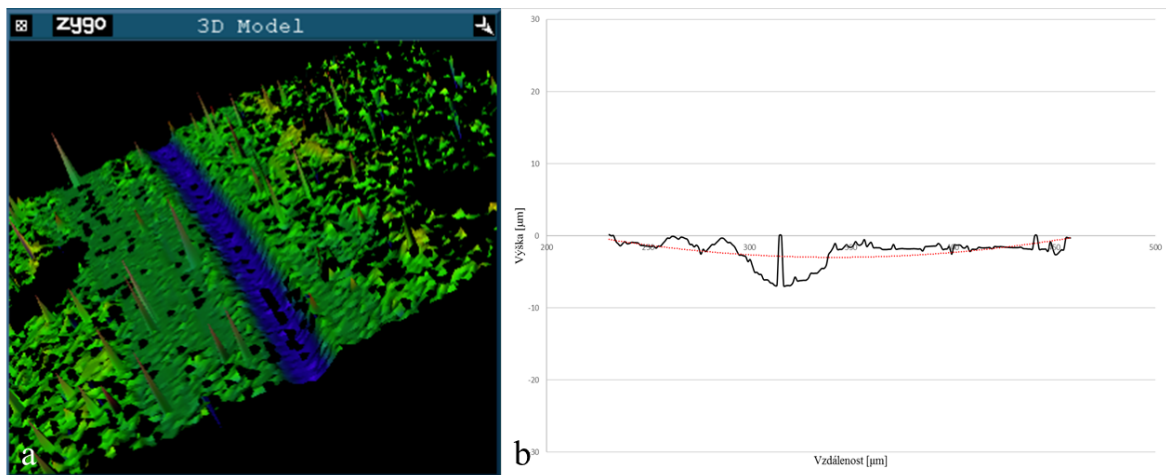
**Obr. 39** (a) 3D model profilu drážky vzorku A ( $r = 5 \text{ mm}$ ) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřicího přístroje]

### Vzorek B

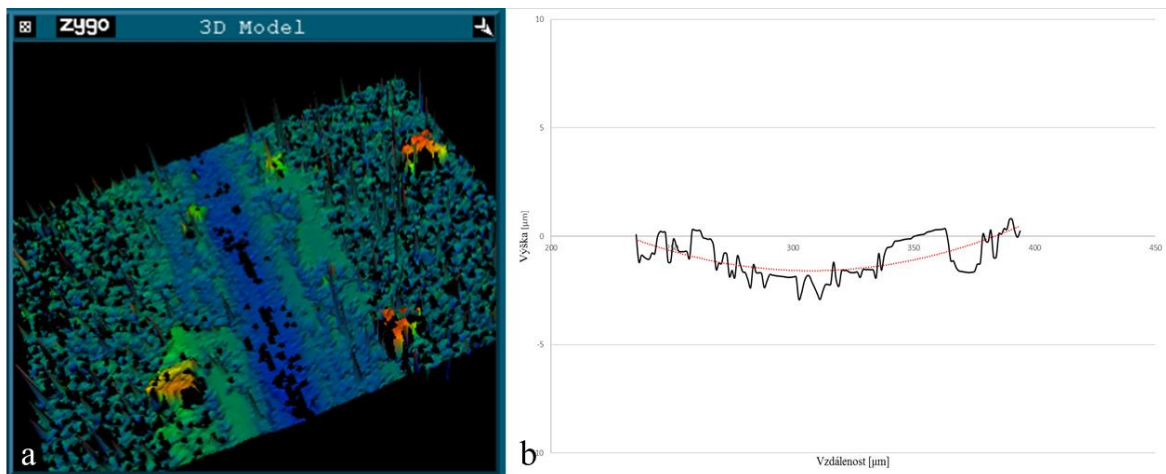


**Obr. 40** (a) 3D model profilu drážky vzorku B ( $r = 5 \text{ mm}$ ) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřicího přístroje]

## Vzorek C



**Obr. 41** (a) 3D model profilu drážky vzorku C ( $r = 3$  mm) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřícího přístroje]



**Obr. 42** (a) 3D model profilu drážky vzorku C ( $r = 5$  mm) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřícího přístroje]

Hodnoty úběrů všech vzorků byly vypočítány jen pro dráhy  $r = 5$  mm, všechny dráhy  $r = 3$  mm byly zatíženy systematickou chybou.

**Tab. 12** Hodnoty celkových úběrů materiálu a specifických otěr vzorků A, B a C

Vzorek	Úběr materiálu – $V_0$ [mm <sup>3</sup> ]	Specifický otěr – $w$ [x10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> .Nm <sup>-1</sup> ]
A (dodaný)	0,00712	45,4
B (nitridovaný)	0,00023	1,4
C (oxidovaný)	0,00526	33,4



## 9.4 Mikrotvrdość podle Vickerse

Naměřené hodnoty tvrdosti HV vzorků A, B a C jsou uvedeny v **Tab. 13** a **Tab. 14**.

**Tab. 13** Porovnání tvrdostí povrchů vzorků A, B a C (zatížení 100 g)

Měření	1	2	3	Průměr
<b>A (dodaný)</b>	508	493	508	<b>503 ± 7</b>
<b>B (nitridovaný)</b>	1020	994	1040	<b>1018 ± 16</b>
<b>C (oxidovaný – zelená v.)</b>	548	498	493	<b>513 ± 23</b>
<b>C (oxidovaný – šedá v.)</b>	1343	1159	1378	<b>1293 ± 90</b>

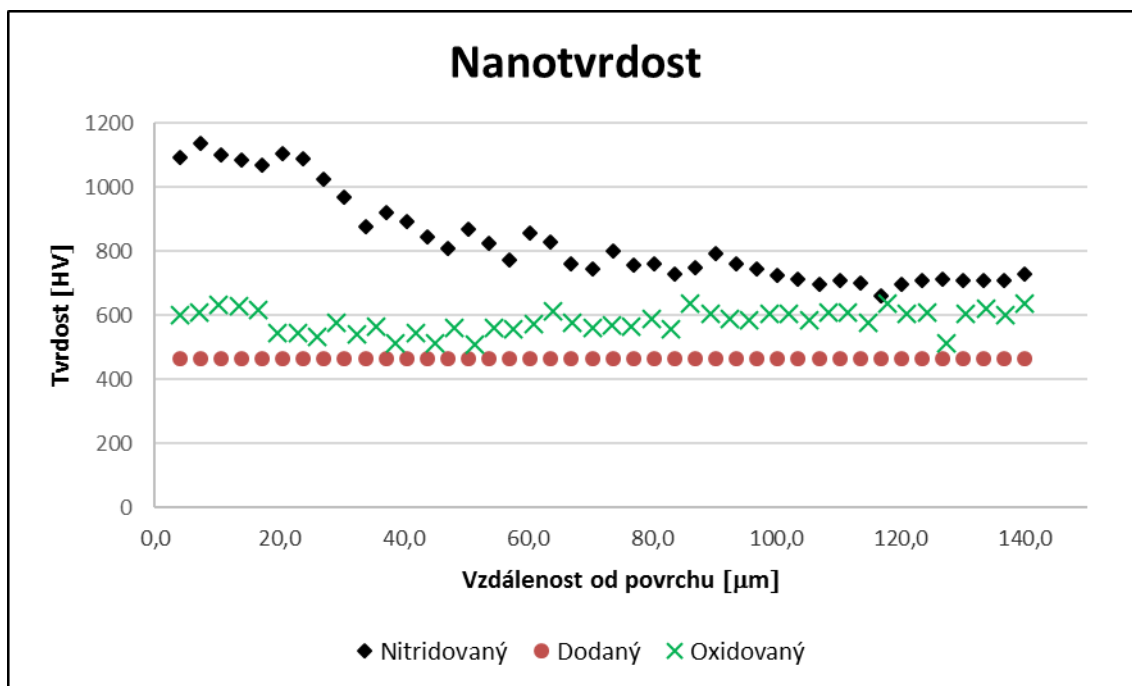
Vzorek C (šedá vrstva)

**Tab. 14** Porovnání tvrdost šedé vrstvy na vzorku C při různých zatíženích

Měření	1	2	3	Průměr
<b>Zatížení 100 g</b>	1343	1159	1378	<b>1293 ± 90</b>
<b>Zatížení 200 g</b>	985	1001	941	<b>976 ± 23</b>
<b>Zatížení 300 g</b>	742	715	717	<b>725 ± 12</b>

## 9.5 Profil tvrdosti do hloubky vrstvy

Grafické znázornění profilu tvrdosti (HV) do hloubky nitridované a oxidované vrstvy je na **Obr. 43**. Hodnota tvrdosti 465 HV dodaného materiálu ISO 5832-12 (vzorek A) byla převzata z [42]. Z grafů je možné vypočítat, že maximální tvrdost vzorku B, je zhruba 1100 HV a to do hloubky až 20  $\mu\text{m}$ . Maximální naměřená tvrdost na vzorku C je pak asi 610 HV a to v hloubce cca 5 – 10  $\mu\text{m}$ . Je nutné podotknout, že měření nanotvrdości vždy začínalo až ve vzdálenosti 4  $\mu\text{m}$  od povrchu vzorku, aby nedošlo k poničení indentoru. Je tedy pravděpodobné, že tvrdost obou vzorků by byla blíže povrchu vyšší.



Obr. 43 Profil tvrdosti (HV) do hloubky vrstvy

## 9.6 Drsnost povrchu

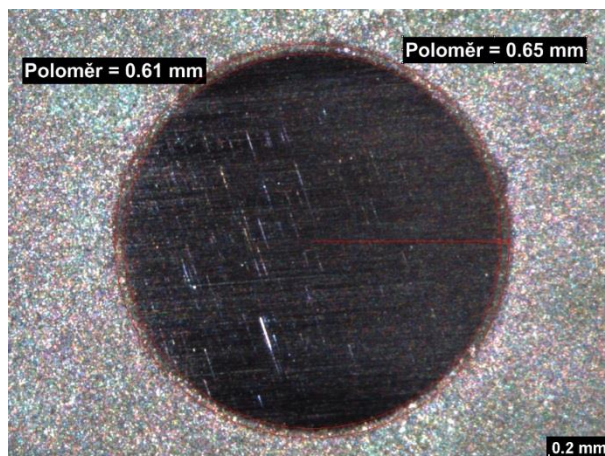
Naměřené hodnoty parametru Ra (střední aritmetická hodnota drsnosti) jsou uvedeny v Tab. 15. V případě vzorku C zřejmě vedla dráha drsnoměru přes zelenou i šedou vrstvu.

Tab. 15 Naměřené hodnoty střední aritmetické hodnoty drsnosti

Měření	Ra vzorku A [μm]	Ra vzorku B [μm]	Ra vzorku C [μm]
1	0,02	0,05	0,24
2	0,02	0,04	0,2
3	0,02	0,04	0,27
Průměrná hodnota	<b>0,02</b>	<b>0,04 ± 0,004</b>	<b>0,24 ± 0,02</b>

## 9.7 Tloušťka vrstvy vzniklé termickou oxidací (Calotest)

Tloušťka vrstvy byla získána jednoduchým výpočtem, kdy naměřené hodnoty na mikroskopu (**Obr. 44**) byly dosazeny do známého vzorce pro výpočet tloušťky vrstvy, který je uveden v kapitole 3.5. Změřená tloušťka byla  $a = 2,02 \mu\text{m}$ . Tloušťka nitridované vrstvy nebyla metodou Calotest měřena.

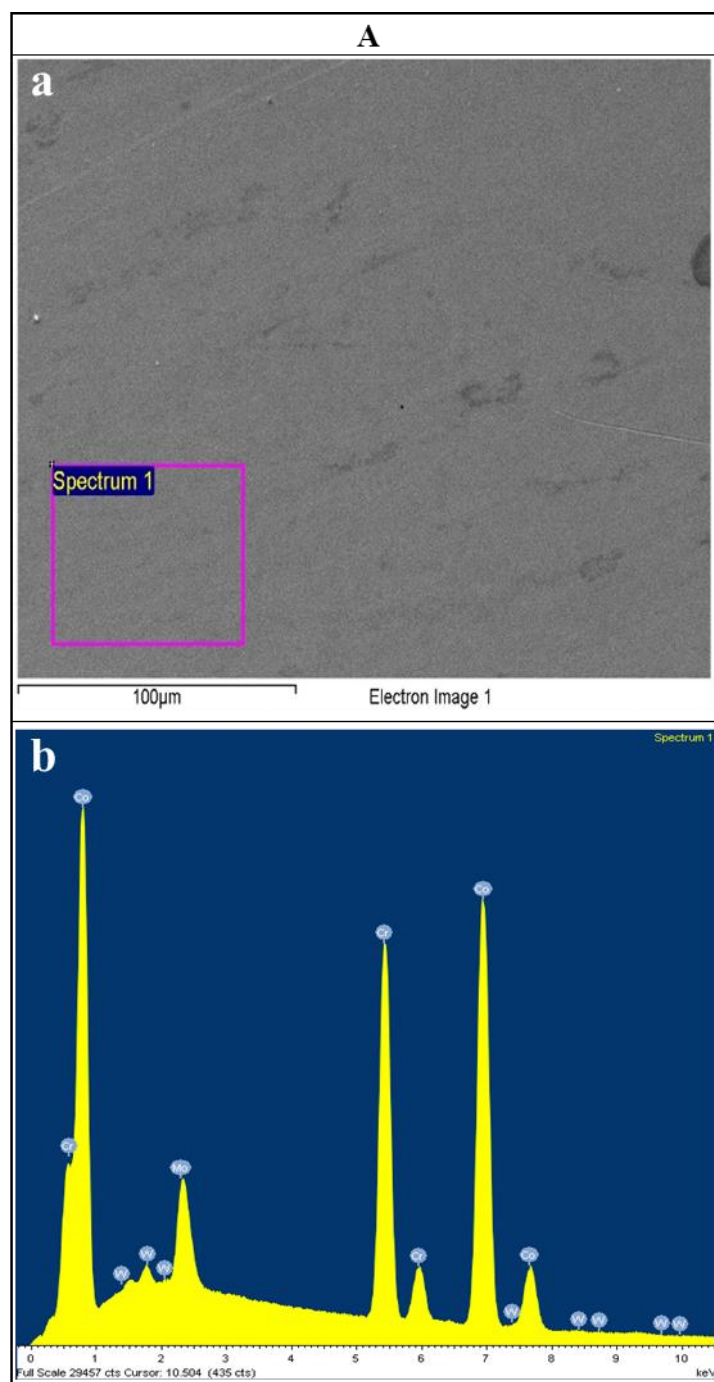


**Obr. 44** Snímek vybroušeného kulového vrchlíku s rozměry kružnic

## 9.8 EDS analýza chemického složení

EDS analýza povrchu byla provedena na všech typech vzorků. Ve všech případech byla provedena jak kvalitativní, tak kvantitativní analýza chemického složení. V případě vzorku A (**Obr. 45**) šlo především o potvrzení již známých (předpokládaných) hodnot koncentrace prvků z normy ISO 5832-12. Tyto hodnoty byly potvrzeny, jak je patrné z **Tab. 16**. Na vzorku B (**Obr. 46**) byla změřena tři spektra; ve spektru 2 a 4 byla provedena bodová analýza a ve spektru 3 byla provedena plošná analýza. Byl ověřen předpoklad, že v naměřených hodnotách se po iontové nitridaci objeví dusík. Ve spektru 3 bylo naměřeno 16,5 at. % N (**Tab. 17**), průměrná hodnota ze všech analyzovaných spekter pak byla zhruba 14 at. % N. V případě vzorku C bylo zásadní zejména analyzovat odlišnost složení šedé (**Obr. 47**) a zelené (**Obr. 48**) vrstvy. V případě šedé vrstvy bylo naměřeno asi 56 at. % O a 43 at. % Co (**Tab. 18**), což naznačuje, že šedá vrstva je tvořena oxidem kobaltu. U zelené vrstvy bylo naměřeno zhruba 63 at. % O a 32 at. % Cr (**Tab. 19**). Zelená vrstva je tedy pravděpodobně z větší části tvořena oxidem chromu. Tuto skutečnost potvrzují také mapy prvků, které jsou uvedeny na **Obr. 49** a **Obr. 50**. Ve všech výsledcích kvalitativní analýzy se objevuje také W, je však pravděpodobné, že se jedná o chybu vyhodnocovacího programu a záměnu za jiný prvek (např. Si). Wolfram s ohledem na normu obsažen ve slitině ISO 5832-12 není [18].

Vzorek A

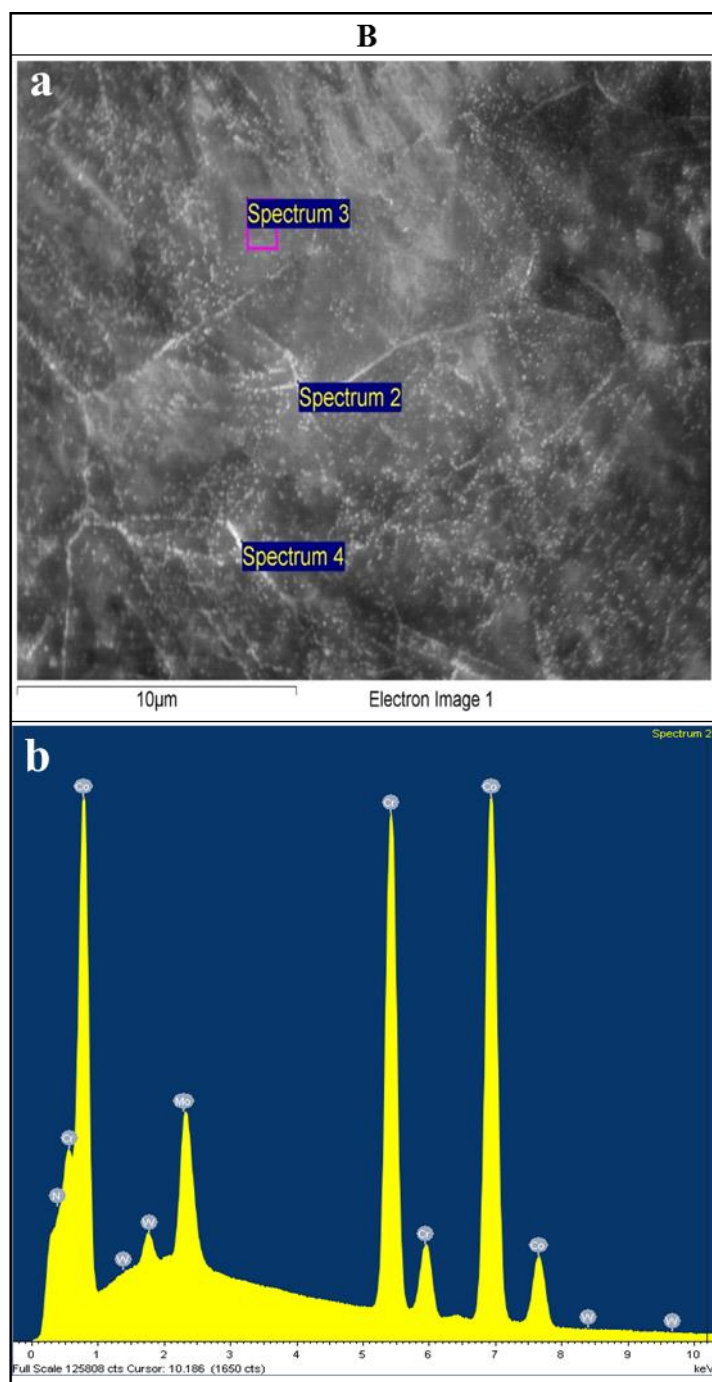


**Obr. 45** Kvalitativní EDS analýza vzorku A, (a) povrch vzorku (b) EDS spektrum

**Tab. 16** Obsah prvků ve spektru vzorku A (průměrná hodnota v obdélníku na **Obr. 45a**)

		Prvek	Co	Cr	Mo	W	Celk.
Sp. 1	Váhové %		65,1	27,6	6,4	0,9	100,0
	Atomární %		64,7	31,1	3,9	0,3	100,0

Vzorek B

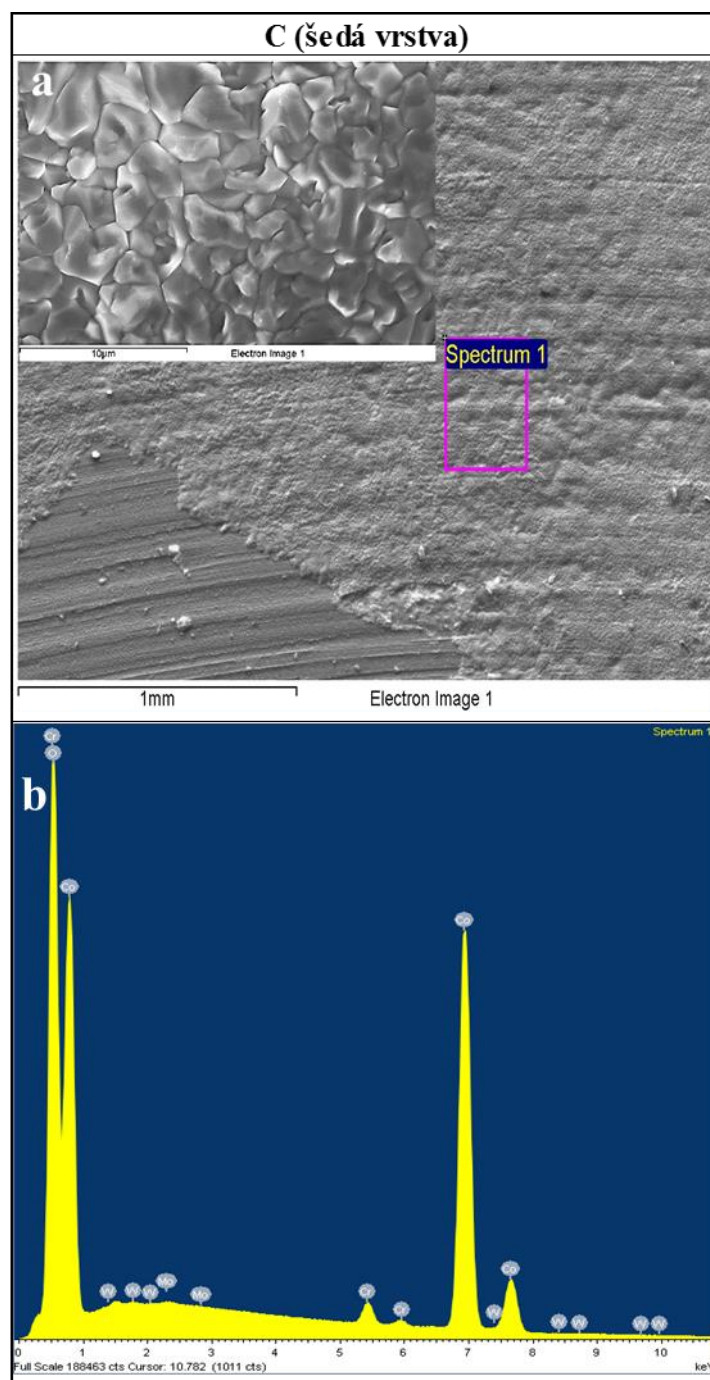


**Obr. 46** Kvalitativní EDS analýza vzorku B, (a) povrch vzorku (b) EDS spektrum (bod měření je levý horní roh modrého obdélníku)

**Tab. 17** Obsah prvků ve spektrech vzorku B

	<b>Prvek</b>	N	Co	Cr	Mo	W	Celk.
Sp. 2	<b>Váhové %</b>	3,3	60,8	27,8	6,9	1,2	100,0
(bod)	<b>Atomární %</b>	12,6	54,8	28,4	3,8	0,4	100,0
Sp. 3	<b>Váhové %</b>	4,5	60,2	27,4	6,8	1,1	100,0
(plocha)	<b>Atomární %</b>	16,5	52,5	27,0	3,7	0,3	100,0
Sp. 4	<b>Váhové %</b>	3,4	61,9	27,3	6,3	1,1	100,0
(bod)	<b>Atomární %</b>	12,7	55,7	27,8	3,5	0,3	100,0

Vzorek C (šedá vrstva)



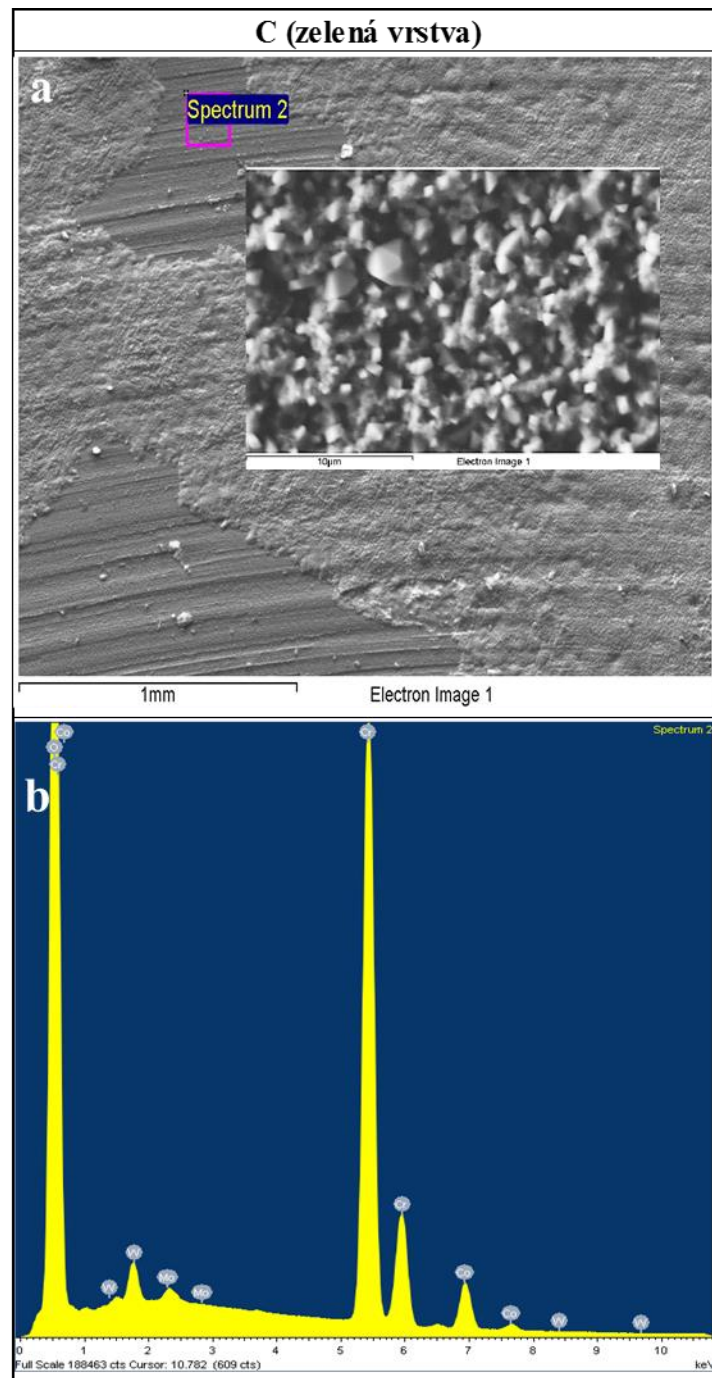
**Obr. 47** Kvalitativní EDS analýza vzorku C (šedá vrstva), (a) povrch vzorku (b) EDS spektrum

**Tab. 18** Obsah prvků ve spektru vzorku C (šedá vrstva)

	Prvek	O	Co	Cr	Mo	W	Celk.
Sp. 1 (šedá fáze)	Váhové %	25,6	72,3	1,7	0,2	0,2	100,0
	Atomární %	55,9	42,8	1,2	0,1	0	100,0



Vzorek C (zelená vrstva)



**Obr. 48** Kvalitativní EDS analýza vzorku C (zelená vrstva), (a) povrch vzorku (b) EDS spektrum

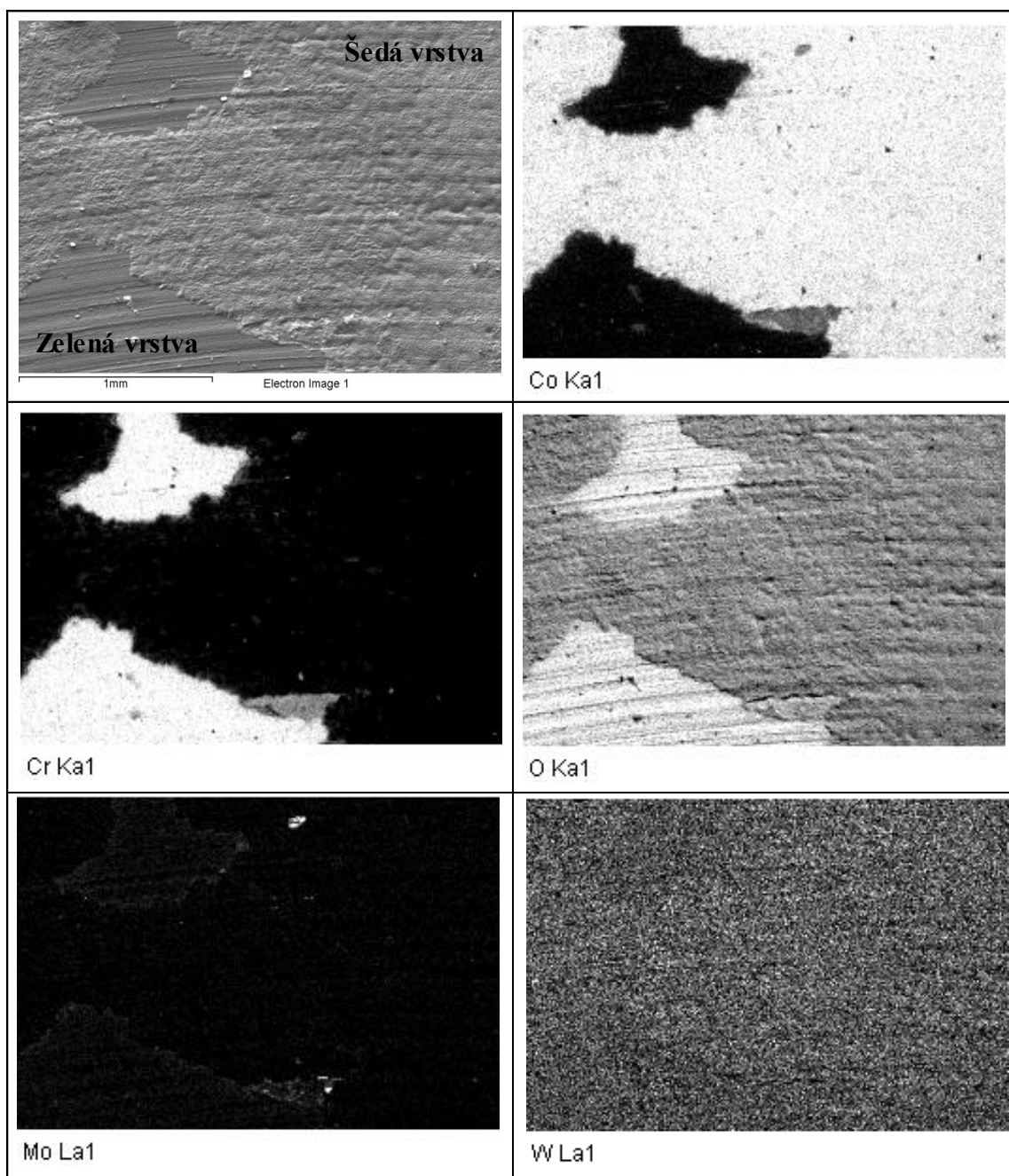
**Tab. 19** Obsah prvků ve spektru vzorku C (zelená vrstva)

	Prvek	O	Co	Cr	Mo	W	Celk.
Sp. 2 (zelená fáze)	Váhové %	33,6	8,4	55,3	0,8	1,9	100,0
	Atomární %	63,2	4,3	32,0	0,2	0,3	100,0

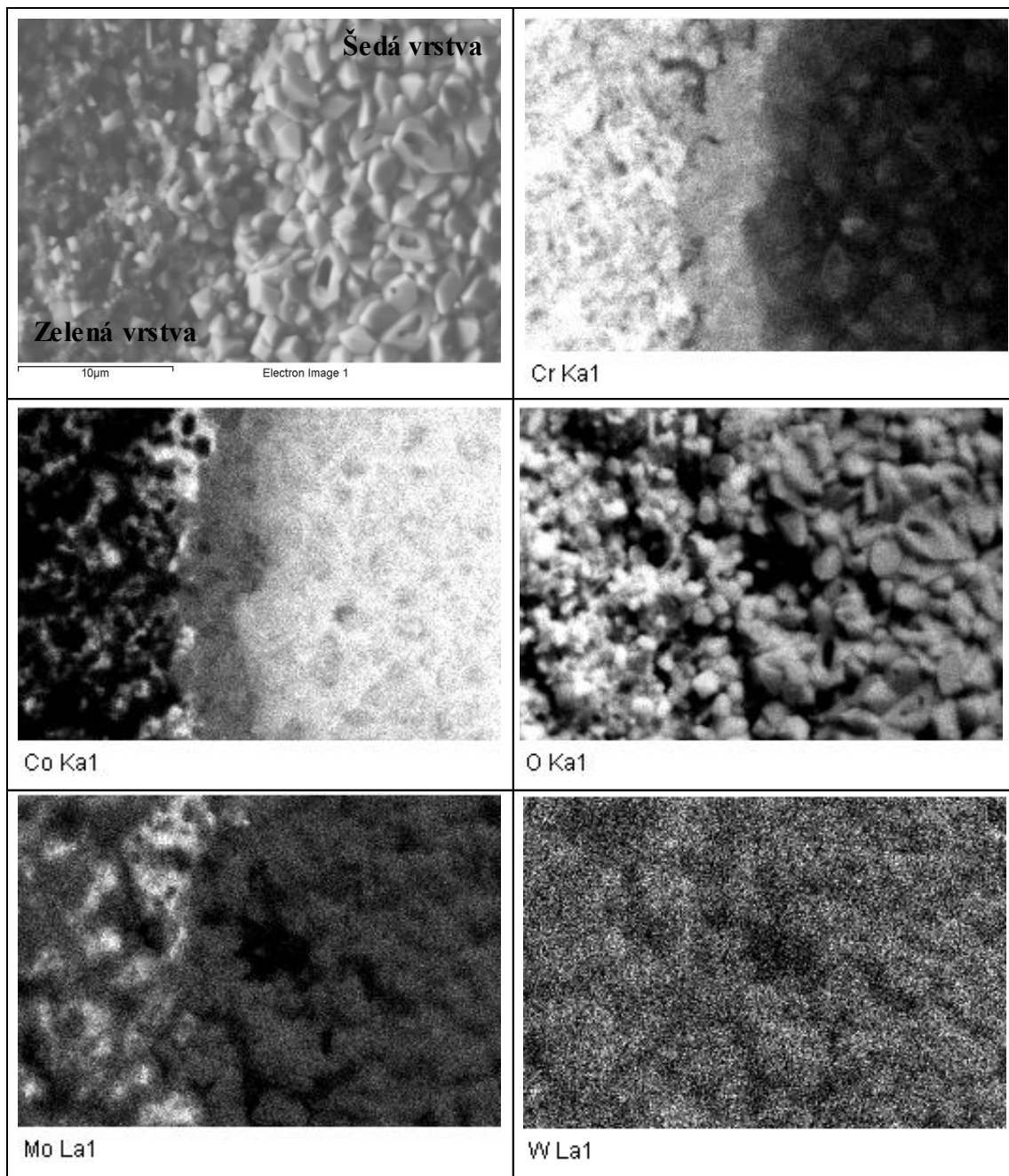


### Mapy prvků na vzorku C

Na **Obr. 49** a **Obr. 50** jsou znázorněny mapy prvků, které se nacházejí na vzorku C. Zvýšená koncentrace daného prvku, který je uveden vždy pod snímkem, je charakterizována vyšším kontrastem (světlá část). Tyto prvkové mapy dokazují, že šedá vrstva je tvořena oxidem kobaltu a zelená vrstva je tvořena oxidem chromu. Snímek s kyslíkem dokazuje, že je ve vyšší koncentraci navázán na chrom.



**Obr. 49** Mapa prvků na rozhraní šedé a zelené vrstvy (zvětšeno 50x)



**Obr. 50** Mapa prvků na rozhraní šedé a zelené vrstvy (zvětšeno 1500x)

## 9.9 Obsah uhlíku

Pro měření byly spáleny dva vzorky. Výsledky měření obsahu uhlíku spalovací metodou jsou uvedeny v **Tab. 20**.

**Tab. 20** Obsah uhlíku ve slitině ISO 5832-12

Měření	Hmotnost vzorku [g]	Obsah C [%]
1	0,3998	0,0594
2	0,4704	0,0585
Průměrná hodnota	-	<b>0,0589 ± 0,0007</b>

Z výsledku vyplývá, že se jedná o slitinu ISO 5833-12 LW, kde je maximální obsah uhlíku C 0,14 % [18].

## 10 Diskuse

Na začátku je potřeba zmínit, že už samotné zvolení podmínek chemicko-tepelných zpracování značně ovlivní konečné vlastnosti povrchů slitiny CoCrMo ISO 5832-12. V této práci byly parametry chemicko-tepelných povrchových úprav zvoleny cíleně tak (**Tab. 8 a Tab. 9**), aby neodpovídaly parametrům z experimentů, které se zabývaly podobným tématem. Pro dokumentaci získaných vlastností povrchů slitiny CoCrMo ISO 5832-12 po iontové nitridaci a termické oxidaci bylo použito několik metod, které slouží k hodnocení vlastností vzniklé vrstvy.

Při světelné mikroskopii bylo zjištěno, že povrch získaný iontovou nitridací (vzorek B), se jeví jako homogenní a stabilní. Na elektronovém mikroskopu při větším zvětšení (5000x) je pak možné na některých zrnech vyzorovat skluzové roviny, které pravděpodobně vznikly příčinou tlakového napětí během začleňování dusíku do krystalové mřížky základního materiálu. Naopak na vzorku po termické oxidaci (vzorek C) bylo už pouhým okem pozorováno, že povrch není homogenní a vytvořily se na něm nad sebou dvě barevně odlišné vrstvy, což indikuje změnu složení a také tloušťky oxidové vrstvy [37]. První vrstva měla tmavě zelenou barvu a už při samotné manipulaci se vzorkem docházelo k mírnému odírání částí této vrstvy, druhá vzniklá vrstva měla šedou barvu a jevila se jako stabilní. Při bližším pozorování na elektronovém mikroskopu (zvětšeno 1500x) se tyto vrstvy značně lišily svou strukturou (**Obr. 34**). Také je na základě tohoto obrázku možno usoudit, že šedá vrstva se dále tvořila nad zelenou vrstvou. Horní šedá vrstva se dala popsat jako homogenní a byla tvořena zrny o velikosti až 3  $\mu\text{m}$  (**Obr. 34a**). Spodní zelená vrstva byla tvořena dvěma odlišnými druhy krystalů, kdy jedny krystaly dosahovaly velikosti zhruba 1  $\mu\text{m}$  a druhé maximální velikosti 0,1  $\mu\text{m}$  (**Obr. 34b**). Pořadí vrstev bylo odhadnuto pouze vizuálně pomocí světelného a elektronového mikroskopu. Existuje možnost, že došlo k určitému zkreslení obrazu a pořadí vrstev by pak bylo opačné. Z dalších experimentů nevyplývá, která vrstva je horní nebo spodní a bylo by pro to žádoucí dále hledat metodu, která tuto skutečnost odhalí.

Dalším krokem bylo vrstvy vzniklé iontovou nitridací a termickou oxidací pozorovat v řezu a lépe tak identifikovat jejich vlastnosti a především tloušťku vrstvy. Pro tento účel byly řezy vzorků B a C naleptány pro zvýšení kontrastu substrát/vrstva. Jak je patrné z **Obr. 33**, tak nitridová vrstva se na povrchu materiálu tvoří rovnoměrně a vzniklá mikrostruktura vrstvy je rozdělena do tří částí, které jsou pro iontovou nitridaci specifické [12]. První částí je samotná nitridová vrstva, která má v našem případě zhruba 5  $\mu\text{m}$ , druhou složkou je dusíková difúzní vrstva s tloušťkou asi 15  $\mu\text{m}$ . Poslední částí je zušlechtnuté jádro základního materiálu. Opakem

je pak oxidová vrstva na vzorku C, kde je možné na naleptaném příčném řezu (**Obr. 36**) pozorovat nerovnoměrný růst vrstvy a nehomogenitu mezi zelenou a šedou vrstvou. Horní šedá vrstva dosahuje tloušťky zhruba 2  $\mu\text{m}$ , spodní zelená vrstva pak v závislosti na množství difundovaného kyslíku až 10  $\mu\text{m}$ . Již publikované experimenty [38; 40] pak uvádí, že na tloušťku oxidové nebo nitridové vrstvy má nejzásadnější vliv teplota a doba procesu (**Obr. 51**).

Process Parameters	Compound Layer ( $\mu\text{m}$ )	Diffusion layer ( $\mu\text{m}$ )
Untreated	–	–
600 °C, 1 h	2 to 3	25
600 °C, 5 h	5 to 6	30
800 °C, 1 h	8 to 10	35
800 °C, 5 h	12 to 15	50

**Obr. 51** Závislost teploty a době procesu na tloušťce oxidové vrstvy [40]

Další metodou, kterou byly hodnoceny vzniklé vrstvy, byla metoda PIN on DISC. Z výsledků, které jsou uvedeny v **Tab. 11** je patrné, že všechny vzniklé křivky koeficientu tření se po určité době a uběhnuté dráze ustálí na hodnotě zhruba 0,9 – 1,0. V případě vzorku A bylo hodnoty 1,0 dosaženo postupnou změnou, kdežto u vzorku B a C je tato změna mnohem rychlejší. V případě vzorku B ( $r = 3 \text{ mm}$ ,  $v = 4 \text{ cm/s}$ ) tato změna nastala zhruba po 900 s, kdy koeficient tření prudce vzrostl z hodnoty 0,3 na hodnotu 0,9. Tuto změnu pravděpodobně zapříčinily abrazivní otěrové částice, tzv. debris, který se nahromadil v drážce a navýšil tak hodnotu koeficientu tření. Tyto otěrové částice mohly vzniknout otěrem použitého PIN tělíška (kulička z ocele 100Cr6), které mělo podstatně menší tvrdost (60 HRC odpovídá zhruba 700 HV [44]), než nitridová vrstva na povrchu vzorku a částečně také otěrem nitridové vrstvy. Podobný průběh má také měření při  $r = 5 \text{ mm}$  a  $v = 10 \text{ cm/s}$ . Na vzorku C komplikovala měření především značná nehomogenita povrchu. Téměř okamžitě došlo k nárůstu a poté poklesu hodnoty koeficientu tření, aby po 500 s došlo opět k rychlému nárůstu na ustálenou hodnotu 0,9. V případě měření u  $r = 3 \text{ mm}$  a  $v = 4 \text{ cm/s}$ , je možné v oblasti od 30 do 60 uběhnutých metrů pozorovat pravděpodobnou částečnou změnu podmínek kontaktu kuličky a vzorku. V porovnání s již publikovanými experimenty [38; 40], jsou námi naměřené hodnoty koeficientů tření vyšší v řádu desetin. Je však nutné podotknout, že v případě iontové nitridace (vzorek B) byly použity jiné podmínky iontové nitridace (vyšší teplota a čas) a jiné parametry metody PIN on DISC než v citované práci [38] (zatížení 3 N a keramická kulička). V případě oxidové vrstvy (vzorek C) byla v již publikovaném experimentu zkoumána vrstva vzniklá iontovou oxidací [40], kdy vzniklá vrstva vykazuje větší homogenitu, než vrstva vzniklá termickou oxidací.

V návaznosti na metodu PIN on DISC a vzniklé dráhy, byl měřen profil těchto drah, celkový úběr materiálu  $V_0$  a specifický otěr  $w$ . Jak naznačují obrázky a grafy uvedené v kapitole 9.3.1, je úběr materiálu na vzorku A podstatně větší než na vzorku B. Je také možné tvrdit, že úběr na vzorku B je znatelně menší než úběr na vzorku C. Číselně jsou tato tvrzení vyjádřena v **Tab. 12**. Tyto hodnoty potvrzují, že vzorek B (iontová nitridace) má nejnižší specifický otěr ( $w = 1,4 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \cdot \text{Nm}^{-1}$ ) a nejmenší objem ubraného materiálu (zhruba  $V_0 = 0,0002 \text{mm}^3$ ). V porovnání se vzorkem C jsou hodnoty zhruba 20x nižší, v případě vzorku A pak více jak 30x nižší. Ilustrací toho, jak odolné jsou proti otěru použité vrstvy, jsou také grafická znázornění profilů drážek. V případě vzorku B (iontová nitridace) na **Obr. 40**, má drážka maximální hloubku asi  $0,1 \mu\text{m}$ , což dokazuje, že kulička prodřela zhruba jednu padesátinu celkové tloušťky nitridové vrstvy ( $5 \mu\text{m}$ ). Naopak při pohledu na **Obr. 42**, kde je grafické znázornění profilu drážky ( $r = 5 \text{mm}$ ,  $v = 10 \text{cm/s}$ ) na vzorku C (termická oxidace), je patrné, že hloubka drážky v místě měření dosahuje hloubky zhruba  $1,5 \mu\text{m}$ . Lze tedy tvrdit, že došlo k vydření téměř jedné pětiny celé tloušťky zelené vrstvy (spodní vrstva), která se už při světelné a elektronové mikroskopii jevila jako nehomogenní a nestabilní. Jak však ukázalo grafické znázornění profilu drážky ( $r = 3 \text{mm}$ ,  $v = 4 \text{cm/s}$ ) na vzorku C, které je znázorněno na **Obr. 41**, ani šedá vrstva při tomto druhu namáhání nevykazovala stabilní chování. Za těchto podmínek pravděpodobně došlo v určitém místě k nabalení tvrdé ale křehké šedé vrstvy na kuličku, kdy tento nános vytvořil v dráze kuličky drážku, která měla hloubku až  $6 \mu\text{m}$  od povrchu vzorku. Na základě studia již publikovaných experimentů [40] lze potvrdit, že použitím iontové oxidace ve 100 %  $\text{O}_2$  se dosáhlo srovnatelných výsledků s iontovou nitridací. Při iontové oxidaci, tedy pravděpodobně vzniká velmi tvrdá a stabilní vrstva oxidů, které lépe odolává otěru.

Z naměřených hodnot mikrotvrdosti podle Vickerse (**Tab. 13**) vyplývá, že při zatížení  $100 \text{g}$  (odpovídá zhruba  $0,1 \text{kp} = 1 \text{N}$ ) vykazuje nejvyšší tvrdost horní šedá vrstva na povrchu vzorku C. U této vrstvy byla naměřena tvrdost  $1293 \text{HV}_{0,1}$ , což je zhruba 2,5 násobek tvrdosti vzorku A ( $503 \text{HV}_{0,1}$ ) a asi 1,3 násobek vzorku B ( $1018 \text{HV}_{0,1}$ ). Zajímavý je také fakt, že na spodní zelené vrstvě vzorku C byla při stejném zatížení naměřena tvrdost pouze  $513 \text{HV}_{0,1}$ . Zdá se tedy, že tvrdost je ovlivněna vznikajícími, barevně odlišnými oxidy na povrchu materiálu. V experimentu [40], který se zabývá analýzou vlastností povrchu po iontové oxidaci, byla naměřena tvrdost zhruba  $1400 \text{HV}_{0,1}$  (parametry procesu:  $800^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{h}$ ) a tvrdost zhruba  $600 \text{HV}_{0,1}$  (parametry procesu:  $600^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{h}$ ). Tvrdost vrstvy tedy roste s teplotou procesu. Stejného závěru bylo dosaženo i v případě iontové nitridace v experimentu [38], kde bylo dosaženo tvrdosti nitridové vrstvy až  $2000 \text{HV}_{0,1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{h}$ ).

Charakter vrstvy byl také pozorován pomocí instrumentované vnikací zkoušky (DSI). Výsledkem této zkoušky je graf závislosti tvrdosti na vzdálenosti od povrchu. Jak dokládá **Obr. 43**, tak tvrdost vrstvy vzniklé iontovou nitridací (vzorek B) má zřetelně klesající trend směrem od povrchu vzorku. Tento trend přibližně koresponduje s naměřenými hodnotami tloušťek jednotlivých složek, vzniklých při iontové nitridaci (nitridová vrstva, difúzní vrstva a zušlechťené jádro). V případě vzorku C (termická oxidace) je tento trend do určité hloubky klesající, což by potvrdovalo naměřené hodnoty z elektronového mikroskopu. Od hloubky zhruba 60  $\mu\text{m}$  se však tvrdost mírně zvyšuje. Tento jev je pravděpodobně zapříčiněn vysokou teplotou termické oxidace (1000°C), kdy došlo v jádře vzorku ke strukturním změnám, které místně navýšily tvrdost materiálu. Jak již bylo uvedeno v kapitole 9.5, pro substrát byla převzata tvrdost naměřená v již publikovaném experimentu [42].

Naměřené hodnoty *Ra* zhruba odpovídají hodnotám, které byly naměřeny v již publikovaných experimentech. Z těchto experimentů také vyplývá, že střední aritmetická hodnota drsnosti *Ra* roste s rostoucí teplotou a dobou procesu iontové nitridace a termické oxidace [38; 40].

Tloušťka oxidové vrstvy měřená metodou Calotest byla 2,02  $\mu\text{m}$ . Měření probíhalo na zeleném povrchu vzorku C. Toto měření dokazuje, že oxidová vrstva rostla na povrchu vzorku C nerovnoměrně a v některých místech nedosahovala hodnot naměřených pomocí elektronové mikroskopie (tloušťka zelené vrstvy až 10  $\mu\text{m}$ ).

Při metodě EDS v případě vzorku A se potvrdilo, že složení dodaného vzorku odpovídá normovanému složení slitiny ISO 5832-12. To, že se jedná o slitinu s nižším obsahem uhlíku LW bylo následně dokázáno metodou spalování vzorku ve spalovacím analyzátoru (**Tab. 20**). V případě vzorku B (iontová nitridace) byla naměřena tři spektra, kdy spektrum 2 a 4 byla bodová a spektrum 3 bylo plošné. Z naměřených atomárních procent, která jsou uvedena v **Tab. 17** a jejich průměru (14 at. % N a 28 at. % Cr), je možné odhadnout přítomnost nitridu chromu  $\text{Cr}_2\text{N}$ , který tvoří základ měřené nitridové vrstvy. Je pravděpodobně, že právě díky tomuto nitridu má vzorek B takové vlastnosti, které byly v tomto experimentu naměřeny. U vzorku C (termická oxidace) byly analyzovány obě pozorované vrstvy (šedá a zelená). Měření dokázalo, že vrstvy se liší nejen barvou, tloušťkou a strukturou ale také svým chemickým složením (**Tab. 18** a **Tab. 19**). V případě šedé vrstvy bylo v plošném spektru naměřeno zhruba 56 at. % O a 43 at. % Co. Takové hodnoty ukazují na oxid kobaltu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , pokud budeme počítat s určitou chybou měření, pak případně  $\text{CoO}$ . Následná EDS analýza zelené vrstvy a hodnoty zhruba 63 at. % O a 32 at. % Cr naznačují, že zelená vrstva je pravděpodobně tvořena oxidem chromu  $\text{CrO}_2$ . Výskyt těchto oxidů chromu a kobaltu popisuje také dříve publikovaný experiment [42].

Avšak experiment, který provedl *Celik a spol.* [40] (iontová oxidace slitiny ISO 5832-12), dále popisuje také vznikající oxid chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ve zmiňovaném experimentu o tomto oxidu hovoří jako o důvodu nárůstu odolnosti proti opotřebení a zvýšené tvrdosti povrchu. Také experiment [39] tento oxid popisuje a dodává, že oxid dále reaguje s nestabilním  $\text{CoO}$  za vzniku páteřního oxidu  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , který je typický pro termickou oxidaci. Skutečně přítomné oxidy by bylo možné identifikovat pomocí rentgenové difrakce, která však nebyla použita.



## 11 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo kromě studia kovových materiálu používaných v medicíně, především studium materiálu CoCrMo ISO 5832-12 a povrchových úprav, které by měly vést ke zlepšení jeho mechanických vlastností. Studována byla termická oxidace a iontová nitridace, pro porovnání byly užity i výsledky iontové oxidace převzaté z literatury.

Konkrétně v experimentální části byly hodnoceny a porovnávány mechanické vlastnosti perspektivního kovaného materiálu ISO 5832-12 po iontové nitridaci a termické oxidaci. Tyto povrchové úpravy byly zvoleny na základě studovaných experimentů, ale také pro svou dostupnost a relativní jednoduchost. Jako metody pro hodnocení vlastností vrstvy byly mimo jiné zvoleny především metody PIN on DISC a instrumentovaná vnikací zkouška (DSI). V případě metody PIN on DISC se aktuálně jedná o jednu z nejpoužívanějších metod pro určení otěrových vlastností materiálu. Díky instrumentované vnikací zkoušce lze pak přehledně popsat charakter vrstvy pomocí grafické závislosti tvrdost/vzdálenost od povrchu.

Už při prvním zkoumání vzorků při světelné mikroskopii bylo patrné, že iontovou nitridací (vzorek B) při zvolených podmínkách (530°C, 4 hod) se dosáhlo vytvoření homogenní a stabilní vrstvy. Zlepšení mechanických vlastností pak dokázaly použité metody pro hodnocení vrstvy. Z měření mikrotvrdosti vyplynulo, že povrch vzorku po iontové nitridaci vykazuje 2x vyšší tvrdost, než dodaný vzorek (A). Metoda PIN on DISC a následná analýza drážky na optickém profilometru prokázala, že specifický otěr a celkový objem ubraného materiálu se v případě vzorku B zmenšil téměř 30x oproti vzorku A (**Tab. 12**). Jak následně dokázala EDS analýza chemického složení, tak zlepšení mechanických vlastností bylo pravděpodobně dosaženo vznikem vrstvy nitridu Cr<sub>2</sub>N, která měla tloušťku zhruba 5 μm.

Naopak vlivem termické oxidace (vzorek C) při námi zvolených podmínkách (1000°C, 3 hod, řízená atmosféra, 100% O<sub>2</sub>) došlo na povrchu vzorku ke vzniku dvou odlišných vrstev. Horní, šedá vrstva, se jevila jako homogenní a stabilní. Spodní, zelená vrstva, se jevila jako nehomogenní a už při samotné manipulaci se vzorkem docházelo na některých místech k jejímu odírání. Na obrázku naleptaného řezu vzorku C z elektronového mikroskopu je patrné, že tyto vrstvy nerostou rovnoměrně. Bylo odhadnuto, že spodní zelená vrstva dosahuje tloušťky až 10 μm, šedá vrstva pak zhruba 2 μm. Ačkoliv mikrotvrdost šedé vrstvy byla téměř 1300 HV<sub>0,1</sub>, tak otěrové vlastnosti šedé a zelené vrstvy nebyly přijatelné. Drážka ( $r = 5 \text{ mm}$ ,  $v = 10 \text{ cm/s}$ ) vytvořená metodou PIN on DISC měla hloubku až 2 μm, což naznačuje překonání téměř jedné pětiny tloušťky zelené vrstvy (spodní vrstva), navíc v případě drážky ( $r = 3 \text{ mm}$ ,  $v = 4 \text{ cm/s}$ )

došlo k vytvoření prohloubení, které dosahovalo až 6  $\mu\text{m}$ . K tomuto jevu došlo pravděpodobně nabalením tvrdé ale křehké šedé vrstvy na kuličku (PIN).

Z těchto a dalších výsledků, které jsou uvedeny v diskusi vyplývá, že iontová nitridace i termická oxidace mají zásadní vliv na tvrdost materiálu CoCrMo ISO 5832-12. V případě iontové nitridace však došlo k vytvoření homogenní a stabilní vrstvy nitridu, která prokázala dobré vlastnosti i při otěrové zkoušce. Vhodným řešením by například bylo nalézt optimální podmínky iontové nitridace a využít ji jako předúpravu povrchu materiálu CoCrMo pro další povlakování a zlepšování otěrových vlastností tak, aby byla splněna nejpřísnější kritéria pro výrobu třecích ploch kloubních implantátů. Naopak termická oxidace při námi zvolených podmínkách požadavky nesplnila. Docházelo k velkému abrazivnímu a adhezivnímu opotřebením, které je v tomto průmyslovém odvětví nežádoucí. Nabízející se možností by mohlo být využití iontové oxidace, kterou je možné při určitých podmínkách dosáhnout podobných vlastností jako při iontové nitridaci. Zdá se však, že nevýhodou takové vrstvy je menší korozní odolnost, než je tomu u vrstvy vzniklé iontovou nitridací. Podle některých prací by mohlo být východiskem podrobení iontové oxidaci již nitridovaného materiálu CoCrMo. Touto problematikou se již začal zabývat *Noli F. a kol* [42] a došel k velmi zajímavým výsledkům.

## 12 Použitá literatura

- [1] Wear. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2019-06-09]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Wear>
- [2] *Mechanisms of wear* [online]. b.r. [cit. 2019-06-09]. Dostupné z: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=mechanisms\\_of\\_wear#abrasive\\_wear](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=mechanisms_of_wear#abrasive_wear)
- [3] VRBKA, M., T. NÁVRAT, I. KŘUPKA, M. HARTL a J. GALLO. Mapping of Film Thickness in Bovine Serum Lubricated Contacts. *Engineering MECHANICS* [online]. 2013, **20**(1), 27-41 [cit. 2019-06-10]. Dostupné z: [http://www.engineeringmechanics.cz/pdf/20\\_1\\_027.pdf](http://www.engineeringmechanics.cz/pdf/20_1_027.pdf)
- [4] HRUBANTOVÁ, K. *Vlastnosti oxidových vrstev titanových slitin*. Praha, 2018. Bakalářská práce. ČVUT, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství.
- [5] BALBAG, M.Z., S. PAT, I. CENIK, N. AKAN, B. BAKSAN, R. VLADOIU a G. MUSA. Titanium oxidation by pulsed oxygen plasma. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* [online]. 2008, , 680-682 [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/299323568\\_Titanium\\_oxidation\\_by\\_pulsed\\_oxygen\\_plasma](https://www.researchgate.net/publication/299323568_Titanium_oxidation_by_pulsed_oxygen_plasma)
- [6] Plasma-immersion ion implantation. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Plasma-immersion\\_ion\\_implantation](https://en.wikipedia.org/wiki/Plasma-immersion_ion_implantation)
- [7] High-power impulse magnetron sputtering. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/High-power\\_impulse\\_magnetron\\_sputtering](https://en.wikipedia.org/wiki/High-power_impulse_magnetron_sputtering)
- [8] HADIANSYAH KAUSAR, S.T. *High Temperature Tribology Properties of T91 Alloy*. Praha, 2016. Diploma Thesis. ČVUT, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství.
- [9] HOLEMÁŘ, A. a V. HRUBÝ. *Iontová nitridace v praxi*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989. Redakce strojírenské a metalurgické literatury. ISBN 80-030-0001-7.
- [10] HOLEMÁŘ, A. a V. HRUBÝ. *Katalog technologických listů iontové nitridace*. Brno, 1991.
- [11] KŘÍŽ, A. *Tribologická analýza PIN-on-DISC* [online]. Západočeská univerzita v Plzni, b.r. [cit. 2019-06-09]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/TRIBOLOGICKA\\_ANALYZA\\_PIN-ON-DISC.pdf](https://www.opi.zcu.cz/TRIBOLOGICKA_ANALYZA_PIN-ON-DISC.pdf)
- [12] ČIŽMÁROVÁ, E. a J. SOBOTOVÁ. *Nauka o materiálu I. a II.: cvičení*. 1. vyd. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05550-2.

- [13] DUŠEK, J. *Tvrдость, mikrotvrдость, nanotvrдость - čisté kovy měřené metodou DSI*. Brno, 2008. Disertační práce. Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta.
- [14] BUMBÁLEK, B., V. ODVODY a B. OŠŤÁDAL. *Drsnost povrchu*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1989.
- [15] SOSNOVÁ, M. a A. KRÍŽ. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování*. Plzeň, 2006. Výzkumná práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [16] MACEK, K., F. HNILICA a V. STARÝ. *Experimentální metody v materiálovém inženýrství*. Vyd. 1. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN 978-80-01-03934-2.
- [17] CAIS, J. *Elektronová mikroskopie. Metalografie.: Metodická příručka* [online]. Praha, 2015 [cit. 2019-06-09]. ISBN 978-80-86302-67-6. Dostupné z: [http://mail.csvs.cz/projekty/2014\\_veda\\_pro\\_zivot/data/11\\_KA3\\_Jaromir\\_Cais\\_2\\_Elektronova\\_%20mikroskopie\\_a\\_%20EDS\\_%20analiza\\_metodicka\\_prirucka.pdf](http://mail.csvs.cz/projekty/2014_veda_pro_zivot/data/11_KA3_Jaromir_Cais_2_Elektronova_%20mikroskopie_a_%20EDS_%20analiza_metodicka_prirucka.pdf)
- [18] ISO 5832-12. *Implants for surgery - Metallic materials: Part 12: Wrought cobalt-chromium-molybdenum alloy*. 2. vyd. Švýcarsko, 2007.
- [19] *BAS Rudice s.r.o.* [online]. b.r. [cit. 2019-06-09]. Dostupné z: <https://www.bas.cz/>
- [20] DAVIS, J.R. *Handbook of materials for medical devices*. Materials Park, OH: ASM International, 2003. ISBN 0-87170-790-X.
- [21] PARK, Joon a Roderic LAKES. *Biomaterials: an introduction*. 3rd ed. New York: Springer, 2007. ISBN 9780387378794.
- [22] PRASAD, K., O. BAZAKA, M. CHUA et al. *Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities*. *Materials* [online]. 2017, **10**(8) [cit. 2019-06-06]. DOI: 10.3390/ma10080884. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/8/884>
- [23] RATNER, B.D. *Biomaterials science an introduction to materials in medicine*. 2nd ed. Boston: Elsevier Academic Press, 2004. ISBN 0-12-582463-7.
- [24] MUDDUGANGADHAR, B.C., G.S. AMARNATH, S. TRIPATHI, S. DIKSHIT, D. MS a L. MAHESH. *Biomaterials for Dental Implants: An Overview*. *International Journal of Oral Implantology & Clinical Research* [online]. 2011, , 13-24 [cit. 2019-06-06]. DOI: 10.5005/jp-journals-10012-1030. ISSN 09756523. Dostupné z: <http://www.jaypeejournals.com/eJournals/articlepurchaseform.aspx?ID=1032&TYP=TOP>
- [25] HRUŠÁK, D., M. ZEMKO, L. DLUHOŠ a L. KRAUS. *Použití nanostrukturního titanu pro nitrokostní implantáty* [online]. b.r. [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: [http://nanocon2014.tanger.cz/files/proceedings/nanocon\\_09/Lists/Papers/139.pdf](http://nanocon2014.tanger.cz/files/proceedings/nanocon_09/Lists/Papers/139.pdf)
- [26] *Kov pro vaše nové zuby*. *Zuby.cz* [online]. b.r. [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: <https://www.zuby.cz/zubni-nahrady/kov-pro-vase-nove-zuby.html>

- [27] VAVŘÍK, P., I. LANDRO a F. DENK. Klinické zhodnocení použití keramické femorální komponenty v konstrukci náhrady kolenního kloubu. *Acta chirurgiae orthopaedicae et traumatologiae czechoslovaca* [online]. 2008, **75**, 436-442 [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: [http://www.achot.cz/dwnld/0806\\_436\\_442.pdf](http://www.achot.cz/dwnld/0806_436_442.pdf)
- [28] AGRAWAL, C. *Introduction to biomaterials: basic theory with engineering applications*. New York: Cambridge University Press, 2014. Cambridge texts in biomedical engineering. ISBN isbn978-0-521-11690-9.
- [29] NARAYAN, R., ed. *Biomedical Materials* [online]. Boston, MA: Springer US, 2009 [cit. 2019-06-06]. DOI: 10.1007/978-0-387-84872-3. ISBN 978-0-387-84871-6.
- [30] FILIP, P. *Progresivní typy biomateriálů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1995. ISBN 8070782730.
- [31] DUNGL, P. *Ortopedie*. Vyd. 1. Praha: Grada, 2005. ISBN 80-247-0550-8.
- [32] *Beznoska s.r.o.* [online]. b.r. [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: <http://www.beznoska.cz/>
- [33] BIRMINGHAM HIP. *Smith&Nephew* [online]. b.r. [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: <http://www.smith-nephew.com/key-products/orthopaedic-reconstruction/bhr-birmingham-hip-resurfacing/>
- [34] *MEDIN a.s.* [online]. b.r. [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: <https://www.medin.cz/>
- [35] SZALA, M., K. BEER-LECH, K. GANCARCZYK, O. KILIC, P. PEĐRAK, A. ÖZER a A. SKIC. Microstructural Characterisation of Co-Cr-Mo Casting Dental Alloys. *Advances in Science and Technology Research Journal* [online]. 2017, **11**(4), 76-82 [cit. 2019-06-06]. DOI: 10.12913/22998624/80901. ISSN 2080-4075. Dostupné z: <http://www.journalssystem.com/astrij/Microstructural-characterisation-of-Co-Cr-Mo-casting-dental-alloys,80901,0,2.html>
- [36] *Dentaurum - Dental Technology* [online]. b.r. [cit. 2019-06-06]. Dostupné z: <https://www.dentaurum.de/eng/default.aspx>
- [37] GUO, F., G. DONG a L. DONG. High temperature passive film on the surface of Co–Cr–Mo alloy and its tribological properties. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **314**, 777-785 [cit. 2019-06-09]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.086. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214016146>
- [38] ÇELIK, A., Ö. BAYRAK, A. ALSARAN, İ. KAYMAZ a A.F. YETIM. Effects of plasma nitriding on mechanical and tribological properties of CoCrMo alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, **202**(11), 2433-2438 [cit. 2019-06-09]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.030. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897207009139>
- [39] IZMAN, S., M. HASSAN, Mohammed KADIR, M.R. ABDULLAH, Mahmood ANWAR, A. SHAH a R. DAUD. Effect of Pretreatment Process on Thermal Oxidation of Biomedical Grade Cobalt Based Alloy. *Advanced Materials Research* [online]. 2011,

- 399-401**, 1564-1567 [cit. 2019-06-09]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.399-401.1564. ISSN 1662-8985. Dostupné z: <https://www.scientific.net/AMR.399-401.1564>
- [40] ÇELİK, A., M. ASLAN, A.F. YETİM a Ö. BAYRAK. Wear Behavior of Plasma Oxidized CoCrMo Alloy under Dry and Simulated Body Fluid Conditions. *Journal of Bionic Engineering* [online]. 2014, **11**(2), 303-310 [cit. 2019-06-09]. DOI: 10.1016/S1672-6529(14)60035-4. ISSN 1672-6529. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1016/S1672-6529\(14\)60035-4](http://link.springer.com/10.1016/S1672-6529(14)60035-4)
- [41] WANG, Q., L. ZHANG a H. SHEN. Microstructure analysis of plasma nitrided cast/forged CoCrMo alloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, **205**(7), 2654-2660 [cit. 2019-06-09]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.031. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897210010339>
- [42] NOLI, F., L. PICHON a O. ÖZTÜRK. The Influence of Plasma-Based Nitriding and Oxidizing Treatments on the Mechanical and Corrosion Properties of CoCrMo Biomedical Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2018, **49**(4), 1383-1396 [cit. 2019-06-09]. DOI: 10.1007/s11661-018-4487-5. ISSN 1073-5623. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11661-018-4487-5>
- [43] TOLDE, Z., V. STARÝ a T. KUBART. Tribological properties of carbon-carbon composite and of a surface layer of pyrolytic carbon. *Ceramics – Silikáty* [online]. Praha, 2007, **52**(1), 37-44 [cit. 2019-06-09]. Dostupné z: [https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs\\_content/2008/Tolde\\_CS\\_2008\\_0000.pdf](https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2008/Tolde_CS_2008_0000.pdf)
- [44] DRONG, Z. *Možnosti optimalizace kvality ingotů a výkovků z ložiskových ocelí*. Ostrava, 2017. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita ostrava.

## Seznam obrázků

**Obr. 1** Mechanismus abrazivního opotřebení [2]

**Obr. 2** Mechanismus adhezivního opotřebení [2]

**Obr. 3** Mechanismus únavového opotřebení (fretting) [2]

**Obr. 4** Princip iontové oxidace [5]

**Obr. 5** Schéma zařízení pro iontovou nitridaci [8]

**Obr. 6** Porovnání růstu nitridační vrstvy [9]

**Obr. 7** Schématické znázornění indentační křivky při elasticko-plastické odezvě materiálu, kde:  $a$  – zatěžovací křivka,  $b$  – odlehčovací křivka,  $c$  – tečna ke křivce  $b$  v  $F_{max}$ ,  $h_r$  – zbytková hloubka vtisku,  $h_p$  – redukováná hloubka vtisku,  $h_{max}$  – maximální hloubka vtisku při  $F_{max}$  [13]

**Obr. 8** Výstup měření obsahu uhlíku spalovací metodou [výstup z měřicího přístroje]

**Obr. 9** Fázový diagram Co-Cr [21]

**Obr. 10** Mikrostruktura odlévané slitiny ISO 5832-4 [23]

**Obr. 11** (a) Řez kyčelní stopky z ASTM F75, dendritická struktura a růst zrna, (b) Fraktura kyčelní stopky z ISO 5832-4; příčinou může být zhroucení keramické formy [23]

**Obr. 12** Mikrostruktura ISO 5832-12 po termomechanickém zpracování [29]

**Obr. 13** (A) Mikrostruktura tvářené slitiny ISO 5832-5, (B) Mikrostruktura tvářené slitiny ISO 5832-5 žíhané pod teplotou 890 °C [30]

**Obr. 14** Mikrostruktura tvářené slitiny ASTM ISO 5832-6 [23]

**Obr. 15** Závislost pevnosti v tahu slitiny ISO 5832-6 na rozsahu přetvoření [21]

**Obr. 16** Krček kyčelního kloubu, CoCrMo ISO 5832-12 [32]

**Obr. 17** Hlavice kyčelního kloubu, CoCrMo ISO 5832-12 [32]

**Obr. 18** Náhrada kyčelního kloubu, Birmingham Hip Resurfacing (BHR) systém, CoCrMo ISO 5832-12 [33]

**Obr. 19** Femorální komponenta Vektor, CrCrMo ISO 5832-4 [34]

**Obr. 20** Totální náhrada kolenního kloubu – typ SVL/RP, CoCrMo ISO 5832-4 [32]

**Obr. 21** Skeletová náhrada s můstkem, Remanium® [36]

**Obr. 22** Samostatná korunka, Remanium® [36]

**Obr. 23** Výsledek XRD analýzy slitiny CoCrMo ISO 5832-12 po termické oxidaci (budící záření CuK $\alpha$ ) [39]

**Obr. 24** SEM snímek povrchu CoCrMo ISO 5832-12 po termické oxidaci bez řízené atmosféry (950°C, 2 hod) [37]

**Obr. 25** Výsledek XRD analýzy slitiny CoCrMo ISO 5832-12 po iontové oxidaci při různých teplotách a časech (budící záření CuK $\alpha$ ) [40]

**Obr. 26** (a) SEM snímek povrchu dodaného vzorku CoCrMo ISO 5832-12 a (b) povrchu po iontové oxidaci (800 °C, 5 hod) (b) [40]

**Obr. 27** Výsledek XRD analýzy slitiny CoCrMo ISO 5832-12 po iontové nitridaci při různých teplotách (budící záření CuK $\alpha$ ) [38]

**Obr. 28** (a) SEM snímek povrchu dodaného vzorku CoCrMo ISO 5832-12 a (b) povrchu po iontové nitridaci (400 °C, 2 hod) (b) [42]

**Obr. 29** (a) Detailní SEM snímek bílé oblasti na povrchu nitridovaného vzorku a (b) její EDS analýza [42]

**Obr. 30** Snímek povrchu vzorku B (zvětšeno 100x)

**Obr. 31** Snímek povrchu vzorku C (zvětšeno 100x)

**Obr. 32** SEM snímek povrchu vzorku B (zvětšeno 5000x)

**Obr. 33** Naleptaný příčný řez vzorku B (zvětšeno 1500x)

**Obr. 34** SEM snímek šedé a zelené vrstvy na povrchu vzorku C (zvětšeno 1500x)

**Obr. 35** (a) SEM snímek šedé vrstvy a (b) zelené vrstvy na povrchu vzorku C (zvětšeno 10000x)

**Obr. 36** Naleptaný příčný řez vzorku C (zvětšeno 1500x)

**Obr. 37** (a) Drážka vytvořená na vzorku B a (b) drážka vytvořená na vzorku C metodou PIN on DISC

**Obr. 38** (a) 3D model profilu drážky vzorku A ( $r = 3$  mm) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřicího přístroje]

**Obr. 39** (a) 3D model profilu drážky vzorku A ( $r = 5$  mm) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřicího přístroje]

**Obr. 40** (a) 3D model profilu drážky vzorku B ( $r = 5$  mm) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřicího přístroje]

**Obr. 41** (a) 3D model profilu drážky vzorku C ( $r = 3$  mm) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřicího přístroje]



**Obr. 42** (a) 3D model profilu drážky vzorku C ( $r = 5 \text{ mm}$ ) a (b) grafické znázornění změřeného a předpokládaného profilu drážky [výstup z měřicího přístroje]

**Obr. 43** Profil tvrdosti (HV) do hloubky vrstvy

**Obr. 44** Snímek vybroušeného kulového vrchlíku s rozměry kružnic

**Obr. 45** Kvalitativní EDS analýza vzorku A, (a) povrch vzorku (b) EDS spektrum

**Obr. 46** Kvalitativní EDS analýza vzorku B, (a) povrch vzorku (b) EDS spektrum (bod měření je levý horní roh modrého obdélníku)

**Obr. 47** Kvalitativní EDS analýza vzorku C (šedá vrstva), (a) povrch vzorku (b) EDS spektrum

**Obr. 48** Kvalitativní EDS analýza vzorku C (zelená vrstva), (a) povrch vzorku (b) EDS spektrum

**Obr. 49** Mapa prvků na rozhraní šedé a zelené vrstvy (zvětšeno 50x)

**Obr. 50** Mapa prvků na rozhraní šedé a zelené vrstvy (zvětšeno 1500x)

**Obr. 51** Závislost teploty a době procesu na tloušťce oxidové vrstvy [40]

## Seznam tabulek

- Tab. 1** Chemické složení korozivzdorné oceli ISO 5832-1 (AISI 316L) [21]
- Tab. 2** Typické mechanické vlastnosti korozivzdorné oceli ISO 5832-1 (AISI 316L) [23]
- Tab. 3** Chemické složení technicky (komerčně) čistého cpTi [23]
- Tab. 4** Chemické složení titanové slitiny Ti6Al4V [23]
- Tab. 5** Typické mechanické vlastnosti Ti a jeho slitin [23]
- Tab. 6** Chemické složení v % a způsob zpracování jednotlivých kobaltových slitin [21]
- Tab. 7** Typické mechanické vlastnosti jednotlivých kobaltových slitin [23]
- Tab. 8** Parametry iontové nitridace
- Tab. 9** Parametry termické oxidace
- Tab. 10** Parametry měření PIN on DISC
- Tab. 11** Závislost koeficientu tření  $\mu$  na čase a proběhnuté dráze u vzorků A, B a C
- Tab. 12** Hodnoty celkových úběrů materiálu a specifických otěrů vzorků A, B a C
- Tab. 13** Porovnání tvrdostí povrchů vzorků A, B a C (zatížení 100 g)
- Tab. 14** Porovnání tvrdost šedé vrstvy na vzorku C při různých zatíženích
- Tab. 15** Naměřené hodnoty střední aritmetické hodnoty drsnosti
- Tab. 16** Obsah prvků ve spektru vzorku A (průměrná hodnota v obdélníku na **Obr. 45a**)
- Tab. 17** Obsah prvků ve spektrech vzorku B
- Tab. 18** Obsah prvků ve spektru vzorku C (šedá vrstva)
- Tab. 19** Obsah prvků ve spektru vzorku C (zelená vrstva)
- Tab. 20** Obsah uhlíku ve slitině ISO 5832-12