

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 305 941

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <i>C22C 14/00</i> | (2006.01) |
| <i>C22C 1/04</i>  | (2006.01) |
| <i>C22C 1/02</i>  | (2006.01) |
| <i>C22F 1/18</i>  | (2006.01) |

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

|                                      |                   |
|--------------------------------------|-------------------|
| (21) Číslo přihlášky:                | <b>2014-929</b>   |
| (22) Přihlášeno:                     | <b>17.12.2014</b> |
| (40) Zveřejněno:                     | <b>11.05.2016</b> |
| <b>(Věstník č. 19/2016)</b>          |                   |
| (47) Uděleno:                        | <b>30.03.2016</b> |
| (24) Oznámení o udělení ve věstníku: | <b>11.05.2016</b> |
| <b>(Věstník č. 19/2016)</b>          |                   |

(56) Relevantní dokumenty:  
(Vlastnosti titanových beta slitin vhodných pro užití v humánní medicíně; Jiří Kudrman, Radka Chlubnová, Jaroslav Veselý, František Hnilica, Božena Podhorná; Metal 2008, Hradec nad Moravicí; [http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/metal\\_08/Lists/Papers/035.pdf](http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/metal_08/Lists/Papers/035.pdf)) 13. až 15.5.2008; (Metallurgy and Superconductivity of Niobium-Titanium-Tantalum Ternary Alloy Systems; Na Li; <https://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/bitstream/handle/1957/32437/LiNa2002.pdf?sequence=1>) červen 2002.  
CZ 304776 B6; US 2012076686 A1; US 2004055675 A1; US 6176949 B1; EP EP0851036 A1; DE 1458416 B1; WO 2014073754 A1.

(73) Majitel patentu:  
UJP PRAHA a.s., Praha - Zbraslav, CZ

(72) Původce:  
doc. RNDr. František Hnilica, CSc., Praha 4, CZ  
Ing. Jaroslav Málek, Ph.D., Pelhřimov, CZ  
Ing. Jaromír Shejbal, Ph.D., Třebíč, CZ  
Ing. Jaroslav Veselý, Praha - Zbraslav, CZ

(74) Zástupce:  
JUDr. Miroslav Kupka, Levého 1532, 269 01  
Rakovník

(54) Název vynálezu:  
**Slitina na bázi titanu a způsob jejího  
tepelně-mechanického zpracování**

(57) Anotace:  
Vynález se týká slitiny na bázi titanu vykazující beta krystalografii, vysokou korozní odolnost a biokompatibilitu. Slitina obsahuje 51 až 61,6 % hmotn. titanu, 33 až 40 % hmotn. niobu, 5 až 8 % hmotn. tantalu a 0,4 až 0,5 % hmotn. kyslíku a v jejím tepelně-mechanickém zpracování zaručujícím vysokou pevnost, dostatečnou tažnost a nízký modul pružnosti.

**CZ 305941 B6**

## Slitina na bázi titanu a způsob jejího tepelně-mechanického zpracování

### Oblast techniky

5

Vynález se týká slitiny na bázi titanu vykazující beta krystalografii s vysokou korozní odolností a biokompatibilitou.

10

### Dosavadní stav techniky

Se zvyšujícím se věkem populace rostou požadavky na náhrady poškozených tkání umělými prostředky vyrobenými z biomateriálů. Jedná se zejména o prostředky k nahrazení poškozených tvrdých tkání, jako např. umělých kyčelních a kolenních kloubů, zubních implantátů atd., k jejichž výrobě jsou až dosud nejvhodnější kovové materiály, které zahrnují hlavně nerezavějící oceli (např. AISI 316L), kobaltové slitiny (např. Co–Cr–Mo slitina „Vitallium“) a titan a jeho slitiny. V poslední době zaznamenaly především titanové slitiny pro medicínské využití velký rozvoj. Čistý titan i jeho nejběžněji používaná slitina Ti–6Al–4V mají relativně nízkou tuhost, vyjádřenou nízkým Youngovým modulem ( $E \sim 110$  GPa), která je zhruba poloviční oproti nerezavějícím ocelím ( $E \sim 220$  GPa) a kobaltovým slitinám ( $E \sim 240$  GPa). Přesto je tuhost titanových slitin stále téměř o jeden řád větší než tuhost kortikální kosti ( $E \sim 10$  až  $20$  GPa). To vede, např. u ortopedických implantátů, k nedostatečnému přenosu zatížení na kosti přilehlé k implantátu a následkem toho dochází k atrofii, resp. zeslabování kosti.

25

Kromě toho, doposud nejpoužívanější slitina Tu–6Al–4V obsahuje toxický vanad a hliník, který je považován za prvek vyvolávající neurologické nemoci (např. Alzheimerovu nemoc). Proto je v současné době zaměřen vývoj nových titanových slitin pro medicínské účely na slitiny obsahující bezpečné legující prvky, které zahrnují nion, tantal, zirkonium a hafnium (plně biokompatibilní kovy) a také méně biokompatibilní molybden a cín. Vedle biochemické kompatibility medicínských slitin se začal klást stejný důraz na zajištění jejich biomechanické kompatibility. Na základě řady experimentálních prací bylo zjištěno, že strukturní složky vyskytující se ve slitinách titanu, mají velikost Youngova modulu pružnosti  $E$  v pořadí  $E_{\beta} < E_{\alpha''} < E_{\alpha'} < E_{\omega}$ . To znamená, že z hlediska lepší mechanické biokompatibility, tj. nejnižšího  $E$  modulu, je u titanových slitin nejpriznivější struktura tvořená výhradně  $\beta$  fází. Tato struktura je výhodná i z pohledu technologických vlastností, tj. vyznačuje se dobrou tvářitelností za studena.

35

Vyvinuté nebo nově vyvíjené  $\beta$ -Ti slitiny je možné rozdělit do dvou skupin, tj. stabilní nevytvrditelné  $\beta$ -Ti slitiny a vytvrditelné s nízkým Youngovým modulem. U vytvrditelných titanových slitin je možné dosahovat požadované vyšší pevnosti vhodným tepelným zpracováním vedoucím k tvorbě precipitátů. Nevýhodou je, že v těchto případech dochází k tvorbě fází s vyšším Youngovým modulem pružnosti a tudíž ke zhoršování jejich biomechanické kompatibility.

40

Pro dosažení vysoké pevnosti  $\beta$ -Ti slitin je také možné využít malého vyváženého množství intersticiálních prvků, jakými jsou dusík, uhlík, kyslík. Z technologického hlediska je nesmírnou předností výše uvedených  $\beta$ -titanových slitin jejich snazší vyrobitelnost, resp. tavitelnost, a velmi dobrá až vynikající tvářitelnost za studena.

45

Slitiny na bázi titanu, u kterých je uvažována přítomnost kyslíku ovlivňující jejich vlastnosti, jsou popsány např. v dokumentech EP 1114 876, US 6 979 375 a CZ 304 776.

50

Titanové slitiny popsané v dokumentech EP 1 114 876, US 6 979 375 patří do skupiny  $\beta$ -Ti slitin, které jsou legované a zpevněné kyslíkem a které vykazují superelasticko – plastické chování. Přesné složení těchto slitin je dáno středními hodnotami kompozičních parametrů. Složení těchto slitin lze vyjádřit vzorcem:

Ti<sub>3</sub> (Nb + Ta + V) – (Zr, Hf) – min. 0,7 % at. O nebo formulací

Ti – 23 až 25 % at. (Nb + Ta + V) - (Zr, Hf) – O.

5 Zirkonium a hafnium jsou volitelné sekundární substituční legující kovy skupiny IVa, kterými se může nahradit limitované, ale ekvivalentní množství primárních legujících kovů skupiny Va, obvykle < 10 % hmotn., aby se zvýšila pevnost základních β-slitin Ti–Nb–Ta–V. Podle výše uvedeného vzorce by se také měl nahrazovat odpovídající podíl titanu, má-li se udržet poměr atomových koncentrací titanu a kovů skupiny Va na hodnotě 3/1.

10

Složení slitin dle EP 1 114 876, US 6 979 375 je dále charakterizováno tím, že celkový obsah titanu, legujících kovů skupiny Va (jsou-li přítomné) a kyslíku činí 100 %, až na nevyhnutelné nečistoty, jako např. uhlík, dusík, železo, měď a nikl, které mají původ ve výchozích surovinách (hlavně v titanové houbě). U těchto slitin se tedy nepočítá se žádnou modifikací dalšími vhodnými přísadami.

15

Dále tyto slitiny musí obsahovat min. 0,7 % at. kyslíku (cca 0,2 % hmotn.), pokud se vyžaduje, aby vykázaly superelasticko–plastické deformační chování. Využití zvýšeného obsahu kyslíku je tedy uvažováno pro dosažení superelasticko–plastického chování.

20

Typická slitina podle EP 1 114 876, US 6 979 375 o složení Ti–23Nb–0,7Ta–2Zr–1,20 % at. se při tváření za studena vyznačuje výrazným zvýšením pevnosti R<sub>m</sub> a poklesem Youngova modulu pružnosti oproti stavu po rozpouštěcím žihání.

25

Tyto slitiny obsahují vanad, což pro využití v medicínských aplikacích není podle současných představ vhodné pro jeho vysokou toxicitu. Využití menšího zvýšení obsahu kyslíku je uvažováno pro dosažení superelasticko–plastického chování a zvýšení obsahu kyslíku, které by vedlo u těchto slitin ke zvýšení pevnosti, by mělo za následek nevhodné výrazné snížení tažnosti. Vysoká pevnost těchto slitin je spojována s tvářením za studena, což omezuje technologii zpracování těchto slitin a jejich použití nemusí být ve všech případech vhodné.

30

Dokument CZ 304 776 popisuje slitinu na bázi titanu, která obsahuje 45 až 70 % hmotn. titanu, 25 až 45 % hmotn. niobu, 0,005 až 0,2 % hmotn. uhlíku, méně než 0,003 % hmotn. vodíku, méně než 0,1 % hmotn. dusíku, méně než 0,4 % hmotn. kyslíku, méně než 0,2 % hmotn. železa, méně než 0,3 % hmotn. mědi, méně než 0,2 % hmotn. křemíku a 0 až 15 % hmotn. tantalu. Vyšší pevnosti této slitiny je dosahováno precipitačním vytvrzením, což má ovšem za následek nepříznivé výrazné zvýšení modulu pružnosti a nebezpečí atrofie kostí při dlouhodobém používání implantátů vyrobených z této slitiny.

35

40

Úkolem vynálezu proto je vytvoření slitiny na bázi titanu, která by vykazovala vysokou korozní odolnost a biokompatibilitu, která by měla vysokou tažnost, pevnost a mez kluzu a která by ale současně měla relativně nízký modul pružnosti. Úkolem vynálezu dále je nahradit pro výrobu implantátů doposud běžně používané slitiny obsahující toxické prvky, resp. slitiny s horší biomechanickou kompatibilitou a mechanickými vlastnostmi, odstranit špatnou tváritelnost za studena slitiny TÍ6Al4V, zlepšit užité vlastnosti implantátů.

45

#### Podstata vynálezu

50

Tento úkol je vyřešen vytvořením slitiny na bázi titanu podle vynálezu. Slitina vykazuje beta krystalografii, s vysokou korozní odolností a biokompatibilitou. Podstata vynálezu spočívá v tom, že slitina obsahuje 51 až 61,6 % hmotn. titanu, 33 až 40 % hmotn. niobu, 5 až 8 % hmotn. tantalu a 0,4 až 0,5 % hmotn. kyslíku. Ve výhodném provedení slitina obsahuje 57,5 až 59,6 % hmotn. titanu, 35 až 36 % hmotn. niobu, 5 až 6 % hmotn. tantalu a 0,4 až 0,5 % hmotn. kyslíku. Obsah titanu se volí tak, aby doplnil celkový obsah ostatních prvků. Slitina je připravená z netoxických,

55

nekarcinogenních a nealergenních prvků. Oproti známým titanovým slitinám vykazuje vysokou pevnost, nízký Youngův modul pružnosti a dobré tažnosti. Vysoké pevnosti a nízkého modulu pružnosti (~ 65 GPa) je dosahovanou/hodným chemickým složením základních prvků Ti, Nb a Ta a vyšším obsahem kyslíku 0,4 až 0,5 hmotn. %. Tažnosti  $A_5$  vyšší než 10 % je dosaženo navrženým tepelně mechanickým zpracováním. Zvýšeným obsahem kyslíku při vhodném chemickém složení slitiny lze dosáhnout vyšší biomechanickou kompatibilitu, tj. nižší modul pružnosti bližší k modulu kosti, vyšší pevnost při zachování dobrých plastických vlastností a vynikající korozní odolnosti

Slitina dále obsahuje bór v množství do 0,05 % hmotn. a dále obsahuje stopové nečistoty v množství do 0,08 % hmotn. uhlíku, do 0,03 % hmotn. dusíku a do 0,015 % hmotn. vodíku.

V následujícím popisu jsou uvedeny další detaily týkající se důležitosti přítomnosti jednotlivých přísad tvořících komponenty této slitiny a jejich vzájemný poměr:

Titan tvoří základ slitiny, je podstatou vysoké korozní odolnosti a biokompatibility slitin. Je to vysoce reaktivní kov a vyžaduje speciální postupy tavení, odlévání a tepelného zpracování. Pro tavení je možné použít obloukové tavení ve vysokém vakuu, nebo indukční tavení v děleném studeném kelímku („scull melting“), v inertní atmosféře argonu nebo helia. Odlévání do ingotů v měděném krystalizátoru, nebo při slévárenském způsobu, za použití technologie tavení v děleném studeném kelímku, k přesnému lití odlitků technologií na vytavitelný model. Při výrobě slitin práškovou metalurgií je třeba používat ochranu atmosféru inertních plynů.

Niob je základní přísadou ve slitině. Jeho význam spočívá ve stabilizaci dobře tvaritelné vysoko-teplotní modifikace titanu. Mírně zpevňuje tuhý roztok titanu a snižuje modul pružnosti. Je to rovněž vysoce biokompatibilní kov a nemění příznivé korozní vlastnosti a biokompatibilitu titanu. Potřebná koncentrace v hmotnostních procentech pro vytvoření beta slitiny je 25 %, pod touto koncentrací transformuje fáze alfa v metastabilní martenzitickou modifikaci.

Tantal má stejné vlastnosti jako niob. Vzhledem k vysoké tavicí teplotě je metalurgická příprava binárních slitin obtížná a proto se přidává do ternární slitiny TiNbTa jako přísada snižující modul pružnosti. Ideální poměr koncentrací ve slitině, Nb/Ta (v at. %) by se měl pohybovat okolo 12. Při této hodnotě bylo dosaženo jedné z nejnižších hodnot modulu pružnosti.

Bór má velmi malou rozpustnost v Ti, menší než 0,05 %. I v tomto malém množství však významně snižuje velikost licího zrna titanových slitin v důsledku vyvolání koncentračního podchlazení. Zjemněním zrna příznivě ovlivňuje mechanické vlastnosti a je proto vhodnou přísadou pro slévárenské aplikace slitiny. Při těchto velmi malých koncentracích neovlivňuje nepříznivě biokompatibilitu Ti slitin.

Kyslík dobře rozpouští v obou krystalografických modifikacích  $\alpha$  a  $\beta$ . Stabilizuje výrazně fázi  $\alpha$ , ale jeho zvýšený obsah v  $\beta$  – Ti slitině může naopak působit jako  $\beta$  stabilizátor. Legování kyslíkem posunuje hranici jednofázové  $\beta$  – Ti slitiny do oblasti s nižším množstvím  $\beta$  stabilizujících prvků. Růst obsahu kyslíku zvyšuje teplotu fázové přeměny  $\alpha \rightarrow \beta$ , ale teplota počátku tvorby martenzitu  $M_s$  klesá, tzn. zvýšený obsah kyslíku potlačuje tvorbu  $\alpha'$  martenzitu i  $\omega$  fáze. Při stárnutí přídavek kyslíku potlačuje tvorbu  $\omega$  fáze a mění její morfologii z kulovité na elipsoidální. Při vyšších obsazích je pak tvorba  $\omega$  – Ti fáze potlačena ve prospěch tvorby  $\alpha$  – Ti fáze. Při růstu obsahu O se v tomto případě množství precipitátu  $\alpha$  zvyšuje. Efekt intersticiálního vytvrzení kyslíkem je velmi výrazný a lze dosáhnout značného zvýšení pevnosti a meze kluzu dané slitiny, aniž bychom podstatně zvýšili modul pružnosti. Tažnost slitiny může naopak být výrazně snížena. Ve stavu po rozpouštěcím žíhání se tažnost slitiny zvyšuje a zůstane dokonce zachována relativně vysoká hodnota pevnosti. Při tváření za studena je tvorba  $\omega$  přídavkem kyslíku potlačena, což se může příznivě projevit nízkým modulem pružnosti u takto zpracovaných Ti–slitin.

Zvláště výhodné příklady slitiny:

Příklad slitiny podle vynálezu s následujícím složením prvků v hmotnostních procentech vztažených na celkovou hmotnost slitiny:

- 5 35 % niobu,  
5,8 % tantalu,  
0,45 % kyslíku,  
max. 0,08 % uhlíku,  
max. 0,015 % vodíku,  
10 max. 0,03 % dusíku,  
zbytek tvoří titan a prvky stopových nečistot.

Příklad slitiny podle vynálezu s následujícím složením prvků v hmotnostních procentech vztažených na celkovou hmotnost slitiny, vhodný pro odlitky s požadavkem malého liciho zrna:

- 15 35 % niobu,  
5,8% tantalu,  
0,4 % kyslíku,  
0,05 % bóru,  
max. 0,08 % uhlíku,  
20 max. 0,015 % vodíku,  
max. 0,03 % dusíku,  
zbytek tvoří titan a prvky stopových nečistot.

- 25 Předmětem vynálezu také je způsob mechanicko–tepelného zpracování výše uvedené slitiny zahrnující odlití do chlazených měděných krystalizátorů nebo vícenásobné obloukové tavení v chlazených, měděných kelímcích v ochranné atmosféře, např. helia, homogenizační žihání při teplotě 1000 °C po dobu 6 hodin, a následné kování za tepla při teplotě 1150 až 700 °C. Podstata způsobu zpracování spočívá vtom, že během kování se redukuje průřez odlitku alespoň na 40 %, následně se odlitek žihá rozpouštěcím žiháním při teplotě 950 °C po dobu 0,5 hodiny s rychlým  
30 ochlazením a poté se odlitek tváří za studena s redukcí průřezu až na 90 %.

- 35 Kvůli dosažení chemické homogenity je nutné obloukové tavení opakovat minimálně 6x. Legování kyslíkem se zajišťuje přidavkem patričného množství práškového TiO<sub>2</sub> do vsázky. Homogenizační žihání se provádí ve vakuu nebo v ochranné atmosféře inertního plynu. Toto žihání se provádí za účelem minimalizace mikroskopického odmíšení legujících prvků (Nb, Ta, O).

- 40 Pro zvýšení tažnosti se odlitek slitiny po tváření za studena dále žihá při teplotě 900 až 950 °C po dobu 0,5 h s rychlým ochlazením. Tvářené výrobky je možné používat v deformovaném stavu, pokud tažnost materiálu může být nižší než 10 %. Při požadavku tažnosti vyšší než 10 % je možné zařadit žihání 900 až 950 °C po dobu 0,5 h s rychlým ochlazením.

- 45 Mikrostruktura po tváření za tepla je tvořena dynamicky, resp. postdynamicky rekrystalizovanými zrny. Po tváření za studena pak zrna protaženými ve směru tváření s deformačními pásy uvnitř zrn. Příklad dosažených mechanických vlastností u slitin s různým stavem zpracování je uveden v tabulce 1 a 2.

Tabulka 1

| Slitina                  | stav                        | Mez kluzu<br>Rp0,2[MPa] | Mez pevnosti<br>Rm [MPa] | Tažnost<br>A [%] | Modul pružnosti<br>E[GPa] |
|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|---------------------------|
| Ti-35Nb-5,8Ta –<br>0,45O | po odlití, KZT a<br>KZS 80  | 1170 ±37                | 1202±52                  | 8±0,7            | 63±1,5                    |
|                          | Po odlití, KZT, KZS<br>a RZ | 903±58                  | 911±57                   | 21±2,6           | 64±3,2                    |

RZ – rozpouštěcí žíhání 900 °C/0,5 h/voda

5 KZT – kování za tepla

KZS 80 – kování za studena s redukcí 80 %

Rm – pevnost, Rp0,2 – mez kluzu, A – tažnost, E – Youngův modul pružnosti

10 Tabulka 2

| Slitina                             | stav                        | Mez kluzu<br>Rp0,2 [MPa] | Mez pevnosti<br>Rm [MPa] | Tažnost<br>A [%] | Modul pružnosti<br>E [GPa] |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|
| Ti-35Nb-5,8Ta –<br>0,4O<br>- 0,05 B | po odlití, KZT a<br>KZS 80  | 1016±25                  | 1083±14                  | 8±1,5            | 56±4                       |
|                                     | Po odlití, KZT, KZS<br>a RZ | 819±12                   | 853±5                    | 16±1             | 61±0,5                     |

15 Předmětem vynálezu také je způsob mechanicko–tepelného zpracování výše uvedené slitiny na bázi práškové metalurgie zahrnující izostatické lisování prášků při tlaku 400 MPa za studena v ochranné inertní atmosféře s následným slinováním ve vakuu nebo ochranné atmosféře a tvářením za tepla. Podstata tohoto způsobu zpracování spočívá v tom, že tlak se při lisování snižuje rychlostí maximálně 5 MPa/s a následné slinování se provádí ve vakuové peci při vakuu nejméně  $10^{-3}$  Pa, přičemž teplota slinování pro prášky jemnější než 44 μm je minimálně 1300 °C s dobou výdrže 20 hodin a pro prášky hrubší než 44 μm je teplota 1400 °C s dobou výdrže 20 hodin.

Níže uvádíme podrobný popis mechanicko–tepelného zpracování na bázi práškové metalurgie:

#### 25 Výběr prášků

Pro přípravu slitin se s výhodou používají prášky nepravidelného tvaru (obvykle vyrobené metodou HDH–hydrogenace s následnou dehydrogenací). Podmínkou je vysoká čistota prášků zaručující výše uvedené složení slitiny. Požadované množství kyslíku se dosahuje přidáním potřebného množství předoxidovaného prášku Ti. Způsob přípravy je oxidace na vzduchu za zvýšené teploty (např. 230 °C). Doba oxidace závisí zejména na velikosti zrn použitého prášku. Na použité zrnitosti prášků jsou rovněž závislé parametry následného slinování a dosahovaná zbytková pórovitost po slinování. Nejvhodnější jsou prášky jemnější než 44 μm. Využití pouze těchto jemných prášků je však cenově nevýhodné. V případě použití hrubších prášků je nutné zajistit, aby zbytková pórovitost slitků nepřesáhla 8 objemových %.

35 Vhodná kombinace zrnitosti prášků zaručující výše uvedený požadavek je např.:

a) prášky titanu zrnitosti menší než 105 μm.

40 b) zbývající složky, tj. prášky Nb, Ta o maximální velikosti zrn 44 μm.

### Míchání prášků

Navážení prášků dle požadovaného složení slitiny se provádí v ochranné atmosféře argonu. Rovněž naplnění do nádoby, která zajistí, že se směs prášků nedostane do kontaktu se vzduchem a ve které probíhá následné míchání, se provádí v ochranné atmosféře. Pro míchání prášků se použije zařízení s pohybem nádoby ve třech prostorových rovinách, kdy je také míšená směs vystavena střídavému, rytmicky pulsujícímu pohybu

### Izostatické lisování

10 a) Výběr forem:

Pro izostatické lisování za studena se promíšená směs prášků plní do forem. Plnění se provádí v ochranné atmosféře argonu. Pro menší výlisky lze použít měkkou pryžovou hadici. Tato hadice musí mít přibližně tvrdost 50 °ShA. Forma musí být na obou koncích uzavřena nejprve zátkou z lukoprenu o obdobné tvrdosti a následně kovovou zátkou. Naplněnou formu je možno vyztužit nasazením podélně rozříznuté novodurové trubky. Pro větší výlisky se osvědčilo použití formy vyrobené ze silikonové hadice s výztuží RADIASIL tvrdosti 70 °ShA. Postup uzavírání formy je stejný jako v předchozím případě. Forma musí být uzavřena tak, aby se zabránilo vniknutí lisovacího média do formy během lisování. Na tuto formu není třeba používat vnější výztuž.

20

b) Lisování:

Kvalitní výlisky zaručuje isostatické lisování při tlaku 400 MPa působícím po dobu 10 sekund. Důležité je dodržet pomalou rychlost snižování tlaku, která by neměla přesáhnout 5 MPa/s.

25

### Slinování

Po lisování se výlisky vyjmou opatrně z forem tak, aby nedošlo k jejich poškození, a vloží se do slinovací pece. Po uzavření a odčerpání pece na vakuum nejméně  $10^{-3}$  Pa lze zahájit proces slinování. Provedenými experimenty byla stanovena teplota slinování na 1300 °C a doba výdrže na 20 hodin pro prášky zrnitosti 44 μm. V případě hrubších prášků je nutné použít teplotu 1400 °C s dobou výdrže 20 hodin. Při použití vyšších slinovacích teplot je možné zkrátit doby výdrže v závislosti na teplotě. Vhodná kombinace zrnitosti prášků zaručuje zbytkovou pórovitost slitků nepřesahující 8 % objemových.

35

### Tváření za tepla

Operaci kování za tepla je nutné zařadit z důvodů odstranění zbytkových pórů po slinování. Slinuté vzorky se obrobí s malým úběrem (odstraní se povrchová vrstva). Takto obrobené vzorky se ohřejí v peci na teplotu 1150 °C s takovou dobou výdrže, která je nutná k vyrovnání teploty ve středu a na povrchu kovaného výrobku. Tváření lze provádět použitím technologie volného kování s dokováním v otevřené zápustce nebo zápustkové kování, protlačování, válcování za tepla apod. Během procesu kování se kontroluje teplota kovaného materiálu, která nesmí klesnout pod 700 °C. V případě jejího poklesu je nutné vzorek znovu ohřát na 1150 °C. Celková redukce průřezu během kování musí být minimálně 40%, přičemž v prvním kroku nesmí přesáhnout 10 %.

45

### Rozpouštěcí žihání

Tato operace se provádí v případě, kdy je nutné zajistit dostatečnou plasticitu pro následné zpracování tyčí. Vzorky překované za tepla se ohřejí v peci na 950 °C a po výdrži 30 minut se zakalí do vody. Následně je třeba obrobením odstranit povrch, na kterém jsou vady po kování a oxidická vrstva po žihání tak, abychom získali tyče s hladkým lesklým povrchem.

50

Tváření za studena a finální tepelné zpracování

Konečné mechanické vlastnosti výrobků je možné upravovat tvářením a finálním tepelným zpracováním podle požadavků zákazníka.

5

Možné operace:

a) Kování, resp. rotační kování za studena.

Tato operace je prováděna v případě požadavku výroby tenkých drátů. Účelem rotačního kování za studena je:

- 10
- zmenšování průměru obrobků a výroba kalibrovaných tyčí a drátů, které slouží mimo jiné jako základní materiál pro výrobu dentálních implantátů,
  - zajištění změny struktury materiálu a získání produktu s tvářecí texturou,
  - zajištění požadovaného mechanického zpevnění materiálu deformací za studena.

b) Kování za studena s následným žiháním.

15 V případě požadavku vyšší tažnosti dosahující a přesahující 10 % je možné tyče žihat.

c) Válcování za tepla, resp. studena, s cílem dosažení požadovaných tvarů a vlastností polotovárů.

20 Objasnění výkresů

Vynález bude blíže objasněn pomocí obrázků na výkresech, na nichž znázorňují obr. 1 graf závislosti meze klusu ( $R_{p0,2}$ ) na obsahu kyslíku ve slitinách, obr. 2 graf závislosti meze pevnosti ( $R_m$ ) na obsahu kyslíku ve slitinách, obr. 3 graf závislosti tažnosti ( $A$ ) na obsahu kyslíku ve slitinách a obr. 4 graf závislosti Youngova modulu pružnosti ( $E$ ) na obsahu kyslíku ve slitinách.

25

Příklady uskutečnění vynálezu

30 Rozumí se, že dále popsané konkrétní příklady uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů provedení vynálezu na uvedené případy. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zjistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde speciálně popsána.

35

Příklad 1

40 Metodou obloukového tavení v inertoní atmosféře helia byla tavením ve vodou chlazeném měděném krystalizátoru připravena slitina následujícího složení v hmotnostních procentech. Obloukové tavení bylo 6x opakováno.

|    |         |
|----|---------|
| Nb | 35,4%   |
| Ta | 5,6 %   |
| O  | 0,45 %  |
| N  | 0,025 % |
| C  | 0,012 % |
| Al | 0,15%   |
| P  | 0,005 % |
| Si | 0,24%   |
| Cr | 0,007 % |

|    |         |
|----|---------|
| Fe | 0,14 %  |
| Ni | 0,027 % |
| Cu | 0,028 % |
| Ti | zbytek. |

Po odlití následovalo homogenizační žihání slitku 1000 °C/6 h s ochlazením ve vakuové peci. Následně byl slitek kován za tepla ve volné zápustce při teplotě 1150 až 700 °C (se třemi meziohřevy) na válcový tvar s průměrem 14 mm, tj. s redukcí průřezu cca 40 %. Dalším krokem bylo rozpouštěcí žihání výkovku 950 °C/0,5 h/voda. Po opracování povrchu tyče (odstranění oxidické vrstvy a případných přeložek) následovalo rotační kování za studena na tyče Ø 5 mm. Posloupnost kovaných průměrů: 14 mm → 12 mm → 10,5 mm → 9,5 mm → 8,5 mm → 8,0 mm → 6,8 mm → 5,7 mm → 5 mm.

10 Část drátu byla podrobena žihání 900 °C/0,5h/voda.

Struktura slitiny po kování za studena byla tvořena protaženými a zvlněnými zrny, při žihání došlo k jejich rekrystalizaci.

15

Tabulka 3 Mechanické vlastnosti slitiny po výše uvedeném zpracování

| Varianta zpracování | Stav slitiny                  | Mez kluzu Rp0,2 [MPa] | Mez pevnosti Rm [MPa] | Tažnost A [%] | Modul pružnosti E [GPa] |
|---------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|-------------------------|
| 1                   | Po rotačním kování za studena | 1145                  | 1192                  | 7,6           | 61                      |
| 2                   | Po rotačním kování a žihání   | 892                   | 906                   | 21            | 60                      |

20 U slitiny byly akreditovanou laboratoří Lékařské fakulty Masarykovy university v Brně, Laboratoř tkáňových struktur, provedeny testy cytotoxicity podle ČSN EN ISO 10993–5, článek 8.2. Tato metoda je používána ke zkouškám cytotoxicity extraktu. Byly použity buňky MG 63 ze sbírky ECACC kat. č. 86051601 a živné medium MEM.

25 Výsledek testu ukázal, že materiál je podle stupnice cytotoxicity dané výše uvedenou normou necytotoxický, tj. slitina je způsobilá pro použití v humánní medicíně.

### Příklad 2

30

Slitina s bórem a 0,41 % O na polotovary požadovaných tvarů kovaných za tepla.

|    |         |
|----|---------|
| Nb | 35,8 %  |
| Ta | 5,9 %   |
| O  | 0,41 %  |
| B  | 0,05 %  |
| N  | 0,022 % |
| C  | 0,013 % |
| Al | 0,11 %  |
| P  | 0,005 % |
| Si | 0,15 %  |
| Cr | 0,01 %  |

|    |         |
|----|---------|
| Fe | 0,15 %  |
| Ni | 0,025 % |
| Cu | 0,027 % |
| Ti | zbytek. |

- 5 Struktura po odlití byla tvořena mírně protaženými zrny  $\beta$  titanu s menším množstvím částic  $\alpha$  fáze a boridů titanu  $TiB_2$ . Průměrná velikost zrna po odlití byla 0,31 mm. Po odlití následovalo obdobné zpracování odlitku jako v prvním příkladu, tj. homogenizační žíhání, kování za tepla, rozpouštěcí žíhání a rotační kování za studena.

10

Tabulka 4 Mechanické vlastnosti

| Varianta zpracování | Stav slitiny                  | Mez kluzu<br>Rp0,2 [MPa] | Mez pevnosti<br>Rm [MPa] | Tažnost<br>A [%] | Modul pružnosti<br>E [GPa] |
|---------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|
| 1                   | Po rotačním kování za studena | 1020                     | 1091                     | 7,8              | 59                         |
| 2                   | Po rotačním kování a žíhání   | 822                      | 857                      | 15               | 62                         |

- 15 U slitiny byly akreditovanou laboratoří Lékařské fakulty Masarykovy university v Brně, Laboratoř tkáňových struktur, provedeny testy cytotoxicity podle ČSN EN ISO 10993-5, článek 8.2. Výsledek ukázal, že materiál je necytotoxický, tj. slitina je způsobilá pro použití v humánní medicíně.

20

## Příklad 3

Slitina připravená práškovou metalurgií

- 25 Postup přípravy:

Výběr prášků: Předoxidované prášky titanu zrnitosti menší než 125  $\mu$ m, prášky Nb, Ta maximální zrnitosti 44  $\mu$ m.

- 30 Míchání prášků: Promíchání směsi v ochranné atmosféře při 50 ot./min po dobu 24 hodin v zařízení Turbula T2F fy WILLY A. BACHOFEN AG.

Výběr forem a izostatické lisování: Formy z měkké pryže; izostatické lisování při tlaku 400 MPa po dobu 10 sekund, rychlost snižování tlaku 5 MPa/s.

35

Slinování: Při teplotě 1400 °C s dobou výdrže 20 hodin ve vakuové peci

Kování za tepla: Ve volné zápustce v teplotním rozsahu 1150 °C až 700 °C s mezihřevem, s postupnou redukcí průřezu 70 %.

40

Rotační kování za studena: Po osoustružení za účelem odstranění oxidické vrstvy, resp. případných přeložek a rozpouštěcím žíhání 950 °C/0,5 h/voda postupné kování na konečný průměr drátů 5 mm, tj. s redukcí průřezu 90 %.

Chemické složení slitiny bylo Nb 35,5 hmotn. %, Ta 5,7 hmotn. %, O 0,45 hmotn.%, N 0,03 hmotn. %, C 0,024 hmotn. %, Al 0,15 hmotn. %, Si 0,17 hmotn. %, Cr 0,007 hmotn. %, Fe 0,16 hmotn. %, Ni 0,021 hmotn.%, Cu 0,027 hmotn. %, obsah Ti doplňuje celkový obsah ostatních prvků do 100 % hmotn.

5

Struktura výkovků za tepla byla tvořena jemnozrnnou strukturou  $\beta$  titanu s  $\alpha$  precipitáty uvnitř i po hranicích zrn. Závisí však na původní velikosti zrna u slitků, na stupni přetváření spojeným s probíhající dynamickou rekrytalizací, na teplotě a rychlosti konečného chladnutí. Proto je vhodné před operací kování za studena vložit rozpouštěcí žíhání 950 °C/0,5 h/voda. Výsledná struktura po rotačním kování za studena byla tvořena protáhlými a zvlněnými zrny  $\beta$  titanu.

10

Mechanické vlastnosti ve stavu po kování za studena s redukcí 80 %:

Mez kluzu  $R_p 0,2 = 1195$  MPa, Mez pevnosti  $R_m = 1210$  MPa, Tažnost  $A = 7$  %, Modul pružnosti  $E = 65$  GPa.

15

#### Příklad 4

20

Porovnání mechanických vlastností Ti–slitiny s obsahem 35 % hmotn. niobu, 6 % hmotn. tantalu, se zvýšeným obsahem kyslíku a slitiny s nízkým obsahem kyslíku bez a s precipitačním vytvrzením.

25

Pro porovnání mechanických vlastností byla použita slitina o složení 35 % hmotn. niobu, 6 % hmotn. tantalu bez zvýšeného obsahu kyslíku (s 0,05 % hmotn.), s doplněním titanu do 100 % hmotn. a slitina o stejném složení se zvýšeným, odstupňovaným, obsahem kyslíku (0,25 až 0,85 % hmotn. kyslíku). Vlastnosti slitin byly porovnávány ve stavu po kování za studena (pzn. TNT–KZS), ve stavu po kování za studena a rozpouštěcím žíhání (ozn. TNT–KZS–ST) a slitina bez zvýšeného obsahu kyslíku po kování za studena a vytvrzování 450 °C/8 h/pec.

30

U slitiny ve stavu po kování za studena s obsahem kyslíku vyšším než 0,5 % hmotn. dochází k výraznému poklesu tažnosti. Vytvrzením slitiny s nejnižším obsahem kyslíku (0,05 % hmotn.) lze dosáhnout vyšší pevnosti (až 1000 MPa), ale za cenu výrazného zvýšení Youngova modulu pružnosti. Stejnou, resp. vyšší pevnost, mají slitiny s obsahem kyslíku 0,4 až 0,5 hmotn. % O, při dostatečné tažnosti, s nižší hodnotou modulu pružnosti. Viz obr. 1 až obr. 4.

35

## PATENTOVÉ NÁROKY

40

1. Slitina na bázi titanu vykazující beta krystalografii, s vysokou korozní odolností a biokompatibilitou, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje 51 až 61,6 % hmotn. titanu, 33 až 40 % hmotn. niobu, 5 až 8 % hmotn. tantalu a 0,4 až 0,5 % hmotn. kyslíku.

45

2. Slitina podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje 57,5 až 59,6 % hmotn. titanu, 35 až 36 % hmotn. niobu, 5 až 6 % hmotn. tantalu a 0,4 až 0,5 % hmotn. kyslíku.

50

3. Slitina podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že dále obsahuje bór v množství do 0,05 % hmotn.

4. Slitina podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že dále obsahuje stopové nečistoty v množství do 0,08 % hmotn. uhlíku, do 0,03 % hmotn. dusíku a do 0,015 % hmotn. vodíku.

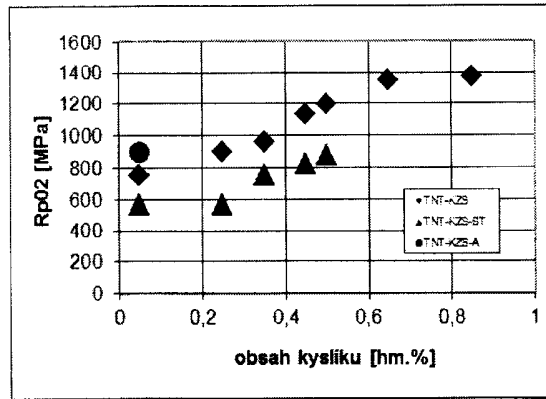
5. Způsob mechanicko–tepelného zpracování slitiny podle některého z nároků 1 až 4 zahrnující odlití do chlazených měděných krystalizátorů nebo vícenásobné obloukové tavení v chlazených měděných kelímcích v ochranné atmosféře, homogenizační žíhání při teplotě 1000 °C po dobu 6 hodin, a následné kování za tepla při teplotě 1150 až 700 °C, **vyznačující se tím**, že během kování se redukuje průřez odlitku alespoň na 40 %, následně se odlitek žihá rozpouštěcím žíháním při teplotě 950 °C po dobu 0,5 hodiny s rychlým ochlazením a poté se odlitek tváří za studena s redukcí průřezu až na 90 %.

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že pro zvýšení tažnosti se odlitek slitiny po tváření za studena dále žihá rozpouštěcím žíháním při teplotě 900 až 950 °C po dobu 0,5 h s rychlým ochlazením.

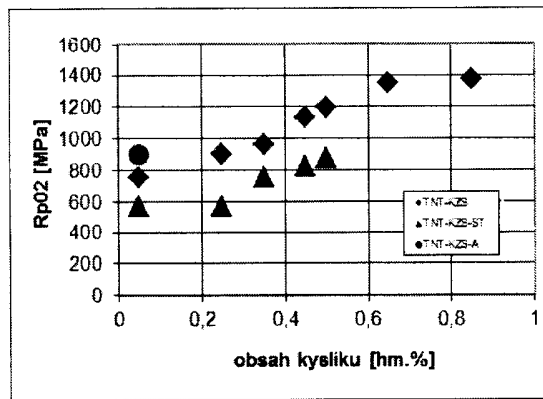
7. Způsob mechanicko–tepelného zpracování slitiny podle některého z nároků 1 až 4 na bázi práškové metalurgie zahrnující izostatické lisování prášků při tlaku 400 MPa za studena v ochranné inertní atmosféře s následným slinováním ve vakuu nebo ochranné atmosféře a tvářením za tepla, **vyznačující se tím**, že tlak se při lisování snižuje rychlostí maximálně 5 MPa/s a následné slinování se provádí ve vakuové peci při vakuu nejméně  $10^{-3}$  Pa, přičemž teplota slinování pro prášky jemnější než 44  $\mu\text{m}$  je minimálně 1300 °C s dobou výdrže 20 hodin a pro prášky hrubší než 44  $\mu\text{m}$  je teplota 1400 °C s dobou výdrže 20 hodin.

2 výkresy

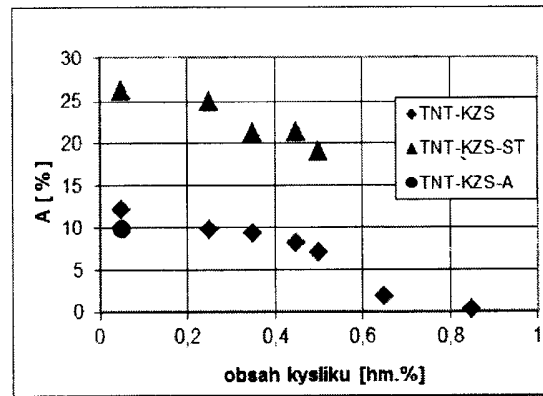
25



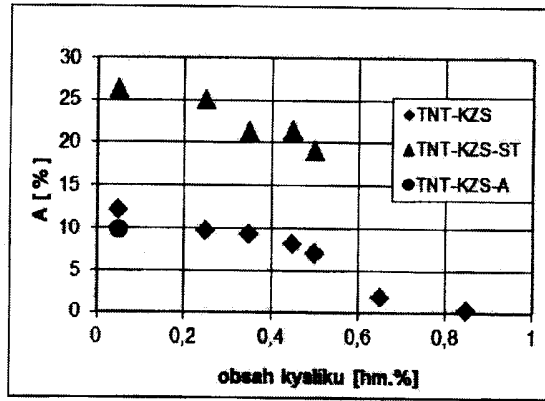
**Obr. 1**



**Obr. 2**



**Obr. 3**



**Obr. 4**

---

Konec dokumentu

---