

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B0715A270013 – Strojní inženýrství
Studijní specializace: Strojírenské materiály a technologie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Studium materiálů pro bio-implantáty vyrobených pomocí přímé
laserové depozice**

Autor: Antonín Křížek
Vedoucí práce: Prof. Ing. Ján Džugan, Ph.D.

Akademický rok 2022/2023

Zadání BP

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta strojní
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Antonín KŘÍŽEK**
Osobní číslo: **S19B0347P**
Studijní program: **B0715A270013 Strojní inženýrství**
Specializace: **Strojírenské materiály a technologie**
Téma práce: **Studium materiálů pro bio-implantáty vyrobených pomocí přímé laserové depozice**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Úvod
2. Materiály pro bioimplantáty
3. Aditivní technologie
4. Mikrostrukturní analýzy
5. Mechanické zkoušky materiálů
6. Experimentální část
 - 6.1. Experimentální materiál
 - 6.2. Mikrostrukturní analýzy
 - 6.3. Mechanické vlastnosti
 - 6.4. Diskuse výsledků
7. Závěr

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

Skálová, J., Kovařík, R., Benedikt, V.: Základní zkoušky kovových materiálů. ZČU Plzeň.

Laser Additive Manufacturing -Materials, Design, Technologies, and Applications, A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Edited by: Milan Brandt ISBN: 978-0-08-100433-3.

Titanium Powder Metallurgy, Science, Technology and Applications, Edited by: Ma Qian and Francis H Froes, ISBN: 978-0-12-800054-0.

STP1502 Small Specimen Test Techniques: 5th Volume, 2009.

ASTM STP1576 Small Specimen Test Techniques: 6th Volume, ASTM 2014.

Dongdong Gu. Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials. (2015).

Patri K. Venuvinod, Weiyin Ma. Rapid Prototyping. (2004).

Vedoucí bakalářské práce: **Prof. Ing. Ján Džugan, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Sylwia Rzepa**
COMTES FHT a.s.

Datum zadání bakalářské práce: **17. října 2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **26. května 2023**

L.S.

Doc. Ing. Vladimír Duchek, Ph.D.
děkan

Doc. Ing. Josef Odehnal, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne:

.....

podpis autora

Poděkování

Poděkování patří především lidem, kteří mě vedli při zpracování této práce. Jmenovitě Prof. Ing. Ján Džugan, Ph.D.; Ing. Sylwia Rzepa a Ing. Martina Koukolíková, Ph.D. Dále děkuji společnosti COMTES FHT a. s. za možnost pracovat v jejich výzkumném středisku a jejím zaměstnancům, zúčastněním při přípravě experimentální části práce.

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Křížek	Jméno Antonín	
STUDIJNÍ PROGRAM	B0715A270013 Strojní inženýrství		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Prof. Ing. Džugan, Ph.D.	Jméno Ján	
PRACOVISŤE	ZČU - FST – KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Studium materiálů pro bio-implantáty vyrobených pomocí přímé laserové depozice		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2023
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	40	TEXTOVÁ ČÁST	-	GRAFICKÁ ČÁST	-
---------------	----	---------------------	---	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Cílem práce je výzkum mikrostruktury a mechanických vlastností materiálů pro bio-implantáty vytvořených pomocí 3D tisku metodou přímé laserové depozice. Práce bude zejména zaměřena na mechanické vlastnosti, metalografii, fraktografii a vyhodnocení profilů tvrdosti sledovaných materiálů.
KLÍČOVÁ SLOVA	Aditivní technologie, 3D tisk, Metoda přímé depozice, Titanová slitina, Metalografie, Fraktografie, Tahová zkouška, Měření tvrdosti, Elektronová mikroskopie

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Křížek	Name Antonín	
STUDY PROGRAMME	B0715A270013 Mechanical Engineering		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Prof. Ing. Džugan, Ph.D.	Name Ján	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Investigation of materials for bio-implants produced by Directed Energy Deposition		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2023
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	40	TEXT PART	-	GRAPHICAL PART	-
----------------	----	------------------	---	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The theses is aiming for research of microstructure and mechanical properties of materials for bio-implants made by 3D printing using directed energy deposition method. The main fields of this study are mechanical properties, metallography, fractography and evaluation of hardness on examined examples.
KEY WORDS	Additive manufacturing, 3D printing, Directed energy deposition, Titanium alloy, Metallography, Fractography, Tensile test, Hardness test, Electron microscopy

Obsah

Zadání BP	2
Přehled použitých zkratk a symbolů.....	10
Seznam obrázků	12
Seznam tabulek	13
Seznam rovnic	13
1 Úvod.....	14
2 Materiály pro bio-implantáty	15
2.1 Historie	15
2.2 Použití biomateriálů.....	15
2.3 Kovové biomateriály	17
2.3.1 Ocel	17
2.3.2 Kobaltové slitiny	20
2.3.3 Hořčíkové slitiny	22
2.3.4 Titan a titanové slitiny.....	23
2.3.5 Rtuť a amalgamy	26
2.3.6 Tantal a jeho slitiny	26
3 Aditivní technologie.....	27
3.1 Rozdělení aditivních metod	27
3.1.1 Selective laser sintering, selective laser melting	28
3.1.2 Electron beam melting	29
3.1.3 Binder jet.....	29
3.1.4 Laser metal deposition	30
3.1.5 Wire arc additive manufacturing.....	31
3.2 Proces 3D tisku.....	32
3.3 Použití pro bio-implantáty	33
4 Mikrostrukturní analýzy	34
4.1 Světelná mikroskopie	35
4.2 Elektronová mikroskopie.....	36
5 Mechanické zkoušky materiálů.....	37
5.1 Mechanické zkoušky tahem.....	37
5.2 Mechanické zkoušky tvrdosti	38
5.2.1 Zkouška tvrdosti podle Brinella	39
5.2.2 Zkouška tvrdosti podle Vickerse.....	40
5.2.3 Zkouška tvrdosti podle Rockwella.....	40

6	Experimentální část	41
6.1	Použité experimentální metody	41
6.2	Experimentální materiál	41
6.3	Mikrostrukturní analýzy	42
6.3.1	EDS analýza mikrostruktury	47
6.3.2	Měření tvrdosti	48
6.4	Mechanické vlastnosti	48
6.4.1	Fraktografická analýza	51
6.4.2	EDS analýza lomu vzorku	52
7	Diskuse výsledků	53
8	Závěr	54
9	Seznam použitých zdrojů	55

Přehled použitých zkratk a symbolů

ASTM	American Society for Testing and Materials
BJ	Binder jet
CAD	Computer aided design
ČSN	Česká státní norma
DED	Directed Energy Deposition (přímá depozice)
DMT	Direct metal tooling
E	Modul pružnosti v tahu
EBM	Electron beam melting
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
El	Elongation, poměrné prodloužení
EN	Evropská norma
FST	Fakulta strojní
GPa	Gigapascal
HB	Tvrdost dle Brinella
HDPE	High-density polyethylene, vysokohustotní polyethylen
HRC	Tvrdost dle Rockwella
HV	Tvrdost dle Vickerse
k.č./cp	komerčně čistý / commercially pure
KMM	Katedra materiálů a strojírenské metalurgie
kp	kilopond
LMD	Laser metal deposition
MIG/MAG	Metal inert gas/Metal active gas
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MTT	Miniaturized tensile test (mikro tahová zkouška)
MPa	Megapascal
PB	Powder Bed
PBF	Powder Bed Fusion
PBS	Phosphate-buffered saline, Fosfátový pufr
PMMA	Polymethylmethakrylát polymer běžně jako plexisklo nebo akrylové sklo
R_e	Pevnost na mezi kluzu
R_m	Mez pevnost v tahu
$R_{p\ x}$	Smluvní mez kluzu, x = procento plastického prodloužení
SEM	Rastrovací (Skenovací) elektronová mikroskopie
SLM	Selective laser melting

SLS	Selective laser sintering
SM	Světelný mikroskop
SS	Stainless Steel – nerezová ocel
stl	Standard Triangle Language
T_{β}	Teplota fázové přeměny titanu beta
TCP	Tricalcium Phosphate, Fosforečnan vápenatý
TEM	Transmisní elektronové mikroskopie
TMZF	slitina Ti-12Mo-6Zr-2Fe, ASTM F1813, zkratka prvních písmen složení slitiny Titan – Molybden – Zirkonium – Ferrum
TIG/WIG	Tungsten Inert Gas/ Wolfram Inert Gas
WAAM	Wire arc additive manufacturing
ZČU	Západočeská univerzita v Plzni

Seznam obrázků

Obrázek 1 Aplikace biomateriálů v letech [3]	15
Obrázek 2 Procentuálně alergické způsobené kovovými prvky [3]	16
Obrázek 3 Příklady použití implantátu z oceli SS 316L a) koleno b) kotník [5].....	17
Obrázek 4 koroze implantátu z nerezové oceli [5].....	18
Obrázek 5 Cyklické zatížení oceli ASTM F2229 [5].....	19
Obrázek 6 Kloubní implantát z CoCrMo slitiny [5]	20
Obrázek 7 Cyklické zatížení CoCrMo slitiny na vzduchu a biologickém roztoku [5]	20
Obrázek 8 Šroub pro fixaci zlomených kostí vyrobený z hořčíkové slitiny [11]	22
Obrázek 9 Šesterečná soustava (zleva) Prostorově středěná kubická soustava (napravo) [12]	23
Obrázek 10 Vliv legur na fázový diagram Titanových slitin (schematicky) [12].....	24
Obrázek 11 Rozdělení aditivní technologie na PBF a) a DED b) [17]	27
Obrázek 12 Schématické znázornění aditivních technologií [16].....	28
Obrázek 13 Metoda BJ a její proces tepelného zpracování [21].....	29
Obrázek 14 Způsoby podávání polotovaru u LMD metody [23].....	30
Obrázek 15 Schéma WAAM metody [24].....	31
Obrázek 16 Proces aditivní výroby [26]	32
Obrázek 17 Příklady použití Aditivní metody pro tvorbu implantátů [28].....	33
Obrázek 18 Pozorovací ustrojí světelné mikroskopie, Transmisní elektronové mikroskopie (TEM), Rastrovací (Skenovací) elektronové mikroskopie (SEM) [35].....	34
Obrázek 19 Přímý světelný mikroskop [34]	35
Obrázek 20 Druhy záření na povrchu zaměřeného elektronovým svazkem [35]	36
Obrázek 21 Normované zkušební tyče a) kruhového průřezu, b) tyč z plechu, c) tyč odejmutá z trubky, d) trubková zkušební tyč, hodnoty, S_o – průřez, L_o – délka, jsou počáteční hodnoty před zkouškou [30].....	37
Obrázek 22 Tahový diagram pro různé materiály v jednom grafu [31].....	38
Obrázek 23 Druhy indentorů pro zkoušky tvrdosti [29]	39
Obrázek 24 Průběh zkoušky podle Rockwella indentor kulička (vpravo) nebo kužel (vlevo) [30]	40
Obrázek 25 zorek XY, leptaný stav, zvětšení 10x, červená šipka směr tisku	44
Obrázek 26 Vzorek XY, leptaný stav, zvětšení 50x, červeně hranice mezi stopami laseru	44
Obrázek 27 vzorek XZ, leptaný stav, zvětšení 50x, jeden melt pool (žlutá oblast), oblast dendritického odměšení (oranžová šipka), tepelně ovlivněná oblast (modrá šipka)	45
Obrázek 28 Vzorek XZ, leptaný stav, zvětšení 10x, oblast kontury (červená šipka) a oblast výplně (zelená šipka), modře hranice mezi konturou a výplní	45
Obrázek 29 Vzorek YZ leptaný stav zvětšení 200x, dendritické útvary.....	46

Obrázek 30 Vzorek YZ, leptaný stav, zvětšení 50x, pozorování SEM, oblast melt poolu s defekty nedostatečného natavení (lack of fusion, červená šipka) a póru (modrá šipka).....	46
Obrázek 31 EDS Analýza mikrostruktury, leptaný stav, zvětšení 2000x; pozorování SEM, spot 1, 2 místo defektů, spot 3 matrice	47
Obrázek 32 Ilustrace orientací vzorků pro MTT [50]	48
Obrázek 33 Rozměr vzorků dle normy ISO/ASTM 52909:2022 [50].....	49
Obrázek 34 Tahová zkouška grafické znázornění.....	50
Obrázek 35 Popis lomové plochy z obrázku 35 f), zvětšení 500x	51
Obrázek 36 snímky lomových ploch vzorků XZY 2, YZX 1, ZXY 1	51
Obrázek 37 EDS Analýza, zvětšení 200x, oblast skluzu Spot 1, oblast důlků Spot 2	52

Seznam tabulek

Tabulka 1 biomateriály s jejich vlastnostmi [4]	16
Tabulka 2 Složení nerezových ocelí pro bio-implantáty v procentech	18
Tabulka 3 Porovnání vlastností materiálů SS 316L a SS ASTM F2229 [5].....	19
Tabulka 4 Používané Co-slitiny registrované v ASTM [3].....	21
Tabulka 5 Porovnání vlastností biomateriálů a lidské kosti [11]	22
Tabulka 6 Používané Ti slitiny pro bio-implantáty [13]	25
Tabulka 7 Mohsova stupnice [30]	38
Tabulka 8 Seznam použitých vzorků a jejich použití	42
Tabulka 9 Naměřené hodnoty obrazové analýzy	42
Tabulka 10 Výsledek EDS analýzy z obrázku 31	47
Tabulka 11 Naměřené hodnoty tvrdosti	48
Tabulka 12 Hodnoty tahové zkoušky	49
Tabulka 13 Výsledky EDS analýzy z obrázku 35	52
Tabulka 14 Porovnání mechanických vlastností hodnot naměřených s hodnotami z literatury	53

Seznam rovnic

Rovnice 1 Výpočet hliníkového ekvivalentu [12].....	24
Rovnice 2 Rovnice pro výpočet tvrdosti dle Brinella [30].....	39
Rovnice 3 Výpočet tvrdosti dle Vickerse, F – zátěžová síla, d – změřený aritmetický průměr vtisku [30]	40

1 Úvod

Bio-implantáty prošly výzkumem a inovací v uplynulých letech. Implantátem je zařízení či tkáň na povrchu těla nebo vložená do organismu. Implantáty lze rozdělit na trvalé, s ohledem na životnost implantátu a dočasné, které jsou odstraněny po splnění svého účelu [1, 4].

Pokrok zažívají hlavně oblasti jejich konstrukce [2] i materiálů, které jsou použity pro jejich výrobu [3]. Vhodnost materiálů pro bio-implantáty se odvíjí od vlastností, jako jsou například pevnost, pružnost, pórovitost, schopnost se uvolňovat v organismu a další [1, 3]. Dosud používané materiály pro implantáty rozdělujeme na kovové, plastové a keramické [3].

Zpracování kovových materiálů je náročné a nákladné a tak se hledají další způsoby zpracování. Jako vhodný kandidát se ukazuje právě aditivní technologie.

Tato bakalářská práce cílí na výzkum titanové slitiny Ti-12Mo-6Zr-2Fe, vyrobené pomocí laserové depozice, za účelem využití pro bio-implantáty.

Teoretická část práce představí materiály používané pro bio implantáty. V dalších kapitolách práce budou popsány technologie použité pro tisk kovových materiálů, metody mikrostrukturních analýz a zkoušky pro základní charakterizaci sledovaných materiálů.

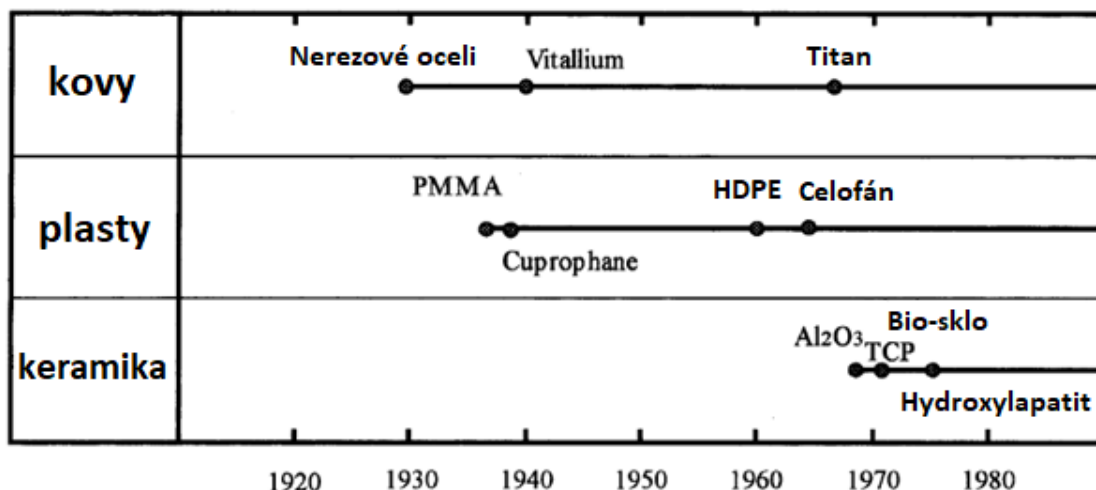
V praktické části se práce věnovala experimentálnímu materiálu vyrobeného z titanové slitiny a zkoumala jeho vlastnosti. Na vzorcích vyrobených za pomoci 3D tisku byla provedena zkouška tahem, následná fraktografie, mikrostrukturní analýza a zkouška tvrdosti.

2 Materiály pro bio-implantáty

Kapitola se zabývá používanými materiály pro bio-implantáty a jejich historií.

2.1 Historie

Nejdéle úspěšně používané biomateriály pro implantáty jsou na kovové bázi [3]. První a jeden z nejběžnějších materiálů byla nerezová ocel [3]. Nevhodnost tehdy používaných ocelí díky vloženým legurám vyústila v hledání dalších slitin a v postupný výzkum prvků nevhodných pro organismus, díky jejich možnému uvolnění do oběhu [3–5]. Dalšími slitinami použitými pro tento účel byly slitiny kobaltu či chromu, například vitalium. Obrázek 1 ukazuje úspěšné použití biomateriálů v průběhu minulého století. V současnosti nepoužívanějším kovovým prvkem pro bio-implantáty je titan a jeho slitiny, díky jeho dobré biokompatibilitě [5, 12, 37]. Biokompatibilita je termín používaný pro vlastnost implantátu nebo materiálu. Vyjadřuje schopnost být přijmut okolní tkání nebo samotným tělem. Rozšiřuje se též použití keramických materiálů a plastů v případech, kdy jsou přijatelné jejich mechanické vlastnosti.



Obrázek 1 Aplikace biomateriálů v letech [3]

Dr. J. Lister vyvinul chirurgické techniky potřebné pro aplikaci implantátů v 60. letech 19. století [4]. Rané zákroky byly velmi neúspěšné a často vedly k infekcím [4]. První úspěšné implantáty byly opory zlomených kostí na začátku 20. století [4]. V třicátých letech minulého století byla představena nerezová ocel, díky které docházelo k většímu počtu zdařilých operací a funkčních implantátů [4]. Hledání dalších vhodných materiálů vedlo k zjištění vhodnosti například PMMA (Polymethylmethakrylát), titanu a jeho slitin nebo keramiky [3-5].

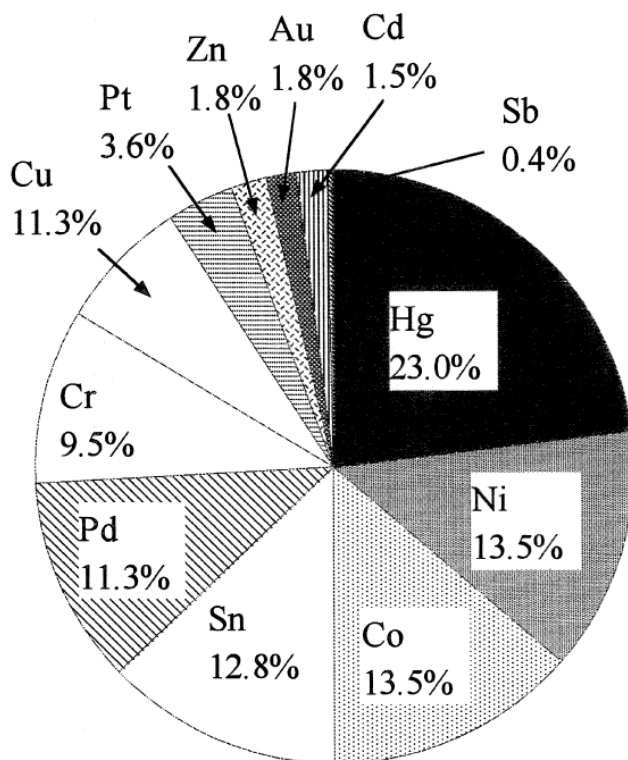
2.2 Použití biomateriálů

Úspěšné použití implantátů je závislé na vlastnostech materiálu, konstrukci, ale také na druhu operace a kondici pacienta. Nejdůležitější vlastností je biokompatibilita použitého materiálu. Je běžné, že dochází k infekcím nebo odmítnutí implantátu tělem. Důvodem může být například alergická reakce, která se potlačuje různými medikacemi a může vést až k výměně implantátu [3-5]. Tabulka 1 popisuje biomateriály v medicíně a jejich výhody, nevýhody a příklady použití.

Tabulka 1 biomateriály s jejich vlastnostmi [4]

materiál	Výhody materiálu	Nevýhody materiálu	Příklad použití materiálu
Polymery (Nylon, Silikónová guma, polyester atd.)	plastický, Snadno zpracovatelný	Malá pevnost, s časem degraduje tvar a vlastnosti	Měkké tkáně jako uši, nos, stent nebo nitě pro šití
Kovy (Ti a jeho slitiny, Co-Cr slitiny, nerezová ocel, Au, Ag atd.)	Pevný, Tvrdý a tvárný	Mohou korodovat, vysoká hustota, těžší na zpracování	Náhrada kloubů, kostí, šrouby, zubní krčky a další implantáty, dráty
Keramika (Oxid hliníku, fosfát vápníku, uhlík)	Biokompatibilní, inertní, odolné v tlaku	Křehký, neplastický, těžší na zpracování	Dentální implantáty, ortopedická protetika
Kompozity (uhlík, drátem nebo vlákem vyztužené kostní cementy, PMMA)	Pevný, výroba na míru	Těžší na zpracování	Kloubní implantáty, srdeční chlopně

V běžně používaných materiálech se často vyskytují prvky, které se mohou uvolňovat do organismu vlivem dlouhodobého působení prostředí. Obsahuje-li materiál tyto prvky, tak se jejich použití omezuje na implantáty dočasné, namísto trvalých [3-5]. Obrázek 2 vyjadřuje procentuálně četnost alergie způsobené kovovými prvky.



Obrázek 2 Procentuálně četnost alergie způsobené kovovými prvky [3]

2.3 Kovové biomateriály

Tato bakalářská práce se z důvodu jejich velmi dobrých užitných vlastností zaměřuje hlavně na biomateriály kovové a vhodnosti výroby pomocí aditivní technologie. Jedná se o nejdéle používané materiály s velkou možností aplikace a to především díky jejich vlastnostem jako biokompatibilita, odolnost vůči korozi, tvrdosti nebo podobnost Youngova modulu ke kosti [4, 5]. Práce nejdříve představí oceli, následovat budou slitiny kobaltu a hořčíku. Závěr této kapitoly se věnuje titanu a jeho slitinám, rtuti a tantalovým slitinám.

2.3.1 Ocel

Hlavní zastoupení mezi biomateriály mají nerezové oceli. Je tomu tak díky své korozivní odolnosti a menším nákladům [5]. Je vhodné u těchto ocelí provést pasivaci [3, 4], aby nedocházelo k uvolnění karbidů chromu z oceli a pro zlepšení odolnosti proti korozi. První nerezovou ocelí použitou pro implantát byla 18-8 Stainless Steel (SS) [4, 5] nebo známá jako SS 304 nebo 1.4301 [6]. Aplikace této oceli byla neúspěšná z důvodu nedostatečné odolnosti vůči prostředí lidského těla. Z toho důvodu byla vyvinuta nerezová ocel SS 316L, zvýšením obsahu Ni do slitiny a nerezová ocel SS 316Ti [4, 5]. Úspěšná aplikace implantátu z nerezové oceli je na obrázku 3. Přestože tyto oceli jsou odolné proti korozi, je tato vlastnost v lidském těle značně snížena (obrázek 4). Další problém těchto ocelí je možnost uvolňování iontů niklu, který může způsobovat alergickou reakci [5]. Pro vyvarování se alergii způsobené niklem se vyvinula Ni-free nerezová ocel SS ASTM F2229, austenitická ocel NAS 106N se zvýšeným obsahem dusíku [3]. Použití těchto ocelí je převážně na dočasné implantáty. Doživotní implantáty z těchto ocelí lze použít pouze za pomoci dalších pomocných medikací na zmírnění možné alergie nebo infekce [5]. Tabulka 2 popisuje složení prvků v procentech nerezových ocelí SS 304 [7], SS 316L [8], SS 316Ti [9], SS ASTM F2229 [10].



Obrázek 3 Příklady použití implantátu z oceli SS 316L a) koleno b) kotník [5]

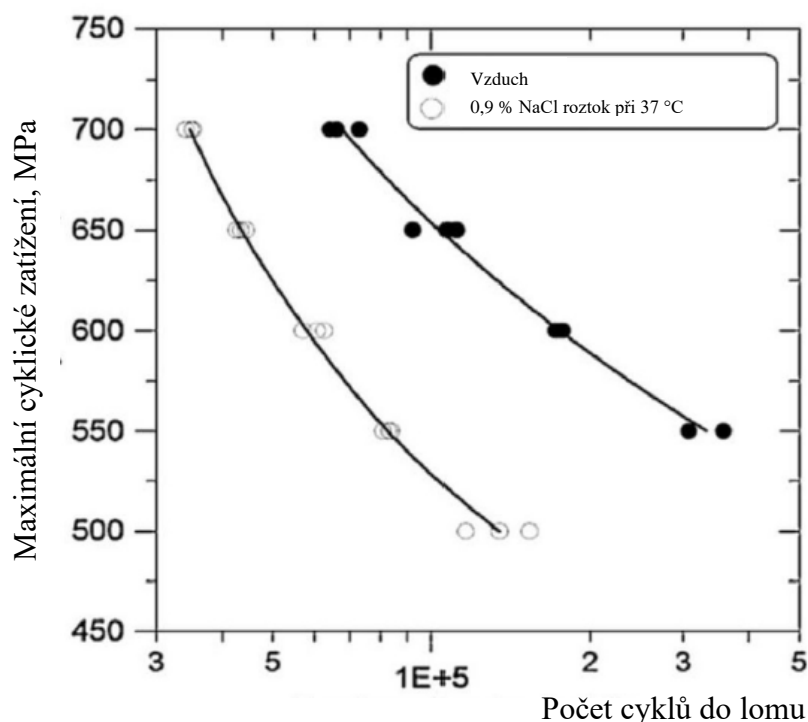


Obrázek 4 koroze implantátu z nerezové oceli [5]

Tabulka 2 Složení nerezových ocelí pro bio-implantáty v procentech

Materiál/prvek	SS 304 [7]	SS 316L [8]	SS 316Ti [9]	SS ASTM F2229 [10]
C	0,07	$\leq 0,030$	$\leq 0,08$	0,08
Cr	17,50-19,50	16,50-18,50	16,50-18,50	19,00-23,00
Ni	8,00-10,50	10,00-13,00	10,50-13,50	0,05 max
Mo	-	2,00-2,50	2,00-2,50	0,50-1,50
Mn	2,00	2,00	$\leq 2,00$	21,00-24,00
Si	1,00	1,00	$\leq 1,00$	0,75 max
Cu	-	-	-	0,25 max
N	0,10	0,10	-	$> 0,90$
P	0,045	0,045	$\leq 0,045$	0,03 max
S	0,015	0,015	$\leq 0,015$	0,01 max
Ti	-	-	5xC bis 0,70	-

Přestože nové oceli jsou korozi odolnější, tak jsou namáhány při cyklickém zatížení v prostředí tělesných tekutin, kde dochází ke značné degradaci jejich vlastností [4, 5]. Obrázek 5 zobrazuje ocel SS ASTM F2229 a její výdrž při cyklickém zatěžování na vzduchu a v roztoku 0,9 % NaCl při teplotě 37 °C.



Obrázek 5 Cyklické zatížení oceli ASTM F2229 [5]

Zmiňované nerezové oceli mohou podléhat selektivní korozi, která vede k porušení povrchu na místech se špatnou povrchovou úpravou a může způsobovat praskání implantátů [5]. Tabulka 3 porovnává vlastnosti ocelí SS 316L a SS ASTM F2229. PBS je látka zvaná Phosphate-buffered saline nebo fosfátový pufr, která je používána pro její podobnost tělesným tekutinám [36].

Tabulka 3 Porovnání vlastností materiálů SS 316L a SS ASTM F2229 [5]

Mechanické vlastnosti 316L SS a ASTM F2229

Druh oceli	R _m , MPa	R _e , MPa	Únava materiálu ve vzduchu
316L SS (ASTM F138)	490–1350	190–690	220–600
ASTM F2229	931–1731	586–1551	650

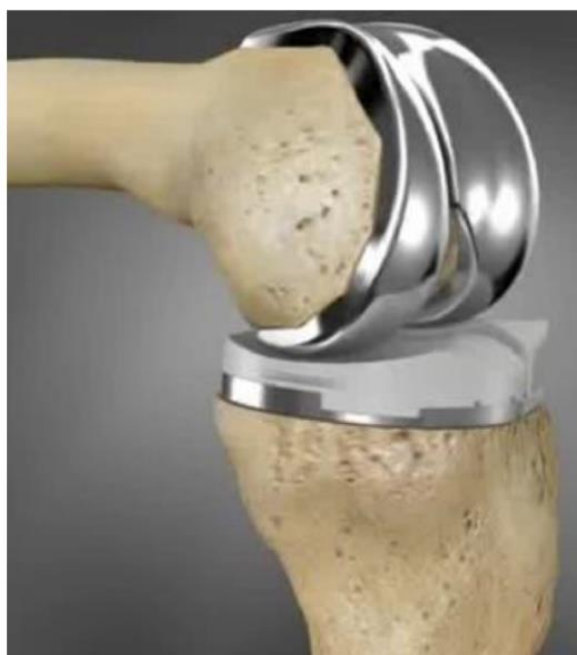
* Únava materiálu měřena při 10⁷ cyklů

Únava materiálu v PBS	Tvrdost, HRC	Max. prodloužení, %
220–600	25–39	12–40
500	43–50	12–52

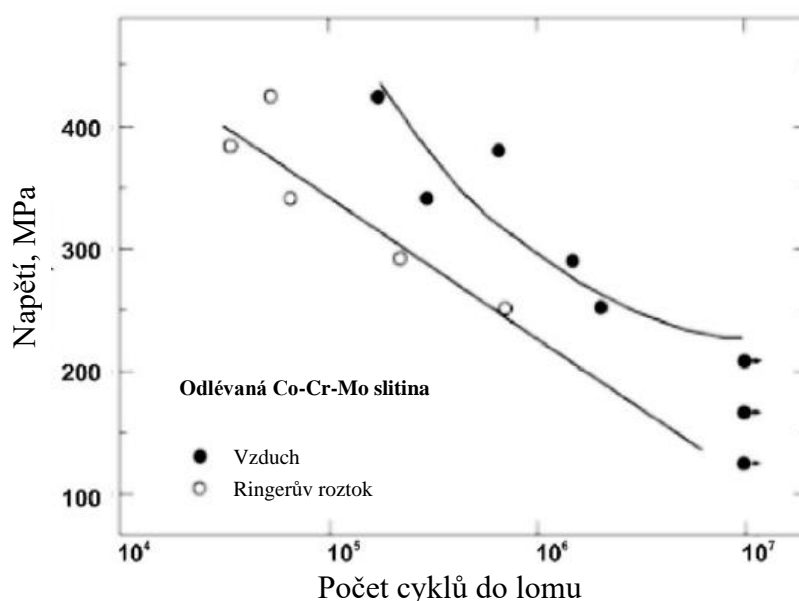
Shrnutím jsou nerezové oceli používány převážně pro dočasné implantáty a to především pro jejich malou nákladovost. Podléhají však korozi a při aplikaci je nutné dbát na možnost uvolnění iontů niklu. Také nenavazují tak dobré spojení mezi kostí, tkání a kovem jako jiné materiály [4, 5].

2.3.2 Kobaltové slitiny

Kobaltové slitiny jsou široce rozšířené v kloubních implantátech (obrázek 6). Zpočátku se jevíly jako vhodnou náhradou nerezových ocelí právě díky jejich velké odolnosti proti ořezu a korozi. Složení těchto slitin je ale z již zmíněných prvků Co, Cr a Ni, které mohou způsobovat alergickou reakci. Uvolnění iontů těchto kovů nastává až po delší době nebo po větším opotřebení implantátu [4, 5]. Jsou-li použity pro dlouhodobé implantáty, toto riziko se zvyšuje. CoCr – slitiny jeví horší přilnavost ke tkáním než nerezové oceli. Za běžných podmínek se jedná o materiál pevnější a cyklicky odolnější než ocel. V lidském těle ale tyto slitiny degradují při cyklickém zatížení (obrázek 7) a mohou dosahovat i horších vlastností než má samotná kost [5]. Přibližná doba pro selhání kloubních implantátů z CoCr-slitin nastává po 20 letech [5]. Tabulka 4 popisuje chemické složení kobaltových slitin registrovaných v ASTM jako standardní biomateriály.



Obrázek 6 Kloubní implantát z CoCrMo slitiny [5]



Obrázek 7 Cyklické zatížení CoCrMo slitiny na vzduchu a biologickém roztoku [5]

Tabulka 4 Používané Co-slityny registrované v ASTM [3]

ASTM označení	Chemické složení											
	Cr	Mo	Ni	W	Fe	Ti	C	Si	P	S	Mn	Co
Co-Cr-Mo (F75-92) Odlévaná slitina	27.0–30.00	5.0–7.00	–1.00	–	–0.75	–	–0.35	–1.00	–	–	–1.00	balance
Co-20Cr-15W-10Ni (F90-96) Tvářená slitina	19.0–21.00	–	9.00–11.00	14.00–16.00	–3.00	–	0.05–0.15	–0.40	–0.030	–0.030	1.00–2.00	balance
Co-35Ni-20Cr-10Mo (F562-95) Tvářená slitina (F688-95) Tvářená slitina (Plate, sheet and foil) (F961-96)	19.0–21.0	9.0–10.5	33.0–37.0 (B < 0.015)	–	–1.0	–1.0	–0.025	–0.15	–0.015	–0.010	–0.15	balance
Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe (F563-95) Tvářená slitina (F799-96)	18.00–22.00	3.00–4.00	15.00–25.00	3.00–4.00	4.00–6.00	0.50–3.50	–0.05	–0.50	–	–0.010	–1.00	balance
Co-28Cr-6Mo (F1058-91) Tvářená slitina Grade 1	26.0–30.0	5–7	–1.0 (N < 0.25)	–	–0.75	–	–0.35	–1.0	–	–	–1.0	balance
Co-Cr-Ni-Mo-Fe (F1058-91) Tvářená slitina Grade 2	19.0–21.0	6.0–8.0	14.0–16.0 (Be < 0.10) 15.0–18.0 (Be < 0.001) (N < 0.25)	–	balance	–	–0.15	–1.20	–0.015	–0.015	1.5–2.5	39.0–41.0
Co-28Cr-6Mo (F1537-94) Tvářená slitina	18.5–21.5	6.5–7.5	–	–	balance	–	–0.15	–1.20	–0.015	–0.015	1.0–2.0	39.0–42.0
	26.0–30.0	5.0–7.0	–1.0 (N < 0.25)	–	–0.75	–	–0.35	–1.0	–	–	–1.0	balance

2.3.3 Hořčíkové slitiny

Mezi biomateriály je hořčík a jeho slitiny používán pro jeho biodegradabilitu [11, 47]. Biodegradovatelnost je vlastnost materiálů korodovat v lidském těle bez produktů, které by mohli být toxické, způsobovat alergickou reakci nebo být karcinogenní. Produkty koroze lze v lidském těle vyloučit přirozenými procesy [11]. Aplikace hořčíku a jeho slitin je pro dočasné implantáty [11, 47] jako jsou šrouby (obrázek 8) pro fixaci zlomených kostí. Tyto slitiny jsou v lidském těle odbouratelné a napomáhají i samotnému růstu tkání nebo kostí. Vlastnosti hořčíku se velmi přibližují vlastnostem samotné kosti a proto tak často nevzniká problém spojení mezi kostí a materiálem. Hořčík samotný v lidském těle napomáhá procesům v organismu. Možnost předávkování je u hořčíku velmi malá z důvodu snadného vyloučení nadbytku v ledvinách [11].



Obrázek 8 Šroub pro fixaci zlomených kostí vyrobený z hořčíkové slitiny [11]

Tabulka 5 porovnává vlastnosti běžně používaných materiálů pro fixaci kostí, tkáně a lidské kosti.

Tabulka 5 Porovnání vlastností biomateriálů a lidské kosti [11]

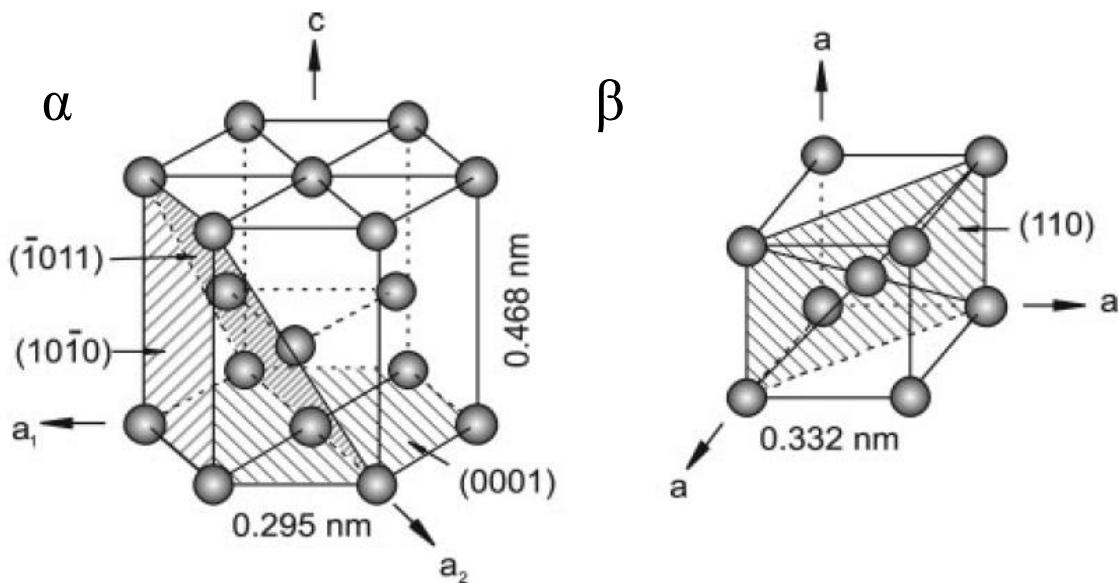
Materiál/ tkáň	Hustota [g cm ⁻³]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [GPa]
Titanové slitiny	~4.5	600–1100	110
Korozi- vzdorné oceli	~8	600–1000	200
Kyselina polymléčná (PLA)	~1	~30	~2
Hořčíkové slitiny	~2	150–450	45
Kost	~2	30–280	5–20

Čistý hořčík je pro aplikaci ve formě implantátu nevhodný kvůli jeho malé pevnosti a proto se používají slitiny hořčíku. Používané slitiny jsou Mg-Al-Zn, Mg-Al-Mn nebo jiné kombinace hořčíku s kovy Zn, Mn, Zr, Ca, Li a jiné kovy alkalických zemin [11, 47]. U těchto slitin je hliník často používanou legurou, zajišťující potřebné vlastnosti materiálů. V posledních letech se ale hliník jeví jako možný toxin, negativně zasahující funkci neuronů a může způsobovat Alzheimerovu chorobu. Proto se vývoj těchto slitin zaměřuje na slitiny neobsahující hliník [11].

Hořčíkové slitiny nemají takovou pozornost v aplikaci jako biomateriál kvůli jejich náročnému způsobu zpracování a poměrně rychlé korozi materiálu v lidském těle [11, 47].

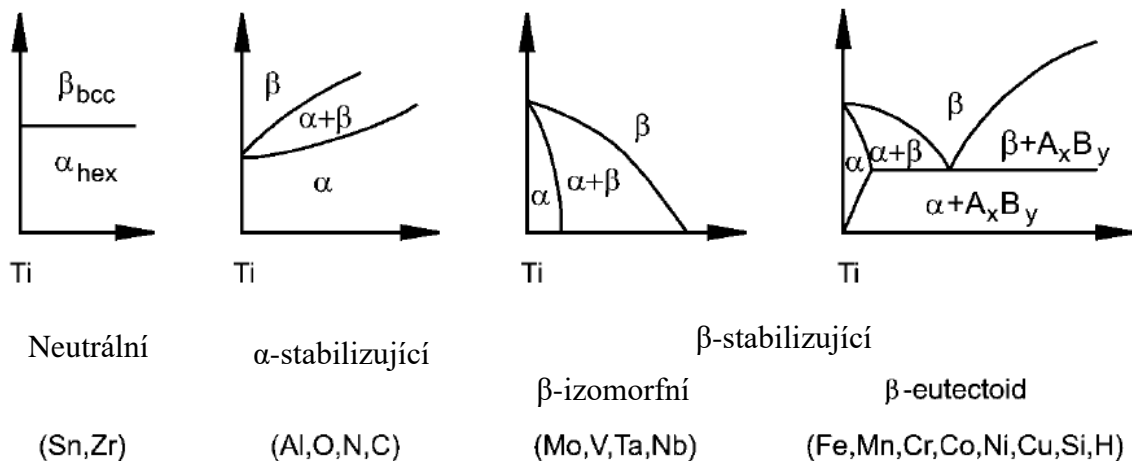
2.3.4 Titan a titanové slitiny

Z důvodu dobře popsáných vlastností v dostupné literatuře [12, 37] a významu titanu pro tuto práci jsou tyto materiály více popsány. Titan se řadí mezi 4. nejčastější kov v zemské kůře. Jeho hustota je $4,51 \text{ gcm}^{-3}$ a vyznačuje se značnou odolností proti korozi. Samotný titan a jeho slitiny se často nepoužívají pro teploty vyšší než $500 \text{ }^\circ\text{C}$ z důvodu afinity titanu ke kyslíku. Titan je alotropním kovem, který krystalizuje v šesterečné soustavě, fáze α , a v prostorově středěné kubické soustavě, fáze β (obrázek 9) [4, 12, 37]. Fáze β je za vyšších teplot stabilní. K fázové přeměně dochází za teploty $882 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Fáze α je oproti fázi β hůře deformovatelná právě kvůli její krystalické soustavě [12, 37].



Obrázek 9 Šesterečná soustava (zleva) Prostorově středěná kubická soustava (napravo) [12]

Přidáním legur do slitiny titanu, lze upravit výslednou strukturu slitiny (obrázek 10). Zatím co hliník, kyslík, dusík nebo uhlík stabilizuje fázi α , tak prvky molybden, vanad, tantal, niob stabilizují fázi β [12, 37]. Titanové slitiny se běžně dělí na α , $\alpha + \beta$, β slitiny s dalším dělením mezi slitiny blízké se k fázi α nebo k metastabilní fázi β [12, 37]. Mezi nejčastěji používané slitiny se řadí $\alpha + \beta$ slitiny. Tyto materiály také mohou dosáhnout martenzitické struktury při správně zvoleném tepelném zpracování [4, 12, 37]. Vlastnosti α slitin se vyznačují vyšším odporem proti plastickému tváření, horší tváritelností, anizotropickými vlastnostmi, horšími vlastnostmi difuze a vyšší rezistencí vůči creepu oproti slitinám β [12]. Anizotropie je závislost materiálu na krystalografické orientaci. Zpracování titanu a jeho slitin za zvýšených teplot se provádí v inertních plynech z důvodu afinity titanu ke kyslíku a vodíku [12, 37].



Obrázek 10 Vliv legur na fázový diagram Titanových slitin (schematicky) [12]

U titanových slitin obsahující hliník se zavádí tzv. hliníkový ekvivalent. Počítáno v procentech z celkové váhy prvků hliníku, cínu, zirkonu a kyslíku (1). Celkový hliníkový ekvivalent se musí pohybovat pod 9 % celkové procentuální váhy slitiny [12]. Jedná se o zamezení vytváření Ti_3Al precipitátů způsobujících křehkost těchto slitin [12, 37]. Pro konvenčně užívané titanové slitiny se tento ekvivalent snižuje pod 6 % celkové váhy [4, 12]. Hliníkový ekvivalent se může pohybovat i výše u nových slitin, z důvodu doprovodných prvků [12].

$$Al_{eq} = Al + \frac{1}{3} \cdot Sn + \frac{1}{6} \cdot Zr + 10 \cdot O < 6; 9 [\%] \quad (1)$$

Rovnice 1 Výpočet hliníkového ekvivalentu [12]

Slitiny α jsou slitiny tzv. komerčně čistého (k.č.) titanu, kde hlavní legurou je kyslík. Dosahují pevnosti v tahu 235–860 MPa a vyznačují se dobrou odolností proti korozi. Používají se v chemickém a běžném průmyslu [12].

Slitiny blízké α slitinám se vyznačují vysokoteplotní odolností 500-550 °C. Důležitým přidávaným prvkem je křemík, který zlepšuje v těchto slitinách odolnost vůči vyšším teplotám [12, 37].

Slitiny $\alpha + \beta$ mají největší pole použití. Nejvýznamnějším materiálem této kategorie je slitina Ti-6Al-4V, která zastupuje více jak 50 % prodávaných titanových slitin [12]. Tyto slitiny jsou často úspěšně aplikovány díky jejich dobře prozkoumaným vlastnostem [4, 12, 37].

Metastabilní β slitiny v posledních letech získávají na pozornosti. Tyto materiály lze vytvrdit a dosáhnout tak až 1400 MPa pevnosti v tahu, dobré tvrdosti a lze je tvářet za studena [12].

Slitiny β jsou slitiny s nevýhodou vyšší hustoty a vyšší ceny způsobené legujícími prvky. Mají velký potenciál, co se týče tepelného zpracování upravující jejich vlastnosti jako pevnost, tvrdost, odolnost proti praskání. Zavádí se pro ně molybdenový ekvivalent, který musí být minimálně 10% celkové váhy slitiny, aby bylo možné stabilizovat β fázi titanu při tepelném zpracování. Práce s těmito slitinami bývá zakončena žiháním pro získání žádané struktury. Zatím tyto slitiny nemají tak velkou popularitu jako ostatní, ale jeví se jako vhodné pro velkou škálu aplikací [12, 37].

Titan a jeho slitiny jsou jako biomateriál vhodný z důvodu jeho rezistence proti korozi a podobné elasticitě jako má kost. Stal se tzv. zlatým standardem mezi používanými biomateriály [12]. Tabulka 6 představuje titan a jeho slitiny běžně používané pro bio-implantáty schválené ASTM.

Tabulka 6 Používané Ti slitiny pro bio-implantáty [13]

Metastable – metastabilní, Aged – uměle stárnutá, Cast – odlévaná, Silicides – silicidy.

Označení slitiny		Mikrostruktura	Modul pružnosti [GPa]	Mez pružnosti [MPa]	Mez pevnosti [MPa]
Komerčně čistý Ti	Cp Ti grade I	α	102	170	240
	Cp Ti grade II	α	102	275	345
	Cp Ti grade III	α	102	380	450
	Cp Ti grade IV	α	104	483	550
Ti-6Al-4V		α/β	110	850-900	960-970
Ti-6Al-4V ELI		α/β	113	795	860
Ti-6Al-7Nb		α/β	105	921	1024
Ti-5Al-2.5Fe		α/β	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe		Metastable β	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al		Metastable β Aged $\beta+\alpha$	75 88-113	870-968 1087-1284	882-975 1099-1312
Ti-15Mo-2.8Nb-3Al		Aged $\beta+\alpha$ Metastable β Aged $\beta+\alpha$	88-113 82 100	1087-1284 771 1215	1099-1312 812 1310
Ti-Zr		Cast α'/β	N/A	N/A	900
Ti-0/20Zr-0/20Sn-4/8Nb-2/4Ta+(Pd, N, O)		α/β	N/A	726-990	750-1200
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd		α/β	94-99	693-806	715-919
Ti-13Nb-13Zr		α'/β	79	900	1030
Ti-15Mo-3Nb-0.3Si (21SRx)		Metastable β + silicides	82	1020	1020
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)		Metastable β	55	530	590
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr		β	80	864	911
Ti-35Nb-7Zr-5Ta 0.4O (TNZTO)		Metastable β	66	976	1010

Práci studovaným materiálem byla Ti-12Mo-6Zr-2Fe slitina titanu. Jedná se o slitinu metastabilní fáze β jinak zvanou TMZF. Označení TMZF vychází ze složení slitiny, kde každé písmeno reprezentuje první písmeno latinského názvu prvků, z nichž je slitina složena. Další označení slitiny je ASTM F1813 [37]. Tato slitina vznikla jako náhrada slitiny Ti-6Al-4V ELI. Výhodou této slitiny je absence legury vanadu a nižší modul pružnosti [38]. Materiál lze vystavit tzv. umělému stárnutí využívané pro změnu výsledné struktury [37, 38, 39]. Nižší modul pružnosti slitiny je důležitý pro omezení možného vytvořeného stresu mezi kostí a implantátem, který vede k uvolnění implantátu [40, 41]. V případě aplikace jako bio-implantát je v materiálu nežádoucí větší výskyt kyslíku způsobující vyšší mez pevnosti, který ale také zvyšuje modul pružnosti [37, 38].

2.3.5 Rtuť a amalgamy

Rtuť je kovem používaným pro slitiny zvané amalgamy, které jsou jedny z nejdéle používaných materiálů pro výplň zubů. Rtuť jako taková je jako biomateriál nevhodná. Rtuťové výpary jsou toxické a mohou způsobovat špatnou funkci nervové soustavy. U dětí mohou způsobovat špatný vývoj mozku [14]. Amalgámy jako takové nejeví velkou toxicitu jako rtuť a jsou tedy používány jako biomateriál pro dentistické implantáty [4, 14]. Jsou hlavně používány pro svoji odolnost a pevnost. Hlavním přísadovým prvkem amalgámů je stříbro, které dodává amalgámům jeho odolnost proti prostředí [15]. V posledních letech probíhá značný výzkum o dokázání, zda se z těchto slitin neuvolňuje rtuť. Přestože studie poukazují na to, že rtuť se z těchto slitin může uvolňovat [14], stále se jedná o nejvíce používaný materiál pro opravu zubů. V Americe se 70 % dotázaných dentistů vyjádřilo tak, že zuby zpravují právě amalgámy [15]. Používané náhrady amalgámů zatím nedosahují vlastností této slitiny a bývají cenově nákladnější [15]. Jako náhrady se používají pryskyřice nebo polymery [15].

2.3.6 Tantal a jeho slitiny

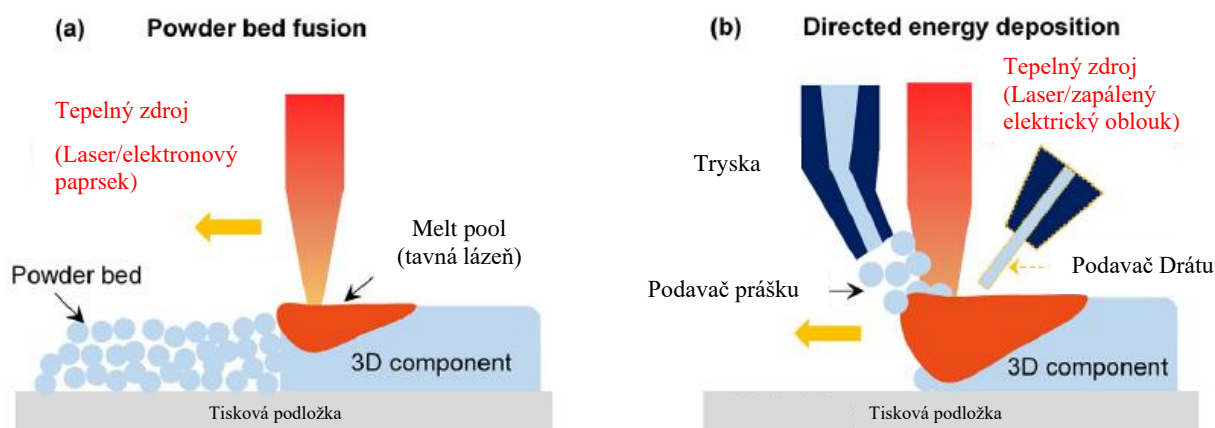
Tantal je prvkem platinově šedé barvy o hustotě $16,6 \text{ gcm}^{-3}$ a vysoké teplotě tání 2996°C . Tantal a jeho slitiny mají dobrou korozní odolnost, mechanické vlastnosti a jsou inertní vůči lidskému tělu. Jeho bioaktivita stimuluje růst kostí doprovázená osseointegrací [4, 16]. Jedná se o jev, kdy implantát je natolik podobný strukturou kosti, že dochází k silnému spojení mezi kostí a implantátem. Tantal a jeho slitiny jsou hůře tvářitelné běžným způsobem za dosažení složitých tvarů právě kvůli vysoké teplotě tání. Použití je zatím značně limitované kvůli jeho ceně a hustotě, z tohoto důvodu je zatím používán na malé implantáty [4, 16]. Slitiny ale nedosahují pevnosti titanu a jeho slitin. Jako vhodný biomateriál se jeví slitina Ti-50Ta, která dosahuje $887,77 \text{ MPa}$ na mezi pevnosti a $75,77 \text{ GPa}$ modulu pružnosti [16]. 3D tisk se také ukazuje jako vhodný způsob zpracování těchto slitin. Zpracováním za pomoci aditivní výroby tyto slitiny dosahují podobných vlastností jako má lidská kost a napomáhá její biokompatibilitě [42].

3 Aditivní technologie

Aditivní technologie bývají stále více zmiňovány. Jednou z příčin je jejich univerzální použití a vyšší využití základního materiálu, než je tomu u třískového obrábění. Pokusy o zdokonalení a aplikace aditivní technologie jsou napříč všemi obory lékařství nevyjímaje. Výzkum použití 3D tisku v lékařství se zabývá jak tisknutím tkání, tak i kovových a nekovových implantátů. Tato kapitola se zaměřuje na aditivní technologie používané pro tisk kovů.

3.1 Rozdělení aditivních metod

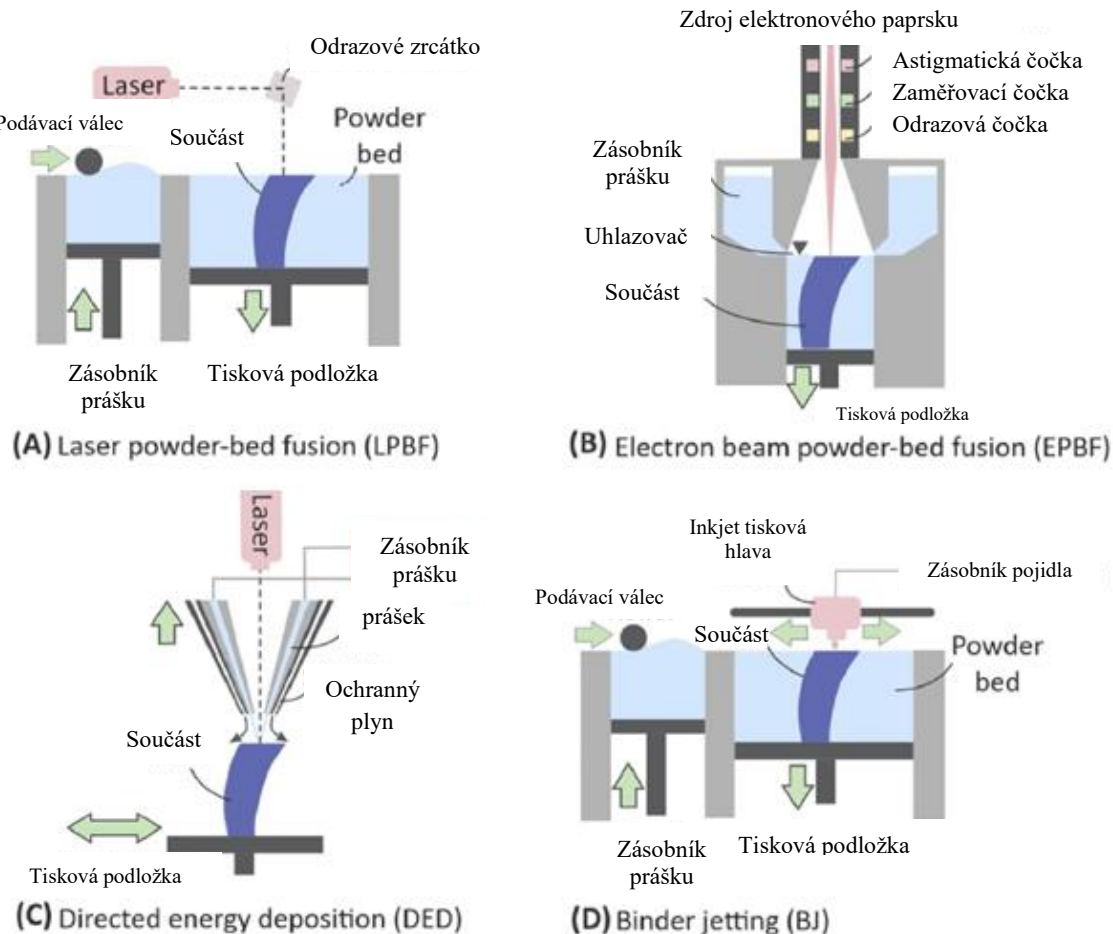
Rozdělení 3D technologií lze podle použitého materiálu, způsobu depozice materiálu, způsobu natavování materiálu atd. Prací použité rozdělení aditivní výroby je na powder bed fusion (PBF) a na directed energy deposition (DED) (obrázek 11) [17]. PBF používá depozici tisknutého materiálu na podložku před samotným tisknutím, zatím co DED metoda nanáší základní materiál za pomoci trysky těsně před tisknutím.



Obrázek 11 Rozdělení aditivní technologie na PBF a) a DED b) [17]

PBF a DED lze dále rozdělit přímo na 3D tiskové technologie. Pod PBF spadají například technologie selective laser sintering (SLS), selective laser melting (SLM), electron beam melting (EBM). Pod DED spadají například technologie laser metal deposition (LMD), wire arc additive manufacturing (WAAM) [16,17,18].

Schématické znázornění technologií používajících laser, elektronový paprsek nebo technologie binder jet (BJ) jsou na obrázku 12.



Obrázek 12 Schématické znázornění aditivních technologií [16]

3.1.1 Selective laser sintering, selective laser melting

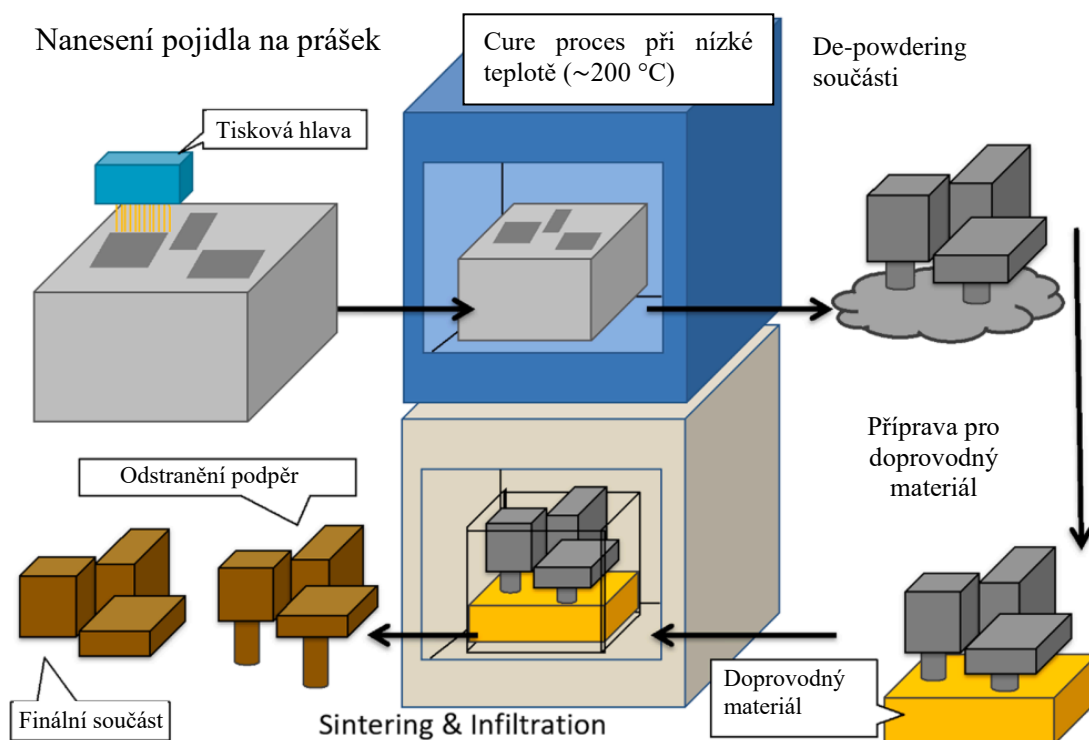
Jedná se o technologie, které k roztavení základního materiálu používají laser. Technologie SLS používá laser k natavení základního materiálu, ale nedochází k roztavení. Tuto aditivní metodu lze dále rozdělit právě podle stavu roztavení polotovaru na liquid phase sintering, chemické napojení a plné roztavení a solid state sintering, kde se teplota pohybuje v rozsahu 0,5-1 teploty tání polotovaru [16, 18, 19]. Základní materiál pro tyto tiskárny je prášek o velikosti zrn 20-150 μm [18], 40-200 μm [16] nebo 20-60 μm [43]. Výkon laseru na plochu se pohybuje v rozmezí 100-600 W/cm^2 [17]. Proces tisknutí je v několika fázích, kde první je nanesení prášku na tiskovou plochu. V další fázi dojde k natavení vrstvy dle nastaveného programu. Tyto dvě fáze se opakují, dokud není model vytisknut. Do prášků jsou přidávány i pojiva pro dosažení lepšího napojení mezi zrny. Samotný tisk lze konat i v ochranné atmosféře, aby nedocházelo ke vzniku nechtěných produktů jako jsou oxidy zvyšující teplotu tání prášku. Rozdíl metody SLM od metody SLS je ve změně výkonu laseru. Dochází tak k plnému roztavení materiálu za dosažení malé pórovitosti výtisku a využívá menší velikosti zrn prášku. Touto metodou jsou tisknuty například k.č. titany [16, 18, 19].

3.1.2 Electron beam melting

Hlavním rozdílem od technologií SLS a SLM je v použitém tepelném zdroji. Metoda EBM používá elektronový paprsek vyvozený z elektronového děla. Elektronový paprsek je schopný dodat větší tepelný výkon než laser, ale dosahuje většího průměru [20]. Způsob tisknutí je velmi podobný jako je tomu u technologií SLS a SLM. Tloušťka tisknuté vrstvy se pohybuje v rozmezí 40-200 μm [16]. Na rozdíl od SLS a SLM tato technologie potřebuje uzavřený prostor umožňující vytvoření vakua. Vakuum je nutné z důvodu velikosti elektronů. Případné plyny by způsobovali nechtěné srážky elektronů s molekulami. Jelikož je tisk uskutečněn ve vakuu, nedochází k větší oxidaci při tisknutí. Metoda je tedy vhodná pro prvky s vysokou teplotou tání a prvky s velkou afinitou vůči atmosféře zejména kyslíku [16, 18, 20]. Schéma aparátu je znázorněno na obrázku 12 (B).

3.1.3 Binder jet

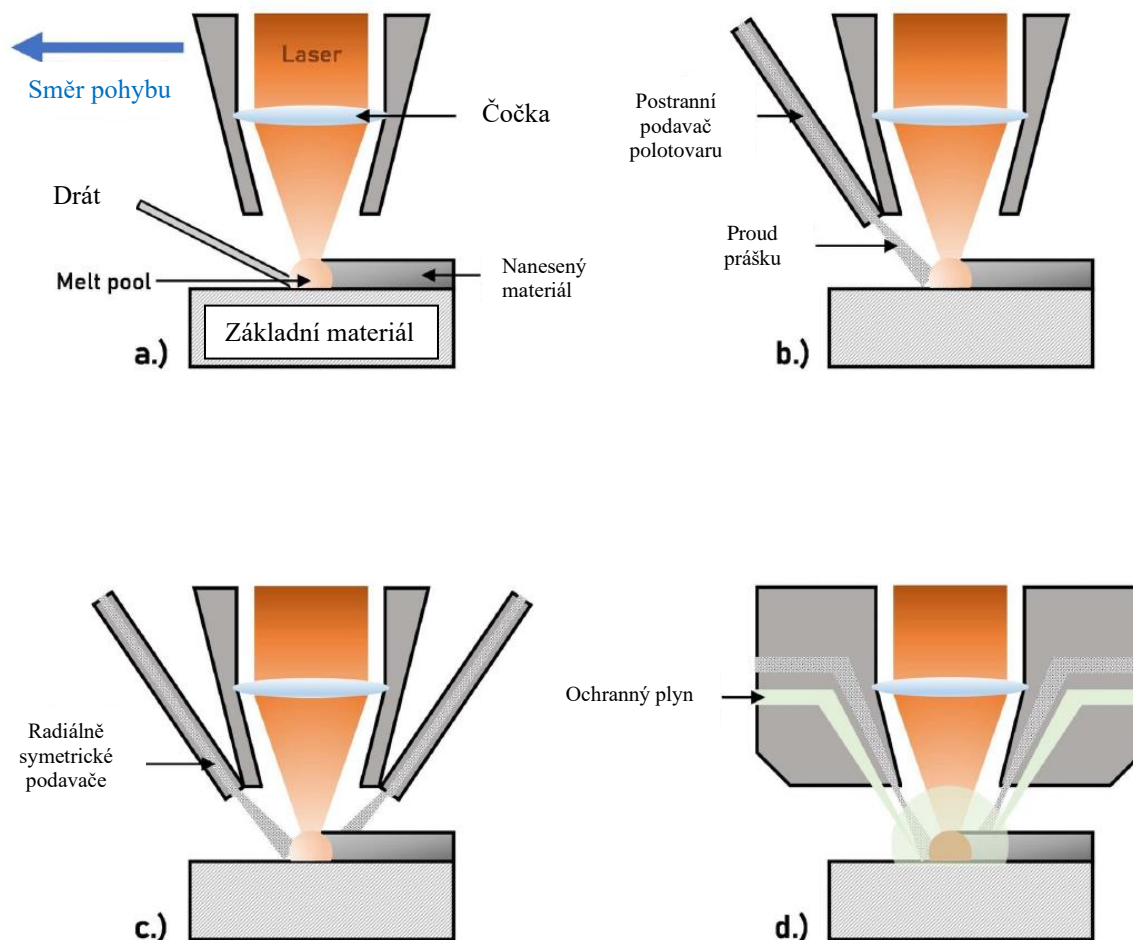
Binder jet (BJ) je technologie vyvinutá univerzitou MIT. Rozdíl od předchozích metod je v mechanismu napojování polotovaru [21]. BJ tedy není metodou PBF, protože nedochází k natavení prášku při tisku, lze ji ale stále zařadit jako powder bed (PB) metodu [43]. Tato metoda využívá pojidla, nejčastěji pryskyřice, která napojují polotovar. Polotovarem je prášek o velikosti zrn 25-150 μm [22]. Jsou experimentálně používány i velikosti zrn prášků dosahující až 5 μm [22]. Samotný tisk součástí není energeticky náročný a je podobný metodám předchozím, je ale nutné do procesu zařadit tepelné zpracování pro dosažení chtěných vlastností výsledné součásti [21]. Zavádí se do procesu tzv. cure proces, kdy je díl po vytisknutí vystaven teplotě přibližně 200 $^{\circ}\text{C}$, proces de-powdering, kde dochází za zvýšené teploty k lepšímu napojení mezi zrny prášku a dosahujeme 50-60 % běžné pórovitosti a sintering & infiltration proces, v tomto procesu dochází ke spékání vrstev za možné přítomnosti dalších doprovodných materiálů například hliník nebo bronz. Schematické provedení těchto procesů je na obrázku 13. Tato metoda je svým procesem velmi podobná práškové metalurgii [21].



Obrázek 13 Metoda BJ a její proces tepelného zpracování [21]

3.1.4 Laser metal deposition

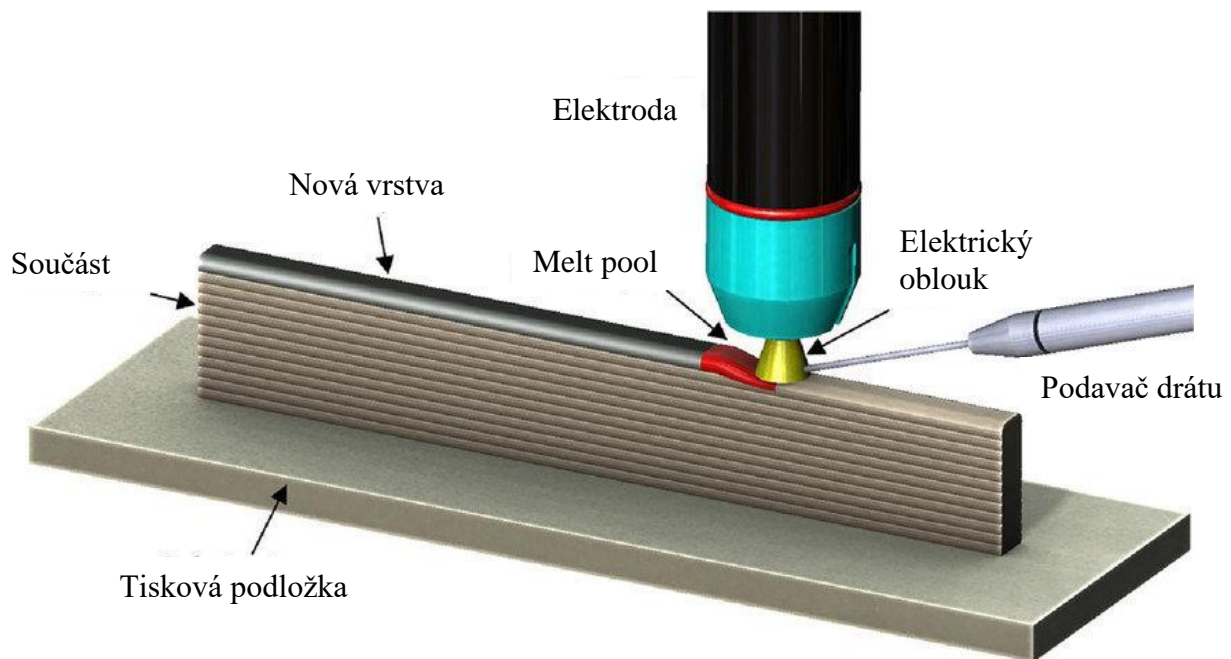
Metoda známá také pod názvy laser engineering net shaping (LENS), direct metal deposition (DMD), laser rapid forming (LRF), direct laser fabrication (DLF), je příkladem DED metody. Jako zdroj tepla pro natavování polotovaru je používán laser. U této metody je používáno různých polotovarů a to drát nebo prášek. U LMD nedochází k předchozímu nanesení polotovaru před samotným tiskem, ale k postupnému nanášení před ohniskem laseru. Metoda je obecně méně přesnější než metody SLS nebo SLM, ale dosahuje vyšší produktivity [18]. Lze tak vyrábět duté součásti z důvodu nevyplnění dutin práškem. Použitá velikost prášků a drátů se odvíjí od konstrukce trysky. Jsou používány běžně dostupné velikosti prášků, tedy podobné jako u předchozích zmíněných metod. Konstrukce trysek s podavačem jsou na obrázku 14. Velikost tisknuté vrstvy dosahuje 0,2-1 mm [23]. Tato metoda umožňuje opravu poškozených součástí právě díky nanášení polotovaru přímo na místo tisku [18, 23].



Obrázek 14 Způsoby podávání polotovaru u LMD metody [23]

3.1.5 Wire arc additive manufacturing

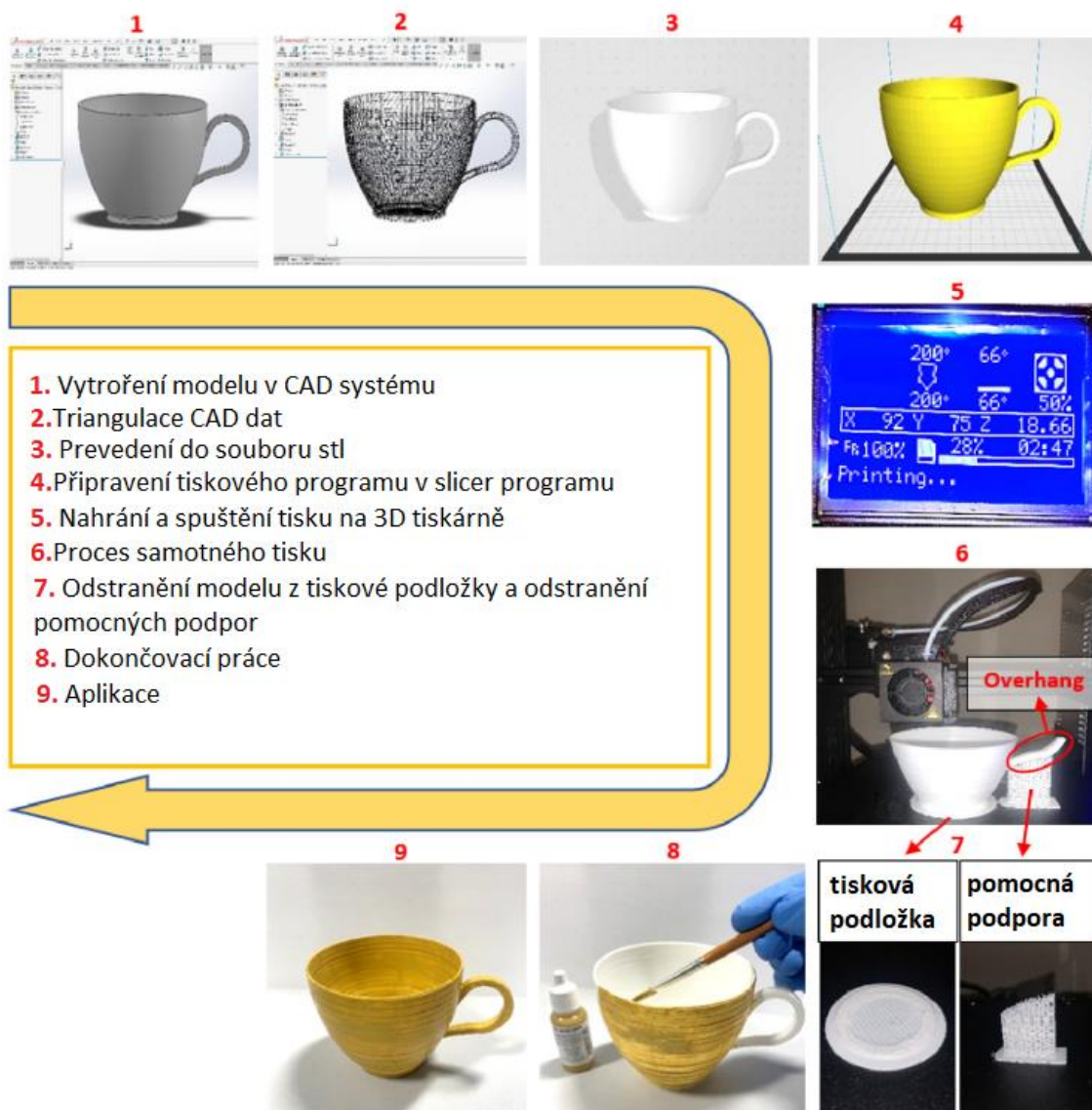
WAAM nepoužívá k natavování materiálu laser nebo elektronový paprsek, ale zapálený elektrický oblouk. Je velmi podobná svařovacím metodám TIG/WIG nebo MIG/MAG a pro tuto metodu lze i tyto svářecí nástroje využít [24, 25]. WAAM je založena na skládání návarových housenek na sebe a tak postupného vytvoření součásti (obrázek 15). Hlavní využití je pro velké součásti, protože tato metoda nedosahuje velkých přesností jako předchozí zmíněné metody. Lze také využít tzv. hybridní aditivní výrobu, kdy pro dosažení chtěných geometrických vlastností je do procesu zařazeno následné obrábění. Na rozdíl od třískového obrábění má WAAM velkou využitelnost materiálu se značnou produktivitou. Součásti vyrobené touto metodou pro letectví dosahují snížení nákladů až o 60 % a snížení hmotnosti až o 30 % [25]. Metoda podléhá stejným problémům jako svařování, tedy například teploty interpasu, strukturální změny v tepelně ovlivněné oblasti nebo nutnou ochranou svarových spojů před kyslíkem a vodíkem. WAAM je velmi dostupná oproti metodám předchozím, jelikož používá již často zavedené svářecí systémy, které lze využít pro tuto metodu. WAAM je velmi snadno automatizovatelná za použití robotů a proto omezením tiskové plochy bývá často jen samotná možnost pohybu robota [24, 25].



Obrázek 15 Schéma WAAM metody [24]

3.2 Proces 3D tisku

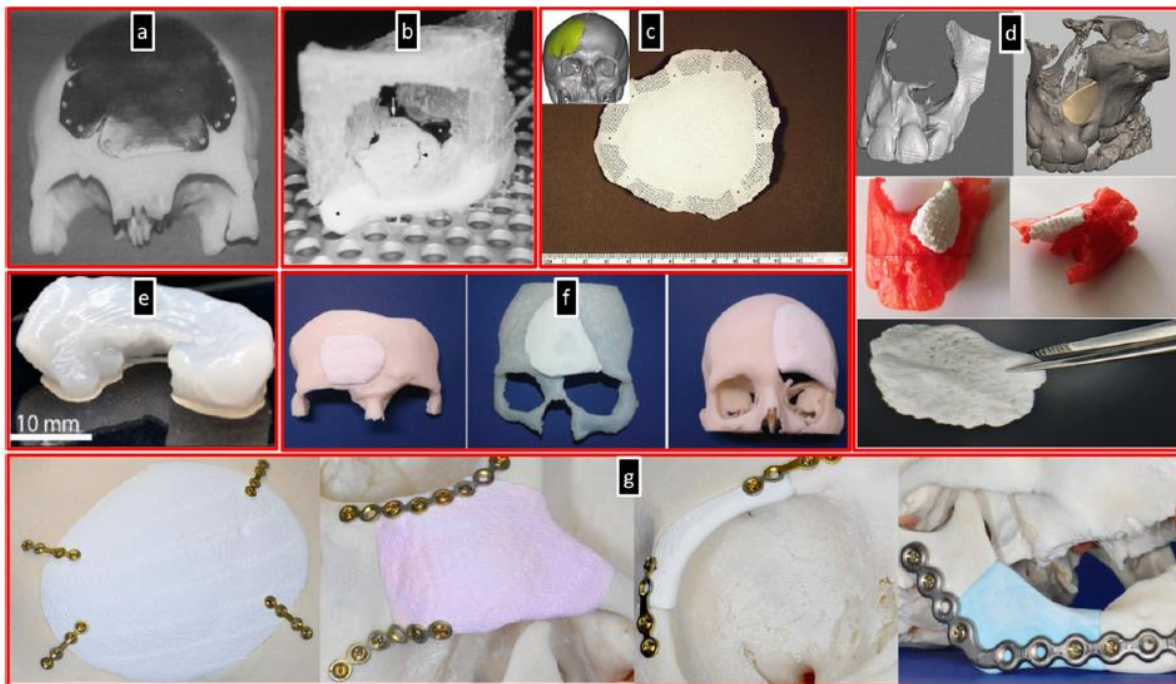
Samotný proces pro aditivní technologii začíná získáním modelu pro tisk. Model lze získat převážně dvěma způsoby a to 3D sken objektu nebo vytvořením pomocí computer aided design (CAD) systému. Takto vytvořený model se musí triangulovat a převést do souboru Standard Triangle Language (stl). Tento soubor je dále zpracován slicer programem, který model rozpracuje na vrstvy a nastaví hodnoty jako je rychlost podle zvoleného nastavení. Takto připravený soubor je možné již nahrát do zařízení pro aditivní výrobu a spustit samotný tisk. Po vytisknutí se do procesu zařazuje další zpracování tepelné, povrchové nebo mechanické podle potřeby aplikace součástí. Obrázek 16 ukazuje tento proces.



Obrázek 16 Proces aditivní výroby [26]

3.3 Použití pro bio-implantáty

Aditivní výroba není tak produktivní jako jiné metody výroby pro hromadný průmysl. Pro aplikaci biomateriálu se ale ukazuje jako jedna z nejvýhodnější z hlediska volnosti výroby součásti ve 3 až 5 osách a možnosti konstruovat součást tak, aby umožňovala lepší začlenění implantátu do organismu [2]. Zároveň je schopná umožnit výrobu na míru s co možná nejmenším odpadem materiálu a tím zlevnit nákladovost samotných implantátů. Experimenty použití implantátů vyrobených za pomoci 3D tisku se neomezují pouze na již zmíněné materiály, ale také na materiály podobné lidským tkáním. Jsou tedy tisknuty i měkké tkáně jako stenty, kůže nebo orgány [2, 27, 28]. Meziročně se počet tištěných implantátů zvětšuje. K roku 2022 je předpokládáno přibližně 1 500 000 implantátů vyrobených za pomoci aditivní výroby [27]. Optimální velikost tisknuté vrstvy se udává v rozmezí 100-700 μm [2]. Příklady použití aditivní výroby pro implantáty je na obrázku 17.



Obrázek 17 Příklady použití Aditivní metody pro tvorbu implantátů [28]

4 Mikrostrukturní analýzy

Vlastnosti materiálů jsou závislé na chemickém složení. Pro zkoumání struktury byly zavedeny studia makrostruktury a mikrostruktury. Makrostruktura je většinou viditelná pouhým lidským okem nebo při přiblížení až 30x a používají se pro odhalení hrubých vad v materiálu. Příprava vzorku pro makrostrukturu není náročná. Mikrostruktury je možné vidět za pomoci mikroskopů. Používají se dva hlavní typy a to světelné nebo elektronové mikroskopy [34, 44, 45]. Světelné mikroskopy (SM) jsou používány za běžných podmínek bez nutnosti speciálního prostředí pro pozorování. Limitací SM je tzv. užitečné zvětšení. Příklady pozorovacího zařízení pro zmiňované mikroskopie je na obrázku 18.

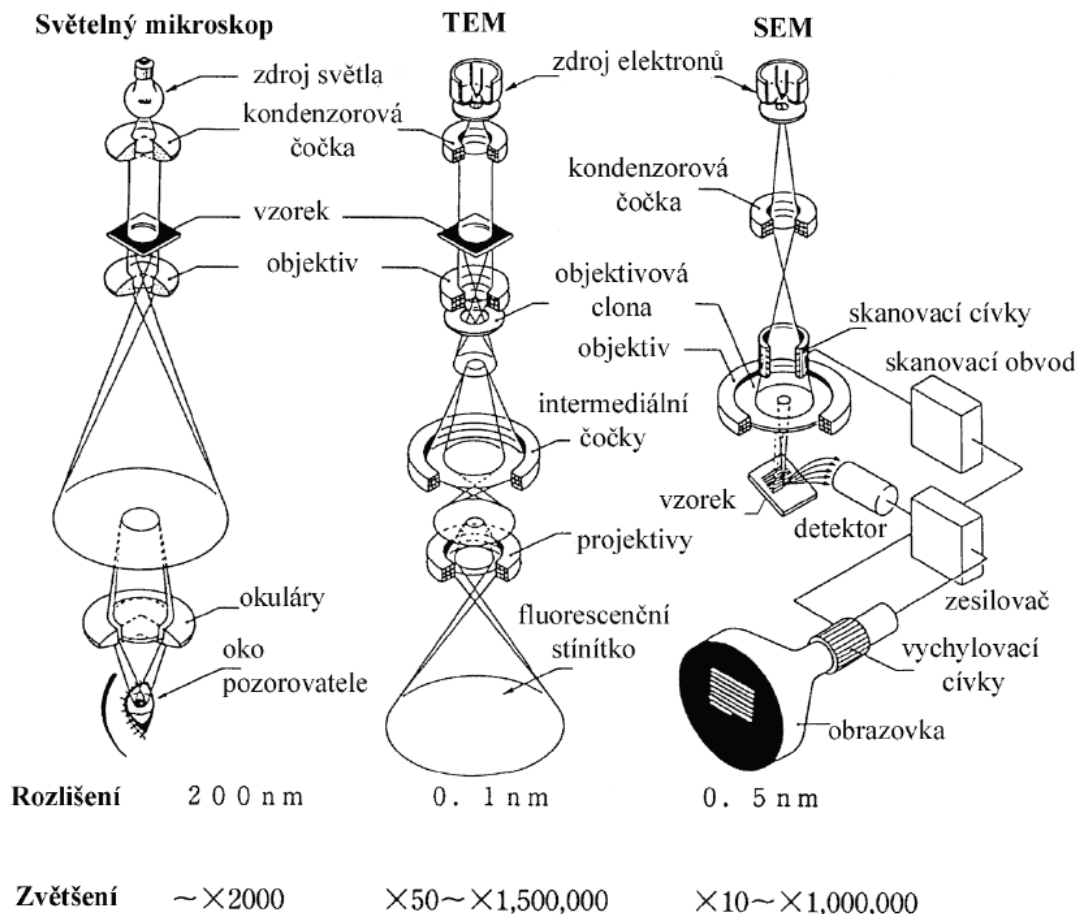
Další studie, kterými se mikrostrukturní analýzy zabývají jsou studie substruktury, mikroanalýzy, difrakční metody a spektroskopické metody.

Substruktury se zabývají například strukturou uvnitř zrn, stavbou krystalických mřížek materiálu a jsou pozorovatelné elektronovým mikroskopem.

Mikroanalýzy se zabývají složením materiálů.

Difrakční metody jsou používané na zjištění podílů fází slitin a jejich identifikace. Fáze slitin jsou zrna stejného materiálu zrozené za různých teplot a většinou mají jiné vlastnosti jako například stavba krystalické mřížky.

Spektroskopické metody jsou další studie pro zjištění chemického složení a měření hloubek povrchových úprav [34].

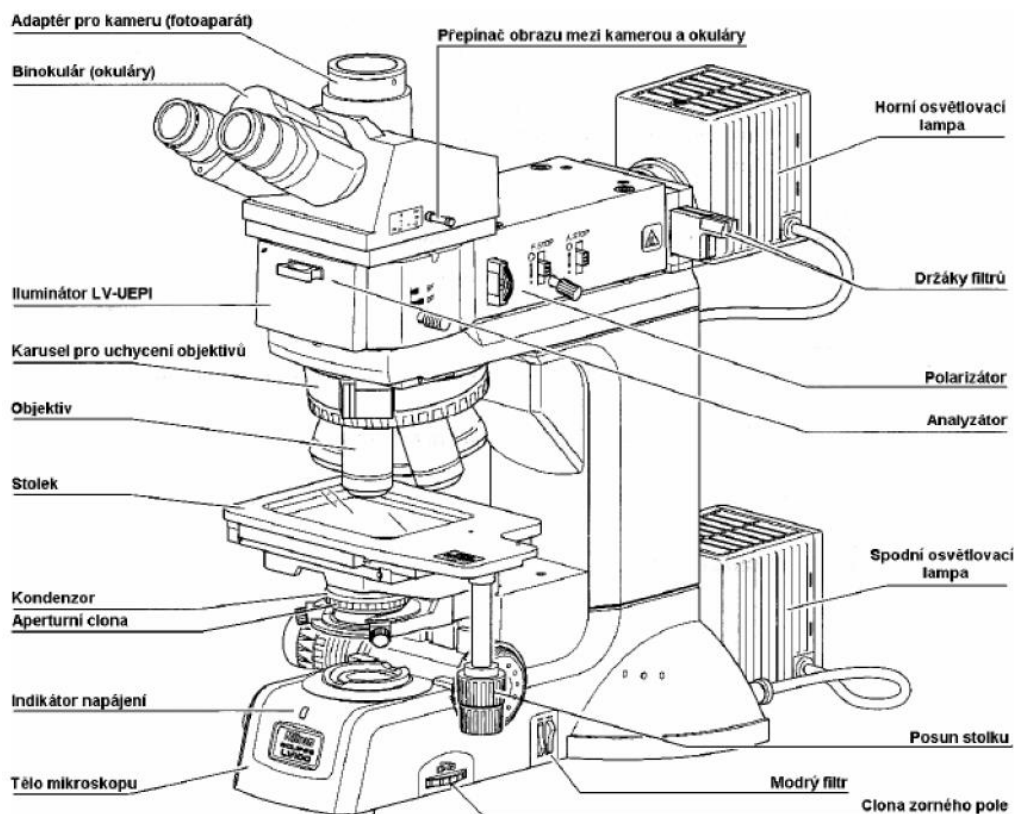


Obrázek 18 Pozorovací ustrojí světelné mikroskopie, Transmisní elektronové mikroskopie (TEM), Rastrovací (Skenovací) elektronové mikroskopie (SEM) [35]

4.1 Světelná mikroskopie

Světelná mikroskopie (SM) využívá ke zkoumání mikrostruktury viditelné světlo. K pozorování používá soustavu čoček a clon, které usměrňují a upravují vlastnosti procházejícího světla. Viditelné světlo lidským okem je v rozmezí 350 - 750nm vlnové délky [34], může se lišit dle použité literatury. Při pozorování světelným mikroskopem se objevují vady obrazu, které jsou dány vlastnostmi světla. Lze tak pozorovat ohyb světla, který zabraňuje bodovému zobrazení při pozorování a rozmazává obraz, a rozklad světla, který rozmazává hrany v obrazu. Z toho důvodu se používají polarizační filtry pro usměrnění a odfiltrování nahodilých kmitajících částic světla. Známe hlavně tři způsoby polarizace světla a to absorpcí, odrazem na naleštěném povrchu a dvojlomem. Světelné mikroskopy se skládají z osvětlovací soustavy, objektivu a okuláru. Čočky mají vady. Vyskytují se vady chromatické (barevné), sférické, astigmatismu a zkreslení. Sférická vada je rozptýlení bodu ohniska na více bodů. Astigmatická vada je pootočení obrazu mimo optickou osu. Z toho důvodu se dělají sestavy čoček pro minimalizaci výrobních vad za využití různých tvarů a materiálů pro čočky [34, 45]. Celkové největší možné zvětšení je násobek zvětšení okuláru a objektivu [34]. Největší možné zvětšení je ale limitované rozlišovací schopností, která je dána schopností rozlišit dva detaily pozorovaného vzorku při daném zvětšení [34, 45]. Rozlišovací schopnost je ale ovlivněna hlavně vlnovou délkou a dále pozorovacím zařízením, vzorkem a pozorovatelem. Lze tak dojít k maximálnímu možnému užitečnému zvětšení pro lidské oko, které je 2000x. Zvětšení nad tuto hodnotu lidskému oku neumožňuje rozlišovat další detaily na vzorku a mluvíme o tzv. prázdném zvětšení [34]. Tato hodnota vychází z rozlišovací schopnosti oka, která je 0.2 mm a rozlišovací schopnosti mikroskopu.

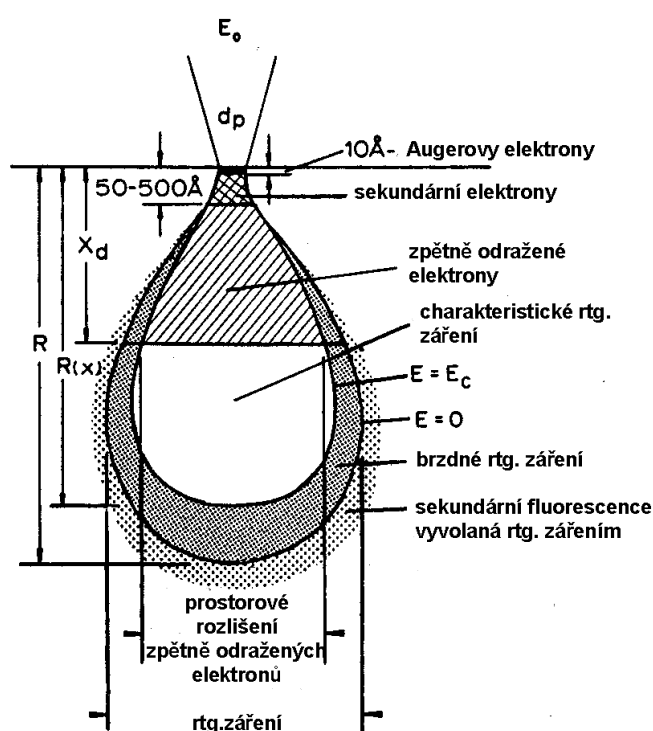
Mikroskopy se dělají ve dvou variantách a to přímý nebo invertovaný světelný mikroskop. Hlavní rozdíl je v ustanovení pozorovacího ústrojí mikroskopu [34]. Na obrázku 19 je schéma světelného přímého mikroskopu.



Obrázek 19 Přímý světelný mikroskop [34]

4.2 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie využívá přednostně dvě metody a to transmisní a rastrovací. Rozdíl mezi metodami je především v tvorbě obrazu z elektronového paprsku. Transmisní elektronový mikroskop (TEM) využívá obraz vytvoření za pomoci stínítka. Elektrony musí studovaným vzorkem projít nebo se od něj difraktovat, což je jev podobný ohybu světla. TEM není vhodný pro větší vzorky o větších tloušťkách. Vzorky pro metalografii jsou buď velmi tenké odřezané folie nebo otisk na film za přítomnosti látek pro zlepšení vlastností otisku. Rastrovací nebo skenovací elektronový mikroskop (SEM) využívá oproti TEM tenký svazek elektronů odražených od vzorku. Lze tak pozorovat i výrazně rozměrnější vzorky oproti metodě TEM. V místě dopadu elektronů nedochází pouze k odražení zpětných elektronů. Odráží se tak další typy záření (obrázek 20). Pro vytvoření obrazu lze využít i například sekundárních elektronů [34, 35].



Obrázek 20 Druhy záření na povrchu zaměřeného elektronovým svazkem [35]

Elektronové mikroskopy pracují ve vakuu nebo prostředí blízké vakuu. Mikroskopy jsou proto vybaveny tlakovou komorou. Vakuum je nutné pro udržení přesnosti pozorování a nerozptylování elektronového svazku. Tyto mikroskopy mohou dosahovat mnohonásobně většího zvětšení, než je tomu u SM (obrázek 18). U vzorků připravených pro pozorování lze provádět i analýzy složení materiálů. Velkou nevýhodou oproti SM jsou náklady na zařízení, nároky na prostor a proces vytváření vakuu je časově náročný [34, 35].

5 Mechanické zkoušky materiálů

Materiály se při zatěžování chovají podle jistých vlastních vlastností. Proto aby bylo možné tyto vlastnosti popsat, byli vyvinuty zkoušky materiálů. Mechanické zkoušky materiálů lze rozdělit na zkoušky statické a dynamické. Dále lze zkoušky rozdělovat na destruktivní a nedestruktivní nebo krátkodobé a dlouhodobé [29,30].

Statické zkoušky:

zkoušky na základní typy namáhání tahem, tlakem, ohybem, krutem, stříhem; zkouška tvrdosti; zkouška tečení (creep)

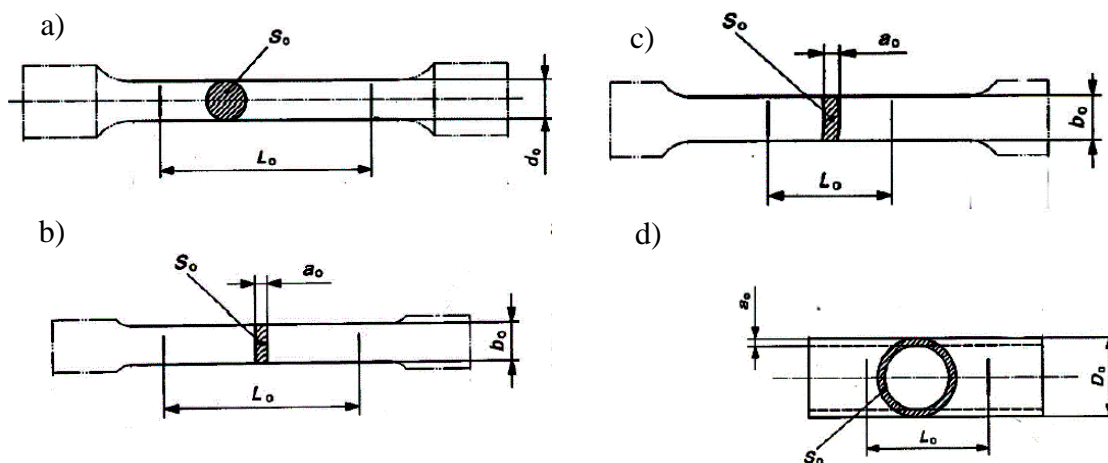
Dynamické zkoušky:

zkouška rázem v ohybu; zkoušky nízkocyklové a vysokocyklové únavy; zkoušky tvrdosti

Většina těchto zkoušek je normována Českou státní normou (ČSN) nebo Evropskou normou (EN). Jsou prováděny v akreditovaných laboratořích za předem určených podmínek jako například teplota místnosti. Práce se bude zabývat zkouškou tahem a tvrdosti z důvodu jejich využití pro experimentální část.

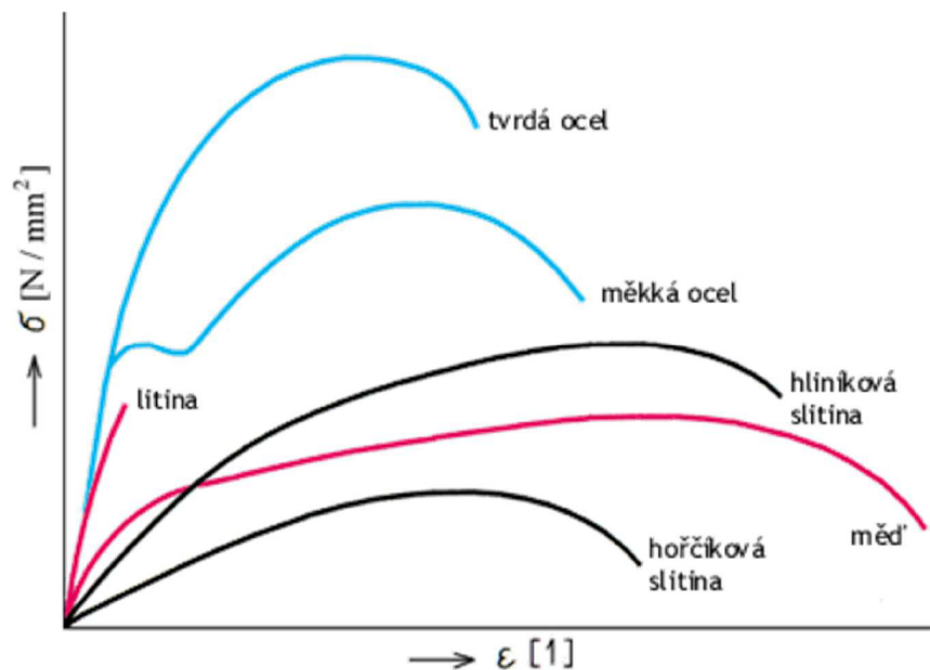
5.1 Mechanické zkoušky tahem

Zkouška je obvykle založena na deformaci normované zkušební tyče (obrázek 21) jednoosým tahovým namáháním. Zkouška je standardizována normou ČSN EN 10002 [29] nebo ČSN EN ISO 6892-1 [30]. Výsledkem je předpokládané možné tahové namáhání materiálu pro konstruování součástí. Výstupem jsou hodnoty pevnosti v tahu R_m , pevnosti na mezi kluzu R_e nebo smluvní mez kluzu $R_{p\ x}$, a dále hodnoty tažnosti a kontrakce. Zkouška je zaznamenávána do diagramu. Smluvní hodnota kluzu je vztažena procentuálně k trvalé deformaci vzorku [29,30].



Obrázek 21 Normované zkušební tyče a) kruhového průřezu, b) tyč z plechu, c) tyč odejmutá z trubky, d) trubková zkušební tyč, hodnoty, S_o – průřez, L_o – délka, jsou počáteční hodnoty před zkouškou [30]

Grafické znázornění zkoušky je do grafu XY. Kde osa X (vodorovná osa), zaznamenává deformaci, zatím co osa Y (svislá osa), zaznamenává napětí v materiálu. Napětí v materiálu není hodnota naměřená, ale spočtená z měřené deformace a zatěžovací síly. Příklady grafů ze zkoušky tahem pro různé materiály na obrázku 22. Zkoušky se provádí i pro velmi tenké zkušební tyče. U těchto tyčí je ale nutné počítat s možným zkreslením dat a tak se zavádí opravné přepočty pro tažnost. Zkoušky jsou používány i pro materiály vyrobené za pomoci aditivních metod. Normovaný vzorek je odebrán z tisknuté součásti v několika směrech z důvodu vlastností tisknutých vrstev za předpokladu anizotropního chování [32]. Pro nové aplikace jsou vyvinuty i mikro nebo nano zkoušky tahem pro velmi malé zkoušené vzorky. Zkouší se tak například monokrystalické materiály nebo právě tisknuté vzorky [33].



Obrázek 22 Tahový diagram pro různé materiály v jednom grafu [31]

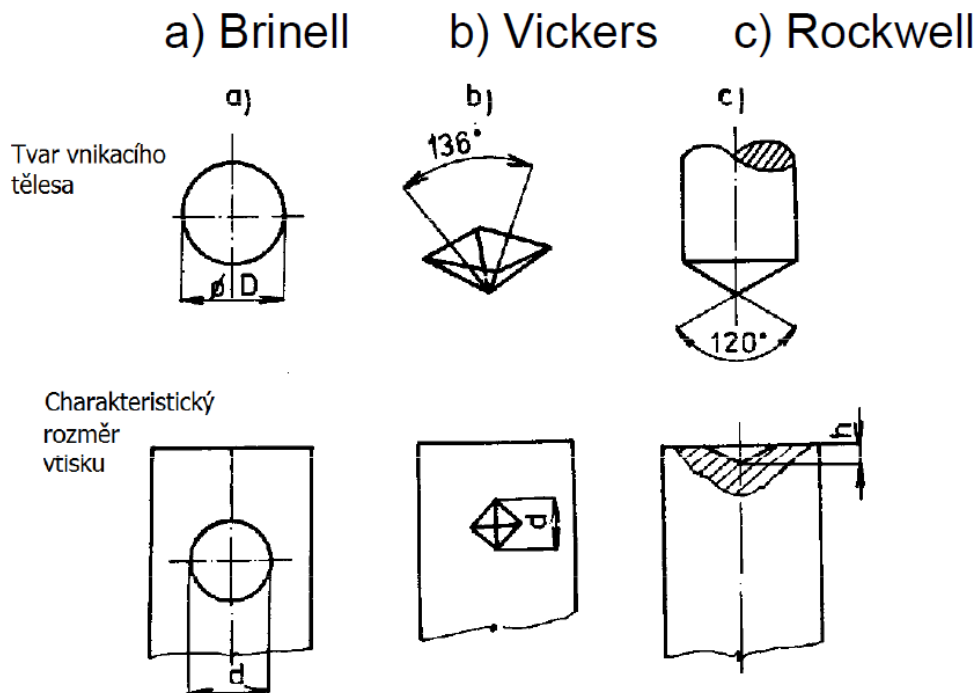
5.2 Mechanické zkoušky tvrdosti

Zkoušky tvrdosti jsou jedny ze základních zkoušek materiálu. Povrch materiálu je při této zkoušce podroben zatížení, aby se zjistila jeho odolnost proti vniknutí cizího tělesa. Zkoušky jsou poté vyhodnoceny podle několika zavedených metodik. Zkoušky tvrdosti se od sebe odlišují vnikacím tělískem tzv. indentor a nutným strojem k provedení zkoušky. Odolnost materiálů je dána jejich mikrostrukturou, krystalickou stavbou mřížky, vnitřním napětím a teplotou [29]. Za nejstarší používanou metodu lze považovat vrypovou zkoušku. Ta pro určení tvrdosti používá tzv. Mohsovu stupnici (tabulka 7), která rozdělila nerosty do 10 skupin. Do skupin jsou poté materiály rozříděny na základě vrypové zkoušky [29, 30].

Tabulka 7 Mohsova stupnice [30]

Tvrdość	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Minerál	mastek	sůl kamenná	kalcit (vápeneć)	fluorit (kaziveć)	apatit	živec	křemen	topas	korund	diamand

Z vrypové zkoušky nedostáváme všechna potřebná data tvrdosti materiálu a tak byly vyvinuty zkoušky vnikací a odrazové. Mezi nejčastěji zmiňované vnikací zkoušky patří zkoušky podle Brinella, Vickerse, Rockwella a jako odrazová zkouška POLDI kladívko. Hlavní rozdílem mezi metodami je tvar indentoru (Obrázek 23) a výsledný výpočet tvrdosti [29, 30].



Obrázek 23 Druhy indentorů pro zkoušky tvrdosti [29]

5.2.1 Zkouška tvrdosti podle Brinella

Zkouška je založena na normovaném kuličkovém indentoru, který je do materiálu zatlačován danou silou po určitý čas za vytvoření kulového vtisku. Zkouška je normována normou ČSN EN ISO 6506-1 [30]. Hlavními parametry pro výpočet tvrdosti jsou průměr indentoru, průměr vtisku a zatěžovací síla. Průměr vtisku je měřen dvakrát a to ve směrech na sebe kolmých. Tyto dva rozměry tvoří aritmetický průměr vtisku. Výpočet tvrdosti je následně vypočten podle rovnice 2 pro sílu udanou v kilopondech (kp). Je-li síla udána v Newtonech (N), tak je celkový výsledek vynásobený koeficientem 0,101.

$$HBW = \frac{F}{S} = \frac{F}{\pi \cdot D \cdot h} = \frac{2F}{\pi \cdot D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Rovnice 2 Rovnice pro výpočet tvrdosti dle Brinella [30]

Zápis měření je poté udán předpisem X HB(S/W) Y/Z/t, kde X je vypočtená hodnota, HB(S/W) je typ zkoušky a S (ocelová kulička) nebo W (kulička z Tvrdokovu) vyznačující druh indentoru, Y je průměr indentoru, Z je zkušební zatížení a t je doba zatížení. Doba zatížení není nutné udávat jedná se o standartní normovanou délku zkoušky [30].

5.2.2 Zkouška tvrdosti podle Vickerse

Provedení zkoušky je dle normy ČSN EN ISO 6507 [30]. Zkouška tvrdosti dle Vickerse je založena na vtlačování indentoru o tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu do povrchu za předem určené síly. Jehlan má vrcholový uhel 136° . Teplota prostředí při zkoušce by měla být v rozmezí $10-35^\circ\text{C}$ a doba zatížení vzorku $10-15$ sekund. Jsou-li použity jiné hodnoty musí být zapsány v protokolu o měření. Průměr vtisku je tvořen aritmetickým průměrem změřených délek úhlopříček jehlanu. Výpočet tvrdosti je poté vypočten z rovnice na (rovnice 3 a)) pro kp nebo pro N (rovnice 3 b)).

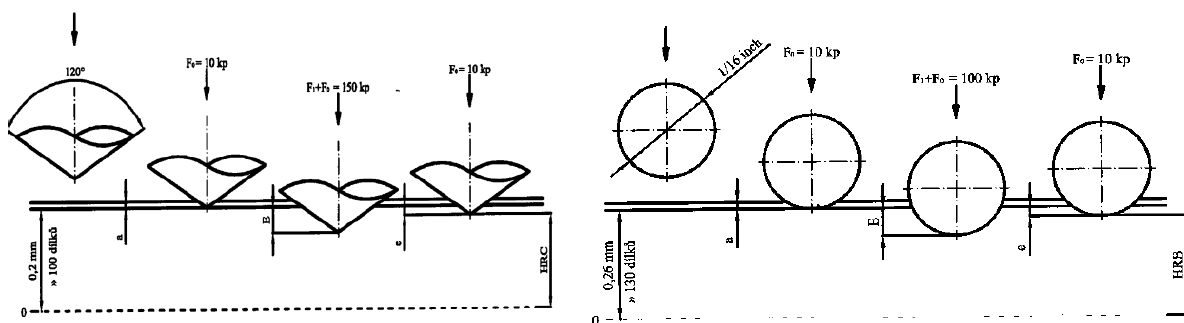
$$\text{a) } HV = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad \text{b) } HV = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

Rovnice 3 Výpočet tvrdosti dle Vickerse, F – zátěžová síla, d – změřený aritmetický průměr vtisku [30]

Pro měření při velmi malém zatížení a malé plochy nastává rozptyl v měření kvůli přesnosti měření vtisku tzv. měření mikrotvrdosti. Proto se pro mikrotvrdost používají speciální tvrdoměry. Výsledná tvrdost je zapsána tímto způsobem X HV Y/t, kde X je vypočtená hodnota tvrdosti dle Vickerse, HV označení typu zkoušky, Y zátěžová síla a t zatěžovací doba. Je-li zkouška prováděna na nerovném povrchu je celková hodnota násobena opravnými korekcemi [30].

5.2.3 Zkouška tvrdosti podle Rockwella

Zkouška je prováděna dle normy ČSN EN ISO 6508 [30]. Zkouška tvrdosti dle Rockwella je od ostatních zmíněných zkoušek rozdílná v odpočtu hodnoty tvrdosti. U této zkoušky se neodměřuje průměr vtisku, ale hloubka, do které je indentor vtlačen. Indentor je tvaru kuličky nebo kužele o vrcholovém úhlu 120° . Samotná hodnota tvrdosti je odečtena přímo z přístroje. Zkouška probíhá tak, že indentor je zatížen předběžnou silou zvanou F_0 do hloubky „a“. Poté je vynulována stupnice stroje a indentor je zatížen přídatnou normovanou silou F_1 po dobu 2-8 sekund. Po uplynutí této doby je indentor odlehčen o sílu F_1 a výsledná hodnota odečtena z tvrdoměru. Průběh zkoušky je znázorněn na obrázku 24.



Obrázek 24 Průběh zkoušky podle Rockwella indentor kulička (vpravo) nebo kužel (vlevo) [30]

Výsledek zkoušky je zapsán podle předpisu X HRY, kde X je odměřená hodnota na tvrdoměru, HR typ zkoušky, Y typ indentoru označen písmenami A-K a normovaná síla zatížení. Nejčastější písmena jsou A, B, C, kde A je kužel pro zatížení navržený pro nejtvrdší materiály v rozmezí 20-88 Rockwellovy hodnoty tvrdosti. Často používané indentory jsou C a B, kde C je Kužel pro hodnoty v rozmezí 20-70, a B kulička o průměru 1/16 palce pro hodnoty v rozmezí 20-100. HRB je doplňováno o písmeno S nebo W podle toho o jaký typ kuličky se jedná stejně jako u zkoušky dle Brinella [30].

6 Experimentální část

Experimentální část byla provedena ve společnosti COMTES FHT a. s. Cíl této kapitoly je předložení výsledků zkoumání vybraného materiálu a následná diskuse se závěry.

6.1 Použité experimentální metody

Pro studii materiálu bylo použito několik experimentálních metod. Vzorky materiálu tak byli podrobeny mikrostrukturní analýze (viz kapitola 6.3), energiově disperzní spektrometrii (EDS), měření tvrdosti dle Vickerse, zkoušce v tahu dle ISO/ASTM 52909:2022 (viz kapitola 6.4) a fraktografické analýze.

Pro pozorování vzorků byli použity dva mikroskopy a to světelný mikroskop NIKON ECLIPSE MA200 vybavený softwarem pro digitální zpracování a analýzu obrazu NIS Elements 5.2, a řádkovací elektronový mikroskop JEOL IT 500 HR vybavený analyzátozem Octane Elite Super pro EDS. Pro deponování materiálu byla použita tiskárna Insstek MX-600 vybavena pro tisk metodou DED s 2kW Ytterbiovým vláknovým laserem. Zařízení má možnost tisknout v módu DMT (direct metal tooling), který kontroluje přísun polotovaru pro zajištění stejné výšky nanesené vrstvy. Je tak vybaveno dalšími dvěma kamerami pro správný chod tohoto módu.

6.2 Experimentální materiál

Experimentální materiál Ti-12Mo-6Zr-2Fe byl deponován ve tvaru krychle o rozměru strany 35 mm. Zvolená geometrie dovozuje snadné odebrání vzorků, aniž by bylo nutné dodatečných podpor při tisku. Materiál byl deponován metodou DED na zařízení Insstek MX-600, při parametrech níže uvedených.

Parametry tisku:

Průměr částic prášku:	63-200 μm
Skenovací rychlost:	850 mm/min
Rychlost dávkování prášku:	2,85 g/min
Výkon laseru: DMT mód	650-1000 W (střední hodnota 900 W)
Průměr laserového paprsku:	1600 μm
Tloušťka nanesené vrstvy:	600 μm
Vzdálenost drah laseru:	1100 μm
Koaxiální/nosný:	10/2 l/min
Ochranný plyn Ar:	10 l/min

Studované vzorky nebyly vystaveny dalšímu tepelnému zpracování a tedy byl studován ve stavu po deponování. Materiál byl rozřezán na vzorky pro pozdější studie, viz tabulka 8.

Tabulka 8 Seznam použitých vzorků a jejich použití

Číslo vzorku	Označení vzorku	Zkratka	Použití vzorku
1	XZY-1	X1	Tahová zkouška
2	XZY-2	X2	Tahová zkouška, fraktografie
3	XZY-3	X3	Tahová zkouška
4	YZX-1	Y1	Tahová zkouška, fraktografie
5	YZX-2	Y2	Tahová zkouška
6	YZX-3	Y3	Tahová zkouška
7	ZXY-1	Z1	Tahová zkouška, fraktografie, EDS
8	ZXY-2	Z2	Tahová zkouška
9	ZXY-3	Z3	Tahová zkouška
10	XY-1	XY	Mikrostruktura, zkouška tvrdosti
11	YZ-1	YZ	Mikrostruktura, zkouška tvrdosti, EDS
12	XZ-1	XZ	Mikrostruktura, zkouška tvrdosti

6.3 Mikrostrukturní analýzy

Vzorky pro metalografickou analýzu byly připraveny v rovinách XY, XZ a YZ. Zkoumané plochy prošly broušením a následným leštěním s využitím peroxidu. Vzorky byly pozorovány v leštěném i v leptaném stavu. Leštěný stav sloužil k analýze pórovitosti. Frakce pórů byla vyhodnocena pomocí softwaru NIS Elements 5.2. U vzorků byla prokázána minimální pórovitost materiálu. Naměřené hodnoty obrazové analýzy jsou uvedeny v Tabulce 9. Po nafocení byly vzorky naleptány leptadlem KROLL a následně podrobeny analýze mikrostruktury.

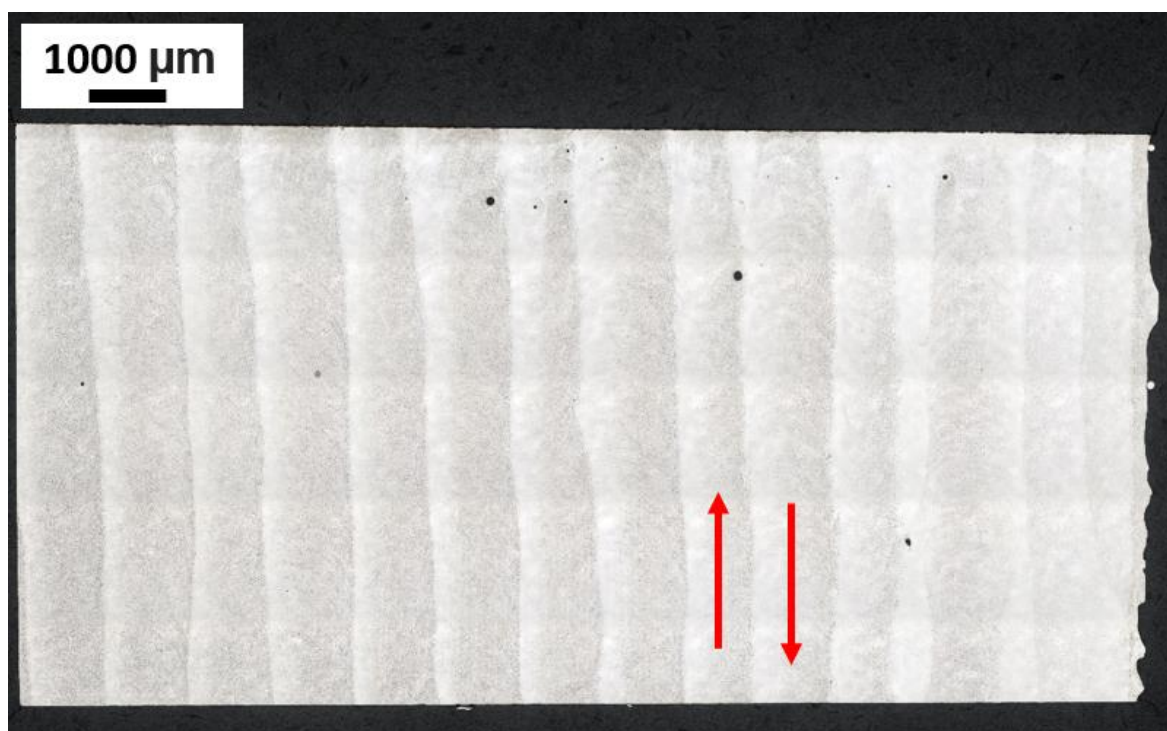
Tabulka 9 Naměřené hodnoty obrazové analýzy

Položka	Rovina	Pórovitost [%]
1	XY	0,037
2	XZ	0,042
3	YZ	0,046

Deponovaný materiál je hlavně složen z tavných lázní (melt-pool), které jsou na sebe napojeny natavením. V místech napojení může docházet k defektům běžným pro aditivní metody a proto se mikrostrukturní analýza zabývala také oblastí melt-poolů. Tato oblast je důležitá z hlediska směru tvorby zrn a od toho se odvíjejících vlastností jako anizotropie.

Na vzorku z roviny XY jsou dobře patrné přechody nanášených vrstev s výraznou stopou po laseru (obrázek 25 a obrázek 26 při větším přiblížení této oblasti). V rovinách XZ a YZ jsou viditelné melt-pooly (tavné lázně) (obrázky 27, 28, 30). Na obrázku 27 lze pozorovat rozdílné nastavení tisku (výkon laseru) pro konturu a výplň vzorku, kde je patrný rozdíl velikosti melt poolu v horní konečné vrstvě. Na obrázku 29 je znázornění dendritického odmišení pozorovatelného na obrázku 28. Rozmístění defektů lze pozorovat na obrázcích 25, 27 a obrázku 30, který je zvětšením jedné z oblastí na vzorku YZ s viditelnými defekty póru a neprovaření.

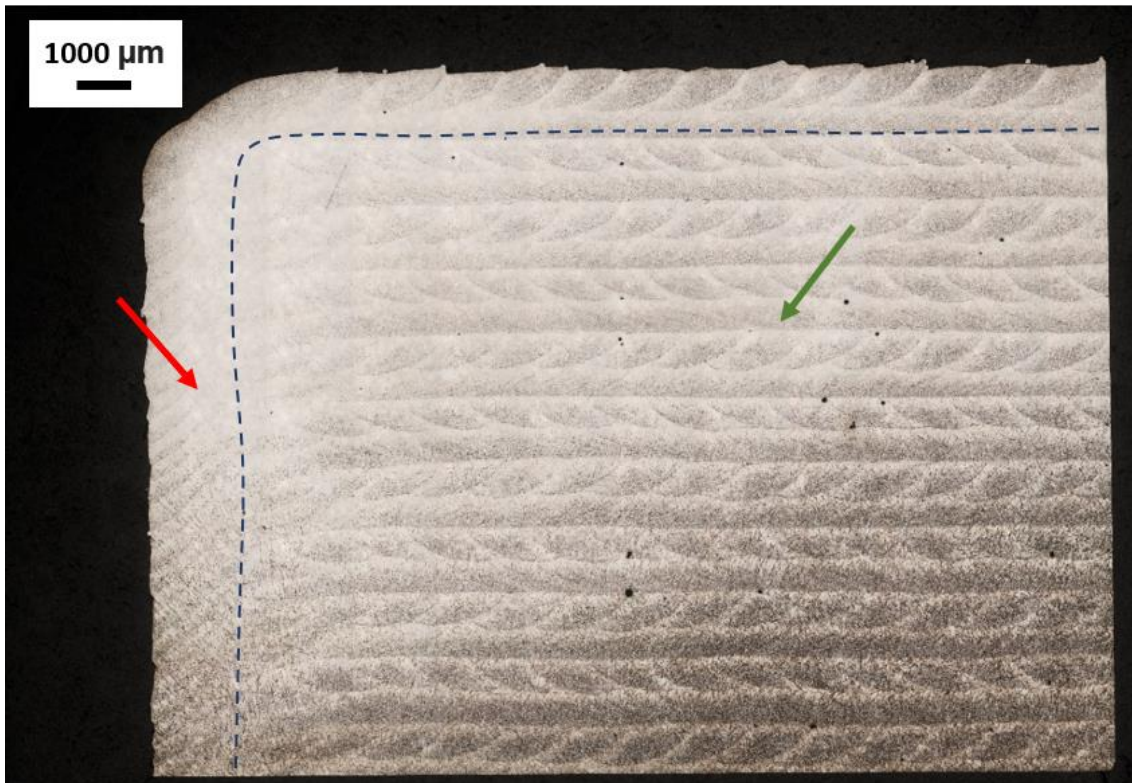
Zmiňované vady, póry a neprovaření, jsou běžné vady pro aditivní metody. Patří do skupiny defektů v literatuře pojmenované jako Voids (prázdné místo). Póry se vyznačují sférickým vzhledem a mohou být způsobeny plyny uvězněnými v tavné lázni nebo výběrem hrubosti prášku a tím související nastavení deponování. Neprovaření (lack of fusion) je vadou vznikající díky špatnému natavení vrstev spojovaných nanášeným materiálem. Tvar defektu je nestejnorodý a protáhlý. Neprovaření je více nebezpečné jako koncentrátor napětí v materiálu, než je tomu u pórů.



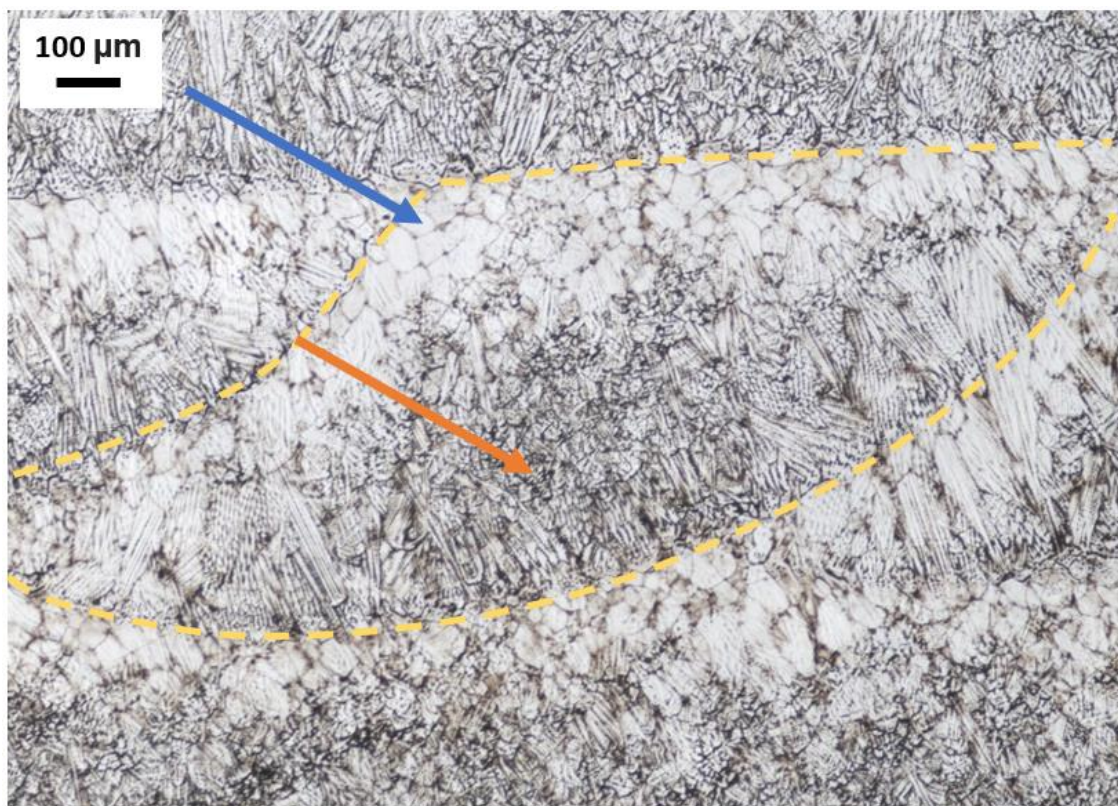
Obrázek 25 zorek XY, leptaný stav, zvětšení 10x, červená šipka směr tisku



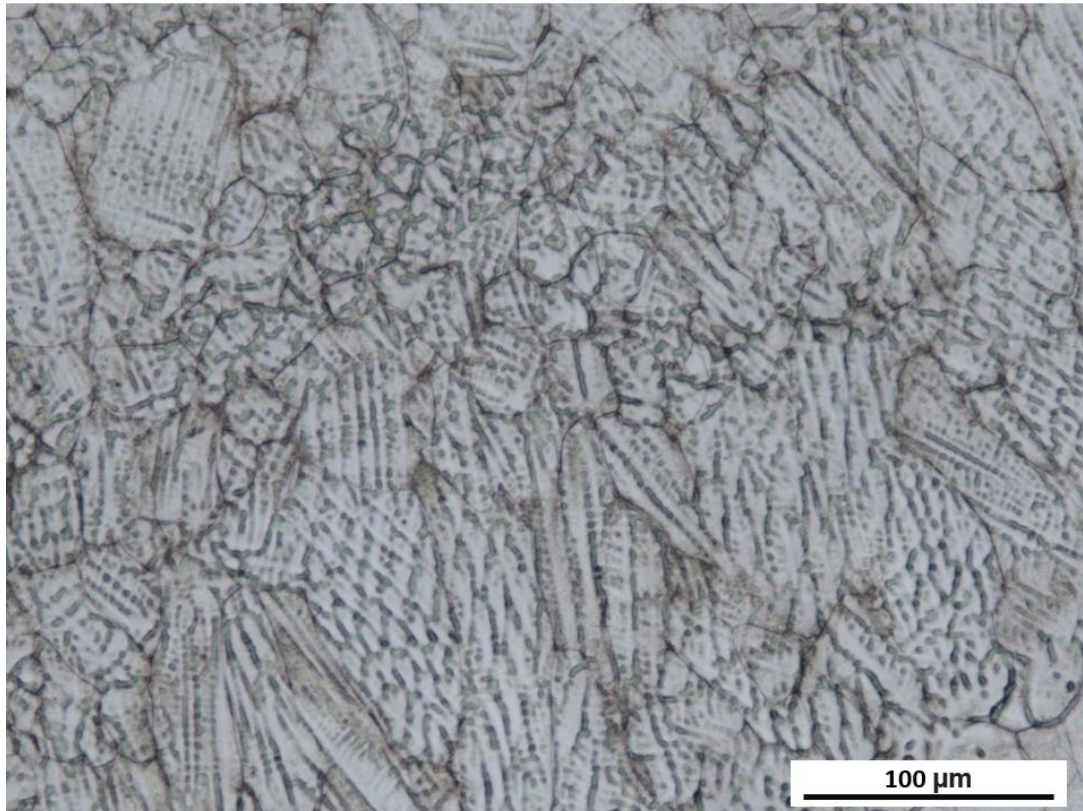
Obrázek 26 Vzorek XY, leptaný stav, zvětšení 50x, červeně hranice mezi stopami laseru



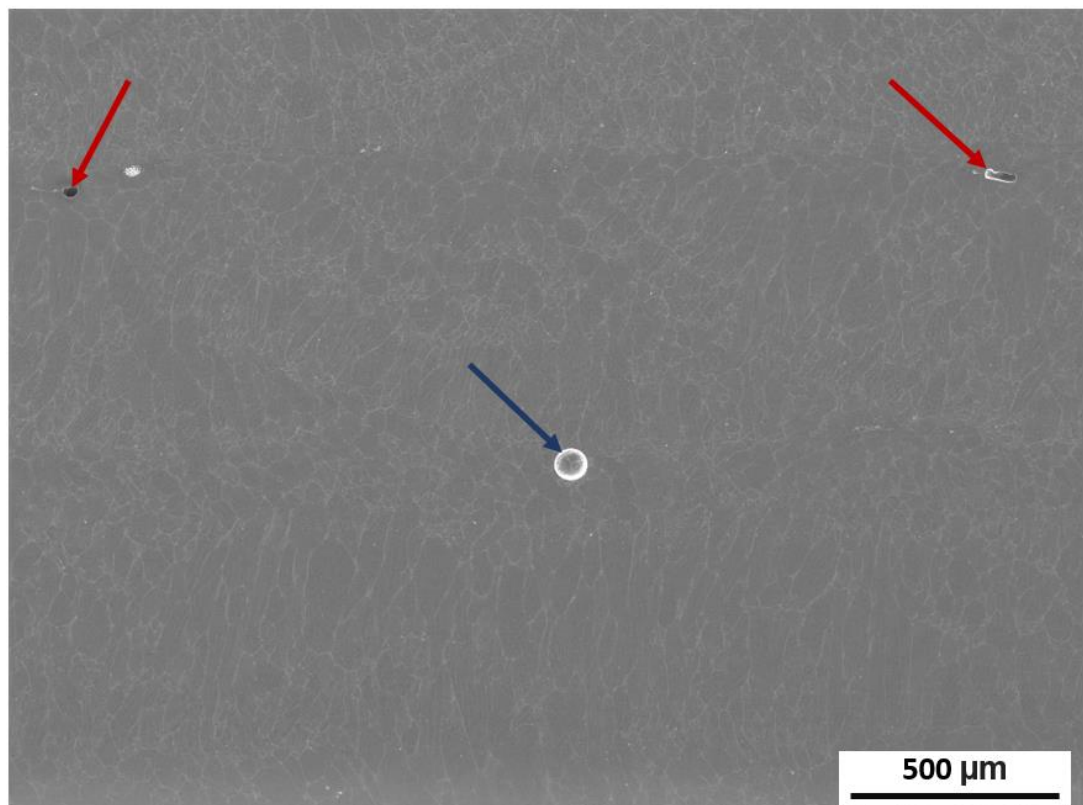
Obrázek 28 Vzorek XZ, leptaný stav, zvětšení 10x, oblast kontury (červená šipka) a oblast výplně (zelená šipka), modře hranice mezi konturou a výplní



Obrázek 27 vzorek XZ, leptaný stav, zvětšení 50x, jeden melt pool (žlutá oblast), oblast dendritického odmišení (oranžová šipka), tepelně ovlivněná oblast (modrá šipka)



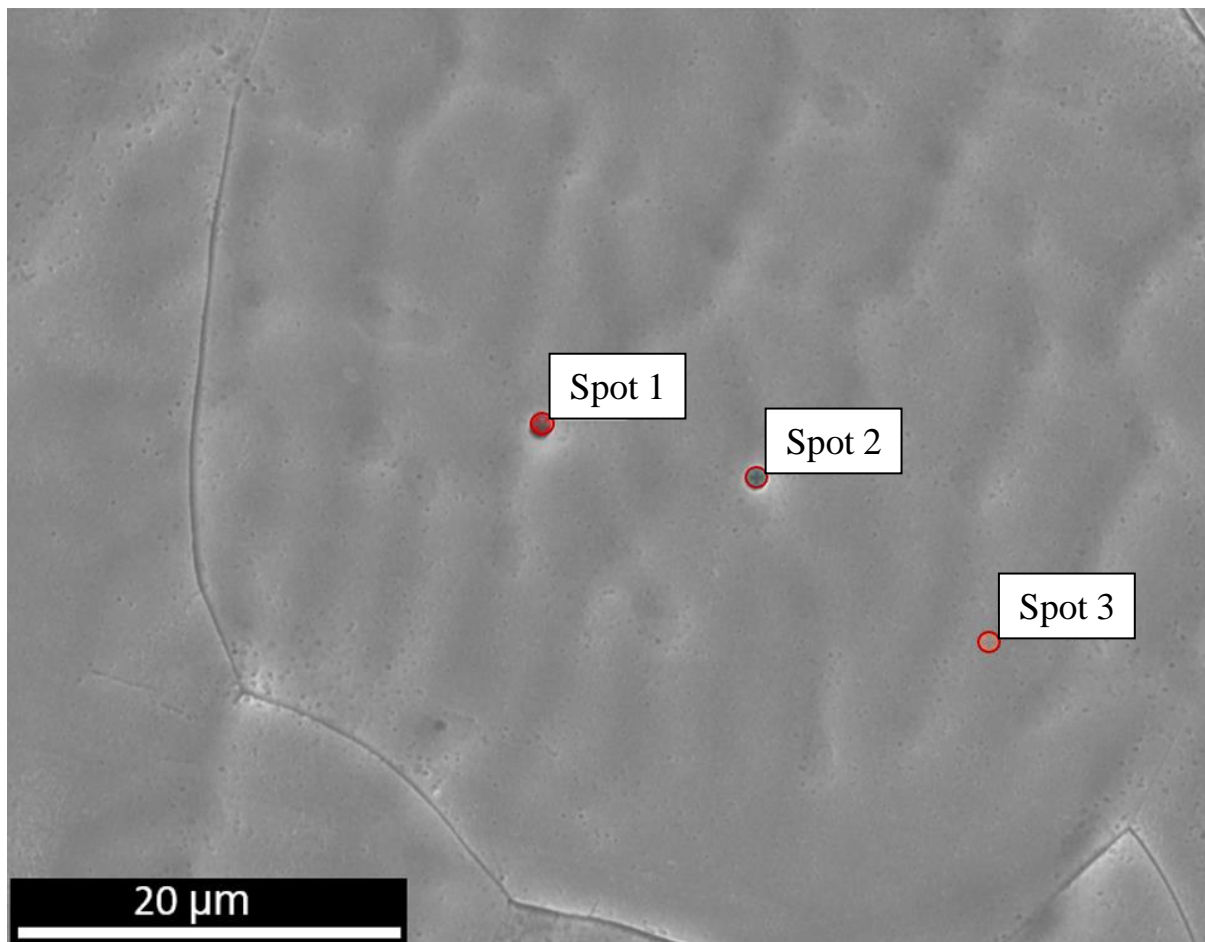
Obrázek 29 Vzorek YZ leptaný stav zvětšení 200x, dendritické útvary



Obrázek 30 Vzorek YZ, leptaný stav, zvětšení 50x, pozorování SEM, oblast melt poolu s defekty nedostatečného natavení (lack of fusion, červená šipka) a póru (modrá šipka).

6.3.1 EDS analýza mikrostruktury

Po pozorování vzorku z roviny YZ byla provedena EDS analýza lokálního chemického složení z oblasti viz obrázek 31. Výsledky analýzy viz tabulka 10.



Obrázek 31 EDS Analýza mikrostruktury, leptaný stav, zvětšení 2000x; pozorování SEM, spot 1, 2 místo defektů, spot 3 matrice

Tabulka 10 Výsledek EDS analýzy z obrázku 31

Prvek	Spot 1		Spot 2		Spot 3	
	Hmot. [%]	Atom [%]	Hmot. [%]	Atom [%]	Hmot. [%]	Atom [%]
Zr	4,26	2,37	4,75	2,66	4,83	2,76
Mo	6,74	3,57	7,28	3,88	11,55	6,29
Ti	86,79	92,05	85,91	91,58	81,95	89,38
Fe	2,21	2,01	2,06	1,88	1,68	1,57

Tabulka 10 prokazuje, že na pozorovaných místech se vyskytuje nižší procentuální hmotnost legujících prvků. Kde v místech defektů (spot1, spot2) došlo pravděpodobně k odpaření legujících prvků. V místě matrice (spot 3) je materiál podobný hodnotám TMZF se sníženou procentuální hmotností legur, kde u Zr legury je o 1,17% nižší.

6.3.2 Měření tvrdosti

Po pozorování mikrostruktury na vzorcích byla provedena zkouška tvrdosti. Tvrdost byla měřena laboratorním tvrdoměrem Struers Durascan 50 podle normy ČSN EN ISO 6507-1 Kovové materiály – zkouška tvrdosti podle Vickerse při zatížení HV10. Dosažené hodnoty jsou shrnuty v tabulce 11.

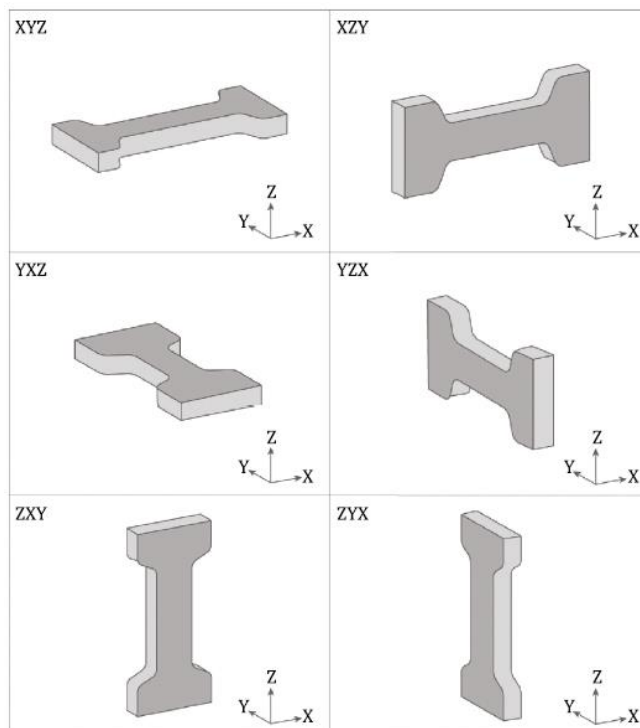
Tabulka 11 Naměřené hodnoty tvrdosti

vzorek	metoda	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka
XY	HV 10	328	352	340	340	10
YZ	HV 10	306	303	298	302	3
XZ	HV 10	287	290	286	288	2

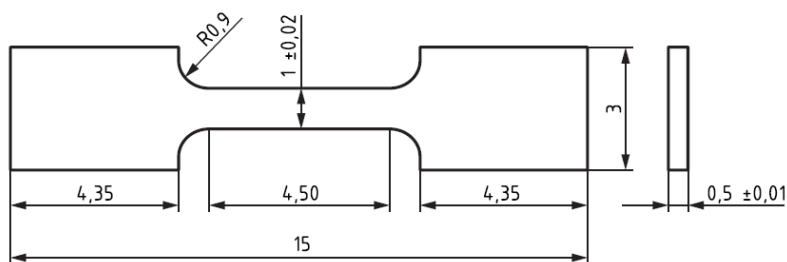
Zkouška tvrdosti (tabulka 11) prokazuje menší tvrdost v rovinách XZ a YZ než v rovině XY. Kde v průměru v rovině XY dosahuje tvrdosti 340 ± 10 . Rovina XY je tedy v průměru tvrdší o 12,5 % oproti rovině YZ a o 18,1 % oproti rovině XZ. Materiál tedy podléhá anizotropii, která může být způsobena právě zvolenou metodou tisku.

6.4 Mechanické vlastnosti

Tahová zkouška byla provedena jako mikro tahová zkouška (miniaturized tensile test, MTT) dle normy ISO/ASTM 52909:2022, na stroji TiraTest (10kN) a vyhodnocena softwarem LabNet. Vzorky byly odebrány z tištěného materiálu ve 3 rovinách a to XY, YZ a ZX v orientaci XZY, YZX a ZXY dle ISO/ASTM 52909:2022(E), viz obrázek 32, z každé roviny po třech vzorcích, elektroerozivním drátovým řezáním. Rozměry vzorku dle normy viz obrázek 33.



Obrázek 32 Ilustrace orientací vzorků pro MTT [50]

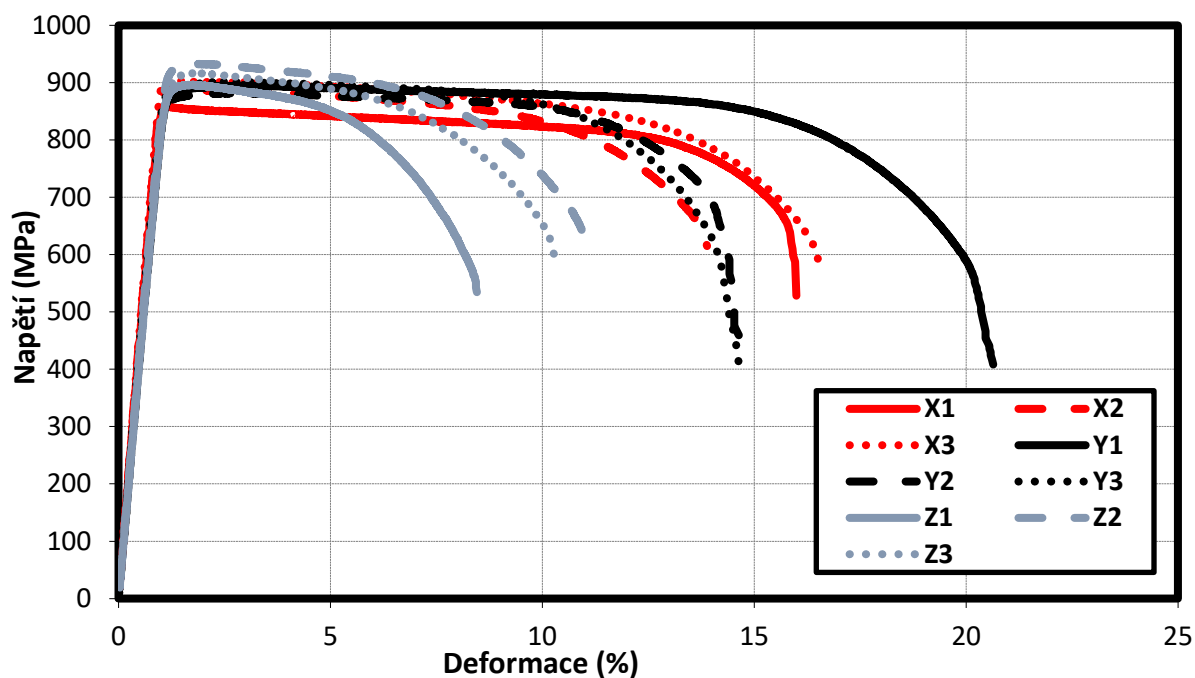


Obrázek 33 Rozměr vzorků dle normy ISO/ASTM 52909:2022 [50]

Vzorky byly před zkouškou povrchově upraveny pro získání požadované drsnosti povrchu a pokryty barvou pro snazší zaznamenávání deformace. Zkouška probíhala pro podmínky kvazistatické (Rychlost deformace $0,00025 \text{ s}^{-1}$, rychlost posuvu stroje $0,07 \text{ mm/min}$) za pokojové teploty. Deformace vzorků byla zaznamenávána pomocí bezkontaktního extenzometru Mercury RealTime Tracking a rozměry vzorků byli změřeny mikrometrem. Po provedení zkoušky byly rozměry změřeny stereoskopickým mikroskopem a vyhodnoceny charakteristiky modulu pružnosti (E), mez kluzu v tahu ($R_{p0,2}$), mez pevnosti v tahu (R_m), tažnosti (A), kontrakce (Z). Výsledky tahové zkoušky jsou v tabulce 12 a jejich záznam v grafu na obrázku 34.

Tabulka 12 Hodnoty tahové zkoušky

Vzorek	teplota [°C]	E [GPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
XZY 1 (X1)	23	90	858	859	16,0	61
XZY 2 (X2)	23	93	887	888	13,2	56
XZY 3 (X3)	23	95	903	904	15,9	55
Střední hodnota		93	883	883	15,0	57
Směrodatná odchylka		2	23	23	1,6	3
YZX 1 (Y1)	23	84	877	896	20,2	60
YZX 2 (Y2)	23	84	869	882	14,1	48
YZX 3 (Y3)	23	88	886	902	14,2	65
Střední hodnota		85	877	893	16,2	57
Směrodatná odchylka		2	9	10	3,5	9
ZXY 1 (Z1)	23	83	887	896	7,8	56
ZXY 2 (Z2)	23	87	921	933	10,3	57
ZXY 3 (Z3)	23	86	895	917	9,6	60
Střední hodnota		85	901	915	9,2	57
Směrodatná odchylka		2	18	18	1,3	2



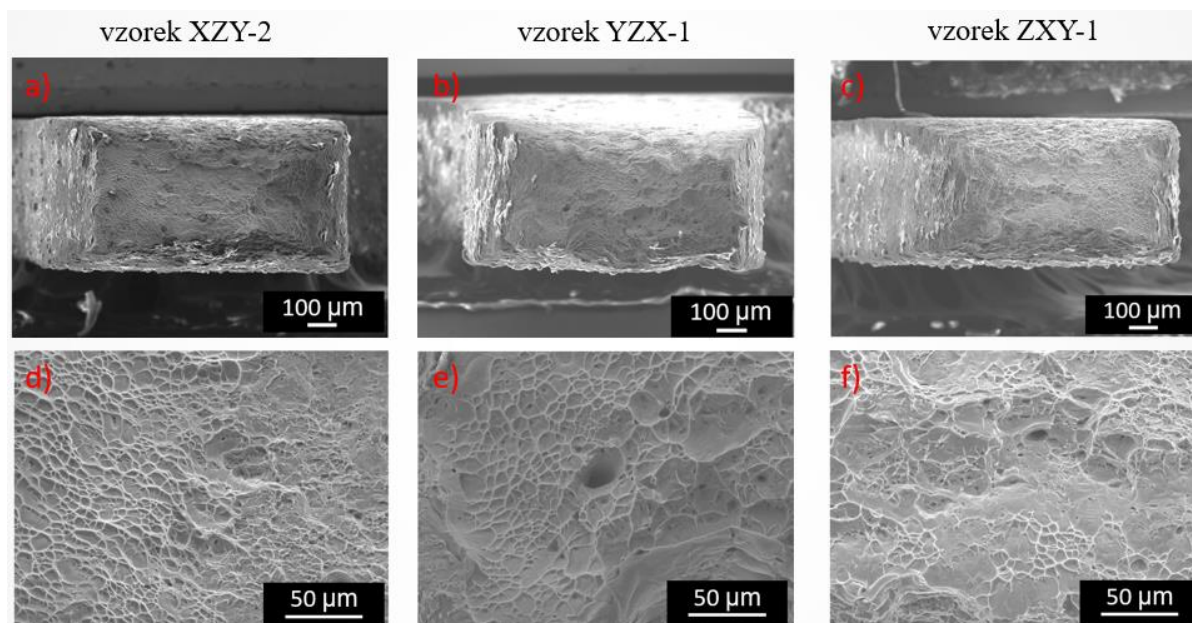
Obrázek 34 Tahová zkouška grafické znázornění

Tahová zkouška v porovnání s hodnotami z kapitoly 2.3.4 tabulka 6 ukazuje, že mez pevnosti (R_m) se pohybuje o poznání níže (tabulka 6 hodnota $R_m = 1060-1100$ MPa). Modul pružnosti v tahu (E) se pohybuje v rozmezí zmíněném v tabulce 6, kde vzorky v orientaci XZY tuto hodnotu překročili (tabulka 6 hodnota $E = 74-85$ GPa). Měření ukazuje, že největší modul pružnosti dosahuje orientace XZY 93 ± 2 GPa, zatím co největší pevnost v tahu je dosažena v orientaci ZXY 915 ± 18 MPa. Lepší hodnoty tažnosti materiálu byly dosaženy v orientaci YZX $16,2 \pm 3,6$ % a v orientaci XZY $15,0 \pm 1,6$ %. Naměřená kontrakce vzorků je v aritmetickém průměru totožná 57 % s různou odchylkou. Vzorky jeví známky anizotropie, která může být způsobená rozmístěním, počtem a tvarem defektů v tisknutých vrstvách od zvolené metody tisku nebo orientací zrn v materiálu.

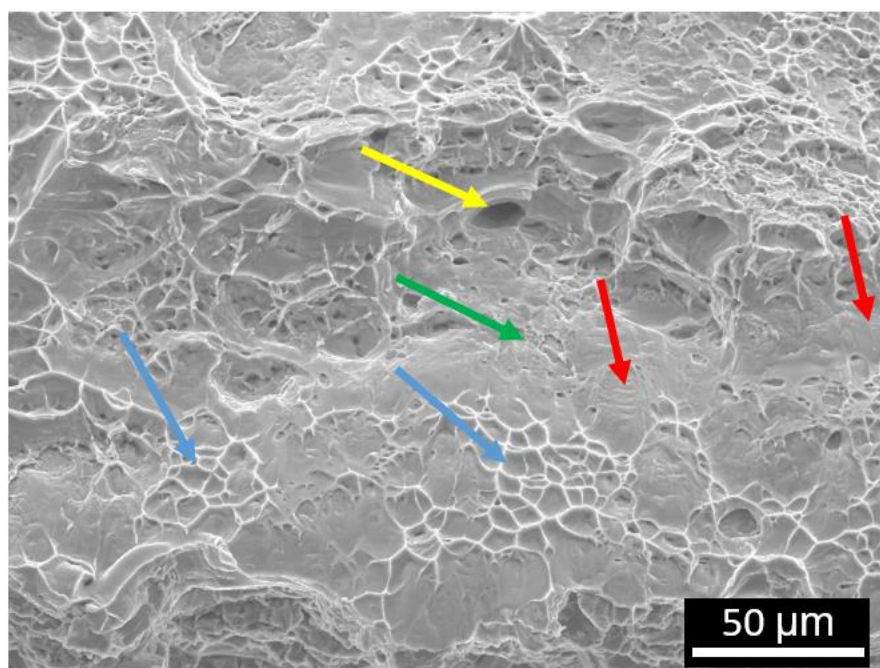
6.4.1 Fraktografická analýza

Po tahové zkoušce byly lomové plochy vzorků XZY2, YZX 1 a ZXY 1 podrobeny fraktografické analýze.

U zkoumaných vzorků se jednalo převážně o lom transkrystalický s tvárnými důlky (obrázky 35 d), e), f); 36 modrá šipka). Na lomové ploše byl prokázán výskyt pórů v malém množství (obrázky 35 e), f); 36 žlutá šipka). U vzorku ZXY 1, který jeví nejnižší tažnost, bylo pozorováno i říčkování na lomové ploše (obrázek 35 f); 36 červená šipka). Na vzorcích se také vyskytuje tearing topografie surface (odtržení skluzové roviny, TTS) [48] (obrázky 35 d), f); 36 zelená šipka). Na pozorovaných lomových plochách nebyly prokázány neroztavené částice nebo šíření lomu po hranicích zrn.



Obrázek 36 snímky lomových ploch vzorků XZY 2, YZX 1, ZXY 1

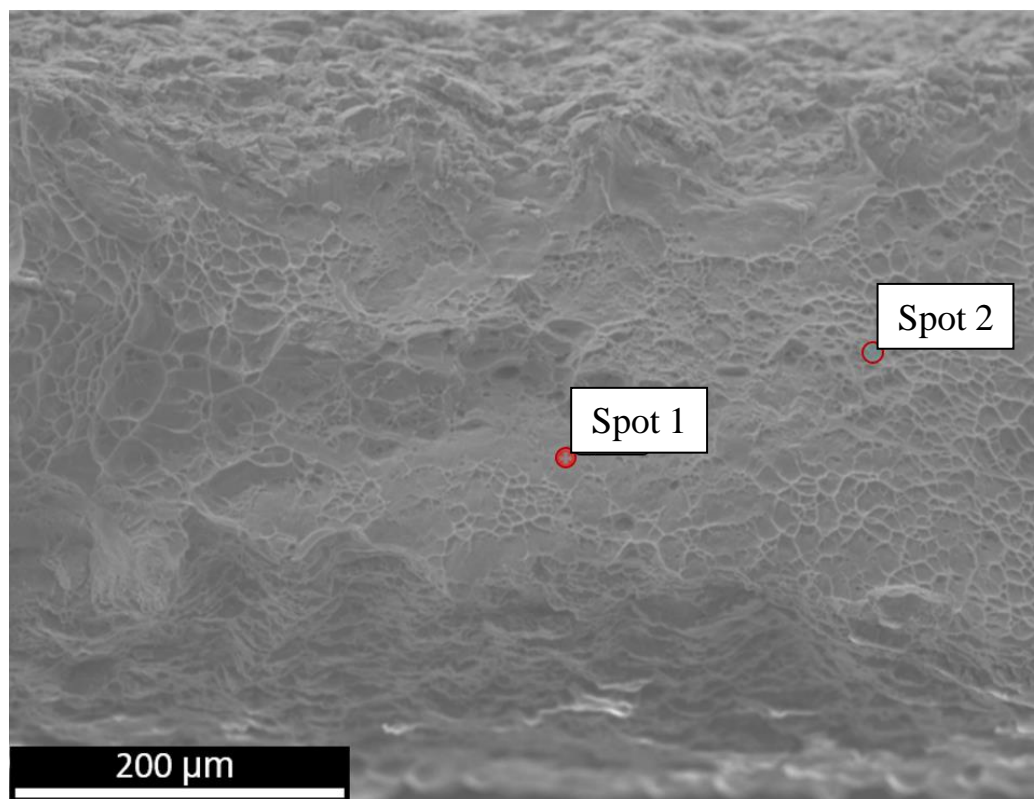


Obrázek 35 Popis lomové plochy z obrázku 35 f), zvětšení 500x

Fraktografická analýza tedy prokazuje výskyt defektů póru v lomu, které ale nejsou příčinou lomu. Příčinou lomu zkoumaných vzorků je vyčerpání plasticity (tvárné důlky) a následné odtržení zbylých skluzových rovin. U vzorků nedošlo k lomu šířeného po hranicích zrn.

6.4.2 EDS analýza lomu vzorku

Po pozorování lomových ploch byla na vzorku ZXY 1 provedena EDS analýza lokálního chemického složení na dvou místech, viz obrázek 37. Výsledky analýzy, viz tabulka 13.



Obrázek 37 EDS Analýza, zvětšení 200x, oblast skluzu Spot 1, oblast důlků Spot 2

Tabulka 13 Výsledky EDS analýzy z obrázku 35

Prvek	Spot 1		Spot 2	
	Hmot. [%]	Atom [%]	Hmot. [%]	Atom [%]
Zr	6,95	4,01	5,97	3,46
Mo	10,91	5,99	12,15	6,69
Ti	79,89	87,87	79,09	87,22
Fe	2,26	2,13	2,79	2,64

Z EDS analýzy lomové plochy vyplývá, že v místě (spot 2) tvárných důlků slitina dosahuje požadovaného složení, zatím co v místě (spot 1) skluzu je obsah jedné z legur Mo nižší o 1 %. Složení slitiny v místě lomu je podobné (spot 2) nebo se blíží (spot 1) k stanoveným hodnotám TMZF.

7 Diskuse výsledků

U studovaného materiálu je matrice tvořena β titanem slitiny TMZF. Pórovitost materiálu se pohybuje v rozmezí $0,042 \% \pm 0,004 \%$. Hodnota pórovitosti je stažena na celou pozorovanou oblast a je v materiálu celkově nízká. Výsledky obrazové analýzy se nachází v tabulce 9. Naměřené hodnoty pórovitosti byly větší v rovinách XZ, YZ než v rovině XY (obrázky 25, 27, 30, tabulka 9). Zvolená metoda DED jeví nižší anizotropii než PBF metody v závislosti na vzneseném teple do materiálu při tisku [32].

Mikrostruktura vzorků jeví mírnou dendritickou segregaci (obrázky 28, 29), výskyt defektů pórů a neprovaření (lack of fusion) [32, 46] obrázky 25, 27, 30. Pozorování neprokázalo neroztavené částice prášku. Melt-pooly (tavná lázeň, obrázek 28) jsou tvořeny převážně zrn, rostoucí ve směru odvodu tepla od laseru (obrázky 26, 28). Při natavení již nanesených vrstev nanášenou novou vrstvou dochází k zániku dendritického odmišení a změně velikosti zrn po hranici melt-poolu vlivem vloženého tepla [49]. Na obrázku 25, 26 je dobře viditelné nanášení vrstev laserem v jedné výšce metodou zig zag. Póry se vyskytují i mimo hranice melt-poolů. Na vzorcích nebyl pozorován výskyt prasklin nebo trhlin.

Výsledky analýzy složení EDS na vybraných místech (obrázek 31, 37) jsou uvedeny na straně 46 a 51 v tabulkách 10 a 13. Na vybraných místech pro EDS analýzu lze pozorovat nestálost složení a snižující se poměr legujících prvků v oblasti defektů (zkoumané defekty viz obrázky 31, 37). V oblasti lomu je složení dle EDS v souladu s hodnotami TMZF.

Tahová zkouška ukázala nižší mez pevnosti než běžné hodnoty slitiny TMZF (tabulka 14) za podobného modulu pružnosti [12, 13, 37]. Vzorky pozorované při fraktografické analýze (obrázky 35, 36) vykazují převážně transkrystalický důlkový lom. Na lomových plochách nebyly pozorovány neroztavené částice nebo lom po hranicích zrn. Vzorky jeví anizotropii, kterou lze pozorovat na výsledných hodnotách z tahové zkoušky a ta může být způsobena četností, tvarem a orientací zrn materiálu.

Tabulka 14 Porovnání mechanických vlastností hodnot naměřených s hodnotami z literatury

Slitina	Modul pružnosti [GPa]	Mez pevnosti [MPa]	Mez pružnosti [MPa]	Mikrostruktura
Naměřené hodnoty (průměrné hodnoty ze všech orientací)				
TMZF	88 ± 3	897 ± 15	887 ± 13	β
Hodnoty z literatury pro TMZF slitinu a jiné titanové slitiny				
TMZF [12, 13]	74-85	1060-1100	1000-1060	β
Ti-13Nb-13Zr [12]	64-84	705-1035	435-905	Blížící se k β
Ti-6Al-4V ELI [13]	113	860	795	α / β
Ti grade II [12]	105-110	390-540	250	α

Další možné pole zkoumání je tepelné zpracování takto deponovaného materiálu a jeho vliv na mechanické a mikrostrukturní vlastnosti. Po tepelném zpracování by mělo docházet k uvolňování α titanu ze slitiny. α titan by mohl mít příznivý vliv na nižší mez pevnosti za zvýšení modulu pružnosti, kde zvýšení modulu pružnosti může mít negativní vliv na aplikaci materiálu jako bio-implantát [37, 38].

8 Závěr

Účelem práce bylo studování slitiny β titanu Ti-12Mo-6Zr-2Fe (ASTM F1813, TMZF). Slitina byla podrobena studii mikrostruktury, fraktografie a zkouškám v tahu a tvrdosti.

Slitina TMZF byla vyrobena za pomoci přímé laserové depozice. U vzorků byla naměřena nižší koncentrace legujících prvků v místě defektů, viz EDS analýzy vzorků. Mikrostruktura materiálu je převážně tvořena maticí β titanu slitiny TMZF. Pozorován byl výskyt defektů běžných pro zvolenou metodu DED a to pórovitost a neprovaření. Hodnota pórovitosti materiálu se pohybuje v rozmezí $0,042 \% \pm 0,004 \%$. Struktura materiálu vykazuje dendritickou segregaci na hranicích tavných lázní, kde při vstupu dostatečného tepla od nové vrstvy tato segregace může zanikat. Tahová zkouška vzorků prokázala menší mez pevnosti materiálu s podobnou hodnotou modulu pružnosti, než je tomu pro TMZF slitiny dle literatury. Fraktografická analýza lomových ploch vykazuje transkrystalický tvárný lom s důlkovou morfologií.

Vzorky vykazují anizotropii, kde orientace vzorků ZXY vykazuje v průměru větší mez pevnosti o 2,5 % než orientace YZX a 3,6 % než orientace XZY. Anizotropii lze pozorovat i na hodnotách tvrdosti. Kde rovina XY dosahuje tvrdosti 340 ± 10 a je tak v průměru tvrdší o 12,5 % oproti rovině YZ a o 18,1 % oproti rovině XZ.

Sledovaný materiál byl zkoumán v deponovaném stavu bez následného tepelného zpracování. Vliv tepelného zpracování bude sledován v navazujícím výzkumu tohoto materiálu.

9 Seznam použitých zdrojů

- [1] *Implants and prosthetics*. Získáno 23. říjen 2022, z <https://www.fda.gov/medical-devices/products-and-medical-procedures/implants-and-prosthetics>
- [2] Roque, R., Barbosa, G. F., & Guastaldi, (2021). *Design and 3D bioprinting of interconnected porous scaffolds for bone regeneration*. An additive manufacturing approach. *Journal of Manufacturing Processes*, 64, 655–663. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.01.057>
- [3] Niinomi, M. (2002). *Recent metallic materials for biomedical applications*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(3), 477–486. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0109-2>
- [4] *Biomedical engineering fundamentals* / edited by Joseph D. Bronzino. p. cm. -- (The electrical engineering handbook series) Includes bibliographical references and index. ISBN 0-8493-2121-2 (alk. paper) 1. Biomedical engineering. I Bronzino, Joseph D., 1937- II. Title. III. Series
- [5] Ibrahim, M. Z., Sarhan, A. A. D., Yusuf, F., et al. (2017). *Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article*. In *Journal of Alloys and Compounds* (Roč. 714, s. 636–667). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.231>
- [6] *What is 18_8 Stainless Steel_ - Definition from Corrosionpedia*. Získáno 26. říjen 2022, z <https://www.corrosionpedia.com/definition/6416/188-stainless-steel>
- [7] *Stainless Steel 304 1.4301*. Získáno 26. říjen 2022, z <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-304-14301.html>
- [8] *stainless-steel-1.4404-316l*. Získáno 26. říjen 2022, z <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-316l-14404.html>
- [9] *Stainless Steel 316Ti 1.4571*. Získáno 26. říjen 2022, z <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-316ti-14571.html>
- [10] *Properties of an essentially nickel-free stainless alloy for medical implants*, Získáno 26. říjen 2022, z <https://www.carpentertechnology.com/blog/properties-of-an-essentially-nickel-free-stainless-alloy>
- [11] Vojtěch, D., Knotek, V., Čapek, J., et al, *hořčík-kov pro medicínu i pro skladování vodíku*. *Chem. Listy* 105, 678-683 2011. Získáno 28. říjen 2022, z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_09_678-683.pdf
- [12] Leyens, C. & Peters, M. (2003). *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. Wiley-VCH. ISBN: 3527305343
- [13] Daniel, J., Stephen, G., Kumar, G. L., et al. *Bio implant materials: Requirements, Types- and Properties-A review*. Získáno 28. říjen 2022, z www.jchps.com
- [14] Berlin, M. (2020). *Mercury in dental amalgam: a risk analysis*. *NeuroToxicology*, 81, 382–386. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2020.09.034>
- [15] Khan, Q., Javid, M. A., Rafique, M., Hussain, A et al. (2021). *Synthesis and mechanical properties of dental amalgam*. *Materials Today: Proceedings*, 47, S33–S37. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.672>

- [16] Davoodi, E., Montazerian, H., Mirhakimi, A. S., et al. (2022). *Additively manufactured metallic biomaterials*. In *Bioactive Materials* (Roč. 15, s. 214–249). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.12.027>
- [17] Liu, Z., Zhao, D., Wang, P., et al. (2022). *Additive manufacturing of metals: Microstructure evolution and multistage control*. In *Journal of Materials Science and Technology* (Roč. 100, s. 224–236). Chinese Society of Metals. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.011>
- [18] Gong, G., Ye, J., Chi, Y., et al. (2021). *Research status of laser additive manufacturing for metal: a review*. In *Journal of Materials Research and Technology* (Roč. 15, s. 855–884). Elsevier Editora Ltda. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.050>
- [19] Kruth, J. P., Mercelis, P., van Vaerenbergh, J., et al. (2005). *Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting*. In *Rapid Prototyping Journal* (Roč. 11, Issue 1, s. 26–36). <https://doi.org/10.1108/13552540510573365>
- [20] *The Complete Guide to Electron Beam Melting (EBM) in 3D Printing - 3Dnatives*. Získáno 4. listopad 2022, z <https://www.3dnatives.com/en/electron-beam-melting100420174>
- [21] Miyanaji H., Rahman K. M., Da M., & Williams, C. B., *Effect of fine powder particles on quality of binder jetting parts*, *Additive Manufacturing*, Volume 36, 2020, 101587, ISSN 2214-8604, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101587>.
- [22] Miyanaji, H., Rahman, K. M., Da, M., & Williams, C. B. (2020). *Effect of fine powder particles on quality of binder jetting parts*. *Additive Manufacturing*, 36. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101587>
- [23] *All About Laser Metal Deposition 3D Printing*. Získáno 7. listopad 2022, z <https://www.thomasnet.com/articles/custom-manufacturing-fabricating/all-about-laser-metal-deposition-3d-printing/>
- [24] Gurčík, T., & Kovanda, K. (2019). *Waam technology optimized by off-line 3d robot simulation*. *Acta Polytechnica*, 59(4), 312–321. <https://doi.org/10.14311/AP.2019.59.0312>
- [25] *Navarování metodou WAAM.*, Získáno 8. listopad 2022, z <https://www.mmspektrum.com/clanek/navarovani-metodou-waam>
- [26] Altıparmak, S. C., Yardley, V. A., Shi, Z., & Lin, J. (2022). *Extrusion-based additive manufacturing technologies: State of the art and future perspectives*. *Journal of Manufacturing Processes*, 83, 607–636. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.09.032>
- [27] Tom, T., Sreenilayam, S. P., Brabazon, D., et al. (2022). *Additive manufacturing in the biomedical field-recent research developments*. *Results in Engineering*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100661>
- [28] Germaini, M. M., Belhabib, S., Guessasma, S., et al. (2022). *Additive manufacturing of biomaterials for bone tissue engineering – A critical review of the state of the art and new concepts*. In *Progress in Materials Science* (Roč. 130). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100963>
- [29] *Zkoušky mechanických vlastností materiálů, mechanické zkoušky statické a dynamické*. Získáno 11. listopad 2022, z <https://docplayer.cz/43729039-Zkousky-mechanicky-mechanicke-zkousky-staticke-a-dynamicke.html>
- [30] Machek, V., *Kovové materiály 2: vlastnosti a zkoušení kovových materiálů*. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05527-4

- [31] Martinák, M., Klůna, J., & Mír 1., (1989). *Kontrola a měření : Učebnice pro 3. ročník stř. prům. škol strojnických*. SNTL. Získáno 11. listopad 2022, z https://www.spszengrova.cz/wp-content/uploads/2020/04/KOM_3_8_SPU_tahova_zkouska_2.pdf
- [32] Zerbst U., Bruno G., Buffière J-Y., et al. *Damage tolerant design of additively manufactured metallic components subjected to cyclic loading: State of the art and challenges*, Progress in Materials Science, Volume 121, 2021, 100786, ISSN 0079-6425, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100786>
- [33] Gianola, D. S., & Eberl, C. (2009). *Micro- and nanoscale tensile testing of materials*. In Journal of Materials Research, 61(3), 24–35. <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0037-3>
- [34] Průcha V., Bricín D., Podklady pro přednášky předmětu základy metalografie Fakulta strojní ZČU v Plzni, Plzeň, 2021. <http://portal.zcu.cz>
- [35] *Elektronová mikroskopie*. Získáno 18. listopad 2022, z http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html
- [36] *Phosphate-buffered saline* Získáno 7. prosince 2022, z https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphate-buffered_saline
- [37] Gerd L., & WILLIAMS J. C. *Titanium. 2nd ed.* Berlin: Springer, c2007. Engineering materials and processes. ISBN 978-3-540-71397-5
- [38] Leyens, editor Weinheim M. P.: Wiley-VCH, 2003. ISBN 3527305343.
- [39] Wang K., *The use of titanium for medical applications in the USA*, Materials Science and Engineering: A, Volume 213, Issues 1–2, 1996, Pages 134-137, ISSN 0921-5093, [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10243-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10243-4)
- [40] Bao, Y., Zhang, M., Liu, Y. et al. *High strength, low modulus and biocompatible porous Ti–Mo–Fe alloys*. J Porous Mater 21, 913–919 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9837-0>
- [41] *A method of quantification of stress shielding in the proximal femur using hierarchical computational modelling*, Získáno 8. prosince 2022, z <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16880155/>
- [42] Vamsi K. B., Shashwat B., Susmita B., Bandyopadhyay A., *Direct laser processing of a tantalum coating on titanium for bone replacement structures*, Acta Biomaterialia, Volume 6, Issue 6, 2010, Pages 2329-2334, ISSN 1742-7061, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.021>
- [43] Džugan J., zpětná vazba k práci, emailová korespondence, získáno dne 7.12. 2022, email: jan.dzugan@comtesfht.cz
- [44] *Metallography and Microstructures* Edited by George F. Vander Voort, ASM International, Volume 9, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.9781627081771> ISBN: 978-1-62708-177-1(2004)
- [45] Vodárek, V., *Metody studia struktury: [učební text] [CD-ROM]*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2559-5.
- [46] Wang S, Ning J., Zhu L, et al. *Role of porosity defects in metal 3D printing: Formation mechanisms, impacts on properties and mitigation strategies*, Materials Today, Volume 59, 2022, Pages 133-160, ISSN 1369-7021, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.08.014>

- [47] Changjiang P., Xuhui L., Qingxiang H., et al. *Recent advances in surface endothelialization of the magnesium alloy stent materials*, Journal of Magnesium and Alloys, 2023, ISSN 2213-9567, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.12.017>
- [48] *ASM handbook*. Volume 12, Fractography. 4th print. Materials Park: ASM International, 1987. ISBN 978-1-62708-181-8, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v12.9781627081818>
- [49] Odehnal J., Podklady pro přednášky předmětu teorie slévárenských pochodů Fakulta strojní ZČU v Plzni, Plzeň, 2021. <http://portal.zcu.cz>
- [50] Norma ISO/ASTM 52909:2022 Získáno dne 19.4. 2023, z <https://www.iso.org/standard/74639.html>, <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-astm:52909:ed-1:v1>: