

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mr Ivana Lj. Cvijović-Alagić, dipl. inž.

**OTPORNOST PREMA OŠTEĆENJU I  
LOMU LEGURA TITANA ZA PRIMENU U  
MEDICINI**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivana Lj. Cvijović-Alagić, M. Sc.

**DAMAGE AND FRACTURE  
RESISTANCE OF TITANIUM BASED  
ALLOYS FOR MEDICAL APPLICATION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor:

---

Dr Marko Rakin, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

---

Dr Radoslav Aleksić, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu

---

Dr Aleksandar Sedmak, redovni profesor  
Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu

---

Dr Nenad Gubeljak, redovni profesor  
Mašinski fakultet Univerziteta u Mariboru, Slovenija

---

Dr Nenad Radović, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu

Doktorand:

---

Mr Ivana Cvijović-Alagić, istraživač saradnik  
Institut za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane doktorske disertacije: \_\_\_\_\_

*Roditeljima  
i supruhu*

## **IZRAZI ZAHVALNOSTI**

Ova doktorska disertacija je u svojoj završnoj fazi izrađena u okviru projekta iz oblasti osnovnih istraživanja pod nazivom „Mikromehanički kriterijumi oštećenja i loma“ (ev. br. OI 174004) pod rukovodstvom prof. dr Marka Rakina i uz finansijsku podršku Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, ali i uz nesebičnu pomoć i podršku porodice, kolega i saradnika, kojima bih želela da se ovom prilikom iskreno zahvalim.

Pre svega, duboku zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr Marku Rakinu (TMF, Univerzitet u Beogradu), pod čijim rukovodstvom je urađena ova disertacija. Veliko razumevanje, svesrdna pomoć i podrška koje je prof. Rakin pokazao, kako tokom izrade ove doktorske disertacije tako i tokom njenog pisanja, neizmerno su mi značile i zbog toga mu se iskreno zahvaljujem.

Posebnu zahvalnost bih želela da iskažem prof. dr Aleksandru Sedmaku (MF, Univerzitet u Beogradu), prof. dr Nenadu Gubeljaku (Fakulteta za strojništvo Univerza v Mariboru, Slovenija), prof. dr Nenadu Radoviću (TMF, Univerzitet u Beogradu) i prof. dr Radoslavu Aleksiću (TMF, Univerzitet u Beogradu) na aktivnoj podršci, savetima i pomoći, koju su iskazivali od samog početka izrade ove disertacije, a posebno na korisnim sugestijama u vezi ispitivanja mehaničkih svojstava i karakterizacije legura na bazi titana.

Zahvalnost dugujem prof. dr Jeleni Bajat (TMF, Univerzitet u Beogradu), dr Vladimiru Paniću (IHTM - Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu) i dr Slobodanu Mitroviću (MF, Univerzitet u Kragujevcu) za pomoć koju su mi pružili prilikom realizacije elektrohemijskih i triboloških eksperimenata. Prof. dr Zijahu Burziću (VTI, Beograd), prof. dr Katarini Gerić (FTN, Univerzitet u Novom Sadu), prof. dr Miloradu Zriliću (TMF, Univerzitet u Beogradu) i dr Đorđu Veljoviću (TMF, Univerzitet u Beogradu) se zahvaljujem na savetima i pomoći u analizi oštećenja i površine loma ispitivanih legura izloženih različitim vidovima opterećenja.

Prof. dr Reinhardu Pippanu (Erich Schmid Institute of Materials Science, Leoben, Austrija) i njegovim saradnicima se zahvaljujem na saradnji koja je rezultirala izradom sitnozrnih, nanočestičnih legura titana, što predstavlja izuzetan doprinos ove doktorske disertacije.

Izuzetnu zahvalnost dugujem svom kolegi dr Bojanu Međi (TMF, Univerzitet u Beogradu) čije su mi prijateljstvo i saveti bili od neprocenjivog značaja tokom izrade modela, koji bi opisao ponašanje ispitivanih legura izloženih zateznom opterećenju.

Posebnu zahvalnost dugujem svojim kolegama i saradnicima Laboratorije za materijale Instituta za nuklearne nauke “Vinča”. Neizmernu zahvalnost dugujem Momiru Pantoviću i Iliji Đuriću koji su nesebično uložili svoje znanje, iskustvo i vreme kako bi se izradile legure titana neophodne za realizaciju ove disertacije.

Svom učitelju dr Milanu T. Jovanoviću, naučnom savetniku u penziji (INN “Vinča”, Univerzitet u Beogradu), veliko hvala na ukazanom poverenju, podršci i savetima tokom svih ovih godina.

Svojoj majci Zorici i svom ocu Ljubiši se duboko i iskreno zahvaljujem na podršci, stručnim i životnim savetima, ali pre svega na ljubavi i strpljenju kojom su me obasipali tokom svih ovih godina. Svom suprugu i životnom osloncu Branku želim da se zahvalim na dugogodišnjoj ljubavi, strpljenju i podršci da istrajem u svom radu. Bez podrške i ljubavi porodice sve ovo ne bi bilo moguće zbog čega je ova disertacija posvećena njima.

Beograd, februar 2013. godine

Ivana Cvijović-Alagić

## OTPORNOST PREMA OŠTEĆENJU I LOMU LEGURA TITANA ZA PRIMENU U MEDICINI

Funkcionisanje ortopedskih implanata bez oštećenja i revizije hirurške intervencije osnovna je težnja razvoja savremenih biokompatibilnih metalnih materijala, imajući u vidu da se poboljšanju kvaliteta života pacijenta poklanja izuzetna pažnja. Izrada dugotrajnijih veštačkih kukova ili zglobnih proteza ramena i kolena zahteva poznavanje uticaja brojnih faktora i njihovog međudejstva na ponašanje metalnih biomaterijala izloženih različitim mehaničkim opterećenjima u korozionoj sredini, kakve su telesne tečnosti, uz bolje razumevanje mehanizama oštećenja, koja dovode do degradacije i prevremenog loma implanta.

Da bi se izveo ovako složen zadatak, neophodna su sveobuhvatna eksperimentalna istraživanja i numeričko modelovanje ponašanja implantnog materijala pri razvoju oštećenja uzimajući u obzir njegov hemijski sastav, način izarade i prerade. Stoga se u ovoj doktorskoj disertaciji pristupilo multidisciplinarnom istraživanju otpornosti prema oštećenju i lomu implantnih legura titana ( $\alpha+\beta$ ) i  $\beta$  tipa izloženih dejstvu fiziološkog rastvora i opterećenjima prisutnim u veštačkom zglobu tokom ciklusa hodanja. Uvid u ponašanje standardne legure Ti-6Al-4V (mas.%) ELI kvaliteta i nekomercijalne legure nove generacije Ti-13Nb-13Zr (mas.%) ostvaren je ispitivanjem njihove korozione postojanosti, triboloških svojstava, osnovnih mehaničkih karakteristika i parametara mehanike loma zavisno od mikrostrukturnog stanja legura. Osim toga, izvedena je numerička analiza otpornosti prema lomu odabranih legura titana putem metode konačnih elemenata (MKE) i modelovana žilavost loma primenom postojećih mikromehaničkih modela.

Izborom odgovarajućih parametara konvencionalne termičke/termomehaničke obrade i savremenog postupka usitnjavanja strukture uvijanjem pod visokim pritiskom (*engl.* high-pressure torsion, HPT) dobijene su mikrostrukture različitih morfoloških karakteristika. Mikrostrukturna ispitivanja legura izvršena su primenom svetlosne mikroskopije (SM), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i rendgenostrukturne analize difrakcijom X-zraka (XRD). Pri tome su geometrijski parametri mikrostrukture konvencionalno izrađenih legura određeni analizom slike.

Otpornost prema habanju i trenju u prisustvu Ringer-ovog rastvora ispitana je određivanjem makro i mikro triboloških karakteristika konvencionalno izrađenih legura pri različitom normalnom opterećenju i brzini klizanja, što je obuhvatalo određivanje

frikcionih svojstava, nivoa i mehanizma habanja, kao i praćenje/karakterizaciju promena nastalih u kontaktnoj zoni tribološkog para. Određivanje mehanizma habanja i prirode nastalih produkata habanja izvršeno je SEM i XRD analizom tragova habanja.

Koroziona postojanost konvencionalno izrađenih legura u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru, ispitana je primenom potenciodinamičke metode i spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI). Koroziona svojstva ispitivanih legura određivana su na sobnoj (25 °C) ili na temperaturi koja odgovara temperaturi ljudskog tela (37 °C) pri čemu su određeni elektrohemijski parametri, kao i priroda i karakteristike oksidnih slojeva prisutnih na korodiranoj površini.

Ispitivanje mehaničkog ponašanja legura izrađenih konvencionalnim postupcima obuhvatalo je određivanje tvrdoće, zateznih karakteristika, energije udara, žilavosti loma pri ravnom stanju deformacije ( $K_{Ic}$ ), kritičnog otvaranja vrha ( $CTOD_i$ ) i usta prsline ( $CMOD_i$ ), brzine rasta zamorne prsline ( $da/dN$ ) i praga zamora ( $\Delta K_{th}$ ). Metodom digitalne stereometrije izvršeno je određivanje raspodele stvarnih deformacija tokom ispitivanja jednoosnim zatezanjem i parametara mehanike loma. Primenom modifikovane metode normalizacije direktno je određena kriva otpornosti prema rastu prsline ( $CTOD-\Delta a$ ). SEM fraktografskom analizom definisan je mehanizam loma ispitivanih legura pod dejstvom statičkog, udarnog i promenljivog opterećenja.

Nastanak loma konvencionalno izrađenih legura modelovan je primenom kompletnog Gurson-ovog modela lokalnog pristupa duktilnom lomu (*engl.* Complete Gurson Model, CGM), pri čemu su proračuni MKE urađeni u programskom paketu ABAQUS. Predviđanje vrednosti  $K_{Ic}$  izvedeno je primenom mikromehaničkih modela Hahn-a i Rosenfield-a, Krafft-a i Broberg-a.

Rezultati triboloških ispitivanja su pokazali da pri datim uslovima veću otpornost prema makro habanju pokazuje legura Ti-6Al-4V ELI, nezavisno od mikrostrukturnog stanja. Najveću otpornost prema habanju ova legura pokazuje kada je rastvarajući žarena u  $\beta$  oblasti, dok je gubitak materijala najveći kada se legura brzo hladi iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti. To se objašnjava dominantnim mehanizmom habanja, koje se pored korozionog odvija i putem abrazije, adhezije i transfera materijala. Pri tome su brzina habanja i stepen oštećenja ispitivanih legura obrnuto proporcionalni njihovoj tvrdoći, pa veći transfer materijala sa kontaktne površine legure Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture nastale hlađenjem iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti i hladno valjane legure Ti-13Nb-13Zr martenzitne mikrostrukture doprinosi njihovim boljim frikcionim svojstvima.

Da na tribološko ponašanje legura u fiziološkom rastvoru osim njihovog mikrostrukturnog stanja bitno utiče i vrsta materijala komponenata veštačkog zgloba u



međusobnom kontaktu pokazala su ispitivanja mikro habanja legure Ti-6Al-4V ELI sa upotrebom metal/keramika kontaktnog para. Najsporije habanje i najbolja frikciona svojstva uz najmanji stepen oštećenja kontaktne površine pokazuje sporo hladena legura ravnoosne mikrostrukture, dok najlošijim mikro tribološkim svojstvima doprinosi martenzitna mikrostruktura razvijena tokom brzog hlađenja iz  $\beta$  oblasti.

Utvrđeno je, takođe, da leguru Ti-6Al-4V ELI hladenu iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti odlikuje veća koroziona otpornost pa se može zaključiti da se sa povišenjem temperature rastvarajućeg žarenja smanjuje otpornost ove legure prema koroziji u Ringer-ovom rastvoru. Legura Ti-13Nb-13Zr je, pak, manje koroziono postojana naročito nakon toplog valjanja. S druge strane, manje kompaktni oksidni slojevi na površini ove legure mogu doprineti bržoj osteointegraciji, a pogoršanje korozione postojanosti usled mehaničkog oštećenja površine može biti manje nego kod legure Ti-6Al-4V ELI.

Morfološke karakteristike mikrostrukture naročito utiču na mehanička svojstva ispitivanih legura titana. Ipak, nezavisno od mikrostrukturnih parametara, viši nivo napona tečenja i zatezne čvrstoće postiže legura Ti-6Al-4V ELI čiji je modul elastičnosti 4-10 puta veći od modula elastičnosti ljudske kosti. Razvoj martenzitne mikrostrukture legure Ti-13Nb-13Zr, uz zadovoljavajuću čvrstoću i plastičnost, obezbeđuje i najmanji do danas poznati modul elastičnosti, što doprinosi znatnom poboljšanju biokompatibilnosti. Pravilnim izborom parametara HPT postupka završne plastične prerade i polazne mikrostrukture legura može se dobiti submikronski/nanočestični implantni materijal izuzetne kombinacije zateznih svojstava i biokompatibilnosti. Tako se uvođenjem HPT postupka izrade legura Ti-6Al-4V ELI čini konkurentna leguri Ti-13Nb-13Zr u pogledu biomehaničke kompatibilnosti.

Sníženje temperature rastvarajućeg žarenja legure Ti-6Al-4V ELI i obrazovanje mikrostrukture zrnaste morfologije doprinosi poboljšanju udarne žilavosti i otpornosti legure prema rastu zamorne prsline. Brzina rasta zamorne prsline se pri svim nivoima opsega faktora intenziteta napona  $\Delta K$  povećava sa promenom morfologije mikrostrukture od ravnoosne preko globularne i potpuno lamelarne do martenzitne, pri čemu se najveći prag zamora uočava kod legure globularne mikrostrukture nastale pri brzom hlađenju iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti a najmanji kod legure martenzitne mikrostrukture.

S druge strane, ispitivanje mehanike loma legure Ti-6Al-4V ELI je pokazalo da legura acikularne mikrostrukture ima veću otpornost prema nastanku i rastu prsline od legure zrnaste mikrostrukture. Najmanja žilavost loma karakteriše leguru ravnoosne, a najveća leguru lamelarne mikrostrukture nastale sporim hlađenjem iz  $\beta$  oblasti. Žilavost

loma legure Ti-13Nb-13Zr je znatno lošija, pa tako ova legura u stanju nakon toplog valjanja pokazuje veoma krto ponašanje.

Rezultati numeričke simulacije i analize nastanka i rasta prsline primenom CGM modela pokazali su zadovoljavajuće slaganje sa eksperimentalno dobijenim podacima u slučaju legure Ti-6Al-4V ELI globularne mikrostrukture i toplo valjane Ti-13Nb-13Zr legure martenzitne mikrostrukture. Odstupanje vrednosti se smanjuje upotrebom 3D modela i odgovarajuće veličine konačnog elementa. Ponašanje legura titana pri lomu može se pouzdanije opisati modelom lokalnog pristupa uzimanjem u obzir zastupljenosti krto g loma. Proverom valjanosti postojećih mikromehaničkih modela za predviđanje žilavosti loma je, pak, pokazano da se vrednosti  $K_{Ic}$  mogu dobro proceniti ako se u primenjene modele uvrste relevantni mikrostrukturni parametri pa su pojedini modeli modifikovani u skladu sa tim.

**Ključne reči:** biokompatibilne legure titana, HPT prerada, mikrostrukturna karakterizacija, koroziona postojanost, tribološke karakteristike, mehanička svojstva, žilavost loma, digitalna stereometrija, MKE, mikromehanički modeli

**Naučna oblast:** tehničke nauke

**Uža naučna oblast:** inženjerstvo materijala

**UDK broj:** 669.295.5:61

## **DAMAGE AND FRACTURE RESISTANCE OF TITANIUM BASED ALLOYS FOR MEDICAL APPLICATION**

Main goal of modern biocompatible metallic materials development is, by all means, functioning of surgically implanted medical implants without any damage and without any need for revising surgery. Namely, medical implants lifespan prolongation and patients' life quality improvement is of prime concern in modern age. Production of durable artificial hip, shoulder and knee joints requires understanding of complex interactions between metallic biomaterials, operating conditions and material damage because implanted biometallic materials are subjected to mechanical loading in corrosive environment, such are body fluids, which consequently lead to material degradation and premature implant failure.

Establishing complex dependence between implant material chemical composition, microstructural characteristics and thermo-mechanical processing parameters throughout extensive examinations and numerical modeling of material properties and damage mechanisms is essential for understanding of implant material behavior in simulated body conditions.

Having all that in mind the purpose of the present multidisciplinary study was to examine damage and fracture resistance of ( $\alpha+\beta$ )- and  $\beta$ -type implant titanium alloys subjected to physiological solution and stress present in the human body and artificial joints during the walking cycle. An insight into corrosion resistance, tribological behavior, mechanical properties and damage mechanics of commercial implant Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Interstitial) (mass %) alloy and new generation Ti-13Nb-13Zr (mass %) alloy was established as dependent on alloy microstructural characteristics and tribo-corrosive environment conditions. Finite element method (FEM) and micromechanical models were applied for investigated alloys fracture toughness prediction and numerical analysis of their fracture resistance.

Diverse microstructural morphologies of investigated alloys were obtained by careful selection of conventional thermal/thermo-mechanical processing parameters or by applying modern high pressure torsion (HPT) processing procedure for nanocrystalline material production. Alloy microstructural characterization was conducted using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Geometrical microstructural parameters of conventionally produced alloys were determined using image analysis technique.

Influence of alloy microstructural features on alloys wear and friction resistance in conditions which mimic *in vivo* conditions was examined at macro and micro level under diverse normal loads and sliding speeds. Evaluation of alloys tribological behavior resulted in determination of frictional and wear properties, wear mechanism, as well as in characterization of contact zone modifications. For wear products and mechanism identification post test examination of worn surfaces was carried out using SEM and XRD.

Corrosion behavior of investigated alloys was examined in aerated Ringer's solution by potentiodynamic method and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Corrosion properties, such as electrochemical parameters and surface oxide layers characteristics, were determined at room (25 °C) or body temperature (37 °C).

Mechanical properties of investigated alloys under static, impact or dynamic loading at room temperature were investigated. Alloy hardness, tensile properties, impact toughness, as well as fracture mechanics characteristics (critical values of stress intensity factor,  $K_{Ic}$ , crack tip opening displacement,  $CTOD_i$ , and crack mouth opening displacement,  $CMOD_i$ ) and fatigue crack grow resistance (fatigue crack grow rate,  $da/dN$ , and fatigue threshold,  $\Delta K_{th}$ ), were obtained as results of these investigations. Digital stereometry was used in order to determine true stress and true strain distribution during tensile and fracture mechanics testing. Crack growth resistance curve ( $CTOD-\Delta a$ ) was obtained by applying the modified normalization method. Influence of alloy chemical composition and microstructural features on alloy fracture mechanisms was additionally examined using SEM fractographic analysis.

Influence of titanium alloys microstructural parameters on alloy fracture mechanics characteristics was determined using FEM and micromechanical modeling. Ductile fracture initiation and propagation in conventionally processed alloys were simulated by applying complete Gurson model (CGM) and using FEM method incorporated into ABAQUS software application, while micromechanical models of Hahn and Rosenfield, Krafft and Broberg were used for fracture toughness modeling and  $K_{Ic}$  prediction.

Macro tribological examinations revealed that solution treated Ti-6Al-4V ELI alloy shows higher wear resistance than thermo-mechanically processed Ti-13Nb-13Zr alloy, regardless of its microstructural morphology. At all investigated conditions Ti-6Al-4V ELI alloy solution treated in the  $\beta$  phase field exhibits the highest wear resistance, while the highest wear loss was registered for the microstructure formed during rapid cooling from the  $(\alpha+\beta)$  field. Wear behavior of investigated alloy in

different microstructural conditions is governed by different dominant wear mechanism, *i.e.* presence of corrosive wear, abrasive wear, adhesive wear or material transfer mechanism in overall wear damage mechanism. Results of presented investigations revealed that wear rate of investigated alloys is inversely proportional to the alloy hardness and, as a result, higher material transfer from contact surface of Ti-6Al-4V ELI alloy with equiaxed/globular microstructure, as well as from cold-rolled Ti-13Nb-13Zr alloy with martensitic morphology, caused better frictional properties.

Alloy microstructural morphology, presence of Ringer's solution and artificial joint material show great influence on titanium alloys frictional properties at micro level. Under all investigated conditions the best frictional properties in contact with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibits Ti-6Al-4V ELI alloy with equiaxed morphology, while Ti-6Al-4V ELI alloy with martensitic microstructure is characterized with the worst micro tribological properties among all investigated materials.

Results of corrosion tests revealed that corrosion resistance of titanium alloys is highly dependent on alloy thermal and thermo-mechanical processing. Since higher solution treatment temperature results in the lower corrosion resistance of Ti-6Al-4V ELI alloy, higher alloy corrosion resistance in Ringer's solution after solution treatment in the ( $\alpha+\beta$ ) field was observed. On the other hand, Ti-13Nb-13Zr alloy is characterized with the lower corrosion resistance and exhibits somewhat better corrosion properties in cold-rolled than in hot-rolled condition. However, incompact oxide layers formed at the Ti-13Nb-13Zr alloy surface could influence the alloy osteointegration improvement and maintenance of alloy corrosion resistance properties in spite of possible mechanically induced surface damage.

Effect of microstructural morphology on mechanical properties of titanium alloys is quite extensive. Obtained results revealed that Ti-6Al-4V ELI alloy shows higher yield and tensile strength than Ti-13Nb-13Zr alloy, regardless of alloy microstructural characteristics, while its Young's modulus is 4-10 times higher than that of human bone. On the other side, Ti-13Nb-13Zr alloy with martensitic microstructure shows more appropriate biocompatible characteristics due to its quite satisfactory tensile strength values combined with the lowest Young' modulus value. Application of HPT method for the Ti-6Al-4V ELI alloy processing can significantly improve alloy biomechanical compatibility and make it concurrent with Ti-13Nb-13Zr alloy.

Morphological features of investigated alloys also show significant influence on their properties when subjected to dynamic loading. Namely, based on research results it can be concluded that the lower solution treatment temperature and the formation of the

two-phase ( $\alpha+\beta$ ) equiaxed/globular microstructure lead to higher impact toughness, as well as lower crack initiation and propagation resistance of investigated alloys. Also, results confirmed that the fatigue crack propagation rate is higher as microstructural morphology of Ti-6Al-4V ELI alloy shifts from equiaxed/globular to acicular. The highest fatigue limit is observed for alloy with globular microstructure, while alloy with martensitic microstructural features shows the lowest fatigue limit.

On the other hand, results of Ti-6Al-4V ELI alloy fracture toughness testing confirmed higher resistance to crack initiation and propagation of alloy with acicular morphology than in the case of alloy solution treated in the ( $\alpha+\beta$ ) field. Among all investigated Ti-6Al-4V ELI alloy morphologies the lowest fracture toughness value was obtained for the equiaxed microstructure, while the highest value was obtained for the lamellar morphology. Fracture toughness of Ti-13Nb-13Zr alloy is significantly lower and examination of hot-rolled alloy indicated brittle behavior under investigated conditions.

Numerical simulation and analysis of ductile fracture initiation and propagation with CGM model, as well as investigated alloys fracture toughness prediction by applying micromechanical modeling, resulted in quite satisfying matching of experimental and numerical data. Fracture initiation and propagation in globular Ti-6Al-4V ELI and martensitic Ti-13Nb-13Zr alloy subjected to mechanical loading was successfully predicted using local approach to fracture. Significant variations of numerically obtained data are avoided by applying 3D model and finite element of suitable size. Local approach to fracture, which takes into account the presence of brittle fracture in overall fracture mechanism, is used for reliable prediction of titanium alloys fracture behavior. Modified micromechanical models, which incorporate relevant microstructural parameters, are successfully used for  $K_{Ic}$  estimation and prediction.

**Keywords:** biocompatible Ti-based alloys, HPT processing, microstructural characterization, corrosion resistance, tribological properties, mechanical properties, fracture toughness, digital stereometry, FEM, micromechanical models

**Scientific field:** technical sciences

**Specific scientific field:** material science

**UDK number:** 669.295.5:61

## **LISTA KORIŠĆENIH OZNAKA I SKRAĆENICA PO REDOSLEDU POJAVLJIVANJA U TEKSTU**

*TNZ* = legura Ti-Nb-Zr

*TNZT* = legura Ti-Nb-Zr-Ta

*UFG* = sitnozrni, nanočestični (Ultrafine-Grained)

*SPD* = intenzivno (jako) plastično deformisanje (Severe Plastic Deformation)

*CDM* = kontinualna mehanika oštećenja (Continuum Damage Mechanics)

$K_{Ic}$  = žilavost loma materijala pri ravnom stanju deformacije, tj. kritična vrednost faktora intenziteta napona [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]

*CTOD* = otvaranje vrha prsline (Crack Tip Opening Displacement) [m]

*CMOD* = otvaranje usta prsline (Crack Mouth Opening Displacement) [m]

$CTOD_i$  = kritična vrednost otvaranja vrha prsline [m]

$CMOD_i$  = kritična vrednost otvaranja usta prsline [m]

*MKE* = metoda konačnih elemenata

*316L (SUS316L)* = nerđajući čelik Fe-17Cr-12Ni-2Mo

*HDP* = polietilen velike gustine (High-Density Polyethylene)

*PMMA* = polimetilmetakrilat (Polymethyl Methacrylate)

*CP* = komercijalno čist (Commercially Pure)

*ELI* = nizak sadržaj elemenata koji se intersticijski rastvaraju, tj. materijal sa malo intersticijala (Extra-Low-Interstitial)

*g.s.h.* = gusto složena heksagonalna rešetka

*p.c.k.* = prostorno centrirana kubna rešetka

*BHN* = tvrdoća po Brinell-u

*e/a* = odnos elektron/atom

$Al_{eq}$  = ekvivalent aluminijuma, tj. sadržaj aluminijuma u komercijalnim legurama

*IR* = izotermalno razlaganje

*MR* = magnetna rezonanca

$\sigma_{0,2}$  = napon tečenja materijala [MPa]

*HCF* = visokociklična zamorna čvrstoća (High Cycle Fatigue)

*LCF* = niskociklična zamorna čvrstoća (Low Cycle Fatigue)

$\epsilon_F$  = duktilnost materijala

$\Delta K_{th}$  = prag zamora materijala [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]

*Ti-6242* = legura Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo

*IMI834* = legura Ti-5,8Al-4,0Sn-3,5Zr-0,7Nb-0,5Mo-0,35Si-0,06C

$\sigma$  = stvarni napon [MPa]

$\varepsilon$  = stvarna deformacija materijala [%]

*CT* = kompaktna zatezna epruveta (Compact Tension Specimen)

*R* = specifična amplituda naprezanja

$\sigma_{min}, \sigma_{max}$  = minimalna i maksimalna vrednost stvarnog napona, respektivno [MPa]

$da/dN$  = brzina rasta zamorne prsline [m/cikl]

$\Delta K$  = opseg zamornog opterećenja, tj. opseg faktora intenziteta napona [MPa m<sup>1/2</sup>]

$\alpha_p$  = zapreminski udeo primarnih zrna  $\alpha$  faze [%]

$\sigma_m$  = zatezna čvrstoća materijala [MPa]

$\sigma_F$  = stvarni napon pri lomu materijala [MPa]

*B/T, T* = tipovi tekstura materijala

*TD* = poprečni pravac (Transversal Direction)

*RD* = pravac valjanja (Rolling Direction)

*PBS* = fosfatno puferski slani rastvor (Phosphate Buffered Saline)

*MEM* = rastvor ćelijskih kultura (Minimum Essential Medium)

*FBS* = serum napravljen od embrionalnih ćelija govečeta (Fetal Bovine Serum)

*EDTA* = etilen diamin tetra sirćetna kiselina (Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid)

*M $\phi$*  = makrofagi

*AOE* = enzimski antioksidans (Antioxidant Enzyme)

*CP Ti-2* = CP titan stepena čistoće 2

*CP Ti-3* = CP titan stepena čistoće 3

*316LVM* = nerđajući čelik Fe-18Cr-14Ni-3Mo

*UHMWPE* = polietilen velike molekularne gustine (Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene)

$\sigma_a$  = amplituda napona [MPa]

*N<sub>f</sub>* = broj ciklusa do loma materijala

*SEM* = skenirajući elektronski mikroskop (Scanning Electron Microscope)

*TEM* = transmisioni elektronski mikroskop (Transmission Electron Microscope)

*pov.c.k.* = površinski centrirana kubna rešetka

*TMZF<sup>TM</sup>* = legura Ti-12Mo-6Zr-2Fe

*TIMETAL<sup>®</sup> 21SRx* = legura Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si

*Tiadyne 1610* = legura Ti-16Nb-10Hf

*TIMETAL<sup>®</sup> 21S* = legura Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si



- FDA* = severno-američka agencija za lekove (Food and Drugs Association)  
*NASP* = američki svemirski program (National AeroSpace Plane)  
*ECAP* = jednakokanalno ugaono presovanje (Equal Channel Angular Pressing)  
*ARB* = kumulativno valjanje (Accumulative Roll-Bonding)  
*HPT* = uvijanje pod visokim pritiskom (High Pressure Torsion)  
*RCS* = ponovljeno nabiranje i ispravljanje (Repetitive Corrugation and Straightening)  
*CEC* = ciklično kompresivno izvlačenje (Cyclic Extrusion Compression)  
*STS* = veliko naprezanje uvijanjem (Severe Torsion Straining)  
*CCDF* = ciklično kovanje u zatvorenom kalupu (Cyclic Closed-Die Forging)  
*SSMR* = super kratko višestruko valjanje (Super Short Multi-Pass Rolling)  
*d* = prečnik zrna [m]  
 $\sigma_y$  = napon tečenja [MPa]  
 $\sigma_0$  = napon trenja [MPa]  
*A* = Hall-Petch-ov faktor  
 $\gamma(r)$  = ugaona deformacija uslovljena torzionim naprezanjem  
*r* = udaljenje od ose uzorka oblika diska [m]  
*n* = broj rotacija kojima je podvrgnut uzorak tokom HPT prerade  
*l* = debljina uzorka [m]  
 $\varepsilon(r)$  = ekvivalentno naprezanje prema kriterijumu von Mises-a  
*KE* = konačni element  
*[K]* = globalna matrica krutosti  
*u* = globalni vektor pomeranja  
*F* = globalni vektor sila  
*[M]* = globalna matrica masa  
*[C]* = globalna matrica prigušenja  
*I* = integrala funkcije dve promenljive  
 $w_i$  = koeficijent integracije  
 $\xi, \eta$  = lokalne koordinate u posmatranom elementu  
 $f(\xi_j, \eta_k)$  = vrednost funkcije u tački  $(\xi_j, \eta_k)$   
*2D* = dvodimenzionalno  
*3D* = trodimenzionalno  
*RSN* = ravno stanje napona  
*RSD* = ravno stanje deformacije  
 $\sigma_{ij}$  = komponenta tenzora napona [MPa]  
 $D_{ijkl}$  = komponenta tenzora deformacije

$\varepsilon_{kl}$  = komponenta tenzora elastičnosti

$\varepsilon_{eq}^p$  = ekvivalentna plastična deformacija materijala

$\varepsilon_{ij}$  = devijator tenzora deformacije (i,j=1,2,3)

$d\lambda$  = konstanta proporcionalnosti

$\Phi$  = kriterijum tečenja za porozno telo

$\partial\phi/\partial\sigma_{ij}$  = vektor upravan na površinu tečenja  $\phi$

$S$  = nominalni (inženjerski) napon [MPa]

$e$  = nominalna (inženjerska) deformacija [%]

$A_0$  = početna površina poprečnog preseka ispitivane epruvete [m<sup>2</sup>]

$L_0$  = početna dužina ispitivane epruvete [m]

$L$  = dužina epruvete u datom trenutku ispitivanja [m]

$\Delta L$  = izduženje epruvete u datom trenutku ispitivanja [m]

$\varepsilon_f$  = stvarna deformacija pri lomu materijala [%]

$A_f$  = površina poprečnog preseka ispitivane epruvete posle loma [m<sup>2</sup>]

$OYS$  = napon tečenja materijala (Offset Yield Strenght) [MPa]

$EUL$  = napon tečenja pri inicijaciji stabilnog rasta prsline (Yield Strength by Extension Under Load) [MPa]

$UTS$  = zatezna čvrstoća materijala (Ultimate Tensile Strength) [MPa]

$\sigma_Y$  = napon tečenja materijala [MPa]

$\varepsilon_Y$  = stvarna deformacija koja odgovara naponu tečenja materijala [%]

$\alpha$  = konstanta izraza za formulaciju stvarne krive zavisnosti napona i deformacije

$1/N$  = eksponent deformacionog ojačavanja materijala

$n$  = eksponent deformacionog ojačavanja materijala prema izrazu Ramberg-Osgooda

$EPML$  = elasto-plastična mehanika loma

$R/R_0$  = odnos rasta šupljina

$R$  = trenutni srednji poluprečnik šupljine [m]

$R_0$  = početni poluprečnik šupljine [m]

$(R/R_0)_{n+1}$  = odnos rasta šupljina za korak n+1

$(R/R_0)_n$  = odnos rasta šupljina za korak  $n$  kada je  $(R/R_0)_0=1$

$\sigma_m$  = srednja vrednost stvarnog napona [MPa]

$\sigma_{eq}$  = srednja vrednost ekvivalentnog von Mises-ovog napona [MPa]

$GTN$  = model Gurson-Tvergaard-Needlemen

$S_{ij}$  = devijator tenzora napona GTN modela (i,j=1,2,3) [MPa]

$\sigma$  = trenutni napon tečenja materijala GTN modela [MPa]

$f$  = zapreminski udeo šupljina GTN modela [vol.%]

$q_1, q_2$  = konstitutivni parametri GTN modela ( $q_1 \geq 1, q_2 \geq 1$ )

$f_c$  = kritični zapreminski udeo šupljina pri kojem dolazi do početka njihovog spajanja prema GTN modelu [vol.%]

$K$  = parametar koji definiše dinamiku gubitka nosivosti materijala prema GTN modelu

$f_F$  = zapreminski udeo šupljina pri lomu materijala prema GTN modelu [vol.%]

$f_u^*$  = vrednost funkcije oštećenja u trenutku loma prema GTN modelu

$CGM$  = kompletni Gurson-ov model (Complete Gurson Model)

$f$  = ukupna brzina rasta šupljina u materijalu prema CGM modelu

$f_{nastanka}$  = brzina nastanka novih šupljina u materijalu prema CGM modelu

$f_{rasta}$  = brzina rasta zapreminskog udela već postojećih šupljina u materijalu prema CGM modelu

$A$  = brzina rasta šupljine prema CGM modelu

$\varepsilon_q^p$  = brzina ekvivalentne plastične deformacije prema CGM modelu

$\varepsilon_{ii}^p$  = plastični deo tenzora brzine deformacije prema CGM modelu

$\sigma_I$  = najveći glavni napon u izrazu kriterijuma početka spajanja šupljina i završne faze duktilnog loma prema CGM modelu

$\alpha, \beta$  = konstante čije je vrednosti Thomason odredio primenom modela jedinične ćelije ( $\alpha = 0,1$  i  $\beta = 1,2$ ) u izrazu kriterijuma početka spajanja šupljina i završne faze duktilnog loma prema CGM modelu

$r$  = odnos poluprečnika šupljine i rastojanja dve susedne šupljine u izrazu kriterijuma početka spajanja šupljina i završne faze duktilnog loma prema CGM modelu

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  = glavne deformacije date jednačinom za određivanje  $r$  u izrazu kriterijuma početka spajanja šupljina i završne faze duktilnog loma prema CGM modelu

$(R/R_0)_c$  = kritična vrednost parametra oštećenja materijala

$CTOA$  = ugao otvaranja vrha prsline (Crack Tip Opening Angle) [°]

$COD$  = otvaranje prsline (Crack Opening Displacement) [m]

$\delta_5$  = neposredno otvaranje vrha prsline za priraštaj dužine prsline od 5 mm [m]

$SENB$  = epruveta za savijanje u tri tačke (Single-Edge Notched Bend Specimen)

$v_{LL}$  = pomeranje napadne tačke sile [m]

$\Delta U_{pl}$  = priraštaj rada utrošenog pri plastičnoj deformaciji elementa zapremine  $\Delta V = wbh$  [J]

$w$  = širina datog KE [m]

$b$  = dužina datog KE [m]

$h$  = visina datog KE [m]

$t$  = vreme [h]

$W_{pl}$  = specifični rad plastičnog deformisanja [ $J/m^2$ ]

$\overline{W}_{pl}$  = srednja vrednost specifičnog rada plastičnog deformisanja [ $J/m^2$ ]

$\Delta a$  = priraštaj dužine prsline [m]

$l_c$  = karakteristično rastojanje u analizi MKE [m]

$\lambda$  = srednji slobodni put između nemetalnih uključaka ili čestica sekundarnih faza pri numeričkom modelovanju žilavosti loma [m]

$E$  = modul elastičnosti [GPa]

$n$  = koeficijent deformacionog ojačavanja

$d_T$  = mikrostrukturni parametar

$\sigma_{ys}$  = napon tečenja [MPa]

$\varepsilon_m$  = maksimalno suženje preseka [%]

$\varepsilon_c$  = kritična vrednost stvarne deformacije [%]

$\varepsilon_i$  = vrednost deformacije oko vrha prsline pri kojoj dolazi do nestabilnog rasta [%]

$V_f$  = zapreminski udeo čestica, tj. procenat šupljina u plastičnoj zoni [%]

$\nu$  = Poisson-ov koeficijent

$k$  = smicajno naprezanje

$\varepsilon_B$  = veličina plastične deformacije [%]

$D$  = srednji prečnik čestica sekundarnih faza [m]

$f_v$  = zapreminski udeo prisutnih faza [vol.%]

$T_\beta = \beta$  prelazna temperatura legure [ $^{\circ}C$ ]

$IC$  = infracrveno

$SM$  = svetlosna mikroskopija

$XRD$  = rendgenostrukturalna analiza difrakcijom X-zraka (X-Ray Diffraction)

$XRF$  = fluorescencija X-zraka (X-Ray Fluorescence)

$L_\beta$  = veličina prvobitnog zrna  $\beta$  faze [m]

$L_{K\alpha}$  = širina kolonija lamela  $\alpha$  faze [m]

$\lambda_\alpha$  = širina lamela odnosno veličina ravnoosnih ili globularnih zrna  $\alpha$  faze [m]

$\lambda_{\alpha'}$  = širina pločica  $\alpha'$  martenzita [m]

$\lambda_\beta$  = međusobno rastojanje čestica  $\alpha$  odnosno pločica  $\alpha'$  faze izraženo preko srednjeg slobodnog puta kroz  $\beta$  osnovu [m]

$SE$  = sekundarni elektroni (Secondary Electrons)

$BSE$  = povratno rasuti elektroni (Backscattered Electrons)

$HRC$  = tvrdoća po Rockwell-u

$R_a$  = hrapavost površine [m]

$F_n$  = normalno kontaktno opterećenje [N]

$v$  = linearna brzina klizanja [m/s]

$f$  = koeficijent trenja

$F_t$  = sila trenja [N]

$V$  = zapremina pohabanog materijala [m<sup>3</sup>]

$h$  = širina traga habanja [m]

$k$  = faktor, tj. koeficijent, habanja

$s$  = ukupna dužina putanje klizanja [m]

$HV_m$  = mikrotvrdoća po Vickers-u [MPa]

SEI = spektroskopija elektrohemijske impedancije (*engl.* Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)

ZKE = zasićena kalomelova elektroda

$E_{ok}$  = potencijal otvorenog kola [V]

$E_{kor}$  = stabilan korozioni potencijal [V]

$j_{kor}$  = gustina struje korozije [A/m<sup>2</sup>]

$R_Q$  = otpornost elektrolita [ $\Omega \cdot m^2$ ]

$R_p$  = otpornost poroznog sloja [ $\Omega \cdot m^2$ ]

$C_p$  = kapacitivnost poroznog sloja [F/m<sup>2</sup>]

$R_b$  = otpornost kompaktnog barijernog sloja [ $\Omega \cdot m^2$ ]

$C_b$  = kapacitivnost kompaktnog barijernog sloja [F/m<sup>2</sup>]

CPE = element sa konstantnim faznim uglom

$n$  = koeficijent jednačine za određivanje kapacitivnosti sloja sa vrednošću između 0 i 1

$n_b, n_p$  = koeficijent jednačine za određivanje kapacitivnosti barijernog i poroznog sloja sa vrednošću između 0 i 1, respektivno

$Z_w$  = Warburg-ova impedancija

$C$  = kapacitivnost [F/m<sup>2</sup>]

$R$  = otpornost [ $\Omega \cdot m^2$ ]

$HV$  = tvrdoća po Vickers-u [MPa]

MTS = mikro zatezne epruvete (Micro Tension Specimen)

65Si7 = čelik Fe-0,65C-1,65Si-0,80Mn-0,0145-0,020P

$E_{uk}$  = ukupna energija loma [J]

$E_i$  = energija iniciranja, odnosno nastanka, prsline [J]

$E_p$  = energija rasta prsline [J]

%DL = udeo duktilnog loma u ukupnom procesu loma [%]

$CTOD_c$  = kritična vrednost otvaranja vrha prsline čija vrednost odgovara početku nestabilnog rasta prsline [m]

$N$  = registrovan broj ciklusa pri cikličnom opterećenju epruveta za ispitivanje brzine rasta zamorne prsline

$a$  = dužina zamorne prsline [m]

$\Delta F$  = opseg promenljive sile [N]

$L$  = raspon oslonaca [m]

$B$  = debljina epruvete [m]

$W$  = širina (visina) epruvete [m]

$f(a/W)$  = geometrijski član jednačine za proračun faktora intenziteta napona i opsega faktora intenziteta napona

$C, m$  = koeficijenti u jednačini Paris-a

$K_I, K_Q$  = faktor intenziteta napona [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]

$F_Q$  = vrednost sile koja se očitava sa dijagrama  $F$ - $CMOD$  [N]

$\Delta a$  = priraštaj dužine prsline [m]

$F_i$  = vrednost sile u trenutku  $i$  [N]

$F_{max}$  = maksimalna vrednost sile [N]

$P_{Ni}$  = normalizovana vrednost sile u trenutku  $i$  [N]

$a_{eff}$  = efektivna dužina prsline [m]

$r_{pl}$  = veličina plastične zone [m]

$\eta$  = koeficijent u jednačini određivanja normalizovane vrednosti sile

$CMOD_{pl}$  = vrednost  $CMOD$  plastične deformacije [m]

$b, c, d$  = koeficijenti u jednačini ekstrapolirane krive  $P_{Ni}$ - $CMOD_{pl}$

$P_{Nfi,i}$  = ekstrapolirana normalizovana vrednost sile u trenutku  $i$  [N]

$CTOD_{max}$  = vrednost  $CTOD$  pri dostizanju maksimalne sile [m]

$CTOD_{BL0,2}$  = vrednost  $CTOD$  koju označava presek  $R$ -krive sa pravom linijom paralelnom sa linijom zatupljivanja (*engl.* blunting, BL) sa odsečkom na apscisi za priraštaj dužine prsline od 0,2 mm [m]

$S$  = raspon oslonca [m]

$r_y$  = poluprečnik plastične zone ispred vrha prsline [m]

$SSM$  = stereo svetlosni mikroskop

$\Delta a_{ZR}$  = konačna širina zone razvlačenja [m]

$n$  = koeficijent deformacionog ojačavanja

$l$  = rastojanje ispred vrha prsline [m]

$f_{va}$  = zapreminski udeo  $\alpha$  faze [vol.%]

$f_{v\alpha'}$  = zapreminski udeo  $\alpha'$  faze [vol.%]

$f_{v\beta}$  = zapreminski udeo  $\beta$  faze [vol.%]

$a, c$  = parametri kristalne rešetke [m]

$M_f$  = temperatura završetka martenzitne transformacije [°C]

$W_R$  = brzina habanja [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]

$|Z|$  = modul impedanse [ $\Omega \cdot \text{m}^2$ ]

$\theta$  = fazni ugao [°]

$f$  = frekvencija [Hz]

$d$  = debljina oksidnog sloja [m]

$C$  = kapacitivnost [ $\text{F}/\text{m}^2$ ]

$\varepsilon$  = dielektrična konstanta oksida [ $\text{F}/\text{m}$ ]

$\varepsilon_0$  = dielektrična permitivnost vakuumu ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m)

$A$  = površina oksidnog sloja [ $\text{m}^2$ ]

$R_{p0,2}$  = napon tečenja [MPa]

$R_m$  = zatezna čvrstoća [MPa]

$A$  = izduženje pri lomu [%]

$\Delta a_B$  = priraštaj dužine prsline nastao usled njenog zatupljivanja (*engl.* blunting, BL) [m]

$r_{y\max}$  = najveća dimenzija plastične zone ispred vrha prsline [m]

$f_0$  = početni zapreminski udeo šupljina CGM modela

$f_N$  = zapreminski udeo sekundarnih šupljina CGM modela

$q_1, q_2, q_3$  = parametri CGM modela

$\varepsilon_{eq}^p$  = ekvivalentna plastična deformacija

$-\sigma_m$  = hidrostatički pritisak [MPa]

$f_c$  = kritična vrednost zapreminskog udela šupljina [vol.%]

$SDV4$  = pomoćna promenljiva

$d$  = mikrostrukturni parametar [m]

$k$  = koeficijent habanja [ $\text{m}^3/\text{Nm}$ ]

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b>	1
<b>1. BIOMATERIJALI</b>	5
1.1. Ljudski organizam kao biološka sredina za biokompatibilne metalne materijale	8
1.2. Kost i mehanika kosti	9
1.3. Kriterijumi primene materijala u biomedicinskom inženjerstvu	11
1.4. Biokompatibilni metalni materijali za primenu u medicini	12
<b>2. TITAN I LEGURE TITANA KAO IMPLANTNI METALNI MATERIJALI</b>	16
2.1. Titan	17
2.2. Komercijalno čist (CP) titan	19
2.3. Konvencionalne legure titana	20
2.3.1. Uticaj legirajućih elemenata	20
2.3.2. Tipovi konvencionalnih legura titana	21
• $\alpha$ legure titana	21
• $\beta$ legure titana	22
• $\alpha+\beta$ legure titana	23
2.3.3. Mikrostruktura konvencionalnih legura titana	25
2.4. Legure titana na bazi Ti-Al jedinjenja (titan aluminidi)	28
2.5. Prednosti CP titana i legura titana za primenu u medicini	29
2.6. Primena legura titana u ortopediji	31
2.6.1. Zglobne proteze	31
2.6.2. Fiksatori lomova	32
<b>3. UTICAJ MIKROSTRUKTURNIH KARAKTERISTIKA NA MEHANIČKA SVOJSTVA LEGURA TITANA</b>	34
3.1. $\alpha+\beta$ legure	34
3.2. $\beta$ legure	40
<b>4. KOROZIJA METALNIH IMPLANTNIH MATERIJALA I POJAVA POVRŠINSKIH OKSIDA</b>	42



4.1. Hemijska sredina koroziona za metalne materijale	42
4.2. Metode ispitivanja rastvorljivosti metalnih materijala	44
4.3. Elektrohemijska analiza	45
4.4. Pasivni površinski slojevi	46
4.5. Koroziono ponašanje biomedicinskih legura titana	47
4.6. Zamor metalnih implantnih materijala izazvan korozijom ili trenjem i korozijom	51
<b>5. HABANJE METALNIH IMPLANTNIH MATERIJALA</b>	<b>54</b>
<b>6. RAZVOJ NOVIH LEGURA TITANA ZA BUDUĆU PRIMENU U MEDICINI</b>	<b>59</b>
6.1. Izrada legura nove generacije primenom klasičnih metalurških procesa	59
6.2. Izrada nanočestičnih materijala primenom postupaka intenzivnog (jakog) plastičnog deformisanja (SPD)	62
6.2.1. SPD prerada metalnih materijala	63
6.2.2. Svojstva metalnih materijala dobijenih primenom SPD procesa	65
6.2.3. Primena metalnih materijala dobijenih SPD preradom	67
<b>7. ODREĐIVANJE PARAMETARA MEHANIKE LOMA LEGURA TITANA PRIMENOM METODE KONAČNIH ELEMENATA (MKE) I MIKROMEHANIČKIH MODELA</b>	<b>69</b>
7.1. Modelovanje duktilnog loma primenom metode konačnih elemenata (MKE)	69
7.1.1. Formulacija MKE i primena MKE u mehanici materijala	69
7.1.2. Primena MKE u elasto-plastičnoj mehanici loma (EPML) i lokalnom pristupu duktilnom lomu	76
7.2. Modelovanje žilavosti loma primenom mikromehaničkih modela	84
<b>8. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK I NUMERIČKO MODELOVANJE</b>	<b>88</b>
8.1. Materijal i izrada	89
8.1.1. Konvencionalni postupak izrade legura	89
8.1.1.1. Legura Ti-6Al-4V ELI	89
8.1.1.2. Legura Ti-13Nb-13Zr	89
8.1.2. Savremeni SPD postupak izrade legura	90

8.2. Mikrostrukturna ispitivanja	91
8.2.1. SM analiza	91
8.2.2. SEM analiza	92
8.2.3. Rendgenostrukturna analiza	92
8.3. Tribološka ispitivanja	92
8.3.1. Ispitivanje makro trenja i habanja	93
8.3.2. Ispitivanje mikro trenja i habanja	96
8.4. Elektrohemijska ispitivanja	97
8.4.1. Ispitivanja na sobnoj temperaturi	98
8.4.2. Ispitivanja na temperaturi od 37 °C	99
8.5. Mehanička ispitivanja	100
8.5.1. Ispitivanje tvrdoće	100
8.5.2. Ispitivanje zateznih karakteristika	100
8.5.2.1. Konvencionalno izrađene legure	100
8.5.2.2. Legure izrađene HPT postupkom	103
8.5.3. Ispitivanje udarne žilavosti	104
8.5.4. Ispitivanje mehanike loma	105
8.5.4.1. Određivanje brzine rasta zamorne prsline	105
8.5.4.2. Određivanje žilavosti loma	107
8.6. Modelovanje zateznih karakteristika i parametara mehanike loma	111
8.6.1. Modelovanje nastanka duktilnog loma primenom MKE	111
8.6.2. Modelovanje parametara mehanike loma primenom mikromehaničkih modela	114
<b>9. REZULTATI</b>	115
9.1. Konvencionalni postupak izrade legura	115
9.1.1. Legura Ti-6Al-4V ELI	115
9.1.1.1. Mikrostrukturne karakteristike	115
9.1.1.2. Tribološke karakteristike	120
9.1.1.2.1. Makro habanje i trenje	120
9.1.1.2.2. Mikro habanje i trenje	133
9.1.1.3. Elektrohemijske karakteristike	158
9.1.1.3.1. Karakterizacija na sobnoj temperaturi	158
9.1.1.3.2. Karakterizacija na 37 °C	166

9.1.1.4. Mehaničke karakteristike	169
9.1.1.4.1. Zatezna svojstva	169
9.1.1.4.2. Udarne žilavost	175
9.1.1.4.3. Otpornost prema rastu zamorne prsline	179
9.1.1.4.4. Žilavost loma	185
9.1.1.5. Modelovanje i proračun žilavosti loma	198
9.1.1.5.1. Primena lokalnog pristupa u analizi nastanka duktilnog loma	199
9.1.1.5.2. Primena lokalnog pristupa u analizi početka rasta prsline i njenog stabilnog rasta	203
9.1.1.5.3. Predviđanje žilavosti loma primenom mikromehaničkih modela	208
9.1.2. Legura Ti-13Nb-13Zr	211
9.1.2.1. Mikrostrukturne karakteristike	211
9.1.2.2. Tribološke karakteristike	214
9.1.2.3. Elektrohemijske karakteristike	223
9.1.2.3.1. Karakterizacija na sobnoj temperaturi	223
9.1.2.3.2. Karakterizacija na 37 °C	228
9.1.2.4. Mehaničke karakteristike	229
9.1.2.4.1. Zatezna svojstva	229
9.1.2.4.2. Žilavost loma	232
9.1.2.5. Modelovanje i proračun žilavosti loma	233
9.1.2.5.1. Primena lokalnog pristupa u analizi početka rasta prsline	234
9.1.2.5.2. Predviđanje žilavosti loma primenom mikromehaničkih modela	237
9.2. HPT postupak izrade legura	239
9.2.1. Legura Ti-6Al-4V ELI	239
9.2.1.1. Mikrostrukturne karakteristike	239
9.2.1.1.1. HPT deformacija na sobnoj temperaturi	239
9.2.1.1.2. HPT deformacija na 500 °C	244
9.2.1.2. Mehaničke karakteristike	248
9.2.1.2.1. Zatezna svojstva	248
9.2.1.2.2. Mehanizam loma	251
9.2.2. Legura Ti-13Nb-13Zr	257
9.2.2.1. Mikrostrukturne karakteristike	257
9.2.2.2. Mehaničke karakteristike	259
9.2.2.2.1. Zatezna svojstva	259

9.2.2.2.2. Mehanizam loma	260
<b>10. DISKUSIJA</b>	263
10.1. Razvoj mikrostrukture	268
10.1.1. Uticaj parametara termičke i termomehaničke obrade	269
10.1.2. Uticaj parametara HPT deformacije	272
10.2. Uticaj mikrostrukture na tribološka svojstva	277
10.2.1. Makro tribološka svojstva	277
10.2.1.1. Brzina i mehanizam habanja	277
10.2.1.2. Koeficijent trenja	283
10.2.2. Mikro tribološka svojstva	285
10.2.2.1. Brzina habanja	285
10.2.2.2. Trenje i mehanizam oštećenja	286
10.2.2.3. Uticaj Ringer-ovog rastvora	292
10.3. Uticaj mikrostrukture na koroziona svojstva	294
10.3.1. Spontana oksidacija u fiziološkom rastvoru	294
10.3.2. Ponašanje pri anodnoj polarizaciji	296
10.3.3. Karakteristike oksidnih filmova	301
10.3.4. Korelacija ponašanja pri habanju i koroziji	303
10.4. Uticaj mikrostrukture na osnovna mehanička svojstva	305
10.4.1. Zatezna svojstva	305
10.4.2. Udarna žilavost	312
10.5. Uticaj mikrostrukture na parametre mehanike loma	313
10.5.1. Brzina rasta zamorne prsline, $da/dN$	313
10.5.2. Žilavost loma	315
10.5.2.1. Kritične vrednosti CTOD i kriva otpornosti	316
10.5.2.2. Kritični faktor intenziteta napona $K_{Ic}$	318
10.6. Analiza numeričkog proračuna otpornosti prema lomu	321
10.6.1. Nastanak prsline mehanizmom duktilnog loma	321
10.6.2. Početak rasta i stabilan rast prsline	322
10.7. Valjanost primenjenih mikromehaničkih modela	324
<b>11. ZAKLJUČCI</b>	326

<b>LITERATURA</b>	335
<b>Biografija autora</b>	360
<b>Prilog 1: Izjava o autorstvu</b>	
<b>Prilog 2: Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije</b>	
<b>Prilog 3: Izjava o korišćenju</b>	

## UVOD

Poboljšanje kvaliteta ljudskog života i produženje radnog i životnog veka čoveka osnovne su preokupacije modernog doba. Stoga je razvoj implantnih materijala za primenu u biomedicinskom inženjerstvu od izuzetnog značaja. Metalni materijali čije bi karakteristike omogućile izradu dugotrajnijih ortopedskih implanata, kao što su veštački kukovi ili zglobove proteze ramena i kolena, predmet su istraživanja već dugi niz godina.

Naime, prirodni zglobovi koji predstavljaju deo artikularnog sistema čoveka su kompleksne i veoma delikatne strukture sposobne da funkcionišu i pod velikim opterećenjem i kritičnim uslovima. Nažalost podložni su degenerativnim i inflamatornim bolestima, koje negativno utiču na njihovu funkcionalnost i često zahtevaju izvođenje hiruških zahvata u cilju smanjenja postojećeg bola i povećanja pokretljivosti zgloba. Kada je degeneracija zglobova isuviše velika vrši se zamena svih oštećenih površina veštačkim implantnim materijalima. Međutim, ortopedski implanti zbog složenosti pokreta u ljudskom organizmu trpe različita mehanička opterećenja u korozionoj sredini kakvu predstavljaju telesne tečnosti, koja mogu dovesti do oštećenja i loma implanta tokom radnog veka. Stoga je neophodno da se materijali za izradu ortopedskih implanata, uz biološku inertnost u odnosu na živi organizam i odlično srastanje implanta sa kostima i mišićnim tkivima, odlikuju korozionom postojanošću, dobrim mehaničkim karakteristikama i otpornošću prema habanju i nastanku loma. Zato je izbor odgovarajućeg, kompatibilnog materijala najznačajniji aspekt dizajniranja ortopedskih implanata.

Legure titana su najčešće korišćeni implantni materijal današnjice, ne samo kada je u pitanju ortopedska hirurgija nego i druge specijalističke oblasti medicine. Zahvaljujući izuzetnoj kombinaciji svojstava, ovi metalni biomaterijali već nekoliko decenija u velikoj meri zamenjuju druge implantne metalne materijale (nerđajuće čelike, Co-Cr-Mo legure). Do skoro se smatralo da komercijalna legura Ti-6Al-4V (mas.%), razvijena prvenstveno za primenu u aeronautici, zadovoljava sve uslove neophodne za izradu veštačkih zglobova, s obzirom na to da se ova  $\alpha+\beta$  legura titana u poređenju sa drugim komercijalnim metalnim implantnim materijalima odlikuje znatno boljom biokompatibilnošću, otpornošću prema mehaničkim oštećenjima i koroziji u statičkim uslovima [1].

Međutim, novije studije su pokazale da prisustvo vanadijuma u leguri Ti-6Al-4V može dovesti do citotoksičnih reakcija implanta sa telesnim tečnostima i tkivima, što se nepovoljno odražava na zdravlje ljudi [2,3]. Utvrđeno je da oksidni sloj, koji se obrazuje na površini implantnog materijala u kontaktu sa telesnim tečnostima, nije dovoljno postojan da zaštiti implant od daljeg oštećenja izazvanog korozijom. Pojava vanadijum oksida u površinskom oksidnom sloju smanjuje njegovu otpornost prema razlaganju, što ima za posledicu manju korozionu postojanost implanta i veću koncentraciju oslobođenih metalnih jona [2-4]. Mehanička nestabilnost zaštitnog oksidnog sloja, takođe, negativno utiče na i onako lošija tribološka svojstva ove legure titana [4].

U cilju poboljšanja svojstava implantnih materijala na bazi titana, prvenstveno njihove biokompatibilnosti i korozione postojanosti u uslovima dinamičkog opterećenja i mehaničkog oštećenja, ali i postizanja modula elastičnosti koji bi bio što približniji modulu elastičnosti ljudske kosti kako kost koja je u dodiru sa ugrađenim implantom ne bi trpela dalja strukturna oštećenja [2-7], vrše se istraživanja u dva pravca. Poslednjih godina se razvoju novih legura titana boljih koroziono-tribo-mehaničkih karakteristika u odnosu na standardnu leguru Ti-6Al-4V poklanja izuzetna pažnja. Kao rezultat ovih istraživanja pojavile su se legure Ti-Nb-Zr (TNZ) i Ti-Nb-Zr-Ta (TNZT)  $\beta$  tipa, čija svojstva, pre svega biokompatibilnost i nizak modul elastičnosti, prevazilaze svojstva najviše eksploatisane legure titana. Međutim, ispitivanje otpornosti ovih legura prema nastanku oštećenja i lomu je i dalje od primarnog interesa zbog velikog broja faktora koji utiču na određivanje optimalnog sastava legure, parametara izrade i termomehaničke obrade implantnog materijala. S druge strane, istraživanja koja bi omogućila poboljšanje svojstava komercijalne legure Ti-6Al-4V još uvek su veoma aktuelna, jer ponašanje legure pri izlaganju agresivnoj korozionoj sredini, u uslovima trenja i promenljivog opterećenja veoma zavisi od mikrostrukturnog stanja. Bolja mehanička, koroziona i tribološka svojstva mogu se, dakle, obezbediti kontrolom morfoloških karakteristika mikrostrukture i preraspodele legirajućih elemenata, koja se postiže pažljivim izborom parametara izrade, termičke i termomehaničke obrade.

Novija istraživanja su pokazala da pored optimizacije parametara konvencionalnih postupaka izrade i prerade implantnih materijala postoji mogućnost daljeg poboljšanja eksploatacionih svojstava legura titana preko uticaja proizvodnih parametara uvođenjem novih tehnoloških postupaka dobijanja sitnozrnih (*engl.* ultrafine-grained, UFG), odnosno nanočestičnih, materijala [8]. Savremeni postupci intenzivnog (jakog) plastičnog deformisanja (*engl.* severe plastic deformation, SPD) materijala koji je podvrgnut visokom hidrostatičkom pritisku omogućavaju direktnu

transformaciju konvencionalnih makročestičnih materijala u submikronske i nanočestične materijale, što daje pozitivne rezultate. Sitnozrni materijali dobijeni primenom SPD postupaka odlikuju se izuzetno visokim vrednostima čvrstoće i plastičnosti, kao i poboljšanom biokompatibilnošću, otpornošću prema zamoru i oštećenju, što je od posebne važnosti za njihovu buduću primenu u medicinske svrhe.

Predviđanje ponašanja implantnih legura titana pri oštećenju i lomu od izuzetnog je značaja za dalji razvoj ove grupe materijala i njihovu primenu, pa su poslednjih nekoliko decenija uloženi veliki napor u oblasti kontinualne mehanike oštećenja (*engl.* continuum damage mechanics, CDM) kako bi se što tačnije opisalo i predvidelo ponašanje ovih materijala kada su izloženi različitim vrstama naprezanja. CDM koncept modelovanja razvoja oštećenja u materijalu se pre svega bazira na mikromehaničkom pristupu rešavanja problema oštećenja materijala, odnosno na mikro-makro predviđanju ponašanja ispitivanog materijala. Drugim rečima, ponašanje oštećenja materijala na mikro nivou se objašnjava praćenjem makro parametara oštećenja materijala lokalnim pristupom. Lokalni pristup modelovanja duktilnog loma (nukleacija, rast i spajanje šupljina) do sada je uspešno primenjivan prilikom opisa oštećenja i loma čeličnih materijala i legura kod kojih su uključci, prisutni u materijalu, predstavljali mesta nukleacije šupljina. Međutim, lom do koga dolazi usled nukleacije i rasta šupljina ne javlja se samo kod čelika, kao materijala koji sadrže tvrde uključke, već je primećen i kod drugih konstrukcionih materijala, koji sadrže meke uključke, kao što su to  $\alpha+\beta$  legure titana. Iz tog razloga se u novije vreme istraživanja, vezana za mehaniku loma legura titana, zasnivaju na razvoju i primeni dobro poznatih Rice-Tracy i Gurson-Tvergaard modela duktilnog loma kako bi se predvidelo ponašanje dvofaznih implantnih legura titana prilikom loma. Da bi se, pak, primenili mikromehanički modeli neophodno je poznavati zavisnost ponašanja ovih implantnih materijala u uslovima nastanka loma od relevantnih mikrostrukturnih i proizvodnih parametara.

Imajući to u vidu, istraživanja izvedena u okviru ove doktorske disertacije imala su za cilj da se definiše uticaj mikrostrukturnih promena ostvarenih termičkom odnosno termomehničkom obradom na mehaničko ponašanje pri statičkom i dinamičkom opterećenju komercijalne Ti-6Al-4V i legure Ti-13Nb-13Zr kao potencijalnog implantnog materijala, njihovu korozionu postojanost i otpornost na habanje u sredini koja simulira telesne tečnosti ljudskog organizma, kako bi se sagledala mogućnost projektovanja implantnog materijala optimalnih svojstava i objasnio složeni mehanizam loma, koji zahteva određivanje mikromehaničkih kriterijuma za pouzdano predviđanje razvoja oštećenja. Poseban cilj disertacije predstavljala je izrada legura od interesa



savremenim postupkom dobijanja nanočestičnih materijala i analiza uticaja proizvodnih parametara na mehaničke karakteristike i promenu mehanizma loma legura usitnjene mikrostrukture.

U tu svrhu izvedena je detaljna mikrostrukturna i fraktografska analiza, određivanje osnovnih mehaničkih, elektrohemijskih i triboloških karakteristika, otpornosti prema lomu i nivoa nastalog oštećenja, kao i razvoj kombinovanog eksperimentalno-numeričkog postupka određivanja nastanka i početka rasta prsline. Analiza otpornosti prema oštećenju i lomu obuhvatila je određivanje parametara linearno-elastične i elasto-plastične mehanike loma: žilavosti loma materijala pri ravnom stanju deformacije ( $K_{Ic}$ ), kritičnog otvaranja vrha ( $CTOD_i$ ) i usta prsline ( $CMOD_i$ ) i kriva otpornosti. Valjanost predloženog numeričkog proračuna nastanka i početka rasta prsline primenom metode konačnih elemenata (MKE) utvrđena je na osnovu poređenja proračunatih vrednosti geometrijskih parametara ( $CTOD_i$  i  $CMOD_i$ ) i parametra  $K_{Ic}$  sa eksperimentalno dobijenim vrednostima.

Rezultati izvedenih istraživanja uporedo sa primenom modifikovanih mikromehaničkih modela za predviđanje ponašanja legura titana tokom njihove upotrebe u ljudskom organizmu treba da doprinesu izradi kvalitetnijih ortopedskih implanata.

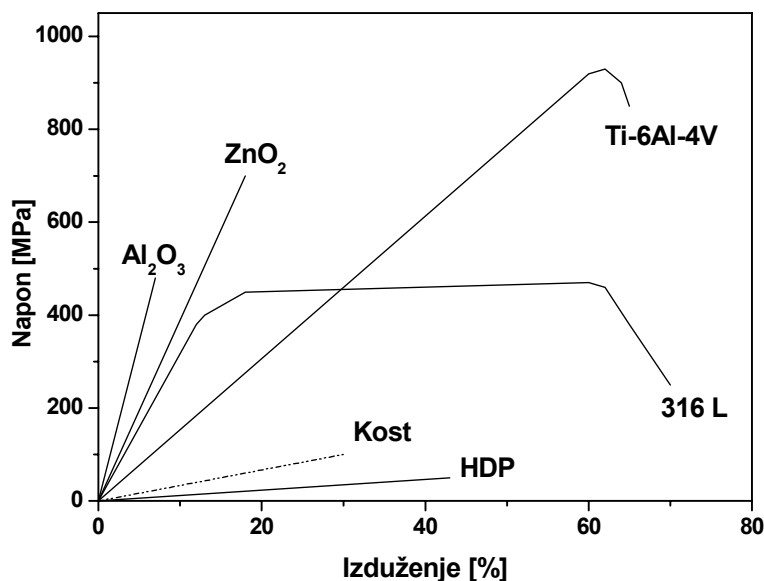
## 1. BIOMATERIJALI

Biomaterijal može se definisati kao bilo koji materijal od koga se proizvode komponente i sklopovi koji se ugrađuju (implantiraju) u ljudski organizam da bi zamenili određeni deo ili određenu funkciju ljudskog organizma na siguran, pouzdan, ekonomičan i fiziološki prihvatljiv način [2]. Široki spektar uređaja i materijala koristi se za sanaciju bolesti ili povreda ljudskog organizma, a najčešći primeri za to su upravo šavovi, zubni ispuni, kateteri, igle, pločice za fiksaciju kostiju itd. Biomaterijal stoga predstavlja sintetički, ljudskom rukom napravljen, materijal koji se koristi kao zamena delova živog sistema ili kao materijal izrađen da bi funkcionisao u neposrednom kontaktu sa živim tkivima sa ciljem zamene ili nadogradnje strukturnih komponenta ljudskog organizma, kako bi se nadoknadila (nadomestila) oštećenja do kojih u organizmu dolazi usled starenja, bolesti ili nesrećnih slučajeva. U tabeli 1.1. ilustrativno su prikazane prednosti, nedostaci i primenljivost četiri osnovne grupe sintetičkih materijala, koji se koriste za implantaciju.

Tabela 1.1: Grupe biomaterijala koji se koriste u medicini [2].

<i>Materijal</i>	<i>Prednosti</i>	<i>Nedostaci</i>	<i>Primeri primene</i>
<b>Polimeri</b> (najlon, silikon, guma, poliester, politetrafluoroetilen, itd.)	otporni, laki za izradu	slabi, deformišu se sa vremenom, moguća degradacija	krvni sudovi, različita meka tkiva, uho, nos, čašica kuka, šavovi
<b>Metali</b> (Ti i legure Ti, legure Co-Cr, Au, Ag, nerđajući čelici, itd.)	čvrsti, žilavi, duktilni	moguća korozija, velika gustina, teški za proizvodnju	veštački zglobovi, dentalni implantati, pločice za fiksaciju kostiju, žice za fiksaciju, zavrtnji za fiksaciju
<b>Keramika</b> (alumina – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cirkonija – ZnO <sub>2</sub> , kalcijum fosfati – uključujući hidroksiapatit, karbon)	izuzetno biokompatibilni	krti, neotporni, slabi pri kidanju	dentalni i ortopedski implantati
<b>Kompoziti</b> (karbon-karbon, vlaknima ojačani cementi)	čvrsti	teški za izradu	kostni cementi, dentalni ispuni

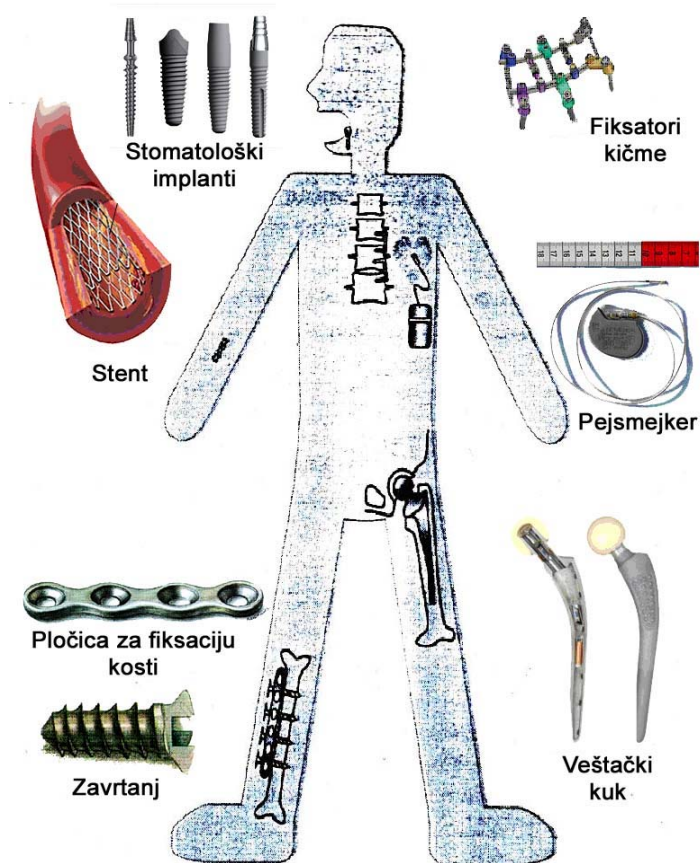
Zbog svojih izuzetnih mehaničkih karakteristika (slika 1.1) i izuzetne elektroprovodnosti, biokompatibilni metalni materijali koriste se za izradu različitih medicinskih implanata, kao što su veštački zglobovi, stomatološki implantati, veštačka srca, spojnice, fiksacione pločice, žice i stentovi (slika 1.2), ali i medicinskih elektronskih uređaja, kao što su pejsmejker elektroda i veštačko unutrašnje uho [5].



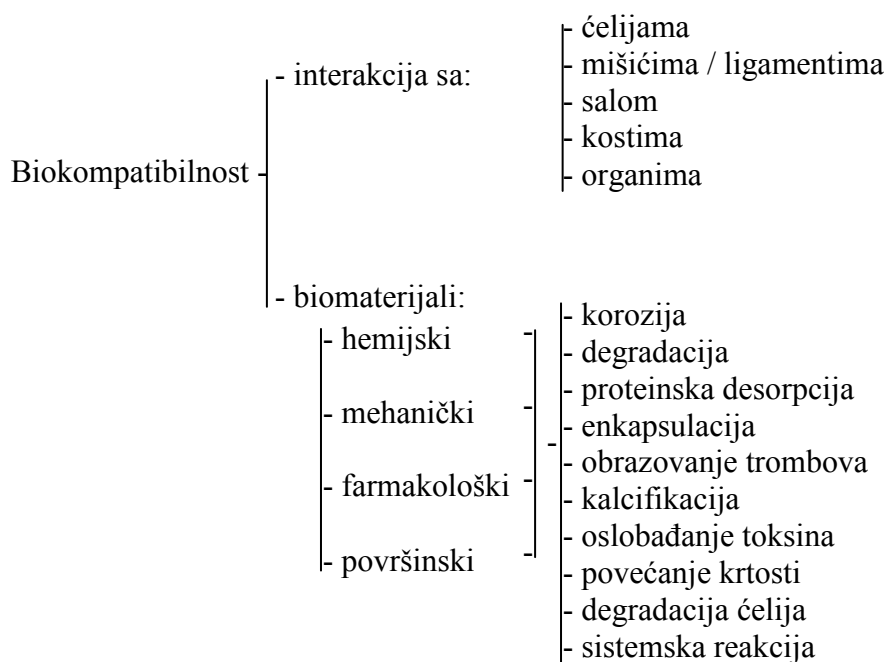
Slika 1.1. Karakteristične krive napon-izduženje ljudske kosti i različitih biomaterijala: keramičkih materijala ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ), nerđajućeg čelika tipa 316L (čelik tipa SUS316L sastava Fe-17Cr-12Ni-2Mo), legure Ti-6Al-4V i polietilena velike gustine (high-density polyethylene, HDP) [5].

Suprotno tome biološki materijal predstavlja materijal kao što su kosti, koža ili arterije, koje proizvodi živi sistem [2]. Veštački materijali koji se koriste samo u dodiru sa kožom, kao što su slušni aparati ili veštački udovi, ne ubrajaju se u grupu biomaterijala s obzirom da koža u tom slučaju deluje kao barijera koja deli živi organizam od spoljnog sveta.

Uspešnost primene biomaterijala ili implanta pre svega zavisi od tri osnovna faktora: svojstava i biokompatibilnosti implanta (slika 1.3), zdravstvenog stanja pacijenta i kompetentnosti hirurga koji implantira materijal u organizam i prati ceo proces ozdravljenja [2,6].



Slika 1.2. Shematski prikaz različitih medicinskih implanata sačinjenih od metalnih materijala [5].



Slika 1.3. Shematski prikaz biokompatibilnosti [2].

## 1.1. LJUDSKI ORGANIZAM KAO BIOLOŠKA SREDINA ZA BOKOMPATIBILNE MATERIJALE

Pod normalnim uslovima, telesne tečnosti su 0,9 % rastvori soli, koji sadrže amino kiseline i proteine [5]. Telesne tečnosti obuhvataju različite tipove fluida, kao što su tkivni fluidi, limfa i krv, ali sadrže i čvrste komponente, kao što su cirkulišuće ćelije (*engl.* wandering cells) (leukociti i makrofagi) i krvni elementi (limfociti, trombociti i eritrociti). Takođe, u normalnim uslovima vrednost pH telesnih tečnosti je 7 (mada vrednost pH usled pojave zapaljenskih procesa izazvanih povredom ili hirurškim zahvatom može pasti na 4-5), a vrednost temperature i pritiska je 37 °C i 1 atm (pri čemu unutrašnji parcijalni pritisak kiseonika predstavlja četvrtinu atmosferskog pritiska kiseonika), respektivno.

Prethodno opisana biološka sredina, kakvu predstavlja ljudski organizam, je izuzetno koroziona za metalne materijale. Pre svega, niži parcijalni pritisak kiseonika u ljudskom organizmu nego na vazduhu ubrzava proces korozije biokompatibilnih metalnih materijala, s obzirom da niži parcijalni pritisak kiseonika smanjuje brzinu oporavka pasivizirajućeg površinskog oksidnog filma nakon što se on ošteti ili ukloni sa površine materijala. U ljudskom organizmu koncentracija aktivnog kiseonika (kao što je  $O_2^-$  i  $H_2O_2$ ) može biti izuzetno visoka usled pojave zapaljenskog procesa, što vodi ka ubrzavanju procesa korozije metala prisutnih u ljudskom organizmu [7,9].

Pored toga čovek u toku dana, u proseku, načini nekoliko hiljada koraka sa učestalošću od 1 Hz. Iz tog razloga veštački kukovi i kolena, kičmeni fiksatori, pločice za fiksaciju kostiju i žice, koji su hirurškim putem ugrađeni u ljudski organizam, trpe promenljivo opterećenje, koje odgovara ciklusu hodanja pa je nivo naprezanja implanta, npr. veštačkog kuka, nekoliko puta viši od težine samog ljudskog tela. Kada su u pitanju pejsmejkeri bitno je napomenuti da promenljivo opterećenje i naprezanje odgovara aktivnosti miokarda, dok kod dentalnih implanata promenljivo opterećenje odgovara ciklusu žvakanja.

Do pojave zamora pri trenju dolazi usled napona koji se javlja pri cikličnom trenju materijala koje za posledicu ima zamor materijala. Kada dođe do zamora pri trenju strano telo (metalni implant) je statički pritisnuto uz površinu objekta koji trpi ciklično naprezanje (kost). Trenje, koje se pri tome javlja, rezultat je relativnih pomeranja, malih amplituda, na kontaktnim površinama dvaju komponenata usled koga se kompaktnost oksidnog sloja obrazovanog na površini implanta smanjuje pa se površinski sloj kruni i time omogućuje obrazovanje slobodne metalne površine [10]. Na

mestu kontakta dolazi do obrazovanja prsline, koja se relativno brzo širi, što rezultira pucanjem metalnog materijala. Veštački kukovi, pločice za fiksaciju kostiju i žice, koje se koriste u ortopedskoj hirurgiji, često trpe opterećenje uslovljeno pojavom zamora pri trenju.

Unutar ljudskog organizma trenje metalnih materijala izaziva i pojavu habanja, koje dalje vodi ka neprekidnom oslobađanju metalnih jona, metalnih jedinjenja i produkata habanja (metalnih opiljaka), mogu izazvati zatrovanost lokalnog tkiva ili obolelog organa [11], a dobar primer za to je pojava tkiva crne boje koje okružuje implant što ukazuje na pojavu metalozisa (*engl.* metallosis) u kliničkoj ortopediji [12,13].

Kada do pojave zamora materijala dođe istovremeno sa korozijom biokompatibilnog metalnog materijala govori se o pojavi zamora materijala izazvanog korozijom, mada ova pojava može biti praćena i dodatnim trenjem koje se opisuje terminom zamor materijala izazvan trenjem i korozijom.

Iz svega navedenog može se zaključiti da ljudski organizam predstavlja izuzetno agresivnu sredinu, kako sa hemijskog stanovišta, tako i sa stanovišta mehaničkih naprezanja, što u velikoj meri može uticati na smanjenje postojanosti biokompatibilnih implantnih metalnih materijala.

S obzirom da je osnovni cilj korišćenja biomaterijala zapravo poboljšanje ljudskog zdravlja obnavljanjem funkcija prirodnih živih tkiva i organa organizma, neophodno je spoznati odnose svojstava, funkcija i struktura bioloških materijala pa se stoga razlikuju tri aspekta proučavanja biomaterijala: biološki materijali, implantni materijali i njihova međusobna interakcija u organizmu.

## **1.2. KOST I MEHANIKA KOSTI**

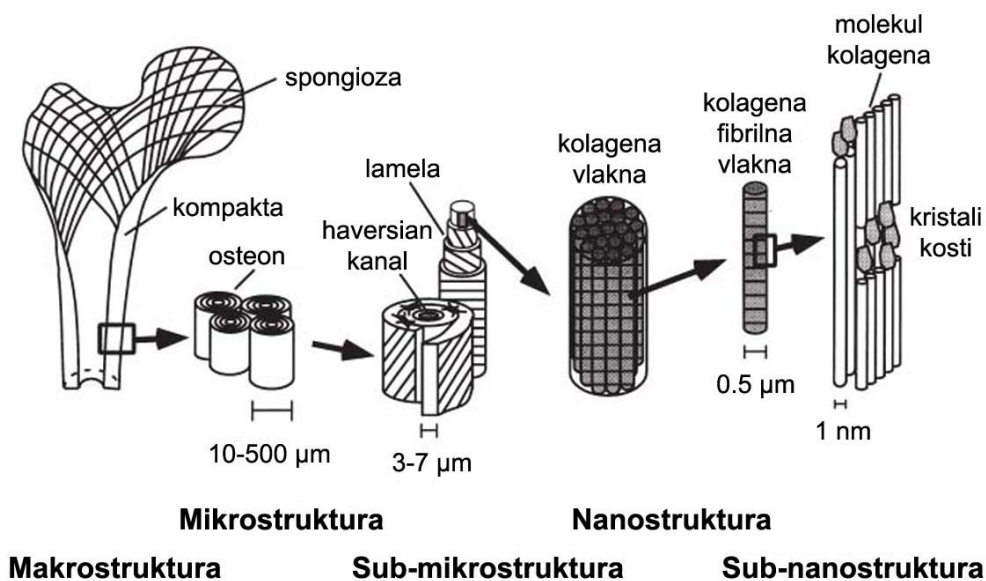
Kosti čine ljudski skelet i imaju izuzetno važnu ulogu u ljudskom organizmu s obzirom da daju potporu i oblik telu, potpora su mišićima, štite unutarnje organe i omogućavaju kretanje.

Oštećenja kosti javljaju se pri različitim kliničkim stanjima, kao što su rak ili druge bolesti koje utiču na njihovo uništavanje, a veliki broj ljudi se rađa sa deformisanim kostima ili kostima koje nedostaju u telu. Rekonstrukcija oštećenih kostiju sa ciljem obezbeđivanja mehaničkog integriteta ljudskog skeleta je neizbežna kada je u pitanju rehabilitacija pacijenta. Kosti se obično mogu samostalno regenerisati kako bi se popravila oštećenja određene veličine. Svake godine se, kao odgovor na

opterećenje koje kost trpi, obnovi 10 % koštane mase. Međutim, ako su oštećenja velika koristite se odgovarajući biomaterijali kako bi se potpomogla i omogućila potpuna reparacija kosti. Stoga, proučavanje strukture kosti (slika 1.4) i mehanike kosti (tabela 1.2) [14,15] predstavlja prvi korak u nauci o biomaterijalima, koji se koriste kako u ortopedskoj hirurgiji tako i u drugim granama medicine.

Tabela 1.2: Mehanička svojstva različitih tipova koštanog tkiva različitog mineralnog sastava [15].

Vrsta tkiva	Modul elastičnosti [GPa]	Zatezna čvrstoća [MPa]	Izduženje [%]	Žilavost loma [MPa m <sup>-1/2</sup> ]
Kost - kompakta	7 – 25	50 – 150	/	2 – 12
Kost - spongioza	0,1 – 1,0	50 – 150	/	2 – 12
Zubna gleđ	13	240	/	/
Zubni dentin	/	135	/	/
Kolagen	2	100	10	/



Slika 1.4. Shematski prikaz strukture kosti [16].

Modul elastičnosti kompaktne kosti ima vrednost u rasponu od 0,1 do 25 GPa [17], u zavisnosti od toga da li se radi o kompakti ili spongiozi. Moduli elastičnosti inertne keramike ili metala, koji se koriste za izradu ortopedskih implanata, kreću se u rasponu od 116 GPa, za legure titana, do 380 GPa, kada je reč o alumini. Ova velika razlika i nepodudaranje vrednosti modula elastičnosti kosti i implantnog materijala može značajno ugroziti integritet kosti s obzirom da se naprezanje, koje potiče od pokreta i hodanja, prenosi na kruću komponentu prisutnu u sistemu što uslovljava

rasterećenje kosti u odnosu na uobičajene uslove funkcionisanja u organizmu. Pomenuti fenomen naziva se zaštitom od naprezanja (*engl.* stress-shielding) i uslovljava prestanak procesa obnavljanja i remodelovanja koštane mase [18,19]. Pri normalnim uslovima koštana masa se neprekidno regeneriše ukoliko trpi stalno ciklično naprezanje. Ako je naprezanje kosti na neki način zaustavljeno, kao što je to slučaj usled prisustva krućeg materijala u kontaktu sa kosti, do procesa obnavljanja ne dolazi i kost se degradira, slabi i rasprskava se na površini koja se nalazi u kontaktu sa implantom. Materijali koji se odlikuju manjom krutošću, kao što su polimeri, pokazali bi bolje slaganje sa kosti kada su u pitanju vrednosti modula elastičnosti, ali sa druge strane njihova mala čvrstoća ograničava njihovu potencijalnu upotrebu. Šta više, korišćenje polimetilmetakrilata (PMMA) može usloviti potpunu degradaciju kosti usled pojave egzotermne reakcije polimerizacije, do koje dolazi nakon implantacije ovog materijala [20].

Dobro slaganje mehaničkih svojstava je neophodan uslov za biomaterijal, koji bi trebalo da funkcioniše u kontaktu sa kosti. Drugo izuzetno bitno svojstvo je mogućnost ostvarivanja stabilne međupovršine između biomaterijala i živog tkiva, što upotrebu bioaktivnih materijala čini izuzetno bitnim u ortopedskoj hirurgiji.

### **1.3. KRITERIJUMI PRIMENE MATERIJALA U BIOMEDICINSKOM INŽENJERSTVU**

Biokompatibilni metalni materijali, koji se koriste za izradu medicinskih implanata, moraju zadovoljavati određene kriterijume i posedovati sledeća svojstva [5]:

(a) *Netoksičnost.*

Netoksičnost je izuzetno bitna karakteristika implantnih materijala s obzirom da oslobađanje metalnih jona i drugih produkata može uticati na pojavu raka, deformiteta, alergija, nekroza, kalcifikacija i zapaljenskih procesa [21].

(b) *Izuzetna otpornost prema koroziji.*

U idealnom slučaju biokompatibilni metalni materijali ne bi trebalo uopšte da korodiraju kada se nalaze u dodiru sa živim tkivima pošto je njihova korozija u velikoj meri povezana kako sa toksičnošću materijala tako i sa izdržljivošću materijala koji se nalazi u ljudskom organizmu.

(c) *Izdržljivost.*

Materijali hirurški ugrađeni u ljudski organizam u vidu implanata tokom celog svog radnog veka trebalo bi da funkcionišu bez ikakvih oštećenja, što podrazumeva njihovu izuzetnu zamornu čvrstoću pri koroziji i zamornu čvrstoću



pri trenju i koroziji, ali i minimalno oslobađanje čestica prilikom pojave trenja i habanja [22,23].

(d) *Čvrstoća i žilavost.*

S obzirom da su dimenzije implanta ograničene i da moraju težiti što manjim vrednostima, vrednosti čvrstoće i žilavosti moraju biti dovoljno visoke.

(e) *Niske vrednosti modula elastičnosti (Young-ov modul).*

Young-ov modul biokompatibilnih metalnih materijala, koji se danas koriste u ortopedskoj hirurgiji, je pet do deset puta viši od Young-ovog modula kosti što je izuzetno nepovoljna karakteristika ovih materijala s obzirom da razlika modula elastičnosti metalnog materijala i kosti, koji se nalaze u kontaktu, uslovljava promenu normalnog opterećenja kosti i kao rezultat ima smanjenje gustine kosti [24]. Pomenute visoke vrednosti Young-ovog modula implantnih materijala predstavljaju jedan od osnovnih razloga daljeg razvoja biokompatibilnih metalnih materijala, koji bi se mogli koristiti za izradu medicinskih implanata.

(f) *Biokompatibilnost.*

Implantni metalni materijali moraju se odlikovati izrazitom biokompatibilnošću, odnosno izrazitim afinitetom ćelija prema površini implantnih metalnih materijala, koja se razlikuje u zavisnosti od primene materijala [25].

#### **1.4. BOKOMPATIBILNI METALNI MATERIJALI ZA PRIMENU U MEDICINI**

Korišćenje sintetičkih materijala za zamenu delova ljudskog organizma poznato je već nekoliko hiljada godina. Metalni materijali se za izradu implanata intenzivno koriste od XVI veka [26-29].

Osnovne grupe metalnih materijala koje se danas koriste u biomedicinskom inženjerstvu su nerđajući čelici, kobalt-hrom legure i legure titana [30]. Nijedna od navedenih grupa materijala nije prvenstveno razvijena za primenu u ortopediji i biomedicinskom inženjerstvu već se zbog njihove izuzetne čvrstoće i otpornosti prema koroziji ispoljene tokom primene u avio industriji, astronautici, brodogradnji i hemijskoj industriji došlo do ideje da bi se baš ti materijali mogli primeniti i za izradu medicinskih implanata. Međutim, metalni implantni odlikuju se i nekim neželjenim karakteristikama, kao što su krutost koja je veća od krutosti kojom se odlikuje kost,

velika specifična težina i nemogućnost prodiranja X-zraka, zbog čega je njihov dalji razvoj od primarnog značaja za njihovu buduću primenu u medicini.

Čelici su počeli da se koriste za izradu pločica i zavrtnjeva za fiksaciju polomljenih kostiju već tokom XIX veka. Primena čelika u ortopediji omogućila je bolju fiksaciju naprskih kostiju nego što je to ranije bio slučaj kada su za fiksaciju lomova i naprsina korišćene metalne žice. Zbog korozije, do koje je dolazilo u ljudskom organizmu, prvobitno korišćene čelike na bazi nikla i vanadijuma kasnije su zamenili ugljenični čelici. Međutim, ni ugljenični čelici nisu u potpunosti bili koroziono postojani, što je i uslovljavalo njihov toksični uticaj na ljudski organizam. Istraživanja u oblasti biokompatibilnih metalnih materijala naposljetku su doprinela razvoju nerđajućih čelika, legura kobalt-hrom-molibden (npr. Vitallium®) i legura titana koji su postepeno postali osnovni biokompatibilni medicinski materijali za primenu, kako u ortopediji, tako i u drugim granama medicine.

Nerđajući čelik, pre svega 18Cr-8Ni čelik, je kao ortopedski materijal počeo da se koristi sredinom dvadesetih godina prošlog veka. Međutim ubrzo je postalo jasno da je njegova upotreba praćena problemima korozije i zamorne čvrstoće, zbog čega je ovaj čelik i zamenjen 17Cr-14Ni-2,5Mo nerđajućim čelikom, koji je pokazao veću otpornost prema koroziji u hloridnoj sredini, kakvu predstavlja ljudski organizam. Vitallium® je pak razvijen sredinom treće decenije prošlog veka kao materijal za izradu pločica i zavrtnja za fiksaciju kostiju, a kasnije je utvrđeno i da je ova legura izuzetno otporna prema koroziji i habanju, zbog čega je i počela masovno da se koristi za izradu veštačkih zglobova i veštačkih kostiju.

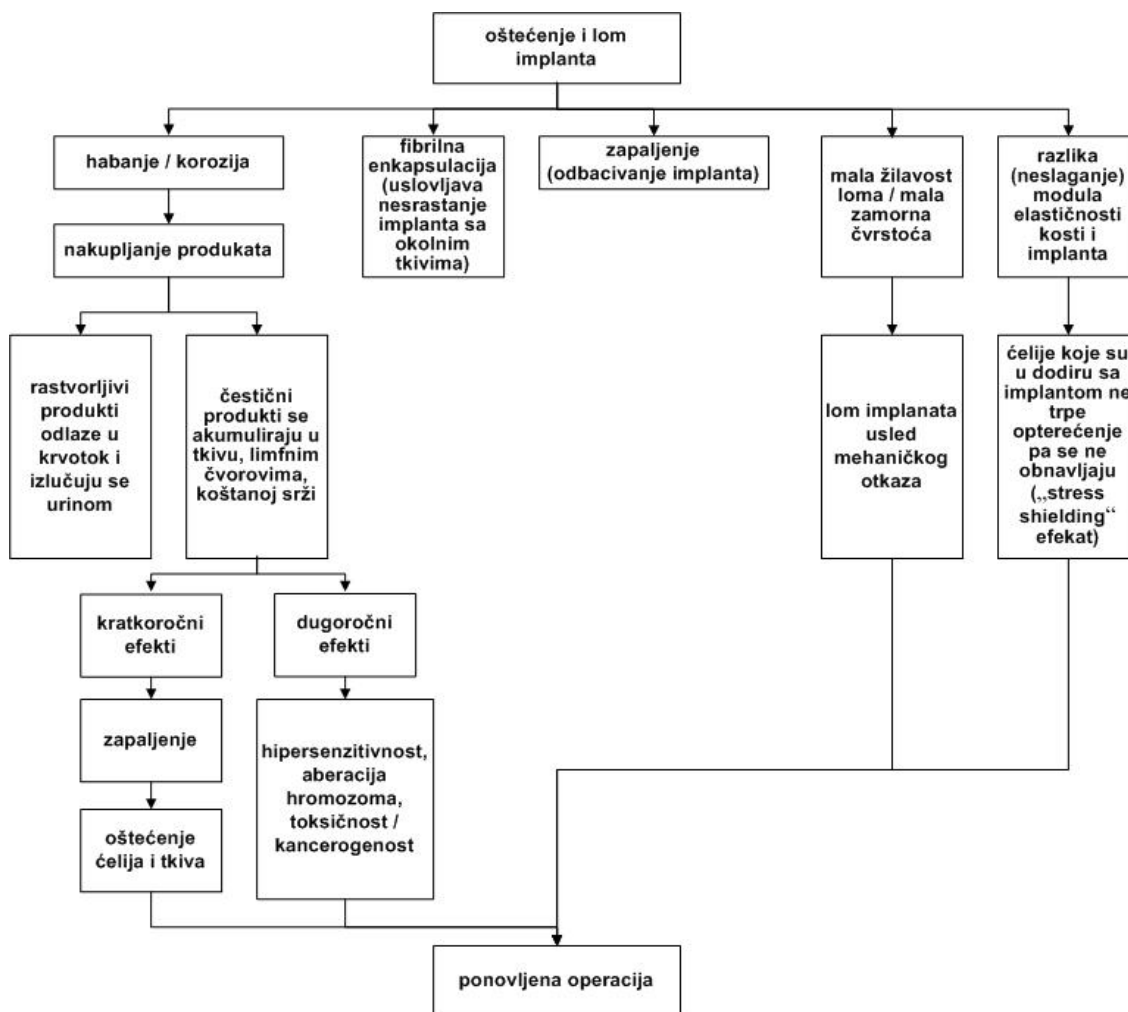
Titan je izuzetno reaktivan element, koji se u zemljinoj kori nalazi u vidu stabilnog oksida, što samo potvrđuje činjenicu da je metalni titan i kiseonik teško razdvojiti. Iz tog razloga je titan tek krajem četvrte decenije prošlog veka ušao u komercijalnu upotrebu u SAD. Iako je titan u medicinske svrhe počeo da se upotrebljava znatno kasnije nego drugi metalni biokompatibilni materijali, njegova upotreba u medicinske svrhe ubrzo je značajno uvećana zahvaljujući njegovim izuzetnim svojstvima kao što su: relativno visoka specifična čvrstoća, nizak Young-ov modul, velika biokompatibilnost i izuzetno nizak nivo toksičnosti, pogotovo kada se uporedi sa nerđajućim čelikom i Vitallium®-om. Krajem XX i početkom XXI veka osnovne komercijalne forme titana u biomedicinskom inženjerstvu postale su komercijalno čist (commercially pure, CP) titan i legura Ti-6Al-4V.

U tabeli 1.3 pregledno su navedeni metalni materijali koji se danas koriste u medicini i stomatologiji.

Tabela 1.3: Metalni materijali za primenu u medicini i stomatologiji [30].

<i>Specijalističke medicinske oblasti</i>	<i>Medicinski uređaj</i>	<i>Metalni materijal</i>
Ortopedska hirurgija	Fiksatori kičme	316L nerđajući čelik, Ti, Ti-6Al-4V
	Fiksatori kosti (pločice za fiksaciju kosti, klinovi)	316L nerđajući čelik, Ti, Ti-6Al-4V
	Veštački zglobovi	Co-Cr, Ti-6Al-4V
	Razmicači kičme	316L nerđajući čelik, Ti-6Al-4V
Kardiovaskularna medicina i hirurgija	Implantno veštačko srce	Ti
	Pejsmejker (kućište)	Ti, Ti-6Al-4V
	(elektronske žice)	Ni-Cr
	(elektroda)	Ti, Pt-Ir
	(terminal)	Ti, 316L nerđajući čelik, Pt
	Veštački zalistak (okvir)	Ti-6Al-4V
	Stent	316L nerđajući čelik, Ni-Ti, Ta
	Žica vodica	316L nerđajući čelik, Ni-Ti, Co-Cr, Pt
	Embolizaciona žica	Ti-6Al-4V, 630 nerđajući čelik, Co-Cr, Pt
Okvir	316L nerđajući čelik	
Otorinolaringologija	Veštačko unutrašnje uho (elektroda)	Pt
	Veštačka bubna opna	316L nerđajući čelik
Stomatologija	Umetak, krunica, most, spona, dentinska osnova	Au-Cu-Ag, Au-Cu-Ag-Pt-Pd, Ag-Pd-Cu-Au, Ti, Co-Cr
	Porcelanski spoj sa metalom	Au-Pt-Pd
	Dentalni implant	Ti, Ti-6Al-4V
	Ortodonska žica	316L nerđajući čelik, Co-Cr, Ni-Ti, Ti-6Al-4V
	Magnetsko pričvršćenje	Sm-Co, Nd-Fe-B, Pt-Fe-B, Pt-Fe-Nb, 444 nerđajući čelik, 316L nerđajući čelik
Opšta hirurgija	Igla za špic	304 nerđajući čelik
	Skalpel	420J1 nerđajući čelik
	Kateter	Ni-Ti, 304 nerđajući čelik, 304 nerđajući čelik, Co-Cr, Au, Pt-In
	Spajalica	630 nerđajući čelik

Pre razmatranja karakteristika materijala na bazi titana za biomedicinsku primenu neophodno je da se osvrnemo na osnovne karakteristike koje dobar implantni materijal mora da poseduje, odnosno oblasti koje se moraju razmatrati kako bi se određeni materijal koristio za izradu implanata: reakcija tkiva na implant, korozija implanta, dizajn i funkcionalnost implanta, mehanička svojstva implanta i hirurške implikacije (slika 1.5) [31,32].



Slika 1.5. Različiti uzroci oštećenja i loma implanata koji uslovljavaju ponovljenu operaciju [32].

## **2. TITAN I LEGURE TITANA KAO IMPLANTNI METALNI MATERIJALI ZA PRIMENU U ORTOPEDIJI**

U poređenju sa nerđajućim čelicima i kobalt-hrom legurama, titan se odlikuje znatno boljom specifičnom čvrstoćom. Takođe, vrednost modula elastičnosti titana je gotovo upola manja nego što je to slučaj kod nerđajućih čelika i kobalt-hrom legura, dok se na sobnoj temperaturi zahvaljujući brznoj reakciji titana sa kiseonikom na površini titana obrazuje veoma stabilan pasivizirajući, zaštitni, oksidni film [33,34]. Međutim, titan karakterišu lošija tribološka svojstva.

U svojim ranim istraživanjima Bothe sa saradnicima [35] i Leventhal [36] su pokazali da su implantni izrađeni od titana vrlo dobro prihvaćeni u organizmu životinja. Ovi rezultati su dodatno potvrđeni od strane Lainga i saradnika [37], Rhinelandera i saradnika [38], Hochmana i Mareka [39], kao i drugih istraživača koji su svojim ispitivanjima potvrdili malu sklonost ka koroziji titana tokom *in vitro* i *in vivo* ispitivanja. Kako su istakli u svojim radovima Williams i Mechim [40] i Laing [41], rezultati *in vivo* ispitivanja su potvrdili da „titan i neke legure titana predstavljaju najbolji biokompatibilni i koroziono najotporniji metalni implantni materijal u trenutnoj upotrebi“ [32,42].

Mogućnost dizajniranja i funkcionalnost metalnih implantnih materijala su izuzetno značajni s obzirom na značaj mogućnosti obrade, oblikovanja metala i poliranja [31]. Implantni metalni materijal se mora odlikovati mogućnošću obrade najsavremenijim metalurškim postupcima. Pored toga, ugrađeni implant mora ostati funkcionalan tokom svog predviđenog radnog veka i za to vreme u ljudskom organizmu ne sme degradirati putem zamora, trenja, korozije ili udarnog naprezanja. Neophodno je istaći da titan i legure titana zadovoljavaju sve ove navedene uslove.

Prilikom dizajniranja implanta, koji bi se ugradio u živi organizam, neophodno je uzeti u obzir sve karakteristike materijala na bazi titana kako bi se proizveo implant koji u najvećoj mogućoj meri odgovara zahtevima rada u ljudskom organizmu. Primer za to je izuzetna osetljivost na zarez, kako materijala na bazi titana, tako i većine metalnih materijala, pa se velika pažnja mora pokloniti završnom poliranju gotovog implanta, što je standardna procedura za izradu metalnih implanata koja ne zahteva razvoj i primenu novih tehnologija. Iskustvo u izradi metalnih implanata je pokazalo da metalurški problemi trenja i habanja mogu da se svedu na najmanju moguću meru pravilnim procesom izrade i dizajniranja implanta.

Dugogodišnja istraživanja pokazala su da mehaničke karakteristike materijala na bazi titana prevazilaze svojstva koja treba da poseduju materijali za izradu medicinskih implanta [31]. Naime, hirurški implanti moraju se odlikovati čvrstoćom većom od čvrstoće kosti i modulom elastičnosti koji su približni onima karakterističnim za ljudsku kost. Vrednost napona tečenja titana i legura titana je u opsegu od 207 do 1379 MPa, dok implantni izrađeni od materijala na bazi titana, koji se danas koriste, imaju minimalni napon tečenja od 828 MPa. Visoke vrednosti napona tečenja su od izuzetnog značaja u izradi npr. veštačkog kuka gde se cela težina tela oslanja na deo koji trpi velika naprezanja. Legura Ti-6Al-4V sa niskim sadržajem elemenata koji se intersticijski rastvaraju, tj. sa malo intersticijala (extra-low-interstitial, ELI), sa minimalnim naponom tečenja od 827 MPa omogućava izradu veštačkih kukova izuzetnih karakteristika.

Kompatibilnost modula elastičnosti implanta i kosti je od kritične važnosti za dugoročno funkcionisanje implanta ugrađenog u ljudski organizam. Da bi se obezbedilo savijanje kosti, a da pri tome ne dođe do njenog pucanja, potrebna je niska vrednost modula elastičnosti od oko 16,5 GPa. Vrednost modula elastičnosti titana je upola niža od vrednosti modula elastičnosti nerđajućeg čelika (193,1 GPa) i legura kobalt-hrom-molibden (234,4 GPa), koji se koriste za izradu implantata. Legure titana, čija je upotreba za izradu implantata odobrena, karakterišu se vrednostima modula elastičnosti u opsegu od 102,7 GPa do 113,8 GPa. Osim toga, mrežni jastučići napravljeni od titanskih žica, koji se koriste u rekonstruktivnoj hirurgiji, odlikuju se modulom elastičnosti čija je vrednost vrlo bliska vrednosti koja je karakteristična za ljudsku kost kada se kost samostalno regeneriše kroz žičanu titansku mrežicu.

## **2.1. TITAN**

Titan je 1791. godine u crnom magnetnom peščanom ilmenitu otkrio engleski hemičar William Gregor [44,45]. Titan je, uz aluminijum, železo i magnezijum, četvrti najprisutniji metal u sastavu zemljine kore i odlikuje se visokom čvrstoćom, dobrom otpornošću prema koroziji i eroziji, dobrom otpornošću prema oksidaciji i umereno visokom čvrstoćom na povišenim temperaturama. Brojna svojstva titana ovaj metal izdvajaju od ostalih lakih metala, zbog čega je fizička metalurgija titana u isto vreme i kompleksna i interesantna [46]. Titan pripada grupi prelaznih metala. U tabeli 2.1. dat je pregled osnovnih fizičkih karakteristika titana [43].

Tabela 2.1. Fizička svojstva nelegiranog titana [43].

<i>Svojstvo</i>	<i>Vrednost u odgovarajućim jedinicama</i>
Atomski broj	22
Atomska težina	47,9
Kristalna struktura	
$\alpha$ - gusto složena heksagonalna (g.s.h.)	c = 4,6832 ± 0,0004 Å a = 2,9504 ± 0,0004 Å c/a = 1,5873
$\beta$ – prostorno centrirana kubna (p.c.k.)	a = 3,28 ± 0,003 Å
Gustina	4,54 g cm <sup>-3</sup>
Mogućnost sabijanja	0,8 x 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>
Koeficijent toplotnog širenja na 25°C	8,6 μm m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Toplotna provodnost	21,9 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Molarna toplotna kapacitivnost	25,060 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Temperatura $\alpha \rightarrow \beta$ transformacija	882 °C (1155,5 K)
Latentna toplota transformacije	3967 J mol <sup>-1</sup>
Temperatura topljenja	1668 °C (1941 K)
Toplota isparavanja	425 kJ mol <sup>-1</sup>
Temperatura ključanja	3260 °C (3533 K)
Električna otpornost	
Visoka čistoća	42 μΩ cm
Komerrijalna čistoća	55 μΩ cm
Modul elastičnosti	116 GPa

Titan se u prirodi javlja u dve kristalne modifikacije. Gusto složena heksagonalna (g.s.h.) struktura karakteristična je za titan do 882,5 °C, i ta kristalna modifikacija titana naziva se  $\alpha$ -titan. Iznad 882,5 °C za titan je karakteristična prostorno centrirana kubna (p.c.k.) struktura, koja se označava kao  $\beta$ -titan. Gustina  $\alpha$ -titana iznosi 4,505 g/cm<sup>3</sup>, dok je u slučaju  $\beta$ -titana vrednost gustine 4,320 g/cm<sup>3</sup> [47].

Kao i kod bilo koje druge jednofazne legure, mikrostruktura čistog titana zavisi od toga da li je nastala hladnom deformacijom, kao i od tipa termičke obrade [1]. Takođe, mikrostruktura koja se obrazuje tokom hlađenja iz  $\beta$  oblasti (iznad 882,5 °C) zavisi od brzine hlađenja, koji utiče na  $\beta \rightarrow \alpha$  transformaciju, a otud i na veličinu i oblik dobijenih zrna  $\alpha$  faze. Kako kinetika fazne transformacije  $\beta \rightarrow \alpha$  jako utiče na svojstva titana i njegovih legura, to pri izboru termičke obrade treba voditi računa o efektu koji se postiže dodavanjem legirajućih elemenata. Svojstva titana i njegovih legura izuzetno su osetljiva na prisustvo čak i malih količina intersticijskih elemenata (vodonik, kiseonik, azot i ugljenik).

## 2.2. KOMERCIJALNO ČIST (CP) TITAN

Komercijalno čist CP titan sadrži, kao nečistoće, kiseonik, azot, ugljenik, železo i vodonik [48,49]. Zavisno od sadržaja nečistoća razlikuju se četiri osnovna sastava CP titana, koji se označavaju brojevima od 1 do 4 (tabela 2.2).

Tabela 2.2: Nominalni sastav CP titana\* [48,49].

<b>Sadržaj [mas.%]</b>	<b>Stepen čistoće</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
N (maksimalno)	0,03	0,03	0,05	0,05
C (maksimalno)	0,10	0,10	0,10	0,10
H (maksimalno)	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
Fe (maksimalno)	0,20	0,30	0,30	0,50
O (maksimalno)	0,18	0,25	0,35	0,40
Ti	ostalo	ostalo	ostalo	ostalo

\* prema ISO 5832-2 i ASTM F67 standardima

Tabela 2.3: Fizička i mehanička svojstva CP titana\* [48,49].

<b>Stepen čistoće</b>	<b>Gustina [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Tvrdoća [HV]</b>	<b>Zatezna čvrstoća [MPa]</b>	<b>Napon tečenja [MPa]</b>	<b>Modul elastičnosti [GPa]</b>	<b>Izduženje [%]</b>	<b>Suženje preseka [%]</b>
<b>1</b>	4,5	120	241	172	110	24	30
<b>2</b>	4,5	150	345	276	110	20	30
<b>3</b>	4,5	170	448	379	110	18	30
<b>4</b>	4,5	200	552	483	110	15	25

\* prema ISO 5832-2 i ASTM F67 standardima

S obzirom da se vodonik, azot, ugljenik i kiseonik rastvaraju u titanu intersticijski, svojstva CP titana, kao legura titana, u velikoj meri zavise od njihovog prisustva i koncentracije [1]. Najvažnija fizička i mehanička svojstva CP titana različitog sadržaja nečistoća prikazana su u tabeli 2.3. Sa porastom sadržaja nečistoća rastu napon tečenja, zatezna čvrstoća i tvrdoća CP titana, a opada izduženje i suženje poprečnog preseka.

Rastvoreni vodonik bitno ne utiče na mehaničke karakteristike CP titana. Pojava hidrida, međutim, dovodi do pada duktilnosti. Da bi se izbegli mogući problemi nastali taloženjem hidrida CP titan sadrži maksimalno 0,0125 mas.% vodonika iako je rastvorljivost vodonika u  $\alpha$ -titanu na 300 °C oko 0,15 mas.%.

S druge strane, kiseonik i azot doprinose porastu čvrstoće CP titana. Sa povećanjem sadržaja kiseonika i azota opada žilavost titana do tačke kada materijal



postaje krt. Dopusštena količina rastvorenog kiseonika je ipak nešto veća od maksimalne dozvoljene količine rastvorenog azota, što je u skladu sa efektima koji se postižu u prisustvu ovih elemenata. Prema Ti-O i Ti-N faznim dijagramima [1] titan postaje krt i pri koncentracijama koje su niže od granice rastvorljivosti ovih elemenata. U titanu koji sadrži kiseonik i azot,  $\alpha$  faza, koja nastaje transformacijom  $\beta$  faze, odlikuje se izraženijom Widmanstätten-ovom mikrostrukturom, ali ovaj efekat ima malo direktnog uticaja na mehanička svojstva materijala.

Dodatak ugljenika do 0,3 mas.%, pak, značajno utiče na povećanje čvrstoće uz neznatno smanjenje duktilnosti CP titana.

Uticaj pojedinih intersticijskih elemenata na svojstva CP titana može se sagledati na primeru tvrdoće po Brinell-u, dat izrazom Brown-a [1]:

$$BHN = 196\sqrt{\%N} + 158\sqrt{\%O} + 45\sqrt{\%C} + 20\sqrt{\%Fe} + 57 \quad (2.1)$$

## **2.3. KONVENCIONALNE LEGURE TITANA**

### **2.3.1. Uticaj legirajućih elemenata**

Titan ima nepotpunu poslednju orbitalu svoje elektronske strukture što omogućava obrazovanje čvrstih rastvora sa većinom supstitucijskih elemenata koji imaju faktor veličine atoma u rasponu od  $\pm 20\%$ . Stabilizacija  $\alpha$  i  $\beta$  faze zavisi od broja elektrona po atomu legirajućeg elementa ili od broja grupe periodnog sistema kojoj dati element pripada. Legirajući elementi sa elektron/atom (e/a) odnosom manjim od 4 stabilišu  $\alpha$  fazu, dok elementi čiji je e/a odnos veći od 4 stabilišu  $\beta$  fazu. Elementi čiji je e/a odnos jednak 4 smatraju se neutralnim elementima [50,51].

Bor, ugljenik, kiseonik, azot i vodonik obrazuju intersticijske čvrste rastvore zbog velike razlike u veličini atoma ovih elemenata i titana. Pri tome se rastvorljivost ovih elemenata u  $\alpha$  i  $\beta$  titanu značajno razlikuje. Tako se, na primer, vodonik više rastvara u  $\beta$  fazi.

Svi legirajući elementi se, zavisno od toga da li su izomorfni sa  $\alpha$  ili  $\beta$  alotropskom modifikacijom titana, mogu svrstati u dve grupe. Elementi koji stabilišu  $\alpha$  fazu nazivaju se  $\alpha$  stabilizatorima (aluminijum, galijum, kiseonik, azot, ugljenik) dok se elementi koji stabilišu  $\beta$  fazu nazivaju  $\beta$  stabilizatorima (vanadijum, molibden, niobijum, železo, hrom, nikal itd.). Neki elementi kao što su to kalaj i cirkonijum su

neutralni, s obzirom da ne stabilizuju ni  $\alpha$  ni  $\beta$  fazu iako obrazuju čvrste rastvore sa titanom.

Aluminijum je jedini  $\alpha$  stabilizator koji ima komercijalni značaj i ulazi u sastav većine legura titana. Od elemenata koji pripadaju grupi  $\beta$  stabilizatora kao legirajući elementi u komercijalnim legurama najčešće se koriste molibden, vanadijum, niobijum i tantal, dok se železo i hrom dodaju u ograničenim količinama.

### **2.3.2. Tipovi konvencionalnih legura titana**

Kategorizacija legura titana najčešće se vrši na osnovu faza prisutnih u mikrostrukturi. Legure se, prema faznom sastavu, dele na  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  i  $\beta$  legure.

- **$\alpha$  legure titana**

Kod  $\alpha$  legura titana osnovna faza prisutna u mikrostrukturi na temperaturama ispod 800 °C je  $\alpha$  faza. S obzirom da preovladava  $\alpha$  čvrsti rastvor titana (najmanje 95 mas.%), svojstva ovih legura ne mogu se značajno menjati termičkom obradom [1]. Ojačavanje  $\alpha$  legura titana postiže se hladnom deformacijom, kombinacijom hladne deformacije i žarenja čime se kontroliše veličina  $\alpha$  zrna, kao i rastvarajućim ojačavanjem. Kada je u pitanju poboljšanje svojstava ovih legura dodavanjem supstitucijskih legirajućih elemenata treba imati u vidu da najveći uticaj imaju aluminijum, silicijum, vanadijum, cirkonijum, niobijum i kalaj, koje karakteriše velika ili srednja rastvorljivost u titanu, pri čemu je njihova upotreba i ekonomski opravdana. Međutim, bitno je istaći da od svih navedenih elemenata jedino aluminijum, kalaj i cirkonijum stabilizuju  $\alpha$  fazu. Stoga se pri razmatranju efekata rastvarajućeg ojačavanja  $\alpha$  legura uzimaju u obzir samo ova tri elementa. Tako se dodavanjem aluminijuma i kalaja postiže znatno ojačavanje titana, dok se čvrstoća samo neznatno povećava dodatkom cirkonijuma. Otuda se ovaj element i ne koristi u te svrhe. S druge strane, dodatak aluminijuma i kalaja može dovesti, pored već pomenutih efekata, i do povećanja krtosti legure. Tome kod legura Ti-Al doprinosi taloženje  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al faze. Da bi se izbeglo njeno obrazovanje sadržaj aluminijuma u komercijalnim legurama je obično ograničen na 7 % ili na vrednost ekvivalenta aluminijuma od 9 mas.%. Ekvivalent aluminijuma određuje se korišćenjem Rosenberg-ovog kriterijuma [52]:

$$Al_{eq} = Al + Sn/3 + Zr/6 + 10(O + C + N) \quad (2.2)$$

Veća čvrstoća legure, uz određeni nivo žilavosti, postiže se dodatkom kalaja. Najčešće korišćena  $\alpha$  legura titana sadrži 5 mas.% aluminijuma i 2,5 mas.% kalaja.

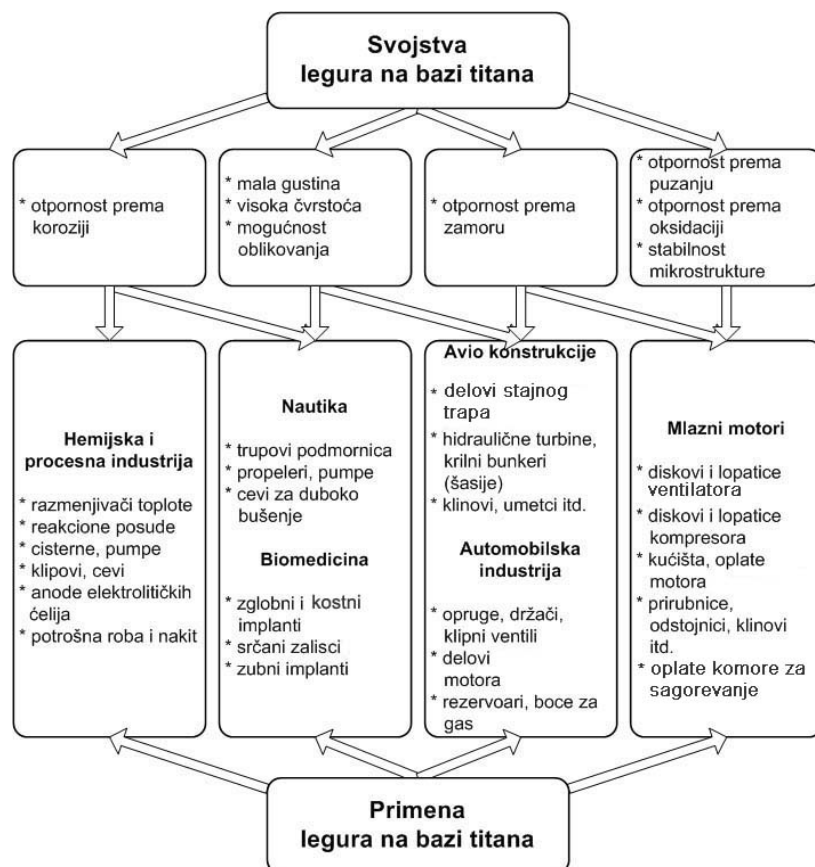
Prisustvo ugljenika, kiseonika i azota u intersticijskim položajima dovodi do promene mehaničkih svojstva  $\alpha$  legura gotovo na isti način kao i kada je u pitanju CP titan [53]. Pojavom ovih elemenata u intersticijskim položajima povećava se čvrstoća, a smanjuje duktilnost  $\alpha$  legure.

- **$\beta$  legure titana**

U grupu  $\beta$  legura titana svrstavaju se legure kod kojih u mikrostrukturi preovladava čvrst rastvor na bazi  $\beta$  modifikacije titana. U sastav ovih legura skoro uvek ulazi i aluminijum koji utiče na značajno povećanje čvrstoće. Zahvaljujući kubnoj rešetki, koja je karakteristična za  $\beta$  fazu, ove legure lakše se podvrgavaju hladnoj deformaciji od  $\alpha$  i  $\alpha+\beta$  legura. Termičkom obradom, odnosno procesom kaljenja i starenja, čvrstoća  $\beta$  legura može se povećati u velikoj meri, a jedna od osnovnih karakteristika ovih legura je svakako i dobra zavarljivost. Iako se do temperature od 400 °C odlikuju visokom čvrstoćom, otpornost na puzanje ovih legura je manja nego kod  $\alpha$  legura titana. Zbog velike simetrije i velikog broja ravni klizanja koju omogućuje njihova struktura ove legure odlikuju se izuzetnom mogućnošću plastične deformacije. Starenjem je pak omogućeno taloženje  $\alpha$  faze u  $\beta$  mikrostrukturi, čime se obezbeđuje odlična čvrstoća.

Tabela 2.4: Opšta svojstva CP titana i legura titana različitih tipova [54].

<i>Svojstvo</i>	<i>CP titan</i>	<i><math>\alpha</math> legure</i>	<i><math>\alpha+\beta</math> legure</i>	<i><math>\beta</math> legure</i>
<i>Napon tečenja pri 20 °C [MPa]</i>	300-700	700-850	850-1050	900-1000
<i>Čvrstoća na povišenim temperaturama</i>	niska (do 300 °C)	dobra (do 600 °C)	dobra (do 500 °C)	dobra (do 500 °C)
<i>Otpornost na puzanje</i>	niska (do 250 °C)	dobra (do 450°C)	dobra (do 450°C)	dobra (do 480 °C)
<i>Toplotna stabilnost</i>	dobra	dobra (do 500-600°C)	dobra (do 300-500 °C)	dobra (do 300 °C)
<i>Sposobnost povećanja čvrstoće</i>	ne	ne, u većini slučajeva	da	da, u većini slučajeva
<i>Deformabilnost na 20 °C</i>	dobra do umerena, pri 300 °C dobra	slaba, pri 600-700 °C dobra	slaba, pri 500-650 °C dobra	umerena, pri 500 °C dobra
<i>Zavarljivost</i>	dobra	dobra	od dobre do loše	dobra



Slika 2.1. Osnovna svojstva i vidovi primene legura titana [44].

- **$\alpha+\beta$  legure titana**

Legure ovog tipa dobijaju se legiranjem titana elementima koji obrazuju  $\alpha$  i  $\beta$  čvrste rastvora. Pored aluminijuma,  $\alpha+\beta$  legure titana sadrže dodatne legirajuće elemente koji stabilizuju  $\beta$  fazu. To su elementi sa p.c.k. rešetkom. Različiti količinski odnos  $\alpha$  faze bogate titanom i  $\beta$  faze bogate legirajućim elementom postiže se projektovanjem hemijskog sastava legure i parametara termičke obrade. Udeo  $\beta$  faze je veći što je veći sadržaj legirajućeg elementa u leguri i što je niža temperatura žarenja u dvofaznoj ( $\alpha+\beta$ ) oblasti. Termičkom obradom  $\alpha+\beta$  legura je moguće značajno povećati njihovu čvrstoću uz relativno malo smanjenje plastičnosti. Zavarljivost  $\alpha+\beta$  legura je ograničena.

U tabeli 2.4 uporedno su prikazana opšta svojstva CP titana i legura titana pojedinih tipova.

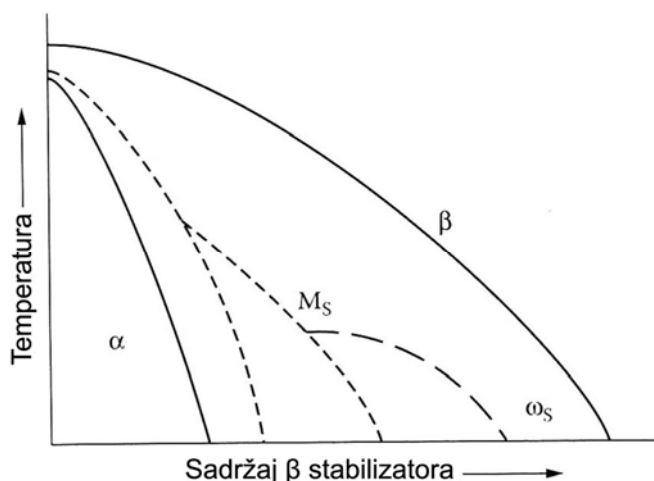
Zahvaljujući izuzetnoj kombinaciji svojstava legure titana nalaze široku primenu u različitim oblastima (slika 2.1) [44]. Osnovne karakteristike i primena najčešće korišćenih legura su date u tabeli 2.5 [1].

Tabela 2.5: Primena i karakteristike najčešće korišćenih legura titana [1].

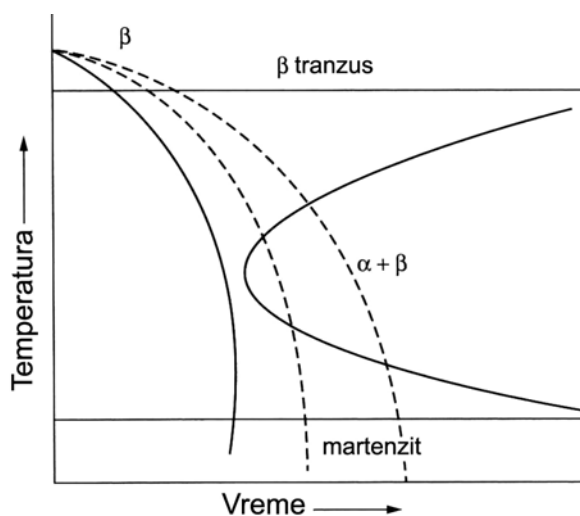
<i>Nominalni sastav [mas.%]</i>	<i>Primena i karakteristike</i>
<b>CP Ti</b>	
99,5 Ti	dobra sposobnost oblikovanja omogućava izradu aviokonstrukcija, delova brodova i hemijskih postrojenja, izrada razmenjivača toplote
99,2 Ti	dobra sposobnost oblikovanja omogućava izradu aviokonstrukcija, motora aviona, delova brodova i hemijskih postrojenja, kondenzatora, isparivača i razmenjivača toplote
99,1 Ti	konstrukcioni delovi u pomorskoj, hemijskoj i avio industriji koji zahtevaju dobru sposobnost oblikovanja, čvrstoću, zavarljivost i otpornost na koroziju
99,0 Ti	materijal visoke čvrstoće, dobre sposobnosti oblikovanja i otpornosti na koroziju za izradu konstrukcionih delova u pomorskoj, hemijskoj i avio industriji, hirurških implanata, gasnih kompresora
0,20 Pd	odlična otpornost na koroziju omogućava primenu u hemijskoj industriji za izradu delova koji rade u oksido-redukcionim atmosferama
<b>α legure</b>	
5Al, 2.5Sn	legure dobre zavarljivosti i dobre oksidacione otpornosti i čvrstoće na temperaturama od 300 do 600 °C postojane na visokim temperaturama pogodna za izradu konstrukcionih delova od metalnih limova, lopatice parnih turbina i avio motora
5Al, 2.5Sn (malo O <sub>2</sub> )	specijalna legura za kriogene sudove pod pritiskom do temperature od -253 °C
8Al, 1Mo, 1V	izrada delova avionskih konstrukcija i mlaznih motora koji zahtevaju visoku čvrstoću do 450 °C, dobru otpornost prema puzanju i dobru zavarljivost
11Sn, 1Mo, 2.25Al	delovi avionskih konstrukcija, lopatice motora, spone i diskovi mlaznih motora
5Zr, 1Mo, 0.2Si	delovi kompresora mlaznih motora i oplata aviona
6Al, 2Sn, 4Zr, 2Mo	dobra otpornost prema puzanju do 550 °C pogodna za izradu delova avio konstrukcija
5Al, 6Sn, 2Zr, 1Mo, 0.2Si	koriste se za izradu delova mlaznih motora koji zahtevaju dobru otpornost prema puzanju
6Al, 2Cb, 1Ta, 1Mo	dobra zavarljivost, otpornost na koroziju u slanoj i morskoj vodi, velika tvrdoća i umerena čvrstoća
6Al, 2Sn, 1.5Zr, 1Mo, 0.35Bi, 0.1Si	velika otpornost i stabilnost prema puzanju, legura pogodna za izradu diskova i lopatica mlaznih motora
<b>α+β legure</b>	
8Mn	dobra sposobnost oblikovanja i solidna čvrstoća, legura pogodna za izradu delova trupa aviona
3Al, 2.5V	dobra kombinacija zavarljivosti, čvrstoće i sposobnosti oblikovanja
6Al, 4V	nosači raketnih motora, lopatice i diskovi avionskih turbina i kompresora, strukturne spone, sudovi pod pritiskom, pumpe u hemijskoj industriji, delovi aparata koji rade u kriogenim uslovima, lopatice parnih turbina
6Al, 4V (malo O <sub>2</sub> )	sudovi pod pritiskom za rad na kriogenim temperaturama do -190 °C
6Al, 6V, 2Sn	legure velike tvrdoće koje se dobro ponašaju tokom termičke obrade za izradu nosača raketnih motora i delova avionskih konstrukcija
7Al, 4Mo	delovi avionskih konstrukcija i motora aviona koji rade na temperaturama do 450 °C, kovani delovi projektila
6Al, 2Sn, 4Zr, 6Mo	delovi mlaznih motora nove generacije
6Al, 2Sn, 2Zr, 2Mo, 2Cr, 0.25Si	visoka čvrstoća, dobro ponašanje pri lomu
<b>β legure</b>	
1Al, 8V, 5Fe	spone visoke čvrstoće
13V, 11Cr, 3Al	moгуćnost termičke obrade, legura dobre sposobnosti oblikovanja pogodna je za izradu spona visoke čvrstoće i delova letelica u kosmonautici
8Mo, 8V, 2Fe, 3Al	legure visoke čvrstoće za kovane konstrukcione delove i izradu oplata
3Al, 8V, 6Cr, 4Mo, 4Zr	dobro ponašanje pri torziji, legura pogodna za izradu spona visoke čvrstoće i kosmonautičke komponente
11.5Mo, 6Zr, 4.5Sn	delovi koji zahtevaju dobru korozionu otpornost i kovnost

### 2.3.3. Mikrostruktura konvencionalnih legura titana

Legure titana odlikuju se različitim mikrostrukturama u zavisnosti od hemijskog sastava, načina izrade i termičke obrade legure. Promene u mikrostrukturi nastaju usled odvijanja faznih preobražaja ravnotežnih i neravnotežnih faza [43]. Pri tome je od posebnog značaja  $\alpha \rightarrow \beta$  polimorfni preobražaj. Temperatura  $\alpha \rightarrow \beta$  transformacije označava se kao  $\beta$  prelazna, odnosno tranzus, temperatura i zavisi od hemijskog sastava legure tako da je specifična za svaku leguru ponaosob. Ona razdvaja jednofazno  $\beta$  područje od dvofaznog ( $\alpha + \beta$ ) područja, kao što se to vidi sa pseudo binarnog faznog dijagrama i dijagrama izotermalnog razlaganja (IR) visokotemperaturne  $\beta$  faze [55] prikazanih na slikama 2.2 i 2.3, respektivno.



Slika 2.2. Pseudo binarni fazni dijagram  $\alpha + \beta$  legura titana [44].



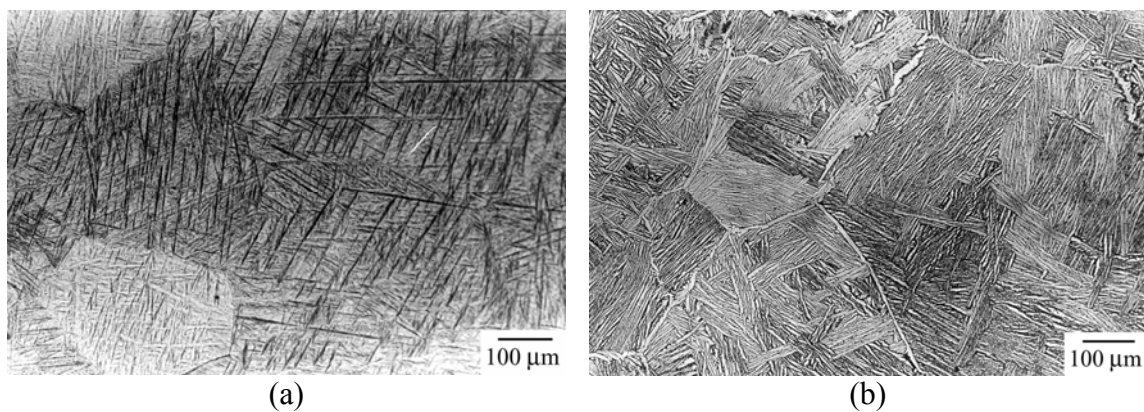
Slika 2.3. IR dijagram tipičnih  $\alpha + \beta$  legura titana [44].

Legure titana, kada se termički obrađuju na temperaturama višim od  $\beta$  tranzus temperature, nalaze se u jednofaznoj  $\beta$  oblasti. Tokom hlađenja sa temperature koja je viša od  $\beta$  tranzus temperature  $\beta$  faza može se transformisati u različite ravnotežne i neravnotežne faze, zavisno od brzine hlađenja i sadržaja legirajućih elemenata. Prilikom brzog hlađenja (npr. kaljenje u vodi ili ulju)  $\beta$  faza može martenzitnom transformacijom (slika 2.4a) preći u  $\alpha'$  (g.s.h.) ili u  $\alpha''$  (ortorombičnu) fazu; ali se mora istaći da se sa povećanjem sadržaja  $\beta$ -stabilizatora u sastavu legure povećava i verovatnoća da će putem martenzitne transformacije doći do obrazovanja  $\alpha''$  faze a ne  $\alpha'$  faze. Sporijim hlađenjem  $\beta$  faza može se transformisati u  $\alpha$  fazu Widmanstätten-ove morfologije (slika 2.4b). Sa povećanjem brzine hlađenja ili usled porasta sadržaja legirajućih elemenata menja se morfologija Widmanstätten-ove  $\alpha$  faze od kolonija slično usmerenih  $\alpha$  lamela do urednosti pletene korpe (*engl.* basket-wave) tako da sa porastom brzine hlađenja čak može doći i do usitnjavanja lamelarne strukture. Tokom sporijeg hlađenja  $\alpha$  faza se, takođe, izdvaja po granicama zrna polazne  $\beta$  faze. Pored faza koje nastaju preobražajem visokotemperaturne faze ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ) u mikrostrukturi može zaostati, u zavisnosti od sadržaja legirajućih elemenata, i mala količina  $\beta$  faze. Tokom višestepenog starenja dolazi do razlaganja martenzitne  $\alpha'$  i  $\alpha''$  faze i taloženja finih čestica  $\beta$  faze, što uslovljava porast čvrstoće legure. Kod nekih legura tokom starenja martenzita mogu se obrazovati i dodatne intermetalne faze, kao što su npr. silicidi.

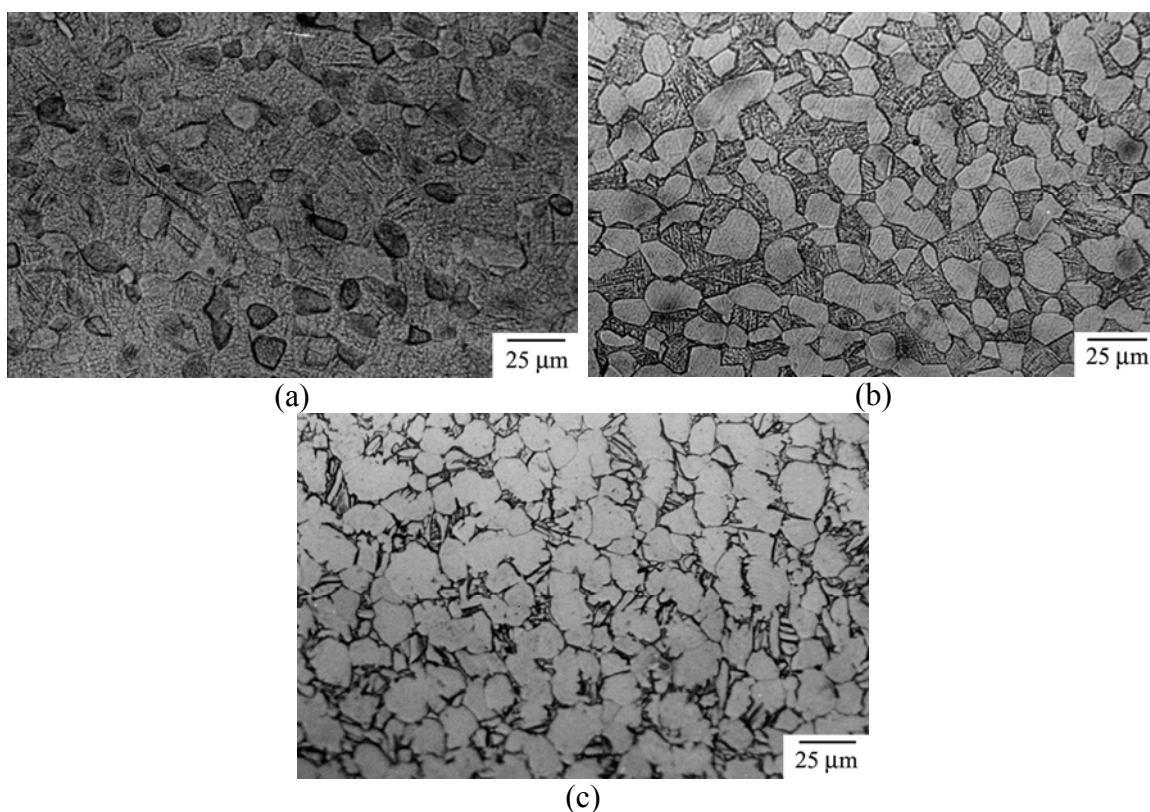
Kod legura sa visokim sadržajem  $\beta$ -stabilizatora, tokom brzog hlađenja moguće je u potpunosti zadržati  $\beta$  fazu kao metastabilnu fazu sistema. Međutim, tokom sporog hlađenja  $\alpha$  faza može se istaložiti po granicama zrna i unutar zrna, s tim da je zapreminski udeo istaložene  $\alpha$  faze u funkciji brzine hlađenja i sadržaja  $\beta$ -stabilizatora. Kod nekih sastava, atermalna  $\omega$  faza heksagonalne strukture može se obrazovati u  $\beta$  fazi tokom procesa kaljenja. Atermalna  $\omega$  faza se pri tome obrazuje u vidu izuzetno finog taloga (2-5 nm).

Višestepenim starenjem metastabilna  $\beta$  faza razlaže se kako bi se istaložila fina  $\alpha$  faza. Starenje uslovljava značajno povećanje čvrstoće legure, ali se tokom tog procesa značajno smanjuje duktilnost materijala. Međutim, optimalna kombinacija čvrstoće i duktilnosti kod ovih legura može se postići izborom odgovarajuće kombinacije temperature i vremena starenja. Druge dve reakcije razlaganja metastabilne  $\beta$  faze mogu se odvijati na niskim temperaturama: obrazovanje  $\omega$  faze u siromašnijim  $\beta$  legurama i reakcija fazne separacije  $\omega \rightarrow \beta_1 + \beta_2$  u bogatijim legurama. Obrazovanje  $\omega$  faze smatra se nepoželjnim, s obzirom da prisustvo ove faze u mikrostrukturi izaziva povećanje krtosti

legure pa se stoga obrazovanje ove faze pokušava izbeći kontrolisanjem uslova starenja legure. Reakcije obrazovanja  $\omega$  faze i taloženja  $\beta$  faze mogu značajno uticati na morfologiju i raspodelu  $\alpha$  faze kod nekih legura pošto se  $\alpha$  faza može obrazovati indirektno bilo iz  $\omega$  bilo iz  $\beta_1$  faze.



Slika 2.4. Mikrostruktura legure Ti-6Al-4V žarene 20 min na 1020 °C u  $\beta$  oblasti, a zatim: (a) kaljene u vodi, (b) hladene sa peći [44].



Slika 2.5. Mikrostruktura legure Ti-6Al-4V žarene 1 h na 960 °C u  $(\alpha+\beta)$  oblasti, a zatim: (a) kaljene u vodi, (b) hladene na vazduhu, (c) hladene sa peći [44].

Mikrostrukture koje nastaju kao rezultat žarenja na temperaturama višim od  $\beta$  tranzus temperature i transformacije  $\beta$  faze pri daljem hlađenju najčešće se nazivaju



„transformisane  $\beta$ “ ili  $\beta$ -termički obrađene strukture. Pored morfologije  $\alpha$  faze koja nastaje kao rezultat martenzitne transformacije ili nukleacije i rasta  $\alpha$  faze (najčešće se naziva sekundarna  $\alpha$ ), termomehanička obrada na temperaturama u dvofaznoj ( $\alpha+\beta$ ) oblasti ima značajan uticaj na morfologiju  $\alpha$  faze. Toplo kovanje na temperaturi nižoj od  $\beta$  tranzus temperature (u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti) kao rezultat ima rekristalizaciju  $\alpha$  faze do ravnoosne morfologije (najčešće se naziva primarna  $\alpha$ ). Udeo primarne  $\alpha$  faze određen je temperaturom, brzinom deformacije i stepenom toplog kovanja u dvofaznoj oblasti. Rastvarajuće žarenje legura kovanih u ( $\alpha+\beta$ ) dvofaznoj oblasti omogućava kontrolisanje finalne dupleks mikrostrukture. Relativni zapreminski udeo primarne  $\alpha$  i transformisane  $\beta$  faze može se kontrolisati promenom temperature rastvarajućeg žarenja u dvofaznoj oblasti i odgovarajućom brzinom hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja. Uticaj brzine hlađenja na mikrostrukturne karakteristike legure rastvarajuće žarene u ( $\alpha+\beta$ ) dvofaznoj oblasti prikazan je na slici 2.5. Transformacija  $\beta$  faze, prisutne na temperaturi rastvarajućeg žarenja, u  $\alpha/\alpha'/\alpha''$  zavisi od brzine hlađenja i sastava  $\beta$  faze, kao što je to prethodno već opisano. Opisane mikrostrukture nazivaju se  $\alpha+\beta$  strukturama ili ravnoosnim  $\alpha +$  transformisanim  $\beta$  strukturama.  $\alpha+\beta$  strukture odlikuju se pojavom znatno sitnijih zrna  $\beta$  faze nego što je to slučaj kod struktura obrazovanih žarenjem u  $\beta$  oblasti. Usled izuzetno velike brzine difuzije koja se odvija u  $\beta$  fazi, vreme rastvarajućeg ojačavanja u  $\beta$  oblasti je izuzetno kratko. Tokom termičke obrade u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti rast zrna  $\beta$  faze ograničen je prisustvom druge faze ( $\alpha$ ) na temperaturi rastvarajućeg žarenja.

Raznolikost mikrostrukture značajno utiče na deformativno ponašanje i lom, a samim tim i na mehanička svojstva legura titana. Sitnozrnija mikrostruktura utiče na povećanje čvrstoće i duktilnosti, ali i na sprečavanje nukleacije prslina. Grublje mikrostrukture su pak otpornije na rast prsline nastale usled puzanja i zamora. Ravnoosne strukture odlikuju se velikom duktilnošću i zamornom čvrstoćom, dok se lamelarne strukture odlikuju velikom čvrstoćom pri lomu i odličnim otporom rastu prsline nastale puzanjem ili zamorom. Za bimodalne strukture je karakteristično da se odlikuju kombinacijom dobrih svojstava lamelarne i ravnoosne strukture i izbalansiranom kombinacijom svojstava.

#### **2.4. LEGURE TITANA NA BAZI Ti-Al JEDINJENJA (TITAN ALUMINIDI)**

Veliki broj izuzetno atraktivnih intermetalnih legura, koje se karakterišu solidnom duktilnošću i čvrstoćom, razvijen je tokom godina. Legure koje pripadaju titan

aluminidima sadrže intermetalna  $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ ) i  $TiAl$  ( $\gamma$ ) jedinjenja. Legure na bazi  $Ti_3Al$  jedinjenja obično sadrže veliku količinu niobijuma i drugih  $\beta$  stabilizatora (10-25 at.%, 20-45 mas.%). Mikrostrukturu čine ili  $\beta$  ili B2 faza čije prisustvo utiče na poboljšanje njihove duktilnosti. Legure na bazi  $TiAl$  jedinjenja takođe su legirane  $\beta$  stabilizatorima, kao što su niobijum, vanadijum, mangan i hrom. U novije vreme se razvijaju i legure na bazi  $Ti_2AlNb$  (O) faze. Sve pomenute legure poseduju odlična svojstva na visokim temperaturama. Odlikuju se dobrom otpornošću prema oksidaciji, ali su mala duktilnost i žilavost loma takođe njihove karakteristike što im znatno ograničava komercijalnu upotrebu. Komercijalne legure titana sadrže veoma malo  $\alpha$  stabilizatora (kao što je i zadato Rosenberg-ovim kriterijumom datim u jednačini 2.2) što je i bio jedan od osnovnih ograničavajućih faktora daljeg razvoja legura titana, ali što bi se moglo promeniti ukoliko legure na bazi  $Ti_3Al$  i  $TiAl$  jedinjenja nađu svoju komercijalnu primenu čime bi se značajno povećala raznolikost sastava legura titana.

## **2.5. PREDNOSTI CP TITANA I LEGURA TITANA ZA PRIMENU U MEDICINI**

Komercijalno čist titan i legure titana odlikuju se izuzetnim rasponom mehaničkih svojstava, što ih čini pogodnim za primenu kako u kosmonautici, hemijskoj i mašinskoj industriji, tako i u medicini. CP titan se u odnosu na legure titana karakteriše boljom otpornošću prema koroziji u različitim sredinama. Međutim, legure titana imaju veći napon tečenja i čvrstoću, koja se može značajno poboljšati [44]. Legura koja je našla široku primenu u medicini je legura  $Ti-6Al-4V$   $\alpha+\beta$  tipa, koja se odlikuje najboljim karakteristikama legura  $\alpha$  i  $\beta$  tipa. Mikrostruktura, a time i svojstva, ove legure u velikoj meri zavise od načina izrade i primenjenog režima termomehaničke obrade. Tako se zatezna čvrstoća ove legure kreće u rasponu od  $\sim 930$  MPa, za liveno stanje [11], do  $\sim 1200$  MPa, za rastvarajuće žareno i stareno stanje [56]. U cilju poboljšanja žilavosti na niskim temperaturama i otpornosti prema širenju prsline razvijena je legura  $Ti-6Al-4V$  veće čistoće sa izuzetno malo intersticijala (maksimalno 0,13 mas.% kiseonika i 0,08 mas.% ugljenika) odnosno legura  $Ti-6Al-4V$  ELI.

CP titan i legure titana izuzetno su zanimljive za primenu u medicini i zbog njihove velike specifične čvrstoće, malog Young-ovog modula i odlične biokompatibilnosti. Njihova izuzetna biokompatibilnost potvrđena je ispitivanjima na životinjama, kao i dugogodišnjim kliničkim ispitivanjima na pacijentima. Takođe, oksidisane površine CP titana i legura titana izuzetno se ponašaju kada se nalaze u

kontakta sa kosti, postajući osteo-integrirane u vrlo kratkom roku sa neznatnim fibrozim slojem između same kosti i implanta.

CP titan se pre svega koristi u stomatologiji za izradu dentalnih implanata, mada se koristi i u ortopediji u vidu žičanih mrežica, koje služe kao porozne prevlake sinterovane na površini veštačkih zglobova izrađenih od legura titana.

Relativno niske vrednosti modula elastičnosti, karakteristične za legure titana, utiču na smanjenje krutosti konstruisanih implanata bez potrebe za menjanjem njihovog oblika. Dobar primer za to su vrednosti aksijalne, savojne i torzione krutosti pločice za fiksaciju kosti izrađene od legure titana, koje su upola niže nego kod istih ali izrađenih od nerđajućeg čelika ili legure kobalta. Iz tog razloga bi u slučaju primene pločica za fiksaciju koje su kruto pričvršćene za ljudsku kost naprezanje prisutno u kosti bilo znatno manje pri primeni legura titana. Stoga su, uzevši u obzir pomenuta razmatranja vezana za mehaničke karakteristike legura titana, ove legure idealne za izradu pločica, žica i zavrtnjeva koji se koriste za fiksaciju kičmenih pršljenova i slomljenih kostiju, ali i kao osnova za izradu veštačkih zglobova i zglobnih implantata.

Relativno niska tvrdoća legura titana, međutim, utiče na njihovu slabu otpornost prema habanju pa se ove legure bez prethodne dodatne površinske obrade, kao što je jonska implantacija, ne mogu koristiti za izradu zglobnih površina. Bez obzira na dugogodišnja klinička ispitivanja koja su pokazala odličnu biokompatibilnost legura titana još uvek se javlja bojazan od oslobađanja toksičnih elemenata, kao što je vanadijum, zbog čega su u biomedicinsko inženjerstvo počele da se uvode nove legure titana u čijem sastavu je vanadijum zamenjen inertnijim elementima, kao što je niobijum.

U tabeli 2.6 prikazani su ASTM standardi CP titana i legura titana za primenu u medicini i hirurgiji [57].

Tabela 2.6: Standardi koji se odnose na CP titan i legure titana za izradu medicinskih implanata [57].

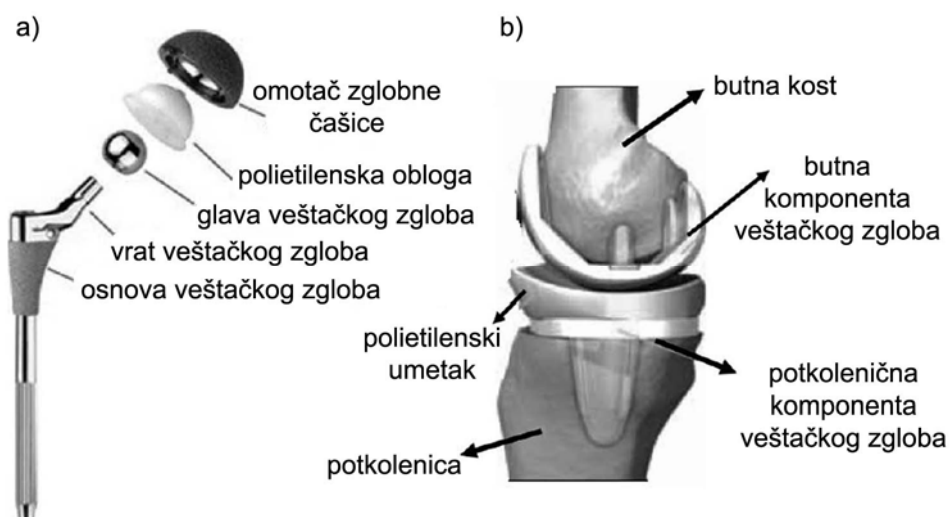
<i>Specifikacija</i>	<i>Nominalni sastav</i>
F67-95	CP titan
F136-98	kovana legura Ti-6Al-4V ELI
F620-97	legura Ti-6Al-4V ELI
F1108-97a	livena legura Ti-6Al-4V
F1295-97a	kovana legura Ti-6Al-7Nb
F1472-96	kovana legura Ti-6Al-4V
F1713-96	kovana legura Ti-13Nb-13Zr
F1813-97	kovana legura Ti-12Mo-6Zr-2Fe

## 2.6. PRIMENA LEGURA TITANA U ORTOPEDIJI

U polju ortopedije, koja se bavi skeletnim poremećajima kao što su povrede ili oboljenja kosti, zglobova, kičme, mišića i tetiva, legure titana i drugih metala nalaze široku primenu u stabilizaciji ozleda potpornih tkiva ili kao zamena za koštano tkivo. Metalni implanti, koji se često koriste u ortopedskoj hirurgiji uključuju zglobne proteze (totalne proteze kuka, kolena i lakta), delove za fiksaciju preloma (pločice, zavrtnji, eksterni fiksatori) i delove za fiksaciju kičme.

### 2.6.1. Zglobne proteze

Operacije kojima se hirurškim putem zamenjuju zglobovi kuka i kolena su deo uobičajene medicinske prakse. Pomenute hirurške intervencije vrše se kod pacijenata sa osteoartritisom i reumatoidnim artritisom. Implant u ovom slučaju predstavlja šipke koje se ubacuju u medularni kanal kosti kako bi stabilisali protezu i delove zgloba. Kad je reč o totalnoj protezi kuka bitno je pomenuti da se glava butne proteze najčešće izrađuje od legure kobalt-hrom, dok se komponenta koja zapravo zamenjuje butnu kost izrađuje od legure titana. Pokretni delovi zgloba, koje se međusobno dodiruju, kao što je čašica butne kosti, obično se izrađuju od legure kobalt-hrom i polietilena velike gustine kako bi se postiglo značajno smanjenje trenja između kliznih površina zgloba.



Slika 2.6. Totalne zglobne proteze (a) kuka i (b) kolena [32].

Međutim, ugradnja totalnih zglobnih proteza je indikovana samo kod starijih pacijenata sa ozbiljnim osteoartritisom ili pacijenata sa reumatoidnim artritisom zbog njihovog ograničenog veka trajanja. Naime, dosadašnja klinička ispitivanja su pokazala da do značajnog oštećenja totalnih zglobnih proteza, usled njihovog habanja i loma, dolazi 5-10 godina nakon njihovog ugrađivanja u ljudski organizam.

Konstrukcije totalnih zglobnih proteza (slika 2.6) i materijali od kojih se one izrađuju značajno su unapređene poslednjih decenija, ali problem njihovog veka trajanja i dalje postoji zbog čega su istraživanja vezana za ovu problematiku od izuzetnog značaja.

### **2.6.2. Fiksatori lomova**

Delovi koji se koriste za fiksaciju lomova uključuju pločice, zavrtnje, žice, klinove i eksterne fiksatore, a izrađuju se od različitih legura, najčešće od legura titana.

#### *(a) Pločice za fiksaciju kosti.*

Opšte uzevši, pločice za fiksaciju se koriste kao dobar metod za tretiranje lomova kostiju, kao što je to lom podlaktice. Proteklih nekoliko godina postignut je veliki napredak kada je u pitanju materijal za njihovu izradu, ali i njihov dizajn. Pomenuta poboljšanja uticala su na eliminisanje brojnih problema, koji uključuju i elektrolizu, neadekvatnu stabilizaciju polomljene kosti i lom implanta. S obzirom da su mesta koja se stabilišu pločicama isuviše kruta, u nekim slučajevima se za imobilizaciju koriste znatno elastičniji eksterni fiksatori ili se tradicionalni materijali za njihovu izradu (nerđajući čelik i legure kobalt-hrom) zamenjuju novijim materijalima, kao što su to legure titana. Legure titana, kao materijal za izradu pločica za fiksaciju preloma, predstavljaju značajno poboljšanje s obzirom da se odlikuju znatno boljom statičkom i zamornom čvrstoćom nego nerđajući čelici i livene kobalt legure. Prilikom postavljanja pločica za fiksaciju neophodno je upotrebiti pločicu odgovarajuće dužine, kao i odgovarajući broj zavrtnjeva, kako bi se umanjilo naprezanje i izbegao lom same pločice tokom cikličnog opterećenja koje ona trpi u ljudskom organizmu.

#### *(a) Intramedularni klinovi.*

Sa korišćenjem intramedularnih klinova u ortopedskoj hirurgiji počelo se četrdesetih godina prošlog veka. Intramedularni klinovi koriste se kod pacijenata kod kojih je došlo do loma dugih kostiju, tako što se postavljaju u medularni kanal kosti. Na ovaj način omogućena je odlična fiksacija mesta preloma, ali je

stvarena i mogućnost da pacijenti povrate pokretljivost zglobova i tako se ranije vrate svojim uobičajenim dnevnim aktivnostima. Za razliku od pločica i zavrtnjeva koji se takođe koriste za fiksaciju preloma, intramedularni klinovi važe za implantne delove kod kojih postoji mogućnost raspodele opterećenja, što je izuzetno značajno s obzirom da oni predstavljaju unutrašnju potporu polomljene kosti. Savijanje je najznačajnije opterećenje koje hirurški postavljeni intramedularni klinovi moraju da podnesu, mada su tokom svog radnog veka izloženi i sabijanju i torziji, pa je od izuzetnog značaja da su ugrađeni klinovi dovoljno izdržljivi na pomenuta opterećenja ne bi li se izbegao njihov lom dok polomljena kost u potpunosti ne zaceli. Iz tog razloga smatra se da intramedularni klinovi malog prečnika, izrađeni od legure velike čvrstoće i dobre elastičnosti, doprinose ubrzanom procesu zaceljivanja.

(b) *Eksterni fiksatori.*

Eksterni fiksatori često se koriste u ortopedskoj hirurgiji i to tako što se delovi kosti stabilišu zavrtnjima koji prolaze kroz njih i povezani su sa fiksatorom, koji se nalazi van tela pacijenta. Prednost stabilizacije slomljenih kostiju korišćenjem eksternih fiksatora ogleda se u značajno manje invazivnoj hirurškoj intervenciji koja se može izvesti malim hirurškim rezom, čime je izbegnuta mogućnost značajnog gubitka krvi pacijenta. Ranije su eksterni fiksatori izrađivani od nerđajućeg čelika, ali se danas za njihovu izradu koriste legure titana i legure aluminijuma, dok se zavrtnji izrađuju od legure Ti-6Al-4V. Prednost legura titana pre svega se ogleda u njihovoj maloj specifičnoj težini, velikoj specifičnoj čvrstoći i boljoj biokompatibilnosti nego što je to slučaj kod drugih legura.

(c) *Kičmeni implantni.*

Kičmeni implantni koriste se za stabilizaciju delova kičme koji su pretrpeli određenu traumu ili su oštećeni zbog pojave spondiloze i oštećenja intervertebralnih diskusa. Najčešće se kičmeni implantni trajno ugrađuju u organizam s obzirom da bi druga operacija kojom bi se oni uklanjali bila izuzetno teška, a samim tim i rizična za pacijenta. Legure titana su, zbog svoje izuzetne biokompatibilnosti i kompatibilnosti sa magnetnom rezonancom (MR), materijali od kojih se ovaj tip implanata izrađuje već dugi niz godina, mada se poslednjih godina ubrzano radi na razvoju legura koje u svom sastavu ne bi sadržale vanadijum a koristile bi se za njihovu izradu.

### **3. UTICAJ MIKROSTRUKTURNIH KARAKTERISTIKA NA MEHANIČKA SVOJSTVA LEGURA TITANA**

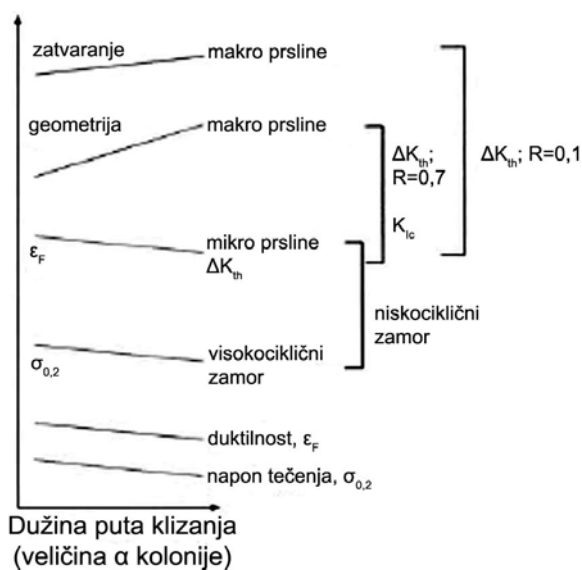
Kontrolom postupaka izrade i termomehaničke obrade legura titana mogu se obrazovati različite mikrostrukture, što omogućava projektovanje legura optimalnih karakteristika za izradu proizvoda specijalne namene, kao što su ortopedski implantati. Stoga će u okviru ovog poglavlja detaljno biti razmotren uticaj pojedinih mikrostrukturnih karakteristika na mehanička svojstva legura titana  $\alpha+\beta$  i  $\beta$  tipa, koje se najčešće primenjuju u biomedicinskom inženjerstvu.

#### **3.1. $\alpha+\beta$ LEGURE**

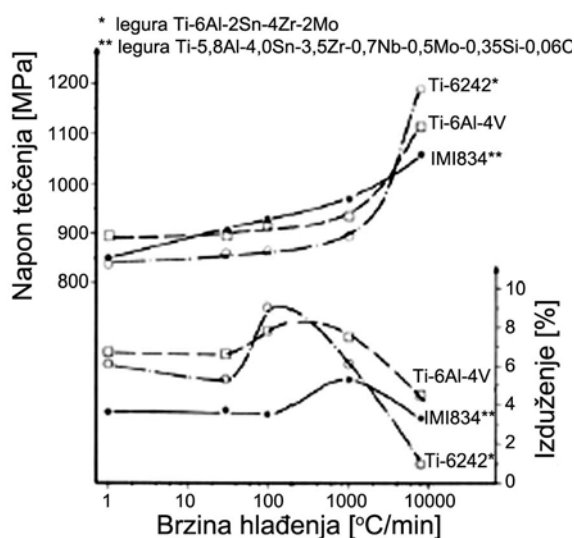
Najznačajniji mikrostrukturni parametar koji utiče na mehanička svojstva legura titana  $\alpha+\beta$  tipa lamelarne mikrostrukture svakako je veličina  $\alpha$  kolonija, s obzirom da veličina  $\alpha$  kolonija ograničava efektivnu dužinu puta klizanja (*engl.* slip length) [58]. Veličina  $\alpha$  kolonija određena je brzinom hlađenja sa temperature žarenja u  $\beta$  oblasti, ali je i ograničena veličinom primarnih  $\beta$  zrna. Opšti pregled uticaja dužine puta klizanja na mehanička svojstva  $\alpha+\beta$  legura titana lamelarne mikrostrukture dat je na slici 3.1.

Sa povećanjem brzine hlađenja smanjuje se veličina kolonija lamelarne mikrostrukture, odnosno dolazi do smanjenja dužine puta klizanja, dok se napon tečenja ( $\sigma_{0,2}$ ) legure povećava (slika 3.2) [58]. Do značajnog povećanja napona tečenja dolazi pri promeni strukture kolonija u martenzitni tip mikrostrukture, kod koje su dužina puta klizanja i veličina kolonija jednake širini pojedinačnih martenzitnih pločica. Duktilnost legure prvo raste sa porastom brzine hlađenja jer se dužina puta klizanja skraćuje (slika 3.1), ali nakon dostizanja maksimalne vrednosti duktilnost počinje naglo da opada pri velikim brzinama hlađenja (slika 3.2). U trenutku dostizanja maksimalne vrednosti duktilnosti legure dolazi do promene mehanizma loma legure iz duktilnog transkristalnog loma, sa karakterističnim duktilnim jamicama, u duktilni interkristalni lom duž kontinualnih  $\alpha$  traka (*engl.*  $\alpha$ -layers) po granicama  $\beta$  zrna. Uticaj kontinualnih  $\alpha$  traka, tj. prioriternih mesta plastične deformacije, na duktilnost i mehanizam loma legure zavisi pre svega od razlike u čvrstoći  $\alpha$  traka i osnove, ali i od veličine primarnih  $\beta$  zrna. Ipak, uticaj kontinualnih  $\alpha$  traka na duktilnost legure mnogo je značajniji kod visokočvrstih legura titana  $\beta$  tipa zbog veće razlike u čvrstoći  $\alpha$  traka i osnove kod ovih legura nego što je to slučaj kod legura titana  $\alpha+\beta$  tipa.

Visokociklična zamorna (*engl.* high cycle fatigue, HCF) čvrstoća legure, odnosno otpornost legure prema obrazovanju prslina, koja pre svega zavisi od sklonosti ka stvaranju intruzija i ekstruzija na površini uzorka, ali najčešće i od napona tečenja legure (slika 3.1), u velikoj meri zavisi od brzine hlađenja i značajno raste sa porastom brzine hlađenja (slika 3.3), kao što je to slučaj i sa naponom tečenja legure (slika 3.2) [58]. Kada je u pitanju niskociklična zamorna (*engl.* low cycle fatigue, LCF) čvrstoća legure i otpornost prema stvaranju i širenju intruzija i ekstruzija izuzetno su značajne. Otpornost prema širenju mikro prslina takođe značajno zavisi od dužine puta klizanja. Sa povećanjem dužine puta klizanja brzina širenja mikro prslina duž traka klizanja (*engl.* slip bands) povećava se i pokazuje sličnu međuzavisnost od dužine puta klizanja kao i duktilnost ( $\epsilon_F$ ), ukoliko se ponašanje legure pri širenju mikro prsline opisuje preko  $\Delta K_{th}$  zavisnosti (slika 3.1). Drugim rečima, granice kolonija, kao i granice martenzitnih pločica, predstavljaju prepreke širenju mikro prslina. Sa povećanjem brzine hlađenja brzina širenja mikro prslina se smanjuje, dok se niskociklična zamorna čvrstoća legure povećava usled smanjenja veličine kolonija  $\alpha$  lamela (slika 3.1).



Slika 3.1. Shematski prikaz uticaja dužine puta klizanja (veličine  $\alpha$  kolonije) na mehanička svojstva legura titana  $\alpha+\beta$  tipa lamelarne mikrostrukture [58].

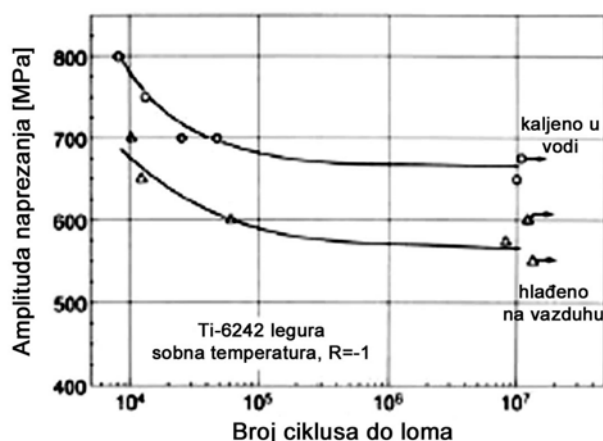


Slika 3.2. Uticaj brzine hlađenja sa temperature žarenja u  $\beta$  oblasti na napon tečenja i duktilnost legura titana  $\alpha+\beta$  tipa lamelarne mikrostrukture [58].

Kada je u pitanju ispitivanje otpornosti prema širenju makro prslina, koja se određuje ispitivanjem kompaktnih zateznih epruveta (*compact tension specimen*, CT), osim otpornosti prema širanju mikro prslina moraju se razmotriti i drugi faktori [58]. Pri



velikim vrednostima specifične amplitude napreznja  $R$  (pri čemu je  $R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max}$ ), tj. u slučaju kada ne dolazi do zatvaranja prsline, geometrija vrha prsline (*engl.* crack front) predstavlja izuzetno bitan faktor. Geometrija vrha prsline takođe zavisi od dužine puta klizanja (veličine  $\alpha$  kolonija) i to tako da se sa povećanjem veličine kolonija povećava hrapavost vrha prsline (*engl.* crack front roughness) što utiče na povećanje otpornosti prema širenju prsline i porast  $\Delta K_{th}$  (slika 3.1). Samim tim brzina širanja makro prsline, pri velikim vrednostima  $R$ , može se povećati ili smanjiti sa povećanjem dužine puta klizanja, a u zavisnosti od nagiba krivih koje opisuju ponašanje ova dva faktora (slika 3.1). Kod legura titana  $\alpha + \beta$  tipa najčešće se sa povećanjem veličine  $\alpha$  kolonija smanjuje brzina širenja makro prsline pri velikim vrednostima  $R$ , što znači da na širenje prsline mnogo veći uticaj ima faktor geometrije prsline od faktora koji se odnosi na duktilnost.



Slika 3.3. S-N kriva za različite brzine hlađenja legure Ti-6242  $\alpha + \beta$  tipa lamelarne mikrostrukture [58].

Na širenje i rast makro prsline pri malim vrednostima  $R$  utiče i zatvaranje prsline, kao treći izuzetno značajan faktor [58]. Zatvaranje prsline uslovljava veće vrednosti  $\Delta K_{th}$  i povećava se sa povećanjem hrapavosti površine loma i sa povećanjem smicajne deformacije u vrhu prsline, koje se povećavaju sa povećanjem dužine puta klizanja (veličine  $\alpha$  kolonija). Rezultujuće krive zavisnosti  $da/dN - \Delta K$  za makro prsline pri malim vrednostima  $R$ , kada su ispunjena tri gore navedena uslova, pokazuju izraženiju tendenciju smanjenja brzine širenja i rasta prsline sa povećanjem veličine  $\alpha$  kolonija (do kojeg dolazi usled smanjenja brzine hlađenja) od krivih pri velikim vrednostima  $R$  (slika 3.1).

Zavisnost žilavosti loma od veličine  $\alpha$  kolonija može se kvalitativno razmatrati na isti način na koji se razmatra zavisnost  $\Delta K_{th}$  za makro prsline bez zatvaranja (slika

3.1) dokle god za oba slučaja važi isti osnovni mehanizam loma [58]. Iz tog razloga proizilazi da žilavost loma legura titana  $\alpha+\beta$  tipa raste sa porastom veličine  $\alpha$  kolonija, s obzirom da faktor geometrije vrha prsline ima mnogo značajniji uticaj nego faktor koji se odnosi na duktilnost.

Mikrostrukturni parametar, koji najviše utiče na mehanička svojstva  $\alpha+\beta$  legura bi-modalne mikrostrukture, jeste veličina  $\beta$  zrna. Naime, malo  $\beta$  zrno uslovljava pojavu malih  $\alpha$  kolonija, a time i malu dužinu puta klizanja. Iz tog razloga može se zaključiti da se  $\alpha+\beta$  legure bi-modalne mikrostrukture odlikuju višim vrednostima napona tečenja, boljom duktilnošću i boljom visokocikličnom zamornom čvrstoćom od  $\alpha+\beta$  legura lamelarne mikrostrukture [58]. Jedino su otpornost prema širenju makro prsline i žilavost loma lamelarne mikrostrukture bolje nego što je to slučaj sa bi-modalnom strukturuom.

Drugi izuzetno značajan mikrostrukturni parametar, koji utiče na mehanička svojstva legure bi-modalne mikrostrukture, je preraspodela legirajućih elemenata čiji uticaj raste sa porastom zapreminskog udela primarnih zrna  $\alpha$  faze ( $\alpha_p$ ) [58]. Uticaj preraspodele legirajućih elemenata gotovo je zanemarljiv kada su u pitanju duktilnost legure, otpornost prema širenju mikro i makro prsline i žilavost loma legure s obzirom da su ove karakteristike legure prvenstveno određene predhodno pomenutim parametrom, odnosno veličinom  $\alpha$  kolonija.

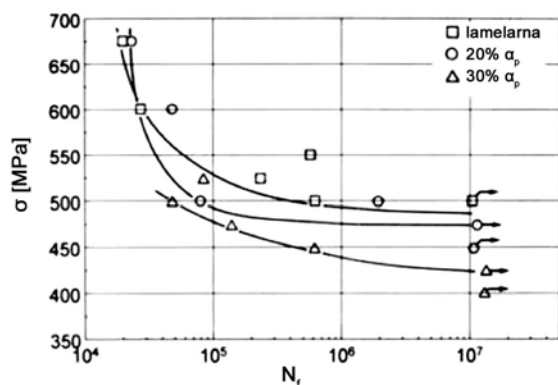
Zavisnost napona tečenja od zapreminskog udela  $\alpha_p$  zapravo predstavlja zbirni uticaj veličine  $\alpha$  kolonija i preraspodele legirajućih elemenata i najčešće pokazuje svoj maksimum pri vrednostima od 10 i 20 vol.%  $\alpha_p$  (tabela 3.1) [58]. To znači da je pri malim zapreminskim udelima  $\alpha_p$  uticaj veličine  $\alpha$  kolonija na mehaničke karakteristike legure dominantan, dok je uticaj preraspodele legirajućih elemenata dominantan pri velikim zapreminskim udelima  $\alpha_p$ .

Blago smanjenje vrednosti napona tečenja na visokim temperaturama (600 °C) i pri velikom zapreminskom udelu  $\alpha_p$  (tabela 3.1) ukazuje na to da je uticaj preraspodele legirajućih elemenata manje izražen na povišenim temperaturama usled smanjenog ojačavajućeg efekta kiseonika [58]. Visokociklična zamorna čvrstoća opada sa povećanjem zapreminskog udela  $\alpha_p$  (slika 3.4). Zamorne prsline obrazuju se u lamelarnim zrnima bi-modalne mikrostrukture usled uticaja preraspodele legirajućih elemenata koji vodi ka smanjenju čvrstoće lamelarnih oblasti bi-modalne mikrostrukture u odnosu na  $\alpha_p$ . Trenutni pad vrednosti visokociklične zamorne čvrstoće, do kojeg dolazi pri povećanju zapreminskog udela  $\alpha_p$ , pokazuje da je pri niskim amplitudama naprezanja uticaj preraspodele legirajućih elemenata znatno veći

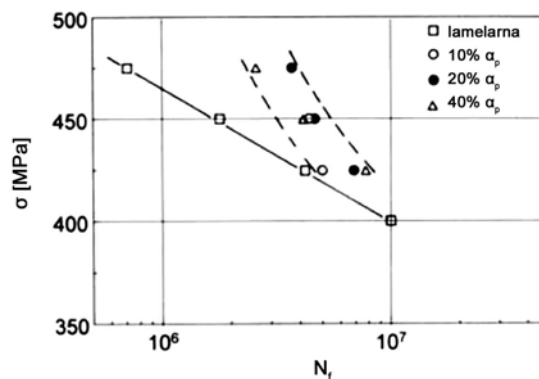
(uslovljava smanjenje čvrstoće lamelarnih zrna bi-modalne mikrostrukture) od pozitivnog uticaja smanjenja veličine  $\alpha$  kolonija. Na visokim temperaturama (600 °C) visokociklična zamorna čvrstoća je nešto veća kod bi-modalne mikrostrukture nego kod lamelarne mikrostrukture, što potvrđuje da je uticaj preraspodele legirajućih elemenata smanjen na povišenim temperaturama (slika 3.5).

Tabela 3.1. Zatezne karakteristike legure IMI834 na sobnoj temperaturi i na 600 °C [58].

<i>Mikrostruktura</i>	<i>Temperatura ispitivanja</i>	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	$\sigma_m$ [MPa]	$\sigma_F$ [MPa]	<i>Izduženje [%]</i>	<i>Suženje preseka [%]</i>
Lamelarna	sobna	925	1015	1145	5,2	12
Bi-modalna (20 $\alpha_p$ )	sobna	995	1100	1350	12,9	20
Bi-modalna (30 % $\alpha_p$ )	sobna	955	1060	1365	12,9	26
Lamelarna	600 °C	515	640	800	10,5	26
Bi-modalna (10 % $\alpha_p$ )	600 °C	570	695	885	9,9	30
Bi-modalna (40 % $\alpha_p$ )	600 °C	565	670	910	14,4	36



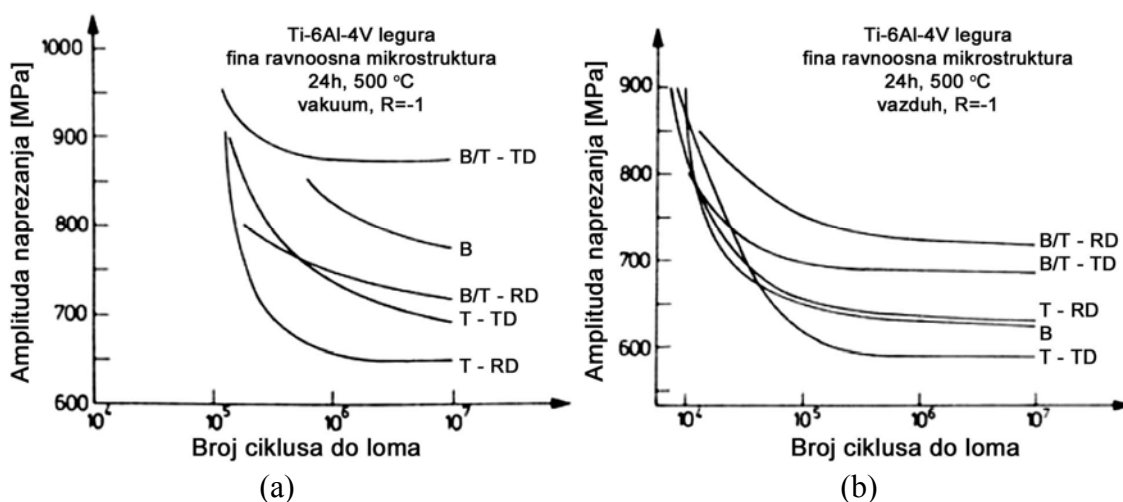
Slika 3.4. Visokociklična zamorna čvrstoća legure IMI834 na sobnoj temperaturi pri R = -1 [58].



Slika 3.5. Visokociklična zamorna čvrstoća legure IMI834 na 600 °C pri R = -0,1 [58].

Uticaj teksture na mehanička svojstva legura titana  $\alpha+\beta$  tipa je izuzetno ograničen i ima neznatnu ulogu pri izradi strukturnih komponenta [58]. Zavisnost visokociklične zamorne čvrstoće legure od tipa teksture i smera naprežanja prikazan je na primeru ravnoosne mikrostrukture na slici 3.6 [58], ali je uticaj teksture na

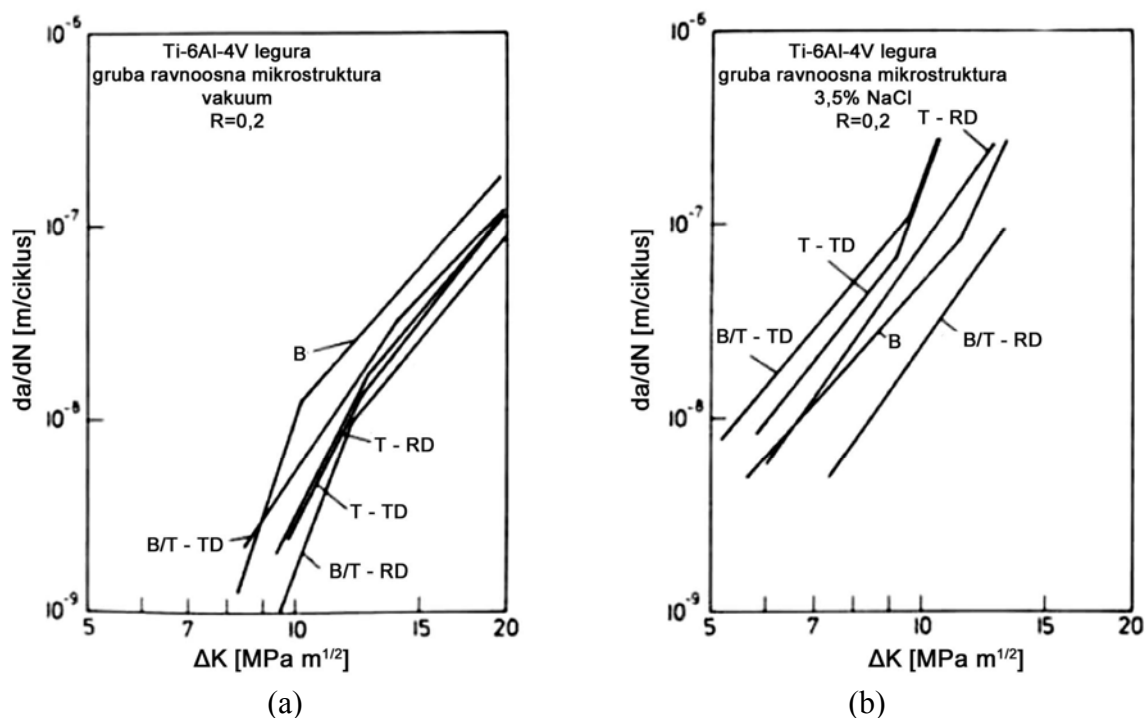
visokocikličnu zamornu čvrstoću legure bi-modalne mikrostrukture sličan. Visokociklična zamorna čvrstoća legure ispitivane u vakuumu (slika 3.6a) je proporcionalna naponu tečenja legure, što znači da kada se ispitivanje vrši u poprečnom pravcu (*engl.* transversal direction, TD), upravnom na osnovne ravni tekstura B/T i T tipa, vrednost visokociklične zamorne čvrstoće legure je viša nego kada se ispitivanje vrši u pravcu paralelnom pravcu valjanja legure (*engl.* rolling direction, RD). Tokom ispitivanja u agresivnoj sredini (ispitivanja u prirodno aerisanom 3,5 % NaCl rastvoru) visokociklična zamorna čvrstoća pokazuje drugačiju zavisnost od teksture (slika 3.7b) [58]. Vrednosti visokociklične zamorne čvrstoće su niže prilikom ispitivanja u poprečnom (TD) pravcu nego što je to slučaj pri ispitivanju u pravcu valjanja (RD) što znači da su osnovne ravni postale krtije usled obogaćenja vodonikom do kojeg dolazi pri kretanju dislokacija.



Slika 3.6. Uticaj teksture i pravca ispitivanja (TD i RD) na visokocikličnu zamornu čvrstoću legure Ti-6Al-4V tokom ispitivanja: (a) u vakuumu i (b) na vazduhu [58].

Sličan uticaj agresivna sredina ima i na širenje i rast zamornih prslina, kao što je to i prikazano na slici 3.7 na primeru ravnoosne mikrostrukture. U vakuumu je uticaj teksture gotovo neznan (slika 3.7a), s obzirom da je uticaj duktilnosti na kristalografsku teksturu izuzetno veliki pa je uticaj geometrije vrha prslina i zatvaranja prslina (slika 3.1) konstantan u tom slučaju. U agresivnoj sredini (slika 3.7b) primetno je povećanje brzine širenja prslina pri ispitivanjima u poprečnom pravcu u odnosu na ispitivanja vršena u pravcu valjanja, s obzirom da i u ovom slučaju dolazi do povećanja krtosti osnovnih ravni usled obogaćenja vodonikom do kojeg dolazi kretanjem dislokacija od vrha prslina ka osnovnom materijalu. Kod ispitivanja u pravcu valjanja

dislokacije su se postavile upravno na pravac širenja prsline, što ima nepovoljan uticaj na brzinu širenja prsline, dok su se pri ispitivanju u poprečnom pravcu dislokacije postavile paralelno u odnosu na ravan širenja prsline, što povoljno utiče na brzinu širenja prsline.



Slika 3.7. Uticaj teksture i pravca ispitivanja (TD i RD) na širenje i rast zamorne prsline legure Ti-6Al-4V tokom ispitivanja u (a) vakuumu i (b) 3,5 % NaCl rastvoru [58].

Poređenjem mehaničkih svojstava legure titana  $\alpha+\beta$  tipa ravnoosne mikrostrukture i bi-modalne mikrostrukture može se zaključiti da je u slučaju jake kristalografske teksture ravnoosne mikrostrukture dužina puta klizanja veća od veličine  $\alpha$  zrna što smanjuje otpornost legure prema stvaranju zamornih prsline (visokocikličnu zamornu čvrstoću). Drugim rečima, zapreminski udeo  $\alpha_p$  kod bi-modalnih mikrostrukture morao bi biti niži od 50% kako bi se izbeglo nagomilavanje  $\alpha_p$  zrna [58].

### 3.2. $\beta$ LEGURE

Napon tečenja legura titana  $\beta$  tipa pre svega zavisi od međučestičnog rastojanja sitnih istaloženih  $\alpha$  pločica, odnosno od njihovog zapreminskog udela i veličine [58]. Ukoliko se promenom režima termičke obrade postigne taloženje maksimalne količine sitnih zrna  $\alpha$  faze bez prisustva krupnih  $\alpha$  pločica mogu se postići vrednosti napona

tečenja legure titana  $\beta$  tipa koje premašuju 1500 MPa. Nažalost, kod legure takve mikrostrukturne morfologije vrednost duktilnosti dobijene na osnovu testa zatezanjem gotovo se približava nuli. Drugi granični slučaj je mikrostruktura kod koje se izdvajaju samo krupne  $\alpha$  pločice bez prisustva sitnih  $\alpha$  zrna. U tom slučaju vrednost napona tečenja legure je bliska, ili nešto niža, od 1000 MPa. Imajući to u vidu lako se može zaključiti da je promenom režima termičke obrade moguće postići vrednosti napona tečenja koje se nalaze u opsegu definisanom graničnim slučajevima.

Na zateznu duktilnost legure titana  $\beta$  tipa značajno utiče pojava kontinualnih traka  $\alpha$  faze duž granica  $\beta$  zrna, s obzirom da se  $\alpha$  faza odlikuje manjom tvrdoćom od ojačane  $\beta$  osnove [58]. Iz tog razloga pojava mekše  $\alpha$  faze duž granica  $\beta$  zrna uslovljava pojavu intergranularnog loma već pri malim vrednostima naprezanja.

Pri razmatranju žilavosti loma legura titana  $\beta$  tipa u obzir se mora uzeti geometrija celog fronta prsline (slika 3.1), s obzirom da je uočeno da se geometrija fronta prsline menja sa promenom morfologije mikrostrukture. Bez obzira na to se ipak može uopšteno reći da se prsline kod legura titana  $\beta$  tipa lamelarne i bi-modalne morfologije najčešće širi duž granica  $\beta$  zrna. S druge strane, prilikom zateznih ispitivanja na površini loma se uočavaju stepenasti prelazi (stepenice) koje najčešće prate i duboke sekundarne prsline. Kod legure bi-modalne mikrostrukture površina loma je dosta zaravljena zbog prisustva sitnih zrna  $\beta$  faze karakterističnih za ovu mikrostrukturu.

Otpornost prema obrazovanju zamornih prsline (zamorna čvrstoća od  $10^7$  ciklusa) je pre svega određena vrednošću napona tečenja legure [58]. Pri tome je uočeno da se bi-modalna mikrostruktura odlikuje većom otpornošću prema obrazovanju zamornih prsline od lamelarne mikrostrukture. Kod lamelarne mikrostrukture do obrazovanja prsline dolazi u kontinualnim trakama  $\alpha$  faze koje se nalaze duž granica  $\beta$  zrna, dok se kod bi-modalne mikrostrukture prsline obrazuju na pločicama  $\alpha$  faze prisutnim u  $\beta$  osnovi. Kod legura titana  $\beta$  tipa lamelarne mikrostrukture primećeno je da najveću brzinu širenja imaju mikro prsline koje se šire duž kontinualnih traka  $\alpha$  faze, koje se zatim odvajaju od kontinualnih traka  $\alpha$  faze nakon što stignu do susednih  $\beta$  zrna i nastavljaju širenje kroz osnovu čime se približavaju ponašanju karakterističnom za širenje makro prsline kroz lamelarnu i mikro prsline kroz bi-modalnu mikrostrukturu. Makro prsline se sporije šire kroz bi-modalnu mikrostrukturu zbog prisustva malih zrna  $\beta$  faze koja sprečavaju širenje prsline. Širenje makro prsline odvija se transkristalno i kod mikrostrukture lamelarne morfologije.

## **4. KOROZIJA METALNIH IMPLANTNIH MATERIJALA I POJAVA POVRŠINSKIH OKSIDA**

Neki metalni materijali sami po sebi ne pokazuju znake toksičnosti ali proizvodi njihove korozije, metalni joni i produkti habanja, pokazuju znake toksičnosti kada se nađu u dodiru sa biomolekulima i ćelijama organizma. Naime, kada dođe do korozije metalnih materijala u živom organizmu produkti korozije mogu se javiti u vidu rastvorenih metalnih jona, koji ako se pokažu biotoksičnim, mogu izazvati neželjene komplikacije po zdravlje pacijenata. Pokazalo se da degradacija metalnih implantata u živim tkivima nastaje kao posledica oštećenja materijala usled zamora ili trenja, koji su najčešće izazvani korozijom, pa je zbog sprečavanja moguće toksičnosti po organizam neophodno vršiti opsežna *in vivo* i *in vitro* ispitivanja, koja bi simulirala ponašanje biokompatibilnih metalnih materijala u živom organizmu.

### **4.1. HEMIJSKA SREDINA KOROZIONA ZA METALNE MATERIJALE**

Telesne tečnosti sadrže različite amino kiseline i proteine, koji utiču na pojavu korozije metalnih materijala [59], s obzirom da predstavljaju elektrolite kod kojih su promene pH vrednosti neznatne (pH se kreće u rasponu od 7,0 do 7,35) jer su u pitanju puferski rastvori. Pored toga, prisustvo kiseonika rastvorenog u telesnim tečnostima ubrzava koroziju implantnih metalnih materijala pa su *in vitro* ispitivanja korozione postojanosti implantnih metalnih materijala u različitim rastvorima izuzetno značajna.

*In vitro* ispitivanje bi trebalo izvesti u uslovima koji bi bili što približniji uslovima *in vivo* ispitivanja. Empirijska saznanja sugerišu da do pojave korozije metala dolazi usled prisustva Cl<sup>-</sup> jona, pa se iz tog razloga za praćenje i simulaciju korozije u živim organizmima koriste slani rastvori koji sadrže 0,9 % NaCl. Međutim, s obzirom da navedenom slanom rastvoru nedostaju neke komponente, koje sadrže telesne tečnosti, za *in vitro* ispitivanja se koriste različiti tipovi rastvora navedeni u tabeli 4.1.

Ringer-ov rastvor ne sadrži fosfatni jon, u PBS(-) rastvoru pak nema Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> katjona, dok je sastav Hank-ovog rastvora sličan ekstracelularnim fluidima. Medijum rastvor ćelijskih kultura (MEM), koji sadrži veliki broj različitih amino kiselina, često se koristi kao biološki rastvor za ispitivanje korozione postojanosti metalnih materijala. MEM rastvor se najčešće koristi kao dodatak serumu napravljenom od embrionalnih

ćelija govečeta (fetal bovine serum, FBS) sa ciljem ispitivanja uticaja proteina na proces korozije.

Tabela 4.1: Sastav rastvora koji simuliraju telesne tečnosti (g supstance u 1 l vode) [30].

<b>Ringer-ov rastvor</b>	
NaCl	6,5
KCl	0,14
CaCl <sub>2</sub>	0,12
NaHCO <sub>3</sub>	0,2
glukoza	0,4
<b>Fosfatni puferski slani rastvor (Phosphate buffered saline, PBS(-))</b>	
NaCl	8,0
KCl	0,2
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,15
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,2
<b>Hank-ov rastvor</b>	
NaCl	8,0
KCl	0,4
CaCl <sub>2</sub>	0,14
NaHCO <sub>3</sub>	0,35
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,06
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,06
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,20
glukoza	1,00
<b>Eagl-ov MEM rastvor (minimum essential medium, MEM)</b>	
NaCl	6,8
KCl	0,4
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,2649
NaHCO <sub>3</sub>	2,0
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,14
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,2
crveni (red) fenol	0,017
hlorin hlorid	0,001
L-glutamin	0,2923
L-cistein	0,024
druge amino kiseline, vitamini, itd.	1,5423
<b>α-MEM</b>	
Eagl-ov MEM rastvor kome je dodato osam amino kiseline, četiri vitamina i piruvična kiselina	

S obzirom da telesne tečnosti predstavljaju puferske rastvove i rastvori koji se koriste za ispitivanje korozione postojanosti metalnih materijala moraju biti puferski rastvori kod kojih bi vrednost pH bila postojana, s obzirom da promena vrednosti pH može značajno uticati na rezultate korozionih ispitivanja. Takođe, s obzirom da je parcijalni pritisak kiseonika,  $p(O_2)$ , u telesnim tečnostima relativno nizak i da prisustvo rastvorenog kiseonika u rastvorima za ispitivanje korozione postojanosti značajno utiče na rezultate ispitivanja prisustvo i nivo rastvorenog kiseonika mora se strogo kontrolisati.

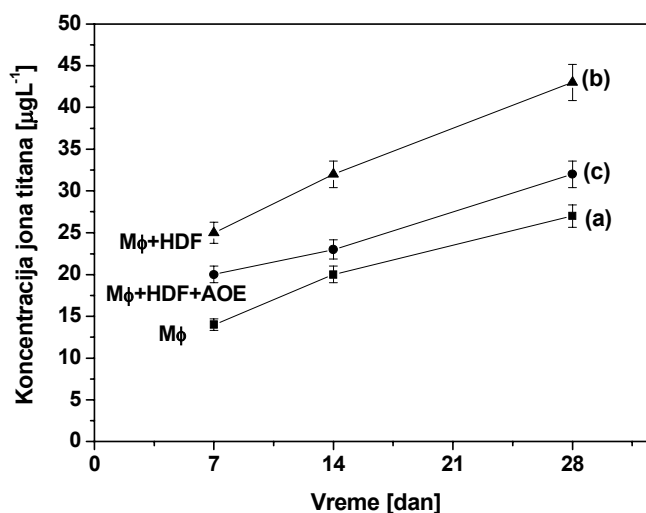


## 4.2. METODE ISPITIVANJA RASTVORLJIVOSTI METALNIH MATERIJALA

Test zaranjanja najčešće se koristi za ispitivanje korozione postojanosti biokompatibilnih metalnih materijala. Telesne tečnosti su neutralni rastvori, ali ako bi se neutralne tečnosti koristile u testu zaranjanja rastvorljivost metalnih jona mogla bi biti izuzetno niska pa se ovaj test uglavnom koristi kako bi se procenio uticaj produkata metabolizma ili biomolekula na koroziju biokompatibilnih metalnih materijala.

Kada je u pitanju legura Ti-6Al-4V, rastvorljivost metalnih jona u Hank-ovom rastvoru koji sadrži hinolin hidroksid, praktično je zanemarljiva, ali je rastvaranje titana i aluminijuma iz ove legure primećeno kada je Hank-ovom rastvoru dodata etilen diamin tetra sirćetna kiselina (ethylene diamine tetra acetic acid, EDTA). Takođe, primećena je i pojava rastvaranja titana, aluminijuma i vanadijuma kada je Hank-ovom rastvoru dodat natrijum acetat [60]. Navedeni rezultati pokazali su da je rastvaranje legure Ti-6Al-4V značajno ubrzano kada su u rastvoru prisutni određeni organski molekuli.

Takođe, ispitivanja su pokazala da se u prisustvu makrofaga (jedne vrste leukocitnih ćelija) uzorak titana rastvara. Rastvaranje je ubrzano u prisustvu prahova polietilena velike molekularne težine, dok se u prisustvu enzimskog antioksidanta rastvaranje znatno usporava (slika 4.1) [9]. Drugim rečima, može se zaključiti da se rastvaranje titana može izazvati prisustvom aktivnih oksidanasa, generisanih u prisustvu makrofaga.



Slika 4.1. Koncentracija jona titana u medijumu u kojem je došlo do inkubacije titana i makrofaga (Mφ): (a) rastvor bez dodataka, (b) rastvoru je dodat polietilenski prah velike gustine (HDF), (c) rastvoru je dodat HDF i enzimski antioksidans (antioxidant enzyme, AOE) [9].

S obzirom da se biokompatibilni materijali ugrađuju u ljudski organizam, *in vivo* ispitivanja su izuzetno značajna i sprovode se implantacijom biokompatibilnih materijala u živi životinjski organizam. Unutar tela životinje rastvoreni metalni joni bivaju akumulirani u unutrašnjim organima i podvrgnuti metaboličkim procesima zbog čega je praktično nemoguće utvrditi tačnu količinu rastvorenih metalnih jona. Ipak, nakon implantacije metalnog materijala u telo životinje prisustvo jona metala može se detektovati, kako u unutrašnjim organima, tako i u okolnim tkivima [61,62]. Oslobođanje metala iz implanta u živi organizam može se odvijati u vidu proizvoda habanja, jona metala ili metalnih komponenata kao što su oksidi, soli ili kompleksne supstance, pa se analizom može sagledati samo ukupan nivo metala prisutnog u živim tkivima ali ne i nivo prisustva pojedinih hemijskih komponenti.

Tokom eksploatacije implanata, kao što su veštački zglobovi, fiksatori kostiju i kičme, trenje je izuzetno izraženo pa se produkti habanja prenose u okolna tkiva što može izazvati pojavu metolozisa. Pošto se test uranjanja, analiza rastvora i određivanje rastvorljivosti implantne legure vrši nakon ispitivanja habanja ili zamora materijala pri trenju, preporučljivo je prethodno izvršiti filtraciju rastvora i iz njega odstraniti produkte habanja kako oni ne bi uticali na konačan rezultat same analize.

### **4.3. ELEKTROHEMIJSKA ANALIZA**

Korozija biokompatibilnih metalnih materijala može se objasniti elektrohemijском teorijom [63]. Anodna polarizacija je jednostavna metoda elektrohemijskog ispitivanja korozije biokompatibilnih metalnih materijala. Ranija ispitivanja anodne polarizacije nerđajućeg čelika, legura Co-Cr-Mo, titana, legura Ni-Ti i legure Ti-6Al-4V u fiziološkim rastvorima [64] pokazala su da se titan i legura Ti-6Al-4V odlikuju višim kritičnim tzv. „breakdown“ potencijalom i nižim strujama pasivizacije, što dokazuje da se ovi materijali odlikuju boljom otpornošću prema koroziji. Takođe, dokazano je da prisustvo proteina ubrzava proces korozije nerđajućeg čelika i čistog titana, ali i da ne utiče na korozionu postojanost legure Ti-6Al-4V [65]. Trenje u prisustvu proteina povećava brzinu korozije nerđajućeg čelika, ali ne utiče na koroziju titana i legure Ti-6Al-4V [65], dok habanje ubrzava proces korozije titana i legura titana u slanom fosfatnom puferskom rastvoru (PBS) [66]. Dokazano je, takođe, da na polarizaciono ponašanje legure Ti-6Al-4V ne utiče stanje površine legure, prisustvo rastvorenog kiseonika ili pH rastvora [67].

#### **4.4. PASIVNI POVRŠINSKI SLOJEVI**

Odmah nakon ugrađivanja implanata u ljudski organizam dolazi do reakcija između površine metalnih materijala i živih tkiva. S obzirom da je kompatibilnost tkiva uslovljena odvijanjem pomenutih reakcija, površinske karakteristike materijala su izuzetno značajne. Naime, sastav površinskog oksidnog filma menja se u zavisnosti od sredine u kojoj se materijal nalazi, iako je film stabilan na makroskopskom nivou.

Površinski oksidni film titana sastoji se od amorfnog ili niskokristalnog i nestehiometrijskog  $TiO_2$  oksida, otpornog na hloridne jone [68]. Međutim, nakon poliranja ovog površinskog filma u vodi u njegovom sastavu mogu se registrovati ne samo  $Ti^{4+}$  već i  $Ti^{3+}$  i  $Ti^{2+}$  joni [69,70]. Oksidni film koji se obrazuje na površini legure Ti-6Al-4V je sličnog sastava filmu koji se javlja na površini čistog titana izuzev što je u njegovom sastavu utvrđeno i prisustvo oksida aluminijuma [71].

Kalcijum, fosfor i sumpor mogu se naći u površinskom filmu titana koji je hirurški ugrađen u ljudsku vilicu [72]. Do obrazovanja kalcijum fosfata na površini titana i legura titana dolazi u prisustvu Hank-ovog i drugih rastvora, koji simuliraju telesne tečnosti [71,73], što za rezultat prvenstveno ima adsorpciju fosfatnih jona [74,75]. Hidratirani fosfatni joni bivaju adsorbovani hidratisanom površinom titan oksida tokom oslobađanja protona [76]. Joni kalcijuma, pak, bivaju adsorbovani fosfatnim jonima, koje adsorbuje površina titana, što uslovljava obrazovanje kalcijum fosfata. Takođe se mora pomenuti da tokom uranjanja titana u Hank-ov rastvor, koji sadrži albumin, dolazi do obrazovanja nehomogenog i poroznog apatita koji sadrži albumin [77]. Pomenuti fenomen je karakterističan za titan i legure titana [72].

Kada dođe do oštećenja oksidnog filma obrazovanog na površini metalnog materijala proces korozije materijala napreduje pri čemu se metalni joni oslobađaju neprekidno sve dok se pasivizirajući površinski film ne obnovi. Iz tog razloga može se reći da broj oslobođenih metalnih jona direktno zavisi od vremena potrebnog za obnavljanje površinskog pasivizirajućeg filma.

Vreme potrebno da se pasivizirajući film obnovi na površini metalnog materijala u 0,9 % slanom rastvoru može se proceniti merenjem potencijala otvorenog kola nakon što se izvrši abrazija površine metalnog materijala [78,79]. Rezultati prikazani u tabeli 4.2 pokazuju da je vreme potrebno za obnavljanje pasivizirajućeg filma na površini SUS316L nerđajućeg čelika najduže, dok je najkraće za leguru Ti-6Al-4V, čime je i

dokazano da se sa površine nerđajućeg čelika tokom korozije oslobađa veliki broj metalnih jona.

Praćenje promene vrednosti potencijala na površini titana tokom procesa obnavljanja pasivizirajućeg filma u Hank-ovom rastvoru pokazalo je da je brzina obnavljanja zaštitnog pasivizirajućeg filma znatno manja nego u slučaju slanog rastvora.

Tabela 4.2: Vreme potrebno za obnavljanje površinskih oksidnih filmova [30].

<i>Legura</i>	<i>Vreme regeneracije [min]</i>
SUS316L	35,3
Ti-6Al-4V	8,2
Co-28Cr-6Mo	12,7
Zr-2,5Nb	13,8

#### **4.5. KOROZIONO PONAŠANJE BIOMEDICINSKIH LEGURA TITANA**

Svi metali i legure izloženi su koroziji kada se nalaze u kontaktu sa telesnim tečnostima, s obzirom da se zbog prisustva hloridnih jona i proteina ljudski organizam smatra izuzetno agresivnom sredinom. Na površini hirurški implantiranih legura odvija se veliki broj različitih hemijskih reakcija. Metalne komponente legure oksidišu se do svojih jonskih oblika i rastvoreni kiseonik se redukuje do hidroksidnih jona. Iako su moguća brojna oštećenja implantiranih metalnih legura različitim vidovima korozije, brzina opšte korozije implantnih legura je relativno mala usled obrazovanja pasivizirajućih slojeva na površini metalnih implanata koji se danas koriste u medicinske namene.

Korozija u pukotini (*engl.* crevice attack) javlja se na teško dostupnim mestima kao što su međupovršina zavrtnaj/matrica ili površine ispod zaptivača. Često se javlja kod 316L nerđajućih čelika i drugih pasivnih legura zbog prisustva hloridnih jona. Korozija u pukotini najčešće se javlja ispod glave fiksacionih zavrtnja izrađenih od 316L nerđajućeg čelika [80].

Tačkasta korozija (*engl.* pitting corrosion) javlja se kao čest problem kod implanata izrađenih od 304 nerđajućeg čelika. Tačkasta korozija najčešće se javlja kod dentalnih implanata, odnosno u usnoj duplji zbog povećane koncentracije kiseonika i veće kiselosti sredine. Korišćenjem legura izuzetno čistog sastava (*engl.* ultra-high clean grade), kao što je 316LVM nerđajući čelik (Fe-18Cr-14Ni-3Mo) sa malim sadržajem nečistoća, i legura sa dodatkom azota značajno se umanjuje mogućnost pojave tačkaste korozije. Tačkasta korozija legura kobalta ima za posledicu oslobađanje kancerogenih

agenasa u ljudski organizam [81-83]. Iako titan i legure titana imaju veliku otpornost prema tačkastoj koroziji u različitim *in vivo* uslovima, oni su ipak podložni koroziji kada se nalaze u sredini sa povećanim sadržajem fluorida, što je karakteristično za proces čišćenja zuba tokom dentalnih zahvata [84].

Mnogi medicinski implantni izloženi su niskofrekventnim opterećenjima usled kojih može doći do zamorne korozije materijala, s obzirom da je čak i tokom hodanja veštački kuk izložen cikličnom opterećenju sa frekvencijom od 1 Hz. Otpornost prema zamornoj koroziji materijala na bazi titana ne zavisi od promene pH vrednosti, dok se otpornost prema zamornoj koroziji kod nerđajućih čelika značajno smanjuje kada je vrednost pH niža od 4. Prema istraživanjima Yu i saradnika [85], pojava tačkaste korozije uslovljava pojavu i zamorne korozije kod nerđajućih čelika, ali se i otpornost prema zamornoj koroziji legure Ti-6Al-4V može značajno smanjiti kao posledica termičke obrade i povećanja sadržaja azota. Međutim, čak i smanjena otpornost legure Ti-6Al-4V prema zamornoj koroziji znatno je bolja od otpornosti karakteristične za 316L nerđajući čelik. Zamorna korozija je izuzetno česta kod svih metalnih ortopedskih implanata koji su izloženi velikim naprezanjima. Ovaj tip korozije često se javlja na međupovršini koju čine kost i osnova zglobnog implanta, na međupovršini između osnove zglobnog implanta i cementnog materijala, kao i na površini komponente koja međusobno povezuje delove implantna. Stvaranje jonskih i čestičnih produkata na površini metalnih implanta tokom procesa loma i abrazije zaštitnih oksidnih slojeva i njihovo taloženje u tkivima razlog su za veliku zabrinutost s obzirom da su određeni elementi prisutni u sastavu implantnih materijala potencijalno toksični za ljudski organizam, a mogu biti i uzročnici različitih zapaljenskih procesa i hipersenzitivnosti. Uzroci pojave zamorne korozije, koja se javlja na spojevima implantnih sastavnih delova, jesu relativno mali pokreti (od 1 do 100  $\mu\text{m}$ ) implantnih komponenata usled cikličnog opterećenja. Kod zglobnog sklopa veštačkog kuka konusni krajevi vrata veštačkog zgloba izrađuju se ili od legure Co-Cr-Mo ili od legure titana, dok se glava veštačkog zgloba izrađuje od legure kobalta, alumine ili cirkonije. Čak iako postoji idealan spoj između glave veštačkog zgloba i tela zgloba usled mikronskih pomeranja u sklopu telesne tečnosti prodiru u spoj i uzrokuju pojavu zamorne korozije.

Korozija implanta značajno se smanjuje obrazovanjem zaštitnog oksidnog sloja na površini implanta. Prema istraživanjima Cabrere i Motta [86] rast površinskog oksidnog filma zavisi od snage električnog polja i ako se vrednost potencijala na međupovršini smanji smanjuje se i debljina oksidnog filma. Oksidni film postaje termodinamički nestabilan ukoliko je površinski potencijal negativan ili ukoliko se snizi

vrednost pH usled čega dolazi do razlaganja površinskog oksidnog sloja. Korozione karakteristike legure zavise od pasivnosti oksidnog filma obrazovanog na površini legure i prisustva legirajućih elemenata. Strukturne promene površinskog filma ili promene jonske ili električne provodnosti filma utiču na otpornost pasivnog filma prema koroziji. Kada je u pitanju legura Ti-6Al-4V, vanadijum oksid se razlaže stvarajući uslove za pojavu i difuziju praznina u oksidnom sloju legure [87]. Međutim, dodatak niobijuma kao legirajućeg elementa utiče na povećanje stabilnosti površinskog oksidnog filma legura titana [88]. Dodatak niobijuma poboljšava pasivizaciju površine i istovremeno poboljšava i otpornost površinskog filma prema razlaganju. Poboljšanje otpornosti prema koroziji uslovljena je obrazovanjem oksidnog sloja koji sadrži niobijum i koji je izuzetno stabilan u uslovima prisutnim u ljudskom organizmu. Osim toga, dodatak niobijuma poboljšava pasivizaciona svojstva površinskog oksidnog filma na taj način što utiče na smanjenje broja anjonskih praznina u sloju. Uporednim ispitivanjem korozionog ponašanja Ti-Ta i legura Ti-6Al-4V uočeno je da se dodatkom tantala značajno smanjuje koncentracija oslobođenih metalnih jona sa površine implanata usled obrazovanja znatno stabilnijeg Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pasivizirajućeg filma koji doprinosi boljoj postojanosti TiO<sub>2</sub> pasivizirajućeg filma, zbog čega legure koje sadrže tantal imaju bolju otpornost prema koroziji od legure Ti-6Al-4V. Tantal ima hemijska svojstva slična staklu pa je otporan na dejstvo svih kiselina izuzev HF kiseline [89]. Prema tome, koroziona postojanost pasivizirajućeg filma zavisi od sadržaja legirajućih elemenata u sastavu legure i oksida koje ovi legirajući elementi obrazuju na površini legure. Koroziona postojanost legura titana različitih sastava ispituje se u različitim hemijskim sredinama jer se pH vrednost telesnih tečnosti i ljudskog organizma menja od 3,5 do 9 u zavisnosti od dela tela u koji je implant ugrađen, mogućih ozleda ili pojave infekcija i zapaljenskih procesa. Nakagawa je sa svojim saradnicima [90] proučavao koroziono ponašanje legura Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb i Ti-0,2Pd i tom prilikom su uočili da od sve tri ispitivane legure legura titana sa dodatkom paladijuma ima najveću otpornost prema koroziji pri različitim vrednostima pH usled obogaćenja površine legure paladijumom. Ispitivanja korozionog habanja legura titana, koje su sprovedli Kahan i saradnici [91], pokazala su da se legure Ti-6Al-4V i Ti-6Al-7Nb odlikuju najboljom kombinacijom otpornosti prema koroziji i habanju u uslovima ubrzane *in vivo* korozije, iako su CP titan, legure Ti-Nb-Zr i Ti-Mo ispoljile odličnu otpornost prema koroziji.

Prisustvo proteina može uticati ili na inhibiciju (usporavanje) ili na ubrzavanje korozije implanata u ljudskom telu. Koroziono ponašanje legura Ti-6Al-4V, Ti-6Al-

7Nb i Ti-13Nb-13Zr u fosfatnom puferskom rastvoru pokazalo je da se od svih ispitivanih legura promena pH vrednosti i smanjenje tvrdoće usled pojave korozije u proteinskom rastvoru najmanje uticala na leguru Ti-13Nb-13Zr, koja se pokazala kao koroziono najpostojanija u ispitivanim uslovima. Mogućnost repasivacije površine legure nakon početka korozionog procesa u datom rastvoru je izuzetno značajno za korozionu postojanost ispitivanog materijala. Mogućnost repasivacije površine legura titana je značajno bolja i ovaj proces se kod njih mnogo brže odvija nego što je to slučaj kod nerđajućih čelika i drugih implantnih materijala. Površinski sloj koji se obrazuje tokom repasivizacije razlikuje se od oksidnog sloja koji se prvi obrazuje na samom početku korozionog procesa s obzirom da se tokom procesa repasivizacije površine u oksidni sloj ugrađuju joni metala koji značajno utiču na otpornost sloja prema koroziji. Osim toga, pasivirajući oksidni sloj nalazi se u stalnom kontaktu sa elektrolitom zbog čega dolazi do njegovog delimičnog razlaganja i ponovnog taloženja pa se sastav površinskog filma menja u skladu sa promenom okruženja u kojem se nalazi [92]. Analiza površinskog filma obrazovanog na površini implanta izrađenog od legure titana i ugrađenog u ljudsku viličnu kost pokazala je da se u sastavu ovog sloja nalaze kalcijum, fosfor i sumpor [93,94]. *In vitro* ispitivanja korozije legura titana u Hankovom rastvoru ukazala su na obrazovanje kalcijum fosfata na površini legure Ti-6Al-4V i Ti-56Ni i obrazovanje fosfata, koji ne sadrže kalcijum, na površini legura Ti-Zr [92].

Otpornost prema koroziji legure ne zavisi samo od sastava legure već i od njenih mikrostrukturnih karakteristika. Dokazano je da preraspodela legirajućih elemenata do koje dolazi tokom termičke obrade legure značajno utiče na korozionu postojanost legure. U leguri Ti-6Al-4V titan je prisutan u obliku  $TiO_2$ , dok se aluminijum javlja u znatno stabilnijem 3+ oksidacionom stanju, koje odgovara obrazovanju  $Al_2O_3$ . Poređenjem otpornosti prema koroziji dve legure  $\alpha+\beta$  tipa, Ti-6Al-7Nb i Ti-6Al-4V, utvrđeno je da je uzrok bolje korozione postojanosti prve legure obrazovanje  $Nb_2O_5$  oksida, koji je hemijski znatno stabilniji, teže rastvorljiv i biokompatibilniji od  $V_2O_5$  oksida koji se obrazuje na površini Ti-6Al-4V legure. Prisustvo  $\beta$  faze u dvofaznim legurama koje sadrže niobijum i tantal utiče na poboljšanje njihove otpornosti prema koroziji. Međutim, izuzetno je važno da se pravilnim izborom režima termičke obrade postigne ravnomerna raspodela legirajućih elemenata u obe faze prisutne u mikrostrukturi kako bi se izbegla pojava galvanske korozije između dve faze. Režimi termičke obrade koji uslovljavaju neravnomernu raspodelu legirajućih elemenata u fazama prisutnim u mikrostrukturi su odlučujući kada je u pitanju koroziona postojanost legure. Pokazalo se da žarenje legure Ti-6Al-7Nb koje vodi ka obrazovanju velikog

udela  $\alpha$  faze i malog udela  $\beta$  faze u mikrostrukturi utiče na znatno izraženiju koroziju  $\alpha$  faze, koja je bogatija aluminijumom, nego što je to slučaj sa  $\beta$  fazom koja je bogatija niobijumom. Opsežna ispitivanja uticaja termičke obrade na korozionu postojanost legure Ti-6Al-7Nb pokazala su da je legura nakon žarenja na 950 °C, hlađenja na vazduhu i starenja na 550 °C pokazala najveću korozionu postojanost u Ringer-ovom rastvoru [95,96]. Dobra koroziona postojanost legure Ti-6Al-7Nb, koja je podvrgnuta opisanom režimu termičke obrade, uslovljena je obrazovanjem dupleks mikrostrukture za koju je karakteristična ravnomerna raspodela legirajućih elemenata. Ispitivanja uticaja termičke obrade na otpornost prema koroziji Ti-13Nb-13Zr pokazala su da se bolja koroziona postojanost legure postiže termičkom obradom na temperaturi koja je niža od temperature  $\beta$  transformacije nego u slučaju žarenja u  $\beta$  oblasti [97,98]. Osim toga, utvrđeno je i da se bolja repasivizacija površina postiže kod ravnoosne mikrostrukture, kod koje se ne registruje istovremeno povećanje i snižavanje struje korozije u stabilnoj korozionoj oblasti koje se uočava kod većine legura titana. Stabilna vrednost struje korozije ukazuje na obrazovanje stabilnog i koroziono postojanog oksidnog sloja na površini legure. Prisustvo niobijuma i cirkonijuma u sastavu legure i njihova ravnomerna raspodela u tri faze ( $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\alpha''$ ) prisutne u mikrostrukturi doprineli su velikoj otpornosti prema koroziji ove legure. Na osnovu iznetih razmatranja lako se može zaključiti da je neophodno odabrati odgovarajući režim termičke obrade za svaku leguru ponaosob kako bi se mogla postići njena poboljšana koroziona postojanost.

Na osnovu svega što je predhodno izneto može se zaključiti da je kod implantnih materijala izuzetno značajno postići dobru otpornost prema koroziji u pukotini, zamornoj i tačkastoj koroziji. Osim toga, oksidni sloj koji se obrazuje na površini implantnog materijala mora biti izuzetno postojan u različitim korozionim uslovima, ne sme se lako razlagati već mora biti izuzetno postojan i adherentan, a svojstva površinskog sloja se ne smeju menjati sa promenom pH vrednosti telesnih tečnosti. Iz tog razloga izuzetno je značajno pravilno izvršiti izbor legirajućih elemenata u sastavu legure i režima termičke obrade kako bi se postigla izuzetno koroziono postojana površina medicinskih implanata.

#### **4.6. ZAMOR METALNIH IMPLANTNIH MATERIJALA IZAZVAN KOROZIJOM ILI TRENJEM I KOROZIJOM**

Korozija materijala je fenomen koji u velikoj meri zavisi od vremena. Zbog toga se ispitivanja trenja i zamora biokompatibilnih metalnih materijala u korozionoj sredini

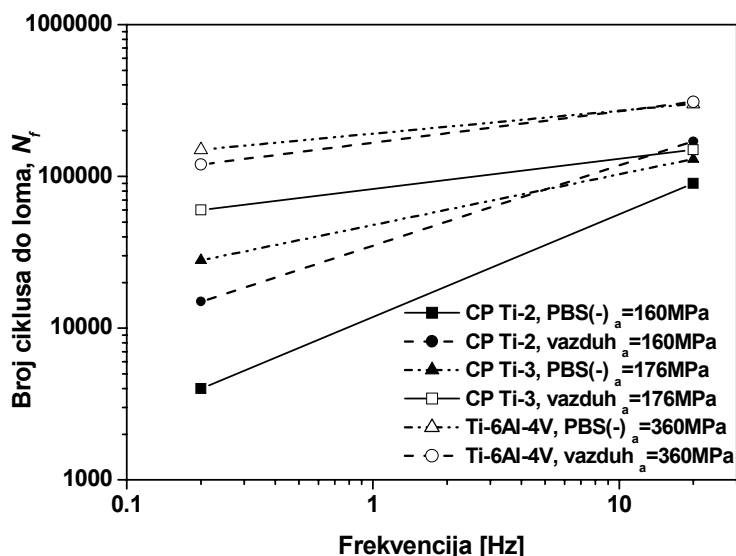


vrše pri frekvenciji opterećenja od  $\sim 1$  Hz, odnosno frekvenciji koja je bliska frekvenciji ciklusa ljudskog hoda. Uticaj frekvencije ciklusa opterećenja na lom pri ispitivanju zamora materijala u rastvorima koji simuliraju telesne tečnosti prikazan je na slici 4.2 [99].

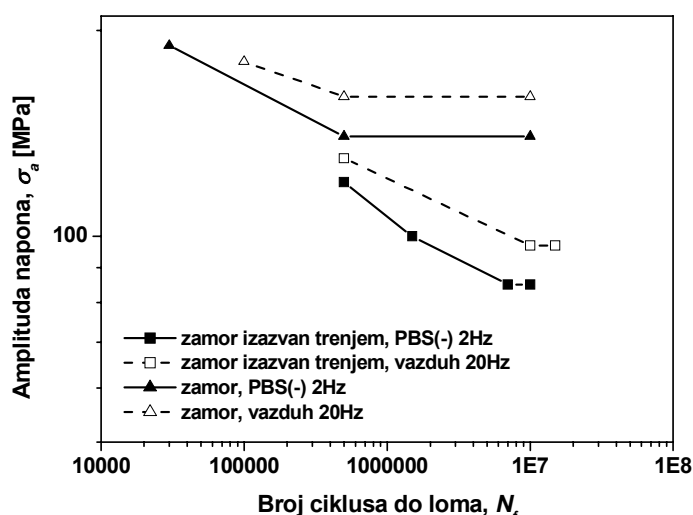
Za ispitivanje zamora biokompatibilnih metalnih materijala u korozionoj sredini propisani su ASTM standardi koji nose oznake F1801-97, F1717-96, F1612-95, F1539-95 i F1440-92, dok se ispitivanje trenja pri koroziji biokompatibilnih metalnih materijala izvodi prema ASTM standardu oznake F897-84. Prema F1801-97 standardu za ispitivanje aksijalnog zatezanja cilindričnih uzoraka preporučeni uslovi ispitivanja obuhvataju ispitivanja na temperaturi od  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  u prirodno aerisanom 0,9 % slanom rastvoru i pri frekvenciji opterećenja od 1 Hz.

Međutim, za ispitivanje zamora pri trenju biokompatibilnih metalnih materijala u korozionoj sredini ne postoje standardizovani postupci, mada u literaturi postoje izvesni rezultati ispitivanja izvedenih od strane određenih grupa istraživača [100].

Habanje, do koga dolazi pri trenju, značajno ubrzava proces korozije zbog stvaranja nove i nezaštićene metalne površine materijala usled oštećenja površinskih oksidnih slojeva. Nakon ispitivanja habanja pri trenju poželjno je izvršiti i analizu metalnih jona i produkata habanja prisutnih u fluidu s obzirom da oni mogu biti značajan uzrok toksičnosti metalnih materijala na ljudski organizam.

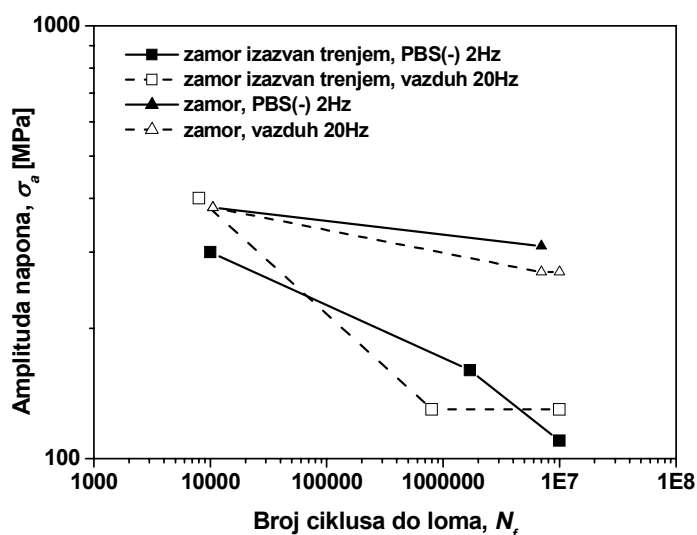


Slika 4.2. Uticaj frekvencije na broj ciklusa koji prethode lomu usled zamora CP titana stepena čistoće 2 (CP Ti-2), CP titana stepena čistoće 3 (CP Ti-3) i legure Ti-6Al-4V [99].



Slika 4.3. S-N krive CP titana stepena čistoće 3 na vazduhu i u PBS(-) rastvoru [99].

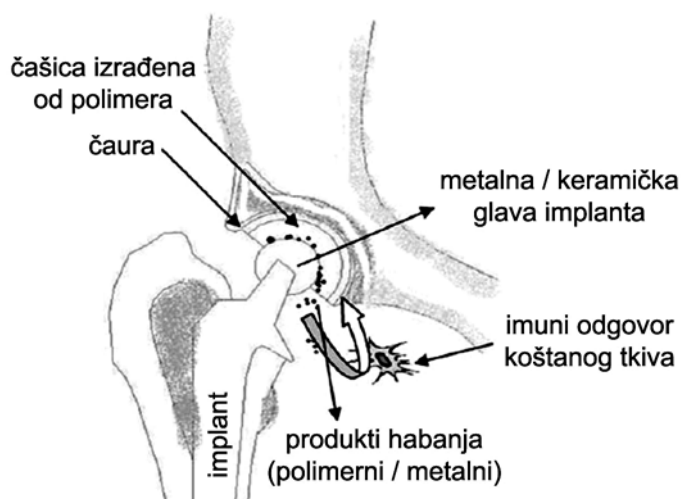
S-N krive CP titana stepena čistoće 3 i legure Ti-6Al-4V opterećene na zamor i zamor izazvan trenjem prikazane su na slikama 4.3 i 4.4 [11,99]. Ispitivanja su izvedena na vazduhu i u PBS(-) rastvoru. Rezultati su pokazali da su vrednosti zamorne čvrstoće pri pojavi trenja i CP titana i legure Ti-6Al-4V niže nego vrednosti zamorne čvrstoće kada trenje nije prisutno.



Slika 4.4. S-N krive legure Ti-6Al-4V na vazduhu i u PBS(-) rastvoru [11].

## **5. HABANJE METALNIH IMPLANTNIH MATERIJALA**

Popuštanje i oštećenje zglobnih implanata, koji se sastoje od metalne glave implanta i polimerne čašice, je često pa se 10-20 % ugrađenih implanata mora zameniti već 10 do 20 godina nakon operacije ugradnje implanta [32,101-103]. Značajan je podatak da je operacija zamene kolena obavljena kod 2,5 miliona ljudi samo u SAD, operacija ugradnje veštačkog kuka izvršena je kod više od 3,5 miliona pacijenata, dok je operaciju ugradnje kičmenih implanata imalo 7 miliona pacijenata [104]. S obzirom da se broj mlađih i životno aktivnijih pacijenata sa dijagnozom zglobnog osteoartritisa stalno povećava, ograničen radni vek ugrađenih zglobnih implanata postaje sve značajniji problem u ortopedskoj hirurgiji. Poboljšanje otpornosti prema habanju ortopedskih zglobnih implanata iz tog razloga je jedan od osnovnih ciljeva razvoja materijala za primenu u ortopedskoj hirurgiji.



Slika 5.1. Habanje implanta [32].

Jedan od osnovnih razloga popuštanja i oštećenja zglobnih implanata je oslobađanje produkata habanja sa površine ugrađenog implanta u okolna tkiva, što za posledicu ima resorpciju kosti koja vodi slabijoj fiksaciji implanta (slika 5.1). Posledica ovog procesa je popuštanje implanta zbog čega pacijent mora biti podvrgnut još jednoj operaciji tokom koje bi se oštećeni implant zamenio novim. Ponovljena operacija ne samo da je skupa već je i njena uspešnost znatno manja nego što je to slučaj kod prve operacije ugradnje implanta. Osim toga, prisustvo stranih čestica, kao što su čestice vezivnog cementa, metalni opiljci ili čestice koje potiču od hidroksiapatitne prevlake, uslovljavaju nagomilavanje i povećano prisustvo produkata habanja na površini

implanta. Rezultati *post-mortem* ispitivanja tela pacijenata, koji su tokom svog života imali operaciju zamene kolena ili ugradnje veštačkog kuka, pokazali su da do akumulacije produkata habanja dolazi u jetri, slezini i limfnim čvorovima abdomena. Veštačko koleno trpi velika dinamička, ciklična, opterećenja i tokom 70 godina dugog životnog veka trpi opterećenje od  $10^8$  ciklusa. Prosečna vrednost koeficijenta trenja kuka ili kolena čoveka je približno 0,02; dok je faktor (parametar) habanja oko  $10^6$  mm<sup>3</sup>/N. S druge strane, vrednost koeficijenta trenja implantnih materijala je od 0,16 do 0,05 zavisno od vrste implantnih materijala koji se nalaze u kontaktu i vrste lubrikanta korišćenog za ispitivanje. Kod najčešće korišćenog tipa veštačkog kuka glava kuka nalazi se u kontaktu sa čašicom izrađenom od polietilena velike molekularne gustine (ultra-high-molecular weight polyethylene, UHMWPE).

Ispitivanja implanata izvađenih iz tela pacijenata, kod kojih je glava implanta bila izrađena od legure kobalt-hrom-molibden (Co-Cr-Mo), 316L nerđajućeg čelika i legure Ti-6Al-4V, a do čijeg je popuštanja došlo, uočeno je da je glava implanta koja je bila izrađena od legure titana pokazivala najveće habanje od čak 74,3 %, u proseku, kada je bila u kontaktu sa čašicom implanta izrađenom od UHMWPE polietilena. Habanje glave implanta izrađene od legure Co-Cr-Mo bilo je najmanje, dok je nivo habanja glave implanta od 316L nerđajućeg čelika bio niži od nivoa habanja legure titana ali viši nego što je to bio slučaj kod legure Co-Cr-Mo. Osim toga, u tkivu koje se nalazi oko implanta izrađenog od materijala na bazi titana registrovane su visoke koncentracije metalnih produkata, dok su koncentracije metalnih produkata habanja u tkivu koje okružuje implante izrađene od legure Co-Cr-Mo i 316L nerđajućeg čelika bile znatno niže, kada su se glave implanata nalazile u kontaktu sa čašicom izrađenom od polietilena [105]. Da bi se rešio problem akumulacije velike količine metalnih produkata habanja u tkivima, do kojeg dolazi prilikom kontakta metalne glave implanta i UHMWPE čašice, počeli su da se izrađuju metalo-keramički zglobovi i implantni tipa metal-metal. Kod veštačkih zglobova tipa metal-metal uočeno je 20 do 100 puta niži nivo habanja nego što je to slučaj kod metal-polietilen implanata [106]. Biološka reakcija organizma na metalne čestice primetno je drugačija nego što je to slučaj kod UHMWPE produkata habanja, s obzirom da su zapaljenske reakcije uslovljene prisustvom metala znatno slabije i ređe [107]. Iako kod veštačkih zglobova tipa metal-metal dolazi do znatno manjeg habanja, postoji određena zabrinutost zbog dugoročnog izlaganja tkiva živog organizma metalnim česticama, koji su proizvodi procesa habanja. I *in vivo* i *in vitro* ispitivanja pokazala su da čestice oslobođene habanjem legura Co-Cr-Mo imaju toksičan efekat na različite tipove ćelija i tkiva. Iz tog

razloga su pre dve decenije u ortopediji počele da se koriste implantni tipa keramika-keramika (za njihovu izradu koristi se alumina) koji su pokazali znatno bolju otpornost prema habanju od metal-polimer i metal-metal veštačkih zglobova. Međutim, pojava loma i produkata habanja implanata ovog tipa bila je izuzetno česta.

Kada je ispitana toksičnost i citokompatibilnost čestica nastalih tokom habanja legure Co-Cr-Mo uočeno je da je njihova toksičnost bila visoka u odnosu na toksičnost karakterističnu za produkte habanja keramičkog implanta izrađenog od alumine [108]. Pored alumine za izradu keramičkih implanata koristi se i cirkonija, koja predstavlja dobru zamenu za aluminu, koja se pokazala kao izuzetno krta. Cirkonija se odlikuje izuzetnim mehaničkim svojstvima i velikim otporom prema širenju prsline, pa se iz tog razloga danas sve češće koristi za izradu delova zglobnih implanata u SAD i evropskim zemljama. Međutim, zabeleženo je i nekoliko slučajeva vrlo ranog oštećenja i loma implanata izrađenih od cirkonije usled fenomena starenja, ali se ovi rezultati ne mogu smatrati verodostojnim za sve implante istog sastava s obzirom da način izrade materijala značajno utiče na mikrostrukturu, a time i na mehaničke karakteristike materijala. U novije vreme se radi na razvoju alumina-cirkonija kompozita, kako bi se stvorio materijal koji bi imao pozitivne karakteristike i alumine i cirkonije [109].

Kada je u pitanju izrada medicinskih implanata titan i njegove legure, zbog svojih brojnih dobrih karakteristika, imaju prednost u odnosu na ostale biomaterijale. Međutim, njihovo korišćenje za izradu zglobnih kontaktnih površina ograničeno je zbog lošijih triboloških svojstava. Nešto lošije tribološke karakteristike materijala na bazi titana mogu se pripisati njihovoj maloj otpornosti prema plastičnom smicanju (*engl.* plastic shearing) i slaboj zaštiti površine površinskim oksidima [110]. Iako se Ti-6Al-4V/UHMWPE kombinacija koristi za izradu veštačkog kuka, brzina habanja UHMWPE u kontaktu sa legurom Ti-6Al-4V je 35 % veća nego kada se UHMWPE nalazi u kontaktu sa legurom Co-Cr-Mo. Velika brzina habanja UHMWPE uslovljena je mehaničkom nestabilnošću oksidnog sloja na površini metalnog dela zgloba. Stoga prisustvo oksida na kontaktnoj površini komponentata, koje se nalaze u sastavu veštačkog zgloba, značajno utiče na ponašanje materijala prilikom habanja i na repasivacione karakteristike površinskog sloja. Legure titana sa velikim sadržajem niobijuma imaju bolju otpornost prema habanju od legura sa malim sadržajem niobijuma zbog mogućeg obrazovanja Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksida na površini legure koji ima dobre efekte podmazivanja [111,112]. Naime, legura visokolegirana niobijumom brzo se repasivizira pri čemu se pasivni oksidni film duže zadržava na površini legure [113]. Entalpija obrazovanja oksida niobijuma u prisustvu kiseonika je znatno veća nego što je

to slučaj kod vanadijuma ili aluminijuma, zbog čega legure titan-niobijum-cirkonijum (TNZ) i titan-niobijum-cirkonijum-tantal (TNZT) pokazuju bolju otpornost prema habanju od legure Ti-6Al-4V. Međutim, svojstva kontaktne površine mogu se optimizovati i poboljšati korišćenjem različitih metoda hemijske modifikacije površine metala.

Osim površinskih karakteristika materijala, izuzetno značajnu ulogu u ponašanju materijala prilikom habanja imaju i naponske deformacije do kojih dolazi u površinskoj zoni materijala tokom habanja. Proces koji se odvija u površinskoj zoni materijala tokom habanja detaljno su opisali Long i njegovi saradnici [114]. Naime, ispitivanja korozionog habanja (*engl.* fretting wear) i kliznog habanja (*engl.* sliding wear) legure Ti-35Nb-6Zr-5Ta pokazala su da je mehanizam odvajanja čestica, do kojeg dolazi tokom habanja, u korelaciji sa plastičnom deformacijom površinskih slojeva materijala i obrazovanjem tribološki transformisanog sloja u zoni koja se nalazi neposredno ispod traga habanja. Obrazovanje ove zone uslovljeno je pojavom deformacione transformacije zbog čega se u površinskoj zoni materijala obrazuju izrazito sitna zrna  $\alpha$ -Ti bez prisustva  $\beta$  faze. Long i saradnici [114] su, kao posledicu naponske deformacije površinske zone materijala, uočili i pojavu  $\alpha''$  faze i dvojnika u zoni koja se nalazi neposredno uz trag habanja. Ispitivanja korozionog habanja još nekih legura titana dala su slične rezultate. Rezultati ispitivanja korozionog habanja na vazduhu dve legure titana  $\alpha+\beta$  tipa, legure Ti-6Al-4V i Ti-5V-3Al-3Cr-3Sn, i legure Ti-15V-3Al-3Cr  $\beta$  tipa pokazali su da se tokom habanja ovih legura na površini obrazuju čestice i tvrde, tribološki transformisane strukture, koje sadrže izuzetno sitna zrna  $\alpha$ -Ti (prečnika 20-50 nm). Čestice obrazovane tokom habanja brzo oksidišu zbog čega dolazi do pojave abrazivnog habanja. Ispitivanja korozionog habanja CP Ti i legura Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Fe, Ti-13Nb-13Zr i Co-28Cr-6Mo, koje se nalaze u kontaktu sa čeličnom kuglicom u Hank-ovom rastvoru, pokazala su da je najmanja vrednost koeficijenta trenja postignuta pri ispitivanju legure Ti-5Al-2,5Fe, a najveća kod CP Ti [115]. Analizom habane površine legura titana, uz korišćenje skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), uočeno je da je do habanja materijala došlo usled pojave abrazije, plastične deformacije i obrazovanja prslina.

Ponašanje materijala prilikom habanja zavisi od velikog broja faktora kao što su: nivo opterećenja, brzina relativnog pomeranja, vrste relativnog pomeranja komponenata zglobnog sklopa i od vrste materijala koji se nalaze u kontaktu. Tako na primer, otpornost prema habanju legure Ti-35Nb-8Zr-5Ta pri recipročnom povratnom kliznom habanju (*engl.* reciprocal sliding wear), kada se legura nalazi u kontaktu sa

visokočvrstim čelikom, znatno je bolja pri kontaktnom naprežanju od 1,5 MPa od otpornosti prema habanju legure Ti-6Al-4V, dok se suprotni rezultati dobijaju kada se ispitivanje vrši pri većem kontaktnom naprežanju od 5 MPa [116].

Primenom transmisiona elektronske mikroskopije (TEM) utvrđeno je da se pri malim naprežanjima u površinskoj zoni traga habanja javlja dvojnikanje, dok se pri velikim naprežanjima javlja smicanje. Analiza habane površine metala pokazala je, dakle, da se nakon habanja mogu uočiti tri različite zone u površinskom sloju materijala: hemijski izmenjen tribo sloj, zona plastičnog smicanja i zona plastične deformacije.

Trenutno se intenzivno radi na razvoju sitnozrnih i nanočestičnih metalnih materijala, s obzirom da se ovi materijali odlikuju znatno boljim tribološkim karakteristikama. Tako nanočestični CP Ti ima znatno bolju otpornost prema habanju od krupnozrnih materijala. Međutim, isti trend nije primećen i kod nanočestične legure Ti-6Al-4V kod koje je poboljšanje otpornosti prema habanju bilo gotovo neznatno.

## **6. RAZVOJ NOVIH LEGURA TITANA ZA BUDUĆU PRIMENU U MEDICINI**

CP titan i legure titana, posebno legure  $\alpha+\beta$  tipa kao što je legura Ti-6Al-4V, smatraju se najprikladnijim metalnim materijalima zbog njihove odlične kombinacije mehaničkih svojstava, biokompatibilnosti i otpornosti prema koroziji. Međutim, modul elastičnosti ovih implantnih materijala znatno je veći u poređenju sa modulom elastičnosti ljudske kosti [117]. Osim toga, postoji sumnja zbog potencijalne toksičnosti aluminijuma i vanadijuma prisutnih u implantnim materijalima, kao i zbog potencijalne inhibicije stvaranja apatita i moguće povezanosti sa neurološkim poremećajima [118]. Stoga se pristupilo razvoju novih biokompatibilnih legura titana, koje sadrže elemente netoksične za ljudski organizam, a poseduju manji modul elastičnosti, odličnu korozionu postojanost i bolju otpornost prema oštećenju i lomu.

Osnovna ideja tokom razvoja novih legura titana za primenu u medicini bila je da se aluminijum i vanadijum zamene niobijumom, tantalom i cirkonijumom. Rešavanju problema boljih mehaničkih svojstava i poboljšane otpornosti prema zamoru i oštećenju pristupilo se promenom parametara konvencijalnih procesa izrade i termomehaničke obrade implantnih materijala, s jedne strane, i osvajanjem tehnologija izrade implantnih legura titana novim postupcima dobijanja nanočestičnih materijala, s druge strane.

### **6.1. IZRADA LEGURA NOVE GENERACIJE PRIMENOM KLASIČNIH METALURŠKIH PROCESA**

Da bi se uklonio nedostatak široko primenjivane legure Ti-6Al-4V, vezan za toksičnost vanadijuma, dve legure titana  $\alpha+\beta$  tipa, Ti-5Al-2,5Fe i Ti-6Al-7Nb, počele su da se koriste u Evropi sredinom osme decenije XX veka [119,120]. Obe legure pokazuju mnogo bolju biokompatibilnost od legure Ti-6Al-4V, ali su im mehanička svojstva približno slična svojstvima legure Ti-6Al-4V. Zbog toga su legure titana  $\beta$  tipa postale izuzetno interesantne za primenu u medicini. Naime, pažljivim izborom parametara njihove izrade i završne termičke obrade moguće je postići veću čvrstoću i žilavost, ali i bolju osetljivost na zarez nego što je to slučaj kod  $\alpha+\beta$  legura titana. Neke od novijih legura titana, na čijem se razvoju intenzivno radi, navedene su i u tabeli 6.1.

$\beta$  legure titana novije generacije sadrže legirajuće elemente kao što su molibden, cirkonijum, niobijum, tantal ili železo. Hemijski sastav  $\beta$  legura, koje bi se potencijalno



mogle naći u medicinskoj primeni u SAD je dat u tabeli 6.2. To su legure Ti-13Nb-13Zr, TMZF™, TIMETAL® 21SRx, Tiadyne 1610 i Ti-15Mo.

Tabela 6.1: Standardizovane legure titana nove generacije [30].

<i>Legura</i>	<i>Tip Ti legure</i>	<i>UNS broj</i>	<i>ASTM standard</i>	<i>ISO standard</i>
Ti-3Al-2.5V	$\alpha+\beta$	R56320	ASTM B 348	
Ti-5Al-2.5Fe	$\alpha+\beta$			ISO 5832-10
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	R56700	ASTM F1295	ISO 5832-11
Ti-15Mo	$\beta$	R58150	ASTM F 2066	
Ti-13Nb-13Zr	$\beta$	R58130	ASTM F1713	
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	$\beta$	R58120	ASTM F1813	
Ti-45Nb	$\beta$	R58450	AMS 4982	
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	$\beta$	R58350		
Ti-55.8Ni	intermetalna		ASTM F 2063	

Tabela 6.2. Hemijski sastav  $\beta$  legura titana novije generacije [121-128].

<i>Element</i>	<i>Sadržaj [mas.%]</i>				
	<i>Ti-13Nb-13Zr</i>	<i>TMZF™</i>	<i>TIMETAL® 21SRx</i>	<i>Tiadyne 1610</i>	<i>Ti-15Mo*</i>
molibden	-	10,0 – 13,0	14,0 – 16,0	-	
niobijum	12,5 – 14,0	-	2,2 – 3,2	15,5 – 16,5	
cirkonijum	12,5 – 14,0	5,0 – 7,0	-	-	
aluminijum	-	-	0,00 – 0,05	-	
hafmijum	-	-	-	9,0 – 10,0	
silicijum	-	-	0,15 – 0,25	-	
železo	0,00 – 0,25	1,5 – 2,5	0,00 – 0,30	-	
kiseonik	0,00 – 0,15	0,08 – 0,028	0,25 – 0,30	-	
ugljenik	0,00 – 0,08	0,00 – 0,05	0,00 – 0,05	-	
azot	0,00 – 0,05	0,00 – 0,05	0,00 – 0,05	-	
vodonik	0,00 – 0,012	0,00 – 0,020	0,00 – 0,015	-	
titan	ostatak	ostatak	ostatak	ostatak	

\* tačan hemijski sastav ove legure još uvek nije dostupan u literaturi.

Legura koja pokazuje izuzetna svojstva je Ti-13Nb-13Zr, razvijena je u SAD od strane kompanije „Smith & Nephew Richards Inc.“ [123,124]. Ova  $\beta$  legura se odlikuje nižim vrednostima modula elastičnosti i čvrstoćom značajno poboljšanom u odnosu na komercijalnu leguru Ti-6Al-4V. Izuzetno nisku vrednost modula elastičnosti od 65 GPa [129] postiže kaljenjem u vodi. Za mikrostrukturu, koja pri tome nastaje je karakteristična g.s.h. martenzitna ( $\alpha'$ ) faza. Pri naknadnom starenju u mikrostrukturi legure Ti-13Nb-13Zr javlja se pored  $\alpha'$  faze i fini talog površinski centrirane kubne

(pov.c.k.)  $\beta$  faze, koji doprinosi povećanju čvrstoće i žilavosti ove legure, ali i modula elastičnosti [123]. Kada se pri starenju postigne potpuni preobražaj martenzita u  $\alpha+\beta$  dvofaznu mikrostrukturu [125], leguru karakteriše znatno veća zatezna čvrstoća, veća žilavost ( $65 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) i manji modul elastičnosti nego u odnosu na komercijalnu leguru Ti-6Al-4V  $\alpha+\beta$  tipa (tabela 6.3).

Tabela 6.3: Zatezne karakteristike (na sobnoj temperaturi) legura titana novije generacije [121-130].

<i>Legura (stanje)</i>	<i>Modul elastičnosti [GPa]</i>	<i>Zatezna čvrstoća [MPa]</i>	<i>Napon tečenja [MPa]</i>	<i>Izduženje [%]</i>	<i>Suženje preseka [%]</i>
TMZF <sup>TM</sup> (žareno)	74 – 85	1060 – 1100	1000 - 1060	18 - 22	64 – 73
Ti-13Nb-13Zr (stareno)	79 – 84	973 – 1037	836 - 908	10 – 16	27 – 53
TIMETAL <sup>®</sup> 21SRx (žareno)	83	979 – 999	945 – 987	16 – 18	60
Tiadyne 1610 (stareno)	81	851	736	10	/
Ti-15Mo (žareno)	78	874	544	21	82
Ti-6Al-4V ELI (omekšavajuće žareno)	110	965	875	10 - 15	35 - 47

Leguru Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF<sup>TM</sup>) [121,122] razvila je „Howmedica Inc.“ kompanija i severno-američka agencija za lekove (Food and Drugs Association, FDA) je već odobrila upotrebu ove legure za određene medicinske namene. To je legura  $\beta$  tipa u čijoj mikrostrukturi se nalazi samo  $\beta$  faza nakon naglog kaljenja sa  $\beta$  tranzus temperature ( $754 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ili temperature koja je viša od  $\beta$  tranzus temperature. Tokom naknadnog starenja u mikrostrukturi se osim  $\beta$  faze mogu javiti i fine čestice istaložene  $\alpha$  faze. Legura TMZF<sup>TM</sup> u stanju nakon rastvarajućeg žarenja može se primenjivati za izradu određenih ortopedskih implanata s obzirom da se odlikuje niskim vrednostima modula elastičnosti, odličnom čvrstoćom i duktilnošću. Čvrstoća rastvarajuće-žarene legure TMZF<sup>TM</sup> može se dodatno povećati naknadnim starenjem, ali se na taj način ujedno povećava i modul elastičnosti legure. Legura TMZF<sup>TM</sup> odlikuje se većom zateznom čvrstoćom, nižim vrednostima modula elastičnosti, većom žilavošću loma ( $90 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) i boljom otpornošću prema habanju nego legura Ti-6Al-4V ELI. Ova legura se osim toga odlikuje i odličnom otpornošću prema koroziji i dobrom zamornom čvrstoćom, koja je karakteristična i za leguru Ti-6Al-4V ELI [121].

Legura TIMETAL<sup>®</sup> 21SRx (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si) je nastala kao posledica daljeg razvoja legure TIMETAL<sup>®</sup> 21S (Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si), koju je tokom osamdesetih godina prošlog veka razvila „TIMET“ kompanija u cilju izrade kompozita sa metalnom osnovom u okviru američkom svemirskog programa (National AeroSpace Plane, NASP) [126,127]. Aluminijum koji se nalazi u sastavu legure TIMETAL<sup>®</sup> 21S je uklonjen, kako bi se poboljšala biokompatibilnost, a da bi se održao određeni nivo  $\alpha$ -stabilizatora u sastavu nove legure TIMETAL<sup>®</sup> 21SRx neznatno je povećan sadržaj kiseonika. U literaturi su dostupni samo podaci koji se odnose na zatezne karakteristike ove legure i uočljivo je da se ona odlikuje većom zateznom čvrstoćom i nižim vrednostima modula elastičnosti od komercijalne legure Ti-6Al-4V.

Leguru Tiadyne 1610 (Ti-16Nb-10Hf) je razvila „Teledyne wah Chang Albany (TWCA)“ kompanija za medicinsku primenu, tačnije u cilju izrade ortopedskih implanata [128]. U literaturi su, kao i u slučaju legure TIMETAL<sup>®</sup> 21SRx, dostupni samo podaci koji se odnose na zatezne karakteristike ove legure i na osnovu njih se može zaključiti da se legura Tiadyne 1610 odlikuje nižim vrednostima modula elastičnosti i zatezne čvrstoće od legure Ti-6Al-4V, kao što je to i prikazano u tabeli 6.3.

Leguru Ti-15Mo, u cilju moguće izrade ortopedskih implanata, ispituje i razvija „Synthes USA“ kompanija [130]. Ova legura na bazi  $\beta$  modifikacije titana odlikuje se prisustvom finih  $\beta$  zrna u mikrostrukturi nakon rastvarajućeg žarenja na 800 °C i naknadnog kaljenja. Legura Ti-15Mo poseduje i odličnu korozionu postojanost. Zatezna čvrstoća ove legure je znatno niža od zatezne čvrstoće legure Ti-6Al-4V ELI, ali je približno slična vrednostima karakterističnim za CP titan sastava 4.

## **6.2. IZRADA NANOČESTIČNIH MATERIJALA PRIMENOM POSTUPAKA INTENZIVNOG (JAKOG) PLASTIČNOG DEFORMISANJA (SPD)**

U cilju optimizacije postupka izrade implantnih materijala na bazi titana, u novije vreme se istražuje mogućnost dobijanja nanočestičnih biokompatibilnih implantnih materijala primenom postupaka intenzivnog (jakog) plastičnog deformisanja (severe plastic deformation, SPD). SPD postupci predstavljaju jedine savremene tehnologije izrade materijala kojima je omogućeno direktno transformisanje konvencionalnih makročestičnih materijala u submikronske i nanočestične materijale dejstvom velikih smicajnih deformacija na materijal koji je podvrgnut visokom hidrostratičkom pritisku. Dosadašnja istraživanja u oblasti SPD prerade materijala

pokazala su da se nanočestični i sitnozrni (UFG) materijali, dobijeni primenom SPD procesa, odlikuju izuzetno visokim vrednostima čvrstoće i duktilnosti, kao i poboljšanom biokompatibilnošću, otpornošću prema zamoru i oštećenju što je od izuzetnog značaja za razvoj implantnih materijala na bazi titana [8].

### **6.2.1. SPD prerada metalnih materijala**

Tokom godina razvijeni su različiti SPD procesi dobijanja izuzetno sitnozrnog materijala, kao što su: jednakokanalno ugaono presovanje (equal channel angular pressing, ECAP) [131–134], kumulativno valjanje (accumulative roll-bonding, ARB) [135–137], uvijanje pod visokim pritiskom (high pressure torsion, HPT) [138,139], ponovljeno nabiranje i ispravljanje (repetitive corrugation and straightening, RCS) [140], ciklično kompresivno izvlačenje (cyclic extrusion compression, CEC) [141], izvlačenje pri uvijanju (torsion extrusion) [142], veliko naprezanje uvijanjem (severe torsion straining, STS) [143], ciklično kovanje u zatvorenom kalupu (cyclic closed-die forging, CCDF) [144], super kratko višestruko valjanje (super short multi-pass rolling, SSMR) [145]. Međutim, od svih gore navedenih SDP procesa izdvajaju se ECAP, ARB i HPT kao procesi najboljih mogućnosti za dobijanje sitnozrnog materijala..

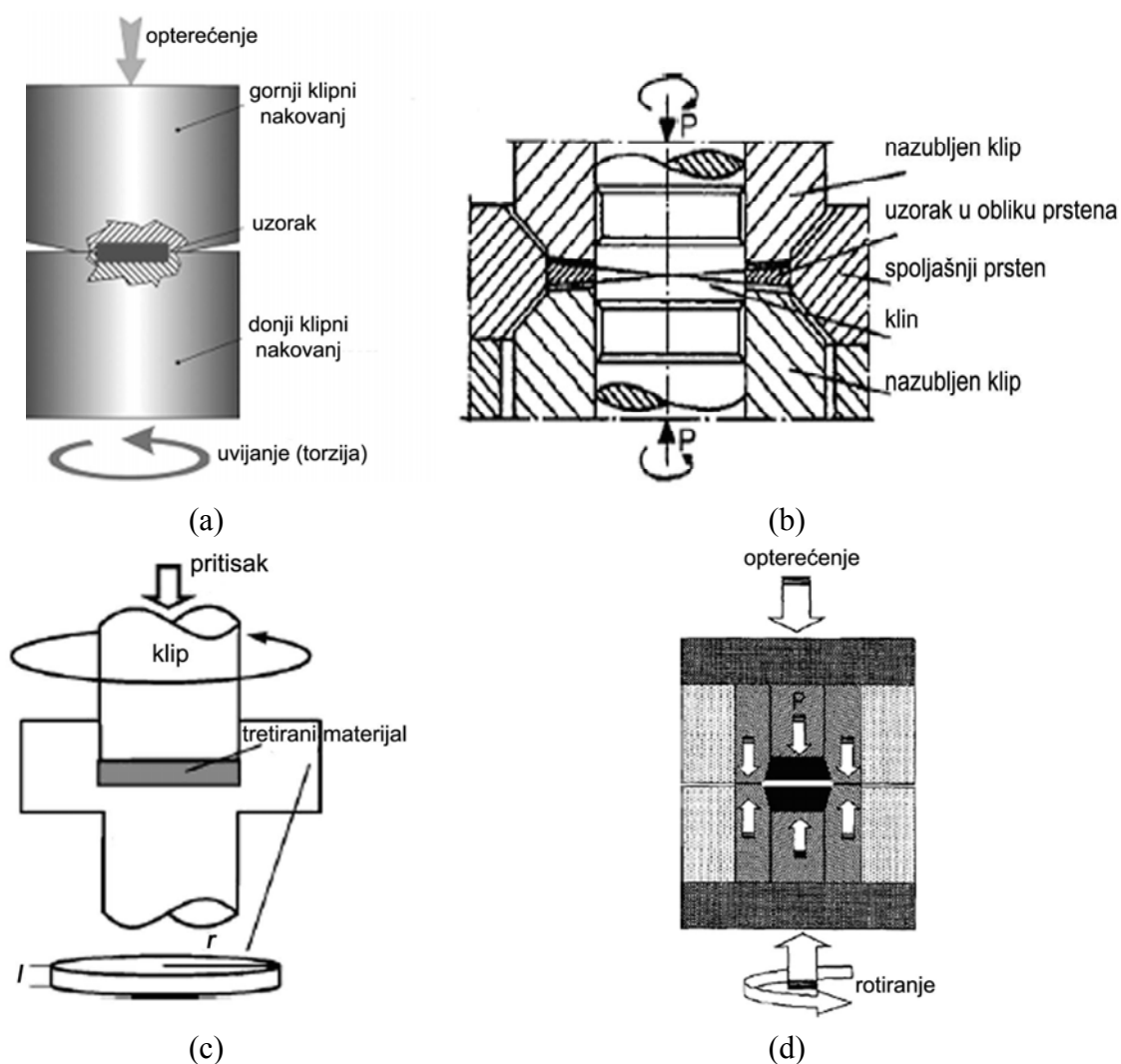
Sitnozrni metalni materijali dobijeni SPD procesima pre svega se odlikuju visokom čvrstoćom [146-148]. Naime, napon tečenja polikristalnih metala je usko povezan sa veličinom zrna. Prema Hall-Petch-ovoj jednačini, koja povezuje napon tečenja materijala sa prečnikom zrna,  $d$ :

$$\sigma_y = \sigma_0 + Ad^{-1/2} \quad (6.1)$$

gde je  $\sigma_y$  napon tečenja,  $\sigma_0$  napon trenja, a  $A$  Hall-Petch-ov faktor, napon tečenja se povećava sa smanjenjem prečnika zrna. Smanjenje veličine zrna vodi ka postizanju veće zatezne čvrstoće materijala.

Osim povećanja čvrstoće, kod metala podvrgnutih SPD procesima može se takođe očekivati i poboljšanje njihove superplastičnosti, ali i korozionih i zamornih karakteristika. Međutim, nedostatak sitnozrnih metalnih materijala dobijenih SPD procesima je što se na ovaj način za sada mogu izraditi samo komadi malih dimenzija [149,150]. U daljem tekstu će ukratko biti dat opis HPT postupka prerade (obrade) materijala.

Tokom HPT obrade materijala materijal koji je postavljen između fiksiranog i rotirajućeg klipnog nakovanja trpi smicajnu deformaciju pod dejstvom visokih pritisaka pri čemu ne dolazi do promene početnih dimenzija prerađenog materijala (slika 6.1a). Moguću primenu HPT procesa u cilju dobijanja sitnozrnih i nanočestičnih metalnih materijala prvi su ispitali Bridgman [151] i Erbel [152] (slika 6.1b). Na početku su uređaji za HPT preradu materijala korišćeni kako bi se ispitale fazne promene do kojih u materijalu dolazi usled dejstva velikih deformacionih sila, ali i mikrostrukturne promene i promene temperature rekristalizacije nakon plastične deformacije materijala [153]. Uspešno obrazovanje homogenih nanostrukturnih materijala putem HPT prerade omogućilo je da se razmotri primena HPT procesa kao nove metode za dobijanje nanostrukturnih materijala.



Slika 6.1. Shematski prikaz HPT obrade materijala.

HPT metoda može se uspešno koristiti za izradu uzoraka oblika diska (slika 6.1c). Tokom HPT procesa se materijal postavlja između klipnih nakovanja i podvrgava torzionom naprezanju (uvijanju) pod visokim pritiskom (pritisak od nekoliko GPa). Tokom uvijanja materijala donji klip se rotira i usled delovanja sile trenja materijal se deformiše pod dejstvom smicajnih naprezanja. Usled specifične geometrije uzoraka materijal je napregnut u uslovima kvazihidrauličnog pritiska pod uticajem primenjenog pritisknog opterećenja. Kao rezultat procesa se, uprkos velikim naprezanjima koje trpi materijal, dobija deformisan uzorak bez njegovog razaranja.

Torziono naprezanje, kojem je podvrgnut materijal (slika 6.1c), uslovljava pojavu ugaone deformacije koja se može opisati jednačinom 6.4:

$$\gamma(r) = \frac{2\pi nr}{l} \quad (6.4)$$

gde  $r$  predstavlja udaljenje od ose uzorka oblika diska,  $n$  je broj rotacija kojima je uzorak tokom HPT procesa podvrgnut, a  $l$  je debljina uzorka. Ekvivalentno naprezanje prema kriterijumu von Mises-a se može prikazati na sledeći način:

$$\varepsilon(r) = \frac{\gamma(r)}{\sqrt{3}} \quad (6.5)$$

Nedostatak HPT postupka dobijanja sitnozrnog materijala je što se ispitivani material mora nalaziti u obliku relativno malih diskova, zbog čega je isključena mogućnost korišćenja ovog procesa u cilju masovne proizvodnje i izrade velikih komada. Još jedan nedostatak ovog procesa jeste što dobijena mikrostruktura materijala zavisi od vrednosti primenjenog pritiska tokom HPT postupka, ali i od položaja u samom uzorku. Kako bi se rešili gore navedeni problemi Horita je sa svojim saradnicima [154] razvio HPT proceduru tokom koje je moguće koristiti veće uzorke, kao što je to ilustrativno prikazano na slici 6.1d.

### **6.2.2. Svojstva metalnih materijala dobijenih primenom SPD procesa**

Za metalne materijale podvrgnute SPD procesima karakteristična je sitnozrna struktura, koja se ne može dobiti primenom konvencionalnih metoda termomehaničke prerade. Kao posledica takvih mikrostrukturnih karakteristika, metalni materijali

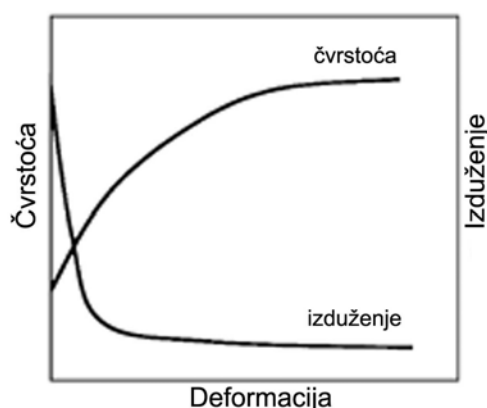
dobijeni SPD procesima odlikuju se jedinstvenim i izuzetnim svojstvima, pogotovo ako se uporede sa metalnim materijalima dobijenim konvencionalnim metalurškim procesima u čijoj mikrostrukturi se razlikuju znatno krupnija zrna.

Prema podacima dostupnim u literaturi [8] sitnozrni metalni materijali pokazuju veću tvrdoću i napon tečenja od metalnih materijala dobijenih konvencionalnim metalurškim procesima. Na slici 6.2 ilustrativno je prikazan opšti trend promene čvrstoće i duktilnosti metalnih materijala tokom SPD prerade. Naime, može se očekivati da se čvrstoća metalnih materijala kontinualno povećava sa povećanjem primenjenog napreznja, nakon čega dolazi do postepenog ustaljivanja vrednosti čvrstoće. S druge strane, duktilnost metalnih materijala značajno opada već pri manjim napreznjima, nakon čega se ili dostiže određena konstantna vrednost ili duktilnost nastavlja neznatno da opada sa povećanjem napreznja.

Smanjenje duktilnosti je opšta karakteristika deformativno ojačanih metalnih materijala, pa se iz tog razloga i može očekivati da se SPD prerađeni metalni materijali odlikuju ograničenom zateznom duktilnošću. Međutim, pretpostavlja se da se duktilnost sitnozrnog metalnog materijala može do određene mere poboljšati naknadnom termičkom obradom. Ograničena zatezna duktilnost sitnozrnih materijala može se objasniti ranom plastičnom nestabilnošću (*engl.* early plastic instability), s obzirom da se uslov plastične nestabilnosti (tj. uslov stvaranja vrata pri ispitivanju zatezanjem) kod materijala velike deformabilnosti (*engl.* strain-rate intensive materials) može izraziti jednačinom 6.6:

$$\sigma \geq \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (6.6)$$

gde  $\sigma$  predstavlja stvarni napon, a  $\varepsilon$  stvarnu deformaciju. Ultrafino usitnjavanje mikrostrukture iz tog razloga utiče na značajno povećanje čvrstoće materijala, a posebno na povećanje napona tečenja materijala. Kada se brzina deformativnog ojačavanja podudara sa napreznjem pri tečenju, javlja se plastična nestabilnost (tj. stvaranje vrata) tokom ispitivanja zatezanjem što se ispoljava lokalnim izduženjem. Sitnozrni metalni materijali odlikuju se boljim superplastičnim karakteristikama, pa bi se korišćenjem nanonočestičnih materijala mogla značajno povećati brzina izrade komponenata i uticati na snižavanje proizvodne temperature. Sitnozrni metalni materijali odlikuju se poboljšanom duktilnošću u poređenju sa konvencionalnim metalnim materijalima, pa se zbog toga mogu koristiti za izradu komponenata znatno složenijih oblika.



Slika 6.2. Opšta tendencija promene čvrstoće i duktilnosti materijala tokom SPD prerade [8].

Od mnogih karakteristika sitnozrnih metalnih materijala posebno se izdvaja mogućnost ovih materijala da se kovanjem na nižim temperaturama lakše oblikuju složeniji oblici. Istraživanja pokazuju da se zahvaljujući ovoj karakteristici sitnozrnih metalnih materijala može postići i 30 % energetski efikasnija proizvodnja [155].

S obzirom da su u pitanju nove i još uvek nekomercijalne metode dobijanja i prerade metalnih materijala mnoge istraživačke grupe bave se daljim razvojem SPD metoda i ispitivanjem, ne samo mehaničkih karakteristika, već i zamornih svojstava [156-161] i superplastičnih karakteristika [162-175] sitnozrnih metalnih materijala.

### **6.2.3. Primena metalnih materijala dobijenih SPD preradom**

Razvoj nanočestičnih i sitnozrnih metalnih materijala dobijenih SPD preradom ima za cilj izradu konstrukcionih materijala poboljšanih karakteristika [8]. Za sada je primena na ovaj način dobijenih metalnih materijala ograničena, mada se već sada u određenom obimu izrađuju vijci i zavrtnji od legura titana podvrgnutih ECAP preradi (slika 6.3), koji svoju primenu nalaze u automobilskoj i avio industriji [176].

Uprkos značajno poboljšanim mehaničkim svojstvima kojima se odlikuju sitnozrni metalni materijali dobijeni SPD procesima njihova industrijska primena još uvek je vrlo ograničena. Uzrok još uvek neznatne primene ovih materijala je pre svega nedovoljna obaveštenost industrijskih proizvođača sa prednostima ovih materijala, relativno male dimenzije izrađenih komada i velika ulaganja u osavremenjivanje postojeće industrijske opreme.

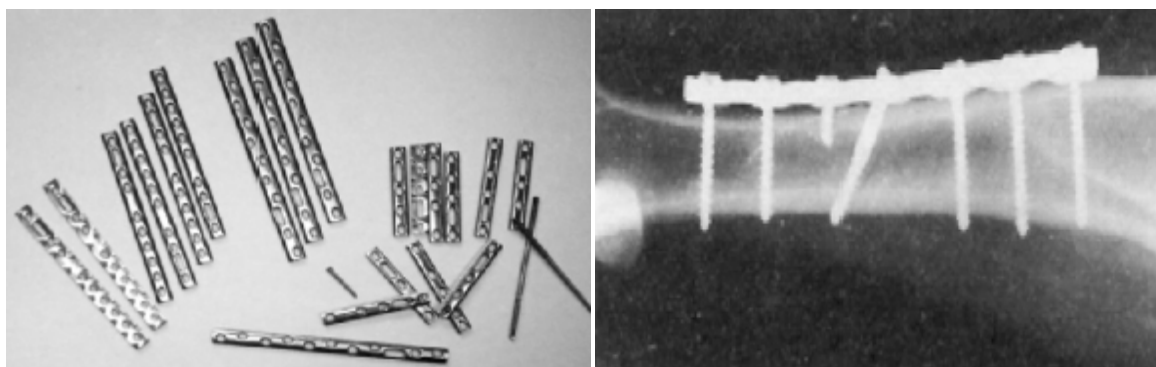




Slika 6.3. Zavrtnji i vijci izrađeni od legure titana podvrgnute SPD procesu [176].

Ipak, postoje određene industrijske grane u kojima se ubrzo očekuje komercijalna primena nanočestičnih i sitnozrnih metalnih materijala. Pre svega u pitanju su industrijske grane koje se bave izradom proizvoda za specifične namene kod kojih su performanse izrađenog komada značajnije od cene izrađenog proizvoda, kao što su to medicinski implantati, proizvodi vojne industrije, kosmonatičke komponente i sportska oprema [8]. Masovna proizvodnja komponenata izrađenih od sitnozrnih metalnih materijala najverovatnije će uzeti maha i u automobilskoj i građevinskoj industriji.

Upotreba sitnozrnih metalnih materijala pre svega se očekuje za izradu ortopedskih i stomatoloških implanata, kao što su veštački kuk, koleno i rame, dentalni implantati, fiksacione pločice i zavrtnji (slika 6.4). S obzirom da se legure titana izrađene konvencionalnim metalurškim procesima odlikuju relativno malom otpornošću prema habanju i zamornim karakteristikama, poboljšanje ovih karakteristika implantnih materijala, koje se može postići SPD preradom metala, ima izuzetno veliki značaj.



Slika 6.4. Pločice za fiksaciju polomljenih kostiju izrađene od nanostrukturnog titana [177].

Oblasti moguće primene nanočestičnih metalnih materijala, podvrgnutih SPD preradi, su mnogobrojne i njihov broj će se sa godinama samo uvećavati s obzirom da je u pitanju nova tehnologija izrade materijala koja je još uvek u povoju.

## **7. ODREĐIVANJE PARAMETARA MEHANIKE LOMA LEGURA TITANA PRIMENOM METODE KONAČNIH ELEMENATA (MKE) I MIKROMEHANIČKIH MODELA**

### **7.1. MODELOVANJE DUKTILNOG LOMA PRIMENOM METODE KONAČNIH ELEMENATA (MKE)**

Lokalni pristup mehanike loma je metoda kod koje se spegom eksperimentalnih i numeričkih tehnika određuju lokalni kriterijumi duktilnog loma i loma cepanjem materijala [178]. Metoda konačnih elemenata (MKE) je opšte prihvaćena i najefikasnija numerička metoda određivanja polja pomeranja, deformacije i napona na osnovu kojih se mogu odrediti parametri mehanike loma [178-180]. MKE metodologija je počela da se razvija rešavanjem jednostavnih linearnih problema mehanike čvrstog tela, dok je dalji razvoj MKE, uslovljen brzim razvojem računarske tehnologije, omogućio rešavanje i nelinearnih problema u različitim naučnim oblastima [179]. Široku primenu MKE je stekla zahvaljujući ideji o fizičkoj diskreditaciji razmatrane oblasti, što znači da se umesto elementa diferencijalno malih dimenzija razmatraju oblasti konačne veličine, tj. konačni elementi (KE). Prednost praktične primene tako postavljene metode je da su parcijalne diferencijalne jednačine osnovne jednačine kojima se opisuje stanje u pojedinim elementima, a time i problem u celini. Iz tog razloga može se zaključiti da se MKE pre svega svodi na analizu elasto-plastičnog ponašanja osnosimetričnog konačnog elementa i izvodi se u skladu sa geometrijom ispitivanih epruveta (uzoraka) pri čemu se u obzir uzimaju karakteristike materijala iskazane promenom napona u funkciji od deformacije [178]. Kod MKE se pod pojmom napona i deformacije podrazumevaju stvarni napon i stvarna deformacija zbog čega to i predstavlja najosetljivije mesto tokom procesa određivanja lokalnih parametara mehanike loma materijala. Pravilan izbor programskog paketa MKE stoga je od izuzetne važnosti. Danas je za korišćenje dostupan veliki broj različitih licenciranih programskih paketa, koji uključuju ceo proces proračuna MKE, od kojih su najpoznatiji i najčešće korišćeni ABAQUS, ANSYS, ADINA, NASTRAN i LUSAS [179]. Osim toga, bitno je napomenuti i da je MKE izuzetno uspešna metoda za rešavanje kako diskretnih problema mehanike loma tako i problema kontinuuma.

#### **7.1.1. Formulacija MKE i primena MKE u mehanici materijala**

MKE daje približnu raspodelu tražene veličine u posmatranoj oblasti, odnosno u ispitivanom telu, koju nije moguće odrediti analitičkim putem [179]. Dobijanje približne raspodele željene veličine postiže se podelom posmatrane oblasti na elemente, gde se fizički zakoni primenjuju na svaki pojedinačni element dok skup svih rešenja po elementima daje rešenje celokupnog posmatranog problema.

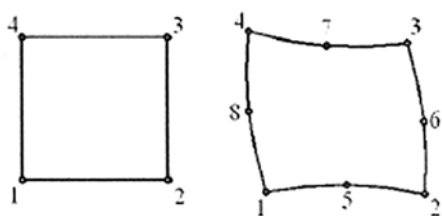
Osnovna jednačina MKE u mehanici deformabilnog tela za statičke uslove opterećenja je:

$$\mathbf{F} = [\mathbf{K}] \cdot \mathbf{u} \quad (7.1)$$

gde je  $[\mathbf{K}]$  globalna matrica krutosti, tj. suma matrica svih pojedinačnih elemenata,  $\mathbf{u}$  predstavlja globalni vektor pomeranja, a  $\mathbf{F}$  je globalni vektor sila. Za dinamičke uslove opterećenja, pak, važi jednačina (7.2):

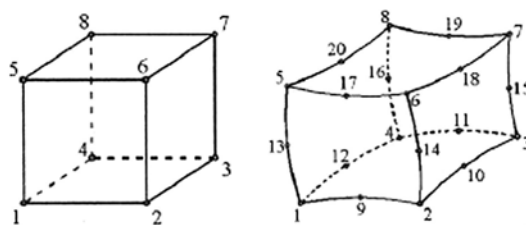
$$\mathbf{F} = [\mathbf{M}] \cdot \ddot{\mathbf{u}} + [\mathbf{C}] \cdot \dot{\mathbf{u}} + [\mathbf{K}] \cdot \mathbf{u} \quad (7.2)$$

gde je  $[\mathbf{M}]$  globalna matrica masa, a  $[\mathbf{C}]$  globalna matrica prigušenja. Rešavanje jednačina (7.1) i (7.2) svodi se na određivanje nepoznatih pomeranja čvorova svih elemenata na osnovu poznatih sila i matrica krutosti, masa i prigušenja. Polje promenljivih u svakom pojedinačnom elementu određeno je interpolacionim funkcijama, kojima se uspostavlja međuzavisnost vrednosti posmatrane veličine (pre svega pomeranja i napona) u čvorovima i vrednosti posmatrane veličine u nekoj proizvoljnoj tački unutar posmatranog elementa [179]. Pomoću interpolacionih funkcija moguće je izvršiti aproksimaciju polja nepoznatih veličina i/ili geometrije modela. Najopštija i najčešće korišćena formulacija u analizi duktilnog loma primenom MKE je izoparametarska formulacija, kod koje se kod elemenata koriste isti čvorovi i iste interpolacione funkcije kako bi se izvršila interpolacija geometrije i nepoznatih veličina [179].



(a) (b)

Slika 7.1. KE oblika četvougla: (a) 4-čvorni sa linearnim i (b) 8-čvorni sa kvadratnim interpolacionim funkcijama [179].



(a) (b)

Slika 7.2. KE oblika heksaedra: (a) 8-čvorni sa linearnim i (b) 20-čvorni sa kvadratnim interpolacionim funkcijama [179].

Svaki KE određen je familijom kojoj pripada, brojem i položajem čvorova, brojem stepeni slobode, formulacijom i redom integracije [179,180]. Familija, kojoj element pripada, je pre svega određena geometrijom elementa (elementi grede, štapa, ploče, ljske, kontinuuma, specijalni elementi, itd.). U numeričkim proračunima MKE u mehanici loma i lokalnom pristupu duktilnom lomu najčešće se koriste elementi kontinuuma. Stepni slobode predstavljaju nepoznate veličine koje se izračunavaju u svakom elementu/čvoru (u mehanici deformabilnog tela to su pomeranje i napon). Elementi sa linearnim interpolacionim funkcijama (4-čvorni za dvodimenzionalne i 8-čvorni za trodimenzionalne probleme) daju manju tačnost traženih rešenja jer koriste linearnu interpolaciju problema po svakom pojedinačnom elementu (slike 7.1a i 7.2a) pa se iz tog razloga u analizi duktilnog loma najčešće koriste elementi sa kvadratnim interpolacionim funkcijama (8-čvorni za dvodimenzionalne i 20-čvorni za trodimenzionalne probleme), koji su shematski predstavljeni na slikama 7.1b i 7.2b.

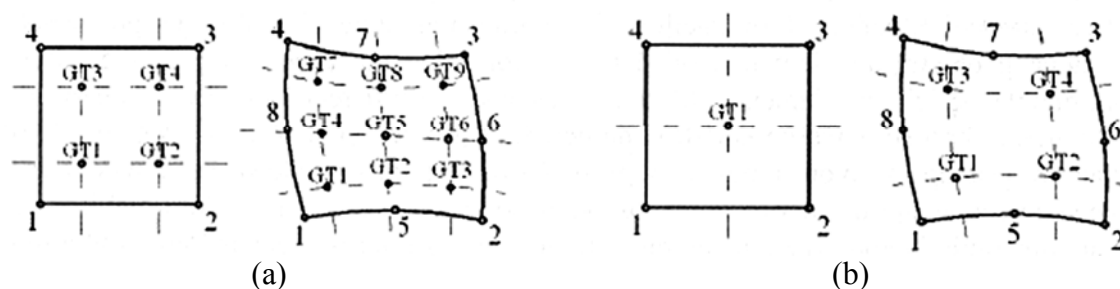
Ukoliko se u proračunu MKE koriste izoparametarski elementi prilikom obrazovanja (formiranja) matrice i vektora sistema javljaju se teško rešive podintegralne funkcije [179]. Iz tog razloga programski paketi, koji se koriste za proračun MKE, najčešće koriste Gauss-ovu numeričku integraciju i izraz za izračunavanje vrednosti integrala funkcije dve promenljive dat je jednačinom (7.3):

$$I = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 f(\xi, \eta) d\xi d\eta = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f(\xi_j, \eta_k) w_j w_k \quad (7.3)$$

gde je  $w_i$  koeficijent integracije,  $\xi$  i  $\eta$  su lokalne koordinate u posmatranom elementu, a  $f(\xi_j, \eta_k)$  je vrednost funkcije u tački  $(\xi_j, \eta_k)$ . Numerisanje i položaj integracionih tačaka u dva dvodimenzionalna (2D) elementa u programskom paketu ABAQUS prikazan je na slici 7.3, a sličan raspored tačaka važi i za trodimenzionalne (3D) elemente. Na slici 7.3a su prikazani elementi sa punom integracijom, tj. sa preporučenim brojem integracionih tačaka, dok su na slici 7.3b prikazani elementi sa redukovanom integracijom, tj. sa manjim brojem integracionih tačaka, koji se često koriste prilikom rešavanja problema lokalnog pristupa duktilnom lomu gde se vrednosti parametara oštećenja određuju u integracionim tačkama.

Prednosti primene MKE najviše dolaze do izražaja tokom 3D analize postavljenih problema mehanike loma [179,180]. 3D model se, prilikom rešavanja određenih problema i sa ciljem pojednostavljenja modelovanja problema u prostoru, može predstaviti kao osnosimetričan i može se razmatrati u uslovima ravnog stanja

napona (RSN) ili ravnog stanja deformacije (RSD). Iz tog razloga se tanke epruvete i komponente izrađene od limova mogu prikazati modelom za proračune u uslovima RSN, dok se epruvete veće debljine ili sa bočnim žljebovima mogu prikazati modelom u uslovima RSD. Osim toga, 3D modelovanje je neophodno i kada konfiguracija razmatranih komponenti nije ravna ili kada se promena vrednosti neke veličine prati po debljini posmatrane komponente. S obzirom da 3D modeli imaju mnogo više elemenata i čvorova od odgovarajućih pojednostavljenih 2D modela, samo rešavanje postavljenog problema je kod ovih modela znatno složenije.



Slika 7.3. Položaj integracionih tačaka u KE: (a) puna i (b) redukovana integracija [179].

Međuzavisnost napona i deformacije, pri njihovim malim vrednostima, je kod većine metalnih materijala linearna i u elastičnoj oblasti može se opisati Hooke-ovim zakonom:

$$\sigma_{ij} = D_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (7.4)$$

gde  $\sigma_{ij}$ ,  $D_{ijkl}$  i  $\varepsilon_{kl}$  predstavljaju komponente tenzora napona, deformacije i elastičnosti, respektivno. Pri većim opterećenjima, koja deluju na materijal, dolazi do plastične deformacije i tečenja materijala pa se odnos napona i deformacije materijala ne može više opisati linearnom međuzavišću već je za dati materijal karakteristično elasto-plastično ponašanje [179]. Elasto-plastično ponašanje materijala je stoga određeno odnosom napona i deformacije pre početka tečenja tj. u elastičnoj zoni, kriterijumom plastičnog tečenja materijala i odnosom napona i deformacije u plastičnoj zoni. Kriterijumi plastičnog tečenja, u zavisnosti od toga da li uzimaju u obzir sferni deo tenzora napona, dele se u dve grupe. Von Mises-ov kriterijum koristi se u modelima nespregnutog pristupa duktilnom lomu (ne uključuju zavisnost sfernog tenzora napona), dok se Gurson-ov kriterijum koristi u modelima spregnutog pristupa, koji uključuju zavisnost sfernog tenzora napona. Nakon dostizanja kriterijuma tečenja, sa daljim povećanjem nivoa naprezanja materijala dolazi do plastične deformacije materijala, što uslovljava ojačavanje materijala zbog koga se menja površina tečenja. Ojačavanje

materijala je tada, prema modelu deformacionog ojačavanja, određeno ekvivalentnom plastičnom deformacijom,  $\varepsilon_{eq}^p$ , čija je promena opisana jednačinom (7.5):

$$d\varepsilon_{eq}^p = \sqrt{\frac{2}{3}(d\varepsilon_{ij}^p)(d\varepsilon_{ij}^p)} \quad (7.5)$$

dok je promena plastične komponente deformacije određena zakonom tečenja datim jednačinom (7.6):

$$d\varepsilon_{ij}^p = d\lambda \frac{\partial \phi}{\partial \sigma_{ij}} \quad (7.6)$$

gde je  $d\lambda$  konstanta proporcionalnosti, a  $\partial \phi / \partial \sigma_{ij}$  vektor upravan na površinu tečenja  $\phi$ .

Kao što je prethodno napomenuto u elasto-plastičnim proračunima MKE mehanička svojstva materijala definišu se odnosom napona i deformacije, pa je tako elastično ponašanje materijala određeno vrednostima modula elastičnosti i Poisson-ovog koeficijenta, a plastično ponašanje stvarnom krivom zavisnosti napona i deformacije [179]. Nominalni (inženjerski) napon,  $S$ , i nominalna (inženjerska) deformacija,  $e$ , određuju se na osnovu izraza datih jednačinom (7.7):

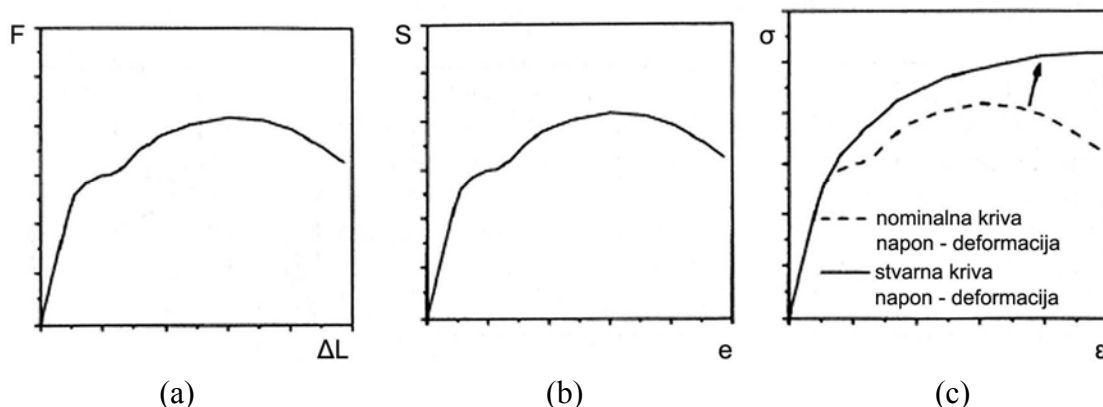
$$S = \frac{F}{A_0} \quad (7.7a)$$

$$e = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (7.7b)$$

gde je  $A_0$  početna površina poprečnog preseka ispitivane epruvete,  $L_0$  početna dužina ispitivane epruvete,  $L$  dužina epruvete u datom trenutku ispitivanja, a  $\Delta L$  izduženje epruvete u datom trenutku ispitivanja. Međutim, nominalna kriva, odnosno kriva zavisnosti nominalnog napona (jednačina (7.7a)) i nominalne deformacije (jednačina (7.7b)), ne daje realan prikaz deformacije materijala, jer je definisana početnim dimenzijama epruvete za ispitivanje koje se menjaju delovanjem spoljnog opterećenja, pa se za opisivanje stvarnih pojava u materijalu koriste stvarne krive zavisnosti napona i deformacije.

Do odstupanja nominalne i stvarne krive zavisnosti napona i deformacije dolazi pri ispitivanju materijala koji imaju izraženu sposobnost plastičnog tečenja, tj. kod materijala kod kojih se tokom ispitivanja jednoosnim zatezanjem na ispitivanoj epruveti obrazuje vrat (smanjuje se poprečni presek epruvete) [179]. Usled smanjenja poprečnog

preseka epruvete u zoni obrazovanja vrata dolazi do opadanja vrednosti sile (slika 7.4a), što uslovljava i opadanje vrednosti nominalnog napona (slika 7.4b), zbog čega se ponašanje materijala realnije može opisati stvarnom krivom zavisnosti napona i deformacije (slika 7.4c).



Slika 7.4. (a) Kriva zavisnosti sile i izduženja, (b) nominalna kriva zavisnosti napona i deformacije i (c) razlika između nominalne i stvarne krive zavisnosti napona i deformacije [179].

Stvarni napon,  $\sigma$ , i stvarna deformacija,  $\varepsilon$ , određuju se na osnovu izraza datih jednačinama (7.8):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (7.8a)$$

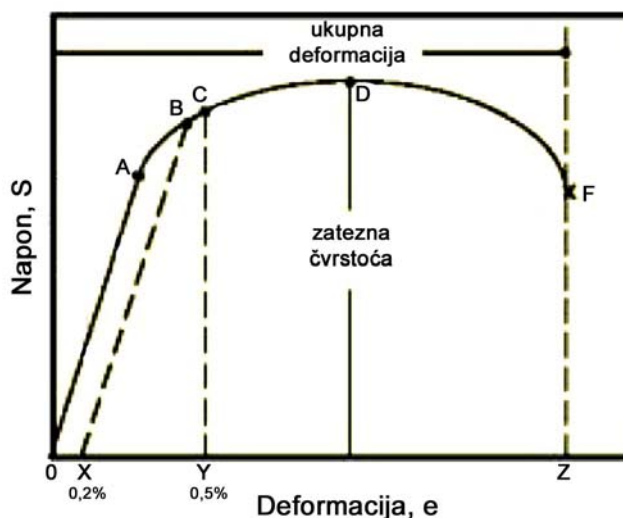
$$\varepsilon = \ln \frac{L}{L_0} = \ln(e + 1) \quad (7.8b)$$

pri čemu zavisnost stvarne i nominalne deformacije, koja je data jednačinom (7.8b), važi samo do trenutka pojave i obrazovanja vrata na ispitivanoj epruveti. Osim pomenutih veličina, veliki značaj u analizi duktilnog loma epruvete ispitivane jednoosnim zatezanjem ima i stvarna deformacija pri lomu,  $\varepsilon_f$ , koja predstavlja najveću stvarnu deformaciju materijala do koje dolazi pri pojavi loma ispitivane epruvete i data je jednačinom (7.9):

$$\varepsilon_f = \ln \frac{A_0}{A_f} \quad (7.9)$$

gde je  $A_f$  površina poprečnog preseka ispitivane epruvete posle loma. Stvarna deformacija pri lomu na stvarnoj krivoj zavisnosti napona i deformacije odgovara

ukupnoj deformaciji pri lomu na nominalnoj krivoj zavisnosti napona i deformacije (slika 7.5) [179,181].



Slika 7.5. Nominalna (inženjerska) kriva zavisnosti napona,  $S$ , i deformacije,  $e$ : tačka A odgovara granici proporcionalnosti materijala, tačka B odgovara naponu tečenja materijala (*engl.* offset yield strenght, OYS), tačka C je napon tečenja pri inicijaciji stabilnog rasta prsline (*engl.* yield strength by extension under load, EUL), tačka D odgovara zateznoj čvrstoći materijala (*engl.* ultimate tensile strength, UTS), dok tačka F odgovara trenutku loma [181].

Stvarna kriva zavisnosti napona i deformacije, odnosno kriva ojačavanja, može se formulisati na tri osnovna načina:

a) eksponencijalnom formulacijom stvarne krive (slika 7.6a)

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_Y} = \frac{\sigma}{\sigma_Y}, \sigma \leq \sigma_Y$$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_Y} = \alpha \left[ \frac{\sigma}{\sigma_Y} \right]^{1/N}, \sigma > \sigma_Y \quad (7.10)$$

gde je  $\alpha$  konstanta, a  $1/N$  eksponent deformacionog ojačavanja pri čemu  $N$  ima vrednost  $0 \leq N \leq 1$ ;

b) eksponencijalnom formulacijom stvarne krive bez linearno-elastičnog dela (slika 7.6b)

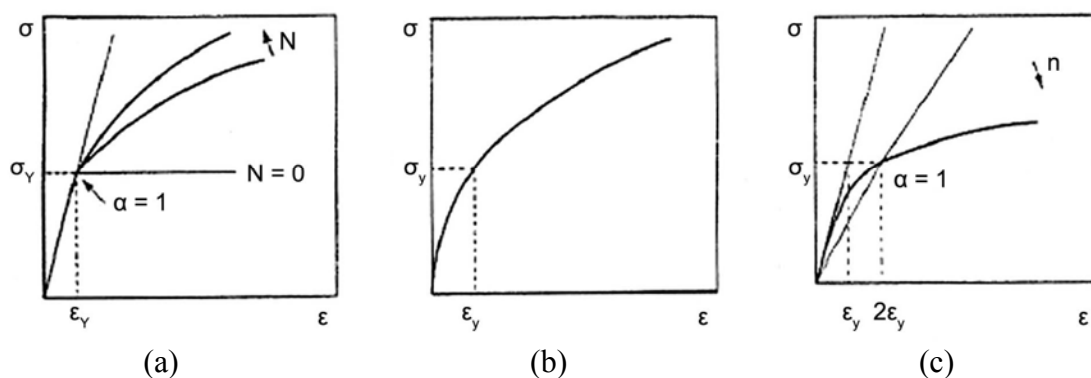
$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_y} = \alpha \left[ \frac{\sigma}{\sigma_y} \right]^{1/N}, \sigma > 0 \quad (7.11)$$



c) formulacijom stvarne krive prema izrazu Ramberg- Osgood-a (slika 7.6c)

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_y} = \frac{\sigma}{\sigma_y} + \alpha \left[ \frac{\sigma}{\sigma_y} \right]^n \quad (7.12)$$

kod koje je objedinjen linearno-elastični i elasto-plastični deo stvarne krive jednim izrazom i gde je  $n$  obrnuto proporcionalno eksponentu deformacionog ojačavanja materijala  $N$  sa vrednošću  $0 \leq n \leq \infty$ .



Slika 7.6. Različite formulacije krive zavisnosti napona i deformacije: (a) eksponencijalna, (b) eksponencijalna bez linearno-elastičnog dela i (c) kriva određena prema relaciji Ramberg- Osgood-a [179].

### 7.1.2. Primena MKE u elasto-plastičnoj mehanici loma (EPML) i lokalnom pristupu duktilnom lomu

Pri modelovanju duktilnog loma materijala primenom MKE mora se uzeti u obzir i plastična deformacija materijala, do koje dolazi pri duktilnom lomu materijala, što znači da se numerički proračuni mogu koristiti za određivanje parametara EPML, ispitivanje ograničenja i primenljivosti parametara EPML i primenu lokalnih kriterijuma loma kod postupaka eksperimentalno-numeričke analize [179]. S obzirom da je MKE sastavni deo kombinovanog eksperimentalno-numeričkog postupka analize duktilnog loma, proračun MKE omogućava određivanje vrednosti različitih karakterističnih svojstava ispitivanog materijala koje je izuzetno teško odrediti eksperimentalnim putem (npr. rast zapreminskog udela šupljina u materijalu sa porastom vrednosti spoljašnjeg opterećenja).

Kao što je to prethodno u tekstu pomenuto, razvoj oštećenja kod metalnih materijala u uslovima nastanka duktilnog loma se može opisati primenom modela

nespregnutog ili spregnutog lokalnog pristupa. Kod modela nespregnutog lokalnog pristupa najčešće se koristi von Mises-ov kriterijum tečenja. Prema Rice-Tracey modelu parametar lokalnog pristupa je odnos rasta šupljina  $R/R_0$ , koji se određuje iterativnim postupkom pomoću izraza datog jednačinom (7.13):

$$\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)_{n+1} = \ln\left(\frac{R}{R_0}\right)_n + 0,283\Delta\varepsilon_{eq}^p \exp\left(\frac{3\sigma_m}{2\sigma_{eq}}\right) \quad (7.13)$$

gde je  $R$  trenutni srednji poluprečnik šupljine,  $R_0$  početni poluprečnik šupljine,  $(R/R_0)_{n+1}$  odnos rasta šupljina za korak  $n+1$ ,  $(R/R_0)_n$  odnos rasta šupljina za korak  $n$  kada je  $(R/R_0)_0=1$ , dok su  $\sigma_m$ ,  $\sigma_{eq}$  i  $\varepsilon_{eq}^p$  odgovarajuće srednje vrednosti napona, ekvivalentnog von Mises-ovog napona i ekvivalentne plastične deformacije materijala po integracionim tačkama razmatranog elementa, respektivno. Kod modela spregnutog pristupa se, pak, podrazumeva da je oštećenje u materijalu nastalo kao posledica nastanka i rasta šupljina (zapreminski udeo šupljina je promenljiva) zbog čega se u analizi koristi kriterijum tečenja za porozno telo, koji je kod Gurson-Tvergaard-Needlemen (GTN) modela opisan jednačinom (7.14) [182-184]:

$$\phi = \frac{3S_{ij}S_{ij}}{2\sigma^2} + 2f^* q_1 \cosh\left(\frac{3q_2\sigma_m}{2\sigma}\right) - \left[1 + (q_1 f^*)^2\right] = 0 \quad (7.14a)$$

$$f^* = \begin{cases} f, & f \leq f_c \\ f_c + K(f - f_c), & f > f_c \end{cases} \quad (7.14b)$$

gde je  $S_{ij}$  devijator tenzora napona ( $i,j=1,2,3$ ),  $\sigma$  trenutni napon tečenja materijala,  $f$  zapreminski udeo šupljina,  $q_1$  i  $q_2$  su konstitutivni parametri ( $q_1 \geq 1$ ,  $q_2 \geq 1$ ),  $f_c$  je kritična vrednost zapreminskog udela šupljina pri kojoj dolazi do početka njihovog spajanja, dok je  $K$  parametar koji definiše dinamiku gubitka nosivosti materijala preko zavisnosti date jednačinom (7.15):

$$K = \frac{f_u^* - f_c}{f_F - f_c} \quad (7.15)$$

u kojoj je  $f_F$  zapreminski udeo šupljina pri lomu materijala, dok  $f_u^*$  predstavlja vrednost funkcije oštećenja u trenutku loma koja je definisana jednačinom (7.16):

$$f_u^* = 1/q_1 \quad (7.16)$$

ABAQUS je primer programskog paketa koji omogućava zadavanje svojstava materijala za MKE proračun prema GTN modelu.

Kompletni Gurson-ov model (*complete Gurson model*, CGM) uzima u obzir oštećenje materijala do kojeg dolazi usled postojanja šupljina u materijalu. Do nastanka šupljina u materijalu dolazi usled pojave oštećenja materijala na mestima uključaka i čestica sekundarne faze tokom procesa plastičnog deformisanja materijala [179]. Nastanak šupljina se može javiti kao posledica dekohezije, odnosno kao posledica odvajanja čestice od osnove ili kao posledica loma čestice. Ukupna brzina rasta šupljina u materijalu, koji je izložen spoljnjem opterećenju, zavisi od rasta zapreminskog udela već postojećih šupljina i nastanka novih šupljina što se može opisati jednačinom (7.17):

$$\dot{f} = \dot{f}_{nastanka} + \dot{f}_{rasta} = A \dot{\varepsilon}_{eq}^p + (1-f) \dot{\varepsilon}_{ii}^p \quad (7.17)$$

gde je  $A$  brzina rasta šupljine,  $\dot{\varepsilon}_{eq}^p$  brzina ekvivalentne plastične deformacije, a  $\dot{\varepsilon}_{ii}^p$  plastični deo tenzora brzine deformacije.

CGN model je nastao značajnim modifikacijama GTN modela, koje su uveli Zhang i njegovi saradnici [185]. Naime, uvođenjem Thomason-ovog kriterijuma spajanja (koalescencije) sfernih šupljina [186] u GTN model dobijen je CGN model. Kriterijum početka spajanja šupljina i završne faze duktilnog loma je dat jednačinom (7.18):

$$\frac{\sigma_1}{\sigma} > \left( \alpha \left( \frac{1}{r} - 1 \right) + \frac{\beta}{\sqrt{r}} \right) (1 - \pi r^2) \quad (7.18)$$

gde  $\sigma_1$  predstavlja najveći glavni napon,  $\alpha$  i  $\beta$  su konstante čije je vrednosti Thomason odredio primenom modela jedinične ćelije ( $\alpha = 0,1$  i  $\beta = 1,2$ ), dok je  $r$  odnos poluprečnika šupljine i rastojanja dve susedne šupljine opisan jednačinom (7.19):

$$r = \frac{\sqrt[3]{\frac{3f}{4\pi} e^{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}}}{\left( \frac{\sqrt{e^{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}}}{2} \right)} \quad (7.19)$$

u kojoj  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  i  $\varepsilon_3$  predstavljaju glavne deformacije. Na taj način kritična vrednost zapreminskog udela šupljina,  $f_c$ , u CGM modelu ne predstavlja parametar čiju je vrednost neophodno odrediti, kao što je to slučaj kod GTN modela, već predstavlja

odgovor materijala na pojavu spajanja šupljina koja se određuje tokom analize duktilnog ponašanja materijala. Bitno je istaći da kritični zapreminski udeo šupljina,  $f_c$ , zavisi od polja deformacije i da iz tog razloga njegova vrednost ne mora biti ista u svim delovima razmatrane zapremine kao ni u svim integracionim tačkama jednog konačnog elementa.

Kao što je poznato, do oštećenja materijala mehanizmom duktilnog loma dolazi usled pojave, rasta i spajanja šupljina, koje uslovljavaju nastanak i rast prslina na mestima većeg koncentrata napona [179]. Iz tog razloga se u analizi duktilnog loma primenom lokalnog pristupa smatra da do gubitka nosivosti materijala na posmatranom mestu dolazi kada parametar oštećenja materijala dostigne kritičnu vrednost ( $(R/R_0)_c$  za Rice-Tracey model i  $f_c$  za GTN model), pa je u proračunima MKE neophodno odrediti mesto u strukturi na kome se ta vrednost postiže. Kritično mesto na kome se postiže pomenuta kritična vrednost, pri ispitivanju geometrije sa prslinom, je element koji se nalazi ispred samog vrha prsline, dok je kod geometrija bez početne prsline to konačni element kod koga je koncentracija napona najizraženija. Rast same prsline se, kada je u pitanju mehanizam duktilnog loma, može modelovati tehnikom oslobađanja čvorova, koje kontrolišu neki od parametara EPML kao što su  $J$  integral, otvaranje vrha prsline (*crack tip opening displacement, CTOD*) i ugao otvaranja vrha prsline (*crack tip opening angle, CTOA*) ili, pak, neki od parametara lokalnog pristupa kao što su odnos rasta šupljina i zapreminski udeo šupljina. Rast prsline se u programskom paketu ABAQUS u slučaju duktilnog loma može modelovati preko kritičnog napona, rasta prsline u vremenu i kritičnog otvaranja prsline, dok se kritični zapreminski udeo šupljina,  $f_c$ , ne može koristiti kao kriterijum rasta već se ovaj parametar koristi indirektno za određivanje vrednosti otvaranja prsline (*crack opening displacement, COD*) koje odgovara početku stabilnog rasta prsline mehanizmom duktilnog loma. Osim toga, lokalnim pristupom moguće je analizirati rast prsline i bez oslobađanja čvorova i to praćenjem otkaza po elementima, pri čemu se podrazumeva da je do otkaza u KE došlo kada je parametar oštećenja dostigao kritičnu vrednost.

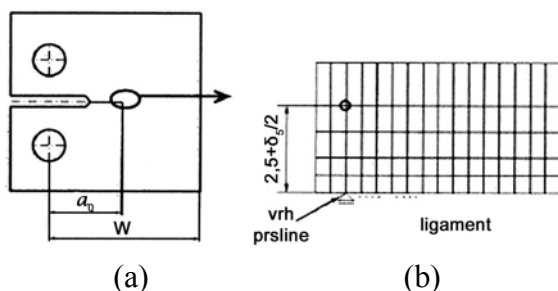
Kod analize duktilnog loma, za koji je karakteristična pojava tri različite faze u ponašanju materijala, numeričko modelovanje razmatrane geometrije se mora uraditi sve do pojave konačnog loma [179]. Pri tome je bitno obrazovati veoma finu mrežu konačnih elemenata u oblastima koncentrata napona, posebno izraženih ako postoji singularitet napona (vrh prsline, oštar zarez, diskontinuitet u svojstvima materijala ili oblast sa visokim toplotnim gradijentom), dok je usitnjavanje elemenata manje izraženo i značajno za proračune veličina udaljenih od vrha prsline (određivanje  $J$  integrala). Pri

formiranju mreže se, osim toga, mora obratiti pažnja i na pravce deformisanja KE u zavisnosti od pravca dejstva spoljašnjeg opterećenja. Da bi navedeni proračuni bili što efikasnije izvršeni vrši se smanjenje broja stepeni slobode i to uvođenjem uslova simetrije, pravljenjem grublje mreže konačnih elemenata na mestima koja su udaljena od koncentratora napona, svodenjem 3D modela na 2D analizu uvođenjem uslova osne simetrije, RSN ili RSD; ali se proračun može učiniti još efikasnijim i korišćenjem podmodela kojim se detaljno modeluje samo oblast koja je od interesa dok se uticaj ostatka modela aproksimira odgovarajućim graničnim uslovima.

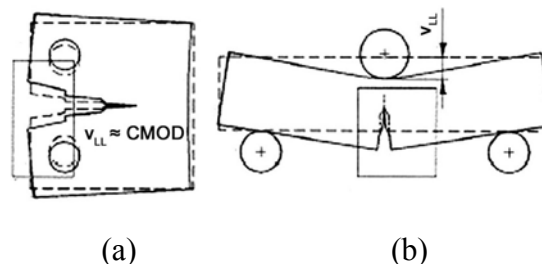
Kod proračuna koji uključuju nelinearno ponašanje materijala izuzetno je značajno kako će se definisati spoljašnje opterećenje [179]. Naime, ukoliko je opterećenje definisano u jednom čvoru mreže onda može doći do lokalne koncentracije napona i deformacije što je loše za numeričku analizu s obzirom da je oblast delovanja opterećenja najčešće udaljena od vrha prsline. Međutim, pomenuti problem je moguće rešiti raspodelom delovanja spoljašnjeg opterećenja na više čvorova mreže KE gde se materijal u datoj oblasti definiše kao elastičan. Ipak, ako u oblasti delovanja spoljašnjeg opterećenja i posle ovoga dolazi do pojave plastičnog tečenja materijala onda je neophodno uvesti nelinearne granične uslove na taj način što će se izvršiti definisanje kontakta razmatrane geometrije sa krutim ili deformabilnim telom. Pri numeričkoj analizi lokalnog pristupa duktilnom lomu se opterećenje najčešće definiše uvođenjem pomeranja odgovarajuće tačke ili grupe tačaka, ali se pri tom ipak mora primeniti jedan od dva opisana načina za neutralizaciju pojave plastičnog tečenja materijala u oblasti delovanja spoljašnjeg opterećenja.

Prema svom položaju na ispitivanom uzorku prsline se mogu podeliti na prolazne (kada se šire od jednog do drugog kraja uzorka), površinske (kada zahvataju deo površine preseka uzorka) i skrivene (kada se prsline nalaze u unutrašnjosti zbog čega se ne vide spolja) [187]. Epruvete sa prolaznom ili površinskom prslinom se koriste pri standardnim ispitivanjima mehanike loma i tada je prilikom modelovanja neophodno izvršiti i modelovanje geometrije prsline [179]. Ukoliko se prolazna prsline nalazi na osi ili ravni simetrije posmatrane geometrije onda se prsline definiše odgovarajućim graničnim uslovima simetrije duž ligamenta, u suprotnom se modelovanje prsline vrši topologijom mreže i to tako da se duž površine prsline nalaze parovi čvorova koji se poklapaju u početnom trenutku ali koji se mogu nezavisno pomerati. Parametri koji opisuju promenu geometrije prsline su *CTOD*, otvaranje usta prsline (*crack mouth opening displacement, CMOD*) i *CTOA*. Ukoliko se pri modelovanju duktilnog loma razmatra stacionarna prsline tada se *CTOD* može odrediti

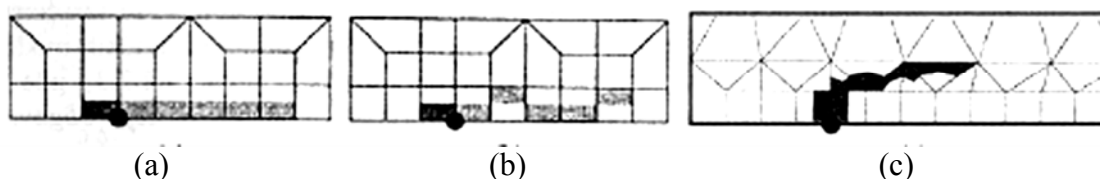
na osnovu oblika njenog zatupljenog vrha koji se modeluje odgovarajućim singularnim konačnim elementima. Međutim, pošto ne postoji jedinstven postupak za određivanje ovog parametra uveden je  $\delta_5$  (neposredno otvaranje vrha prsline za priraštaj dužine prsline od 5 mm) koncept kao metoda za određivanje *CTOD* i eksperimentalnim i numeričkim putem. Numeričko određivanje  $\delta_5$  na CT epruveti je prikazano na slici 7.7 gde je prikazan i detalj mreže oko vrha prsline na kome je obeležena tačka koja se u nedeformisanoj mreži nalazi na rastojanju od 2,5 mm u odnosu na osu simetrije i čije je pomeranje u vertikalnom pravcu pri povećanju spoljašnjeg opterećenja  $\delta_5/2$ . *CMOD* je parametar koji se takođe često koristi prilikom modelovanja duktilnog loma i na slici 7.8 shematski je prikazano određivanje ovog parametra na CT epruvetama i epruvetama za savijanje u tri tačke (*single edge-notched bend specimen, SENB*), pri čemu je vrednost *CMOD* kod CT epruveta približno jednaka vrednosti pomeranja napadne tačke sile  $v_{LL}$ . Nakon početka rasta prsline ne postoji značajnije zatupljenje njenog vrha pa je osim *CTOD* i *CMOD* parametara prilikom modelovanja duktilnog loma moguće koristiti i *CTOA* parametar.



Slika 7.7. (a) CT epruveta i (b) detalj mreže KE oko vrha prsline [179].



Slika 7.8. Shematski prikaz određivanja *CMOD* na (a) CT i (b) *SENB* epruveti [179].



Slika 7.9. Putanje rasta prsline dostizanjem kritične vrednosti parametra oštećenja  $u$ : (a) integracionim tačkama donje polovine KE ligamenta, (b) integracionim tačkama donje ili gornje polovine KE ligamenta i (c) procena pravca rasta prsline izazvana odgovarajućom mrežom KE [179].

Rast prsline je moguće modelovati primenom nekog od modela spregnutog pristupa praćenjem otkaza materijala po elementima, tj. integracionim tačkama, gde se

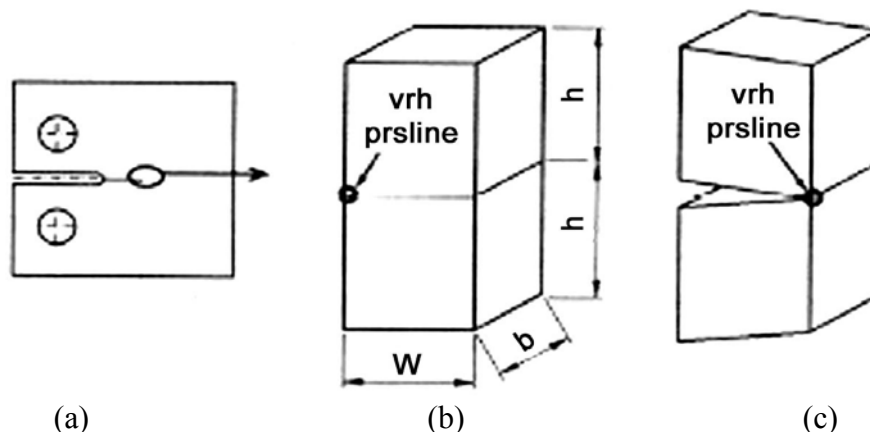
podrazumeva da postoji gubitak nosivosti materijala kada parametar oštećenja dostigne svoju kritičnu vrednost [179]. Ako je putanja rasta prsline eksperimentalno određena ili ako se može predvideti onda se mreža KE formira na taj način da se dobije model sa što manje elementa. Ukoliko se putanja prsline, pak, ne može predvideti onda i sami modeli moraju biti kompleksniji, a mreža mora biti finija i pravilnija u oblastima u kojima može doći do nastanka ili rasta prsline. Putanje rasta prsline su prikazane na slici 7.9 na kojoj su delovi elemenata oko integracionih tačaka u kojima je došlo do otkaza materijala označeni sivom bojom dok je početni vrh prsline označen crnom bojom. Dostizanje kritične vrednosti parametra lokalnog pristupa u integracionim tačkama gornje ili donje polovine prvog reda elemenata ne vodi do pojave značajnih razlika ukoliko se uzorak posmatra makroskopski (slike 7.9a i b). Bitno je istaći i da ukoliko se mreža KE formira na neodgovarajući način dolazi do netačnog modelovanja putanje rasta prsline, što je posebno izraženo kod modela koje čine četvotougao i trougao elementi u blizini vrha prsline i u ligamentu (slika 7.9c). Iz tog razloga se mreža KE u delu strukture u kome se očekuje rast prsline najčešće formira od četvourougaoih elemenata.

Primena lokalnog pristupa u analizi oštećenja do kojih dolazi mehanizmom duktilnog loma podrazumeva da se prilikom analize razmatra i odgovarajuća zapremina materijala, odnosno neophodno je definisati dimenzije materijala preko veličine KE kako bi se MKE mogli odrediti parametri mehanizma duktilnog loma [179]. Uticaj veličine KE na modelovanje rasta prsline mehanizmom duktilnog loma može se analizirati preko  $\Delta U_{pl}$ , tj. priraštaja rada utrošenog tokom plastičnog deformisanja jednog elementa zapremine  $\Delta V = wbh$ , koji je dat jednačinom (7.20):

$$\Delta U_{pl} = \int_{\Delta V} W_{pl} dV = \int_{\Delta V} \left( \int_t^p \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} dt \right) dV = \bar{W}_{pl} \Delta V \quad (7.20)$$

gde je  $t$  vreme,  $W_{pl}$  je specifični rad plastičnog deformisanja, a  $\bar{W}_{pl}$  srednja vrednost specifičnog rada u posmatranom elementu. Brzina oslobađanje energije, koja odgovara priraštaju dužine prsline koji je jednak širini elementa  $\Delta a = w$  (slika 7.10), određuje se na osnovu jednačine (7.21):

$$\frac{1}{b} \frac{\Delta U_{pl}}{\Delta a} = \frac{\Delta U_{pl}}{bw} = \bar{W}_{pl} h \approx J_i \quad (7.21)$$

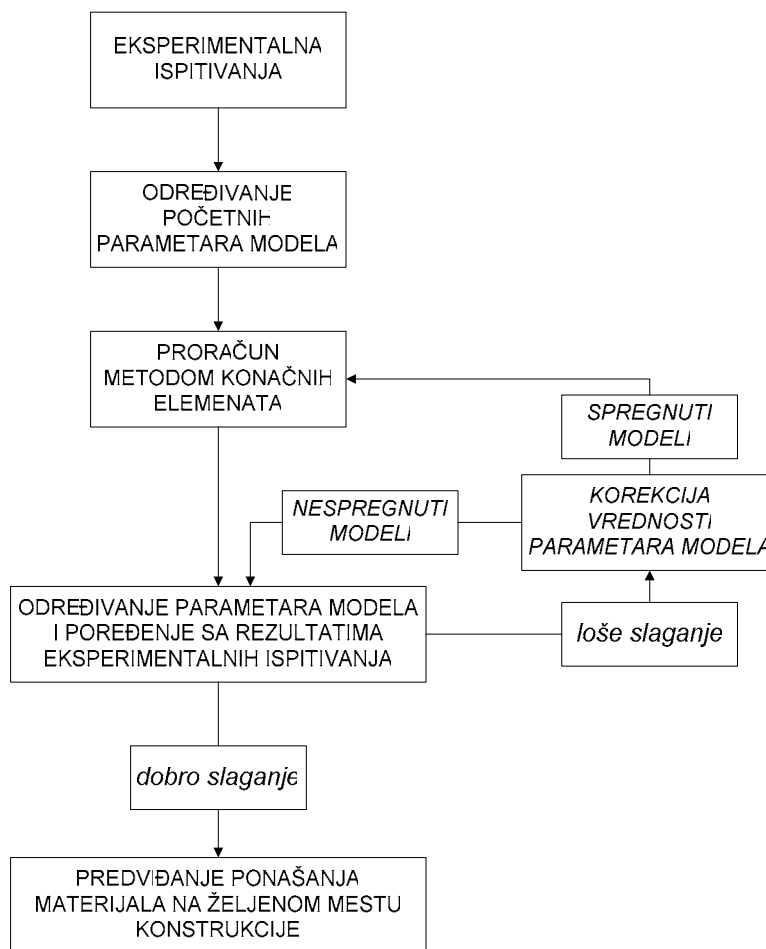


Slika 7.10. (a) CT epruveta sa početnom prslinom, (b) KE oko vrha prsline pre razdvajanja i (c) KE oko vrha prsline posle razdvajanja [179].

Na osnovu svega prethodno navedenog se može zaključiti da mreža KE ima veliki uticaj na rezultate MKE analize mehanizma duktilnog loma pa se u analizi primenom lokalnog pristupa duktilnom lomu najčešće koriste elementi iste visine i širine, osim pri ispitivanju i analizi materijala izražene anizotropije kod kojih mikrostrukturne karakteristike zavise od pravca ispitivanja. Međutim, iako postoji generalno mišljenje da veličina elementa mora biti u vezi sa mikrostrukturom, tj. sa srednjim slobodnim putem između čestica oko kojih se obrazuju šupljine, fizički opis mehanizma duktilnog loma ne omogućuje jednostavno i direktno povezivanje ovih dimenzija materijala i modela [179]. Pomenuti problem se može rešiti razmatranjem veličine elementa kao parametra materijala, što odgovara uvođenju tzv. karakterističnog rastojanja  $l_c$ .

Iz svega se može zaključiti da predviđanje nastanka duktilnog loma lokalnim pristupom podrazumeva sveobuhvatnu eksperimentalnu i numeričku analizu duktilnog loma. Eksperimentalnim delom analize određuju se mehanička svojstva materijala i odgovarajući parametri EPML, mikrostrukturne karakteristike materijala, kao i parametri oštećenja materijala. Numeričkim delom analize je, pak, moguće pratiti promenu polja napona i deformacije, ali i izračunati parametre oštećenja materijala mehanizmom duktilnog loma na odabranom mestu strukture ispitivanog materijala. Na slici 7.11. dat je shematski prikaz osnovnih koraka i procedura tokom procesa eksperimentalno-numeričke analize duktilnog loma materijala primenom modela spregnutog ili nespregnutog pristupa.





Slika 7.11. Algoritam osnovnih koraka u modelovanju duktilnog loma primenom lokalnog pristupa [179].

## 7.2. MODELOVANJE ŽILAVOSTI LOMA PRIMENOM MIKROMEHANIČKIH MODELA

Da bi se pri projektovanju legura unapred procenila mogućnost ostvarenja zahtevane otpornosti prema lomu, neophodno je uspostaviti kvantitativnu zavisnost žilavosti loma od relevantnih mehaničkih i mikrostrukturnih parametara. Iz tog razloga je razvijeno više mikromehaničkih modela za predviđanje žilavosti loma u uslovima ravnog stanja deformacije,  $K_{Ic}$ . Predloženi modeli su relativno jednostavni i uzimaju u obzir samo pojedine uticajne faktore, kao što su mehaničke karakteristike koje se mogu lako odrediti iz podataka dobijenih ispitivanjem na zatezanje i odgovarajući mikrostrukturni parametar odnosno „karakteristično rastojanje” kako se često definiše [188]. U numeričkom modelovanju žilavosti loma čelika kao mikrostrukturni parametar se uzima srednji slobodni put  $\lambda$  između nemetalnih uključaka, dok je za legure

aluminijuma to srednji slobodni put između čestica sekundarnih faza [189]. Pri tome, najveći broj modela podrazumeva da je vrednost  $K_{Ic}$  direktno proporcionalna  $\lambda^{1/2}$ .

Krafft [190] je predložio model koji predviđa žilavost loma u zavisnosti od modula elastičnosti  $E$ , koeficijenta deformacionog ojačavanja  $n$  i mikrostrukturnog parametra  $d_T$ :

$$K_{Ic} = En(2\pi d_T)^{\frac{1}{2}} \quad (7.22)$$

Model Broberg-a [191], koji uzima u obzir makroskopske veličine,  $E$  i napon tečenja  $\sigma_{ys}$ , je dat izrazom:

$$K_{Ic} = 3 \left[ Ed\sigma_{ys} \left( \frac{\varepsilon_m}{1 - \varepsilon_m} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.23)$$

gde  $\varepsilon_m$  predstavlja maksimalno suženje preseka. Prema analizi Richards-a [189]  $\varepsilon_m$  se može izjednačiti sa kritičnom vrednosti stvarne deformacije  $\varepsilon_c$ .

Thomason [192] je uvodeći parametar  $\varepsilon_i$ , kao vrednost deformacije oko vrha prsline pri kojoj dolazi do njenog nestabilnog rasta, i zapreminski udeo čestica, odnosno procenat šupljina, u plastičnoj zoni  $V_f$  došao do relacije:

$$\frac{K_{Ic}}{Y} = \left\{ \Gamma_c \left[ 4,62(E/Y) \frac{e^{\varepsilon_i - 1}}{1 - \nu^2} + 8,81 \tan \left( \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{V_f}{0,09} \right) \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7.24)$$

u kojoj je  $\nu$  Poisson-ov koeficijent,  $k$  smicajno naprezanje, a  $Y$  je definisano izrazom  $Y = \sqrt{3k}$ . Ovaj model je, međutim, validan samo kada se zapreminski udeo šupljina kreće u granicama od 2 % do 9 %.

Model u kome figurišu samo mehanički parametri su predložili Hahn i Rosenfield [193]:

$$K_{Ic} = n(2/3E\sigma_{ys}\varepsilon)^{\frac{1}{2}} \quad (7.25)$$

Oni su kasnije razvili i drugi model koji po načinu pristupa modelovanju žilavosti loma spada u prvu grupu modela gde je pored mehaničkih parametara uveden i mikrostrukturni parametar  $d$  [194]:

$$K_{Ic} = (2\sigma_{ys}Ed)^{\frac{1}{2}} \quad (7.26)$$

Schwalbe [195] je postavio relaciju koja uzima u obzir  $\varepsilon_B$  kao veličinu plastične deformacije:

$$K_{Ic} = \left[ \sigma_{ys} / (1 - 2\nu) \right] \sqrt{\left\{ \pi d (1 + n) \cdot \left[ \varepsilon_B E / \sigma_{ys} \right]^{1+n} \right\}} \quad (7.27)$$

Richards [189] je pošao od izraza koji definiše zavisnost žilavosti loma od kritične vrednosti stvarne deformacije  $\varepsilon_c$  i rastojanja ispred vrha prsline  $l$  izjednačenog sa kritičnom vrednosti  $l_c$  i razvio model dat jednačinom (7.28):

$$K_{Ic} = \frac{\pi}{2} \left( \frac{E w_{(n)} \sigma_{ys} \varepsilon l_c}{(1 - \nu^2)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.28)$$

koji pouzdano predviđa otpornost prema lomu žilavijih legura titana sa acikularnom  $\alpha/\beta$  mikrostrukturom.

Sličan model bez konstante ( $\pi/2$ ) i člana  $w_{(n)}$ , koji uzima u obzir efekat deformacionog ojačavanja u plastičnoj zoni, su razvili Ritchie i Thompson [188] usvajajući da je  $\varepsilon$  pre u funkciji morfologije površine preloma i zapreminskog udela čestica koje su mesta iniciranja šupljina, nego da je stvarna deformacija. Takođe, uvođenjem relacije  $l = (\pi/6f)^{1/3} D$  se dolazi do vrednosti  $K_{Ic}$ , koja je pri konstantnom naponu tečenja i mikrostrukturnom parametru  $D$  proporcionalna sa  $f^{1/6}$  gde  $f$  predstavlja zapreminski udeo sekundarnih faza, što je u saglasnosti sa modelom Hahn i Rosenfield-a [196]:

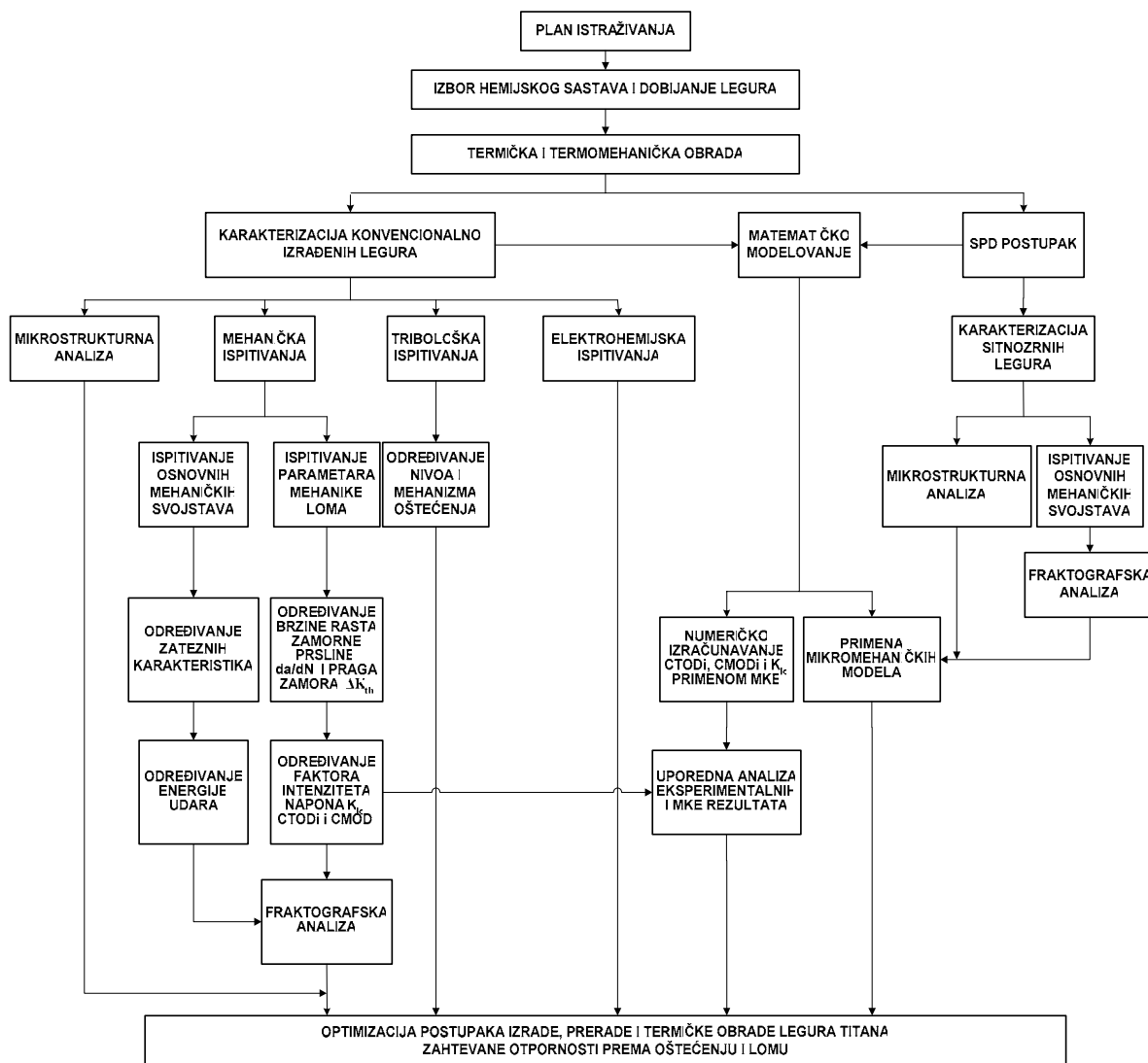
$$K_{Ic} = \left( 2\sigma_y E \left( \frac{\pi}{6} \right)^{\frac{1}{3}} D \right)^{\frac{1}{2}} f_v^{-\frac{1}{6}} \quad (7.29)$$

u kome figurišu uz makroskopske veličine,  $E$  i  $\sigma_y$ , i dva mikrostrukturna parametra: srednji prečnik  $D$  i zapreminski udeo  $f_v$  čestica sekundarnih faza čijim odvajanjem od osnove ili lomom već u ranoj fazi deformisanja nastaju šupljine. Model je razvijen uz pretpostavku da nestabilan rast prsline u veoma deformisanoj zoni oko prsline nastaje kada postepenim pomeranjem vrh prsline dostigne rastojanje između polomljenih čestica sekundarne faze ispred vrha prsline.

Analiza predloženih modela ukazuje da se modelovanju otpornosti prema lomu pristupa na različite načine. Ipak, nema modela koji bi se mogao primeniti za potpuno pouzdanu procenu žilavosti loma termički i termomehanički obrađenih legura titana. To

nameće potrebu kako za njihovim modifikovanjem tako i za razvojem novih modela koji bi uzeli u obzir veći broj uticajnih parametara.

## 8. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK I NUMERIČKO MODELOVANJE



Slika 8.1. Plan istraživanja za ocenu otpornosti prema oštećenju i lomu implantnih legura titana.

Polazeći od osnovnih ciljeva disertacije izvedena su opsežna multidisciplinarna istraživanja implantnih materijala na bazi titana (slika 8.1), koja su obuhvatila: (a) projektovanje hemijskog sastava materijala i načina njihovog dobijanja, (b) izbor režima termičke i termomehničke obrade polaznog materijala, (c) definisanje parametara savremenog postupka izrade nanočestičnih materijala, (d) potpunu karakterizaciju mikrostrukture odabranih legura u različitom stanju, (e) utvrđivanje elektrohemijalog i ponašanja pri habanju i trenju u korozionoj sredini, (f) određivanje tvrdoće, zatezних

karakteristika, udarne žilavosti i parametara mehanike loma, (g) fraktografsku analizu nastalih oštećenja i površine preloma, (h) numeričke proračune otpornosti prema oštećenju i lomu primenom MKE i (i) primenu mikromehaničkih modela za predviđanje žilavosti loma.

Postupci izrade i naknadne prerade ispitivanih legura uz primenjene metode karakterizacije njihovih svojstava i mehanizama različitih vidova oštećenja, kao i postupke numeričkih proračuna detaljno su opisani u daljem tekstu.

## **8.1. MATERIJAL I IZRADA**

Za ispitivanje su odabrane dve legure titana: Ti-6Al-4V legura ELI kvaliteta i nekomercijalna legura Ti-13Nb-13Zr, koja se u odnosu na ostale legure novije generacije odlikuje znatno nižim vrednostima modula elastičnosti za približno isti nivo zatezne čvrstoće. Obe legure su izrađene konvencionalnim tehnološkim postupkom i savremenim postupkom usitnjavanja mikrostrukture.

### **8.1.1. Konvencionalni postupak izrade legura**

#### **8.1.1.1. Legura Ti-6Al-4V ELI**

Kao polazni materijal korišćena je komercijalna legura Ti-6Al-4V ELI, koja se po sadržaju primesa može svrstati u legure izuzetne čistoće, proizvedena od strane kompanije „Krupp VDM GmbH”, Nemačka, u vidu šipki prečnika 38 mm. Da bi se ostvarila različita mikrostrukturna stanja, šipke su podvrgnute jednočasovnom rastvarajućem žarenju na dve temperature: 1000 °C i 750 °C, odnosno u jednofaznoj  $\beta$  i dvofaznoj  $\alpha+\beta$  oblasti ( $\beta$  prelazna temperatura ove legure je  $T_{\beta} = 995$  °C [197]), nakon čega su hladene različitom brzinom do sobne temperature. Žarenje je izvedeno u „Instrumentarija Zagreb” laboratorijskoj peći u protočnoj zaštitnoj atmosferi argona. Sporo hlađenje sa temperature zagrevanja ostvareno je hlađenjem zajedno sa peći, dok je veća brzina hlađenja postignuta kaljenjem u vodi.

#### **8.1.1.2. Legura Ti-13Nb-13Zr**

Legura je proizvedena u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ postupkom topljenja i livenja u „Heraeus GmbH“ elektrolučnoj peći sa

zaštitnom atmosferom argona. Kao polazni materijal korišćeni su visokočisti titan, niobijum i cirkonijum (čistoće 99,99 mas. %). Odlivci u vidu 50 g teških piškota, dužine 90 mm i debljine 8 mm, dobijeni su topljenjem i očvršćavanjem rastopa u vodom hlađenom bakarnom kalupu. U cilju homogenizacije sastava legure, piškote su višestruko pretapane. Analiza hemijskog sastava odlivene legure, urađena metodom fluorescencije X-zaraka (*X-ray fluorescence*, XRF) uz korišćenje portabl NITON® XLt 797X XRF analizatora kompanije „Thermo Fisher Scientific Inc.“, je pokazala da sadržaj niobijuma i cirkonijuma u leguri odgovara projektovanom sadržaju od 13,0 mas.% pojedinačno za oba elementa.

Odlivci su tokom 30 min podvrgnuti rastvarajućem žarenju u atmosferi argona na temperaturi od 900 °C, koja je znatno iznad temperature  $\beta \rightarrow \alpha$  transformacije za ovu leguru ( $T_\beta = 735$  °C [198,199]), a zatim kaljeni u vodi. Termički obrađeni odlivci su plastično deformisani na “Albert Mann Engineering Co. Ltd.” valjaoničkom stanu u više provlaka do debljine 6 mm, čime je postignuta redukcija preseka od 25 %. Valjanje je izvedeno na hladno i na toplo. Nakon toplog valjanja na temperaturi od 680 °C legura je završno termički obrađena u atmosferi argona po sledećem režimu: rastvarajuće žarenje na temperaturi od 750 °C u trajanju od 1 h i kaljenje u vodi.

### **8.1.2. Savremeni SPD postupak izrade legura**



Slika 8.2. HPT aparatura.

U cilju dobijanja sitnozrne mikrostrukture obe legure su jako plastično deformisane uvijanjem pod visokim pritiskom (HPT postupak). Korišćena je HPT aparatura (slika 8.2), koja se sastoji od kompjuterski vođenog i kontrolisanog dvoklipnog hidrauličnog uređaja sa infracrvenim (IC) spiralnim grejačem. Uvijanju pod

pritiskom od 5 GPa podvrgnuti su uzorci legure Ti-6Al-4V ELI u sva četiri termički obrađena stanja i legure Ti-13Nb-13Zr u stanju nakon livenja. Uvijanje je izvedeno na sobnoj i temperaturi od 500 °C brzinom od 0,2 o/min, pri čemu je HPT proces završen nakon 5 punih obrtaja. Dobijeni su uzorci oblika diska prečnika 8 mm i debljine 0,8 mm.

## **8.2. MIKROSTRUKTURNA ISPITIVANJA**

Mikrostruktura legura u stanju nakon konvencionalnog i HPT postupka izrade ispitana je primenom svetlosne mikroskopije (SM), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i rendgenostrukturne analize difrakcijom X-zraka (XRD). Ispitivana površina uzoraka je pripremana standardnom metalografskom tehnikom: mokro brušenje na silicijumkarbidnim hartijama do finoće 1000, poliranje dijamantskom suspenzijom finoće 5  $\mu\text{m}$  i 0-2  $\mu\text{m}$ , ultrazvučno čišćenje u etanolu u trajanju od 30 min. Uzorci za ispitivanje na SM i SEM mikroskopu dodatno su nagrizani na sobnoj temperaturi u Kroll-ovom reagensu sastava: 3 ml HF + 6 ml HNO<sub>3</sub> + 91 ml H<sub>2</sub>O.

### **8.2.1. SM analiza**

Otkrivanje mikrostrukture, identifikacija faza i kvantitativna mikrostrukturalna analiza za svako mikrostrukturalno stanje konvencionalno izrađenih legura je izvedeno korišćenjem SM mikroskopa „Carl Zeiss Opton Axioplan“ sa „Panasonic WV-CD50“ digitalnom kamerom. Mikrostrukturne promene, nastale usled primene različitih režima termičke i termomehaničke obrade, praćene su određivanjem relevantnih geometrijskih parametara korišćenjem „Leica Application Suite v3.4“ programskog paketa. Merenje je izvedeno primenom linearne metode pri različitim uvećanjima mikroskopa, zavisno od toga koji je parametar mikrostrukture određivan. Broj merenja je tako izabran da se postigne zadovoljavajuća tačnost rezultata. Određena je veličina prvobitnog zrna  $\beta$  faze ( $L_{\beta}$ ), zapreminski udeo prisutnih faza ( $f_v$ ), širina kolonija lamela  $\alpha$  faze ( $L_{K\alpha}$ ), širina lamela odnosno veličina ravnoosnih ili globularnih zrna  $\alpha$  faze ( $\lambda_{\alpha}$ ), širina pločica  $\alpha'$  martenzita ( $\lambda_{\alpha'}$ ) i međusobno rastojanje čestica  $\alpha$  odnosno pločica  $\alpha'$  faze izraženo preko srednjeg slobodnog puta kroz  $\beta$  osnovu ( $\lambda_{\beta}$ ). Proračun udela faza u mikrostrukturi je izveden korišćenjem odgovarajuće stereološke relacije [200].



### **8.2.2. SEM analiza**

Radi boljeg razdvajanja detalja, mikrostrukturne karakteristike konvencionalno izrađenih legura su dodatno ispitane na SEM mikroskopu „JEOL JSM-5800“ pri radnom naponu od 25 keV uz korišćenje slike sekundarnih elektrona (SE). Kako primenom SM nije bilo moguće ostvariti dobar kontrast, otkrivanje mikrostrukture legura podvrgnutih HPT postupku je izvedeno na SEM mikroskopu „JEOL JSM-6460LV“ visoke rezolucije pri istom radnom naponu od 25 keV. Pri tome je korišćena SE slika i slika povratno rasutih elektrona (*backscattered electrons*, BSE).

Više podataka o veličini zrna i prirodi razdvojenih faza u mikrostrukтури legura, dobijenih primenom kako konvencionalnog tako i savremenog HPT postupka, pružila je rendgenostrukturna analiza.

### **8.2.3. Rendgenostrukturna analiza**

U cilju rendgenostrukturne analize korišćen je difraktometar „Siemens D5000 PC“. Primenjeno je Cu K $\alpha$  zračenje, a intenzitet difrakcionog zračenja u funkciji ugla  $2\theta$  je registrovan u intervalu od 0 do 100 ° sa korakom od 0,02 ° s<sup>-1</sup>. Identifikacija faza je izvršena primenom metode direktnog poređenja pomoću kompjuterskog programa „DIFRAC plus EVA Application release 2001 version 7.0 rev. 0.1“, pri čemu je određena i veličina kristalita. Pored toga, merenjem širine karakterističnih difrakcionih linija uz korišćenje „Wincell version 1.1“ programskog paketa su određeni parametri rešetke identifikovanih faza.

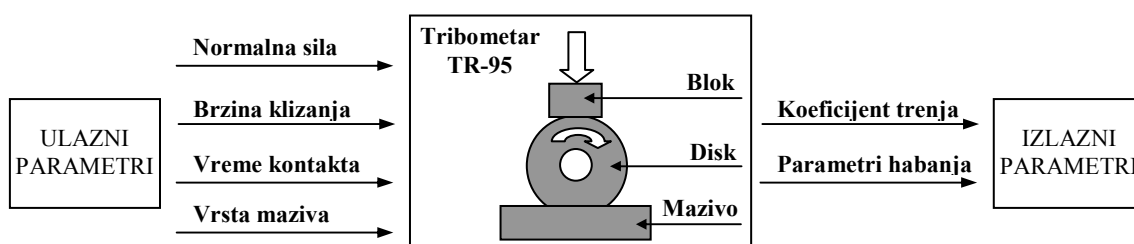
## **8.3. TRIBOLOŠKA ISPITIVANJA**

Da bi se ispitaio uticaj mikrostrukturnih parametara i uslova prisutnih u ljudskom organizmu na otpornost ispitivanih legura prema habanju i trenju, izvedena su ispitivanja makro i mikro triboloških karakteristika konvencionalno izrađenih legura. Tribološko ponašanje na makro nivou je ispitano za obe legure. Karakterizacijom je obuhvaćeno određivanje frikcionih svojstava, nivoa i mehanizma habanja, kao i promena u kontaktnoj zoni materijala para metal/metal nastalih tokom habanja u rastvoru koji simulira telesne tečnosti ljudskog organizma. Nakon makro triboloških ispitivanja, koja se uobičajeno prva izvode u rešavanju problema pravilnog izbora implantnog materijala [201], pristupilo se ispitivanju tribološkog ponašanja termički

obrađene legure Ti-6Al-4V ELI na mikro nivou. Kako ponašanje implantnog materijala pri habanju i trenju ne zavisi samo od korozijske sredine prisutne u ljudskom organizmu nego i od materijala komponenti veštačkog zgloba i vrste pokreta koje pacijent čini tokom hodanja, mikro tribološka ispitivanja su izvedena pri linearno naizmeničnom kretanju za slučaj kombinacije materijala komponenti veštačkog kuka metal/keramika. Određen je uticaj podmazivanja, nivoa opterećenja i brzine linearnog pomeranja na trenje i stepen oštećenja usled habanja. Posebna pažnja je posvećena određivanju mehanizma habanja.

### 8.3.1. Ispitivanje makro trenja i habanja

Makro tribološka ispitivanja su izvedena prema standardu ASTM G77-83 [202] upotrebom kompjuterski podržanog tribometra TR-95 sa „blok-disk“ („block-on-disc“) kontaktnom geometrijom na kome je moguće ostvariti različite uslove kontakta sa aspekta oblika, dimenzija i materijala kontaktnih elemenata, normalnog kontaktnog opterećenja i brzine klizanja. Shematski prikaz tribometra TR-95 je dat na slici 8.3.

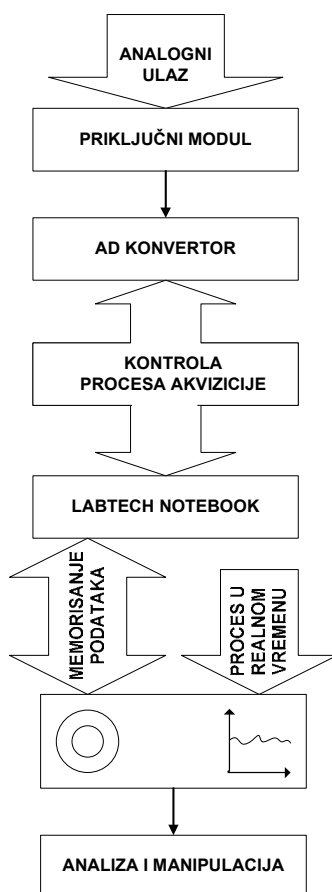


Slika 8.3. Shematski prikaz tribomehaničkog sistema sa prikazom ulaznih i izlaznih parametara.

Ispitivani kontaktni par je činio rotacioni disk prečnika 35 mm i debljine 6,35 mm izrađen od čelika 30CrNiMo8 tvrdoće 55 HRC i stacionarni blok dimenzija 6x16x10 mm isečen iz termički obrađenih šipki, odnosno hladno i toplo valjanih traka. Kontaktna površina bloka je pre ispitivanja polirana dijamantskom pastom do hrapavosti ( $R_a$ ) od 0,2  $\mu\text{m}$ , dok je hrapavost kontaktne površine diska bila  $R_a = 0,49 \mu\text{m}$ . Čelični disk je bio uronjen do dubine od 3 mm u Ringer-ov rastvor sobne temperature, tako da je rotacijom diska omogućeno kontinualno donošenje Ringer-ovog rastvora u zonu kontakta i granično podmazivanje kontaktnog para. Ringer-ov rastvor (vodeni rastvor koji sadrži 6,5 g/l NaCl, 0,14 g/l KCl, 0,12 g/l CaCl<sub>2</sub>, 0,2 g/l NaHCO<sub>3</sub> i 0,4 g/l glukoze) je izabran kao lubrikant koji simulira telesne tečnosti u ljudskom organizmu

jer se on najčešće koristi prilikom *in vitro* ispitivanja otpornosti zglobnih komponenti prema habanju [201]. Uočeno je, naime, da do neslaganja rezultata dobijenih pri određivanju brzine habanja implantnih materijala putem *in vivo* i *in vitro* ispitivanja može doći, između ostalog, i zbog tipa lubrikanta koji se koristi [32,203].

Kontaktne par je tokom ispitivanja u trajanju od 10 min bio izložen normalnom opterećenju ( $F_n$ ) od 20 N, 40 N i 60 N pri linearnoj brzini klizanja ( $v$ ) rotacionog diska od 0,26 m/s, 0,5 m/s i 1 m/s. Izbor nivoa normalnog kontaktnog opterećenja i brzine klizanja je izvršen saglasno literaturnim podacima [201,204,205]. Pri tome je ostvaren maksimalni kontaktni pritisak od 64,7 MPa, 91,5 MPa i 117 MPa, respektivno. Kontaktno naprezanje se tokom habanja kontinualno smanjivalo, jer se zbog „blok-disk“ konfiguracije para kontaktna površina povećavala sa vremenom habanja.



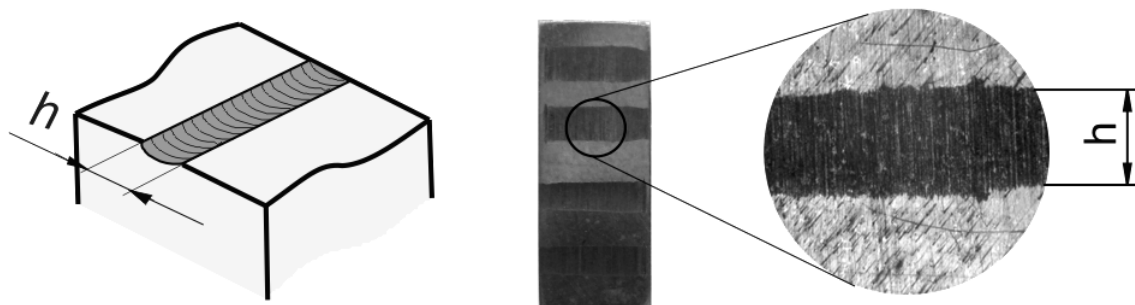
Slika 8.4. Blok dijagram procesa akvizicije podataka.

Određeni su osnovni tribološki parametri: koeficijent trenja ( $f$ ) i gubitak materijala usled habanja. Koeficijent trenja je dobijen računskim putem na osnovu izmerenih vrednosti normalne sile  $F_n$  i sile trenja  $F_t$ . Blok dijagram procesa AD konverzije, akvizicije  $F_n$  i  $F_t$  signala i analize podataka je prikazan na slici 8.4. Za

akviziciju podataka je korišćen softver „Labtech Notebook version 7.0”, dok je za praćenje procesa i zapis signala na disk računara korišćena odgovarajuća korisnička aplikacija. Pomoću softvera se sa AD konvertora prikupljaju podaci o vrednostima merenih veličina ( $F_n$  i  $F_t$ ) i na osnovu njih kreiraju novi podaci, što je iskorišćeno za automatsko generisanje koeficijenta trenja u realnom vremenu. Pri tome je primenjena matematička operacija deljenja trenutnih podataka sile trenja i normalnog opterećenja. Takođe su formirane srednje vrednosti  $F_n$  i  $F_t$  primenom metode pokretnih sredina. Akvizicija signala svih merenih vrednosti je vršena u trajanju od 60 s brzinom od 100 tačaka u sekundi (100 Hz).

Gubitak materijala usled habanja, izražen preko zapremine pohabanog materijala ( $V$ ), određen je na osnovu širine traga habanja ( $h$ ) obrazovanog na kontaktnoj površini bloka (slika 8.5). Merenja širine traga habanja izvršena su na univerzalnom mernom mikroskopu UIM-21. Srednja aritmetička vrednost pet merenja se koristila kao merodavna za proračun zapremine materijala (zapremina materijala je izražena u  $\text{mm}^3$ ) uklonjenog tokom habanja sa kontaktne površine bloka.

Ispitivanja su za svaku kombinaciju  $F_n$  i  $v$  ponovljena tri puta. Na osnovu dobijenih srednjih vrednosti gubitka materijala proračunati su brzina habanja i faktor, tj. koeficijent, habanja ( $k$ ) iz odnosa  $V/s$  ( $\text{mm}^3/\text{m}$ ) i  $V/F_n \cdot s$  ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) [206], respektivno, gde je  $s$  ukupna dužina putanje klizanja.



$$h_{sr} = \sum_{i=1}^5 h_i$$

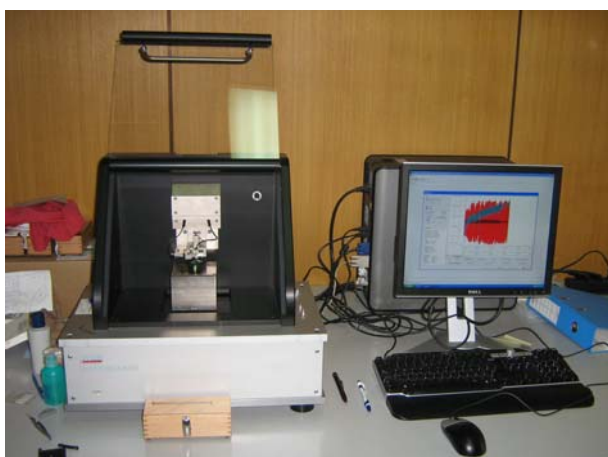
Slika 8.5. Širina traga habanja obrazovana tokom triboloških ispitivanja na površini ispitivanog uzorka (bloka).

Nakon habanja je izvedena SEM i rendgenostrukturalna analiza tragova habanja na kontaktnoj površini bloka kako bi se odredio mehanizam habanja i priroda nastalih produkata habanja. Korišćeni su SEM mikroskop „JEOL JSM-5800“ i difraktometar

„Siemens D5000 PC“ pri istim radnim uslovima kao u slučaju definisanja mikrostrukture ispitivanih legura. U kojoj meri uslovi habanja utiču na dubinu prostiranja plastično deformisanog sloja u površinskoj zoni bloka neposredno ispod traga habanja određeno je merenjem mikrotvrdoće po Vickers-u ( $HV_m$ ) na uređaju „Buehler Micromet Microindentation Hardness Tester, Model Micromet 5101“. Merenje je izvedeno na prethodno metalografski pripremljenom preseku upravnom na kontaktnu površinu bloka pri opterećenju od 300 gf. Utiskivanje piramide je trajalo 5 s. Dubinski profil je dobijen merenjem deset otisaka na različitoj udaljenosti od kontaktne površine bloka, pri čemu je rastojanje između dva susedna merna otiska iznosilo 165  $\mu\text{m}$ .

### **8.3.2. Ispitivanje mikro trenja i habanja**

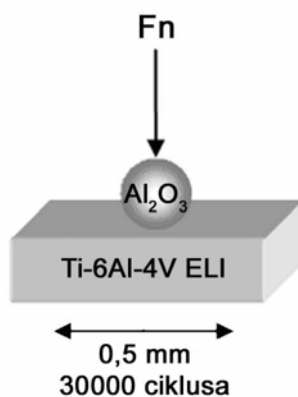
Mikro tribološka ispitivanja su izvedena prema standardu ASTM G133 [207] na kompjuterski vođenom nanotribometru „CSM Nanotribometer Instrument“ sa „kuglica-blok“ („ball-on-flat“) kontaktnom geometrijom (slika 8.6) u uslovima sa i bez podmazivanja Ringer-ovim rastvorom na sobnoj temperaturi. Kontaktni par se sastojao od stacionarne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kuglice prečnika 1,5 mm i pokretnog bloka izrađenog od legure Ti-6Al-4V ELI dimenzija 6x16x10 mm (slika 8.7). Kontaktna površina bloka je polirana dijamantskom pastom do hrapavosti od 0,07  $\mu\text{m}$ .



Slika 8.6. „CSM Nanotribometer Instrument“ nanotribometar „ball-on-flat“ kontaktne geometrije.

Ispitivanja su izvedena pri normalnom kontaktnom opterećenju od 100 mN, 250 mN, 500 mN, 750 mN i 1000 mN. Ostvaren je maksimalni kontaktni pritisak od 0,68

GPa, 0,93 GPa, 1,17 GPa, 1,34 GPa i 1,47 GPa, respektivno. Pri tome je brzina klizanja iznosila 4 mm/s, 8 mm/s i 12 mm/s, saglasno stvarnoj brzini pomeranja komponenti kuka pri hodu koja se kreće u opsegu 0-50 mm/s [208]. Trajanje svakog testa je iznosilo 30000 ciklusa, pri čemu jedan ciklus predstavlja punu amplitudu dužine klizanja (1/2 amplitude = 0,25 mm). Akvizicija signala vršena je brzinom od 100 tačaka u sekundi (100 Hz).



Slika 8.7. Shematski prikaz kontaktnog para.

Tokom ispitivanja je merena sila trenja, odnosno koeficijent trenja, korišćenjem softverskog paketa „TriboX 2.9.0”. Sva merenja su izvršena sa tri ponavljanja, pri čemu je kao merodavna vrednost koeficijenta mikro trenja korišćena njegova srednja vrednost tokom celog puta klizanja. Nivo oštećenja i mehanizam habanja je utvrđen SEM analizom morfologije habane površine bloka pomoću mikroskopa „JEOL JSM-6460LV“ pri radnom naponu od 25 keV uz korišćenje SE i BSE slike.

#### **8.4. ELEKTROHEMIJSKA ISPITIVANJA**

Koroziona postojanost ispitivanih legura u sredini koja simulira telesne tečnosti ljudskog organizma zavisno od mikrostrukturnog stanja konvencionalno izrađenih legura je ispitana primenom potenciodinamičke metode i metode spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI) (*engl.* electrochemical impedance spectroscopy, EIS). Sva elektrohemijska ispitivanja su izvedena u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru sastava navedenog u poglavlju 8.3.1. Rastvor je bio sobne temperature (~ 25 °C) ili zagrejan do temperature koja odgovara temperaturi ljudskog tela (37 °C). Neposredno pre svakog ispitivanja, površina uzoraka obe legure koja se nalazila u kontaktu sa Ringer-ovim rastvorom je metalografski pripremljena. Nakon mokrog brušenja na silicijumkarbidnim hartijama do finoće 2000 i završnog poliranja

suspencijom glinice finoće 0,5  $\mu\text{m}$ , uzorci su ultrazvučno čišćeni u etanolu a zatim ispirani destilovanom vodom.

Snimane su polarizacione krive i SEI dijagrami. Određeni su elektrohemijski parametri, priroda i karakteristike oksidnih slojeva prisutnih na korodiranoj površini.

#### **8.4.1. Ispitivanja na sobnoj temperaturi**

Ispitivanja su izvedena u trodelnoj elektrohemijskoj ćeliji. Radnu elektrodu je činio uzorak ispitivanih legura koji je uronjen u rastvor. Pomoćna elektroda je bila platinska mrežica znatno veće specifične površine od 1  $\text{cm}^2$ , koliko je iznosila pripremljena površina radne elektrode izložena Ringer-ovom rastvoru, dok je referentna elektroda bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE).

Polarizaciona i SEI merenja su izvedena pomoću uređaja „Gamry Reference 600 potentiostat/galvanostat/ZRA”. Najpre je praćena promena potencijala otvorenog kola ( $E_{ok}$ ) sa vremenom. Po uspostavljanju stacionarnog stanja, odnosno stabilnog korozionog potencijala ( $E_{kor}$ ), vršena su potenciodinamička merenja u opsegu potencijala od -0,75 V do 4,0 V. Anodne i katodne polarizacione krive su snimane pri brzini promene potencijala od 1,0 mV/s. Polarizaciona merenja su ponovljena tri puta. Ekstrapolacijom linearne oblasti anodne krive polarizacije do preseka sa pravom koja predstavlja vrednost  $E_{kor}$  određena je brzina korozije odnosno gustina struje korozije ( $j_{kor}$ ).

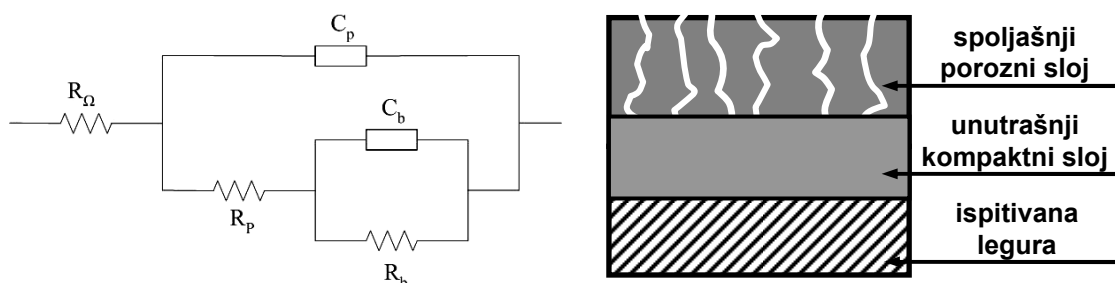
Impedansna merenja su izvršena na potencijalu otvorenog kola u opsegu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz sa amplitudom naizmeničnog napona od 10 mV. Analiza impedansnih dijagrama u kompleksnoj (*Nyquist*) i Bode-ovoj ravni je izvedena pomoću „Gamry Instruments Echem Analyst version 5.50“ programa za ekstrapolaciju podataka. Pri tome je korišćen model dvoslojnog oksidnog filma, koji se sastoji od unutrašnjeg kompaktnog sloja i spoljašnjeg poroznog sloja. Odgovarajuće ekvivalentno električno kolo je prikazano na slici 8.8, gde  $R_{\Omega}$  predstavlja otpornost elektrolita,  $R_p$  i  $C_p$  otpornost odnosno kapacitivnost poroznog sloja, a  $R_b$  i  $C_b$  otpornost odnosno kapacitivnost kompaktnog barijernog sloja. Pri ekstrapolaciji je umesto kapacitivnosti dvoslojnog filma primenjen element sa konstantnim faznim uglom (CPE), koji direktno zavisi od frekvencije. Odnos kapacitivnosti i CPE, određen pre svega sistemom koji se analizira, je bilo moguće predstaviti izrazom (8.1) [209]:

$$C_b = \left( CPE \cdot R_{\Omega}^{-(n_b-1)} \right)^{1/n_b} \quad (8.1a)$$

$$C_p = \left( CPE \cdot R_{\Omega}^{-(n_p-1)} \right)^{1/n_p} \quad (8.1b)$$

gde je  $n$  koeficijent koji ima vrednost u opsegu od 0 do 1 [210]. Ako je  $n = 0$ , onda je CPE otpornik. Vrednost od 0,5 predstavlja, pak, Warburg-ovu impedanciju  $Z_w$  koja se odnosi na difuzione procese, dok  $n = 1$  ukazuje na potpunu kapacitivnost  $C$ .

Ekstrapolacijom eksperimentalno dobijenih podataka određene su vrednosti otpornosti  $R$ , kapacitivnosti  $C$  i koeficijenta  $n$  za oba sloja nastalih oksidnih filmova. Na kraju su rendgenostrukturnom analizom identifikovani prisutni oksidi. Snimanje difraktograma na uređaju „Siemens D5000 PC“ i utvrđivanje prirode oksida je izvršeno kao što je opisano u poglavlju 8.2.3.



Slika 8.8. Ekvivalentno električno kolo za dvoslojni film u elektrolitu.

#### 8.4.2. Ispitivanja na temperaturi od 37 °C

Koroziona stabilnost legura izloženih telesnim tečnostima povišene temperature je određena polarizacionim merenjem u trodelnoj elektrohemijskoj ćeliji uronjenoj u vodeno kupatilo pomoću koga je tokom celog ispitivanja održavana temperatura Ringer-ovog rastvora na konstantnom nivou. Valjkasti uzorak legura (prečnika 10 mm i visine 1 mm) je bio radna elektroda. U kontaktu sa Ringer-ovim rastvorom je bila površina radne elektrode od 0,28 cm<sup>2</sup>. Pomoćnu elektrodu je činio čist titan u obliku valjka. Referentna elektroda je bila Ag/AgCl elektroda u 3M KCl rastvoru. Sva merenja su izvršena pomoću potenciostata „Bioanalytical Systems, model CV-27“ koji je povezan sa X-Y pisačem.

Odmah po uranjanju radne elektrode u rastvor započeto je merenje potencijala otvorenog kola. Promena potencijala  $E_{ok}$  sa vremenom je praćena sve dok se nije uspostavila relativno stabilna vrednost potencijala. Zatim je izvršena katodna polarizacija do -850 mV i potenciodinamička polarizacija idući od katodnih ka anodnim potencijalima do 1300 mV. Snimanje anodnih i katodnih polarizacionih kriva je



izvedeno pri brzini promene potencijala od 0,5 mV/s. Polarizaciona merenja su ponovljena tri puta. Korozioni potencijal i gustina struje korozije su određeni ekstrapolacijom dobijenih kriva.

## **8.5. MEHANIČKA ISPITIVANJA**

Mehaničko ponašanje legura pod dejstvom statičkog, udarnog i promenljivog opterećenja je ispitano na sobnoj temperaturi ( $\approx 25$  °C). Određena su osnovna mehanička svojstva (tvrdoća, zatezne karakteristike i udarna žilavost) i parametri mehanike loma (žilavost loma i brzina rasta zamorne prsline). Radi boljeg sagledavanja uticaja hemijskog sastava i mikrostrukturnih karakteristika na mehanička svojstva i proces loma, po završetku ispitivanja je izvršena fraktografska analiza površine preloma epruveta.

### **8.5.1. Ispitivanje tvrdoće**

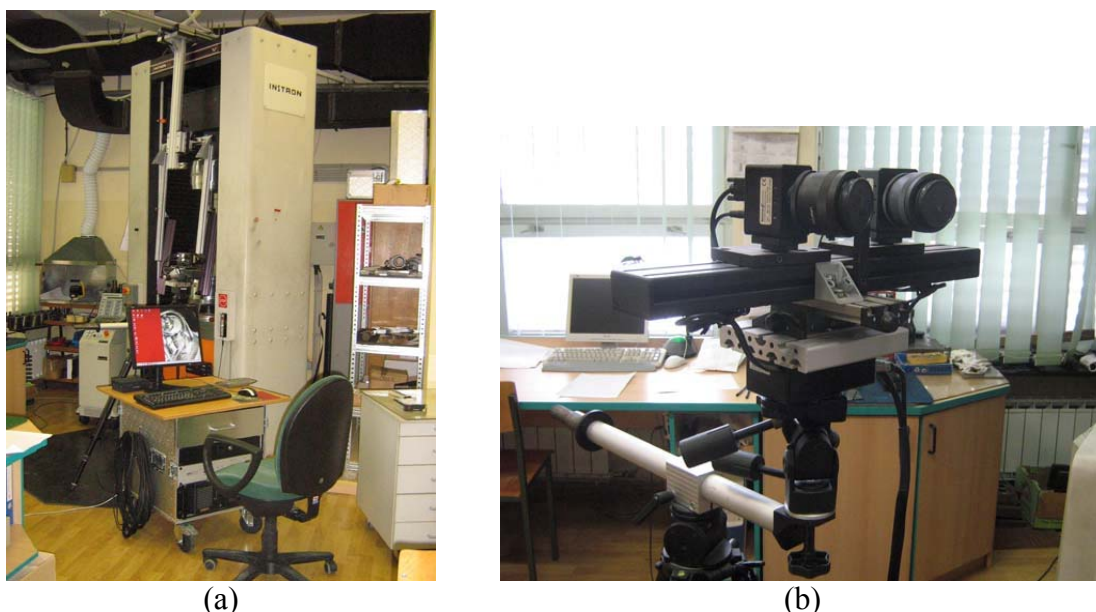
Tvrdoća legura izrađenih kako konvencionalnim tako i savremenim HPT postupkom je određena na uzorcima za mikrostrukturnu analizu primenom metode po Vickers-u (*HV*). Merenje je izvedeno na uređaju „Buehler Identamet Microindentation Hardness Tester, Model 1114” pod dejstvom opterećenja od 300 gf. Utiskivanje piramide je trajalo 5 s. Određivanje veličine otisaka i obrada slike je izvršena korišćenjem programskog paketa „Omnimet MHT“.

### **8.5.2. Ispitivanje zateznih karakteristika**

#### **8.5.2.1. Konvencionalno izrađene legure**

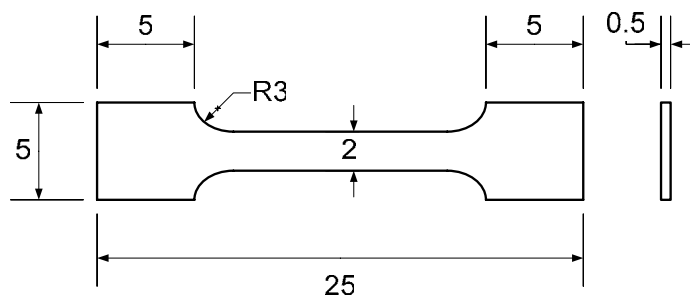
Zatezne karakteristike legura ispitane su na servohidrauličkoj kidalici „Instron 1255“ sa računarskom konzolom „Control Panel 8500 plus“ za akviziciju podataka i „IBM Z-Pro station“ sistemom za numeričku analizu i 3D optičko merenje i modelovanje deformacionog polja uz korišćenje modula „Aramis“ licenciranog proizvođača „GOM GmbH“, Nemačka [211] (slika 8.9a). Ispitivanje je izvedeno na mikro epruvetama (*engl.* micro tension specimen, MTS), čije su dimenzije date na slici 8.10. Na osnovu dobijenih krivih nominalni napon (*S*)-nominalna deformacija (*e*)

konstruisane su krive stvarni napon ( $\sigma$ )-stvarna deformacija ( $\varepsilon$ ) prema relaciji (7.12) Ramberg-Osgood-a [179].

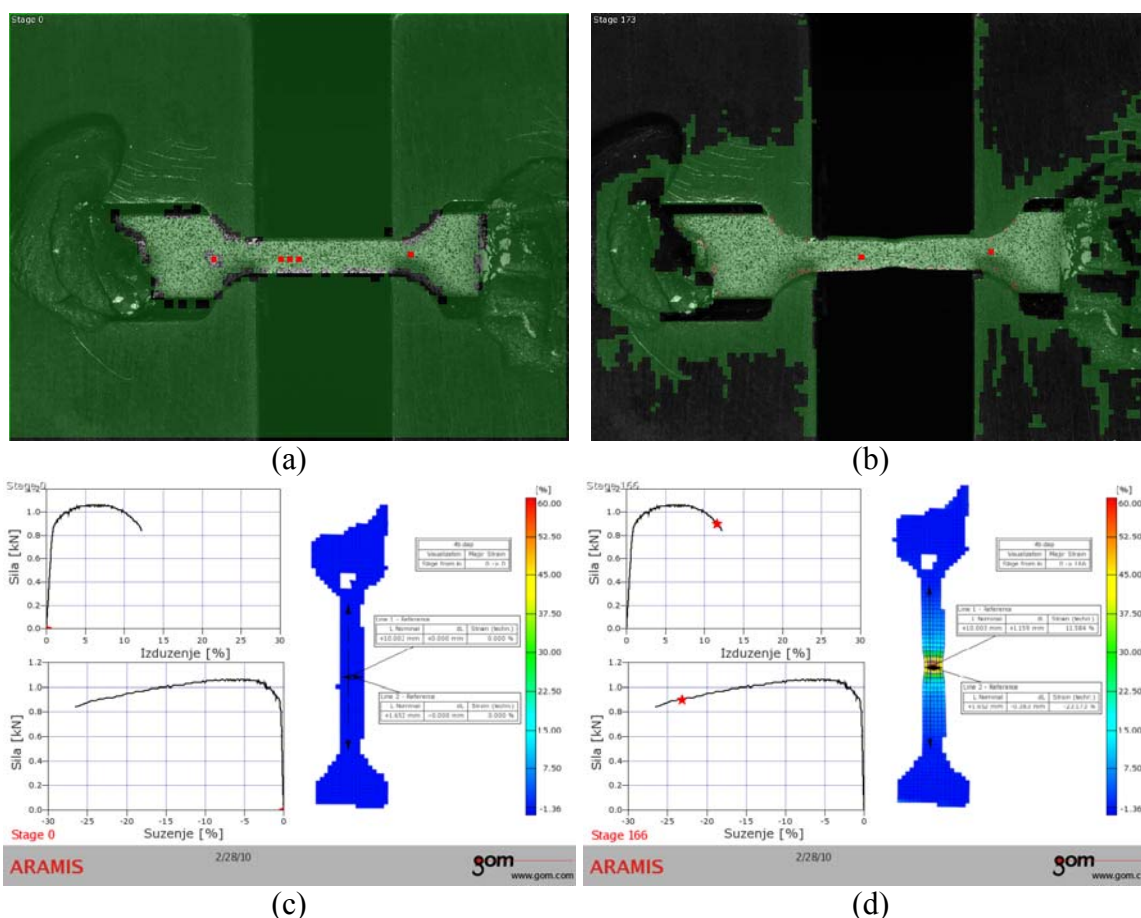


Slika 8.9. (a) Servohidraulička kidalica „Instron 1255“ opremljena računarskom konzolom i sistemom za numeričku analizu i 3D optičko merenje i modelovanje deformacionog polja. (b) CCD kamere rezolucije 2 megapiksela.

Ponašanje legura na mikro nivou praćeno je kompjuterskom obradom podataka. Pri tome je izvršena precizna analiza naponskog stanja i stanja deformacija. Raspodela stvarne deformacije pri jednoosnom zatezanju određena je metodom digitalne stereometrije, koja se zasniva na poređenju slika rasporeda tačaka na površini odabranog segmenta epruvete za dva uzastopna naponska stanja [212]. U tu svrhu se unosi mreža tačaka određene gustine, a nakon toga prati pomeranje označenih tačaka sa promenom opterećenja. Pomeranja svake merne tačke za određeni nivo opterećenja meri se i proračunava 2D tenzor napona izjednačavanjem deformacija polja pomeranja. Deformaciono polje se određuje na osnovu poređenja 3D slika početnog stanja i stanja nakon dejstva opterećenja različitog nivoa.



Slika 8.10. Mikro epruveta za ispitivanje zatezanjem.

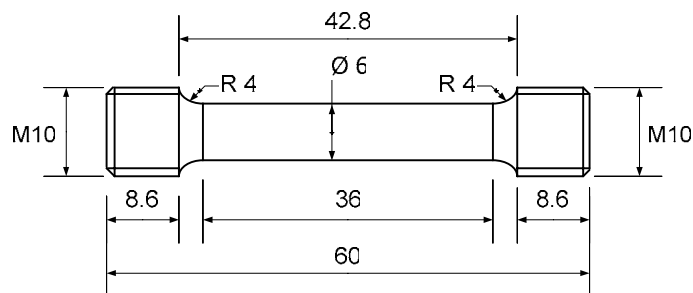


Slika 8.11. Izgled MTS epruvete (a) na početku i (b) na kraju ispitivanja zatezanjem, kao i raspodela deformacija na epruveti (c) pre i (d) u toku zatezanja.

Da bi se promene u ponašanju legura kontinualno pratile, površina ispitivanih epruveta je tokom ispitivanja snimana pomoću dve stacionarno postavljene CCD kamere rezolucije 768×572 piksela (slika 8.9b). Snimana su pomeranja optičkih markera postavljenih na površini razmatranog područja epruvete (slike 8.11a i b) i vršeno je njihovo prikupljanje kako bi se 3D koordinate povezale sa koordinatama na snimku. Zatim je izvršena analiza načinjenih snimaka. Položaj svakog podudarnog para tačaka određivan je sa slika za sve tri komponente pomeranja u ravni u početnom i opterećenom stanju pa su 3D koordinate određene preko leđne projekcije. Nakon što su određene karakteristične 3D koordinate tačaka svakog merenja, preko odgovarajućih formula izračunate su deformacije i naponi. Površinske deformacije su određene preko transformacije raspodele 3D pomeranja u raspodelu 2D pomeranja, tako da su deformacije izračunate u 2D prostoru (prostornom rasporedu). Posmatrane tačke se projektuju na tangencijalnu ravan u pravcu njenog normalnog vektora pa se problem

dalje posmatra kao ravanski, dok se raspodela napona izračunava u 2D prostoru (prostornom rasporedu) (slike 8.11c i d).

Zatezne karakteristike termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI dodatno su ispitane i na cilindričnim glatkim epruvetama geometrije prikazane na slici 8.12. Ispitivanje je izvedeno na servohidrauličkoj kidalici „Instron 1332“ opremljenoj računarskim sistemom „Fast Track 8800“ za akviziciju podataka. Kao rezultat su dobijene nominalne krive napon-deformacija.

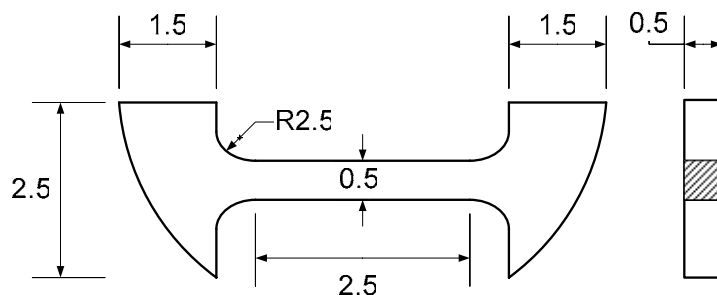


Slika 8.12. Cilindrična glatka epruveta za ispitivanje zatezanjem.

U cilju određivanja mehanizma loma uporedo je na mikroskopu „JEOL JSM-T20“ izvršena SEM analiza morfologije preloma mikro i cilindričnih glatkih epruveta. Snimanje je izvedeno pri radnom naponu od 25 keV i formiranju SE slike.

#### **8.5.2.2. Legure izrađene HPT postupkom**

Ispitivanje zateznih karakteristika legura podvrgnutih HPT postupku izvršeno je na „Kammrath and Weiss<sup>TM</sup>“ kidalici sa računarskim sistemom za akviziciju podataka. Iz diskova su isečene mikro epruvete čija je geometrija prikazana na slici 8.13. Brzina uvođenja opterećenja iznosila je 2,5  $\mu\text{m/s}$ , dok je izduženje registrovano pomoću „DD1 Hottinger Baldwin Messtechnik“ ekstenziometra. Tokom ispitivanja kontinualno se pratilo i beležilo pomeranje čeljusti kidalice. S obzirom na to da pomeranje nije mereno na samoj epruveti bilo je neophodno uvesti određene korekcije kako bi se dobijeni rezultati mogli porediti sa rezultatima drugih zateznih ispitivanja. Dobijene nominalne krive napon-deformacija korigovane su numeričkim postupkom koji su koristili Dobi i Junghans [213] pri ispitivanju čelika 65Si7 (čelik sastava Fe-0,65C-1,65Si-0,80Mn-0,0145-0,020P). Da li je došlo do promene mehanizma loma, ispitano je na SEM mikroskopu „LEO 1525“ visoke rezolucije. Površine preloma epruveta snimane su pri radnom naponu od 25 keV i formiranju SE slike.

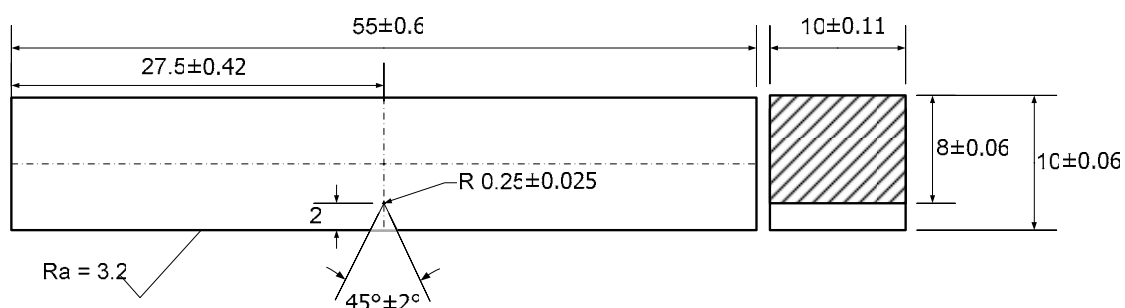


Slika 8.13. Mikro epruvete za ispitivanje zatezanjem.

### 8.5.3. Ispitivanje udarne žilavosti

Ponašanje legura pri udarnom dejstvu sile ispitano je za konvencionalno izrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI. Ispitivanje je izvedeno prema standardu ASTM E23-95 [214] na instrumentiranom Šarpi klatnu „Schenck-Trebel 150/300J“ sa maksimalnom energijom udara od 300 J. Korišćene su epruvete sa V zarezom, čije su dimenzije date na slici 8.14. Epruvete su tokom ispitivanja bile izložene savojnom udarnom opterećenju u trajanju od 0,5 do 8 ms. Promena udarne sile sa vremenom ispitivanja (3000 mernih signala po kanalu) kontinualno je registrovana pomoću osciloskopa povezanog sa računarom.

Na osnovu dobijene zavisnosti sila-vreme određen je ugib (deformacija) epruveta. Formirane su krive sila-deformacija i određene sledeće karakteristike: ukupna energija potrebna za lom ( $E_{uk}$ ), energija za iniciranje odnosno nastanak prsline ( $E_i$ ) kojoj odgovara površina oblasti ispod krive do maksimalne sile, energija za rast prsline ( $E_p$ ) predstavljena površinom preostalog dela oblasti ispod krive i udeo duktilnog loma ( $\%DL$ ) u ukupnom procesu loma.



Slika 8.14. Epruveta sa V zarezom za ispitivanje udarne žilavosti po Šarpiju.

Valjanost izvršene ocene zastupljenosti pojedinih mehanizama loma utvrđena je nakon završenog ispitivanja udarne žilavosti fraktografskim ispitivanjem prelomne

površine epruveta na SEM mikroskopu „JEOL JSM-5800“. Radni uslovi pri izvedenoj SEM analizi opisani su u poglavlju 8.2.2.

#### **8.5.4. Ispitivanje mehanike loma**

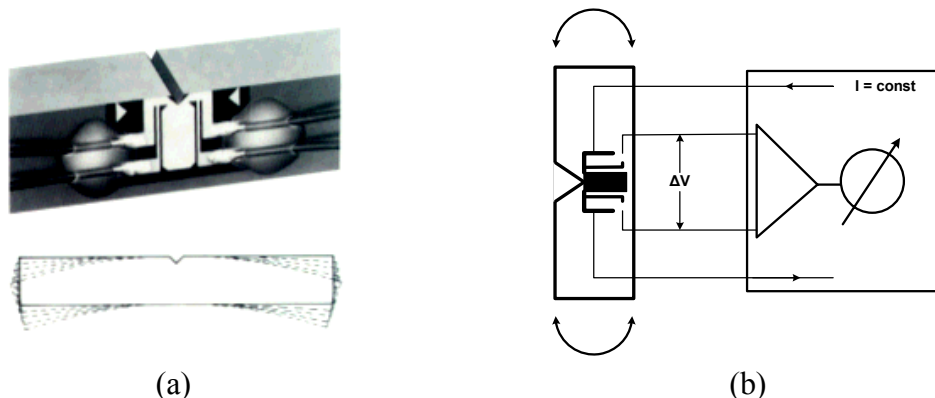
Otpornost konvencionalno izrađenih legura prema rastu prsline ispitana je određivanjem parametara mehanike loma, koji opisuju ponašanje materijala pod dejstvom opterećenja u prisustvu zamorne prsline. Određena je brzina rasta zamorne prsline ( $da/dN$ ) i žilavost loma. Kao mera žilavosti loma izabrana su dva parametra: kritično otvaranje vrha prsline ( $CTOD_c$ ) i kritični faktor intenziteta napona ( $K_{Ic}$ ).

##### **8.5.4.1. Određivanje brzine rasta zamorne prsline**

Brzina rasta zamorne prsline ( $da/dN$ ) u zavisnosti od opsega faktora intenziteta napona ( $\Delta K$ ) određena je za leguru Ti-6Al-4V ELI saglasno standardu ASTM E647-95 [215]. Prema ASTM E647-95 standardu brzina rasta prsline mora biti veća od  $10^{-8}$  m/ciklus, kako bi se izbeglo područje praga zamora ( $\Delta K_{th}$ ), dok amplituda opterećenja mora biti konstantna.

Ispitivanje je izvedeno metodom savijanja u tri tačke standardnih Šarpi epruveta sa početnom prslinom (slika 8.14) na rezonantnom visokofrekventnom pulzatoru „Cracktronic“, koji ostvaruje po sinusoidalnom zakonu jednosmerno promenljivo opterećenje u opsegu momenta od -70 do 70 Nm. Sve epruvete su zamarane pri istom odnosu minimalnog i maksimalnog opterećenja  $R = -1$ . Pri tome se ostvarena učestanost kretala u opsegu od 175 do 195 Hz zavisno od veličine opterećenja. Srednje opterećenje i amplituda registrovani su sa tačnošću  $\pm 3$  Ncm.

Rast zamorne prsline praćen je tako što je pri cikličnom opterećenju epruveta registrovan broj ciklusa ( $N$ ) za svakih 0,05 mm priraštaja prsline. U tu svrhu su na epruvete nalepljene merne trake Rumul RMF A-5 merne dužine 5 mm (slika 8.15a). Priraštaj prsline meren je pomoću uređaja „Fractomat“. Merenje se zasniva na registrovanju promene električnog otpora merne trake, koji varira linearno sa promenom dužine prsline ( $a$ ). Shema rada sistema za merenje priraštaja prsline prikazana je na slici 8.15b.



Slika 8.15. (a) Šarpi epruveta sa mernom trakom Rumul RMF A-5 i (b) shema rada sistema za registrovanje rasta prsline mernom trakom.

Dobijeni podaci su iskorišćeni za formiranje kriva dužina prsline-broj ciklusa opterećenja, koje su poslužile za izračunavanje  $da/dN$  kao funkcije srednjeg napona i njegove amplitude. Proračunate vrednosti  $da/dN$  su prikazane u vidu dijagramske zavisnosti  $\log da/dN - \log \Delta K$ , pri čemu je za proračun opsega faktora intenziteta napona korišćena jednačina (8.2):

$$\Delta K = \frac{\Delta F \cdot L}{B \sqrt{W^3}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (8.2)$$

gde je  $\Delta F$  opseg promenljive sile,  $L$  raspon oslonaca,  $B$  debljina epruvete,  $W$  širina (visina) epruvete i  $a$  dužina prsline. Geometrijski član  $f(a/W)$  jednačine (8.2) dat je izrazom (8.3):

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{3 \sqrt{\frac{a}{W}} \cdot \left[ 1,99 - \frac{a}{W} \left( 1 - \frac{a}{W} \right) \left( 2,15 - 3,93 \frac{a}{W} + 2,7 \left( \frac{a}{W} \right)^2 \right) \right]}{2 \left( 1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left( 1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2}} \quad (8.3)$$

Na osnovu krive zavisnosti brzine rasta zamorne prsline od opsega faktora intenziteta napona određeni su prag zamora  $\Delta K_{th}$  i koeficijenti  $C$  i  $m$  u jednačini Paris-a (8.4) [216]:

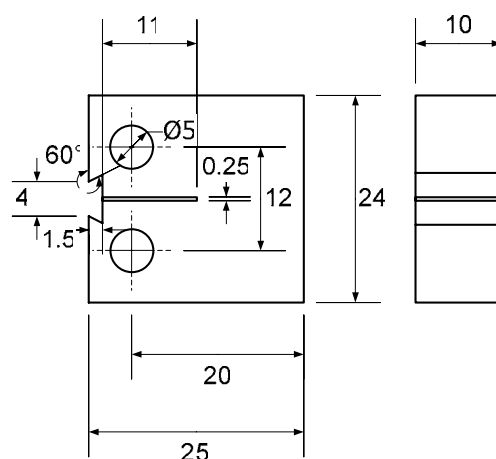
$$\frac{da}{dN} = C \cdot (\Delta K)^m \quad (8.4)$$

koja definiše oblast stabilnog rasta zamorne prsline.

Morfologija površine preloma epruveta ispitana je na SEM mikroskopu „JEOL JSM-5800“ pri radnom naponu od 25 keV uz korišćenje SE slike. Definisani su model loma i put širenja zamorne prsline.

#### **8.5.4.2. Određivanje žilavosti loma**

Žilavost loma legure Ti-6Al-4V ELI ispitana je prema standardu ASTM E1820 [217] za određivanje *CTOD*. Ispitivanje je izvedeno merenjem otvaranja prsline (*COD*) u kontroli pomeranja (1 mm/min) na servohidrauličkoj kraljici „Instron 1255“, koja je opisana u poglavlju 8.5.2.1 (slika 8.9a). Korišćene su kompaktne epruvete za zatezanje (*engl.* compact tension specimen, CT) geometrije prikazane na slici 8.16. Na epruvetama su prethodno formirane zamorne prsline propisane dužine, uz ograničenje da faktor intenziteta napona pri zamaranju bude najviše  $0,8K_{Ic}$ .



Slika 8.16. CT epruveta za ispitivanje žilavosti loma.

Primenjen je postupak merenja  $\delta_5$ , tj. neposrednog otvaranja vrha prsline za priraštaj dužine prsline od 5 mm, i proračuna vrednosti *COD* na ustima prsline (*CMOD*). Merenje je vršeno kontaktnom metodom i beskontaktnom stereometrijskom metodom definisanja 3D prostornog polja pomeranja na površinskoj mreži u području vrha prsline. Postavljena mreža je bila relativno velikih dimenzija u poređenju sa singularitetom na vrhu prsline. Tokom ispitivanja uporedo su sa zapisivanjem  $\delta_5$  vrednosti u zavisnosti od delujućeg opterećenja prikupljani podaci prostorne raspodele deformacija oko vrha prsline (slika 8.17). Merenje deformacija na površini epruveta izvedeno je primenom metode digitalne stereometrije (vidi poglavlje 8.5.2.1) uz korišćenje CCD kamera visoke rezolucije (slika 8.9b).



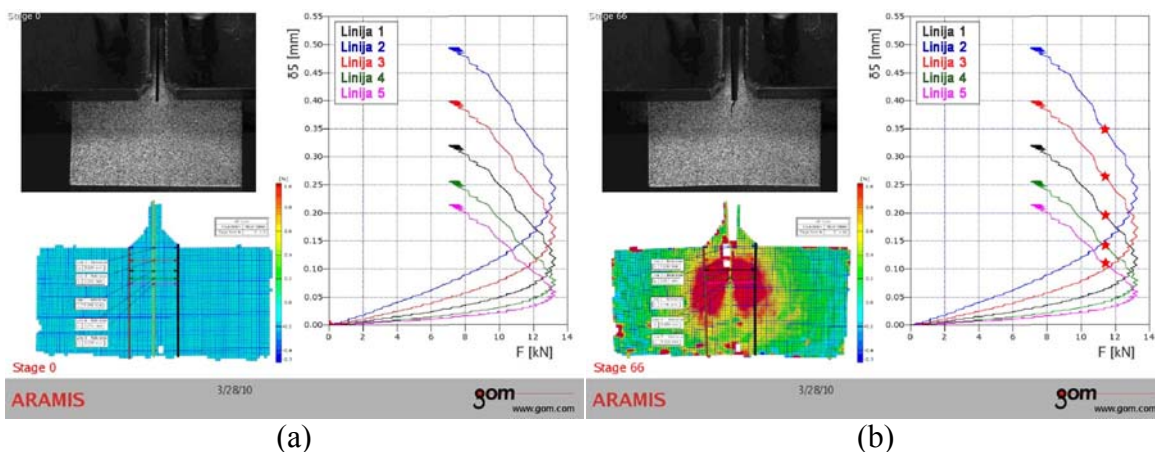
Na osnovu dobijene zavisnosti sila  $F$ - $CMOD$  određene su kritične vrednosti faktora intenziteta napona pri ravnom stanju deformacije  $K_{Ic}$  i  $CTOD$  ( $CTOD_c$ ). Kritični faktor intenziteta napona  $K_{Ic}$  određen je direktno izračunavanjem vrednosti  $K_Q$  prema jednačini (8.5) [187]:

$$K_Q = \frac{F_Q}{B\sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (8.5)$$

gde je  $F_Q$  sila koja se očitava sa dijagrama  $F$ - $CMOD$ ,  $B$  debljina epruvete,  $W$  širina epruvete,  $a$  početna dužina prsline, a  $f(a/W)$  geometrijski član dat izrazom (8.6):

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{\left(2 + \frac{a}{W}\right) \left(0,886 + 4,64 \frac{a}{W} - 13,32 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14,72 \left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5,6 \left(\frac{a}{W}\right)^4\right)}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}} \quad (8.6)$$

Pri tome se odnos  $(a/W)$  kretao u opsegu propisanih vrednosti (0,45-0,70). Takođe je uslov male plastične deformacije ispred vrha prsline  $F_{max} \leq 1,1F_Q$  bio ispunjen. Međutim, epruvete nisu imale dovoljnu debljinu u svim ispitivanjima da bi uslov ravnog stanja deformacije  $B \geq 2,5(K_Q/R_{p0,2})^2$  bio zadovoljen tako da u tim slučajevima  $K_Q$  ne predstavlja  $K_{Ic}$ .



Slika 8.17. Izgled CT epruvete, površinska mreža i raspodela deformacija (a) na početku i (b) u toku određivanja krive sila  $F$ -otvaranje prsline  $\delta_5$ .

Da bi se odredio drugi parametar mehanike loma čija vrednost odgovara početku nestabilnog rasta prsline,  $CTOD_c$ , bilo je neophodno odrediti krivu otpornosti prema rastu prsline  $CTOD$ - $\Delta a$ , odnosno  $R$ -krivu, gde je  $\Delta a$  priraštaj dužine prsline određen

merenjem trenutne dužine prsline. Kriva otpornosti *CTOD-R* određena je direktno primenom modifikovane metode normalizacije, koja je opisana detaljno u radu Gubeljaka i saradnika [216]. Za razliku od metode normalizacije, koja se prema standardu ASTM E1820-01 zasniva na četiri koeficijenta ekstrapolacije podataka, ovde je primenjen koncept tri koeficijenta (*b*, *c* i *d*). Prvi korak u proceduri je očitavanje sa krive *F-CMOD* svih vrednosti  $F_i$  do  $F_{max}$ , koja nije uključena, i njihova normalizacija preko jednačine (8.7):

$$P_{Ni} = \frac{F_i}{B \cdot W \cdot \left(1 - \frac{a_{eff}}{W}\right)^\eta} \quad (8.7)$$

gde je  $P_{Ni}$  normalizovana vrednost sile u trenutku *i*,  $a_{eff}$  efektivna dužina prsline predstavljena zbirom *a* i veličine plastične zone  $r_{pl}$ , a  $\eta$  dato izrazom (8.8):

$$\eta = 2 + 0,522 \frac{(W - a_{eff})}{W} \quad (8.8)$$

Zatim se za svaku mernu tačku određuje *CMOD* plastične deformacije ( $CMOD_{pl}$ ) i crta zavisnost  $P_{Ni}$ - $CMOD_{pl}$ . Dobijeni parovi podataka se ekstrapoliraju (*engl.* fitting) korišćenjem jednačine (8.9):

$$P_{Nfit,i} = \frac{b \cdot CMOD_{pl,i} + c \cdot CMOD_{pl,i}^2}{d + CMOD_{pl,i}} \quad (8.9)$$

pri čemu se do vrednosti koeficijenata *b* i *c* dolazi preko odgovarajućih izraza, dok se vrednost koeficijenta *d* pretpostavlja do uspostavljanja dobrog slaganja početnog dela ekstrapolirane i krive  $P_{Ni}$ - $CMOD_{pl}$ . Na osnovu ekstrapolirane normalizovane vrednosti sile u trenutku *i*,  $P_{Nfit,i}$  određuje se geometrijski faktor  $a/W$  iz jednačine (8.10):

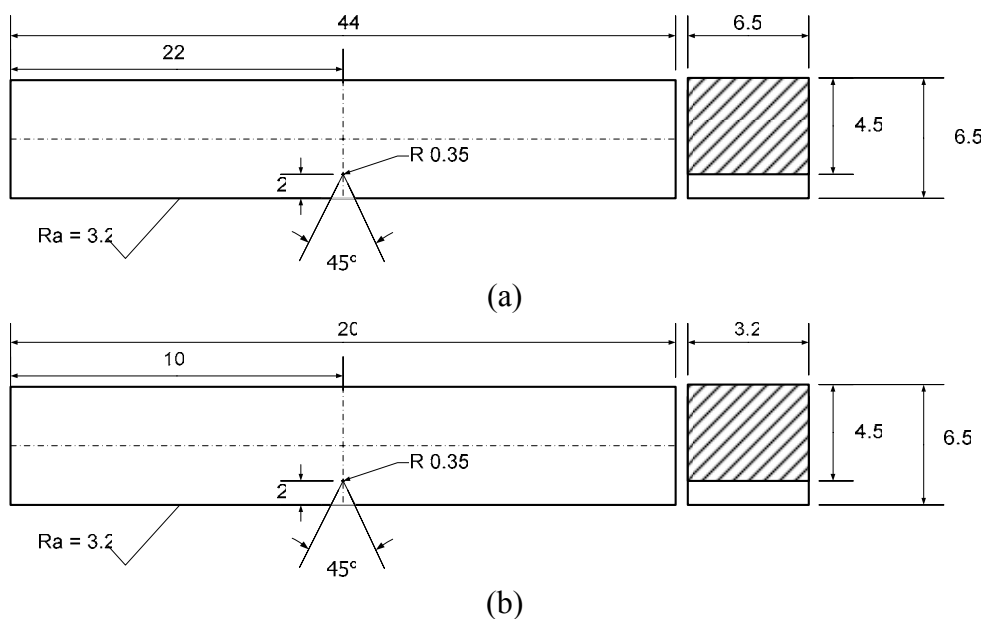
$$\frac{a_i}{W} = 1 - \left( \frac{F_i}{P_{Nfit,i} \cdot B \cdot W} \right)^{\frac{1}{\eta}} \quad (8.10)$$

i dalje priraštaj dužine prsline  $\Delta a$  preko izraza (8.11):

$$\Delta a_i = a_i - a_{eff} \quad (8.11)$$

Tako dobijene vrednosti priraštaja prsline koreliraju se sa vrednostima *CTOD*, koje se izračunavaju preko izmerenih vrednosti *CMOD* saglasno standardu ASTM E1820-01

[217]. Iz preseka krive  $CTOD$ - $\Delta a$  sa vertikalnom osom, odnosno linijom zatupljivanja, dobija se vrednost  $CTOD$  koja odgovara početku (inicijaciji) rasta prsline ( $CTOD_i$ ). Osim veličine  $CTOD_i$  određuju se i druge kritične vrednosti  $CTOD$ , kao što su vrednosti  $CTOD$  po dostizanju maksimalnog opterećenja ( $CTOD_{max}$ ) i  $CTOD_{BL0,2}$  koja označava otpornost materijala prema početku rasta prsline za priraštaj dužine prsline od 0,2 mm a paralelno liniji zatupljivanja. Merodavna kritična vrednost  $CTOD$  određuje se na osnovu oblika krive  $F$ - $CMOD$ .



Slika 8.18. SENB epruvete za ispitivanje žilavosti loma.

Ispitivanje žilavosti loma legure Ti-13Nb-13Zr je, pak, izvedeno na epruvetama za savijanje u tri tačke (*engl.* single edge-notched bend specimen, SENB) različitih dimenzija koje su date na slici 8.18. Naime, pored SENB epruveta dimenzija prikazanih na slici 8.18a za ispitivanje na servohidrauličkoj kidalici „Instron 1255“ urađene su i mini SENB epruvete (slika 8.18b). Ispitivanje mini epruveta je izvedeno korišćenjem kidalice „Zwick, Model 1382“. Brzina uvođenja opterećenja je bila 0,08 mm/min. Pomoću induktivnog davača „HBM-T3, Model 8724“ mereno je pomeranje napadne tačke sile  $v_{LL}$ . Na osnovu dobijene krive sila  $F$ -pomeranje napadne tačke sile  $v_{LL}$  je izračunata vrednost  $K_{Ic}$  preko zavisnosti (8.12) [219]:

$$K_{Ic} = \frac{F_Q S}{BW^{3/2}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (8.12)$$

gde je  $S$  raspon oslonaca. Pri tome je geometrijski faktor  $f(a/W)$  definisan preko izraza (8.13):

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1,99 - \frac{a}{W}\left(1 - \frac{a}{W}\right)\left(2,15 - 3,93\left(\frac{a}{W}\right) + 2,7\left(\frac{a}{W}\right)^2\right)\right)}{2\left(1 + 2\frac{a}{W}\right)\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (8.13)$$

Merodavnost faktora intenziteta napona  $K_I$  i njegove kritične vrednosti u analizi otpornosti prema lomu ispitivanih legura pokazana je određivanjem poluprečnika plastične zone ispred vrha prsline ( $r_y$ ) prema Irwin-ovom rešenju za uslove ravnog stanja deformacije (8.14) [220]:

$$r_y = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y}\right)^2 \quad (8.14)$$

gde je  $\sigma_y$  napon tečenja.

Makroskopske karakteristike prelomne površine epruveta ispitane su korišćenjem „Olympus SZX 12“ stereo svetlosnog mikroskopa (SSM) sa digitalnim sistemom za obradu slike. Mikroskopske karakteristike preloma ispitane su korišćenjem SEM mikroskopa „JEOL JSM-6460LV“ (vidi poglavlje 8.3.2) i „LEO 1525“ (vidi poglavlje 8.5.2.2). Detaljnija fraktografska analiza, u cilju određivanja konačne širine zone razvlačenja ( $\Delta a_{ZR}$ ) primenom postupka opisanog u literaturi [179], izvedena je korišćenjem SEM mikroskopa „JEOL JSM-6460LV“.

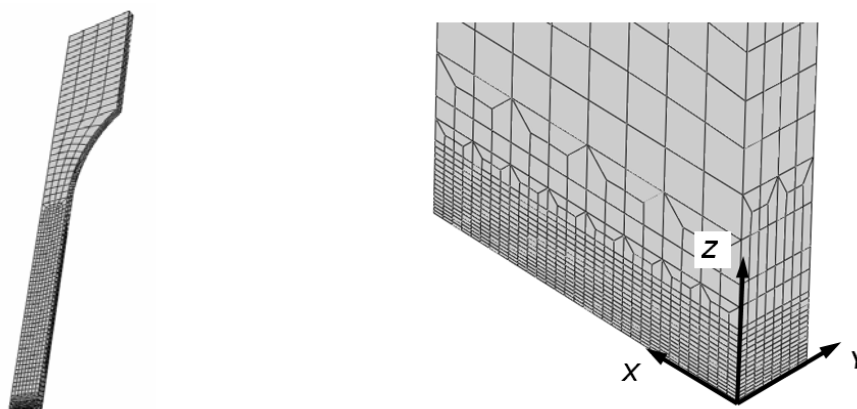
## **8.6. MODELOVANJE ZATEZNIH KARAKTERISTIKA I PARAMETARA MEHANIKE LOMA**

### **8.6.1. Modelovanje nastanka duktilnog loma primenom MKE**

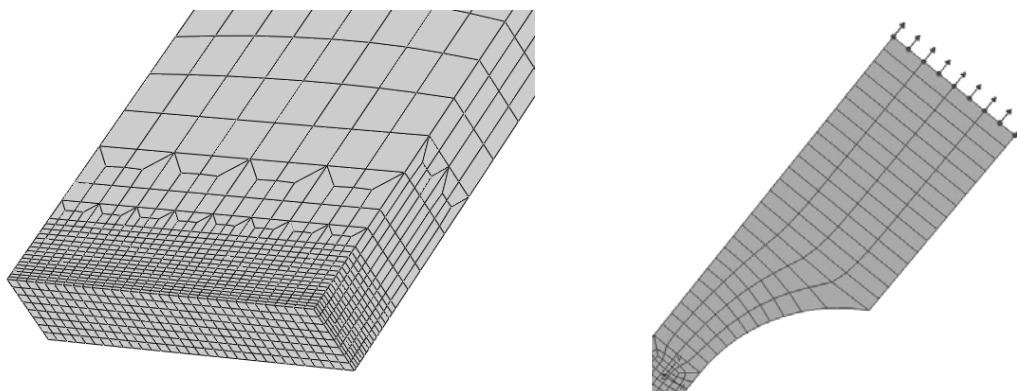
Nastanak i razvoj duktilnog loma konvencionalno izrađenih legura modelovan je primenom CGM modela opisanog izrazima (7.14) i (7.18). Proračuni MKE urađeni su u programskom paketu ABAQUS [221], korišćenjem 20-čvornih odnosno 8-čvornih izoparametarskih konačnih elemenata sa redukovanom integracijom, zavisno od geometrije epruveta za ispitivanje zateznih svojstava i žilavosti loma.

Modelovana je jedna osmina MTS epruvete i polovina CT, odnosno SENB, epruvete uz uvođenje odgovarajućih graničnih uslova. Mreža konačnih elemenata za MTS epruvetu data je na slici 8.19. Spoljašnje opterećenje definisano je preko

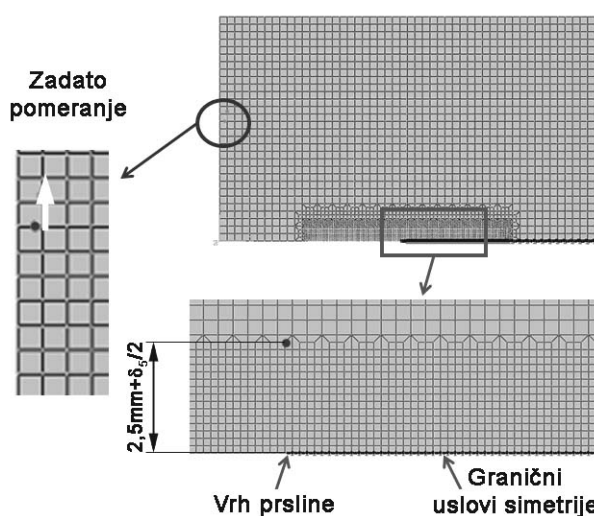
pomeranja čvorova na gornjem kraju epruvete u uzdužnom pravcu (najveća vrednost pomeranja bila je 6 mm), što je označeno strelicama na desnoj strani slike 8.20.



Slika 8.19. Nedeformisana mreža konačnih elemenata za MTS epruvetu.

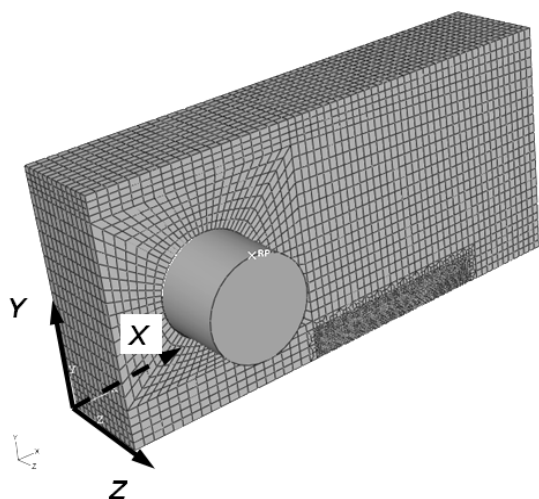


Slika 8.20. Detalj modela KE i zadavanje pomeranja za MTS epruvetu.

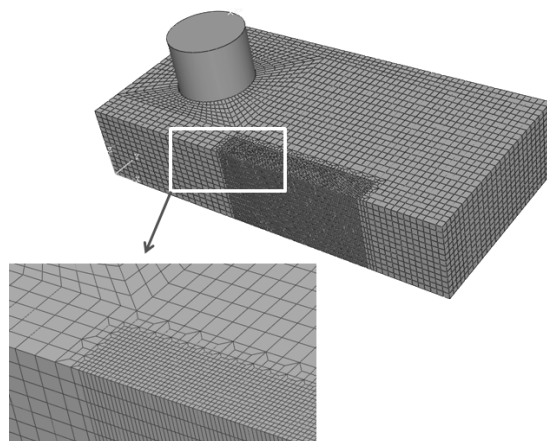


Slika 8.21. Mreža konačnih elemenata 2D modela CT epruvete sa detaljima (mesto zadavanja pomeranja i ligament ispred vrha prsline).

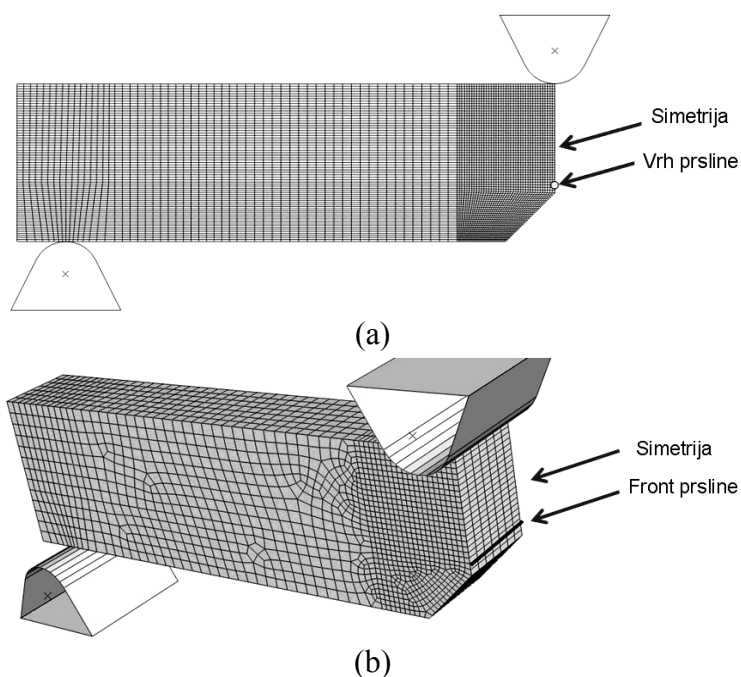
Mreža konačnih elemenata za CT epruvetu, sa uvećanim delom mesta zadavanja pomeranja napadne tačke sile i ligamenta ispred vrha prsline, data je na slici 8.21. Najveća vrednost pomeranja bila je 1 mm.



Slika 8.22. Mreža konačnih elemenata 3D modela CT epruvete.



Slika 8.23. Mreža konačnih elemenata 3D modela CT epruvete sa detaljem mreže u ligamentu ispred vrha prsline.



Slika 8.24. Mreža konačnih elemenata 2D (a) i 3D (b) modela SENB epruvete.

U ovom slučaju je pored 2D modela KE, prikazanog na slici 8.21, razmatran i 3D model kod koga je opterećenje zadato kao u eksperimentalnom ispitivanju, odnosno

zadavanjem kontakta sa osovinom (slike 8.22 i 8.23). Ovaj model treba da pokaže koliki je uticaj pojednostavljenog predstavljanja epruvete (slika 8.21), tj. pretpostavke o ravnom stanju deformacija koja važi za 2D model i uvođenja opterećenja zadavanjem pomeranja čvora u modelu. Modelirana je jedna četvrtina epruvete, uz zadavanje odgovarajućih uslova simetrije u ligamentu i u ravni  $x-y$  (slika 8.22).

Na slici 8.24 prikazana je mreža konačnih elemenata za 2D i 3D model SENB epruvete. Pri numeričkoj analizi su korišćeni uslovi simetrije slični onima za CT epruvetu. Stoga je modelirana jedna polovina 2D geometrije i četvrtina 3D geometrije. Opterećenja i granični uslovi su zadati preko kontakta sa krutim telom (slika 8.24).

### **8.6.2. Modelovanje parametara mehanike loma primenom mikromehaničkih modela**

Da bi se odredio uticaj mikrostrukturnih promena nastalih tokom termičke i termomehaničke obrade na otpornost ispitivanih legura prema rastu prslina, izvedeno je modelovanje žilavosti loma primenom mikromehaničkog modela Hahn-a i Rosenfield-a (7.25) u kome ne figurišu mikrostrukturni parametri, ali je kroz eksponent deformacionog ojačavanja  $n$  uzet u obzir i uticaj rastojanja ispred vrha prsline  $l$  koje je proporcionalno sa  $n^2$ . Valjanost primenjenog modela određena je na osnovu poređenja eksperimentalno dobijenih vrednosti sa proračunatim vrednostima  $K_{Ic}$  za konvencionalno izrađene legure.

Pogodnost pojedinih mikromehaničkih modela, koji razmatraju zavisnost  $K_{Ic}$  od mehaničkih i mikrostrukturnih parametara, za predviđanje otpornosti prema lomu ispitivanih legura određena je na osnovu procene žilavosti loma konvencionalno izrađene legure Ti-6Al-4V ELI, kod koje su varirani mikrostrukturni parametri: zapreminski udeo faza, srednji slobodni put između  $\alpha$  lamela odnosno zrna i disperznost  $\alpha$  faze na čijim graničnim površinama sa  $\beta$  fazom dolazi do nukleacije šupljina. Primenjeno je više poznatih modela i to: modeli Hahn-a i Rosenfield-a dati izrazima (7.26) i (7.29), zatim modeli Krafft-a (7.22) i Broberg-a (7.23).

## 9. REZULTATI

Da bi se uspostavila složena međuzavisnost hemijskog sastava, mikrostrukturnih karakteristika i ponašanja implantnog materijala, koji je u ljudskom organizmu izložen koroziji, mehaničkom oštećenju i promenljivim opterećenjima, izvedena su sveobuhvatna istraživanja dve legure titana ( $\alpha+\beta$ ) i  $\beta$  tipa različitog mikrostrukturnog stanja. Razlika u mikrostrukturnim parametrima ispitivanih legura, koje su proizvedene konvencionalnim i HPT postupkom usitnjavanja strukture, ostvarena je termičkom i termomehaničkom obradom. Dobijeni rezultati su prikazani u više celina, koje obuhvataju kvalitativnu i kvantitativnu karakterizaciju mikrostrukture, koroziono ponašanje i otpornost prema trenju i habanju legura u uslovima koji odgovaraju onim u ljudskom organizmu, fraktografiju nastalih oštećenja, osnovna mehanička svojstva, eksperimentalno i numeričko određivanje parametara mehanike loma primenom MKE, rast zamornih prslina, mehanizme oštećenja i loma, te modelovanje otpornosti prema lomu primenom mikromehaničkih modela. Pri tome su eksperimentalni rezultati sistematizovani po tipu odabranih legura i postupku njihovog dobijanja.

### 9.1. KONVENCIONALNI POSTUPAK IZRADE LEGURA

#### 9.1.1. Legura Ti-6Al-4V ELI

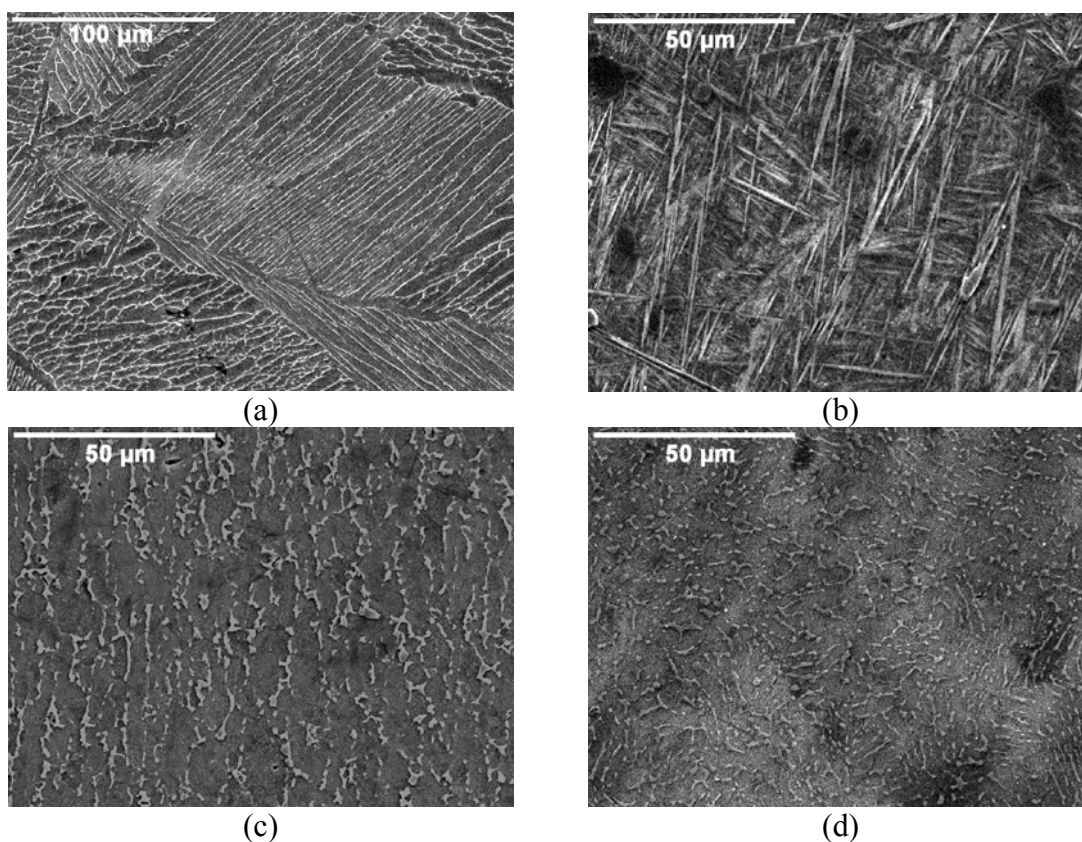
##### 9.1.1.1. Mikrostrukturne karakteristike

Karakteristični izgled mikrostrukture Ti-6Al-4V ELI legure nastale u uslovima različite brzine hlađenja iz  $\beta$  i ( $\alpha+\beta$ ) oblasti je prikazan na slici 9.1. Podaci o geometrijskim parametrima mikrostrukture dati su uporedo sa vrednostima tvrdoće u tabeli 9.1.

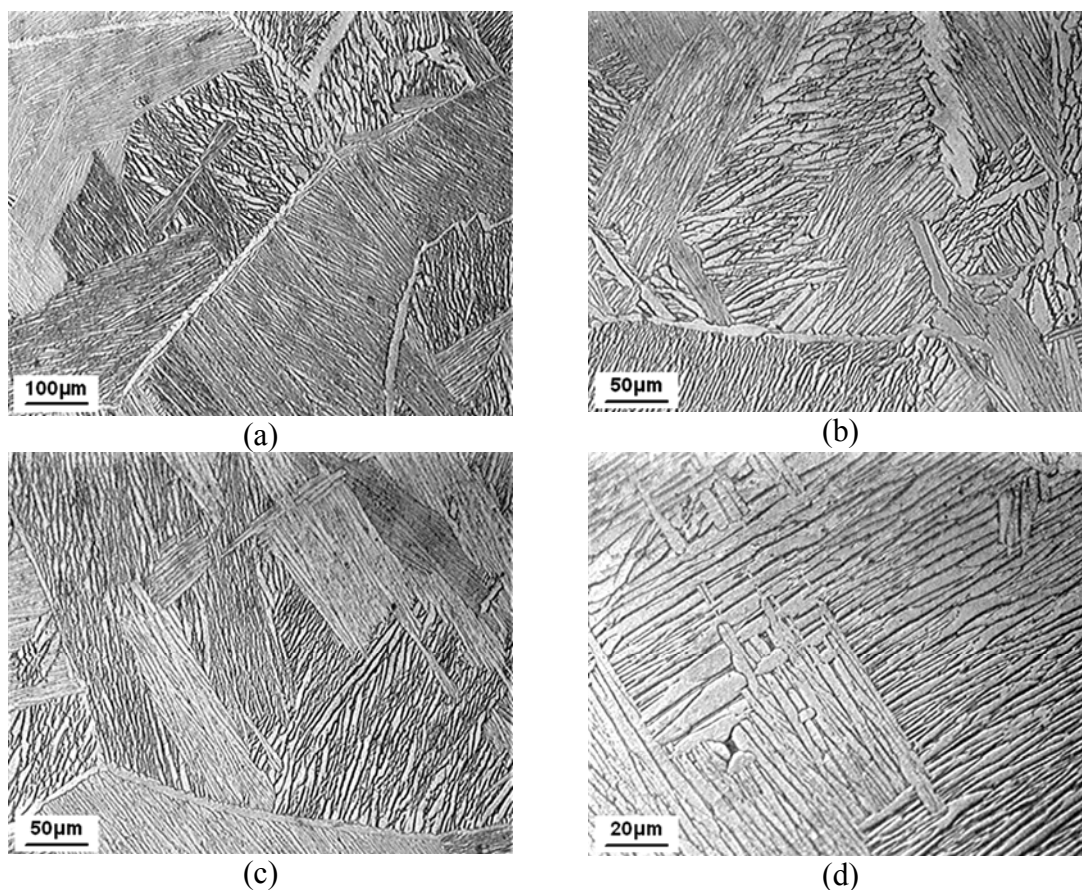
Tokom sporog hlađenja sa 1000 °C se obrazuje lamelarna mikrostruktura Widmanstätten-ove morfologije (slika 9.1a). Najveći deo mikrostrukture čini  $\alpha$  faza nastala transformacijom  $\beta \rightarrow \alpha$ .  $\alpha$  faza se javlja u vidu kontinualnih traka po granicama prvobitnih zrna  $\beta$  faze i lamela Burgers-ove orijentacije [222,223] u odnosu na polaznu  $\beta$  fazu, koje grade kolonije širine 49,75  $\mu\text{m}$ . Unutar svakog zrna se uočava više statistički orijentisanih kolonija tako da se lamele  $\alpha$  faze međusobno presecaju, kao u slučaju tipične strukture pletene korpe (slika 9.2). Zaostala  $\beta$  faza je prisutna u maloj količini,  $\approx 13$  vol.%, i nalazi se između lamela  $\alpha$  faze u vidu veoma uskih traka.



Veličina kolonija i širina naizmenično raspoređenih lamela  $\alpha$  i  $\beta$  faze je u funkciji ostvarene brzine hlađenja iz  $\beta$  oblasti i veličine prvobitnih zrna  $\beta$  faze [224,225]. Grubo zrno  $\beta$  faze i veoma sporo hlađenje je uslovalo pojavu relativno krupnih kolonija sa grubljim lamelama  $\alpha$  faze, što se mora odraziti na mehaničke karakteristike i put širenja prsline. Pojava krupnog zrna  $\beta$  faze u polaznoj mikrostrukturi se nije mogla sprečiti, jer se izrazito krupno zrno javlja čak i kada je temperatura zagrevanja u  $\beta$  oblasti nešto iznad  $\beta$  prelazne temperature, a vreme zagrevanja izuzetno kratko [225]. Da tvrdoći lamelarne mikrostrukture (tabela 9.1) doprinosi prvenstveno  $\alpha$  faza, koja dominira u mikrostrukturi, pokazala je i rendgenostruktorna analiza. Na difraktogramu se jasno uočavaju maksimumi  $\alpha$  faze čiji intenzitet ukazuje da je ova faza prisutna u većoj količini (slika 9.3a). Maksimumi  $\beta$  faze se, takođe, identifikuju, ali su mnogo slabijeg intenziteta usled toga što je  $\beta$  faza zastupljena u veoma maloj količini. Proračunate vrednosti parametara rešetke obe faze su date u tabeli 9.2. Znatno veće vrednosti parametara rešetke  $\alpha$  faze u odnosu na one čistog titana ( $a = 0,2951$  nm,  $c = 0,4670$  nm) ukazuju na veću koncentraciju supstitucijski rastvorenih atoma aluminijuma velike sposobnosti ojačavanja.

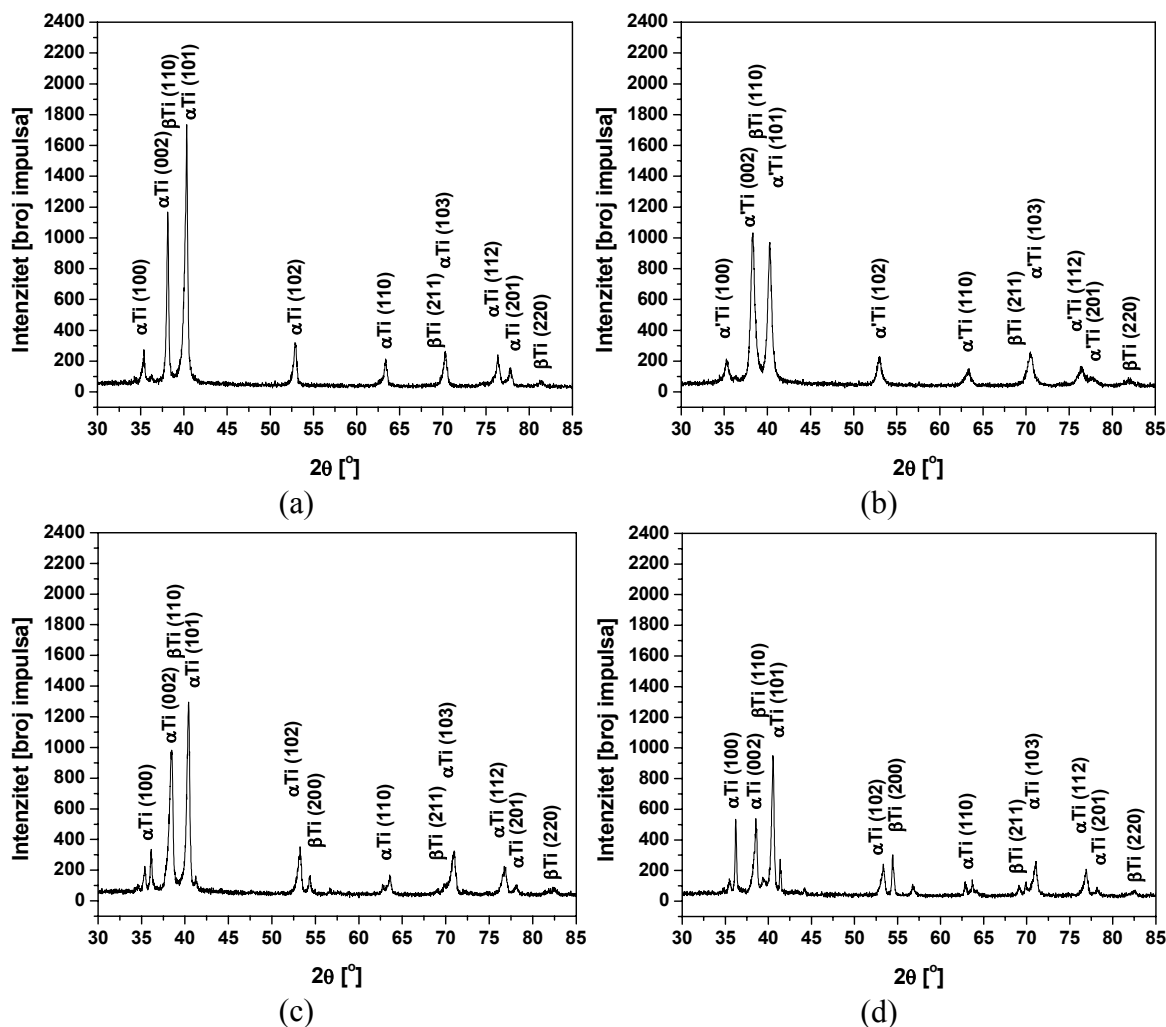


Slika 9.1. SEM, mikrostruktura Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.



Slika 9.2. SM, mikrostruktura Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + peč.

Bržim hlađenjem iz  $\beta$  oblasti se postiže martenzitna struktura (slike 9.1b i 9.3b). S obzirom da je  $M_f$  temperatura ispod sobne temperature [1], martenzitni preobražaj se ne odvija do kraja. U mikrostrukturi se pored pločica  $\alpha'$  martenzita heksagonalne kristalne strukture javlja i zaostala  $\beta$  faza prvobitne veličine zrna 183,7  $\mu\text{m}$ . To je u saglasnosti sa zapažanjima drugih autora. Tako, Ahmed i Rack [226] navode da  $\alpha'$  martenzitne pločice slične acikularne morfologije i složene substrukture nastaju kada se pri hlađenju Ti-6Al-4V legure ostvare brzine  $> 410$  °C/s. Isti autori su utvrdili da u tako nastaloj mikrostrukturi preovlađuju martenzitne pločice sa velikom gustinom dislokacija i greškama u redosledu. Pojava presićene metastabilne  $\alpha'$  faze doprinela je povećanju tvrdoće zakaljene legure. Kao što se iz tabele 9.1 vidi, nakon kaljenja sa 1000 °C legura postiže tvrdoću koja je za 4 % veća od tvrdoće ostvarene obrazovanjem lamelarne mikrostrukture. Naime, pri hlađenju visokotemperaturna  $\beta$  faza skoro potpuno transformiše u martenzit tako da novonastala  $\alpha'$  faza sadrži gotovo sve atome aluminijuma i vanadijuma. Na to ukazuju i veće vrednosti parametara rešetke (tabela 9.2).



Slika 9.3. Difraktogrami dobijeni rendgenostrukturnom analizom Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Tabela 9.1. Geometrijski parametri mikrostrukture i tvrdoća legure Ti-6Al-4V ELI zavisno od uslova termičke obrade.

Termička obrada	Mikrostruktura	Faza				HV [MPa]
		$\alpha$ ( $\alpha'$ )		$\beta$		
		$f_{v\alpha(\alpha')}$ [vol. %]	$\lambda_{\alpha(\alpha')}$ [μm]	$f_{v\beta}$ [vol. %]	$\lambda_{\beta}$ [μm]	
1000 °C/1h+peč	Lamelarna $\alpha+\beta$	87,36	2,97	12,64	0,72	394
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	$\alpha'$ martenzitna	90,05	0,858	9,95	0,237	410
750 °C/1h+peč	Ravnoosna $\alpha+\beta$	85,9	2,91	14,1	1,10	361
750 °C/1h+ H <sub>2</sub> O	Globularna $\alpha+\beta$	81,8	2,07	18,2	1,19	316

Tabela 9.2. Parametri rešetke faza u mikrostrukтури termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI.

Termička obrada	Faze	Parametri rešetke [nm]	
		$a$	$c$
1000 °C/1h+peć	$\alpha$	0,2933	0,4722
	$\beta$	0,3300	-
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	$\alpha'$	0,2936	0,4701
	$\beta$	0,3284	-
750 °C/1h+peć	$\alpha$	0,2923	0,4677
	$\beta$	0,3320	-
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	$\alpha$	0,2921	0,4668
	$\beta$	0,3319	-

Mikrostruktura nastala hlađenjem iz dvofazne ( $\alpha+\beta$ ) oblasti je bitno drugačije morfologije (slike 9.1c i d). Sastoji se od ravnoosnih zrna primarne  $\alpha$  faze i intergranularne  $\beta$  faze. Martenzit se ne obrazuje čak ni pri kaljenju (slike 9.3c i d), jer je koncentracija vanadijuma u  $\beta$  fazi na 750 °C dovoljna da stabilizuje  $\beta$  fazu i snizi  $M_s$  temperaturu ispod sobne temperature [1]. Stoga se u mikrostrukтури legure brzo ohlađene sa 750 °C javlja pored zaobljenih zrna  $\alpha$  faze i zadržana  $\beta$  faza izdužene morfologije (slika 9.1d). Sporo hlađenje sa 750 °C dovodi do promene njihovog količinskog odnosa i ogrubljanja  $\alpha$  faze (slika 9.1c i tabela 9.1). Zrna primarne  $\alpha$  faze rastu i postaju ravnoosna, dok  $\beta$  faza koaguliše. Veći udeo  $\alpha$  faze u mikrostrukтури nastaloj pri sporom hlađenju nego u mikrostrukтури nastaloj pri kaljenju sa iste temperature zagrevanja doprinosi većoj tvrdoći legure (tabela 9.1). Veće vrednosti parametara rešetke, kako  $\alpha$  tako i  $\beta$  faze, ukazuju da se pri sporom hlađenju obe faze obogaćuju legirajućim elementima. Međutim, zbog preraspodele legirajućih elemenata između dve faze u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti i difuzije atoma vanadijuma od  $\alpha$  ka  $\beta$  fazi tokom zagrevanja na 750 °C sadržaj  $\beta$  stabilizujućeg elementa u  $\alpha$  fazi je manji nego u  $\alpha$  fazi nastaloj pri hlađenju iz  $\beta$  oblasti, što ima za posledicu nižu vrednost oba parametra rešetke (tabela 9.2) i manji efekat rastvarajućeg ojačavanja. S druge strane, parametar rešetke  $\beta$  faze se povećava sa sniženjem temperature zagrevanja usled povećanja sadržaja vanadijuma.

Prisustvo  $\alpha$  faze acikularne ili izdužene morfologije obezbeđuje viši nivo tvrdoće Ti-6Al-4V ELI legure nego ravnoosna  $\alpha$  faza. Naime, tvrdoća Ti-6Al-4V ELI legure različitih mikrostrukturnih stanja se kreće u opsegu od 316 do 410 MPa. Veća tvrdoća se postiže hlađenjem sa temperature zagrevanja iznad nego sa temperature ispod  $\beta$  prelazne temperature. Pri tome, brzina hlađenja pokazuje relativno mali uticaj

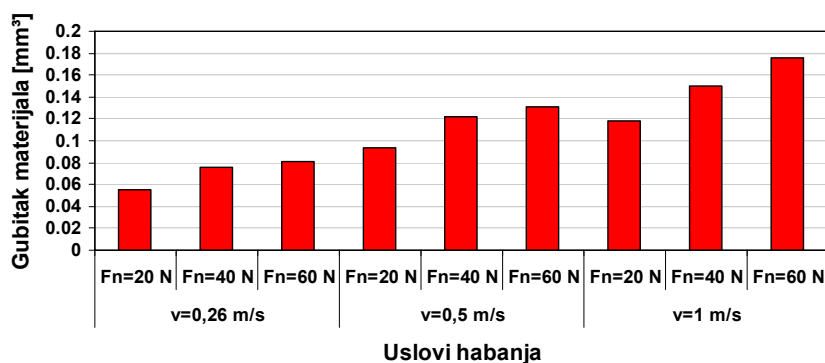
na tvrdoću legure. Legura je najveće tvrdoće u stanju nakon kaljenja iz  $\beta$  oblasti, a najmanje nakon kaljenja iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti.

### **9.1.1.2. Tribološke karakteristike**

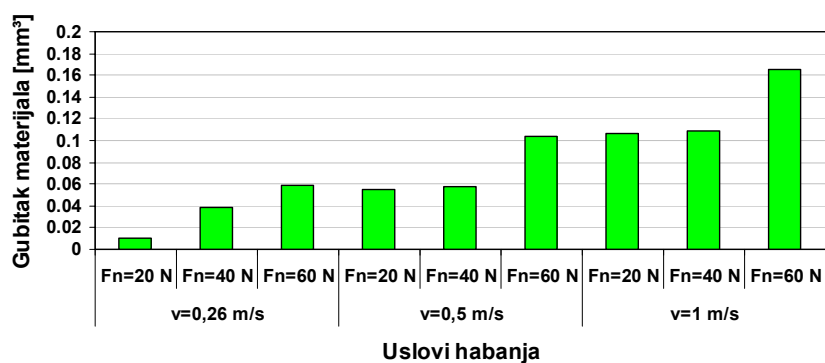
#### *9.1.1.2.1. Makro habanje i trenje*

Gubitak materijala pri habanju u Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi zavisno od primenjenog kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ , prikazan je na slici 9.4. Uočava se da se sa povećanjem vrednosti oba parametra habanja povećava zapremina materijala koji se odvoji tokom habanja nezavisno od mikrostrukturnog stanja legure. Gubitak materijala se kreće u opsegu 0,0106-16,9897 mm<sup>3</sup>. Međutim, pri svim kombinacijama kontaktnog opterećenja i brzine klizanja legura pokazuje veću otpornost prema habanju kada je termički tretirana u  $\beta$  oblasti. Kao što se sa 3D dijagrama na slici 9.5 vidi, gubitak materijala pri habanju legure lamelarne i  $\alpha'$  martenzitne mikrostrukture je za dva reda veličine manji nego gubitak materijala u slučaju ravnoosne odnosno globularne mikrostrukture. Pri tome se legura najmanje haba kada se brzim hlađenjem iz  $\beta$  oblasti ostvari martenzitna mikrostruktura. Gubitak materijala je nešto veći kada se legura sporo hladi sa iste temperature zagrevanja, dok je najveći kada se legura brzo hladi iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti.

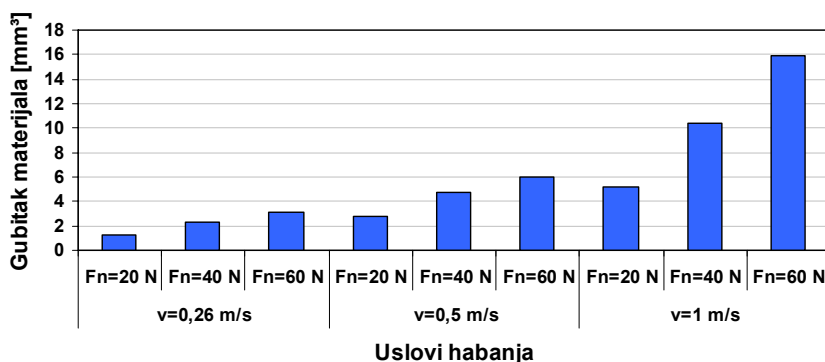
Pokazalo se, takođe, da legura različitog mikrostrukturnog stanja ne pokazuje isti trend promene nivoa habanja sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja. Ponašanje pri habanju legure ravnoosne i globularne mikrostrukture je slično (slike 9.4c i d i 9.5c i d). Zapremina skinutog materijala se linearno povećava sa povećanjem kontaktnog opterećenja. Pri brzinama klizanja od 0,26 i 0,5 m/s gubitak materijala se postepeno povećava sa povećanjem  $F_n$  od 20 N do 60 N. Pri najvećoj brzini klizanja od 1,0 m/s, pak, ta razlika u gubitku materijala postaje znatna. Brzina klizanja pri istom kontaktnom opterećenju pokazuje bitno različit uticaj. Pri manjim kontaktnim opterećenjima od 20 N i 40 N gubitak materijala se postepeno povećava sa povećanjem brzine klizanja do 0,5 m/s da bi pri daljem povećanju brzine došlo do naglog povećanja gubitka materijala. Trend promene nivoa habanja se menja pri kontaktnom opterećenju od 60 N. U tom slučaju se sa povećanjem brzine klizanja gubitak materijala kontinuirano povećava.



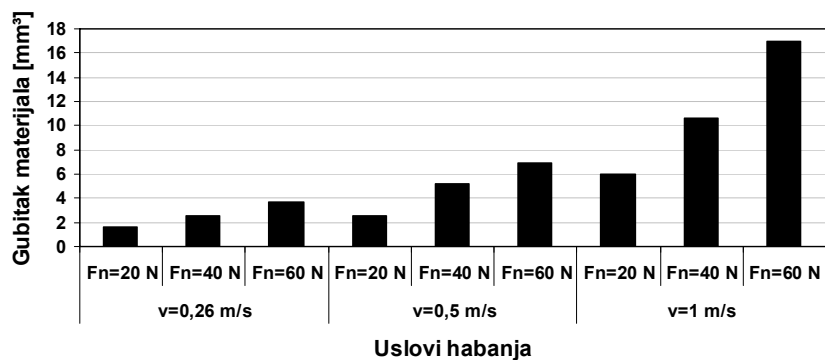
(a)



(b)

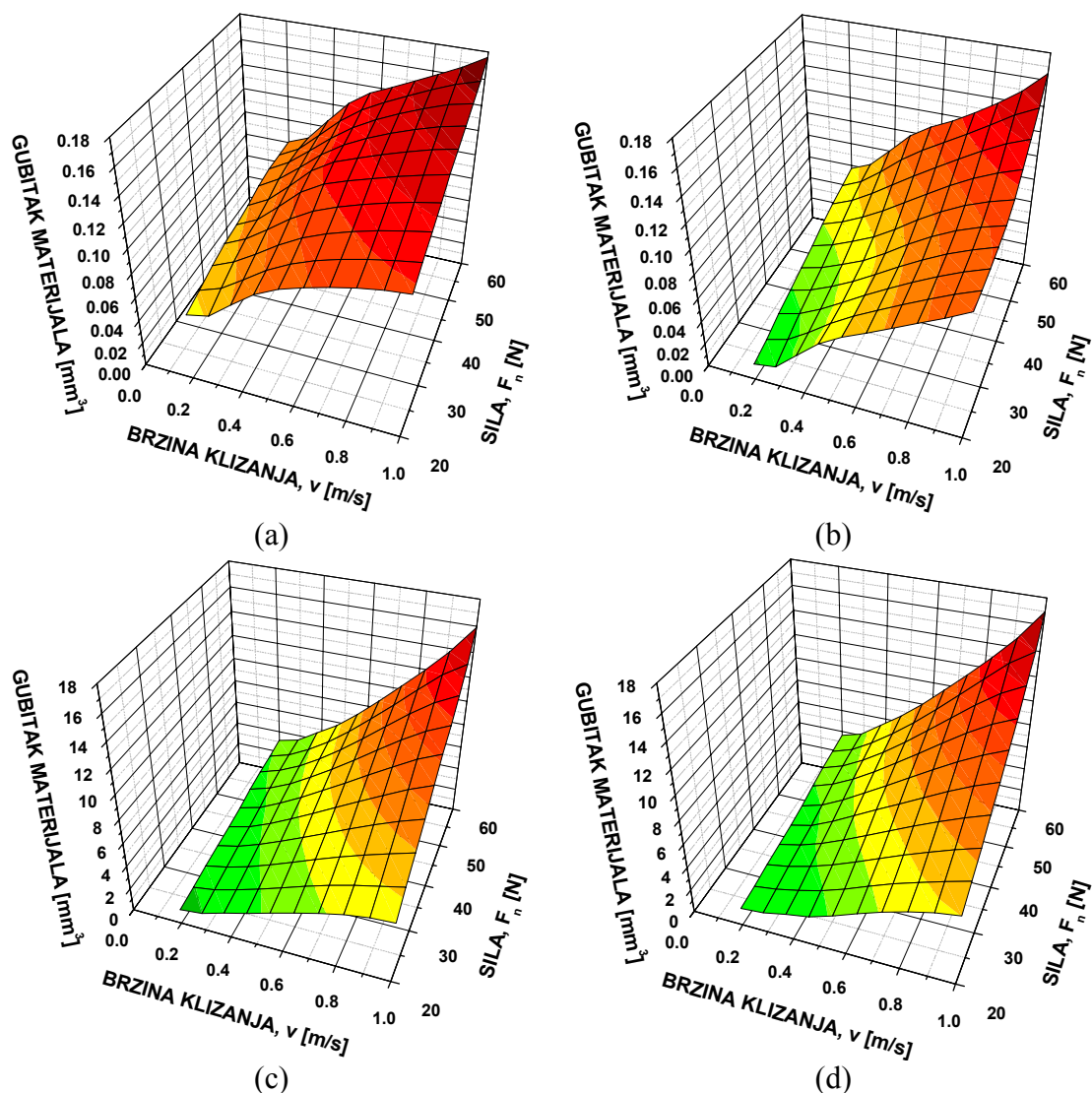


(c)



(d)

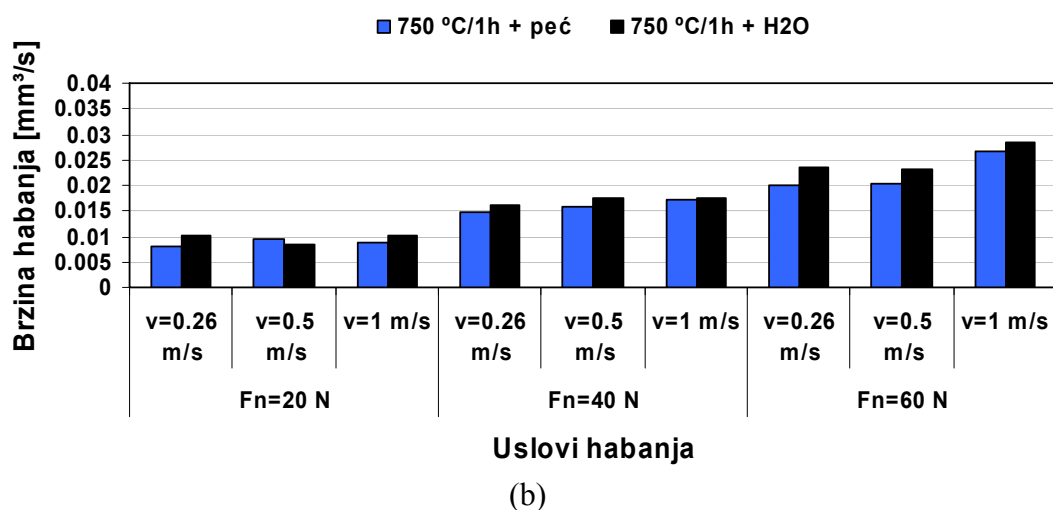
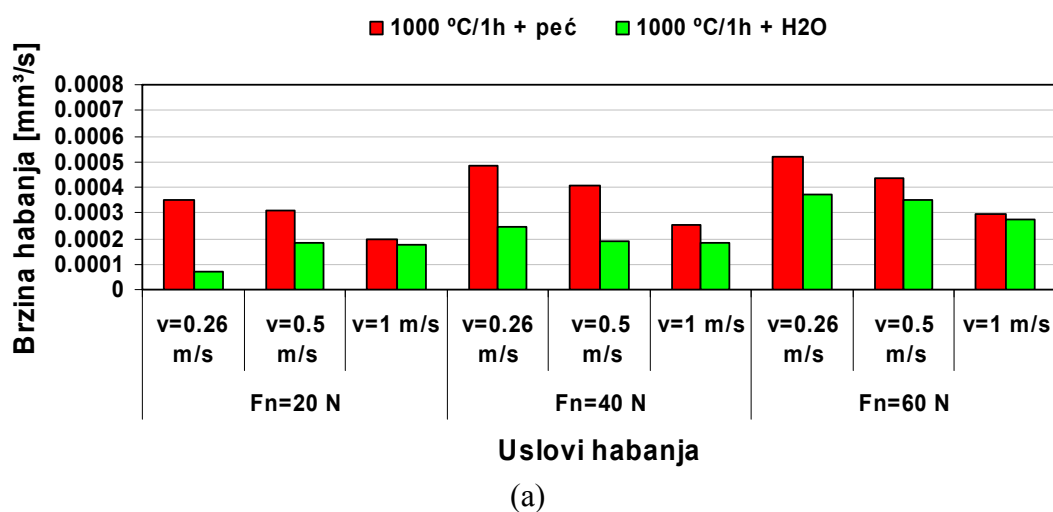
Slika 9.4. Gubitak materijala pri habanju Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .



Slika 9.5. 3D dijagrami gubitka materijala pri habanju Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .

Karakter promene gubitka materijala pri habanju legure lamelarne i martenzitne mikrostrukture je, pak, nelinearan (slike 9.4a i b i 9.5a i b). Pri tome, kontaktno opterećenje i brzina klizanja ne pokazuju isti uticaj na habanje legure različite morfologije. Razlika u promeni gubitka materijala sa povećanjem kontaktnog opterećenja je posebno izražena pri manjim brzinama klizanja. Naime, pri habanju legure lamelarne morfologije dolazi do velikog gubitka materijala već pri kontaktnim opterećenjima do 40 N. Sa daljim povećanjem kontaktnog opterećenja gubitak materijala se znatno ne povećava. Veći uticaj kontaktnog opterećenja se zapaža tek pri brzini klizanja od 1,0 m/s. Sličan uticaj pokazuje i povećanje brzine klizanja. Pri

konstantnom opterećenju od 20 N i 40 N gubitak materijala se sa povećanjem brzine klizanja do 0,5 m/s naglo povećava, a zatim sledi postepeno povećanje gubitka materijala. Tek pri kontaktnom opterećenju od 60 N dolazi do kontinuiranog povećanja gubitka materijala sa povećanjem brzine klizanja od 0,26 na 1,0 m/s. U slučaju martenzitne mikrostrukture se, međutim, pri brzini klizanja od 0,26 m/s gubitak materijala kontinuirano povećava sa povećanjem kontaktnog opterećenja. Pri većim brzinama klizanja, 0,5 i 1,0 m/s, nivo habanja je gotovo isti pri kontaktnom opterećenju od 20 N i 40 N, da bi pri  $F_n = 60$  N došlo do znatno većeg gubitka materijala. Brzina klizanja pokazuje veći uticaj pri kontaktnim opterećenjima od 20 N i 60 N. Sa povećanjem brzine klizanja gubitak materijala je sve veći. Pri srednjem kontaktnom opterećenju od 40 N, pak, brzina klizanja ima mali uticaj. Gubitak materijala je sličan pri svim brzinama klizanja do 0,5 m/s, a zatim se naglo povećava pri  $v = 1,0$  m/s.



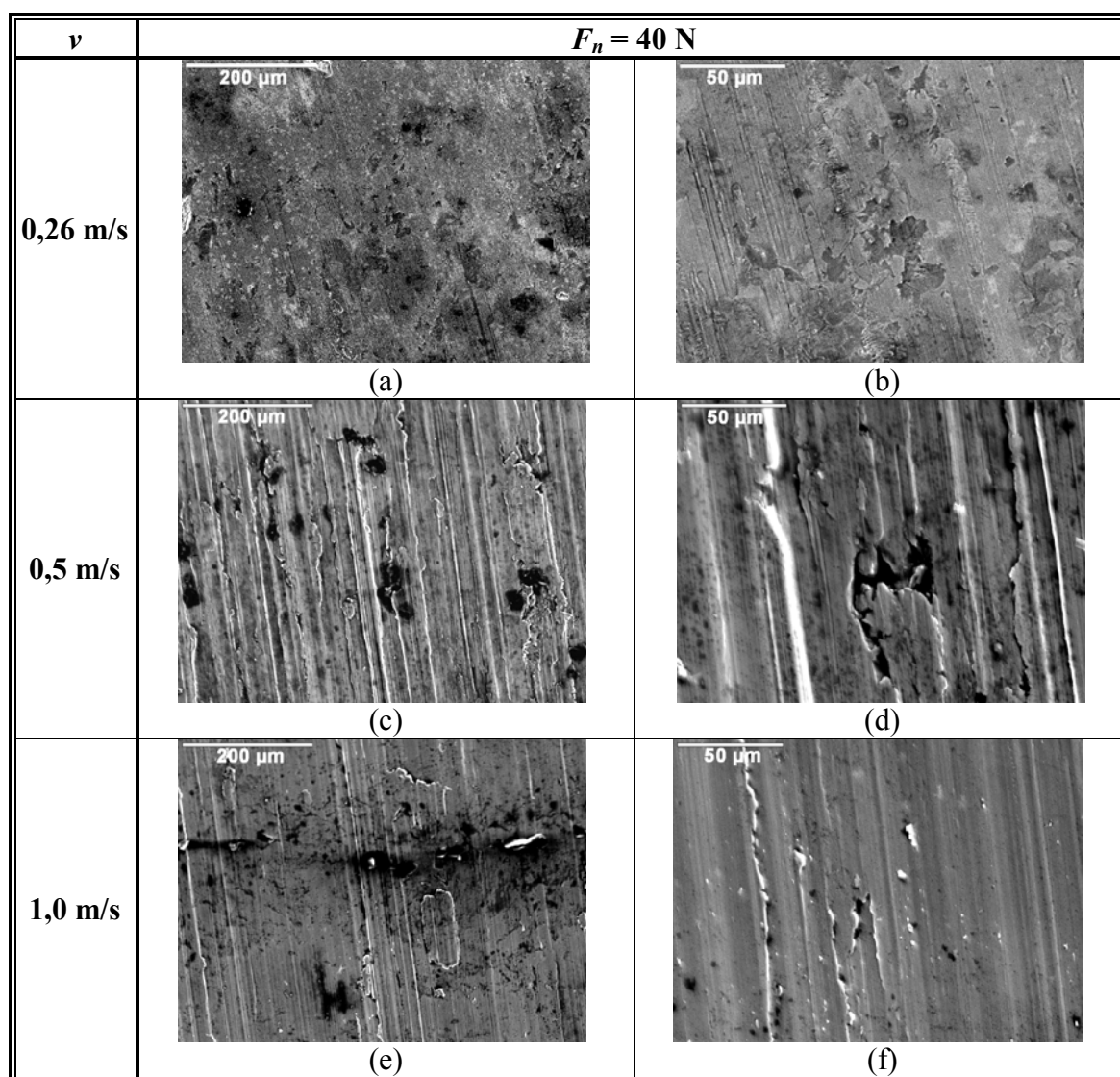
Slika 9.6. Brzina habanja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene u (a)  $\beta$  i (b)  $(\alpha+\beta)$  oblasti u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .



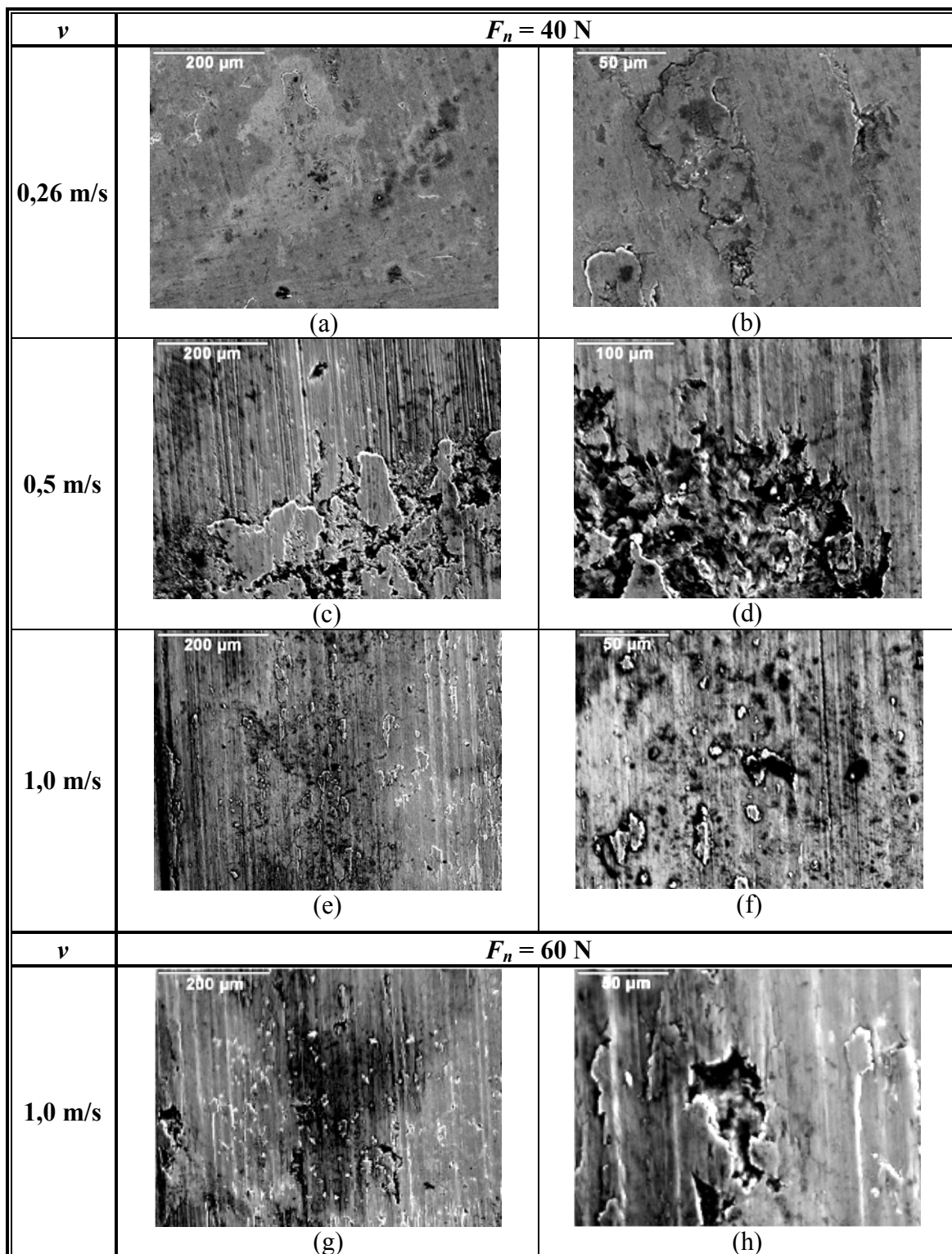
Dobijeni rezultati jasno pokazuju da brzina habanja Ti-6Al-4V ELI legure u velikoj meri zavisi od primenjenog režima termičke obrade (slika 9.6). Legura se haba najvećom brzinom kada se pri brzom hlađenju iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti obrazuje globularna mikrostruktura. Habanje se odvija sličnom brzinom i kada je legura ravnoosne mikrostrukture. Pojava veće količine  $\alpha$  faze izdužene morfologije bitno doprinosi smanjenju brzine habanja. Tako je brzina habanja legure lamelarne mikrostrukture pri najmanjem kontaktnom opterećenju i brzini klizanja gotovo 30 puta manja nego brzina habanja legure globularne mikrostrukture. Razlika u brzini habanja je još veća pri oštrijim uslovima habanja. Pri  $F_n = 60$  N i  $v = 1,0$  m/s legura se haba 96 puta većom brzinom ako je globularne mikrostrukture. Legura se još sporije haba, ako se brzo hladi iz  $\beta$  oblasti. To se i moglo očekivati, s obzirom da pojava martenzita u mikrostrukтури obezbeđuje najviši nivo tvrdoće legure (tabela 9.1). Prema Archard-ovom zakonu habanja [227], brzina habanja  $W_R$  je obrnuto proporcionalna tvrdoći materijala. Treba zapaziti, međutim, da se brzina habanja legure različite mikrostrukture ne menja na isti način sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja. Brzina habanja legure termički tretirane u  $(\alpha+\beta)$  oblasti se povećava sa povećanjem oba parametra habanja  $F_n$  i  $v$ , dok se brzina habanja legure termički tretirane u  $\beta$  oblasti povećava sa povećanjem  $F_n$ , ali se smanjuje sa povećanjem  $v$ . Mada brzina hlađenja sa temperature zagrevanja legure ne pokazuje veći uticaj na tvrdoću legure, morfologija nastale mikrostrukture značajno utiče na brzinu habanja legure. Pri malim brzinama klizanja i kontaktnom opterećenju do 40 N, brzina habanja legure lamelarne morfologije je gotovo dva puta veća nego brzina habanja legure martenzitne mikrostrukture. Sa povećanjem brzine klizanja do 1,0 m/s i kontaktnog opterećenja do 60 N razlika u brzini habanja se značajno smanjuje.

Da je razlika u ponašanju tokom habanja legure različite mikrostrukture rezultat različitog mehanizma habanja pokazala su SEM ispitivanja morfologije habanih površina. SEM mikrofotografije tragova habanja tipične morfologije su prikazane na slikama 9.7, 9.8 i 9.9. Na svim habanim površinama, nezavisno od mikrostrukture i parametra habanja, se jasno uočavaju znaci abrazije. Kontinuirane brazde i grebeni paralelni pravcu klizanja nastaju utiskivanjem abrazivnih čestica čeličnog diska. Dubina prodiranja abrazivnih čestica i stepen plastičnog tečenja materijala zavisi od tvrdoće kontaktne površine legure podvrgnute habanju i uslova habanja. Međutim, prisustvo kratera, nalepa i malih prslina karakterističnih za transfer materijala i adhezivno habanje govori u prilog tome da abrazija nije jedini mehanizam habanja, što je saglasno literaturnim podacima [228-232].

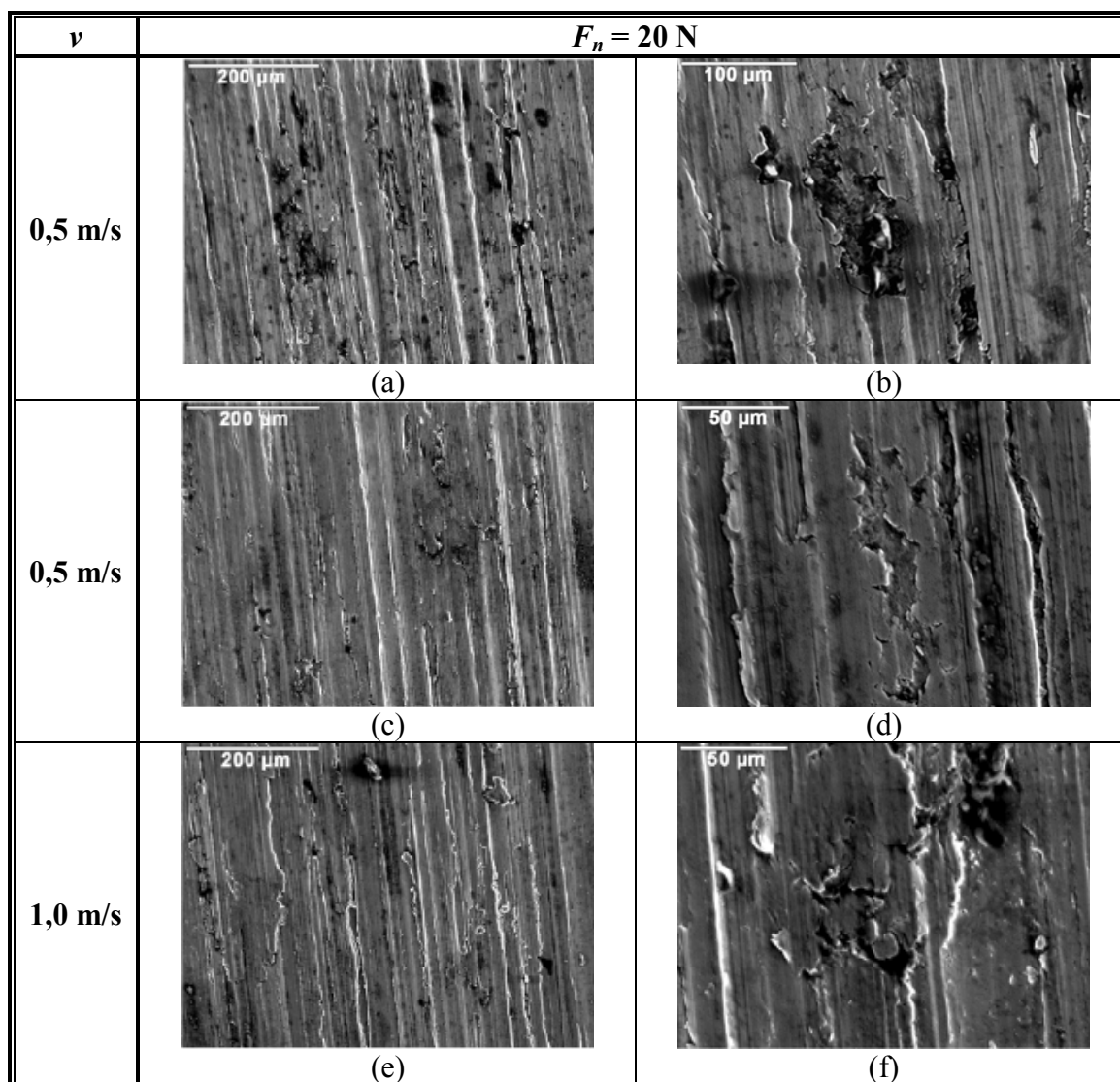
Dominantni mehanizam habanja legure termički tretirane u  $\beta$  oblasti je abrazija. Relativno glatka površina legure martenzitne mikrostrukture sa plitkim brazdama i retkim znacima plastičnog tečenja materijala (slika 9.7) ukazuje na mali stepen plastične deformacije i gubitak materijala tokom habanja. Retka pojava nalepa skinutog materijala i malih kratera nastalih delaminacijom materijala kontaktne površine legure je pokazala da je adhezivno habanje, koje doprinosi većem gubitku materijala tokom habanja, zastupljeno u maloj meri. S obzirom da zastupljenost adhezivnog habanja u ukupnom procesu habanja određuje brzinu habanja materijala, mali broj kratera i nalepa na kontaktnoj površini ukazuje da se habanje legure martenzitne mikrostrukture odvijalo manjom brzinom. Pokazalo se čak da se pri svim kontaktnim opterećenjima zastupljenost adhezivnog habanja smanjuje sa povećanjem brzine klizanja. Pri brzini klizanja od 1,0 m/s ono potpuno izostaje, što se manifestuje smanjenjem brzine habanja.



Slika 9.7. SEM, tragovi habanja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O.



Slika 9.8. SEM, tragovi habanja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + peč.



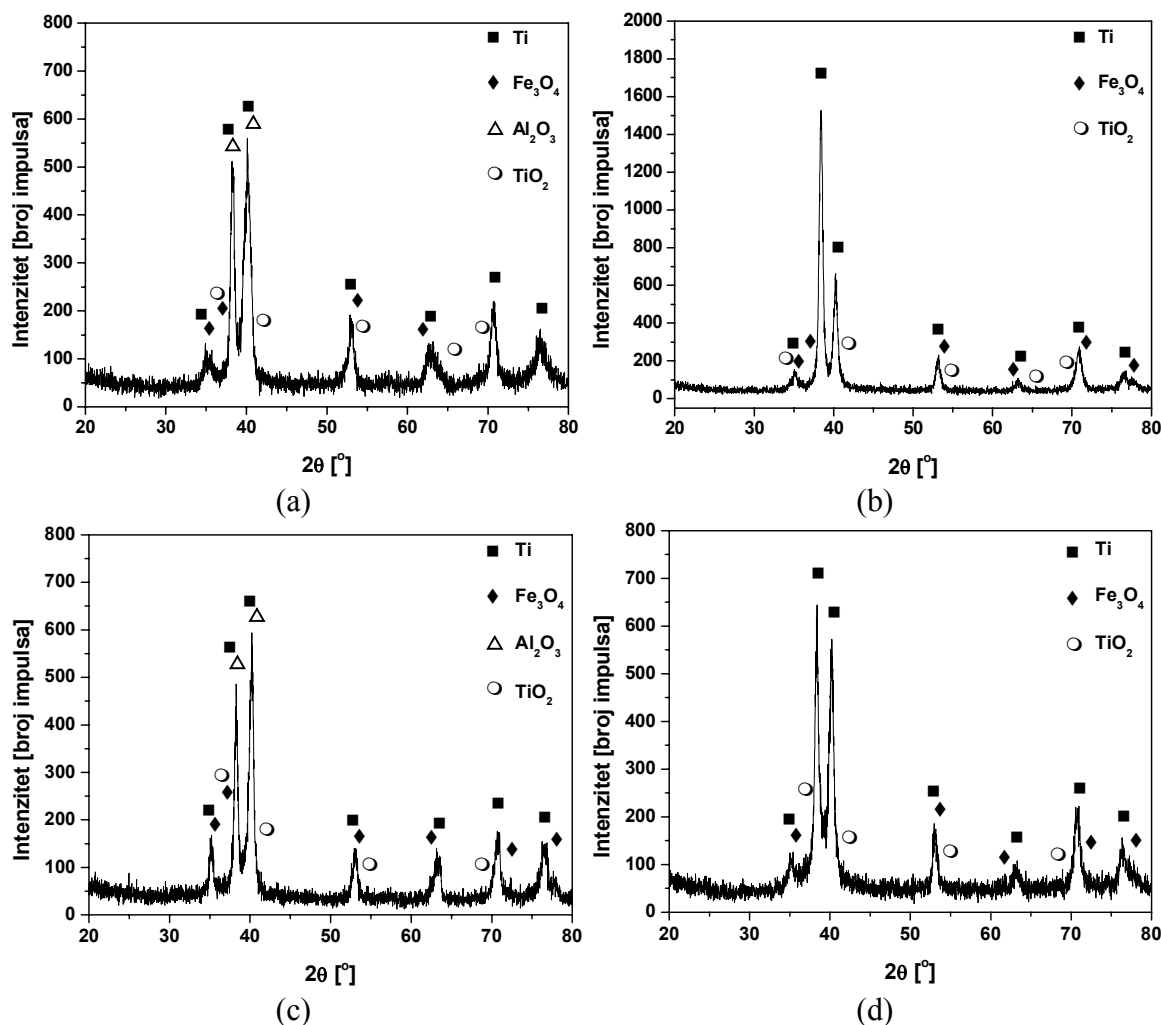
Slika 9.9. SEM, tragovi habanja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a), (b) 750 °C/1h + peć, (c)-(f) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Habana površina legure lamelarne mikrostrukture je hrapavija nego u slučaju martenzitne mikrostrukture (slika 9.8). Zapažaju se dublje brazde sa izraženijim znacima plastičnog tečenja materijala, što se i moglo očekivati s obzirom na manju tvrdoću legure ostvarene sporim hlađenjem iz  $\beta$  oblasti. Adhezivno habanje je zastupljeno u većoj mjeri i doprinosi znatnom gubitku materijala. Na habanoj površini se zapaža veći broj kratera, finih nalepa i prslina. Veliki krateri se posebno uočavaju pri manjim kontaktnim opterećenjima i brzini klizanja od 0,5 m/s. Sa daljim povećanjem vrednosti oba parametra habanja zastupljenost adhezivnog habanja se smanjuje, kao i kod legure martenzitne mikrostrukture, mada se manji krateri zapažaju i nakon habanja

pri najvećoj brzini klizanja od 1,0 m/s i kontaktnom opterećenju od 60 N (slike 9.8g i h). Stoga se može reći da je veća brzina habanja legure lamelarne mikrostrukture rezultat njene veće sklonosti ka adheziji nego legure martenzitne mikrostrukture.

Morfologija tragova habanja legure termički tretirane u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti ukazuje na veliku brzinu habanja (slika 9.9). Duboke brazde sa izrazitim tečenjem materijala po ivicama uočavaju se već pri najmanjem kontaktnom opterećenju usled male otpornosti legure ravnoosne odnosno globularne mikrostrukture prema plastičnoj deformaciji. Prisustvo brojnih prslina usmerenih u pravcu ili upravno na pravac klizanja su potvrda velikog kontaktnog naprezanja neposredno ispod tragova habanja. Njihova pojava naročito dolazi do izražaja pri srednjoj brzini klizanja, kada se na habanoj površini uočavaju krateri nastali odvajanjem materijala putem intergranularnog loma. Iako oštećenje površine nakon habanja pri  $F_n = 20$  N i malim brzinama klizanja nije veliko, očigledno je da više mehanizama habanja deluje istovremeno. Oštećenja su daleko veća nakon habanja pri najvećoj brzini klizanja posebno kada je legura brzo hlađena sa temperature zagrevanja. Habana površina je izrazito hrapava sa velikim kraterima i nalepima skinutog materijala. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja povećava se i količina skinutog materijala, koji se u vidu nalepa nanosi sa čeličnog diska.

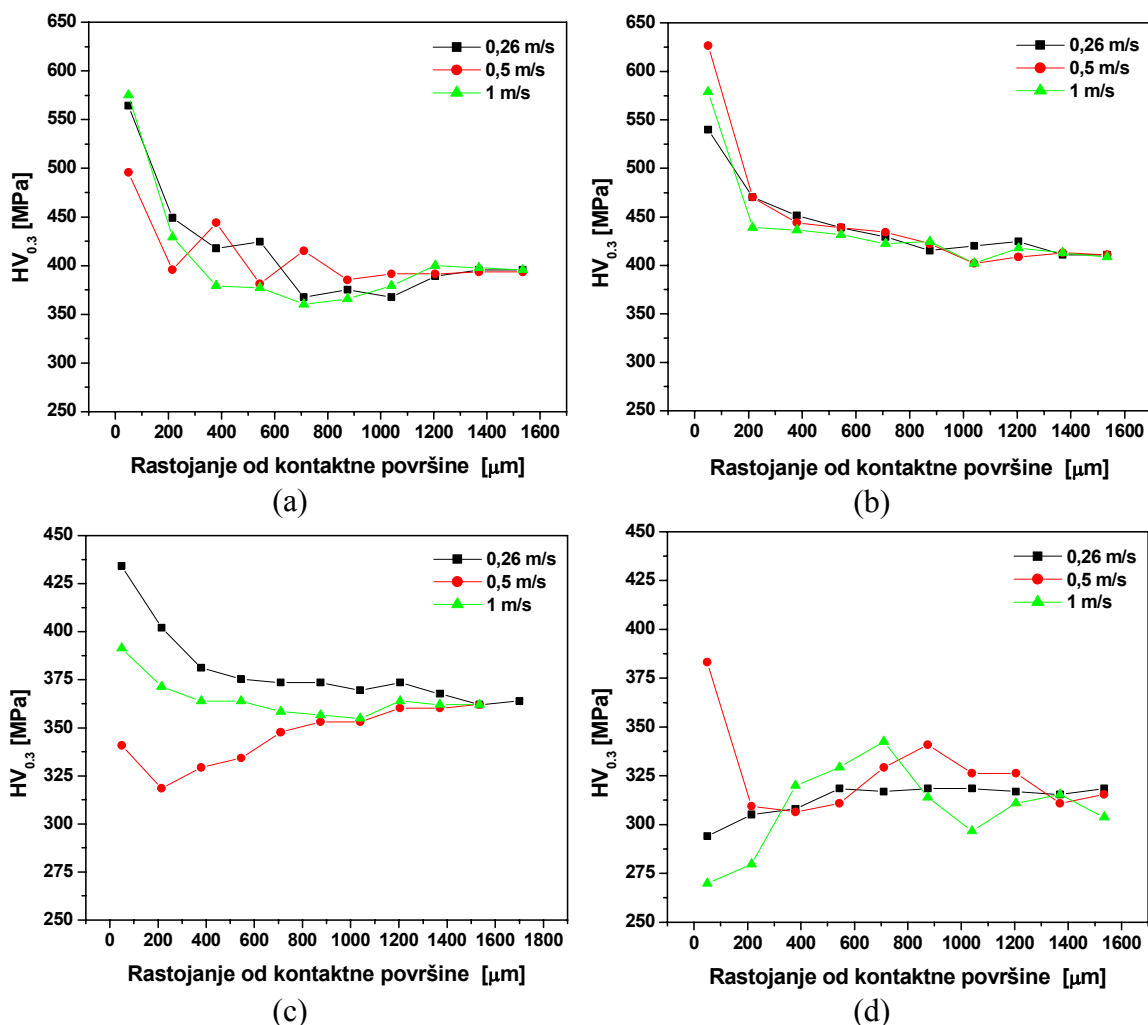
Veća zastupljenost adhezivnog habanja u procesu habanja legure ravnoosne i globularne mikrostrukture nego legure lamelarne i martenzitne mikrostrukture navodi na pretpostavku da se tanki oksidni film, koji se stvara na površini legure u kontaktu sa Ringer-ovim rastvorom, lakše uklanja sa površine u tom slučaju, tako da su komponente tribološkog para više u direktnom kontaktu, što ima za posledicu brže habanje i veća oštećenja kontaktne površine legure. Rendgenostruktorna analiza tragova habanja je to i povrdila. Na slici 9.10 su prikazani difraktogrami dobijeni analizom površina habanih pri srednjem kontaktnom opterećenju i najvećoj brzini klizanja. Uočavaju se maksimumi koji potiču od  $Fe_3O_4$  prenetog sa čeličnog diska,  $TiO_2$  i  $Al_2O_3$ . Okside  $TiO_2$  i  $Al_2O_3$  nije bilo lako identifikovati zbog njihove male količine, ali se pokazalo da su njihovi maksimumi relativno većeg intenziteta u slučaju lamelarne i martenzitne mikrostrukture nego ravnoosne i globularne. Karakteristično je i da se maksimumi  $Al_2O_3$  lakše razdvajaju u slučaju lamelarne i ravnoosne mikrostrukture, što može biti u vezi sa preraspodelom atoma aluminijuma tokom sporog hlađenja sa temperature zagrevanja.



Slika 9.10. Difraktogrami dobijeni rendgenostrukturalnom analizom tragova habanja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a)  $1000\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h} + \text{peć}$ , (b)  $1000\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h} + \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $750\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h} + \text{peć}$  i (d)  $750\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h} + \text{H}_2\text{O}$ . Uslovi habanja:  $F_n = 40\text{ N}$ ,  $v = 1,0\text{ m/s}$ .

Na ponašanje Ti-6Al-4V ELI legure tokom habanja značajno utiče i deformaciono ojačavanje materijala u površinskom sloju. Tok promene mikrotvrdoće sa rastojanjem od kontaktne površine je prikazan na slici 9.11. Vidi se da tokom habanja legure lamelarne i martenzitne mikrostrukture dolazi do znatnog ojačavanja plastično deformisanog sloja ispod tragova habanja. Usled velikog napreznja neposredno uz kontaktnu površinu tvrdoća dostiže vrednost od 575 MPa i 625 MPa, respektivno. Povećanje tvrdoće je naročito izraženo pri većim brzinama klizanja. Prema Rigney-u [233] se sa povećanjem brzine klizanja povećava brzina deformacije. Priraštaj tvrdoće kontaktne površine je veći u slučaju martenzitne mikrostrukture (slike 9.11a i b) što ukazuje na veći stepen deformacionog ojačavanja površinskog sloja i ima za posledicu manju dubinu prodiranja abrazivnih čestica i manju brzinu habanja. Visok nivo tvrdoće

se zadržava do dubine od 200  $\mu\text{m}$ . Sa daljim povećanjem rastojanja od kontaktne površine tvrdoća postepeno opada i na dubini od 1350  $\mu\text{m}$  se izjednačava sa tvrdoćom legure pre habanja.



Slika 9.11. Promena mikrotvrdoće sa rastojanjem od kontaktne površine Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O nakon habanja pri  $F_n = 40$  N.

U slučaju lamelarne mikrostrukture značajno deformaciono ojačavanje se zapaža do manje dubine. Tako se tvrdoća od 450 MPa postiže pri brzini klizanja od 0,26 i 1,0 m/s na dubini od 200  $\mu\text{m}$ , a pri srednjoj brzini klizanja od 0,5 m/s i na manjoj dubini (~ 100  $\mu\text{m}$ ), dok se isti nivo tvrdoće u slučaju martenzitne mikrostrukture pri svim brzinama klizanja zadržava do 400  $\mu\text{m}$  dubine. Nagli pad tvrdoće na rastojanju većem od 400  $\mu\text{m}$ , pa čak i omekšavanje do 1200  $\mu\text{m}$  ispod habane površine legure lamelarne mikrostrukture navodi na pretpostavku da je u toj zoni površinskog sloja došlo do pada napona tečenja, što olakšava delaminaciju materijala.

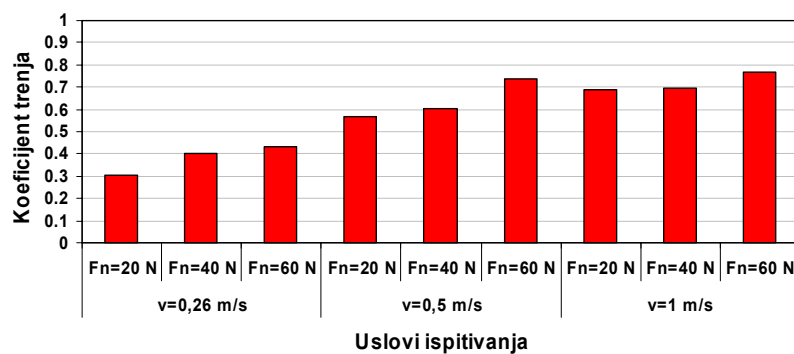
Do ojačavanja plastično deformisanog sloja u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture dolazi samo pri brzini klizanja od 0,26 i 1,0 m/s (slika 9.11c). Međutim, tvrdoća kontaktne površine je za svega 20,5 % odnosno 8,0 % veća nego pre habanja. Pri tome se postepeni pad tvrdoće, koji odražava veću otpornost prema stvaranju prslina i delaminaciji materijala, zapaža samo pri najmanjoj brzini klizanja. Povišeni nivo tvrdoće se u tom slučaju zadržava sve do 1400  $\mu\text{m}$  ispod kontaktne površine. Pri brzini klizanja od 1,0 m/s već pri dubini od 300  $\mu\text{m}$  nastaje omekšavanje. Pri srednjoj brzini klizanja, pak, do omekšavanja dolazi na samoj kontaktnoj površini. Sličan trend promene tvrdoće sa rastojanjem od kontaktne površine se zapaža i u slučaju legure globularne mikrostrukture habane pri brzini klizanja od 0,26 i 1,0 m/s (slika 9.11d). Tvrdoća kontaktne površine je za 7,6 % i 14,5 %, respektivno, manja nego pre habanja i postepeno se povećava sa povećanjem rastojanja, što ukazuje na gubitak materijala putem adhezije. Površina ojačava, pak, tokom habanja pri brzini klizanja od 0,5 m/s. Treba zapaziti, međutim, da je tvrdoća kontaktne površine veća za svega 22 % i da se taj nivo tvrdoće održava do dubine od  $\sim 200 \mu\text{m}$ . To ukazuje na manju otpornost prema habanju legure termički tretirane u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti.

S druge strane, legura ravnoosne ili globularne mikrostrukture pokazuje bolje frikционе karakteristike. Koeficijent trenja zavisno od primenjenog kontaktnog opterećenja i brzine klizanja je prikazan na slici 9.12. Dobijene vrednosti su relativno visoke i kreću se u opsegu 0,31-0,77. Pokazalo se, međutim, da leguru termički tretiranu u  $\beta$  oblasti karakterišu veće vrednosti koeficijenta trenja (0,40-0,77) pri svim uslovima trenja. Najmanje vrednosti se postižu pri  $F_n = 20 \text{ N}$  i  $v = 0,26 \text{ m/s}$ . Koeficijent trenja se povećava sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja, pri čemu brzina klizanja pokazuje veći uticaj što se jasno vidi sa 3D dijagrama (slika 9.13).

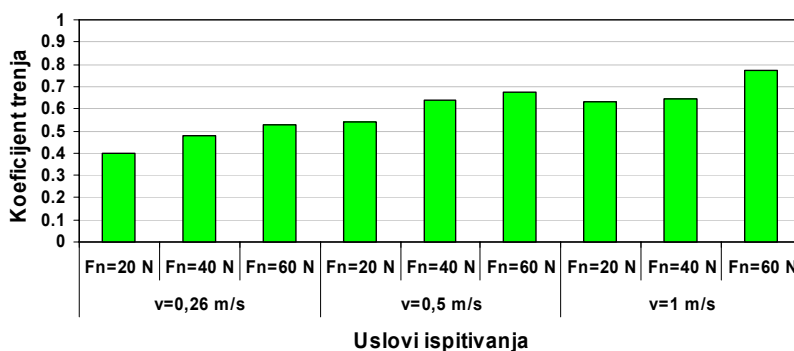
Pri tome, legura lamelarne mikrostrukture pokazuje bolja frikciona svojstva pri brzini klizanja od 0,26 m/s, na šta ukazuju manje vrednosti koeficijenta trenja nego u slučaju martenzitne mikrostrukture. Treba zapaziti da pri najmanjoj brzini klizanja, nezavisno od kontaktnog opterećenja, koeficijent trenja legure martenzitne mikrostrukture ima najveće vrednosti (0,40-0,53) dok je gubitak materijala usled habanja najmanji. Pri brzini klizanja od 0,5 m/s dolazi do izrazitog porasta vrednosti koeficijenta trenja legure lamelarne mikrostrukture, posebno pri kontaktnom opterećenju od 20 N i 60 N. Kreću se u opsegu 0,56-0,74 i prelaze vrednosti koeficijenta trenja legure martenzitne mikrostrukture. Sa daljim povećanjem brzine klizanja koeficijent trenja nastavlja da raste i pri  $v = 1,0 \text{ m/s}$  postiže najveće vrednosti (0,69-0,77). Vrednosti koeficijenta trenja legure martenzitne mikrostrukture, takođe, rastu, ali je pri manjim kontaktnim



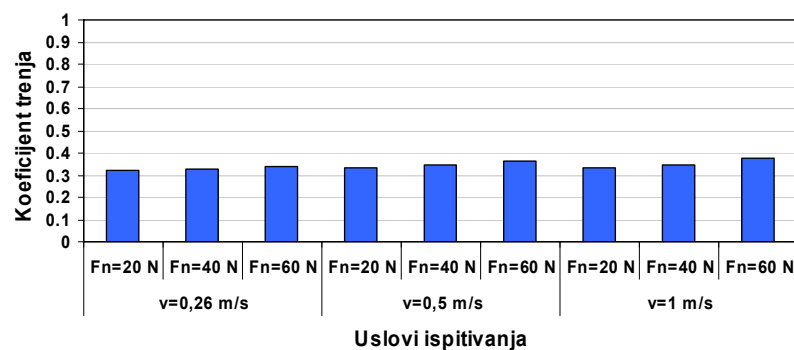
opterećenjima taj priraštaj mali tako da je koeficijent trenja legure lamelarne mikrostrukture i dalje veći. Međutim, pri  $F_n = 60$  N koeficijent trenja legure martenzitne mikrostrukture se izjednačava sa koeficijentom trenja legure lamelarne mikrostrukture i postiže najveću vrednost od 0,77.



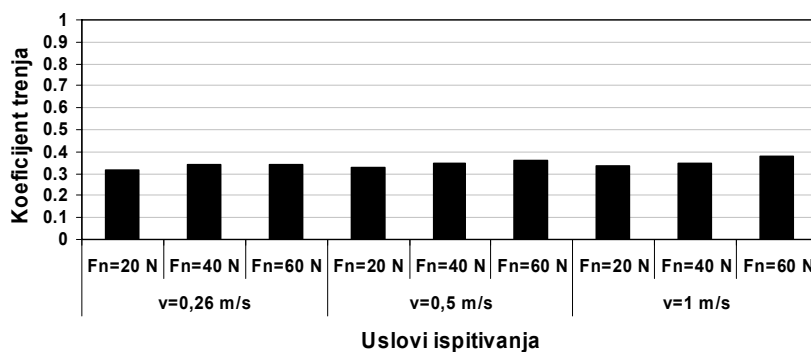
(a)



(b)

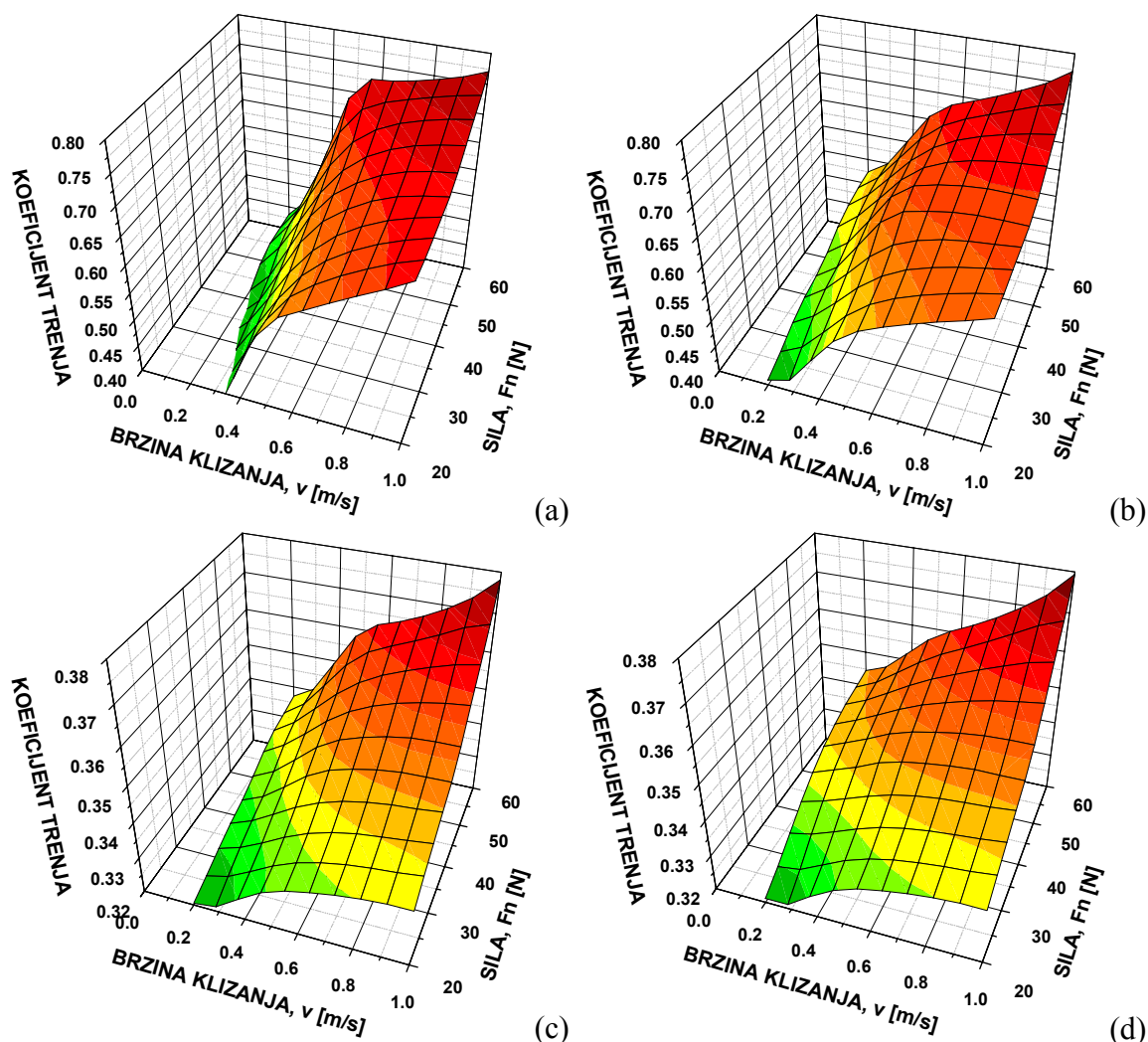


(c)



(d)

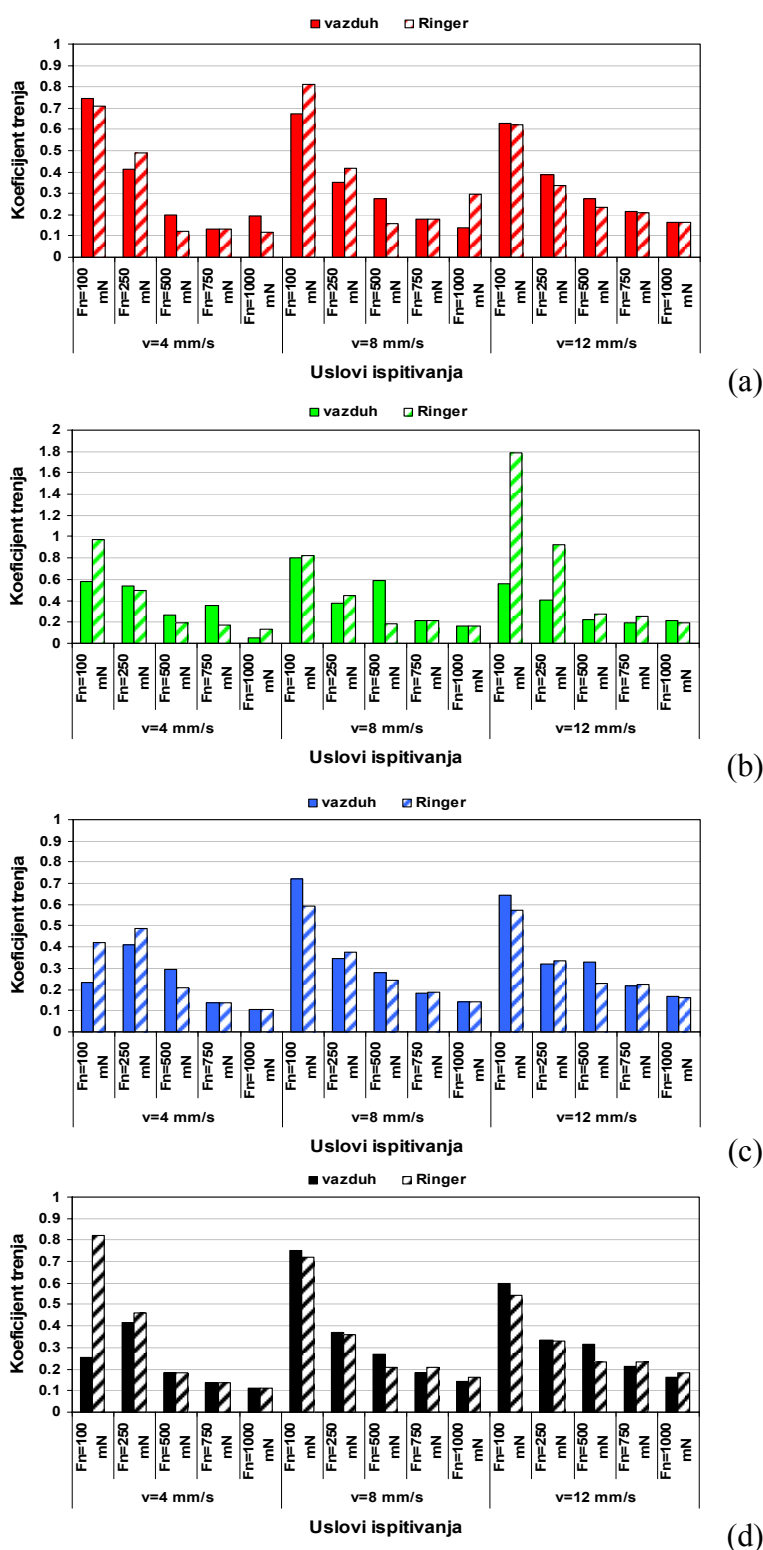
Slika 9.12. Koeficijent trenja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a)  $1000$  °C/1h + peč, (b)  $1000$  °C/1h +  $H_2O$ , (c)  $750$  °C/1h + peč i (d)  $750$  °C/1h +  $H_2O$  u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .



Slika 9.13. 3D dijagrami koeficijenta trenja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .

Vrednosti koeficijenta trenja legure termički tretirane u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti se kreću u opsegu 0,32-0,38 i ne zavise od brzine hlađenja sa temperature zagrevanja. Naime, koeficijent trenja legure ravnoosne mikrostrukture je gotovo isti koeficijentu trenja legure globularne mikrostrukture pri svim uslovima trenja. Najveće vrednosti koeficijenta trenja (0,36-0,38) se postižu pri najvećem kontaktnom opterećenju ( $F_n = 60$  N) i brzini klizanja od 0,5 i 1,0 m/s. U ostalim slučajevima koeficijent trenja ima vrednost blisku 0,33.

#### 9.1.1.2.2. Mikro habanje i trenje



Slika 9.14. Koefficient trenja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ , pri linearno naizmeničnom kretanju.

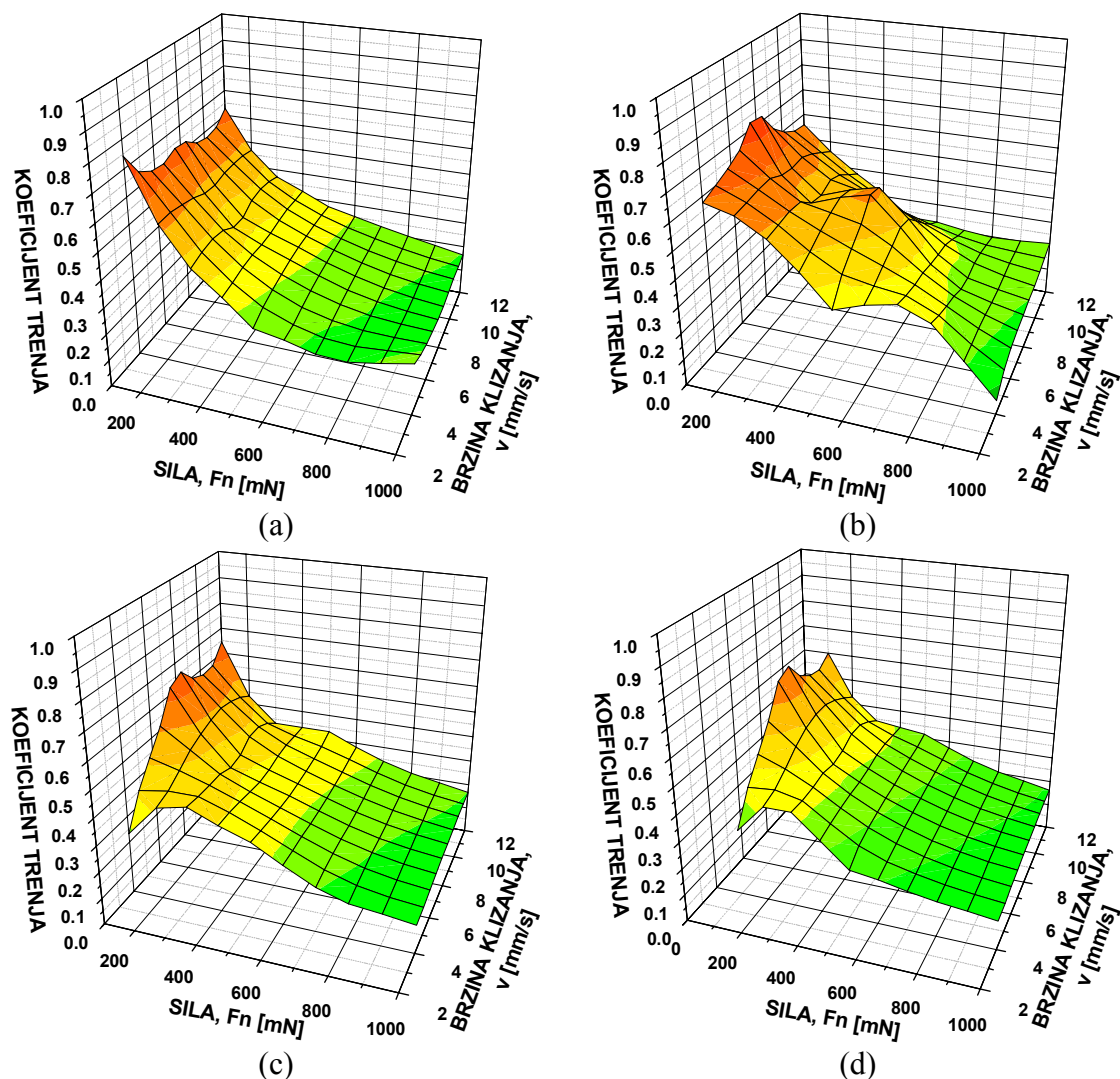
Koeficijent trenja određen pri linearno naizmeničnom kretanju, odnosno pri linearnom naizmeničnom kretanju legure u prisustvu Ringer-ovog rastvora i bez prisustva lubrikanta na sobnoj temperaturi u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ , je prikazan na slici 9.14. Uočeno je da se dobijene vrednosti kreću u širokom opsegu nezavisno od mikrostrukturnog stanja legure i prisustva Ringer-ovog rastvora u zoni kontakta tribološkog para. Pri tome, koeficijent trenja legure različite mikrostrukture ne pokazuje isti trend promene sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja.

Najveća razlika u frikcionom ponašanju legure se zapaža pri kontaktnom opterećenju do 500 mN. U slučaju trenja bez prisustva Ringer-ovog rastvora vrednosti koeficijenta trenja se kreću u opsegu 0,23-0,80. Najmanji koeficijent trenja (0,23-0,42) postiže legura ravnoosne i globularne mikrostrukture pri brzini klizanja od 4 mm/s. Pri istim uslovima koeficijent trenja legure martenzitne mikrostrukture ima nešto veće vrednosti (0,54-0,58). Najveće vrednosti (0,41-0,74) ima koeficijent trenja legure lamelarne mikrostrukture. Međutim, sa povećanjem kontaktnog opterećenja od 100 mN na 250 mN koeficijent trenja legure ravnoosne i globularne mikrostrukture se povećava, a legure lamelarne mikrostrukture se smanjuje. Promena koeficijenta trenja legure martenzitne mikrostrukture je, pak, neznatana. Pri većim brzinama klizanja koeficijent trenja se smanjuje sa povećanjem kontaktnog opterećenja nezavisno od mikrostrukturnog stanja legure (slika 9.15). Brzina klizanja, pak, pri malim kontaktnim opterećenjima (100 mN i 250 mN) ne pokazuje isti uticaj.

Tako se pri  $F_n = 100$  mN koeficijent trenja legure lamelarne mikrostrukture postepeno smanjuje sa povećanjem brzine klizanja, dok se legure ravnoosne, globularne i martenzitne mikrostrukture prvo povećava a zatim smanjuje. Pri  $v = 8$  mm/s najveću vrednost koeficijenta trenja ima legura martenzitne mikrostrukture (0,80), a najmanju legura lamelarne mikrostrukture (0,67). Pri  $v = 12$  mm/s vrednosti koeficijenta trenja su ujednačene i kreću se u opsegu 0,56-0,64. Pri većem kontaktnom opterećenju ( $F_n = 250$  mN) koeficijent trenja se postepeno smanjuje sa povećanjem brzine klizanja od 0,41-0,54 do 0,32-0,41.

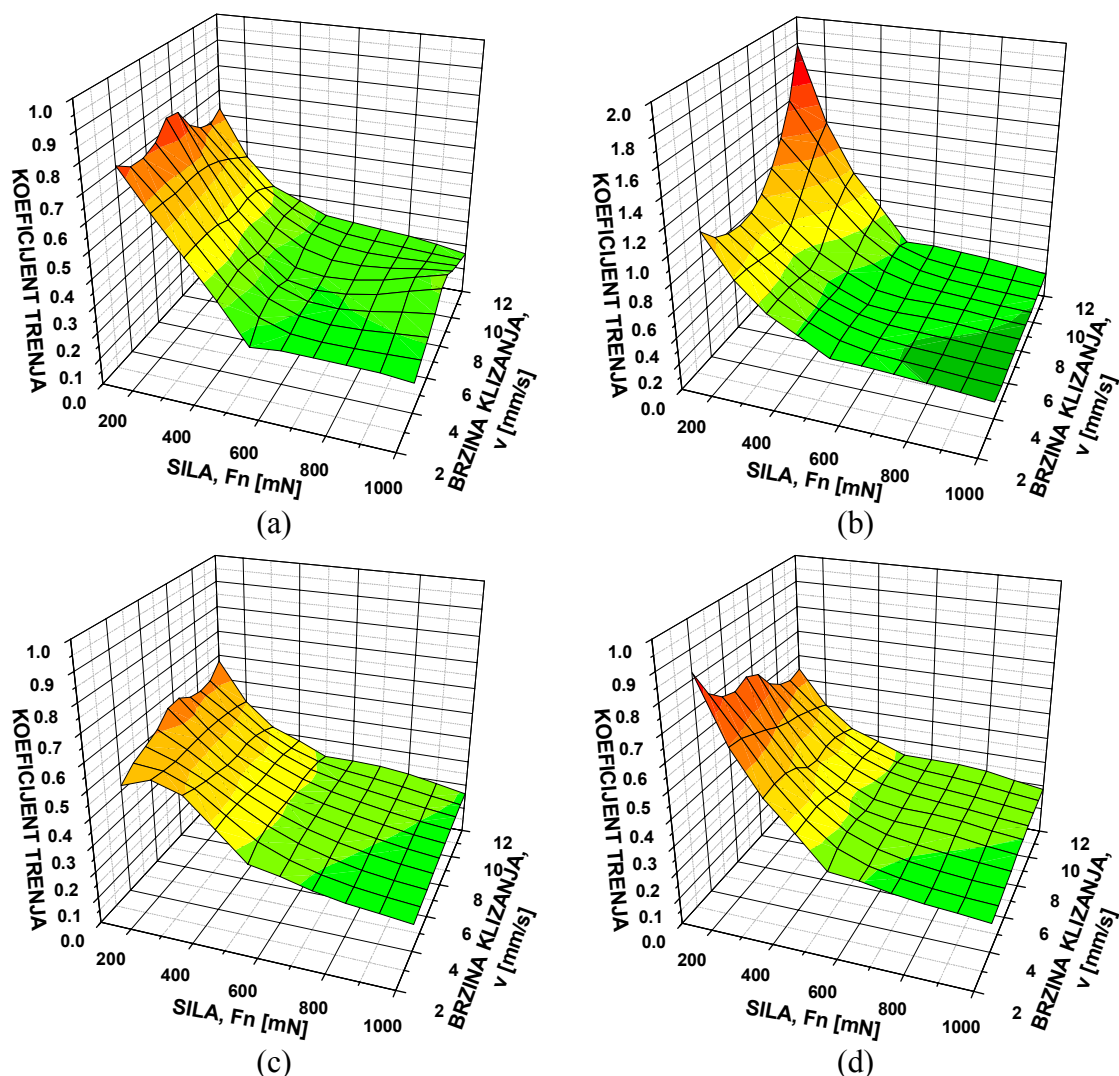
Znatno bolja frikciona svojstva, nezavisno od mikrostrukture i brzine klizanja, legura postiže pri kontaktnom opterećenju od 500 mN. Vrednosti koeficijenta trenja se kreću u opsegu 0,18-0,33 i najmanje su u slučaju legure lamelarne mikrostrukture. Sa povećanjem brzine klizanja se vrednosti koeficijenta trenja postepeno povećavaju,

izuzev u slučaju legure martenzitne mikrostrukture koja pri brzini klizanja od 8 mm/s pokazuje izrazito visoku vrednost koeficijenta trenja od 0,59.



Slika 9.15. 3D dijagrami koeficijenta trenja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ , pri linearno naizmeničnom kretanju bez Ringer-ovog rastvora.

Pri većim kontaktnim opterećenjima (750 mN i 1000 mN) dolazi do daljeg pada vrednosti koeficijenta trenja. Vrednosti se kreću u opsegu 0,05-0,21 i najmanje su pri brzini klizanja od 4 mm/s (0,05-0,13). Pri tim uslovima trenja najbolja frikciona svojstva pokazuje legura termički tretirana u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti, odnosno ravnoosne i globularne mikrostrukture.



Slika 9.16. 3D dijagrami koeficijenta trenja Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ , pri linearno naizmeničnom kretanju u Ringer-ovom rastvoru.

Sličan trend promene koeficijenta trenja sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja se zapaža i pri trenju u prisustvu Ringer-ovog rastvora (slike 9.14 i 9.16). Pri svim brzinama klizanja koeficijent trenja se smanjuje sa povećanjem kontaktnog opterećenja, osim u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture. Naime, pri  $v = 4$  mm/s koeficijent trenja se sa povećanjem kontaktnog opterećenja do 250 mN povećava, a zatim smanjuje. Pri  $F_n = 100$  mN vrednosti koeficijenta trenja se kreću u opsegu 0,42-1,79 zavisno od mikrostrukture legure i brzine klizanja. Najveće vrednosti ima koeficijent trenja legure martenzitne mikrostrukture (0,82-1,79), a najmanje legura ravnoosne mikrostrukture (0,42-0,59). U oba slučaja koeficijent trenja se povećava sa

povećanjem brzine klizanja. Koeficijent trenja legure lamelarne i globularne mikrostrukture se, pak, smanjuje sa povećanjem brzine klizanja i pri  $v = 12$  mm/s postiže vrednost od 0,62 i 0,54, respektivno.

Razlika u frikcionom ponašanju legure različite mikrostrukture se sa povećanjem kontaktnog opterećenja do 500 mN smanjuje, tako da se vrednosti koeficijenta trenja pri  $F_n = 500$  mN kreću u opsegu 0,12-0,27. Pri tome, najbolja frikciona svojstva pokazuje legura lamelarne mikrostrukture. Pri kontaktnom opterećenju  $F_n > 500$  mN vrednosti koeficijenta trenja legure različite mikrostrukture su ujednačene i najmanje su pri  $F_n = 1000$  mN i  $v = 4$  mm/s (0,10-0,13). Pri najvećem kontaktnom opterećenju i svim brzinama klizanja najbolja frikciona svojstva pokazuje legura ravnoosne (0,10-0,16) i globularne mikrostrukture (0,11-0,18).

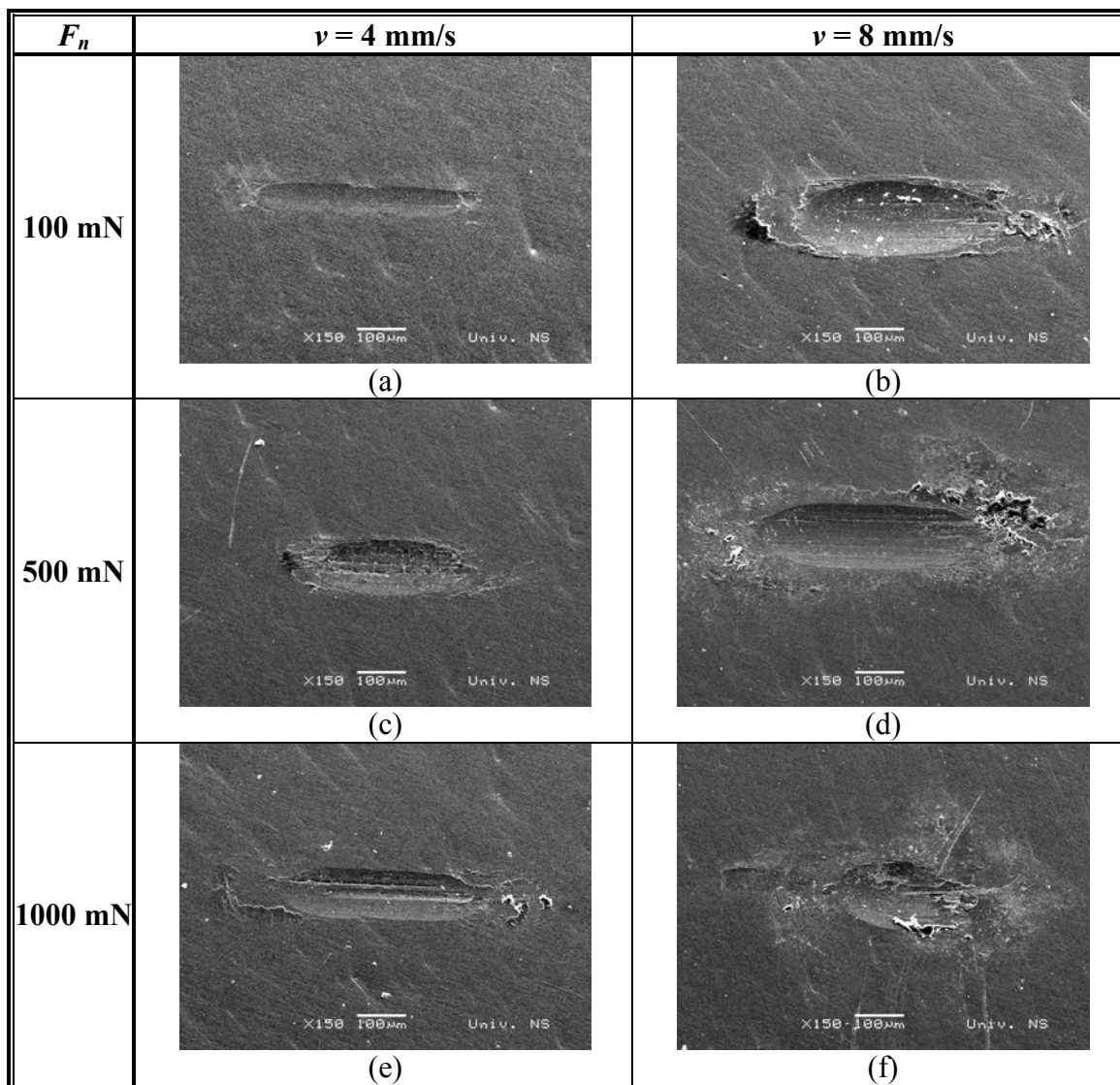
Međutim, uticaj Ringer-ovog rastvora na frikciono ponašanje legure različitog mikrostrukturnog stanja nije jednoznačan (slika 9.14). Koeficijent trenja legure termički tretirane u  $(\alpha+\beta)$  oblasti se pri kontaktnom opterećenju  $F_n \leq 250$  mN i pri  $v = 4$  mm/s povećava u prisustvu Ringer-ovog rastvora. Pri tome su frikciona svojstva znatno lošija pri  $F_n = 100$  mN, naročito u slučaju brzog hlađenja legure sa temperature zagrevanja kada nastaje globularna mikrostruktura. Pri većim brzinama klizanja i kontaktnim opterećenjima  $F_n \leq 500$  mN frikciona svojstva legure se poboljšavaju pri trenju u Ringer-ovom rastvoru. Pri većim kontaktnim opterećenjima (750 mN i 1000 mN) i svim brzinama klizanja prisustvo Ringer-ovog rastvora ne utiče na frikciono ponašanje legure sporo hlađene iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti, dok se u slučaju brzog hlađenja koeficijent trenja neznatno povećava. Prisustvo Ringer-ovog rastvora slično utiče i na frikciono ponašanje legure sporo hlađene iz  $\beta$  oblasti, odnosno legure lamelarne mikrostrukture, pri  $v = 4$  mm/s i  $v = 12$  mm/s. Naime, koeficijent trenja se u slučaju  $v = 4$  mm/s povećava pri  $F_n \leq 250$  mN, a smanjuje pri  $F_n > 250$  mN. U slučaju  $v = 12$  mm/s, pak, vrednosti koeficijenta trenja su manje pri  $F_n \leq 500$  mN, dok su pri većim kontaktnim opterećenjima iste kao pri trenju bez prisustva Ringer-ovog rastvora. Međutim, prisustvo Ringer-ovog rastvora utiče na pojavu znatno lošijih frikcionih svojstva legure lamelarne mikrostrukture pri  $v = 8$  mm/s i kontaktnim opterećenjima od 100 mN, 250 mN i 1000 mN. Ipak, prisustvo Ringer-ovog rastvora pokazuje najveći uticaj na frikciono ponašanje legure martenzitne mikrostrukture. Ne samo da koeficijent trenja ima znatno veću vrednost pri najmanjoj brzini klizanja i  $F_n = 100$  mN, nego do pojave značajno lošijih frikcionih svojstava dolazi i pri većim brzinama klizanja i kontaktnim opterećenjima. Tako se pri najvećoj brzini klizanja koeficijent trenja povećava za sva

kontaktna opterećenja do 1000 mN. Pri tome do najvećeg pogoršanja frikcionih svojstava dolazi pri  $F_n = 100$  mN i  $F_n = 250$  mN.

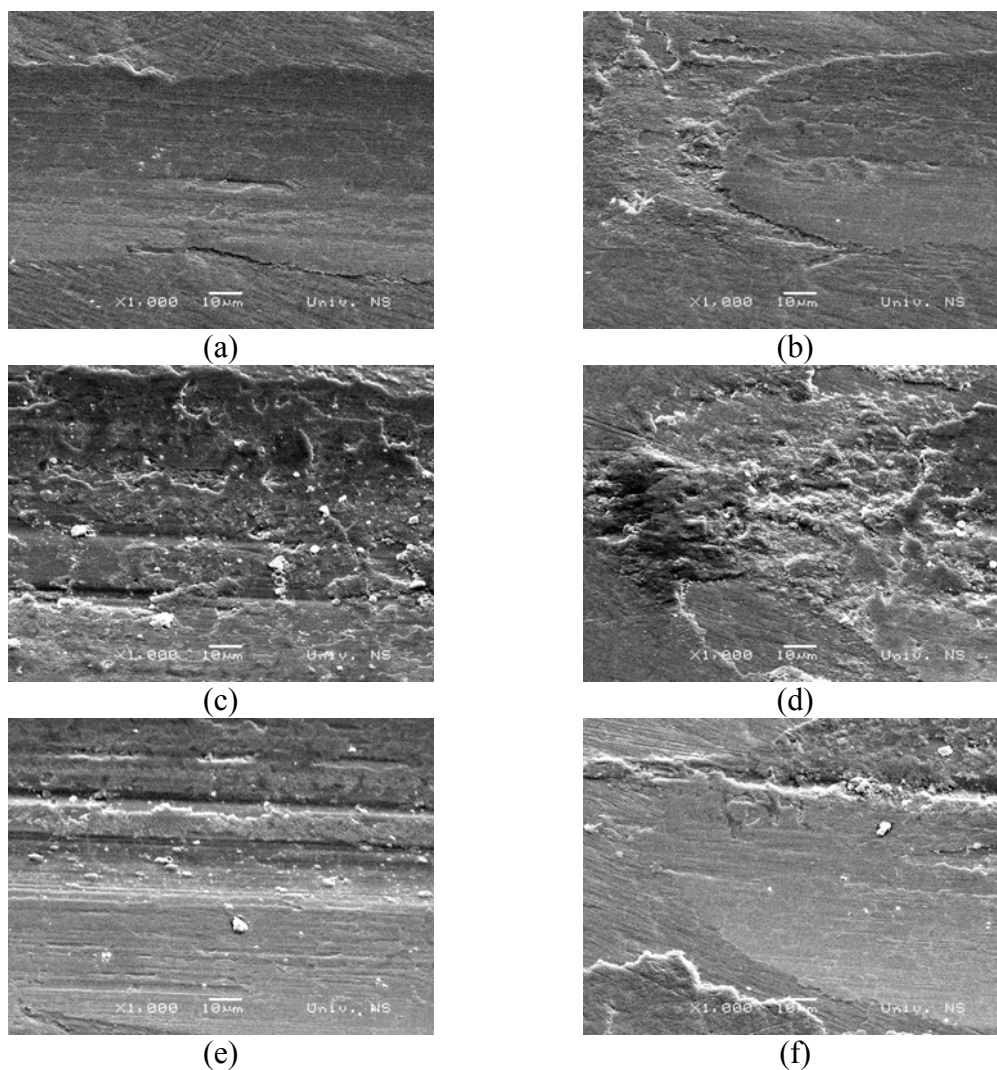
Frikciono ponašanje legure jasno ukazuje da procesi, odnosno mehanizmi habanja, u slučaju Ti-6Al-4V ELI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tribološkog sistema u velikoj meri zavise od mikrostrukturnog stanja legure i prisustva Ringer-ovog rastvora u zoni kontakta, što se manifestuje različitom geometrijom traga habanja i stepenom oštećenja kontaktne površine legure. Tragovi habanja elipsoidnog oblika sa dužom osom u pravcu linearno naizmeničnog klizanja se najčešće javljaju pri habanju legure lamelarne mikrostrukture. U slučaju habanja bez prisustva Ringer-ovog rastvora udubljenja tragova nastalih habanjem su uglavnom glatkih zidova sa znacima abrazivnog habanja, izrazite plastične deformacije i delaminacije materijala (slika 9.17). Pri brzini klizanja od 4 mm/s i kontaktnom opterećenju  $F_n \leq 250$  mN tragovi habanja su izduženiji (odnos duže i kraće ose iznosi 6,7) i relativno plitki sa širokim trakama plastično deformisanog materijala (slike 9.17a i 9.18a). Na krajevima tragova se zapaža pojava delaminacije materijala (slika 9.18b). Plitki krateri nastaju odvajanjem materijala putem adhezije. Produkti habanja se ne zapažaju, što ukazuje na to da materijal pri transferu dobro prijanja uz kontaktnu površinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tribološkog para. S obzirom da je transfer materijala neznatan, kontaktne površine tribološkog para su u direktnoj vezi. Dong i Bell [234] navode da u tom slučaju treba očekivati visoke vrednosti koeficijenta trenja, što su dobijeni rezultati i potvrdili (slika 9.14a). Pri srednjem kontaktnom opterećenju (500 mN) nastaje dublje oštećenje oblika elipsoida (odnos osa je 3,2) sa uskim brazdama i znacima plastičnog tečenja materijala (slika 9.17c). Međutim, mali krateri u centralnom delu traga habanja (slika 9.18c) i šira zona delaminacije materijala na krajevima traga (slika 9.18d) ukazuju na to da je adhezivno habanje zastupljeno u znatno većoj meri. Lokalna pojava produkata habanja u vidu aglomerata krupnijih čestica dalje od traga habanja navodi na pretpostavku da materijal, koji usled adhezije prijanja uz kontaktnu površinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para, trpi velika naprezanja, odvaja se i nagomilava iza traga habanja. Sa daljim povećanjem kontaktnog opterećenja oštećenje površine se znatno povećava (slika 9.17e). Mada se šire plastično deformisane brazde, kao znaci abrazije, jasno uočavaju (slika 9.18e), zapažaju se i veća područja delaminacije materijala, naročito uz nepravilne krajnje ivice traga habanja (slika 9.18f). Veći transfer materijala smanjuje površinu direktnog kontakta legure i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para, što značajno smanjuje koeficijent trenja. Međutim, pri tom kontaktnom naprezanju dolazi do još većeg ljuštenja materijala sa površine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para. Čak se na pojedinim mestima traga habanja zapažaju



čestice svetlijeg kontrasta, verovatno nastale odvajanjem zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tribološkog para [234].



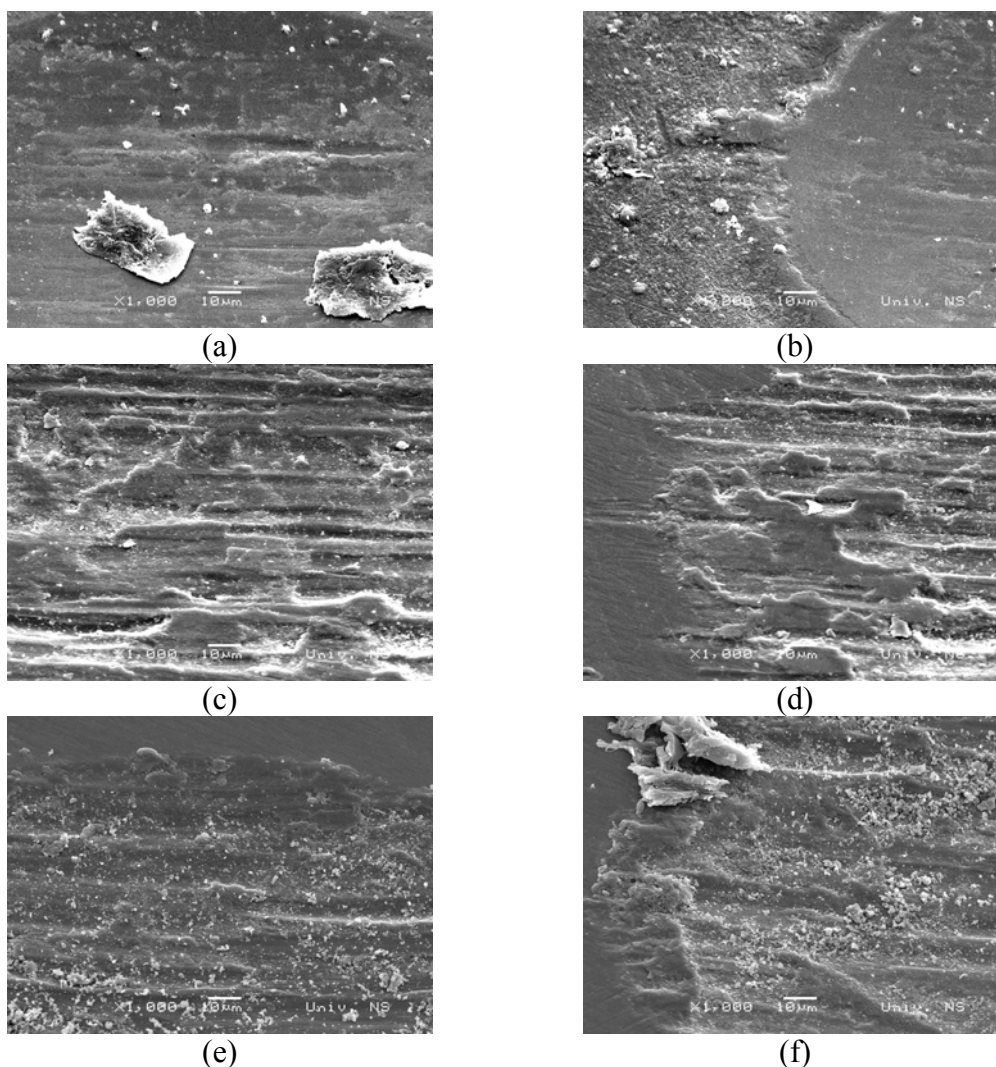
Slika 9.17. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + peč nakon linearno naizmeničnog kretanja bez Ringer-ovog rastvora.



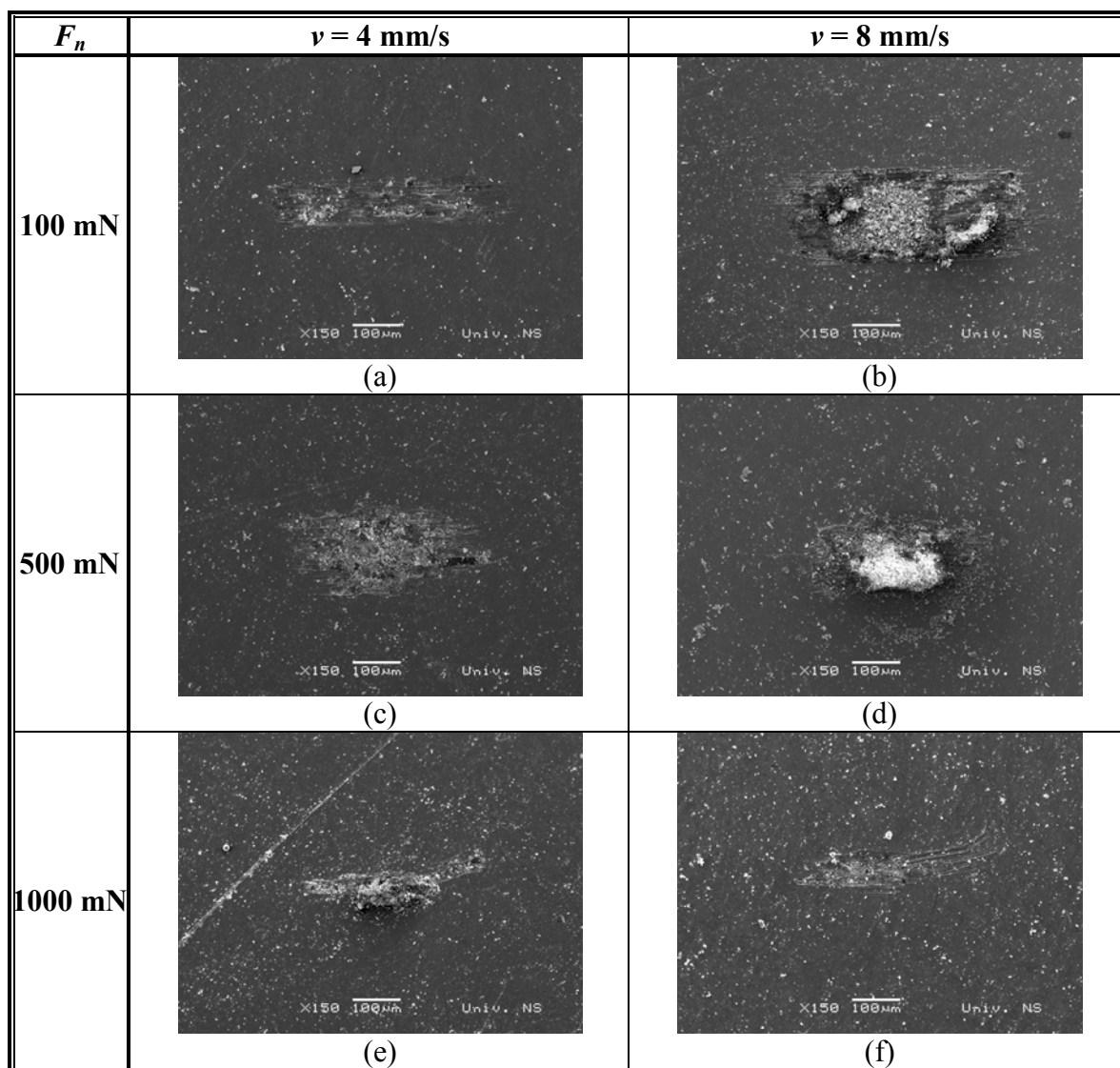
Slika 9.18. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađena po režimu 1000 °C/1h + peć nakon linearno naizmeničnog kretanja bez Ringer-ovog rastvora. Uslovi habanja: (a), (b)  $F_n = 100$  mN,  $v = 4$  mm/s, (c), (d)  $F_n = 500$  mN,  $v = 4$  mm/s, (e), (f)  $F_n = 1000$  mN,  $v = 4$  mm/s.

Sa povećanjem brzine klizanja povećava se i stepen oštećenja kontaktne površine legure sporo hladene iz  $\beta$  oblasti (slike 9.17b, d i f). Tragovi habanja su dublji i širi (odnos osa je 2,7 i 1,9 pri  $v = 8$  mm/s i kontaktnom opterećenju od 100 mN i 1000 mN, respektivno), tako da se pri većim kontaktnim opterećenjima javljaju tragovi približno kružnog oblika. Dublje brazde sa znacima plastičnog tečenja materijala ukazuju da se proces abrazije odvija i pri oštrijim uslovima habanja. Takođe je uočena i veća zastupljenost adhezivnog habanja i prisustvo aglomerata produkata habanja neposredno ispred i iza traga habanja pri svim kontaktnim opterećenjima, a naročito pri najvećoj brzini klizanja (slika 9.19). Pri brzini klizanja od 8 mm/s produkti ljušpanja

$\text{Al}_2\text{O}_3$  para se mogu zapaziti i u centralnom delu traga u vidu krupnijih nalepa (slika 9.19a). Pri većoj brzini klizanja i kontaktnom opterećenju  $F_n \geq 250$  mN produkti ljušpanja se lome i usitnjavaju. Veći deo tih čestica se zadržava u zoni kontakta tribološkog para (slike 9.19c i e) i doprinosi daljem oštećenju površine putem procesa abrazije. Na krajevima traga habanja veoma nepravilnih ivica (slike 9.19d i f) se mogu zapaziti i krupnije čestice produkata habanja nastale usled delaminacije materijala (slika 9.19f). Prema Niinomi-u i saradnicima [235]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokazuje relativno veći afinitet prema legurama titana nego drugi materijali, koji se koriste za izradu veštačkih zglobova. S druge strane, on je krt što može biti jedan od razloga ljušpanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tribološkog para.



Slika 9.19. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + peć nakon linearno naizmeničnog kretanja bez Ringer-ovog rastvora. Uslovi habanja: (a), (b)  $F_n = 250$  mN,  $v = 8$  mm/s, (c), (d)  $F_n = 250$  mN,  $v = 12$  mm/s, (e), (f)  $F_n = 500$  mN,  $v = 12$  mm/s.



Slika 9.20. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obradene po režimu 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O nakon linearno naizmeničnog kretanja bez Ringer-ovog rastvora.

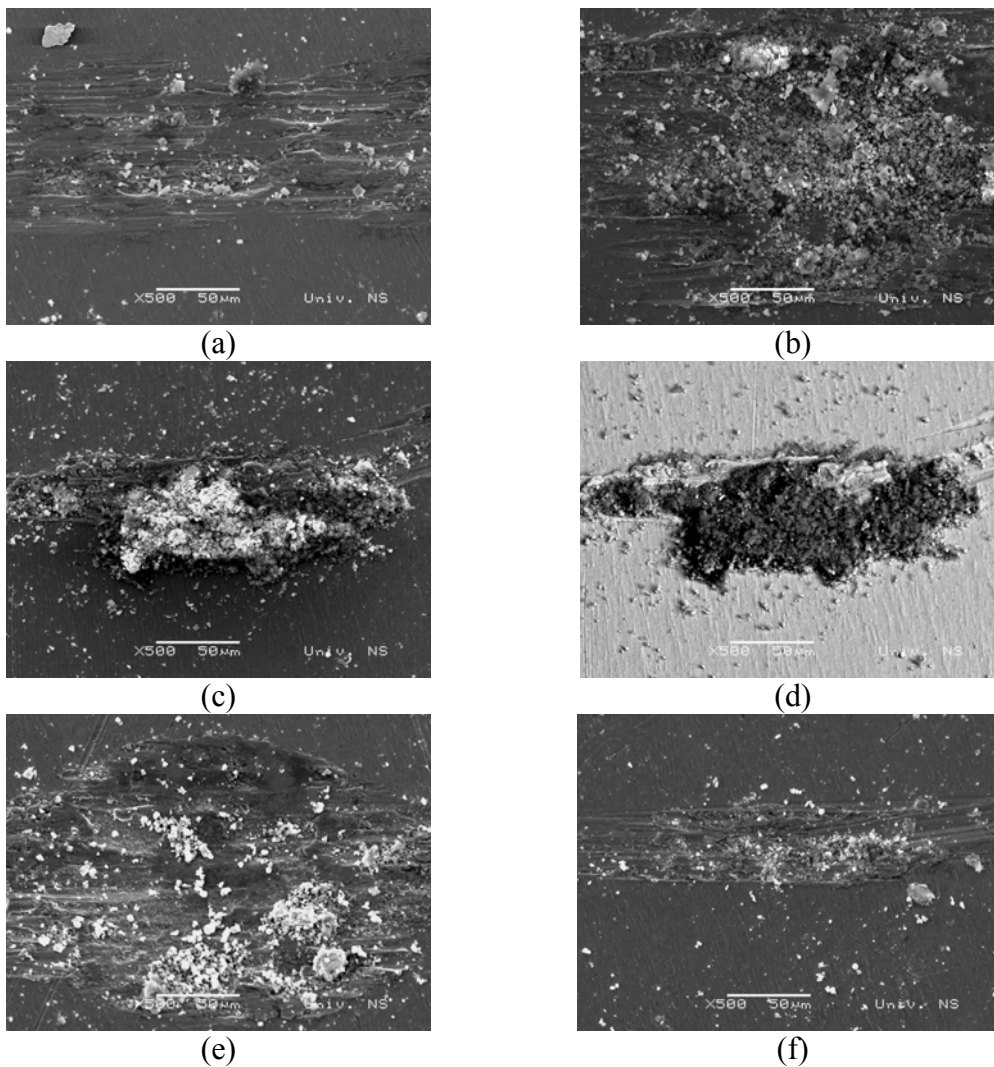
Pojava sloja usitnjenih čestica produkata habanja, koji odvaja kontaktnu površinu legure od površine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para i tako smanjuje stvarnu površinu kontakta, je naročito izražena u slučaju legure globularne mikrostrukture i to pri kontaktnim opterećenjima  $F_n \leq 500 \text{ mN}$ . Tipičan izgled tragova habanja legure u stanju nakon brzog hlađenja iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti je prikazan na slici 9.20. Sa SEM mikrofotografija se uočava da oštećenja nisu iste geometrije pri svim uslovima habanja i da se bitno razlikuju od elipsoidnih tragova habanja u slučaju legure lamelarne mikrostrukture nastale sporim hlađenjem legure iz  $\beta$  oblasti. Pri kontaktnom opterećenju od 100 mN i  $v = 4 \text{ mm/s}$  nastaju duge brazde ( $\sim 410 \mu\text{m}$ ), koje ukazuju na pojavu abrazije tokom klizanja (slika

9.20a). Mali krateri raspoređeni duž celog traga habanja (slika 9.21a) su nastali delaminacijom materijala. Takođe se sporadično, po celoj površini traga, javljaju i fine čestice produkata habanja. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja do 500 mN se povećava i oštećenje kontaktne površine (slika 9.20c). Trag nastao cikličnim klizanjem je sferičnijeg oblika (odnos duže i kraće ose je 1,7) sa izraženim znacima abrazije i delaminacije materijala po krajevima traga i potpuno je prekriven sitnim česticama produkata habanja (slika 9.21b). Sa daljim povećanjem kontaktnog opterećenja trag se smanjuje (slika 9.20e) i po geometriji postaje sličan tragu nastalom pri najmanjem kontaktnom opterećenju. Zapaža se, međutim, da se brazde savijaju od centralnog dela traga habanja gde je primećena akumulacija brojnih čestica produkata habanja (slika 9.21c). Izgled traga habanja na BSE mikrofotografiji (slika 9.21d) navodi na pretpostavku da su usitnjene čestice produkata habanja oksidisale.

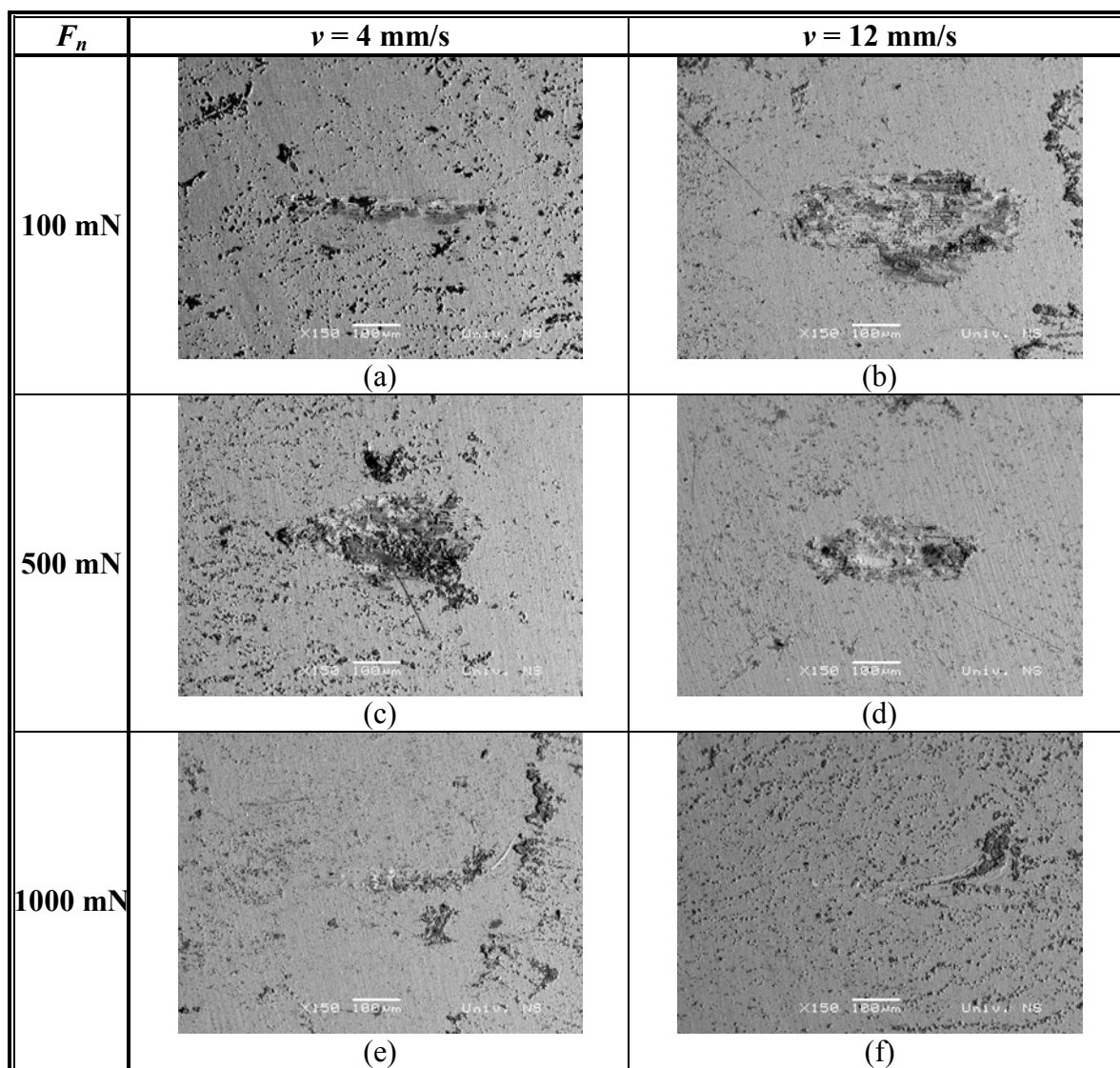
Prema istraživanju drugih autora [234,236] tokom habanja pri većim kontaktnim opterećenjima ili većim brzinama klizanja može doći do stvaranja oksida titana na kontaktnoj površini Ti-6Al-4V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tribološkog para, čija pojava značajno smanjuje koeficijent trenja. Povećanje brzine klizanja dovodi do nagomilavanja usitnjenih čestica preko cele površine traga habanja već pri kontaktnom opterećenju od 100 mN (slika 9.20b). Da je dominantan mehanizam habanja adhezija pokazuju veće površine, uz krajnje ivice traga habanja, sa znacima delaminacije materijala. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja prekrivenost traga produktima habanja se smanjuje (slike 9.20d i f), ali se produkti habanja ipak uočavaju i pri najvećem kontaktnom opterećenju od 1000 mN. U slučaju najveće brzine klizanja količina produkata habanja na površini traga je znatno manja pri svim kontaktnim opterećenjima, tako da se pri  $F_n \geq 500$  mN zapažaju samo pojedine krupnije čestice ili aglomerati sitnijih čestica u centralnom delu traga habanja (slika 9.21e i f), što ukazuje na manji gubitak materijala pri habanju ali i na manje odvajanje sloja legure sa površine kontaktnog para.

Slično ponašanje pri cikličnom klizanju bez prisustva Ringer-ovog rastvora pokazuje i legura ravnoosne mikrostrukture (slika 9.22). Znaci abrazije sa izrazitim tečenjem materijala se zapažaju pri  $v = 4$  mm/s i kontaktnim opterećenjima od 100 mN i 1000 mN. Delaminacija materijala se pri  $F_n = 100$  mN retko javlja, ali je učešće adhezivnog habanja sve veće sa porastom kontaktnog opterećenja do 1000 mN kada opada. Sa povećanjem brzine klizanja povećava se i stepen plastične deformacije materijala što je naročito izraženo pri manjim kontaktnim opterećenjima. Pri manjim kontaktnim opterećenjima se takođe zapažaju i produkti habanja na površini traga. Pri

tome je količina oksidisanih čestica relativno mala, dok je pri većim kontaktnim opterećenjima gotovo zanemarljiva.



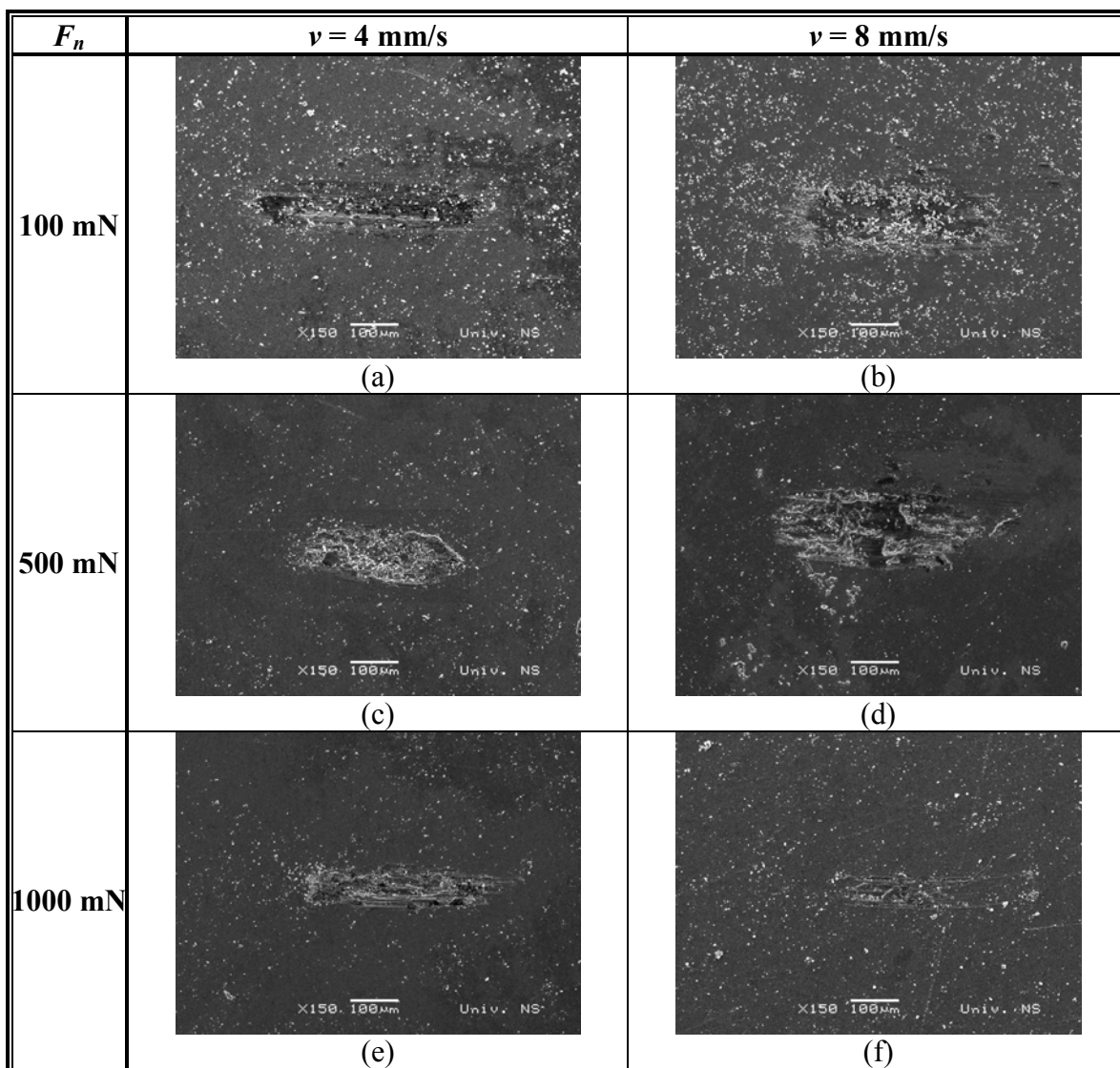
Slika 9.21. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O nakon linearno naizmeničnog kretanja bez Ringer-ovog rastvora. Uslovi habanja: (a)  $F_n = 100$  mN,  $v = 4$  mm/s, (b)  $F_n = 500$  mN,  $v = 4$  mm/s, (c)  $F_n = 1000$  mN,  $v = 4$  mm/s, (d) BSE,  $F_n = 1000$  mN,  $v = 4$  mm/s, (e)  $F_n = 500$  mN,  $v = 12$  mm/s, (f)  $F_n = 1000$  mN,  $v = 12$  mm/s.



Slika 9.22. SEM-BSE, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obradene po režimu 750 °C/1h + peč nakon linearno naizmeničnog kretanja bez Ringer-ovog rastvora.

Isti mehanizmi deluju i pri habanju legure martenzitne mikrostrukture. Međutim, površina izložena habanju je relativno glatka sa smanjenim prisustvom produkata habanja (slika 9.23). U slučaju male brzine klizanja kontaktno opterećenje ne pokazuje veći uticaj (slike 9.23a, c i e). Pri najmanjem opterećenju se zapažaju trake plastično deformisanog materijala sa retkim ravnomerno raspoređenim krupnijim česticama za koje se može pretpostaviti da su zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tribološkog para (slika 9.24a). Sa povećanjem kontaktnog opterećenja se povećava površina traga habanja nastala delaminacijom materijala, odnosno povećava se gubitak materijala. Udubljenja nastala

odvajanjem materijala su veoma plitka sa sitnijim česticama produkata habanja grupisanim bliže bočnim ivicama traga (slika 9.24b).

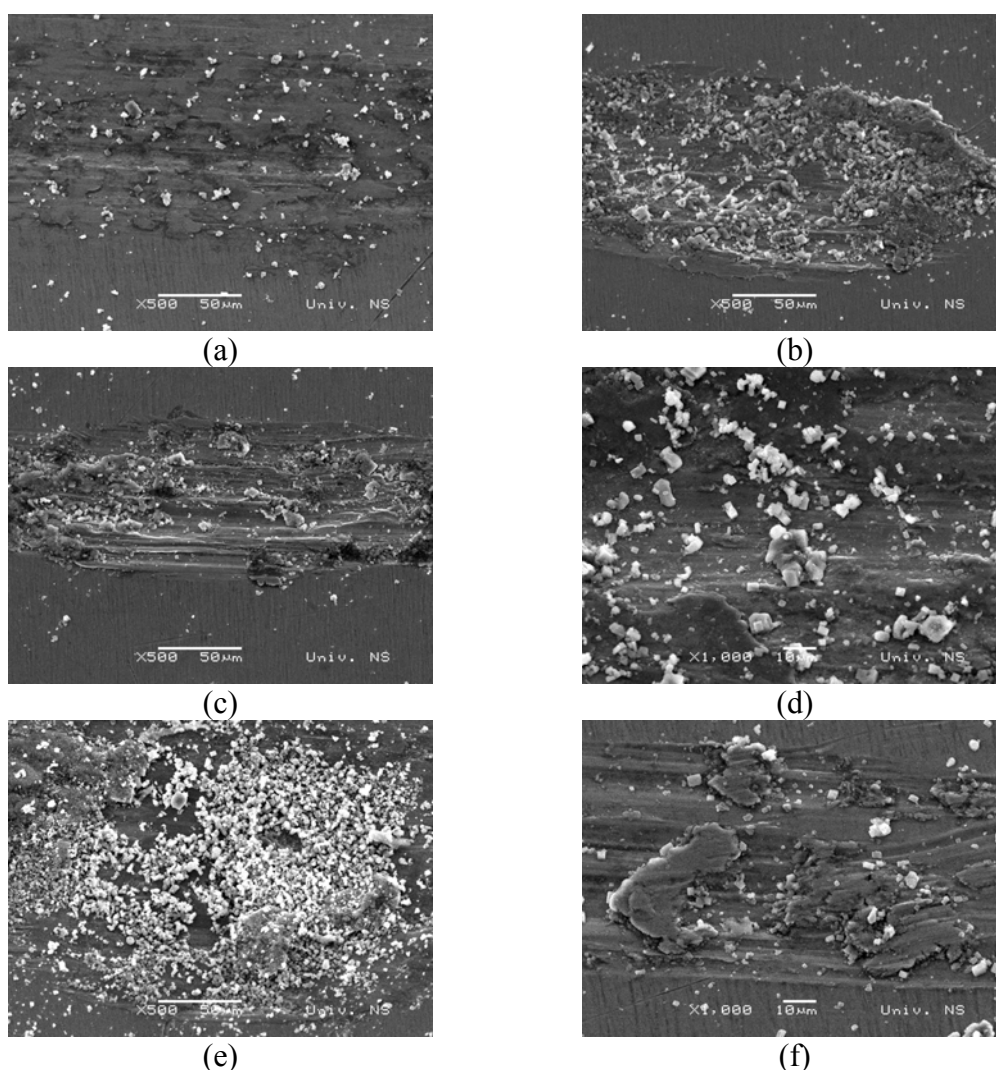


Slika 9.23. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O nakon linearno naizmeničnog kretanja bez Ringer-ovog rastvora.

To navodi na pretpostavku da pri datim uslovima habanja ne dolazi do deformacije sloja materijala prenetog sa kontaktne površine legure na površinu traga u toj meri da bi došlo do ljušpanja i stvaranja veće količine produkata habanja. Obrazovanje tog sloja na površini Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para štiti kontaktnu površinu legure od većeg habanja i smanjuje trenje u kontaktnoj zoni. Pri najvećem opterećenju se zapaža i pojava većih oksidisanih delova traga (slika 9.24c), koji doprinose znatnom smanjenju koeficijenta trenja. Naime, najnižu vrednost koeficijenta trenja (0,05) ima legura brzo hlađena iz  $\beta$  oblasti pri  $F_n =$

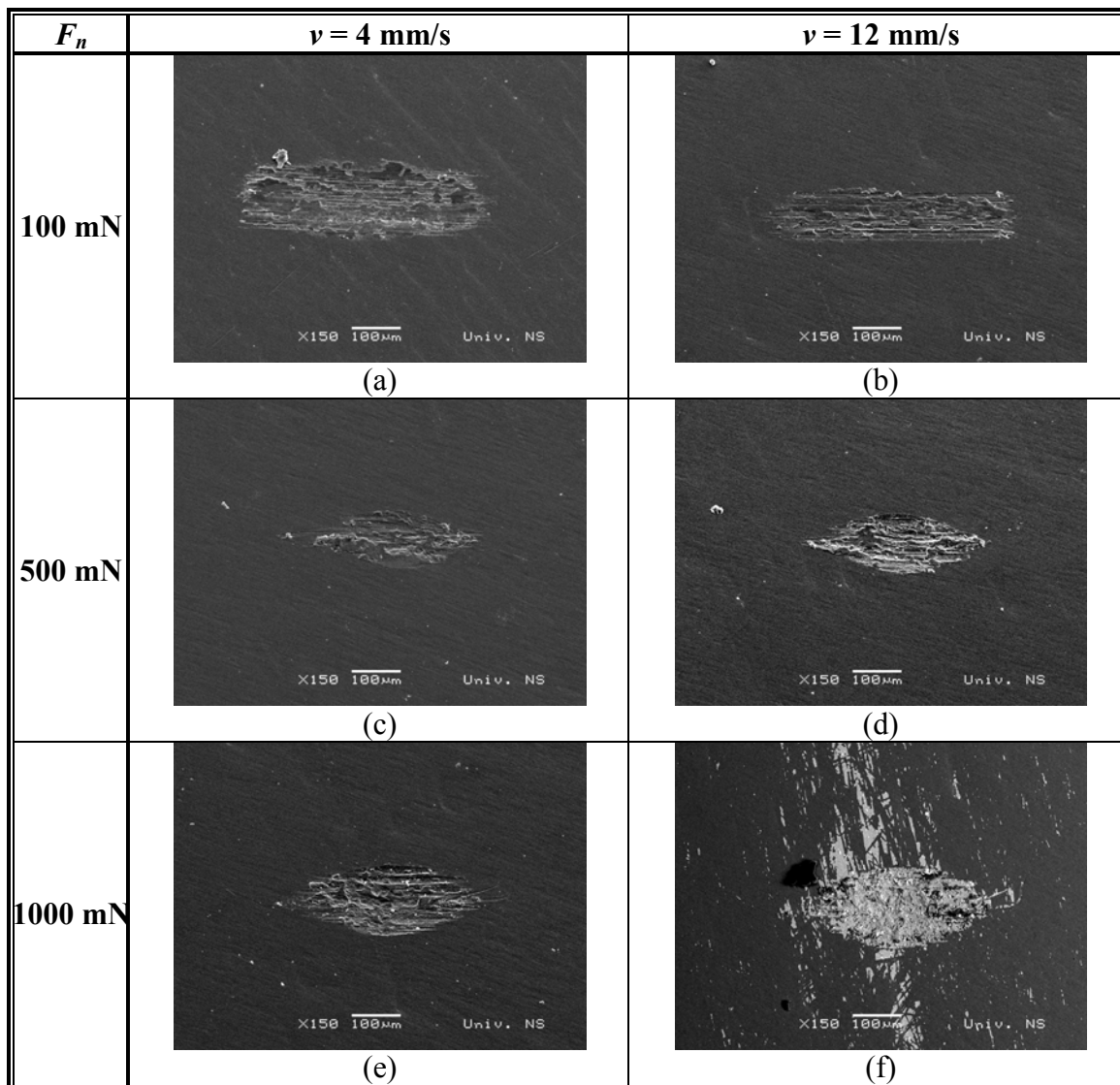


100 mN i  $v = 4$  mm/s. Sa povećanjem brzine klizanja tribo sloj trpi veća kontaktna naprezanja, što dovodi do ljušpanja i pojave krupnijih čestica produkata habanja na plastično deformisanoj površini traga i pri opterećenjima  $F_n \leq 250$  mN (slika 9.24d). Do najveće delaminacije materijala dolazi pri kontaktnom opterećenju od 500 mN, ali se produkti habanja ne nagomilavaju na površini traga sve do najveće brzine klizanja (slika 9.24e). Veća kontaktna opterećenja dovode do promene dominantnog mehanizma habanja i pojave mikropslina u centralnom delu traga (slika 9.24f), čijim spajanjem može doći do delaminacije materijala i stvaranja većih kratera na mestu najvećeg kontaktnog naprezanja.



Slika 9.24. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O nakon linearno naizmeničnog kretanja bez Ringer-ovog rastvora. Uslovi habanja: (a)  $F_n = 100$  mN,  $v = 4$  mm/s, (b)  $F_n = 500$  mN,  $v = 4$  mm/s, (c)  $F_n = 1000$  mN,  $v = 4$  mm/s, (d)  $F_n = 250$  mN,  $v = 8$  mm/s, (e)  $F_n = 500$  mN,  $v = 12$  mm/s, (f)  $F_n = 1000$  mN,  $v = 8$  mm/s.

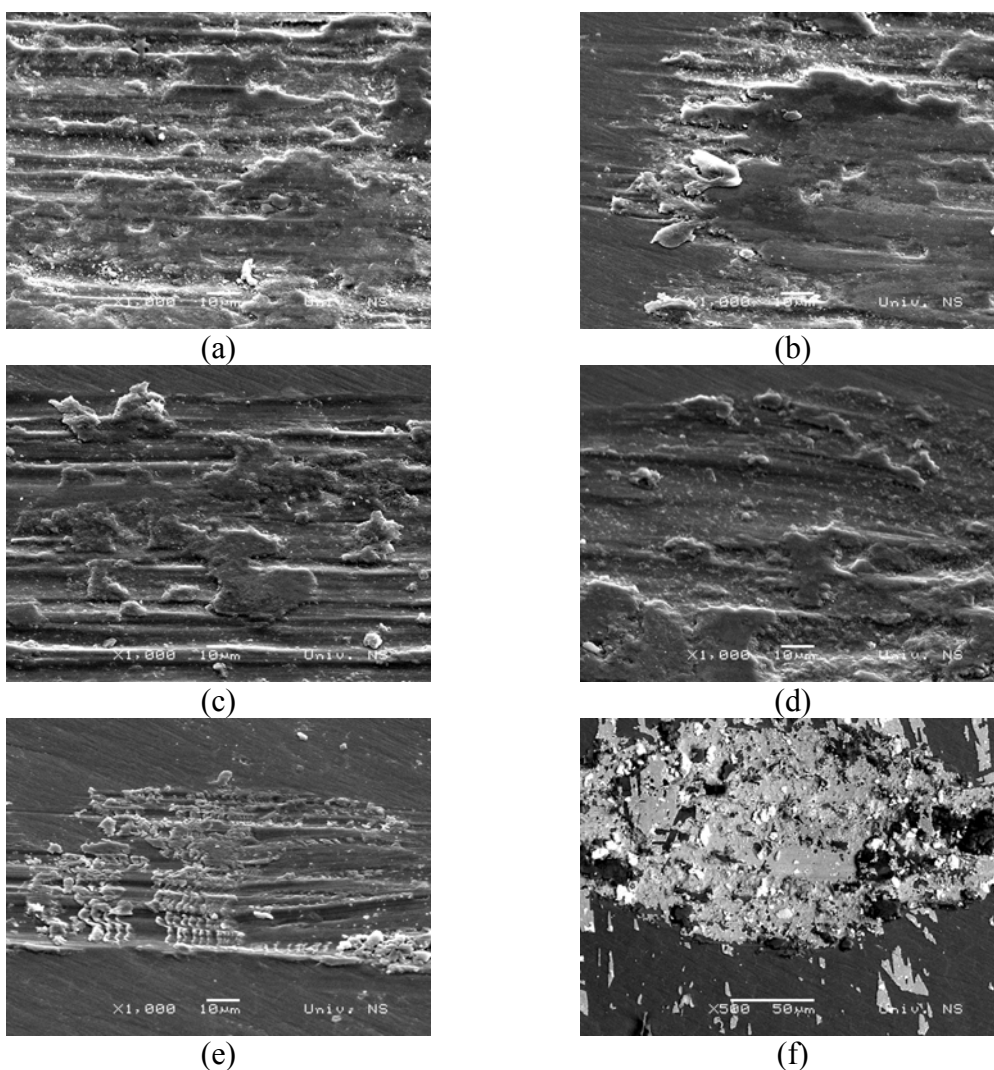
U prisustvu Ringer-ovog rastvora stepen oštećenja kontaktne površine legure se značajno menja. Osim što deluje kao lubrikant, Ringer-ov rastvor uzrokuje elektrohemijske reakcije na kontaktnoj površini legure, koje mogu uticati na mehanizam i brzinu habanja. Tako se na kontaktnoj površini legure lamelarne mikrostrukture zapažaju veća oštećenja nastala plastičnom deformacijom, adhezivnim habanjem i transferom materijala (slika 9.25).



Slika 9.25. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + peč nakon linearno naizmeničnog kretanja u Ringer-ovom rastvoru.

Adhezivne brazde prisutne u pravcu klizanja se zapažaju već pri kontaktnom opterećenju od 100 mN nezavisno od brzine klizanja (slike 9.25a i b). Brazde su relativno uske sa znacima tečenja materijala i malim kraterima (slika 9.26a). Krupniji

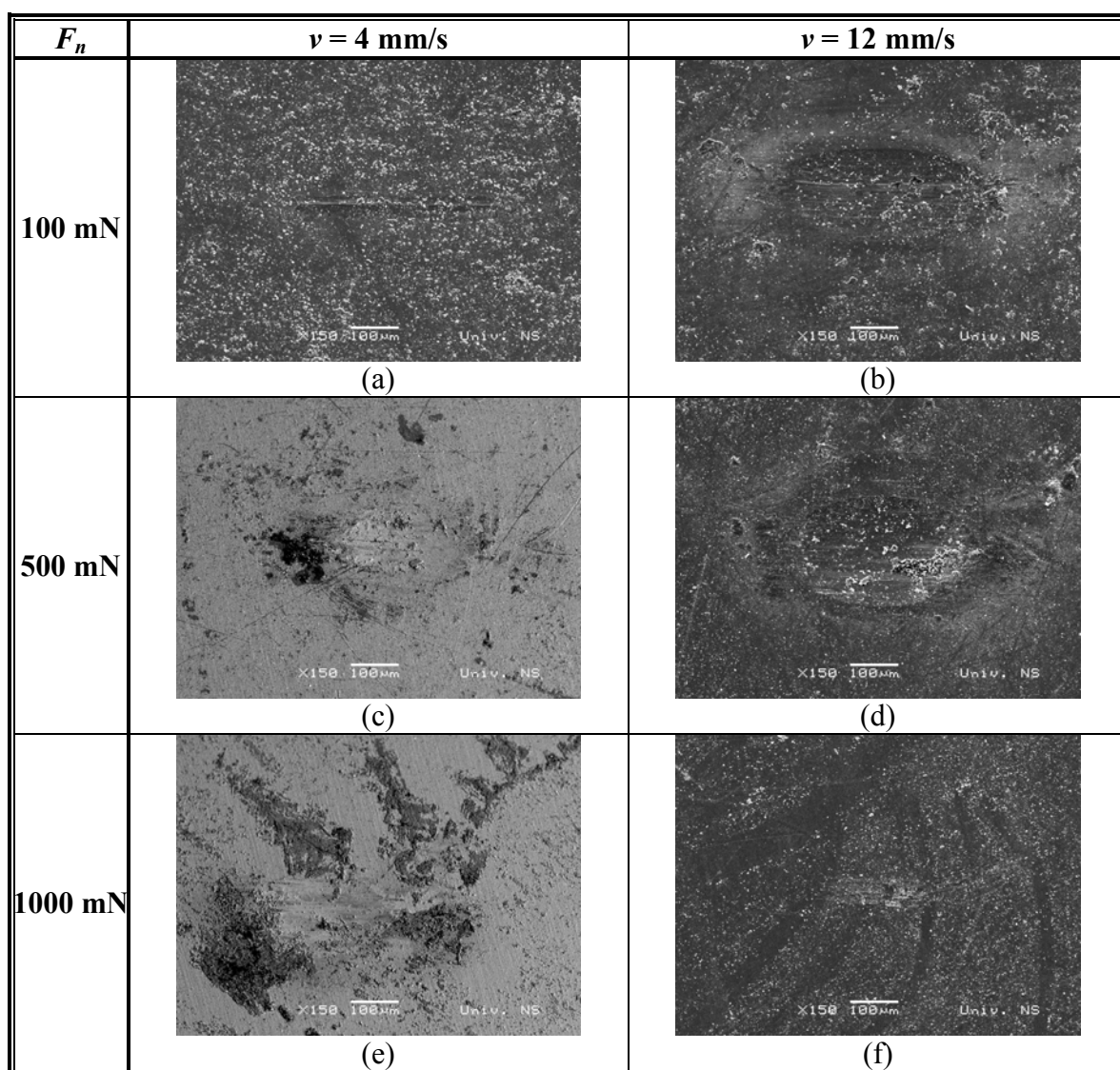
produkti habanja se ne zapažaju. Samo manja količina sitnih čestica popunjava plitke brazde na krajevima traga (slika 9.26b), što ukazuje na dobru adheziju materijala u zoni kontakta. Isti mehanizmi habanja deluju i pri većim brzinama klizanja. Međutim, pri većim brzinama klizanja trag se sužava, brazde su dublje i bez znakova većeg tečenja materijala (slika 9.26c).



Slika 9.26. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + peč nakon linearno naizmeničnog kretanja u Ringer-ovom rastvoru. Uslovi habanja: (a), (b)  $F_n = 100$  mN,  $v = 4$  mm/s, (c)  $F_n = 100$  mN,  $v = 12$  mm/s, (d)  $F_n = 500$  mN,  $v = 4$  mm/s, (e)  $F_n = 250$  mN,  $v = 8$  mm/s, (f) BSE,  $F_n = 500$  mN,  $v = 8$  mm/s.

Sa povećanjem kontaktnog opterećenja menja se geometrija traga (slike 9.25c, d, e i f). Oštećenja su u obliku elipsoida pri svim kontaktnim opterećenjima. Pri tome dolazi do veće delaminacije materijala (slika 9.26d). Mada plitke adhezivne trake, sa znacima koji

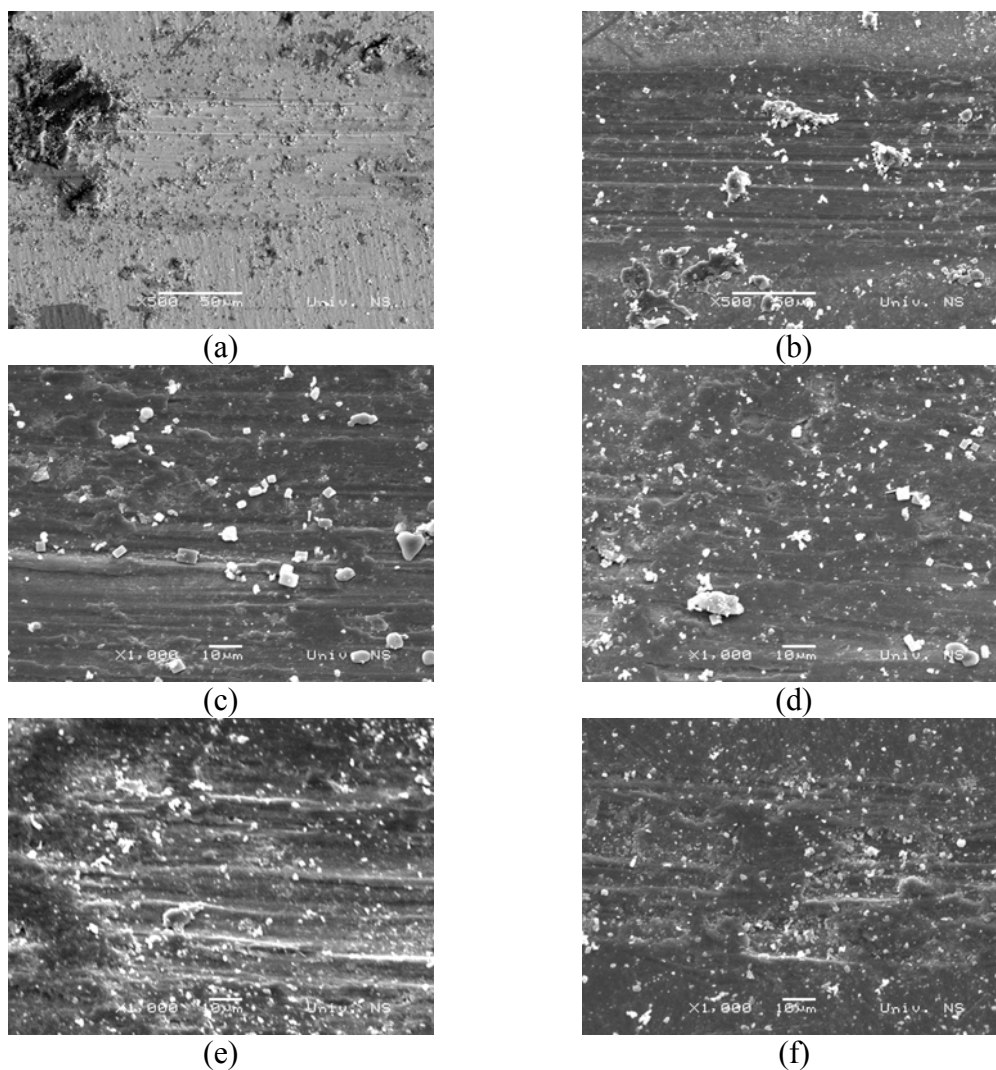
ukazuju na stvaranje zamorne prsline (slika 9.26e), su veoma široke. Da ipak ne dolazi do većeg gubitka materijala pokazuju male nakupine većih čestica produkata habanja. Pojava delova traga habanja drugačije prirode (slika 9.26f) navodi na pretpostavku da se na kontaktnoj površini legure stvara oksidni film, koji se lako uklanja. Pri manjim brzinama klizanja odvojeni delovi se ne zadržavaju u kontaktnoj zoni para, jer ih Ringer-ov rastvor odnosi u periodu između dva kontakta. Pri najvećoj brzini klizanja nema dovoljno vremena za obnovu oksidnog filma i uklanjanje produkata habanja, na šta ukazuju i aglomerati krupnijih čestica u blizini traga (slika 9.25f).



Slika 9.27. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 750 °C/1h + peč nakon linearno naizmeničnog kretanja u Ringer-ovom rastvoru. (c), (e) BSE.

Pojava veće količine produkata habanja u okolini traga habanja na kontaktnoj površini legure ravnoosne mikrostrukture (slika 9.27) ukazuje na to da oksidni film, koji se stvara tokom habanja, ne pokazuje dobra mehanička svojstva, što ima za posledicu odvajanje filma i slabu zaštitu kontaktne površine od daljeg habanja. Stvaranje oksidnog filma se najbrže odvija pri najmanjoj brzini klizanja i kontaktnim opterećenjima  $F_n \leq 250$  mN. Međutim, mala otpornost legure sporo hladene iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti prema plastičnoj deformaciji, čak i pri tako malim kontaktnim opterećenjima, dovodi do loma oksidnog sloja, njegovog usitnjavanja i ravnomerne raspodele finih čestica produkata habanja (slika 9.27a), što ima za posledicu povećanje trenja. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja trag se širi, elipsoidnog je oblika i relativno je glatke površine sa znacima plastične deformacije materijala (slike 9.28a i b). Pri  $v = 4$  mm/s produkti habanja se nagomilavaju neposredno iza traga i samo poneka krupna čestica se zapaža na površini traga (slika 9.27c). Pri srednjem kontaktnom opterećenju čestice su krupnije i odgovaraju malim kraterima koji su nastali adhezivnim habanjem. Pri najvećem kontaktnom opterećenju produkti habanja su sitniji i uglavnom nagomilani iza traga (slika 9.27e), ali je oštećenje površine i dalje relativno glatko što ukazuje na manje trenje. Zapaža se, međutim, da je ukupna količina produkata habanja manja nego kada se ciklično klizanje odvija bez prisustva Ringer-ovog rastvora, što je verovatno posledica veće adhezivne čvrstoće u datim uslovima. To posebno dolazi do izražaja pri većim brzinama klizanja nezavisno od kontaktnog opterećenja (slike 9.28c, d, e i f). Na površini traga habanja se uočavaju plitke trake plastično deformisanog materijala sa znacima delaminacije i ravnomerno raspoređenim česticama produkata habanja. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja se povećava zastupljenost adhezivnog habanja, a čestice su sitnije i popunjavaju sve veće kratere.

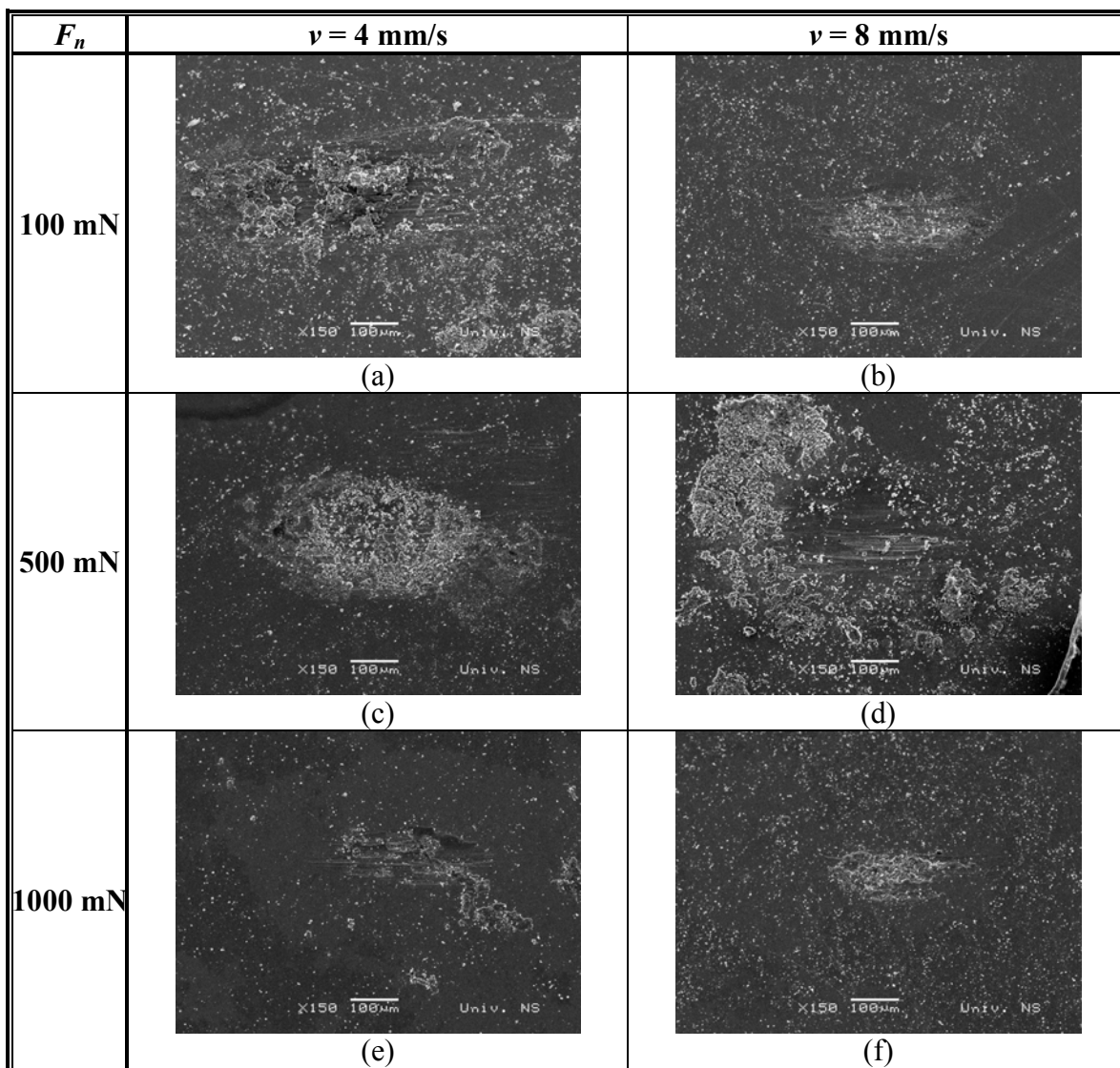
Koroziono habanje je, pak, u većoj meri zastupljeno kod legure martenzitne mikrostrukture (slika 9.29).



Slika 9.28. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 750 °C/1h + peč nakon linearno naizmeničnog kretanja u Ringer-ovom rastvoru. Uslovi habanja: (a) BSE,  $F_n = 100$  mN,  $v = 8$  mm/s, (b)  $F_n = 750$  mN,  $v = 8$  mm/s, (c)  $F_n = 100$  mN,  $v = 12$  mm/s, (d)  $F_n = 500$  mN,  $v = 12$  mm/s, (e)  $F_n = 750$  mN,  $v = 12$  mm/s, (f)  $F_n = 1000$  mN,  $v = 12$  mm/s.

Veće oštećenje kontaktne površine sa nagomilanim česticama produkata habanja se zapaža već pri kontaktnom opterećenju od 100 mN i brzini klizanja od 4 mm/s (slika 9.29a). Uočavaju se plitke brazde plastično deformisanog materijala, velike prsline i aglomerati usitnjenih čestica, koje dodatno doprinose abrazivnom habanju kontaktne površine legure (slika 9.30a). Relativno glatka površina traga habanja može biti rezultat brzog stvaranja oksidnog filma na kontaktnoj površini legure [201], koji se tokom ponovljenih kontakata lomi, ali se ne odvaja u potpunosti na šta ukazuju i prisutne prsline. Odvojeni delovi sloja se usitnjavaju i nagomilavaju na površini traga habajući

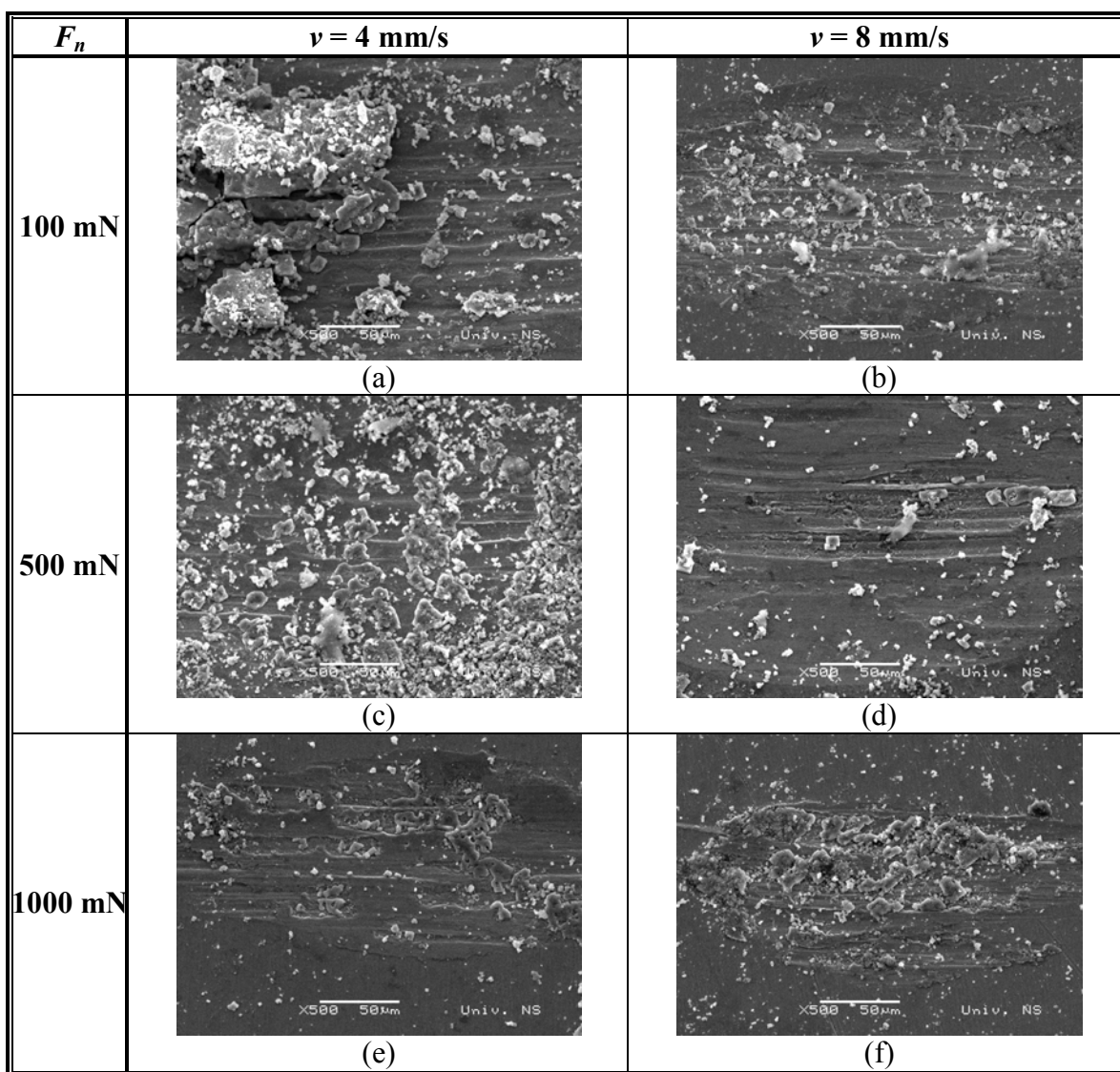
pojedine delove kontaktne površine. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja do 500 mN povećava se i oštećenje površine, ali su tragovi habanja plići sa slabo izraženim znacima abrazije, što ukazuje na manju vrednost koeficijenta trenja. Oksidni sloj nastao tokom habanja je tanji, lakše se odvaja i usitnjava. Tako usitnjene čestice se nagomilavaju oko krajeva traga sve do  $F_n = 500$  mN kada prekrivaju centralni deo traga (slike 9.29c i 9.30c).



Slika 9.29. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O nakon linearno naizmeničnog kretanja u Ringer-ovom rastvoru.

Pri najvećem kontaktnom opterećenju veličina traga habanja se smanjuje i dominantni mehanizam habanja se menja (slike 9.29e i 9.30e). Površina traga je neravna sa znacima plastične deformacije i delaminacije materijala. Produkti habanja su prisutni

u maloj količini i udaljeniji su od traga, što navodi na pretpostavku da je stvaranje oksidnog filma otežano usled čega dolazi do transfera materijala na kontaktnu površinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para. Pri srednjoj brzini klizanja površina traga je manja i prekrivena sitnim česticama produkata habanja (slika 9.30b), osim u slučaju kontaktnih opterećenja od 250 mN i 500 mN kada dolazi do intenzivnog habanja (slike 9.29b, d i f). Velika količina produkata habanja i glatka površina traga sa veoma plitkim plastično deformisanim trakama (slika 9.30d) ukazuje na to da je osnovni mehanizam habanja abrazija.

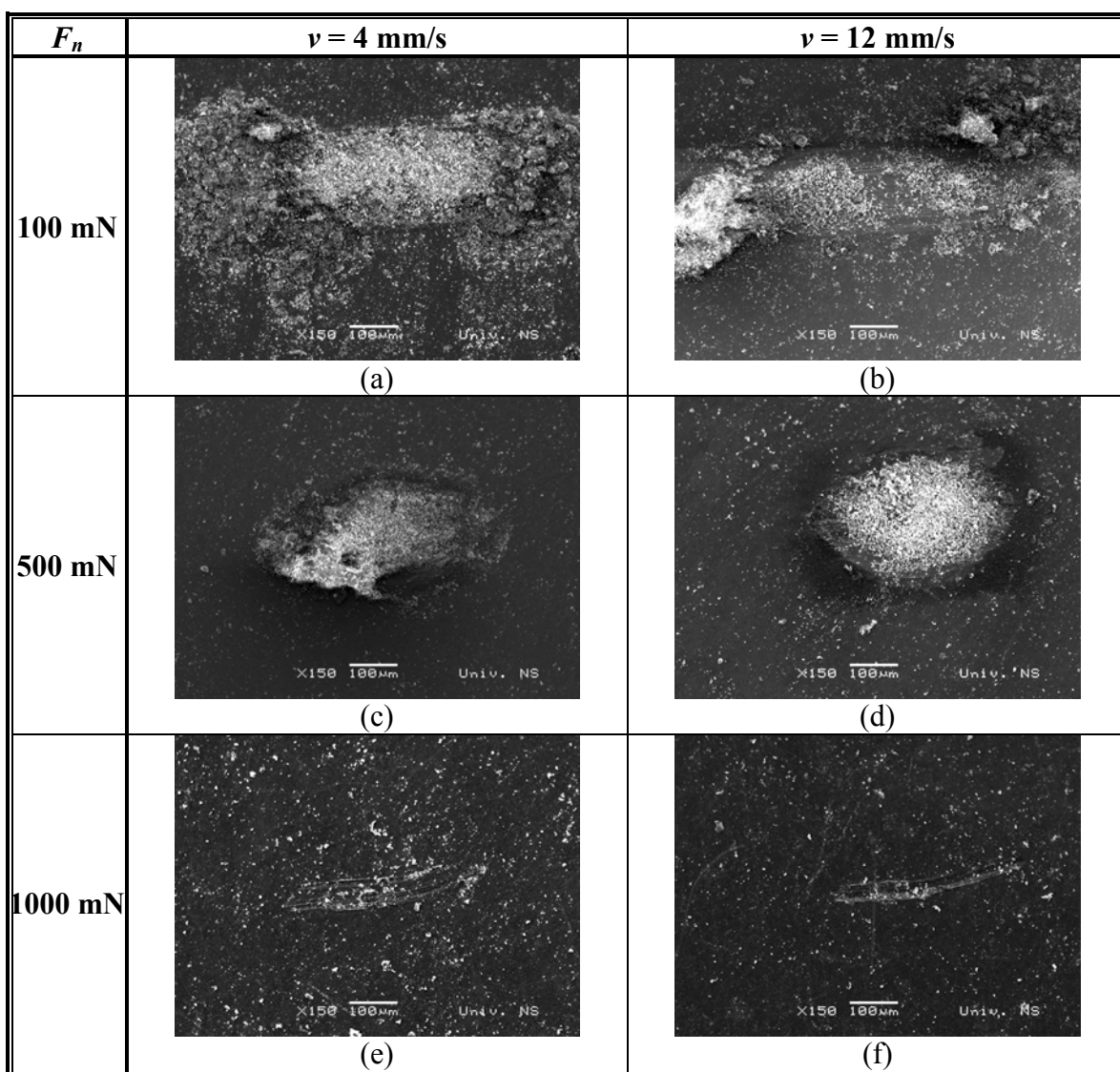


Slika 9.30. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 1000 °C/1h +  $\text{H}_2\text{O}$  nakon linearno naizmeničnog kretanja u Ringer-ovom rastvoru.

Može se pretpostaviti da se kontaktna površina brzo repasivizira, ali da je oksidni film manje kohezivne čvrstoće zbog čega se lako lomi i uklanja. Što je



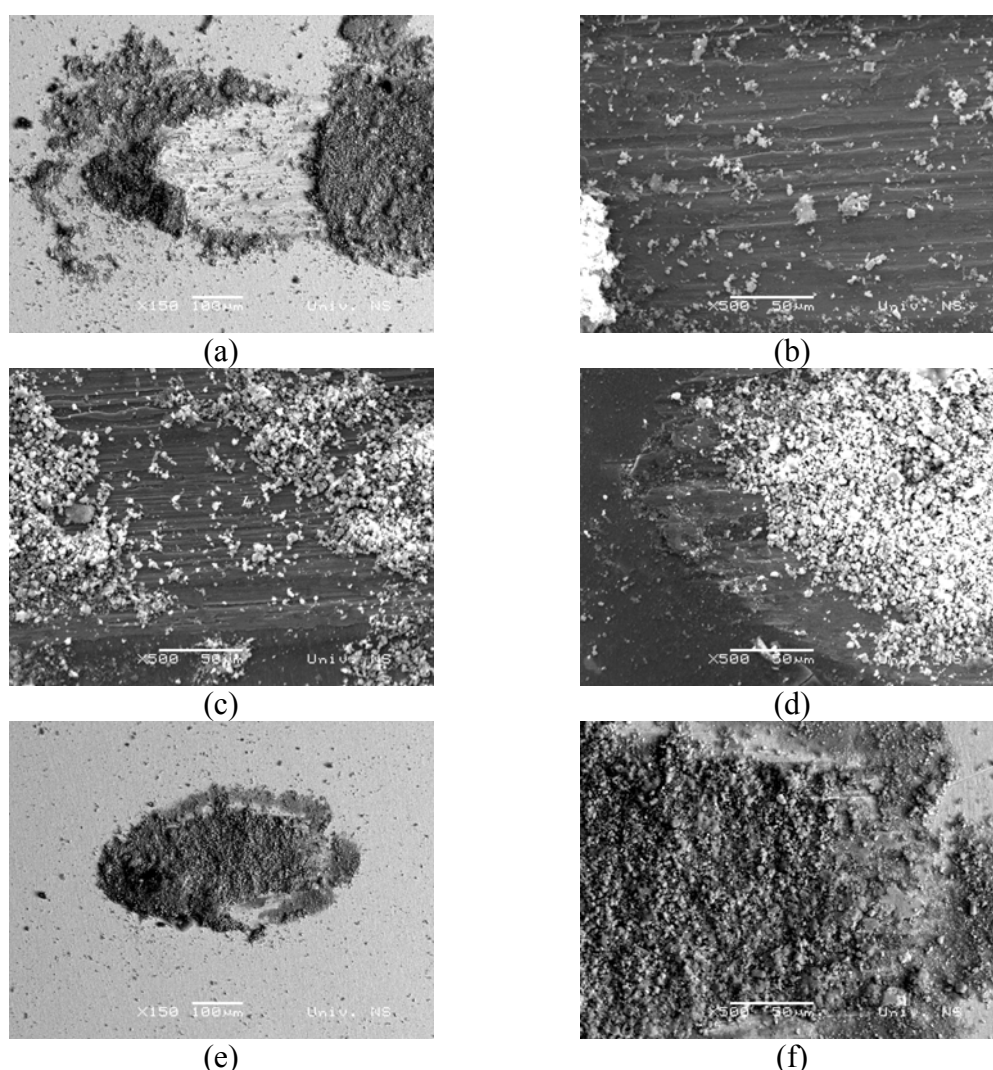
kontaktno opterećenje veće oksidni film se teže obnavlja pa se već pri  $F_n = 500$  mN zapažaju prvi znaci adhezije. Pri najvećem kontaktnom opterećenju dominira adhezivno habanje usled manjeg dejstva Ringer-ovog rastvora kao lubrikanta. Mali krateri nastali delaminacijom materijala se jasno uočavaju u centralnom delu traga habanja (slika 9.30f). Sa daljim povećanjem brzine klizanja se smanjuje kontaktno opterećenje pri kom dolazi do promene dominantnog mehanizma habanja, što se manifestuje manjom brzinom habanja odnosno manjom količinom produkata habanja nastalih pri kontaktnim opterećenjima  $F_n > 250$  mN.



Slika 9.31. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O nakon linearno naizmeničnog kretanja u Ringer-ovom rastvoru.

Očigledno da brzo hlađenje sa temperature zagrevanja ima za posledicu brže habanje legure u Ringer-ovom rastvoru. Negativni uticaj metastabilne mikrostrukture

posebno dolazi do izražaja kada je legura brzo hladena iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti. Kao što se sa slike 9.31 vidi pri svim brzinama klizanja i kontaktnim opterećenjima  $F_n \leq 500$  mN dolazi do znatno većeg oštećenja kontaktne površine legure nego u slučaju klizanja bez prisustva Ringer-ovog rastvora u zoni kontakta. Stvaranje sloja usitnjenih čestica produkata habanja preko cele površine traga i oko njega se zapaža pri najmanjem kontaktnom opterećenju i brzini klizanja od 4 mm/s (slika 9.31a). Rezultat toga je veliko trenje, na šta ukazuje gotovo 3 puta veća vrednost koeficijenta trenja. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja (slike 9.32a i b) i brzine klizanja (slike 9.31b i 9.32c) smanjuje se količina oksidisanih čestica, tako da se na površini traga habanja jasno zapažaju zone plastično deformisanog materijala.



Slika 9.32. SEM, površina Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O nakon linearno naizmeničnog kretanja u Ringer-ovom rastvoru. Uslovi habanja: (a) BSE,  $F_n = 250$  mN,  $v = 4$  mm/s, (b)  $F_n = 250$  mN,  $v = 4$  mm/s, (c)  $F_n = 100$  mN,  $v = 12$  mm/s, (d)  $F_n = 500$  mN,  $v = 12$  mm/s, (e), (f) BSE,  $F_n = 500$  mN,  $v = 4$  mm/s.

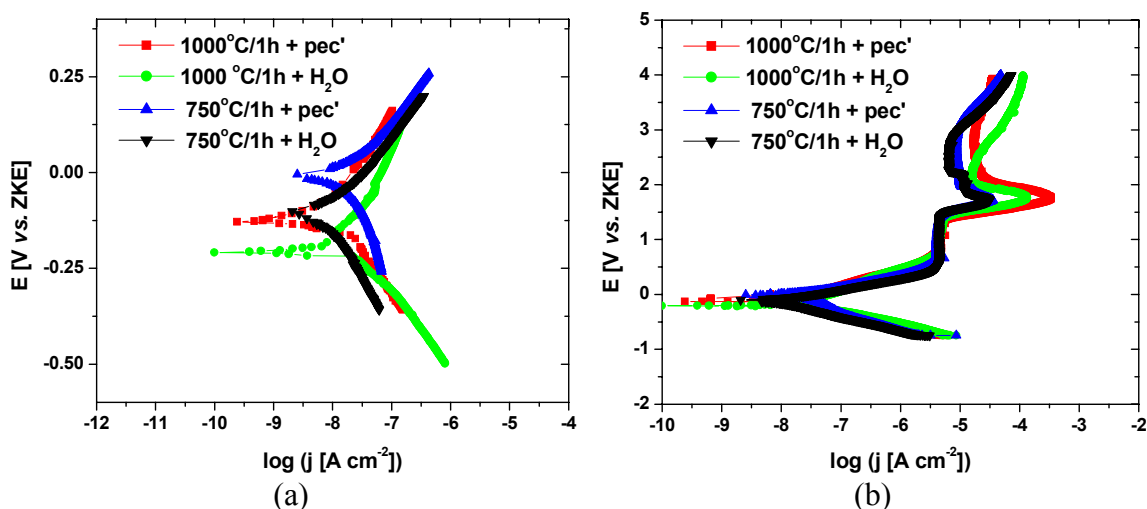
Plitke brazde, nastale abrazijom, postaju sve uže sa povećanjem brzine klizanja (slike 9.32b i c). Smanjenje ukupnog gubitka materijala se ogleda i u manjoj količini sitnih čestica prisutnih u okolini traga habanja, u vidu aglomerata grupisanih uz vodeće ivice traga. Pri  $F_n = 500$  mN sitne čestice ponovo prekrivaju celu površinu kontaktne zone (slike 9.31c i d). Međutim, sitne čestice se pri najmanjoj brzini klizanja nagomilavaju i izvan traga. Javljaju se u vidu oreola (slika 9.32e), koji je od sloja čestica na površini traga odvojen uskom glatkom zonom plastičnog tečenja materijala u pravcu klizanja (slika 9.32f). Pri većim brzinama klizanja ta spoljna zona plastično deformisanog materijala je šira, dok je učešće oksidisanih čestica u ukupnom procesu habanja manje (slika 9.32d). Sa daljim povećanjem kontaktnog opterećenja, površina traga prekrivena produktima habanja se smanjuje da bi pri  $F_n = 1000$  mN gotovo izostala abrazija oksidisanim česticama (slike 9.31e i f). Pokazalo se da pri velikim kontaktnim opterećenjima ( $F_n \geq 750$  mN) brzina klizanja i prisustvo Ringer-ovog rastvora ne pokazuju veći uticaj.

### **9.1.1.3. Elektrohemijske karakteristike**

#### *9.1.1.3.1. Karakterizacija na sobnoj temperaturi*

Krive anodne i katodne polarizacije legure Ti-6Al-4V ELI različite mikrostrukture u Ringer-ovom rastvoru prikazane su na slici 9.33, a vrednosti korozionog potencijala  $E_{kor}$  i gustine struje korozije  $j_{kor}$ , određene iz nagiba Tafel-ove krive (slika 9.33a), date su u tabeli 9.3. Može se uočiti da je oblik i položaj potenciodinamičkih polarizacionih krivih za razmatrana termički obrađena stanja legure sličan (slika 9.33b). Sa pozitiviranjem potencijala do približno 600-850 mV (ZKE), zavisno od mikrostrukturnog stanja legure, gustina struje raste do  $4,0-4,7 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, a zatim se ne menja sve do približno 1400 mV (ZKE) kada dolazi do prekida pasivnosti i ponovnog porasta gustine struje. Pri potencijalu od približno 1750 mV (ZKE) dolazi do izrazitog pada gustine struje i pojave strujnog pika verovatno usled oksidacije Ti<sup>3+</sup> jona, koji difunduju kroz pasivni film do rastvora, u Ti<sup>4+</sup> jone [237] ili oksidacije drugih jona iz rastvora [238,239]. Iznad 1900 mV (ZKE) se javlja drugi zastoje u porastu gustine struje. Međutim, gustina struje ne ostaje konstantna do kraja anodne polarizacije već pri određenom potencijalu ponovo naglo raste. Pri tome se veličina strujnog pika, opseg

potencijala i gustina struje sekundarne pasivacije za različita mikrostrukturalna stanja bitno razlikuju.



Slika 9.33. Tafel-ove (a) i potenciodinamičke (b) polarizacione krive termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.

Tabela 9.3. Elektrohemijski parametri za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.

Termička obrada	Mikrostruktura	$E_{kor}$ [mV (ZKE)]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]
1000 °C/1h+peč	Lamelarna	-120	1,12
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Martenzitna	-200	1,95
750 °C/1h+peč	Ravnoosna	-10	7,1
750 °C/1h+ H <sub>2</sub> O	Globularna	-107	4,6

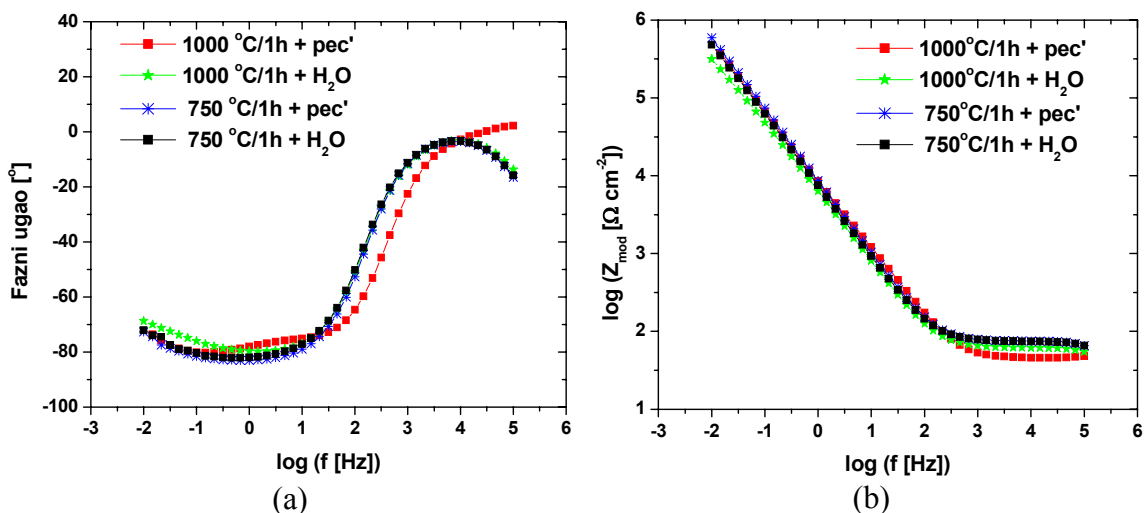
Naime, krive anodnog rastvaranja legure za različita mikrostrukturalna stanja se gotovo poklapaju do potencijala od približno 1750 mV (ZKE). Razlika se zapaža u potencijalu početka pasivacije i opsegu potencijala pasivne oblasti. Tako je legura u stanju nakon hlađenja iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti pasivna u opsegu potencijala od 610-1445 mV (ZKE) odnosno 690-1380 mV (ZKE), dok u stanju nakon hlađenja iz  $\beta$  oblasti pasivira u opsegu potencijala od 800-1360 mV (ZKE) odnosno 850-1300 mV (ZKE), zavisno od ostvarene brzine hlađenja.

Mikrostrukturne promene nastale hlađenjem iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti dovode do promena u anodnoj polarizaciji legure tek pri višim potencijalima. Ove promene se ogledaju u znatnom smanjenju strujnog pika i gustine struje u celom opsegu potencijala pasivne oblasti iznad 1900 mV (ZKE). Gustina struje pri potencijalu strujnog pika od približno 1740 mV (ZKE) iznosi  $3,4 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> za razliku od  $1,3 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> i  $3,6 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> u

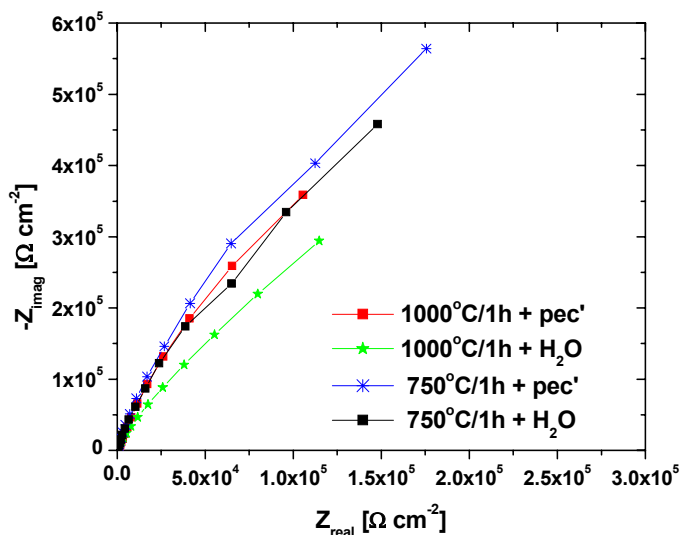
slučaju martenzitne odnosno lamelarne mikrostrukture pri potencijalu strujnog pika od 1760 mV (ZKE). Anodna polarizaciona kriva legure ravnoosne odnosno globularne mikrostrukture pokazuje, takođe, da je gustina struje pasivacije za jedan do dva reda veličina manja ( $6,7-9,0 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> u odnosu na  $1,8 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>), što ukazuje na veću korozionu otpornost legure u stanju nakon hlađenja iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti. U prilog tome govori i činjenica da je korozioni potencijal legure u stanju nakon hlađenja iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti pozitivniji nego kada je legura hlađena iz  $\beta$  oblasti (tabela 9.3). Pri tome, legura ravnoosne mikrostrukture pokazuje nešto bolju korozionu postojanost. Oblast sekundarne pasivnosti ne menja svoj položaj na krivoj anodne polarizacije, gustine struje su približno iste i reda veličina  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, ali se javlja u širem opsegu potencijala (2000-3000 mV (ZKE)) nego u slučaju globularne mikrostrukture (1870-2700 mV (ZKE)). Takođe se pri potencijalima iznad 1750 mV (ZKE) ne javlja postepeni pad gustine struje i pojava dva zastoja, koja su karakteristična za anodnu polarizacionu krivu legure globularne mikrostrukture. Naime, pri anodnoj polarizaciji legure brzo hlađene iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti prvo dolazi do malog pada gustine struje u opsegu potencijala od 1740-1870 mV (ZKE) koji je praćen zastojem do potencijala od 2200 mV (ZKE). Sa daljim pozitiviranjem potencijala gustina struje nastavlja da se smanjuje do  $6,7 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, a zatim održava konstantnom do potencijala od 2700 mV (ZKE) kada naglo raste, verovatno usled izdvajanja kiseonika mada uzrok može biti i nedovoljna otpornost prema piting koroziji [239,240]. Lošija koroziona postojanost legure globularne mikrostrukture može se objasniti manjim udelom  $\alpha$  faze nego u ravnoosnoj mikrostrukturi, koji je praćen odgovarajućom preraspodelom legirajućih elemenata.

Da koroziona otpornost Ti-6Al-4V ELI legure zavisi od primenjene termičke obrade je potvrdila i anodna polarizacija legure lamelarne mikrostrukture sa najvećim udelom  $\alpha$  faze. Veća gustina struje u oblasti sekundarne pasivnosti između potencijala 2300 mV (ZKE) i 3350 mV (ZKE) nego u slučaju mikrostrukture nastale hlađenjem iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti ukazuje na pogoršanje otpornosti ove legure prema koroziji u Ringerovom rastvoru sa povišenjem temperature rastvarajućeg žarenja, mada je znatno bolja postojanost prema pitingu. Promena mikrostrukture usled brzog hlađenja iz  $\beta$  oblasti dovodi do još negativnijeg korozionog potencijala i pogoršanja otpornosti u odnosu na ostale primenjene režime termičke obrade i to u oblasti sekundarne pasivnosti. Zastoj u porastu gustine struje se javlja u veoma uskom opsegu potencijala, a do izrazitog rasta gustine struje dolazi već pri potencijalu od 2200 mV (ZKE). Međutim, taj porast gustine struje nije toliko izrazit kao u slučaju legure hlađene iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti.

Iako nešto veća gustina struje pasivne oblasti ukazuje na manju stabilnost oksidnog filma nastalog tokom anodne polarizacije legure lamelarne i martenzitne mikrostrukture, gustina struje pasivacije legure u sva četiri termički obrađena stanja je relativno mala. To potvrđuje da je legura veoma otporna prema koroziji u Ringer-ovom rastvoru nezavisno od mikrostrukture. Na malu brzinu korozije ove legure titana ukazuju i veoma male gustine struje korozije (reda veličina nA/cm<sup>2</sup>).



Slika 9.34. Bode-ovi dijagrami za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.



Slika 9.35. Nyquist-ovi dijagrami za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.

Više podataka o debljini pasivnog filma, njegovoj kompaktnosti i stabilnosti pružila su SEI merenja. Impedansni dijagrami su prikazani na slikama 9.34 i 9.35.

Bode-ovi dijagrami (modul impedanse  $|Z|$  i fazni ugao  $\theta$  u funkciji frekvencije  $f$ ) za različita mikrostrukturalna stanja legure su slični (slika 9.34) i ukazuju na veliku kapacitivnost, što je tipično za metale podložne pasivaciji. Visoke vrednosti modula impedanse (reda veličina  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) pri niskim frekvencijama i fazni ugao blizak  $-80^\circ$  u opsegu niskih i srednjih frekvencija od 0,1-10 Hz ukazuju da je u svim slučajevima pasivni film veoma stabilan. Na dobra zaštitna svojstva oksidnog filma ukazuje i polukružni oblik Nyquist-ovih dijagrama (slika 9.35).

Pad vrednosti  $|Z|$  i  $\theta$  sa frekvencijom označava dvoslojnost pasivnog filma [241]. Na Bode-ovim dijagramima se jasno uočavaju dve vremenske konstante u različitim oblastima frekvencija. U oblasti visokih frekvencija (1-100 kHz), koja se odnosi na spoljašnji porozni sloj, vrednosti  $|Z|$  ( $\leq 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) su konstantne a fazni ugao oko  $0^\circ$ . Linearni deo krive  $\log |Z| - \log f$  velikog nagiba ( $\approx -0,90$ ) i maksimalni fazni ugao u širem opsegu niskih i srednjih frekvencija se odnose na unutrašnji kompaktni sloj. Treba uočiti da je maksimalni fazni ugao za leguru brzo hlađenu iz  $\beta$  oblasti u nešto užem opsegu frekvencija, što ukazuje na nešto slabija zaštitna svojstva kompaktnog barijernog sloja pasivnog filma na površini legure martenzitne mikrostrukture. Osim toga, smanjenje faznog ugla do  $-70^\circ$  u oblasti niskih frekvencija usled doprinosa polarizacione otpornosti je veće nego za ostala termički obrađena stanja, na šta ukazuje i izvesno smanjenje vrednosti  $|Z|$  u oblasti niskih frekvencija (slika 9.34b). Nyquist-ovi dijagrami (slika 9.35), takođe, pokazuju najmanje vrednosti impedanse za leguru martenzitne mikrostrukture. S druge strane, fazni ugao u opsegu frekvencija od 0,01-10 kHz pokazuje isti trend promena kao za leguru hlađenu iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti. Međutim, fazni ugao za leguru lamelarne mikrostrukture nastale sporim hlađenjem iz  $\beta$  oblasti je veći u istom opsegu frekvencija (slika 9.34a), što znači da je porozni sloj pasivnog filma deblji. U opsegu frekvencija od 10-100 kHz je, pak, manji i pri 100 kHz oko  $0^\circ$ , dok je za ostala mikrostrukturalna stanja legure blizak  $-20^\circ$ . Na deblji porozni sloj oksidnog filma ukazuju i vrednosti  $|Z|$  u opsegu frekvencija od 1-100 kHz, koje su najmanje za leguru lamelarne mikrostrukture i iznose  $\approx 50 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (slika 9.34b).

Impedansni parametri dobijeni ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka pokazali su da debljina poroznog sloja ne utiče bitno na otpornost legure prema koroziji u Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi. Kao što se iz tabele 9.4 vidi, otpornost unutrašnjeg kompaktnog sloja pasivnog filma na površini legure lamelarne, martenzitne i globularne mikrostrukture  $R_b$  je velika ( $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) i za jedan do dva reda veličina veća od otpornosti spoljašnjeg poroznog sloja ukazujući na bolja zaštitna svojstva barijernog

sloja. Takođe, kapacitivnost poroznog sloja  $C_p$  je veća od kapacitivnosti barijernog sloja  $C_b$ , posebno za leguru lamelarne mikrostrukture, što govori u prilog pretpostavke da korozionu otpornost legura titana određuju svojstva barijernog sloja pasivnog filma [241,242].

Tabela 9.4. Impedansni parametri za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.

Termička obrada	Spoljašnji porozni sloj			Unutrašnji kompaktni sloj		
	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$C_p$ [F/cm <sup>2</sup> ]	$n_p$	$R_b$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$C_b$ [F/cm <sup>2</sup> ]	$n_b$
1000 °C/1h+peć	$2,10 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,890	$3,31 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,986
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	$5,90 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,900	$1,43 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,930
750 °C/1h+peć	$3,05 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,923	$6,55 \cdot 10^3$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	0,560
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	$2,51 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,910	$4,67 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,510

Najbolja barijerna svojstva ima pasivni film na površini legure lamelarne mikrostrukture. Na to ukazuje velika otpornost  $R_b$  i kapacitivnost  $C_b$  reda veličina  $10^{-6}$  F/cm<sup>2</sup>. Vrednost koeficijenta  $n_b$  je veoma bliska 1 ( $n_b \approx 0,99$ ) i pokazuje da je unutrašnji sloj pasivnog filma u ovom slučaju potpune kapacitivnosti. Tanji barijerni sloj pasivnog filma na površini legure martenzitne mikrostrukture (vrednost za  $C_b$  je veća za red veličina) ima lošija zaštitna svojstva, iako pokazuje skoro potpunu kapacitivnost ( $n_b = 0,93$ ). Naime, debljina oksidnog sloja  $d$  je obrnuto proporcionalna kapacitivnosti  $C$  i može se odrediti iz izraza  $C = \varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot A/d$ , gde je  $\varepsilon$  dielektrična konstanta oksida,  $\varepsilon_o$  dielektrična permitivnost vakuuma ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m), a  $A$  površina oksidnog sloja [241]. Dakle, sa povećanjem debljine oksidnog sloja smanjuje se njegova kapacitivnost. Tako je kompaktni sloj pasivnog filma na površini legure lamelarne mikrostrukture najdeblji, a na površini legure ravnoosne mikrostrukture najtanji.

Vrednosti koeficijenta  $n_b$  za leguru hlađenu iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti su manje nego za leguru hlađenu iz  $\beta$  oblasti i bliske su vrednosti 0,5, što ukazuje na odvijanje difuzionih procesa. Može se pretpostaviti da je razlog tome dvofazna mikrostruktura i veći udeo  $\beta$  faze bogatije vanadijumom nego u mikrostrukturi lamelarne morfologije. Naime, Vasilescu i saradnici [243] su pokazali da u slučaju ( $\alpha+\beta$ ) mikrostrukture dolazi do veće difuzije metalnih jona u okolni fiziološki rastvor. Prema Tamilselvi-ju i saradnicima [210] difuzioni procesi u pasivnom filmu se odvijaju usled rastvaranja oksida vanadijuma, što dovodi i do pojave difuzije praznina u oksidnom sloju legure. Ovo je u saglasnosti sa zapažanjima drugih autora [244], koji navode da vanadijum difunduje ka



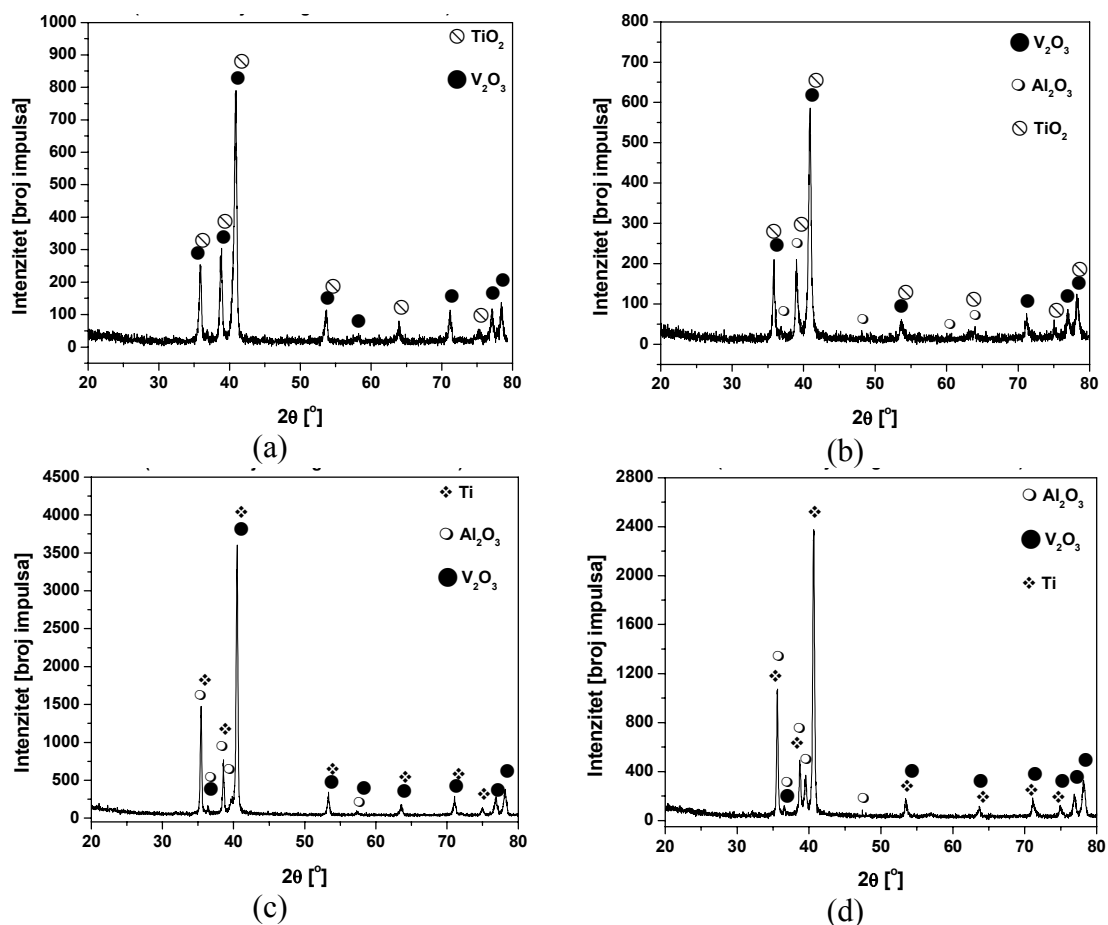
površini legure titana gde oksidiše i gradi male količine  $V_2O_5$ ,  $VO_2$  i  $V_2O_3$  oksida na spoljašnjoj površini pasivnog filma. Velika otpornost  $R_b$  tankog unutrašnjeg sloja pasivnog filma na površini legure globularne mikrostrukture, koja je veća i od otpornosti unutrašnjeg sloja filma na površini legure lamelarne mikrostrukture, ukazuje da pasivni film i u ovom slučaju pokazuje dobra barijerna svojstva i štiti leguru od korozije. Najslabija zaštitna svojstva pokazuje barijerni sloj pasivnog filma na površini legure ravnoosne mikrostrukture. Otpornost  $R_b$  ovog veoma tankog barijernog sloja je za dva reda veličina manja u odnosu na otpornost koju pruža oksidni sloj najboljih barijernih svojstava, što je u saglasnosti sa 7 puta većom gustinom struje korozije  $j_{kor}$  (tabela 9.3), iako su one za sva mikrostrukturna stanja legure izuzetno male.

Otpornost spoljašnjeg poroznog sloja  $R_p$  pasivnog filma na površini legure hlađene iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti je, međutim, velika (reda veličina  $10^6 \Omega \cdot cm^2$ ) i za jedan do dva reda veličina veća od otpornosti spoljašnjeg sloja pasivnog filma na površini legure hlađene iz  $\beta$  oblasti. Pokazalo se, takođe, da je velike kapacitivnosti ( $n_p > 0,90$ ), što ukazuje na sporije odvijanje difuzionih procesa i manju poroznost sloja. Veću otpornost  $R_p$  i kapacitivnost ( $n_p = 0,923$ ) pokazuje spoljašnji sloj oksidnog filma na površini legure ravnoosne mikrostrukture, koji je deblji od unutrašnjeg barijernog sloja, ali i poroznog sloja filma na površini legure globularne mikrostrukture. Najdeblji je spoljašnji porozni sloj pasivnog filma najmanje otpornosti ( $10^4 \Omega \cdot cm^2$ ) i kapacitivnosti ( $n_p = 0,89$ ), koji se stvara na površini legure lamelarne morfologije. Prema vrednostima  $C_p$ , naime, debljina spoljašnjeg sloja pasivnog filma opada sledećim redom: lamelarna > ravnoosna > globularna > martenzitna mikrostruktura. Uprkos tome što se najdeblji pasivni film obrazuje na površini legure lamelarne mikrostrukture ovaj film nije najboljih zaštitnih svojstava. Ranija istraživanja [245,246] su pokazala da do smanjenja otpornosti poroznog sloja može doći usled adsorpcije pojedinih komponentata (na primer, fosfatnih jona) fiziološkog rastvora kompleksnog sastava, kao što su Hank-ov i MEM rastvor, i obrazovanja njihovih jedinjenja na površini oksidnog filma. Kako je Ringer-ov rastvor manje kompleksnog sastava, do smanjenja stabilnosti poroznog sloja može doći samo usled adsorpcije jona  $Cl^-$  i stvaranja rastvorljivih produkata. Prema nekim autorima [210,244] oksidi vanadijuma nisu stabilni kao oksidi titana. Lako se rastvaraju i reaguju sa jonima  $Cl^-$  iz rastvora. Međutim, Marino i saradnici [247] nisu otkrili prisustvo jona vanadijuma i titana u rastvoru, već  $Al^{3+}$  jona.

Rendgenostruktorna analiza je pokazala da se površinski film sastoji od  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i  $V_2O_3$  oksida (slika 9.36). Izraženi maksimumi  $TiO_2$  na difraktogramu legure lamelarne i martenzitne mikrostrukture ukazuju da ovaj oksid, koji gradi unutrašnji

kompaktni sloj [248], preovlađuje (slike 9.36a i b). Neki autori [248-250] navode da je moguće prisustvo i suboksida TiO i Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u malim količinama neposredno uz graničnu površinu metal/kompaktni sloj pasivnog filma, ali ovi oksidi nisu identifikovani. Maksimumi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su znatno slabijeg intenziteta i jedva se uočavaju, posebno u slučaju legure lamelarne mikrostrukture. To ukazuje da je zastupljenost Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u pasivnom filmu mala, odnosno gotovo zanemarljiva. Prema udelu  $\alpha$  faze u lamelarnoj mikrostrukturi i ravnomernijoj raspodeli aluminijuma u martenzitnoj mikrostrukturi, oksidni film bi trebao biti obogaćen Al<sup>3+</sup> jonima. Naime, prisustvo legirajućih elemenata u oksidnom filmu na površini legure je uslovljeno faznim sastavom i morfološkim karakteristikama legure. Tako se Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stvara iznad  $\alpha$  faze bogate aluminijumom, dok se oksid vanadijuma javlja u pasivnom filmu iznad  $\beta$  faze bogate vanadijumom. Međutim, prema Pourbaix-ovom dijagramu za sistem Al-H<sub>2</sub>O [251], aluminijum je pasivan u vrlo uskoj oblasti potencijala tako da se sastav pasivnog filma menja zavisno od vrednosti potencijala oksidacije. Milošev i saradnici [248] su pokazali da je sadržaj titana u TiO<sub>2</sub> pasivnom filmu manji od očekivanog (33 at.%) i da se kreće u opsegu od 21,5-23,6 at.% usled prisustva aluminijuma u koncentraciji 4,0-8,4 at.% zavisno od primenjenog potencijala. Pri određenom potencijalu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se rastvara i oslobađaju se joni aluminijuma, koji mogu da grade kompleksne anjone kao što su Al[(OH)<sub>4</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>O [251]. Na mestu rastvaranja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iznova se aktivira površina, ali novonastali oksidni sloj je manje kompaktnosti i neujednačene debljine. S druge strane, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se lako identifikuje, što je u saglasnosti sa zapažanjima pojedinih autora [244,249]. Naime, većina autora navodi obogaćenje oksidnog filma atomima vanadijuma [250,252,253], ali ne i pojavu oksida vanadijuma u spoljašnjem sloju pasivnog filma.

Pasivni film na površini legure ravnoosne i globularne mikrostrukture, pak, sadrži veće količine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksida. Na to ukazuje intenzitet njihovih maksimuma, koji se pored maksimuma karakterističnih za TiO<sub>2</sub> jasno uočavaju na difraktogramima (slike 9.36c i d). Pri tome je Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u znatno većoj meri zastupljen u pasivnom filmu na površini legure ravnoosne mikrostrukture, što se i moglo očekivati s obzirom na veći udeo  $\alpha$  faze u mikrostrukturi nastaloj pri sporom hlađenju iz ( $\alpha$ + $\beta$ ) oblasti. Veća koroziona otpornost  $\alpha$  faze u odnosu na korozionu otpornost  $\beta$  faze [254] doprinosi većoj otpornosti spoljašnjeg sloja pasivnog filma na površini legure ravnoosne mikrostrukture. Različita brzina stvaranja oksidnog filma iznad  $\alpha$  i  $\beta$  faze, međutim, dovodi do loma površinskog filma na mestu  $\alpha/\beta$  međufaznih granica i narušavanja njegove pasivnosti.

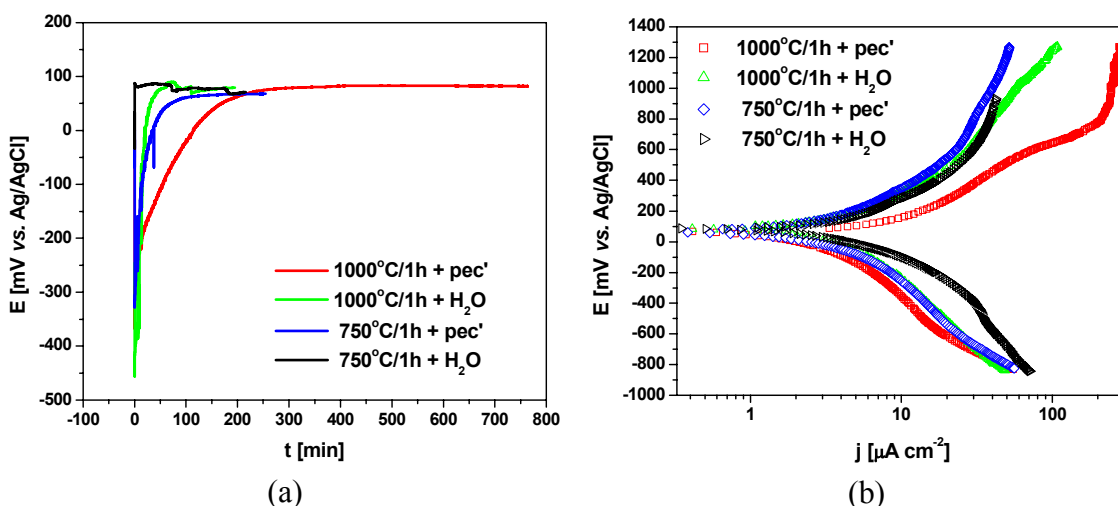


Slika 9.36. Difraktogrami dobijeni rendgenostrukturnom analizom površine Ti-6Al-4V ELI legure termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O izložene anodnoj polarizaciji u Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.

#### 9.1.1.3.2. Karakterizacija na 37 °C

Promena potencijala otvorenog kola  $E_{ok}$  sa vremenom izlaganja termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI Ringer-ovom rastvoru na 37 °C je prikazana na slici 9.37a. Dobijene krive su tipične za stvaranje pasivnog filma na površini metala u aerisanim rastvorima [242]. Potencijal raste sa vremenom izlaganja usled povećanja korozijske otpornosti legure i postaje stabilan nakon određenog vremena izlaganja Ringer-ovom rastvoru. Pozitiviranje  $E_{ok}$  pri kraćim vremenima, a zatim i uspostavljanje stacionarnog stanja, ukazuje na brzo stvaranje zaštitnog oksidnog filma i smanjenje brzine korozijske. Vrednosti  $E_{ok}$  za stacionarno stanje su približno iste (tabela 9.5) i kreću se u uskom opsegu od 70-80 mV (Ag/AgCl) zavisno od mikrostrukturnog stanja legure.

Nešto pozitivnije vrednosti  $E_{ok}$  u slučaju legure hladene iz  $\beta$  oblasti, međutim, ukazuju da je pasivni film veće otpornosti i stabilniji nego pasivni film na površini legure hladene iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti. Pri tome se stacionarno stanje ne uspostavlja istom brzinom.



Slika 9.37. Promena potencijala otvorenog kola  $E_{ok}$  sa vremenom (a) i potenciodinamičke polarizacione krive (b) za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na 37 °C.

Tabela 9.5. Elektrohemijski parametri za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na 37 °C.

Termička obrada	Mikrostruktura	$E_{ok}$ [mV (Ag/AgCl)]	$E_{kor}$ [mV (Ag/AgCl)]	$j_{kor}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
1000 °C/1h+peć	Lamelarna	80	-10	5,8
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Martenzitna	80	86	2,8
750 °C/1h+peć	Ravnoosna	70	90	2,6
750 °C/1h+ H <sub>2</sub> O	Globularna	70	70	3,2

Tako legura brzo hladena iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti postiže pasivno stanje gotovo odmah nakon potapanja u Ringer-ov rastvor. Vrednost  $E_{ok}$  od  $\approx 80$  mV (Ag/AgCl) je konstantna tokom prvih 60 min delovanja rastvora, a zatim postepeno opada da bi se nakon 230 min ustalila na 70 mV (Ag/AgCl). Ovakva promena vrednosti  $E_{ok}$  ukazuje da se tokom vremena odvijaju procesi rastvaranja i repasivacije filma [243]. Spontano stvaranje oksidnog filma na površini legure brzo hladene iz  $\beta$  oblasti se, takođe, brzo odvija ali nešto sporije nego u slučaju legure brzo hladene iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti. Odmah nakon potapanja u Ringer-ov rastvor uspostavlja se potencijal od -450 mV (Ag/AgCl). Sa vremenom izlaganja rastvoru potencijal naglo raste i već nakon 70 min postiže

vrednost od  $\approx 100$  mV (Ag/AgCl). U narednih 60 min potencijal lagano opada do 80 mV (Ag/AgCl) i dalje se ne menja, što znači da se debljina oksidnog filma više ne povećava.

U slučaju sporo hlađene legure se, pak, zapaža drugačiji trend promene  $E_{ok}$ . Potencijal se kontinuirano povećava sa vremenom izlaganja sve do uspostavljanja stacionarnog stanja, što ukazuje na sporije stvaranje oksidnog filma bez odvijanja repasivacije. Mada se na samom početku spontanog stvaranja oksida na površini legure sporo hlađene iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti uspostavlja potencijal od -150 mV (Ag/AgCl), dalje povećanje potencijala do 70 mV (Ag/AgCl), kada se uspostavlja stacionarno stanje, odvija se postepeno tokom 100 min delovanja rastvora. Oksidni film na površini legure sporo hlađene iz  $\beta$  oblasti se još sporije stvara. U tom slučaju se ubrzo nakon potapanja u Ringer-ov rastvor postiže potencijal od -250 mV (Ag/AgCl), koji se veoma sporo povećava sa vremenom delovanja rastvora pa se stacionarno stanje uspostavlja tek nakon 300 min. Assis i Costa [241] su pokazali da se debljina barijernog sloja pasivnog filma na površini legure Ti-6Al-4V neznatno povećava sa vremenom delovanja Hankovog rastvora na 25 °C. Međutim, prema Alves-u i saradnicima [255] morfologija pasivnog filma na površini titana i legure Ti-6Al-4V zavisi od temperature. Porozni sloj pasivnog filma brže se stvara na temperaturi ljudskog tela. Čak se smatra da porozni sloj filma na površini legure Ti-6Al-4V nastaje na samom početku izlaganja fiziološkom rastvoru na 37 °C [255]. Otuda se može pretpostaviti da se na površini legure lamelarne mikrostrukture spontano stvara oksidni film debljeg poroznog sloja. Međutim, pozitivnija vrednost  $E_{ok}$  u tom slučaju (tabela 9.5) ukazuje da ovaj film ima bolja zaštitna svojstva nego oksidni film obrazovan na površini legure ravnoosne i globularne mikrostrukture, čemu verovatno doprinosi otporniji barijerni sloj filma.

Krive anodne i katodne polarizacije termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI u Ringer-ovom rastvoru na 37 °C prikazane su na slici 9.37b. Anodne polarizacione krive pokazuju da se sa pozitiviranjem potencijala gustina struje povećava sve do kraja anodne polarizacije (1300 mV (Ag/AgCl)) bez pasivacije legure. Pri tome se kriva anodnog rastvaranja legure lamelarne mikrostrukture bitno razlikuje po obliku i položaju u odnosu na ostale anodne krive. Naime, na krivoj anodne polarizacije legure lamelarne mikrostrukture zapažaju se dve oblasti različitog nagiba. Takođe, gustina struje je pri svim potencijalima veća, što ukazuje na manju korozionu otpornost legure u stanju nakon sporog hlađenja iz  $\beta$  oblasti. Razlika u gustini struje posebno je izražena pri većim potencijalima. Tako pri potencijalu od 600 mV (Ag/AgCl) gustina struje iznosi 90  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  za razliku od  $\approx 30$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  u slučaju ostalih mikrostrukturnih stanja

legure. Sa daljim pozitiviranjem potencijala do 750 mV (Ag/AgCl) gustina struje naglo raste do  $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , dok se u slučaju legure ravnoosne, globularne i martenzitne mikrostrukture gotovo ne menja i iznosi 32, 40 i  $42 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respektivno. U opsegu potencijala od 750-1300 mV (Ag/AgCl), pak, oksidni film na površini legure lamelarne mikrostrukture dovoljne je debljine da kompenzira porast potencijala, pa gustina struje ostaje ista skoro do kraja anodne polarizacije. Blagi porast gustine struje ( $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pri potencijalu od 1300 mV (Ag/AgCl)) zapaža se tek pri potencijalima iznad 1000 mV (Ag/AgCl).

S druge strane, anodne krive legure hlađene iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti se pri potencijalima do 600 mV (Ag/AgCl) gotovo poklapaju sa krivom legure brzo hlađene iz  $\beta$  oblasti. Na veoma malu razliku u brzini korozije ukazuju, takođe, vrednosti korozionog potencijala  $E_{kor}$  i gustine struje korozije  $j_{kor}$  (tabela 9.5). Međutim, manje gustine struje, kako anodne tako i katodne, u slučaju legure ravnoosne i martenzitne mikrostrukture pokazuju da je oksidni film kompaktniji nego u slučaju legure globularne mikrostrukture. Pri tome je oksidni film na površini legure ravnoosne mikrostrukture stabilniji. Do promena u anodnoj polarizaciji legure dolazi pri daljem pozitiviranju potencijala kada se rast gustine struje usporava. Dok se na anodnoj krivi legure globularne mikrostrukture javlja zastoj pri potencijalu od 800 mV (Ag/AgCl), debljina oksidnog filma na površini legure ravnoosne i martenzitne mikrostrukture nije dovoljna da se kompenzira porast potencijala. Gustina struje postepeno raste, nešto brže u slučaju legure martenzitne mikrostrukture, do potencijala od 1000 mV (Ag/AgCl). Tada se u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture dalji porast gustine struje usporava, pa se na kraju anodne polarizacije postiže gustina struje od  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . U slučaju legure martenzitne mikrostrukture, pak, dolazi do izrazitog porasta gustine struje, koja pri potencijalu od 1300 mV (Ag/AgCl) iznosi  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

#### **9.1.1.4. Mehaničke karakteristike**

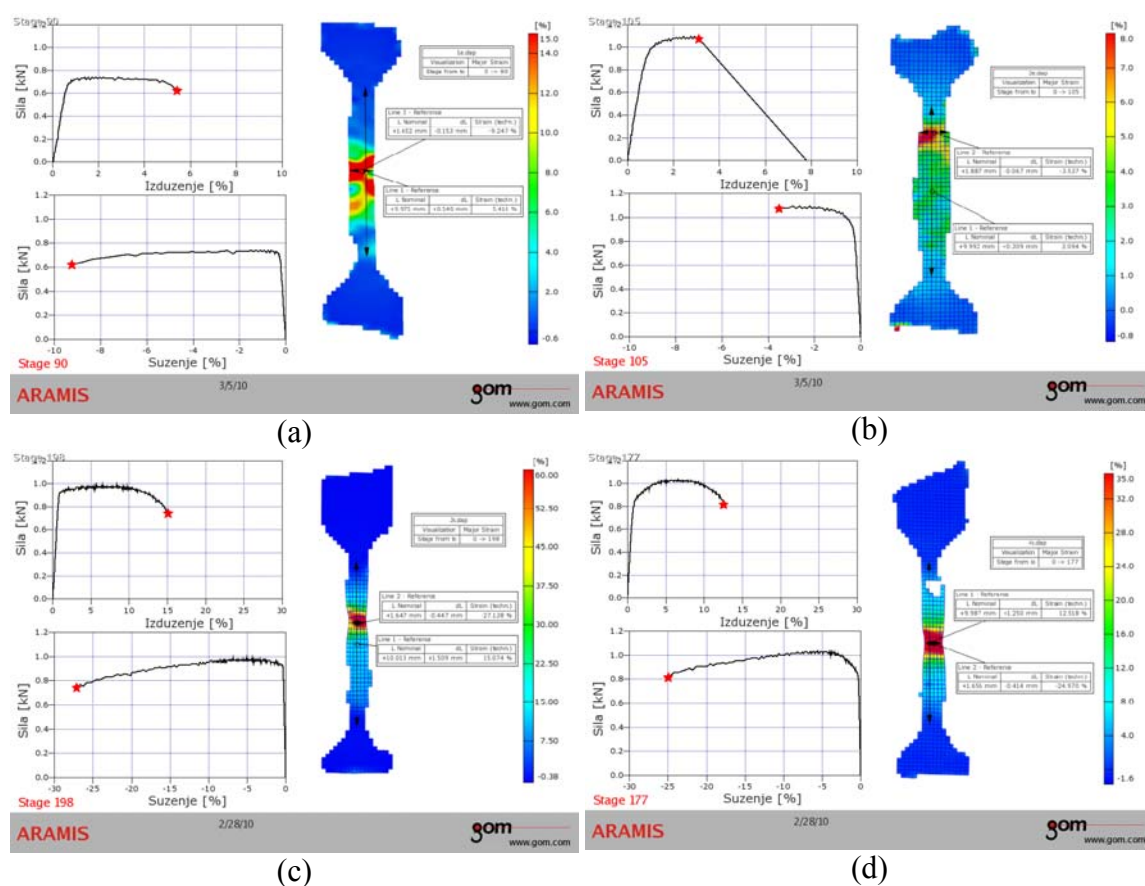
##### *9.1.1.4.1. Zatezna svojstva*

Srednje vrednosti zateznih karakteristika legure Ti-6Al-4V ELI (modula elastičnosti,  $E$ , napona tečenja,  $R_{p0,2}$ , zatezne čvrstoće,  $R_m$ , maksimalno suženje preseka,  $\epsilon_m$ , izduženja pri lomu,  $A$ , i eksponenta deformacionog ojačavanja,  $n$ ), zavisno od primenjenog režima termičke obrade, date su u tabeli 9.6. Eksperimentalno određene krive sila-izduženje i sila-suženje preseka su prikazane na slici 9.38. Na istoj slici dat je

i prikaz raspodele deformacija u epruveti ispitivanoj zatezanjem u trenutku koji je prethodio lomu. Krive stvarni napon-stvarna deformacija prikazane su na slici 9.39.

Tabela 9.6. Zatezne karakteristike legure Ti-6Al-4V ELI zavisno od uslova termičke obrade.

Termička obrada	Mikrostruktura	$E$ [GPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$\epsilon_m$ [%]	$A$ [%]	$n$
1000 °C/1h+peć	Lamelarna	124,8	737	773	9,25	5,4	0,030
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Martenzitna	120,2	1002	1101	3,54	3,1	0,030
750 °C/1h+peć	Ravnoosna	136,0	1063	1119	27,14	15,1	0,040
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Globularna	131,0	979	1190	24,97	12,5	0,073



Slika 9.38. Krive zatezanja i raspodela deformacija u završnoj fazi zatezanja pred lom MTS epruveta legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peć, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peć i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

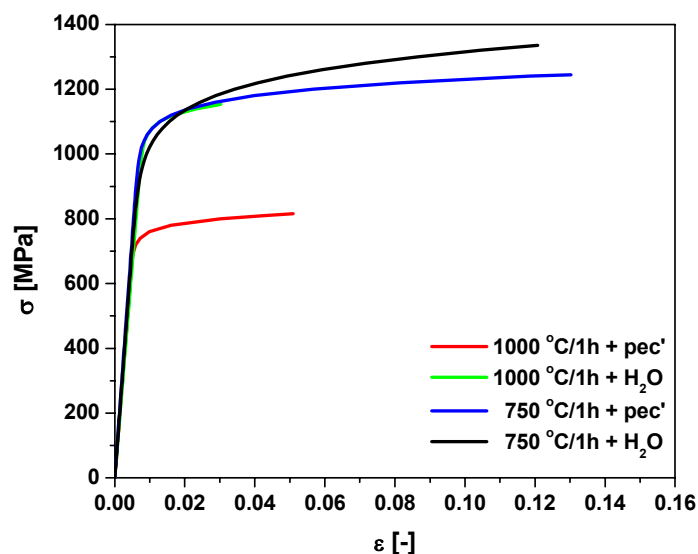
Uočava se da morfologija mikrostrukture bitno utiče na ponašanje legure pri jednoosnom zatezanju. Sa povišenjem temperature termičkog rastvaranja legure dolazi do smanjenja vrednosti svih zateznih karakteristika. Najniže vrednosti napona tečenja i

zatezne čvrstoće ima legura lamelarne mikrostrukture. Mada se brzim hlađenjem iz  $\beta$  oblasti postiže drastičan porast vrednosti  $R_{p0,2}$  i  $R_m$ , one su niže nego u slučaju ravnoosne i globularne mikrostrukture. Pri tome dolazi do smanjenja modula elastičnosti i plastičnosti, pa se najmanje vrednosti  $E$  i  $A$  dobijaju kada je legura martenzitne mikrostrukture. Međutim, razlike u vrednostima čvrstoće za martenzitnu i ravnoosnu mikrostrukturu nisu velike. Tako je napon tečenja legure sporo hlađene iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti veći za svega 6,1 %. Razlika u vrednostima zatezne čvrstoće još je manja i iznosi 1,6 %, što se može objasniti znatno većim ojačavanjem u slučaju martenzitne mikrostrukture. Naime, razlika u vrednostima zatezne čvrstoće i napona tečenja veća je za leguru martenzitne ( $R_m-R_{p0,2} = 99$  MPa) nego ravnoosne mikrostrukture ( $R_m-R_{p0,2} = 56$  MPa). Do najvećeg ojačavanja ( $R_m-R_{p0,2} = 211$  MPa), pak, dolazi nakon brzog hlađenja iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti, na šta ukazuje izgled stvarne krive napon-deformacija (slika 9.39) i najveća vrednost Ramberg-Osgood-ovog parametra  $n$  (tabela 9.6). Legura globularne mikrostrukture ima najveću zateznu čvrstoću, koja je za 6,3 % veća nego u slučaju sporog hlađenja, ali je napon tečenja u tom slučaju manji za 7,9 %. S druge strane, vrednosti modula elastičnosti za globularnu i ravnoosnu mikrostrukturu su veoma bliske i za 11 GPa odnosno 16 GPa, respektivno, veće nego za martenzitnu mikrostrukturu. Ipak, temperatura termičkog rastvaranja pokazuje najveći uticaj na duktilnost legure. I pored velikog napona tečenja i zatezne čvrstoće, legura hlađena iz dvofazne  $(\alpha+\beta)$  oblasti ima za 4-5 puta veće procentualno izduženje u odnosu na ono legure martenzitne mikrostrukture. Na slici 9.38 uzdužnog preseka epruveta jasno se uočava nastanak vrata u središnjoj zoni epruveta i homogeno polje deformacija sa izraženom plastičnom deformacijom materijala u zoni vrata, dok je u slučaju martenzitne mikrostrukture raspodela deformacija neravnomerna sa lokalnom pojavom velike deformacije na jednoj polovini epruveta (slika 9.38). Najveće izduženje od 15,1 % postiže se kod legure ravnoosne mikrostrukture.

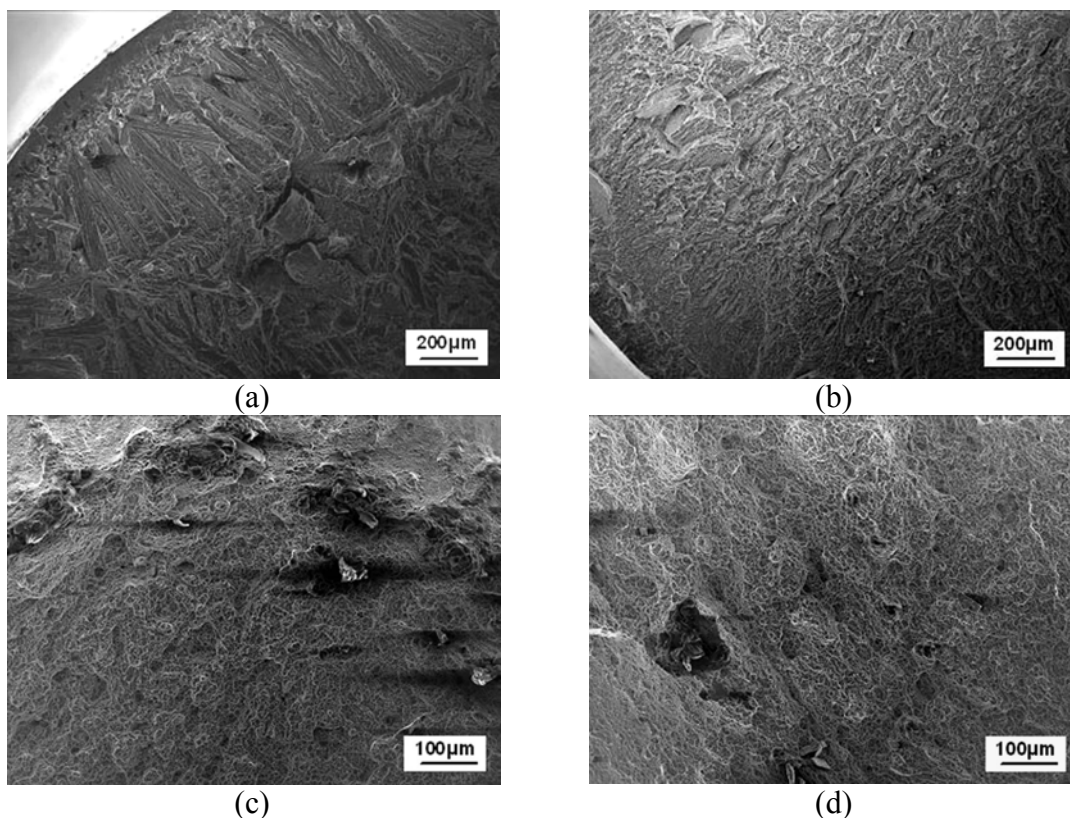
Na veću duktilnost legure termički tretirane u  $(\alpha+\beta)$  oblasti ukazuje i morfologija površine preloma epruveta za zatezanje. Prelomne površine su makroskopski relativno ravne (slika 9.40), što je tipično za kruti mehanizam loma. Međutim, detaljnija SEM analiza pri većim uvećanjima pokazala je da se na površini preloma javljaju oblasti kako krto tako i duktilnog loma, čija zastupljenost u ukupnom lomu zavisi od mikrostrukturnih karakteristika. Tako se na površini preloma legure lamelarne mikrostrukture jasno zapažaju veće oblasti krto transkristalnog loma cepanjem sa sekundarnim prslinama (slike 9.41a i b), grebeni interkristalnog loma odnosno mesta gde prslina menja ravan kretanja koji su prekriveni finim jamicama



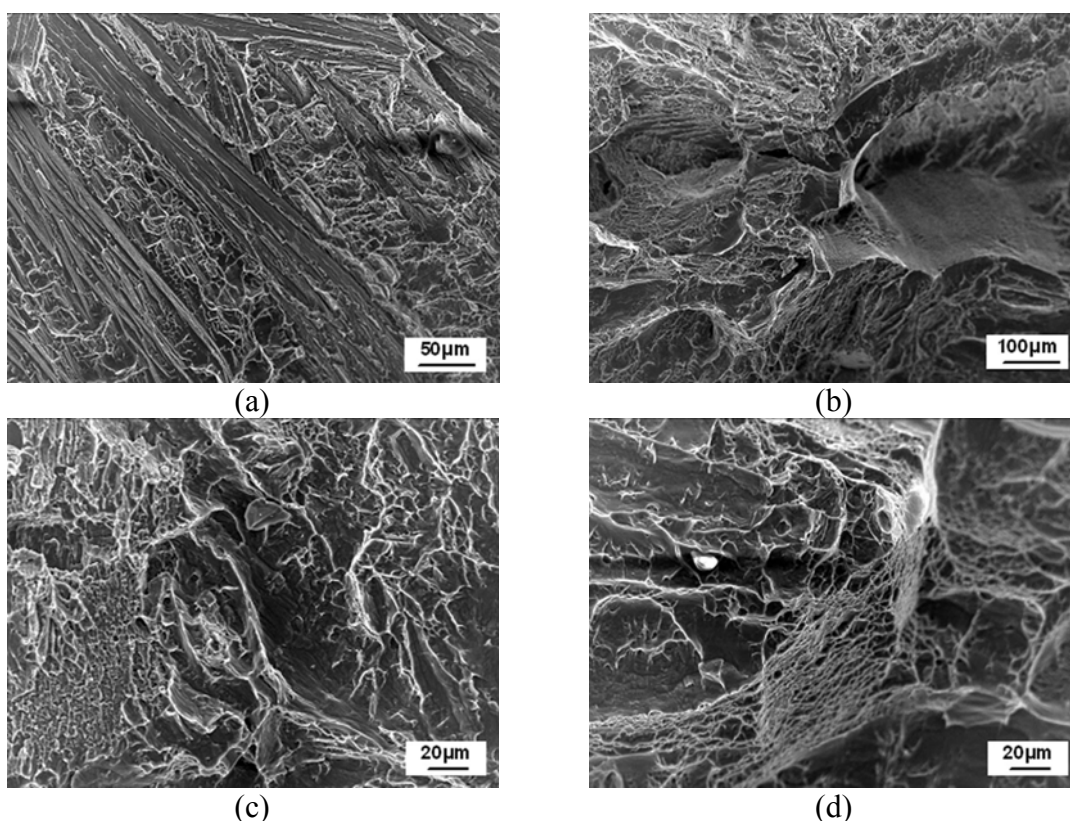
(slike 9.41c i d) i područja duktilnog loma sa ravnoosnim i izduženim jamicama najčešće duž  $\alpha/\beta$  međufaznih graničnih površina (slika 9.41d).



Slika 9.39. Krive stvarni napon-stvarna deformacija za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI.



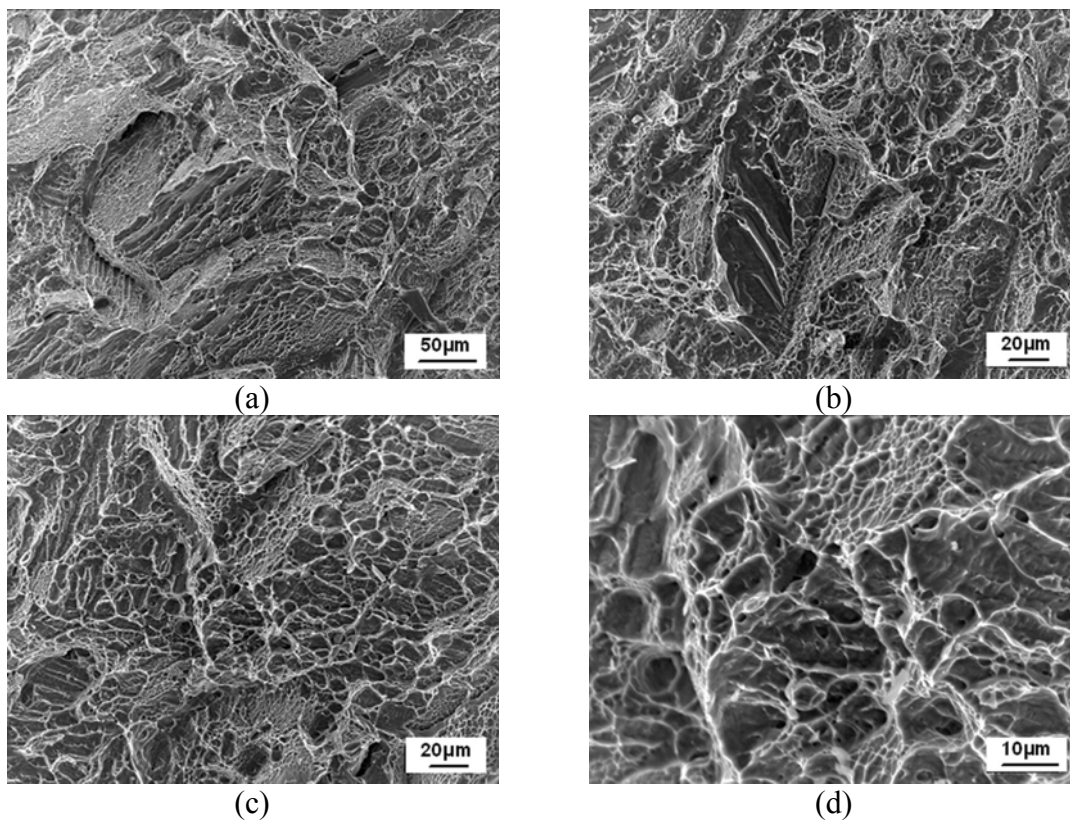
Slika 9.40. SEM fraktografije površine preloma cilindričnih glatkih epruveta za zatezanje legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.



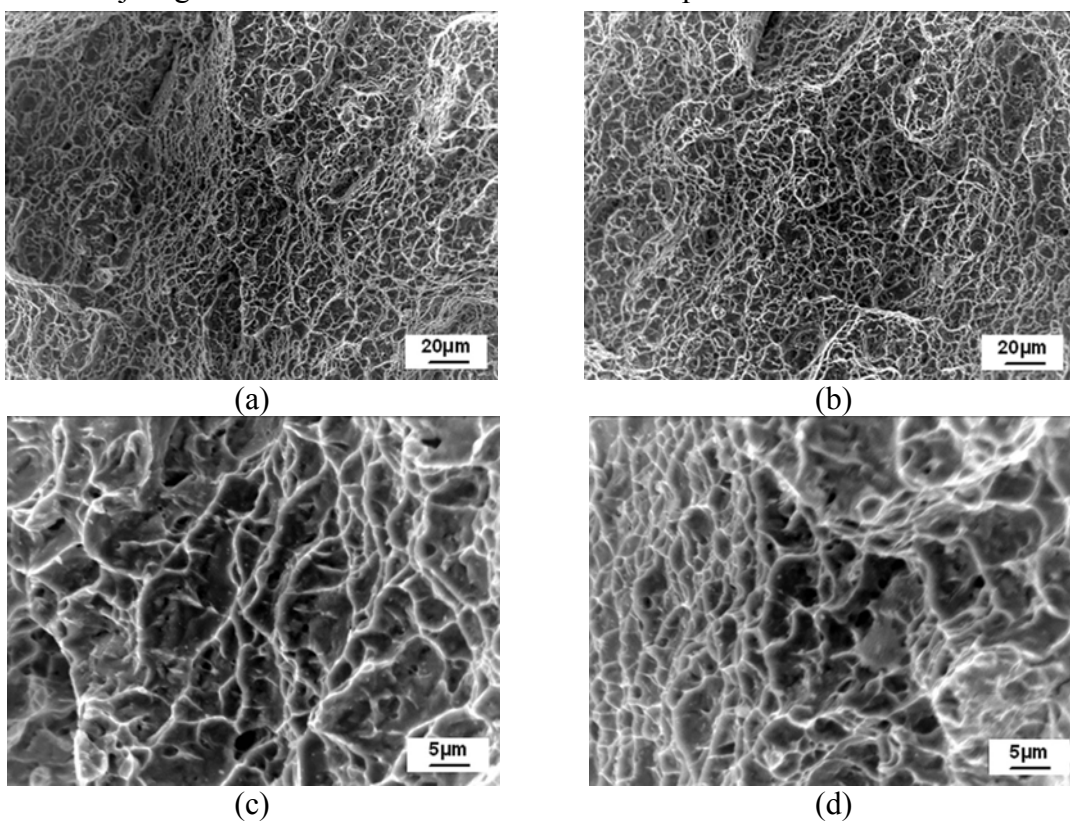
Slika 9.41. SEM fraktografije površine preloma cilindričnih glatkih epruveta za zatezanje legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu 1000 °C/1h+peć.

Na površini preloma legure martenzitne mikrostrukture, takođe, preovlađuje krta transkristalni i krta interkristalni lom (slika 9.42). Međutim, pravi znaci cepanja se retko zapažaju. Prelomna površina je najvećim delom veoma razučena, jer se lome pojedine martenzitne pločice. Krta područja nastala cepanjem martenzitnih pločica javljaju se lokalno i okružena su oštrim grebenima koji su nastali duktilnom dekohezijom zaostale  $\beta$  faze. Često se vide i mikrošupljine raspoređene duž granične površine martenzitnih pločica.

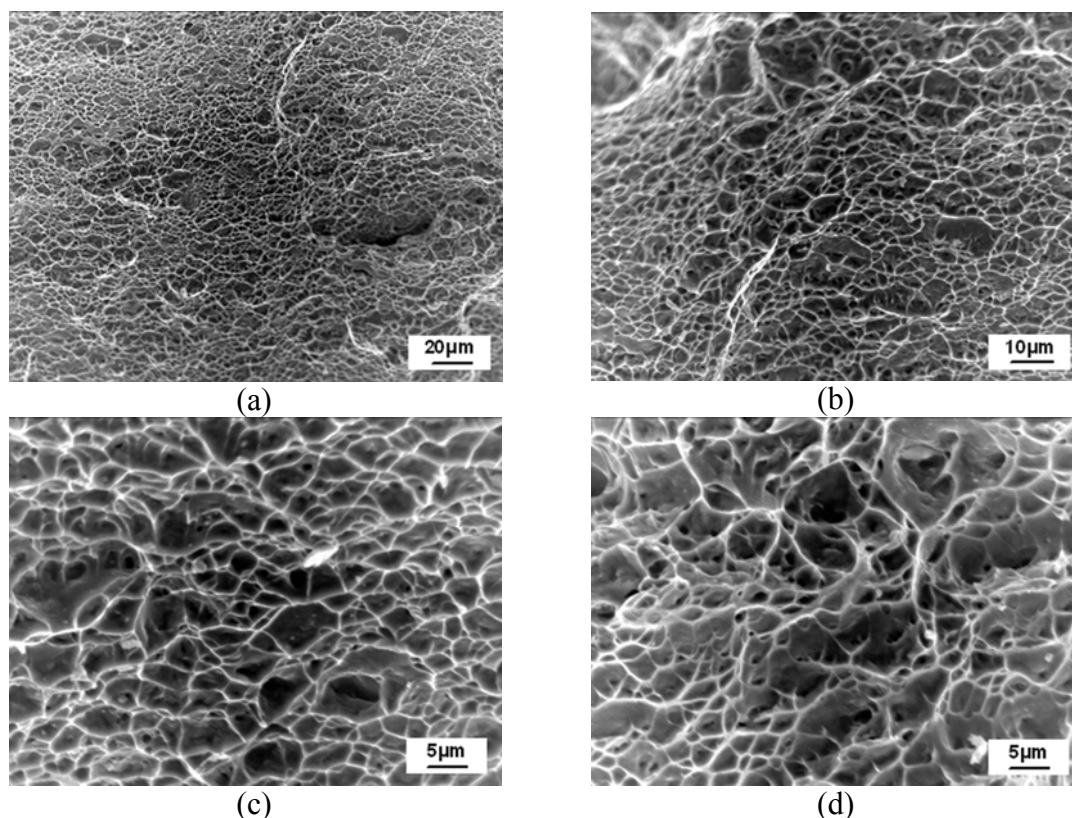
Morfologija preloma legure ravnoosne i globularne mikrostrukture bitno se razlikuje (slike 9.43 i 9.44). Lom je transkristalni sa duktilnim i kvazikrtim karakteristikama. Uočavaju se jamice, male krte pljosni i duktilni grebeni. Jamice su u slučaju legure globularne mikrostrukture pliće, ravnoosnije i različite veličine (slika 9.44). Više su zastupljene fine jamice manjeg prečnika nego što su jamice na površini preloma legure ravnoosne mikrostrukture (slika 9.43), što se može povezati sa sitnozrnijom mikrostrukturom legure brzo hladene iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti. Takođe je uočen i veći broj grebena, mikrošupljina i sekundarnih prslina.



Slika 9.42. SEM fraktografije površine preloma cilindričnih glatkih epruveta za zatezanje legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O.



Slika 9.43. SEM fraktografije površine preloma cilindričnih glatkih epruveta za zatezanje legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu 750 °C/1h + peč.



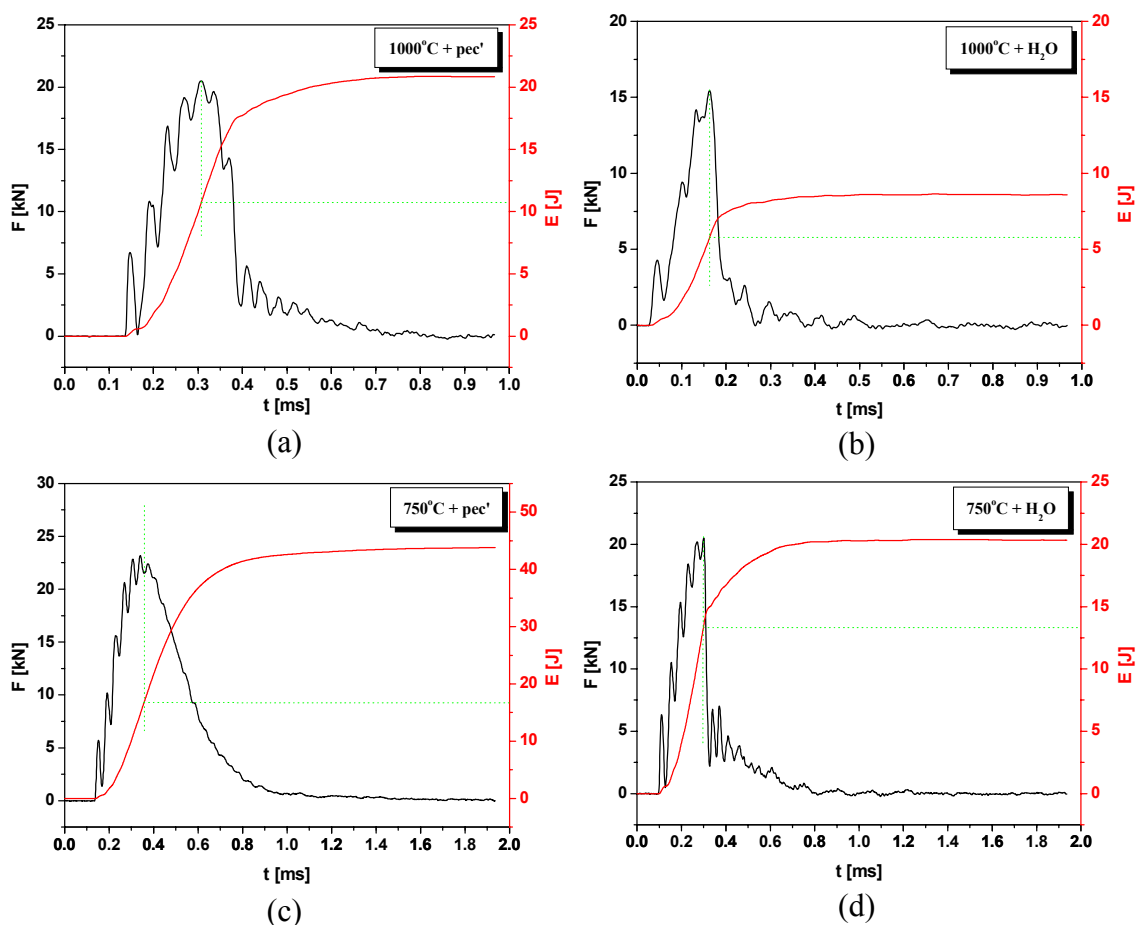
Slika 9.44. SEM fraktografije površine preloma cilindričnih glatkih epruveta za zatezanje legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

#### 9.1.1.4.2. Udarna žilavost

Rezultati ocene ponašanja termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI pri udarnom opterećenju dati su u tabeli 9.7. Dijagrami zavisnosti sile odnosno energije udara od vremena ispitivanja prikazani su na slici 9.45.

Tabela 9.7. Rezultati ispitivanja udarne žilavosti legure Ti-6Al-4V ELI zavisno od uslova termičke obrade.

Termička obrada	Mikrostruktura	Udarna žilavost [J·cm <sup>-2</sup> ]	Energija udara [J]	Energija nastanka prsline [J]	Energija rasta prsline [J]	Udeo žilavog loma [%]
1000 °C/1h+peć	Lamelarna	26,07	21,88	10,71	11,17	22,20
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Martenzitna	11,30	8,99	6,13	2,86	13,75
750 °C/1h+peć	Ravnoosna	56,59	43,63	15,87	27,76	50,80
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Globularna	24,08	20,31	13,71	6,60	18,58

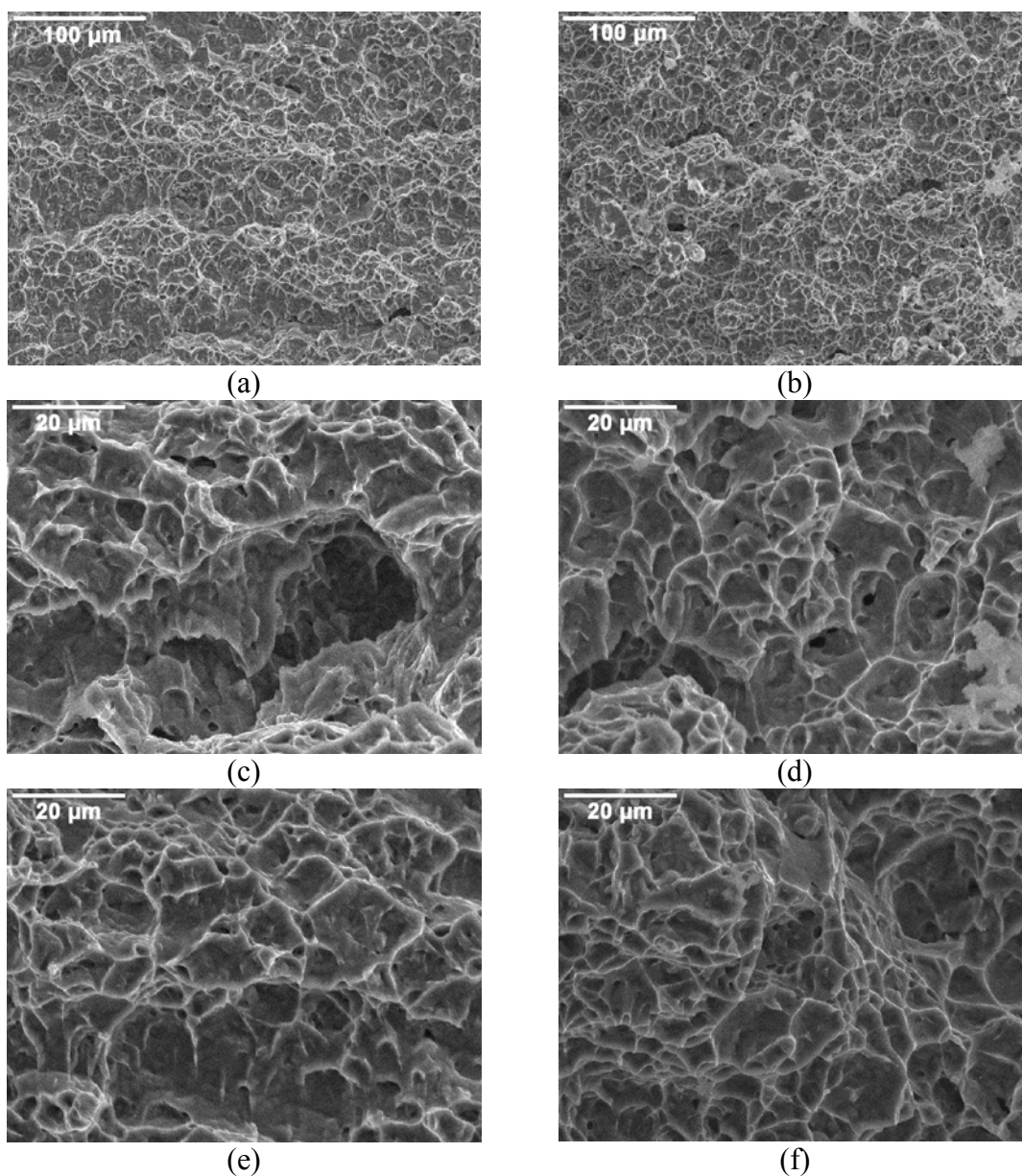


Slika 9.45. Krive sila-vreme i energija udara-vreme za leguru Ti-6Al-4V ELI termički obrađenu po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Udarne žilavost legure je najmanja kada se brzim hlađenjem iz  $\beta$  oblasti obrazuje martenzitna mikrostruktura, što se moglo i očekivati s obzirom na to da je tvrdoća legure u tom stanju najveća (tabela 9.1) a izduženje najmanje (tabela 9.6). Ukupna energija udara,  $E_{uk}$ , je svega 8,99 J. Pri tome je energija rasta prsline,  $E_p$ , izuzetno mala (2,86 J) i čak 2 puta manja od energije nastanka prsline,  $E_i$ . Na veću krtost legure martenzitne mikrostrukture ukazuje i prilično strmi pad sile na krivoj sila-vreme (slika 9.45b).

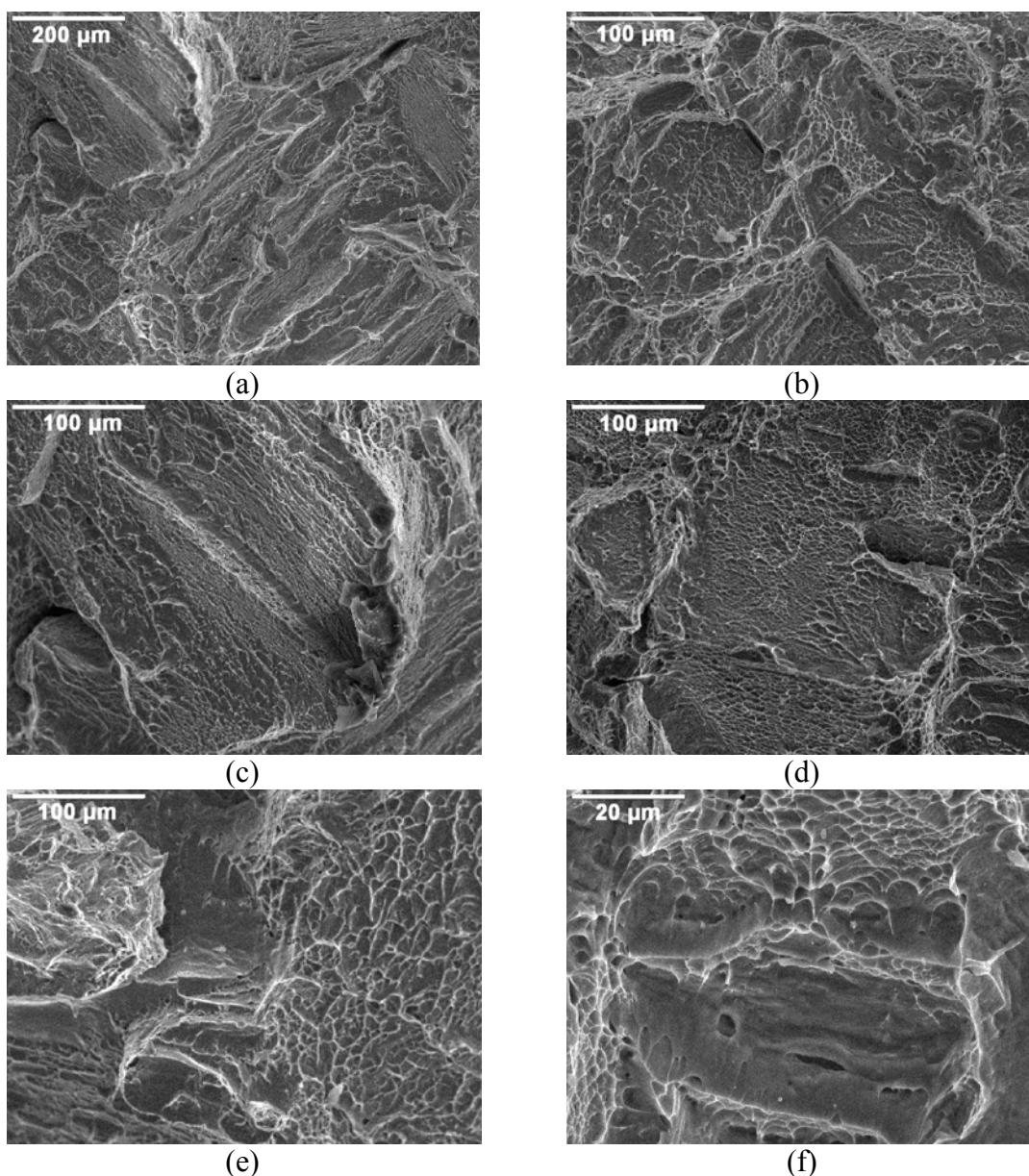
Snižene temperature termičkog rastvaranja i obrazovanje dvofazne ( $\alpha+\beta$ ) mikrostrukture globularne morfologije doprinosi poboljšanju udarne žilavosti. Ukupna energija udara je za faktor 2,26 veća nego u slučaju legure martenzitne mikrostrukture. Međutim, dijagrami zavisnosti sile od vremena, koji se dobijaju pri ispitivanju legure martenzitne (slika 9.45b) i globularne mikrostrukture (slika 9.45d), veoma su slični (više energije se utroši za nastanak prsline nego za njen rast) i tipični su za krtije materijale.

Još bolja udarna žilavost postiže se kada je legura lamelarne mikrostrukture ( $E_{uk}$  iznosi 21,88 J u odnosu na 20,31 J za globularnu mikrostrukturu). U tom slučaju je, međutim, povećanje energije rasta prsline veće nego energije nastanka prsline tako da su vrednosti  $E_i$  i  $E_p$  gotovo izjednačene. Karakter krive sila-vreme se menja (slika 9.45a). Pad sile sa vremenom ispitivanja je manje strm, što znači da je lom žilaviji. Udeo duktilnog loma, određen na osnovu veličine pada sile u odnosu na druge karakteristične veličine sile, veći je nego kada je legura globularne mikrostrukture (tabela 9.7).



Slika 9.46. SEM fraktografije površine preloma epruveta za ispitivanje udarne žilavosti legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu (a), (c), (e) 750 °C/1h+peć i (b), (d), (f) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Ipak, najveću udarnu žilavost legure obezbeđuje dvofazna ( $\alpha+\beta$ ) mikrostruktura ravnoosne morfologije. Energija udara, u skladu sa najvećim izduženjem, gotovo je 5 puta veća nego u slučaju martenzitne mikrostrukture, a 2 puta u odnosu na ostale dve mikrostrukture. Pri tome, veći deo energije se troši za rast prsline, a manji za njen nastanak, što se vidi i po obliku krive sila-vreme (slika 9.45c). Saglasno tome je i zastupljenost duktilnog loma u ukupnom lomu veća (tabela 9.7), što je potvrdila SEM fraktografska analiza površine preloma.



Slika 9.47. SEM fraktografije površine preloma epruveta za ispitivanje udarne žilavosti legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu (a), (c), (e) 1000 °C/1h+peć i (b), (d), (f) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Kao što se sa slika 9.46a, c i e vidi, prelom legure ravnoosne mikrostrukture pretežno je duktilan. Uočavaju se jamice karakteristične za duktilno čupanje, ali i glatke pljosni koje su veoma male i tipične za kvazicepanje. Mikrošupljine i prsline su fine i ređe se zapažaju nego na površini preloma legure globularne mikrostrukture, koju prekrivaju male krte pljosni povezane područjima sitnih jamica (slike 9.46b, d i f). Duktilni transkristalni i interkristalni lom zapaža se i na površini preloma legure lamelarne mikrostrukture (slike 9.47a, c i e). Međutim, preovlađuju područja krtog transkristalnog loma sa ravnim površinama lamelnog oblika i rasta prsline stvaranjem veoma sitnih jamica na površini širine lamela. Lokalno se javljaju i veće glatke površine, koje ukazuju da morfologija površine preloma u velikoj meri zavisi od toga pod kojim uglom se nalaze kolonije lamela u odnosu na pravac prostiranja prsline. Mikrošupljine su veoma fine i raspoređene duž međufaznih graničnih površina. S druge strane, prelom legure martenzitne mikrostrukture skoro je potpuno krt sa ravnima cepanja pod velikim uglom, koje su oivičene uskim grebenima prekrivenih sitnim jamicama (slike 9.47b, d i f). Uočavaju se rečne šare i brojne mikroprsline, što ukazuje da energija za rast prsline nije bila velika.

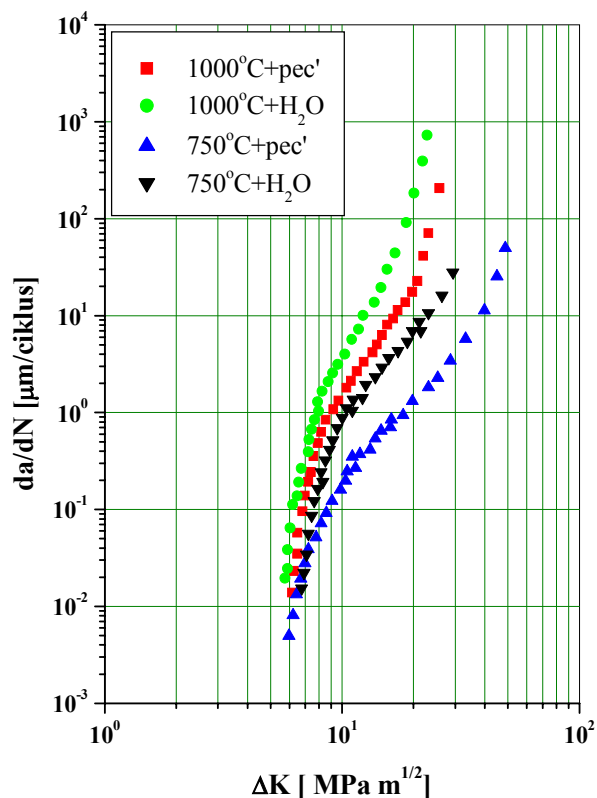
#### *9.1.1.4.3. Otpornost prema rastu zamorne prsline*

Dijagram zavisnosti brzine rasta zamorne prsline,  $da/dN$ , od opsega faktora intenziteta napona,  $\Delta K$ , za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI različite mikrostrukture prikazan je na slici 9.48. Vrednosti praga zamora,  $\Delta K_{th}$ , parametara Paris-ove jednačine (koeficijenta  $C$  i eksponenta  $m$ ) i brzine rasta zamorne prsline pri vrednosti  $\Delta K = 15 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$  date su u tabeli 9.8.

Dobijene krive  $da/dN-\Delta K$  imaju sigmoidni oblik karakterističan za komercijalne  $(\alpha+\beta)$  legure titana [256-258]. Brzina rasta zamorne prsline se, pri svim nivoima napona, povećava sa promenom morfologije mikrostrukture od ravnoosne preko globularne i lamelarne do martenzitne mikrostrukture. Najmanja razlika u brzinama rasta zamorne prsline zapaža se u prvom stadijumu rasta pri opsegu faktora intenziteta napona  $\Delta K$  bliskih pragu zamora  $\Delta K_{th}$ , koji se kreće u opsegu 5,8-6,7  $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ . Najmanju vrednost  $\Delta K_{th}$  ima legura martenzitne mikrostrukture. Ogrubljanje mikrostrukture doprinosi povećanju vrednosti  $\Delta K_{th}$  i smanjenju brzine rasta zamorne prsline. Međutim, taj uticaj je mali. Vrednost  $\Delta K_{th}$  za grubo lamelarnu mikrostrukturu je svega 7 % veća ( $\approx 6,2 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ). Obrazovanjem dvofazne  $(\alpha+\beta)$  mikrostrukture



globularne morfologije se, pak, znatno smanjuje i vrednost  $\Delta K_{th}$  (veća je za 15,5 % u odnosu na onu legure martenzitne mikrostrukture) i brzina rasta zamorne prsline. U slučaju legure ravnoosne mikrostrukture brzina rasta zamorne prsline je čak za red veličina manja, mada se prag zamora bitno ne menja i iznosi  $6,0 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ .



Slika 9.48. Dijagram zavisnosti  $da/dN$ - $\Delta K$  za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI.

Tabela 9.8. Parametri rasta zamorne prsline zavisno od uslova termičke obrade legure Ti-6Al-4V ELI.

Termička obrada	$r_y$ [µm]	$\Delta K_{th}$ [MPa·√m]	Koeficijent $C$	EkspONENT $m$	$da/dN$ [m/ciklus] pri $\Delta K=15 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$
1000 °C/1h+peć	3,7	6,2	$3,63\cdot 10^{-13}$	3,63	$6,71\cdot 10^{-9}$
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	1,7	5,8	$1,72\cdot 10^{-13}$	4,34	$2,18\cdot 10^{-8}$
750 °C/1h+peć	1,6	6,0	$8,34\cdot 10^{-13}$	2,45	$6,38\cdot 10^{-10}$
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	2,4	6,7	$1,62\cdot 10^{-12}$	2,78	$2,97\cdot 10^{-9}$

Razlika u brzini napredovanja zamorne prsline još više je izražena u drugom stadijumu rasta, koji se odvija po Paris-ovom zakonu u opsegu srednjih vrednosti  $\Delta K$ . Naime, središnji deo dijagrama zavisnosti  $da/dN$ - $\Delta K$ , koji odgovara stabilnom rastu

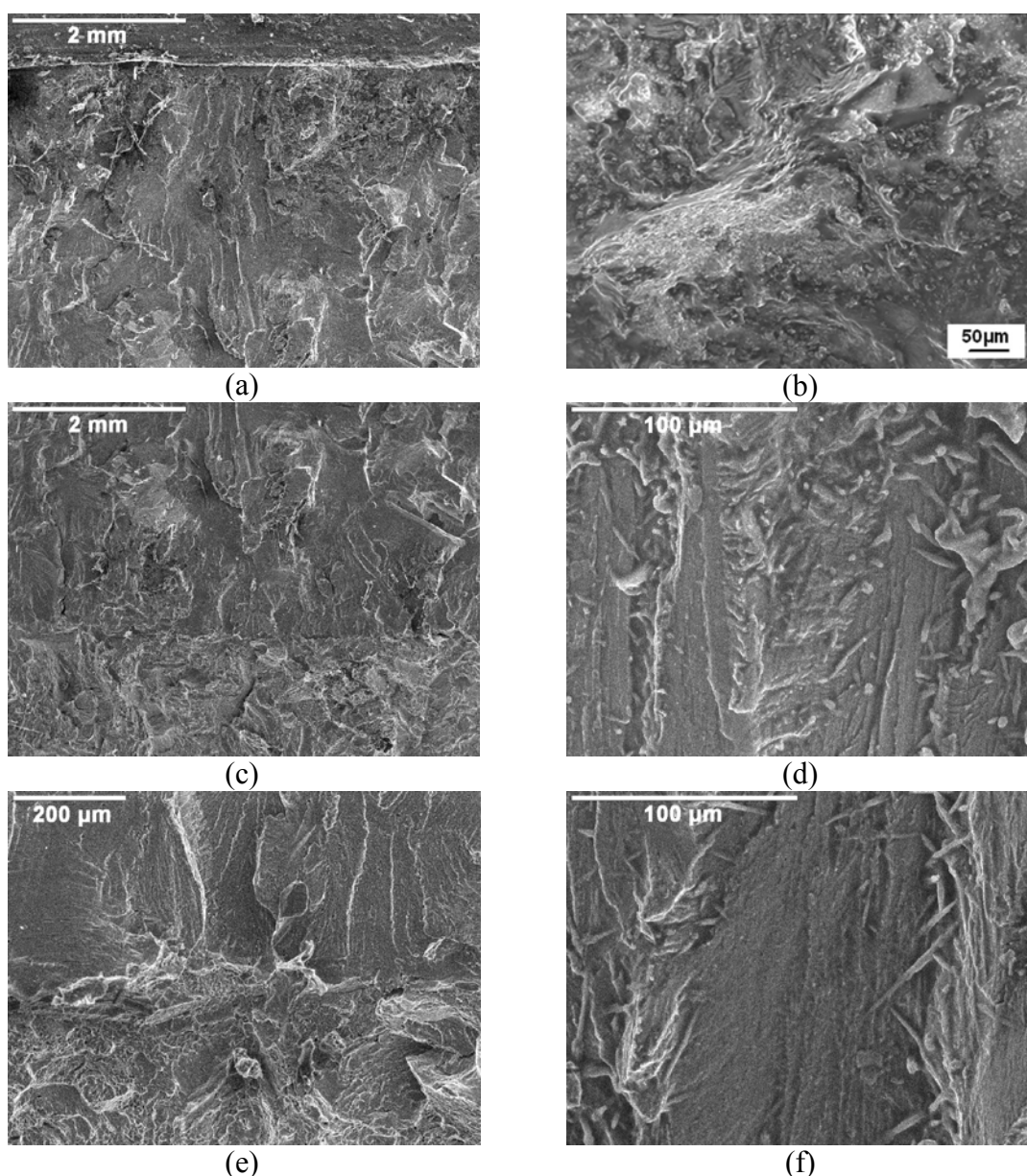
prslina, sve je strmiji sa promenom morfologije mikrostrukture od ravnoosne ka martenzitnoj, što znači da prslina brže napreduje. Najveća razlika u brzini rasta zamorne prslina je između ravnoosne i martenzitne mikrostrukture. Na to ukazuju i vrednosti parametara Paris-ove jednačine, koeficijent  $C$  i eksponent  $m$  (tabela 9.8). Tako je u slučaju legure martenzitne mikrostrukture brzina rasta zamorne prslina pri  $\Delta K = 15 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$  za dva reda veličina veća nego u slučaju ravnoosne mikrostrukture, dok je u odnosu na globularnu i lamelarnu mikrostrukturu veća za red veličina. Pri tome, zamorna prslina napreduje 2 puta većom brzinom ako je legura lamelarne mikrostrukture (tabela 9.8).

U trećem stadijumu dolazi do naglog rasta zamorne prslina nezavisno od morfologije mikrostrukture. Međutim, nestabilni rast zamorne prslina se ne odvija istom brzinom u svim slučajevima što je u saglasnosti sa dobijenim vrednostima žilavosti loma, koje su date u narednom poglavlju. Morfologija površine preloma u zoni završnog loma, takođe, ukazuje na razliku u ponašanju pri lomu legure različite mikrostrukture i odgovara izgledu površine preloma epruveta za određivanje žilavosti loma na osnovu koga se može objasniti razlika u  $K_{Ic}$  vrednostima.

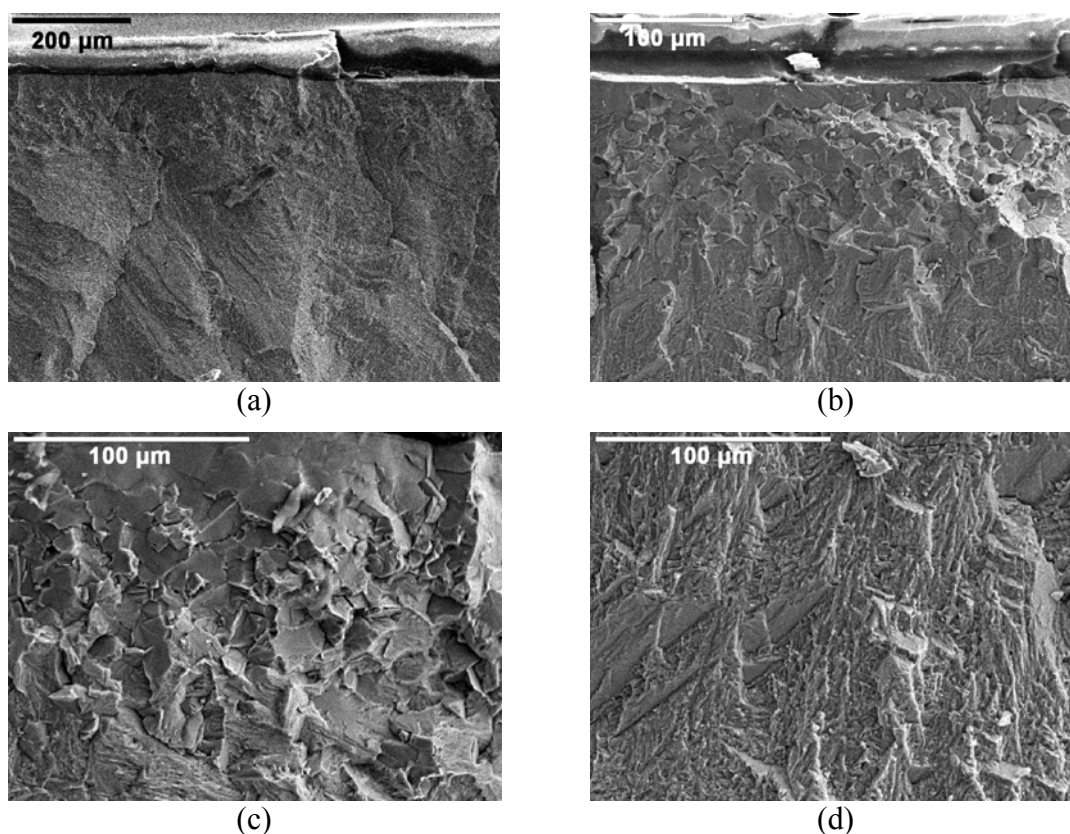
Na slici 9.49 je prikazan izgled zamornog loma legure lamelarne mikrostrukture. Jasno se uočavaju tri zone: zona nastanka zamorne prslina blizu zareza (slika 9.49a), zona zamaranja (slika 9.49c) i zona završnog loma (slike 9.49c i e). Skup radijalnih grebena u zoni neposredno uz zarez ukazuje na mesto nastanka zamorne prslina, koja se prostire u dubinu inter- i transkristalno (slika 9.49b). U oblasti niskih i srednjih  $\Delta K$  vrednosti dominiraju velike ravne površi kvazicepanja duž  $\alpha/\beta$  kolonija, čije dimenzije odgovaraju veličini kolonija  $\alpha$  lamela iste orijentacije. Pojava grebena u pravcu prostiranja glavne prslina ukazuje da na granicama kolonija dolazi do skretanja prslina i njenog napredovanja u susednoj koloniji drugačije orijentacije. Pri tome se javljaju sekundarne prslina i menja pravac pružanja brazdica zamaranja, koje su uočljivije na većem rastojanju od mesta nastanka prslina (slike 9.49d i f). Prelaz od zone zamaranja ka zoni završnog loma je oštar sa pojavom sekundarnih stepenica i naglim porastom hrapavosti površine (slika 9.49e). Zapaža se veći broj grebena i duktilne jamice u podrčjima oko ravni cepanja.

Prelomna površina legure martenzitne mikrostrukture u blizini zareza je izrazito glatka (slike 9.50a i b), što ukazuje na ravniji front prslina i manji prag zamora  $\Delta K_{th}$  legure brzo hladene iz  $\beta$  oblasti. Koliki je uticaj finijih pločica martenzita ukazuje veličina plastične zone ispred vrha zamorne prslina  $r_y$  koja je gotovo 2 puta manja nego u slučaju lamelarne mikrostrukture (tabela 9.8). Pri većem opsegu faktora intenziteta

napona mehanizam loma se menja od transkristalnog do interkristalnog po granicama prvobitnih zrna  $\beta$  faze (slike 9.50b i c). Karakteristični znaci zone zamaranja, koja se prostire do manje dubine, se ne zapažaju. Ravne površine su relativno glatke bez vidljivih brazdica zamaranja. Na rastuću brzinu prostiranja zamorne prsline ukazuje deo površine preloma veće hrapavosti, koji razdvaja zonu zamaranja od zone završnog loma. Na tom delu preloma se javlja veliki broj stepenica lokalno praćenih dubljim sekundarnim prslinama (slika 9.50d).

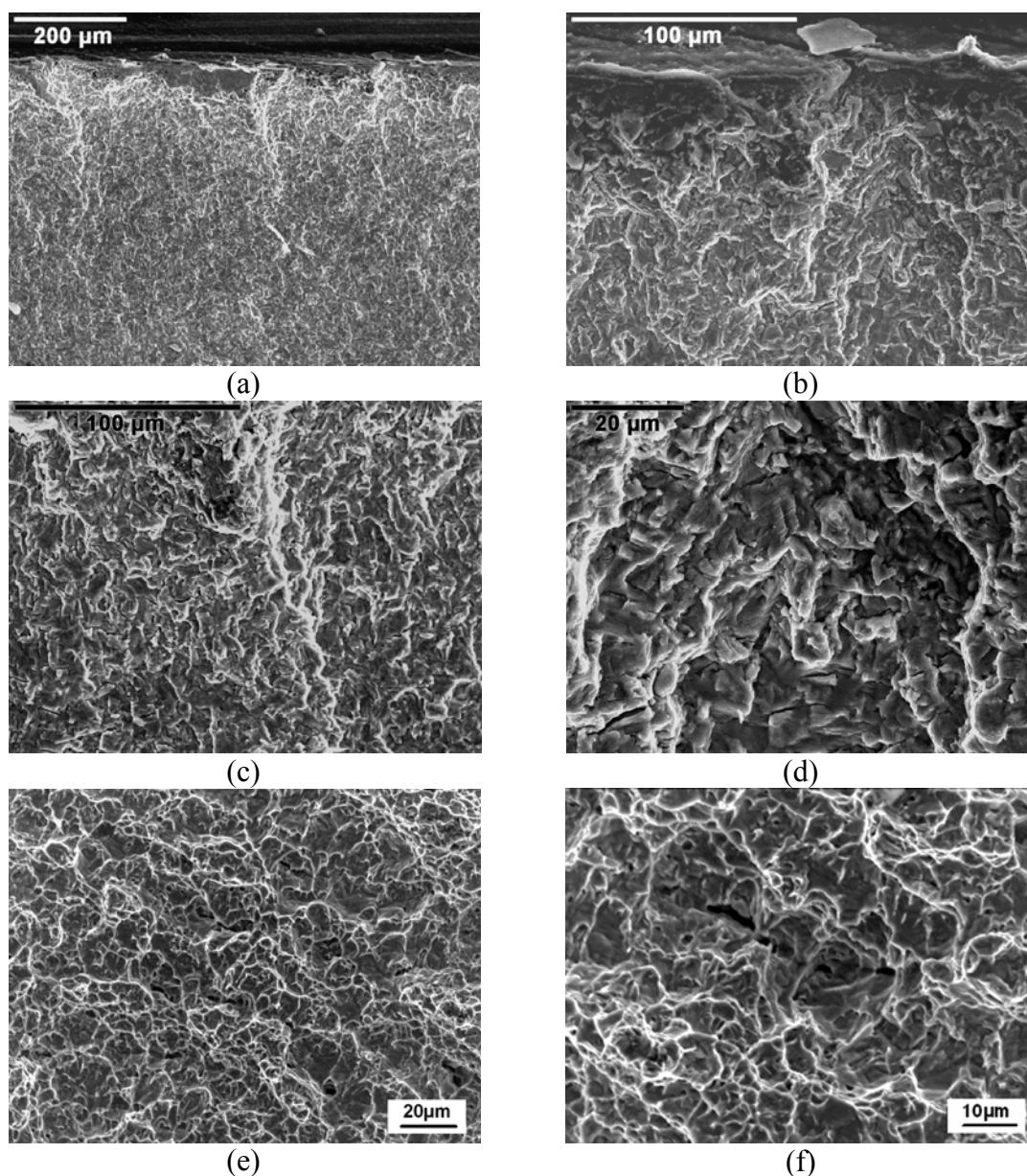


Slika 9.49. SEM fraktografije zamornog loma legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu 1000 °C/1h+peć. (a), (b) Površina preloma blizu zareza, (c), (e) prelaz od zone zamaranja ka zoni završetka loma, (d) i (f) detalj iz zone zamaranja.



Slika 9.50. SEM fraktografije zamornog loma legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu 1000 °C/1h+H<sub>2</sub>O. (a), (b) Površina preloma blizu zarez, (c) prelaz od zone zamaranja ka zoni završetka loma, (d) detalj iz zone završetka loma.

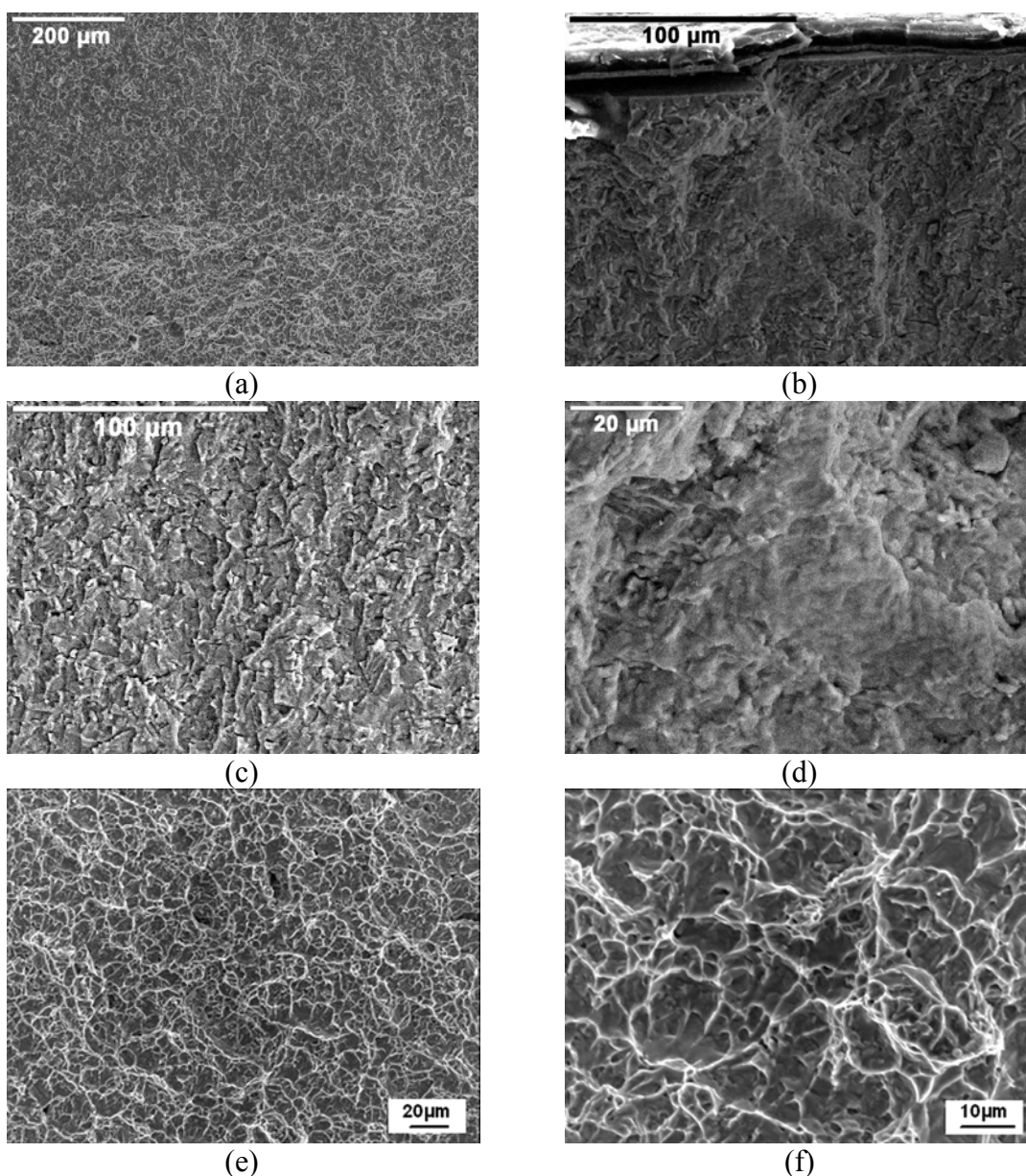
Izgled zamornog loma legure hladene iz dvofazne ( $\alpha+\beta$ ) oblasti je bitno drugačiji (slike 9.51 i 9.52). Površina preloma je manje hrapava sa duktilnim brazdicama u zoni zamaranja i jamicama oko malih ravni kvazicepanja u zoni završnog loma. Površina preloma u blizini zarez, u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture, prilično glatka (slike 9.51a i b) jer veličina i oblik zrna  $\alpha$  faze ne utiče na brzinu prostiranja zamorne prsline pri niskom nivou opterećenja zbog vrlo male plastične zone ispred vrha zamorne prsline ( $\approx 1,6 \mu\text{m}$ ). U zoni zamaranja, koja se prostire znatno u dubinu, zapažaju se manje oblasti transkristalnog cepanja sa duktilnim brazdicama i grebeni, koji ukazuju na češće skretanje glavne zamorne prsline (slike 9.51b, c i d). Brazdice su veoma fine i lakše se uočavaju na većem rastojanju od zarez, gde se usled relaksacije javlja i veći broj sekundarnih prsline paralelnih brazdicama (slika 9.51d). U zoni završnog loma najčešće se uočavaju oblasti sa duktilnim jamicama razdvojene glatkim ravnima kvazicepanja kroz zrna  $\alpha$  faze (slike 9.51e i f). Fine mikrošupljine su veoma brojne tako da se njihovim spajanjem lokalno grade mikroprsline.



Slika 9.51. SEM fraktografije zamornog loma legure Ti-6Al-4V ELI termički obradene po režimu 750 °C/1h+peč. (a), (b) Površina preloma blizu zareza, (c), (d) zona zamaranja, (e) i (f) zona završnog loma.

Površina preloma legure globularne mikrostrukture je veoma slična (slika 9.52). Zapaža se, međutim, da je usled sitnozrnije mikrostrukture mnogo ravnija (slika 9.52a). Zamorna prslina se prostire transkristalno, a male ravni kvazicepanja praćene niskim grebenima se uočavaju već u oblasti blizu zareza (slika 9.52b). Šire brazdice zamaranja (slike 9.52c i d) ukazuju na veću brzinu rasta zamorne prsline nego u slučaju grublje ravnoosne mikrostrukture. Osim toga, sekundarne prsline se rede javljaju kao i

mikrošupljine u zoni završnog loma, koju karakterišu finije i pliće jamice oko ravni kvazicepanja kroz sitnija zrna  $\alpha$  faze (slike 9.52e i f).

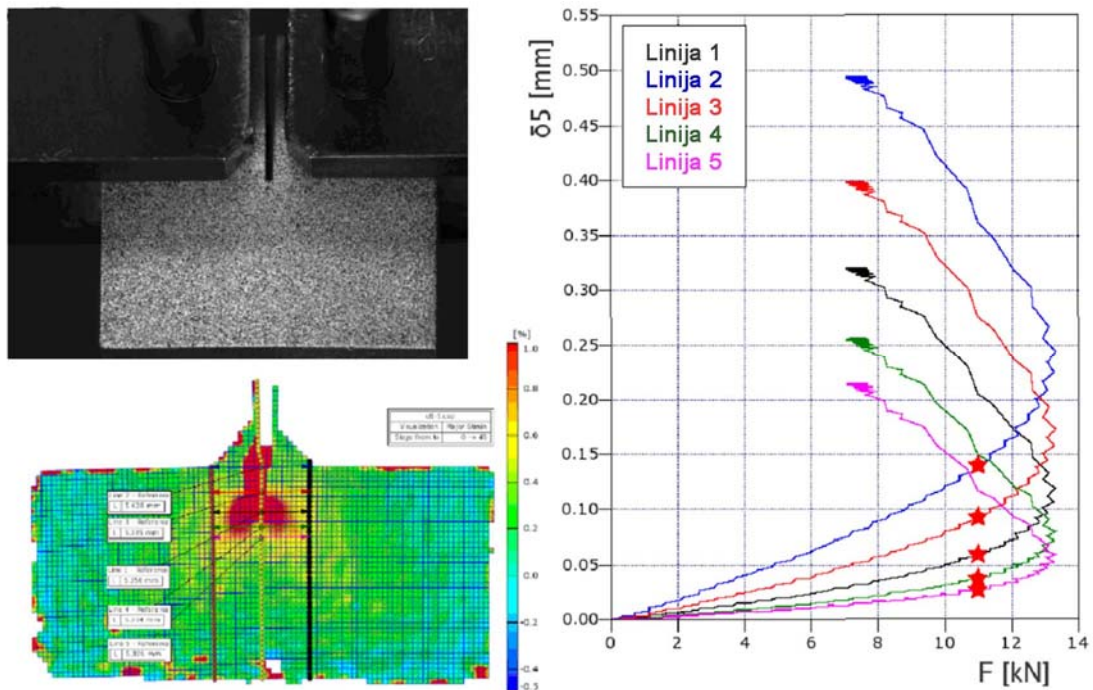


Slika 9.52. SEM fraktografije zamornog loma legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu 750 °C/1h+H<sub>2</sub>O. (a) Prelaz od zone zamaranja ka zoni završetka loma, (b) površina preloma blizu zareza, (c),(d) detalj iz zone zamaranja, (e) i (f) zona završetka loma.

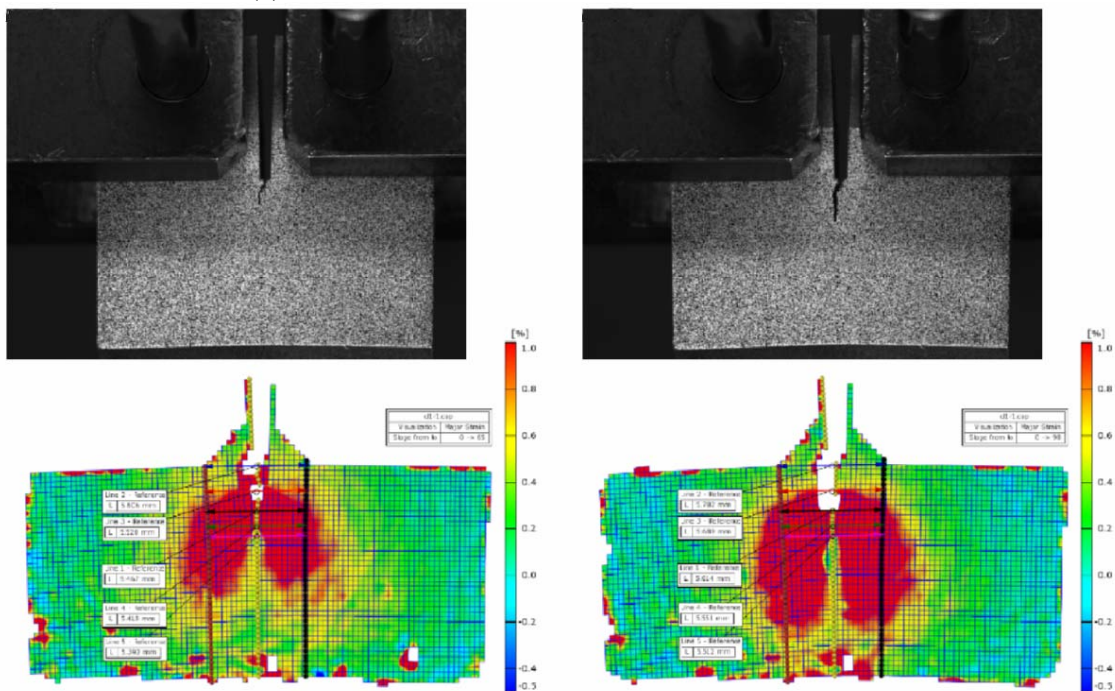
#### 9.1.1.4.4. Žilavost loma

Dijagrami zavisnosti  $F-\delta_5$  i  $F-CMOD$ , na osnovu kojih su dobijene krive otpornosti prema rastu prsline termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI različitog

mikrostrukturnog stanja, prikazani su na slikama 9.53-9.56 i 9.57, respektivno. Oblik krivih jasno ukazuje na razliku u otpornosti prema lomu legure različite mikrostrukture.



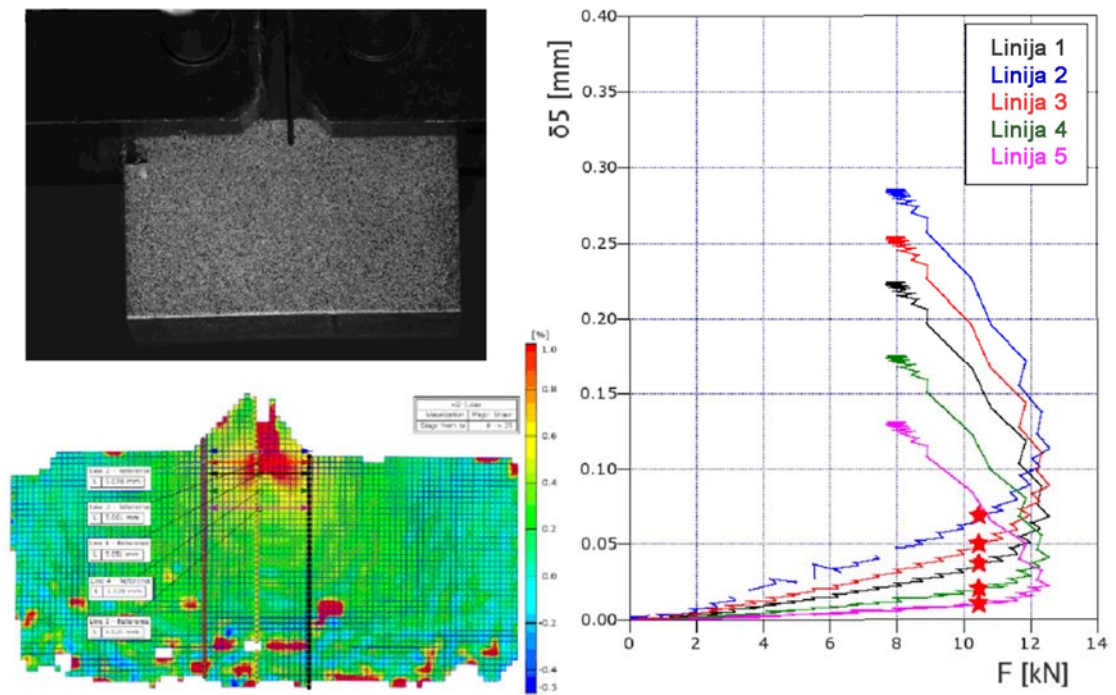
(a)



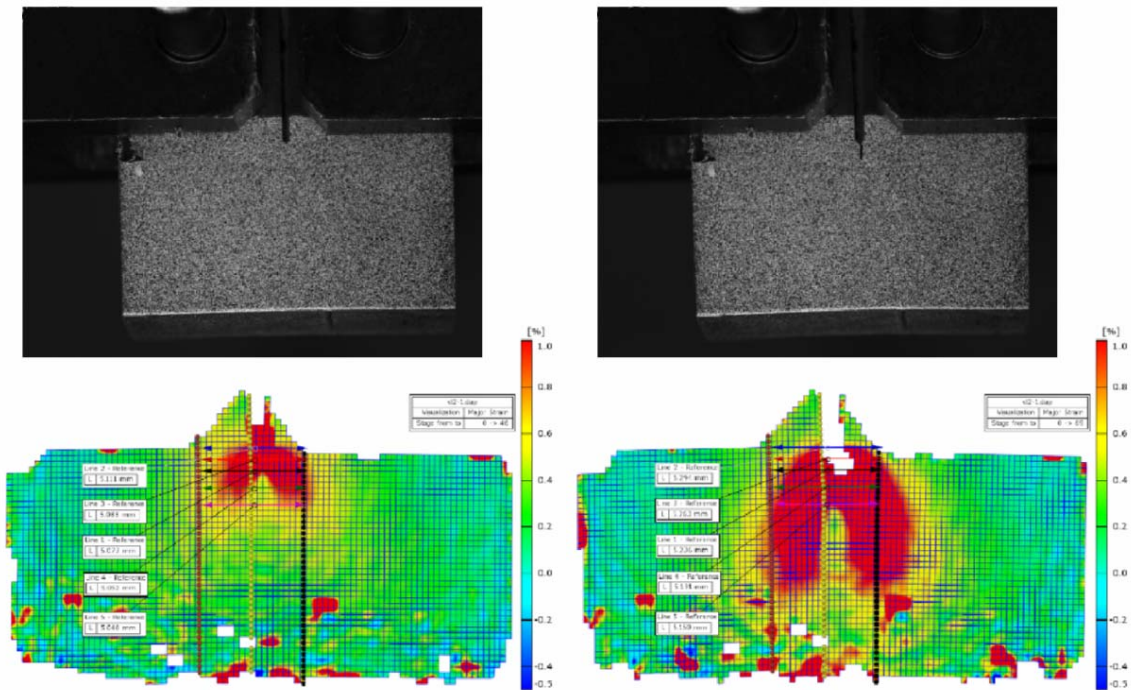
(b)

(c)

Slika 9.53. Kriva sila  $F$ -otvaranje prsline  $\delta_5$  za leguru Ti-6Al-4V ELI termički obrađenu po režimu: 1000 °C/1h + peč. Izgled CT epruvete i raspodela deformacija (a) pri opterećenju  $< F_Q$ , (b) pre dostizanja  $F_{max}$  i (c) u završnoj fazi pred lom.



(a)

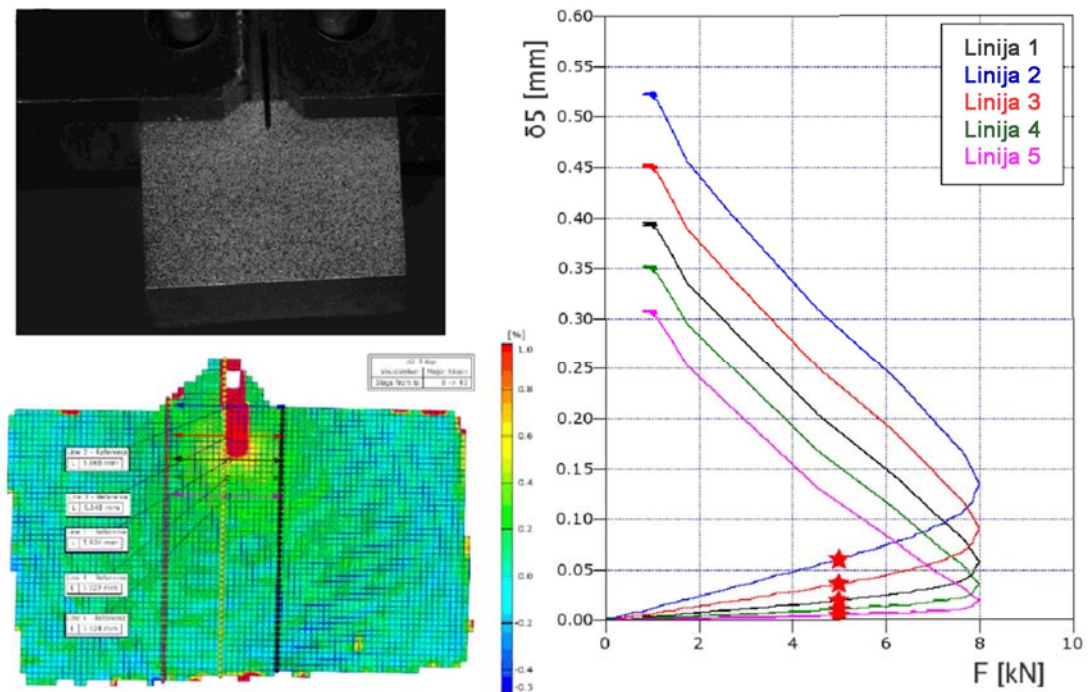


(b)

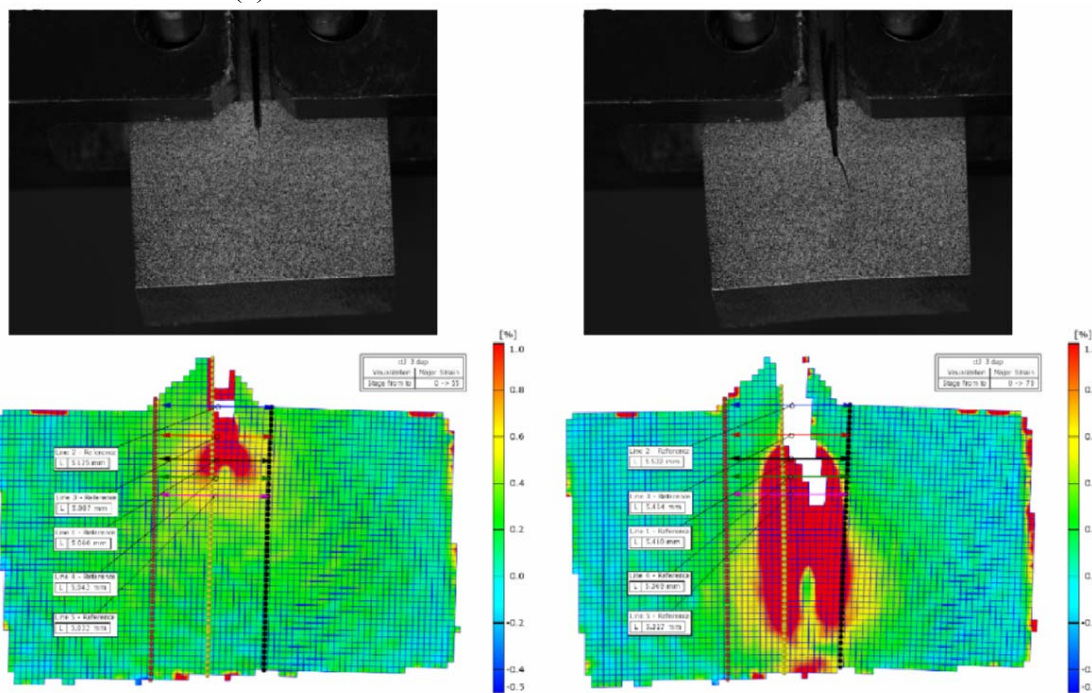
(c)

Slika 9.54. Kriva sila  $F$ -otvaranje prsline  $\delta_5$  za leguru Ti-6Al-4V ELI termički obrađenu po režimu:  $1000\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h} + \text{H}_2\text{O}$ . Izgled CT epruvete i raspodela deformacija (a) pri opterećenju  $< F_Q$ , (b) pre dostizanja  $F_{max}$  i (c) u završnoj fazi pred lom.





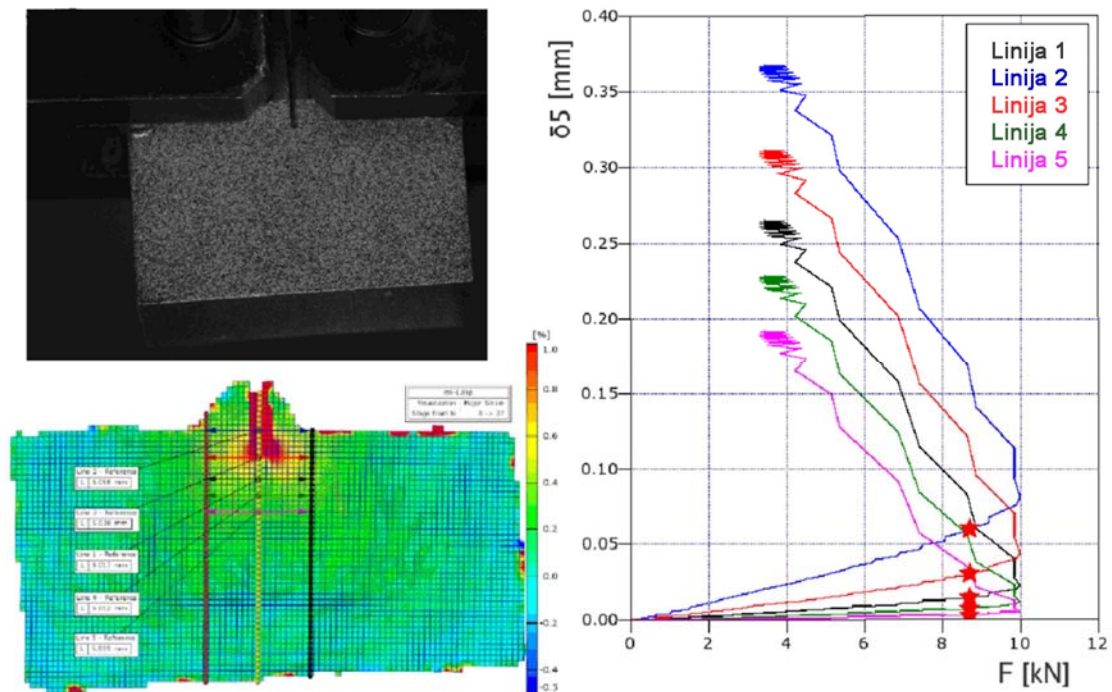
(a)



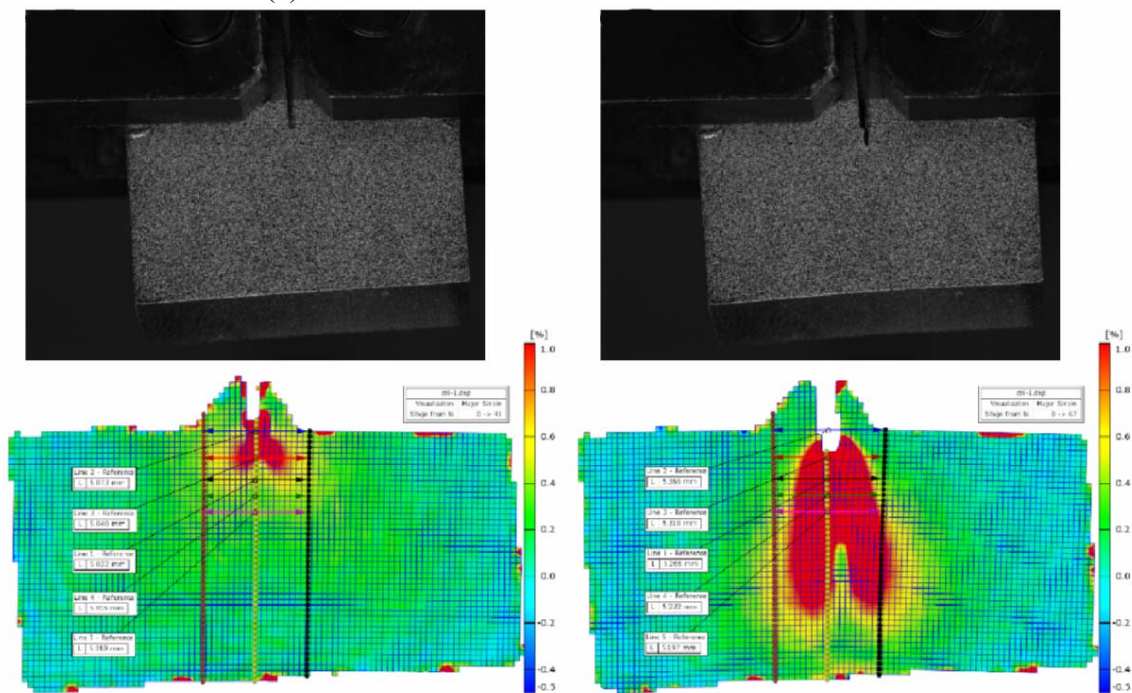
(b)

(c)

Slika 9.55. Kriva sila  $F$ -otvaranje prsline  $\delta_5$  za leguru Ti-6Al-4V ELI termički obrađenu po režimu: 750 °C/1h + peć. Izgled CT epruvete i raspodela deformacija (a) pri opterećenju  $< F_Q$ , (b) pre dostizanja  $F_{max}$  i (c) u završnoj fazi pred lom.



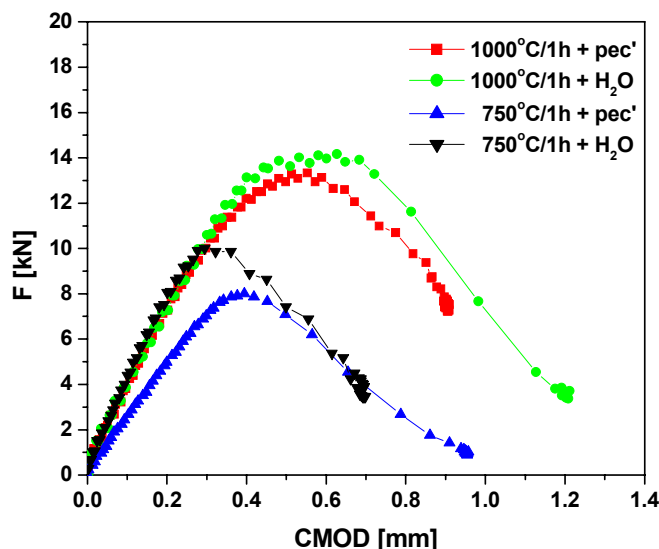
(a)



(b)

(c)

Slika 9.56. Kriva sila  $F$ -otvaranje prsline  $\delta_5$  za leguru Ti-6Al-4V ELI termički obrađenu po režimu: 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O. Izgled CT epruvete i raspodela deformacija (a) pri opterećenju  $< F_Q$ , (b) pre dostizanja  $F_{max}$  i (c) u završnoj fazi pred lom.



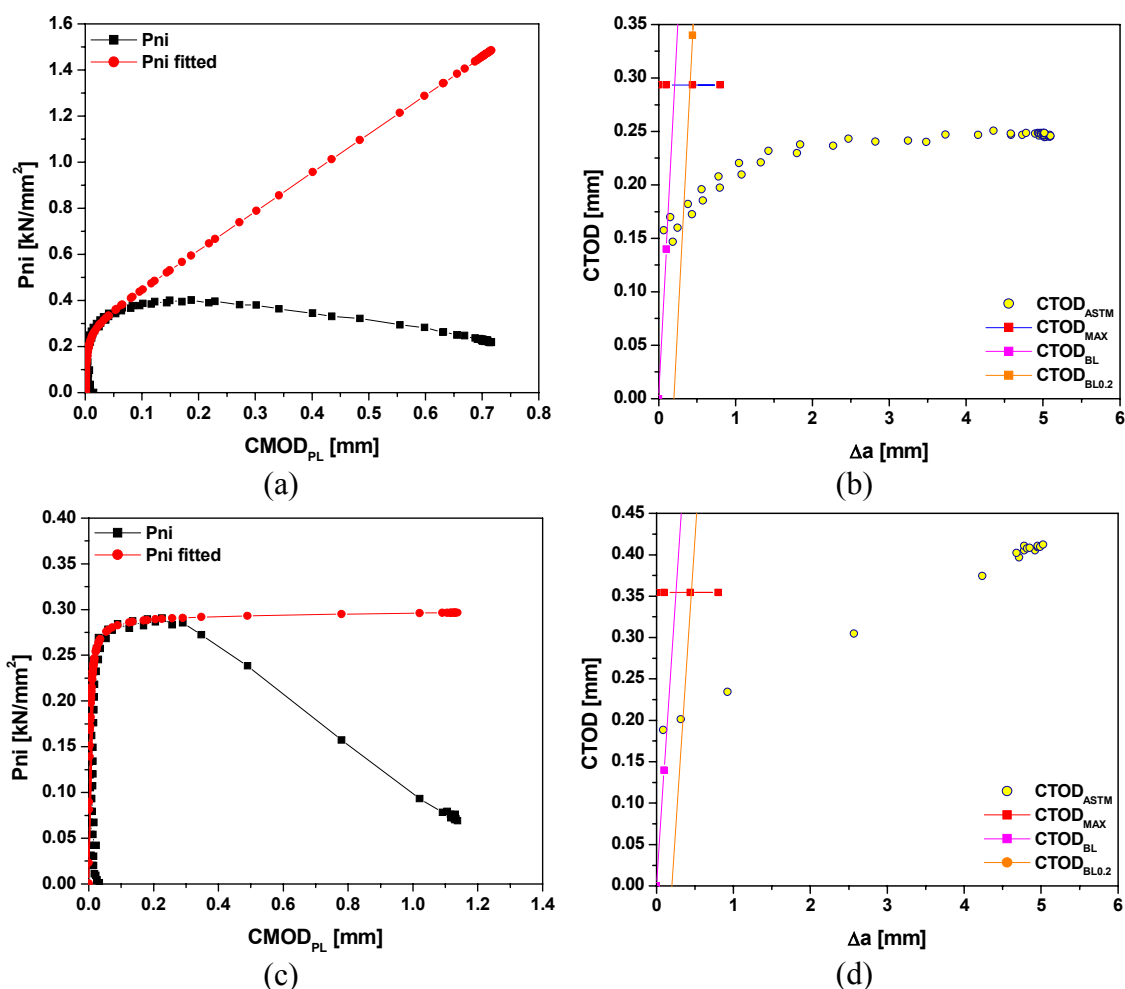
Slika 9.57. Krive sila  $F$ -otvaranje usta prsline  $CMOD$  za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V ELI.

Da morfologija mikrostrukture ima veliki uticaj na žilavost loma legure pokazale su  $CTOD$ - $R$  krive za leguru acikularne i zrnaste mikrostrukture prikazane uporedo sa dijagramima  $P_{Ni}$ - $CMOD_{pl}$  na slikama 9.58 i 9.59, respektivno. Vidi se da je legura nakon primenjene termičke obrade veoma otporna prema nastanku duktilnog loma. Krive otpornosti, međutim, kao i vrednosti faktora intenziteta napona,  $K_I$ , koje su zajedno sa kritičnim vrednostima  $CTOD$  date u tabeli 9.9, pokazuju da legura u stanju nakon hlađenja iz  $\beta$  oblasti ima veću otpornost prema nastanku i rastu prsline nego ako je hlađena iz dvofazne ( $\alpha+\beta$ ) oblasti, što je saglasno podacima iz literature [259].

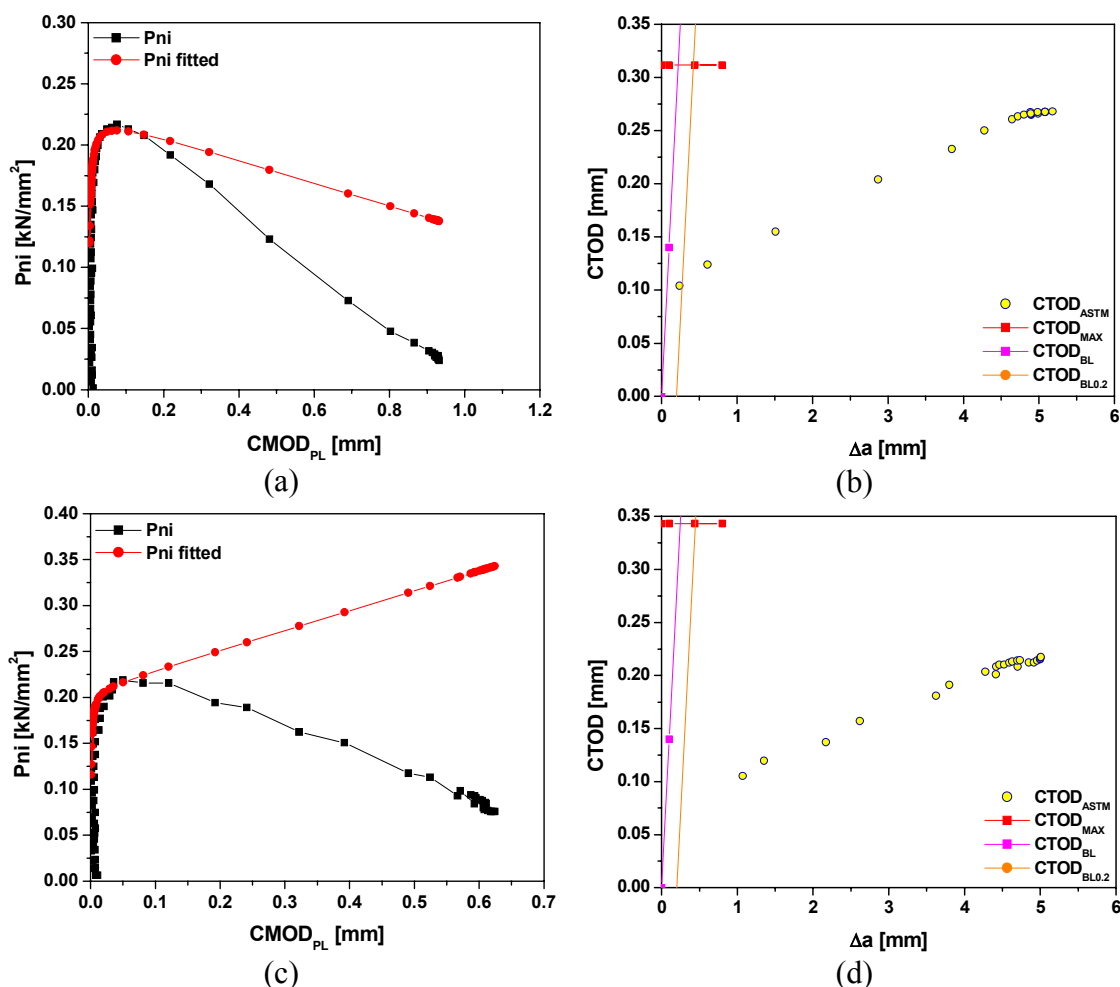
Vrednosti  $CTOD$ , koje odgovaraju početku rasta prsline, kreću se u opsegu od 0,07-0,187 mm, s tim što su za leguru lamelarne i martenzitne mikrostrukture gotovo dva puta veće nego za leguru ravnoosne i globularne mikrostrukture. Određene su iz preseka vertikalne ose sa  $R$ -krivom uzimajući u obzir da je konačna širina zone razvlačenja  $\Delta a_{ZR} \approx \Delta a_B$ , gde je  $\Delta a_B$  priraštaj dužine prsline nastao usled njenog zatupljivanja (*engl.* blunting, BL), izuzetno mala. Naime, detaljna fraktografska analiza površine preloma CT epruveta pokazala je da se zona razvlačenja (relativno glatka traka duž fronta prsline koja se na površini preloma ističe nešto tamnijom bojom) teško uočava, posebno u slučaju legure acikularne mikrostrukture (slika 9.60). To što se u pojedinim slučajevima zona razvlačenja ne uočava može biti stoga što se proces zatupljivanja početne prsline odvija u maloj meri tako da je zona razvlačenja veoma uska, ali i stoga što granice koje odvajaju zonu razvlačenja od oblasti zamorne prsline i oblasti stabilnog rasta prsline nisu uvek jasne. Tako, srednja vrednost  $\Delta a_{ZR}$  izmerena na

prelomnoj površini legure martenzitne mikrostrukture iznosi svega 13,55  $\mu\text{m}$ , dok je u slučaju globularne mikrostrukture, gde je do zatupljivanja prsline došlo u najvećoj meri,  $\Delta a_{ZR} = 22,18 \mu\text{m}$ .

Vrednosti  $CTOD_{BL0,2}$  za sva četiri mikrostrukturna stanja pokazuju veću otpornost prema nastanku prsline nego što je realna otpornost legure, ali odražavaju isti trend promene sa morfologijom mikrostrukture. Prsline se mnogo teže inicira u mikrostrukтури acikularne morfologije. Pri tome, veću otpornost prema nastanku prsline pokazuje legura martenzitne mikrostrukture. S druge strane, oblik  $R$ -krive ukazuje na veću otpornost legure lamelarne mikrostrukture prema rastu prsline (slike 9.58b i d). Razlika u nagibu  $R$ -krivih, posebno na početku rasta prsline, je očigledna. Otpornost prema rastu prsline povećava se sa promenom morfologije  $\alpha$  faze od zrnaste u acikularnu i ogrubljavanjem acikularne faze.



Slika 9.58. Krive  $P_{Ni}$ - $CMOD_{pl}$  (a), (c) i  $CTOD$ - $\Delta a$  (b), (d) za leguru Ti-6Al-4V ELI termički obrađenu po režimu (a), (b) 1000 °C/1h + peč, (c), (d) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

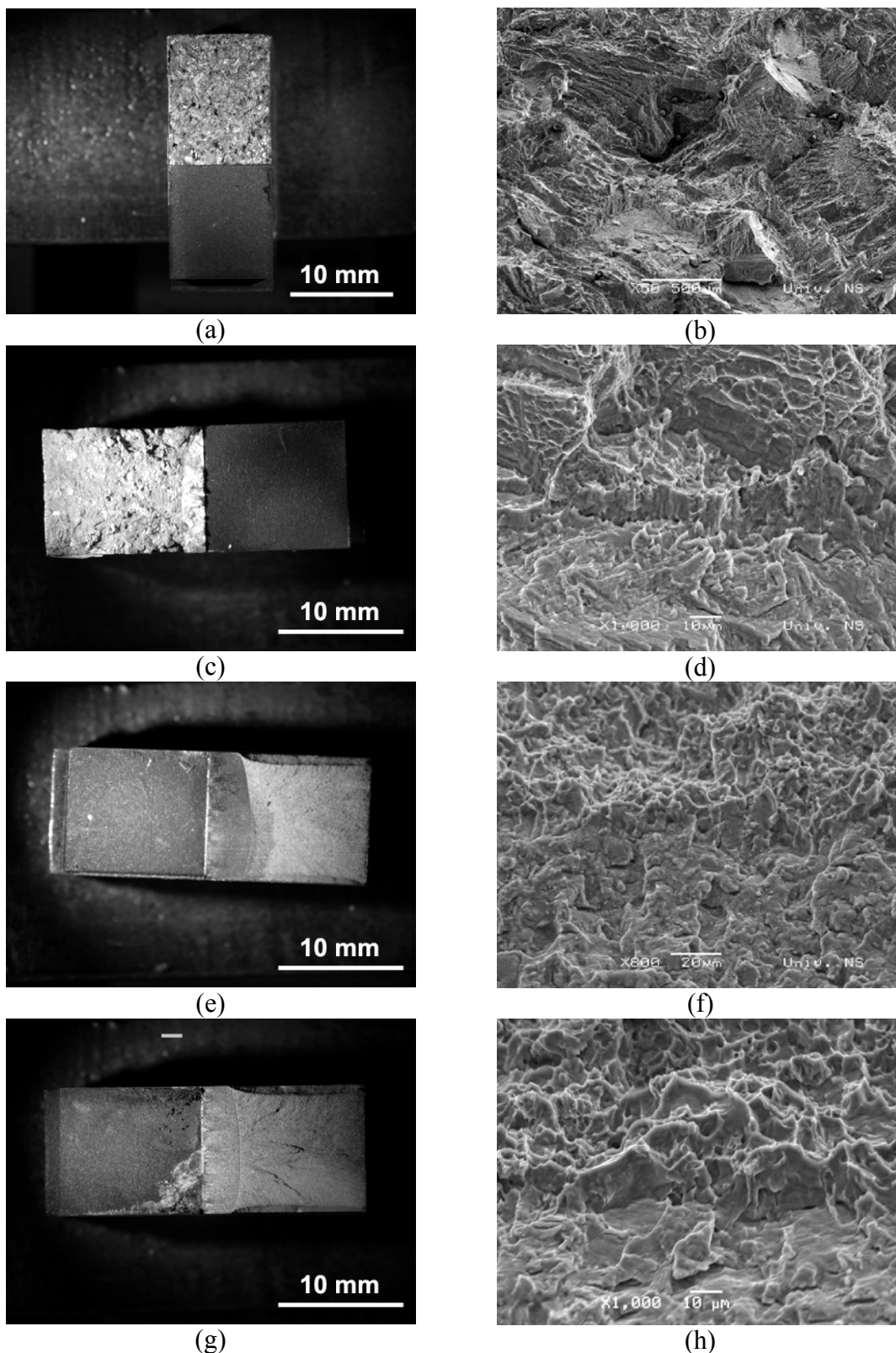


Slika 9.59. Krive  $P_{Ni}$ - $CMOD_{pl}$  (a), (c) i  $CTOD$ - $\Delta a$  (b), (d) za leguru Ti-6Al-4V ELI termički obrađenu po režimu (a), (b) 750 °C/1h + peč, (c), (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Tabela 9.9. Kritične vrednosti  $CTOD$  i faktor intenziteta napona  $K_I$  legure Ti-6Al-4V ELI zavisno od uslova termičke obrade.

Termička obrada	Mikrostruktura	$CTOD_i$ [mm]	$CTOD_{BL0,2}$ [mm]	$CTOD_{max}$ [mm]	$r_y$ [mm]	$K_{Ic}$ [MPa $\cdot\sqrt{m}$ ]
1000 °C/1h+peč	Lamelarna	0,158	0,182	0,293	0,884	95,1*
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Martenzitna	0,187	0,201	0,354	0,358	82,3*
750 °C/1h+peč	Ravnoosna	0,090	0,104	0,312	0,156	57,6
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Globularna	0,070	0,075	0,343	0,219	62,9

\* nije ispunjen uslov debljine i dobijena vrednost predstavlja  $K_Q$



Slika 9.60. SSM (a),(c),(e) i (g) i SEM (b),(d),(f) i (h) fraktografije površine preloma CT epruveta za ispitivanje žilavosti loma legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu: (a),(b) 1000 °C/1h + peč, (c),(d) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (e),(f) 750 °C/1h + peč i (g),(h) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

To su potvrdile i dobijene vrednosti faktora intenziteta napona  $K_I$ . Legura ravnoosne mikrostrukture ima najmanju žilavost loma (tabela 9.9). Proračunata vrednost  $K_Q$  iznosi  $57,5 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$  i može se uzeti da je kritična, s obzirom da je uslov za debljinu uzorka ispunjen. Veće otvaranje prsline pri maksimalnom opterećenju, pak, ukazuje da se nakon iniciranja prsline odvija stabilni rast prsline mehanizmom duktilnog loma. Nešto veća vrednost  $K_{Ic}$  za leguru globularne mikrostrukture može biti posledica manjeg udela i sitnijeg zrna  $\alpha$  faze. U prilog tome govori i činjenica da je vrednost poluprečnika plastične zone ispred vrha prsline  $r_y$  dobijena korišćenjem izraza (8.14) veća nego u slučaju ravnoosne mikrostrukture (tabela 9.9). Kao što se iz tabele 9.9 vidi, plastična zona pri nestabilnom rastu prsline je u svim slučajevima znatno veća u odnosu na dimenzije zrna i lamela  $\alpha$  faze (tabela 9.1), što znači da put širenja prsline izuzetno zavisi od geometrijskih parametara mikrostrukture. Osim toga, veća otpornost prema rastu prsline nego u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture ukazuje da iniciranje mikroprsline nema velikog uticaja na  $CTOD$  i žilavost loma legure. Sa promenom morfologije  $\alpha$  faze u acikularnu povećava se vrednost  $CTOD_{max}$  i otpornost prema rastu prsline, a time i žilavost loma legure. Tako je vrednost  $K_Q$  za leguru martenzitne mikrostrukture veća za 31 % nego u slučaju globularne mikrostrukture. Žilavost loma legure se dalje poboljšava obrazovanjem lamelarne mikrostrukture. Naime, najveću vrednost  $K_Q$  ( $95,1 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ) legura postiže nakon sporog hlađenja iz  $\beta$  oblasti tokom koga se odvija ogrubljanje acikularne  $\alpha$  faze. Da se faktor intenziteta napona  $K_I$  može koristiti za analizu žilavosti loma legure, pokazalo je određivanje približne vrednosti poluprečnika plastične zone  $r_y$ . Mada je vrednost  $r_y$  dobijena za leguru lamelarne mikrostrukture najveća (tabela 9.9), ona je ipak mala u poređenju sa dimenzijama ispitivane epruvete.

Prema nekim autorima [259,260] do značajnog poboljšanja žilavosti loma ( $\alpha+\beta$ ) legura titana dolazi kada nastaje veći broj mikrošupljina (sekundarne prsline) i mikroprsline ispred vrha početne prsline ili kada mikroprsline meandriraju (cik-cak kretanje mikroprsline). Da bi se razjasnilo različito ponašanje legure acikularne i zrnaste mikrostrukture, posmatrana je geometrija prsline na početku i u toku njenog rasta, kao i morfologija prelomne površine CT epruveta. Kako zatupljivanje početne prsline različito utiče na raspodelu napona i deformacija od prsline koja raste, uporedo je praćena i promena polja deformacija u okolini prsline.

Pokazalo se da izgled plastične zone ispred vrha prsline zavisi od načina loma legure. Najveća razlika u veličini i obliku stvarne zone plastične deformacije javlja se pri promeni acikularne morfologije  $\alpha$  faze (slike 9.53 i 9.54) u zrnastu (slike 9.55 i

9.56). Za slučaj lamelarne i martenzitne mikrostrukture do pojave veće oblasti izražene plastične deformacije dolazi pri opterećenjima daleko manjim od  $F_Q$ . Sa povećanjem opterećenja zona plastične deformacije naglo se povećava, posebno u slučaju lamelarne mikrostrukture (slika 9.53). Uporedo se menja i oblik plastične zone. Pri tome, položaj najveće dimenzije zone ( $r_{y_{max}}$ ) nije u pravcu rasta prsline nego pod određenim uglom u odnosu na osu simetrije. S obzirom da stvarni oblik plastične zone i njena merodavna dimenzija nisu kao kod Irwin-ovog rešenja, pri analizi loma legure treba imati u vidu da proračunate vrednosti poluprečnika plastične zone ne odgovaraju stvarnim dimenzijama. Međutim, odnos vrednosti  $r_y$  dobijene primenom Irwin-ovog izraza za leguru različite mikrostrukture u saglasnosti je sa promenom realne veličine zone izražene plastične deformacije. Kao što se sa slike 9.54 vidi, oblik ove zone pri nastanku prsline u leguri martenzitne mikrostrukture približno je isti kao kod legure lamelarne mikrostrukture, ali su joj dimenzije manje.

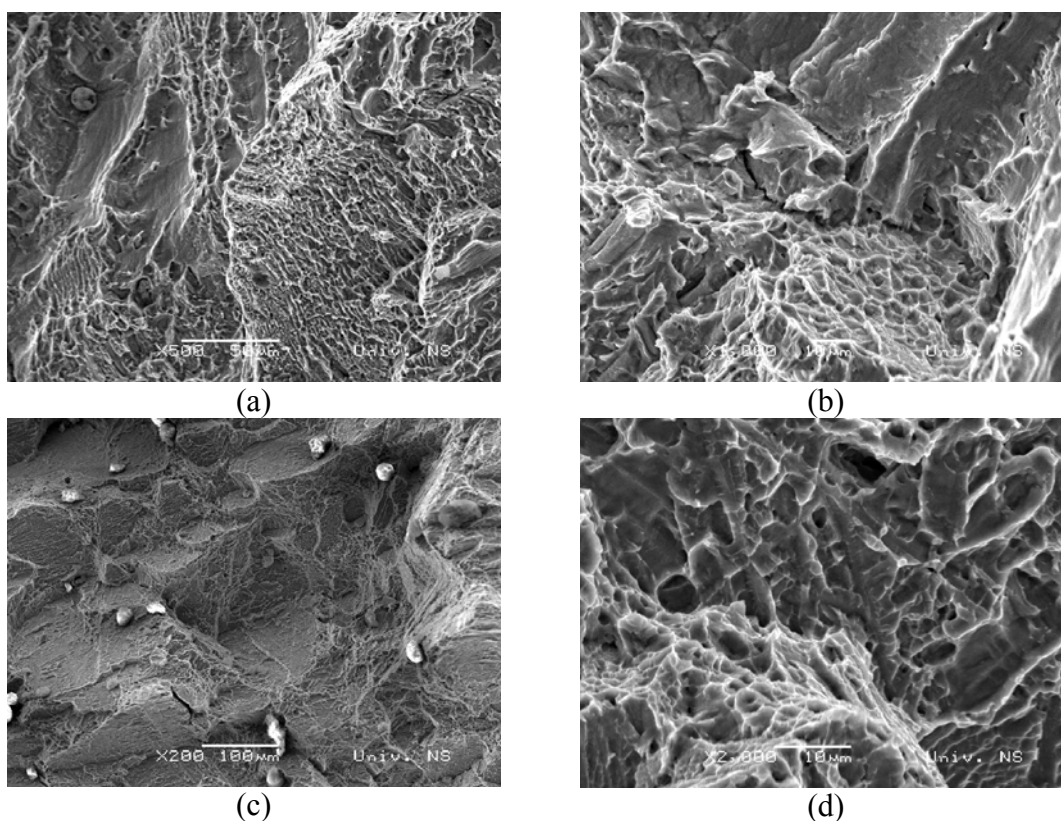
Izrazita razlika u veličini i obliku plastične zone postoji pri nastanku prsline u leguri ravnoosne mikrostrukture (slika 9.55). Sličan izgled plastične zone zapaža se i kod legure globularne mikrostrukture (slika 9.56), s tim što je zona izražene plastične deformacije u tom slučaju nešto veća. Naime, primetno je za obe zrnaste mikrostrukture da položaj najveće dimenzije zone nije isti kao kod acikularne mikrostrukture, već je ugao između pravca  $r_{y_{max}}$  i pravca rasta prsline manji. Na osnovu toga i uže plastične zone nego u slučaju legure acikularne mikrostrukture može se pretpostaviti da se legure acikularne i zrnaste mikrostrukture ne ponašaju isto pri lomu.

Analiza izgleda površine CT epruveta u okolini početne prsline tokom opterećivanja pokazala je da kod legure ravnoosne i globularne mikrostrukture, koju karakterišu male vrednosti  $CTOD$ , nema pojave stabilnog rasta prsline sve do opterećenja bliskog  $F_{max}$ . Mada se zapaža zatupljivanje vrha početne prsline, do nestabilnog rasta prsline i loma dolazi neposredno nakon što se spajanjem mikrošupljina ispred vrha početne prsline razvije glavna prslina (slike 9.55 i 9.56). Kod legure acikularne mikrostrukture sa relativno visokim vrednostima  $CTOD$ , pak, pri opterećenju  $< F_Q$  obrazuje se mikroprslina koja se od vrha početne prsline dalje ne širi sve do opterećenja bliskog  $F_{max}$ . Tokom delovanja većih opterećenja dolazi do rasta mikroprsline, koja se u leguri martenzitne mikrostrukture kreće gotovo linearno (slika 9.54), dok se stabilni rast prsline u leguri lamelarne mikrostrukture odvija po cik-cak putanji (slika 9.53) što usporava nastanak završnog loma.

Do sličnih rezultata došli su Horiya i Kishi [259] ispitivanjem otpornosti prema lomu standardne legure Ti-6Al-4V i legure Ti-6Al-4V izuzetne čistoće (ELI kvalitet)

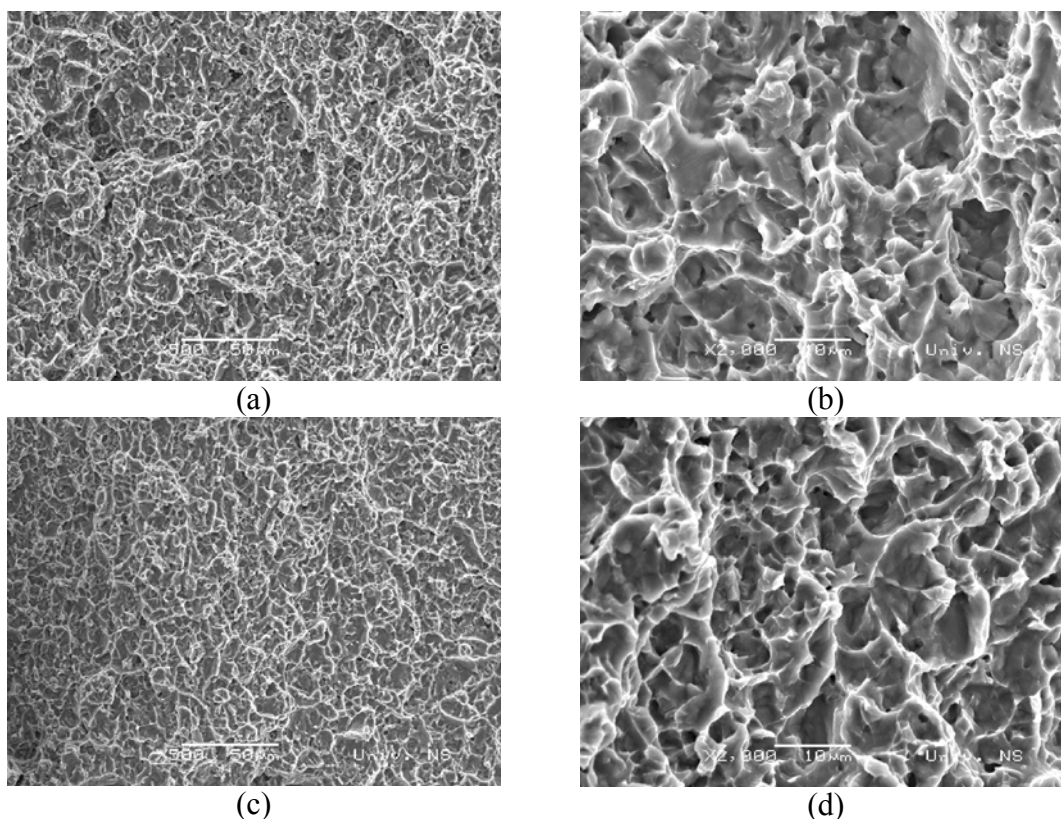


različite mikrostrukture ostvarene promenom parametara termičke obrade. Oni su tokom određivanja *CTOD* na 0 °C, ispitivanjem SENB epruveta opterećenih do različitog nivoa, pratili nastanak prsline i njen rast primenom LM i SEM mikroskopije. Uočeno je da u slučaju ravnoosne mikrostrukture već pri opterećenjima  $< F_Q$  dolazi do pojava mikrošupljina 1-2  $\mu\text{m}$  u prečniku na  $\alpha/\beta$  međufaznim graničnim površinama, s tim da ne dolazi do njihovog spajanja sa vrhom početne prsline sve do postizanja vrednosti skoro maksimalnog opterećenja, kada nastaje mikroprsline koja se kreće duž međufaznih graničnih površina. Pri tome se oko glavne prsline javljaju elipsoidne mikrošupljine 2-3  $\mu\text{m}$  u prečniku i kratke sekundarne prsline dužine 20-30  $\mu\text{m}$ . U istom broju mikrošupljine nastaju i kod legura acikularne mikrostrukture. Međutim, one se mnogo lakše stvaraju i brže spajaju gradeći mikroprslinu. Cik-cak kretanje mikroprsline duž graničnih površina lamela ili paketa lamela iste orijentacije, pojava sekundarnih prsline u blizini vrha mikroprsline, kao i grananje glavne prsline, pak, doprinose boljoj žilavosti loma legure Ti-6Al-4V ELI.



Slika 9.61. SEM fraktografije površine preloma CT epruveta za ispitivanje žilavosti loma legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu (a), (b) 1000 °C/1h + peč i (c), (d) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

SEM fraktografska analiza je pokazala da se morfologija prelomne površine ispitivanih CT epruveta legure acikularne mikrostrukture (slika 9.61) bitno razlikuje od one legure zrnaste mikrostrukture (slika 9.62). Površina je izrazito neravna sa dugačkim i visokim stepenicama neposredno uz zonu razvlačenja, posebno u slučaju martenzitne mikrostrukture, i brojnim sekundarnim prslinama. Fine, dublje jamice karakteristične za završni lom mehanizmom duktilnog loma javljaju se na većim površinama, koje su okružene grebenima gde prslina menja pravac kretanja i po veličini odgovaraju kolonijama lamela ili prvobitnim  $\beta$  zrnima. Na međufaznim  $\alpha/\beta$  i  $\alpha'/\beta$  graničnim površinama javlja se veći broj mikrošupljina, često u nizu, ukazujući na putanju kretanja prsline. Nepravilno kretanje prsline duž lamela odnosno pločica martenzita i skretanje na graničnim površinama kolonija produžava putanju prsline i doprinosi većoj žilavosti loma. Grube lamele  $\alpha$  faze na putu glavne prsline predstavljaju veću prepreku za njeno pravolinijsko kretanje u odnosu na fine pločice martenzita usled čega se troši više energije i postiže znatno veća otpornost prema rastu prsline kada je legura sporo hlađena iz  $\beta$  oblasti.



Slika 9.62. SEM fraktografije površine preloma CT epruveta za ispitivanje žilavosti loma legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu (a), (b) 750 °C/1h + peč i (c), (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Površina preloma CT epruveta legure ravnoosne i globularne mikrostrukture je, pak, relativno ravna i sa vidljivom zonom razvlačenja (slike 9.60c i d) iza koje se prostire oblast sa duktilnim jamicama i malim ravnima kvazicepanja (slika 9.62), što je u skladu sa dobijenim dijagramima sila-otvaranje prsline. Veće ravni kvazicepanja na površini preloma legure ravnoosne mikrostrukture odgovaraju krupnijim zrnima primarne  $\alpha$  faze. Fine mikrošupljine i kratke sekundarne prsline se češće zapažaju u slučaju globularne mikrostrukture, što uz veću međufaznu  $\alpha/\beta$  graničnu površinu, koju prsline na svom putu nastoji da sledi, doprinosi većoj otpornosti prema lomu legure brzo hlađene iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti. Međutim, pri interakciji fronta prsline sa zrnima  $\alpha$  faze ređe dolazi do većeg skretanja prsline kao u slučaju acikularne  $\alpha$  faze. Stoga se prostiranje prsline ne usporava tako efikasno kao u slučaju legure lamelarne i martenzitne mikrostrukture, što se manifestuje manjom žilavošću loma legure ravnoosne i globularne mikrostrukture.

#### ***9.1.1.5. Modelovanje i proračun žilavosti loma***

Imajući u vidu rezultate eksperimentalnog određivanja žilavosti loma, pristupilo se numeričkom proračunu otpornosti prema rastu prsline termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI primenom lokalnog pristupa duktilnom lomu i mikromehaničkih modela za predviđanje kritičnog faktora intenziteta napona. Primenom CGM modela lokalnog pristupa duktilnom lomu analiziran je nastanak prsline i njen stabilan rast na epruvetama izrađenim od legure termički obrađene po režimu: (a) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O i (b) 1000 °C/1h + peč. Pokazalo se, naime, da pri jednoosnom zatezanju legure globularne mikrostrukture koja nastaje pri brzom hlađenju iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti dolazi do znatne plastične deformacije pre konačnog gubitka nosivosti. Osim toga, jamice na prelomnoj površini MTS i CT epruveta nastale rastom i spajanjem šupljina jasno su ukazale da do oštećenja legure dolazi mehanizmom duktilnog loma. S druge strane, leguru lamelarne mikrostrukture, koja nastaje pri sporom hlađenju iz  $\beta$  oblasti, odlikuje mešoviti karakter loma. Nastanak prsline je analiziran na MTS epruvetama za ispitivanje zateznih svojstava legure jer proces oštećenja materijala mehanizmom duktilnog loma u maloj meri zavisi od geometrije epruveta [179], dok je modelovanje početka rasta prsline i njenog stabilnog rasta izvedeno za CT epruvete koje su korišćene u eksperimentalnom određivanju žilavosti loma.

## 9.1.1.5.1. Primena lokalnog pristupa u analizi nastanka duktilnog loma

Parametri CGM modela korišćeni u numeričkoj analizi nastanka duktilnog loma na MTS epruveti su dati u tabeli 9.10. Vrednost početnog zapreminskog udela šupljina  $f_0$  je određena saglasno Zhang-u [261] primenom numeričkih proračuna. Početna vrednost  $f_0$  je varirana i usvojena ona koja najbolje opisuje ponašanje CT epruvete pod dejstvom opterećenja. Pri tome je uzeta u obzir količina međufaznih  $\alpha/\beta$  graničnih površina duž kojih dolazi do početka stvaranja šupljina. Kako u analizi nije razmatran nastanak sekundarnih šupljina, vrednost  $f_N = 0$ . Ostali parametri modela ( $q_1$ ,  $q_2$  i  $q_3$  pri čemu je  $q_3 = q_1^2$ ) imaju vrednosti koje se najčešće koriste u numeričkim proračunima [183,262].

Tabela 9.10. Parametri CGM modela primenjenog u analizi nastanka i stabilnog rasta prslina.

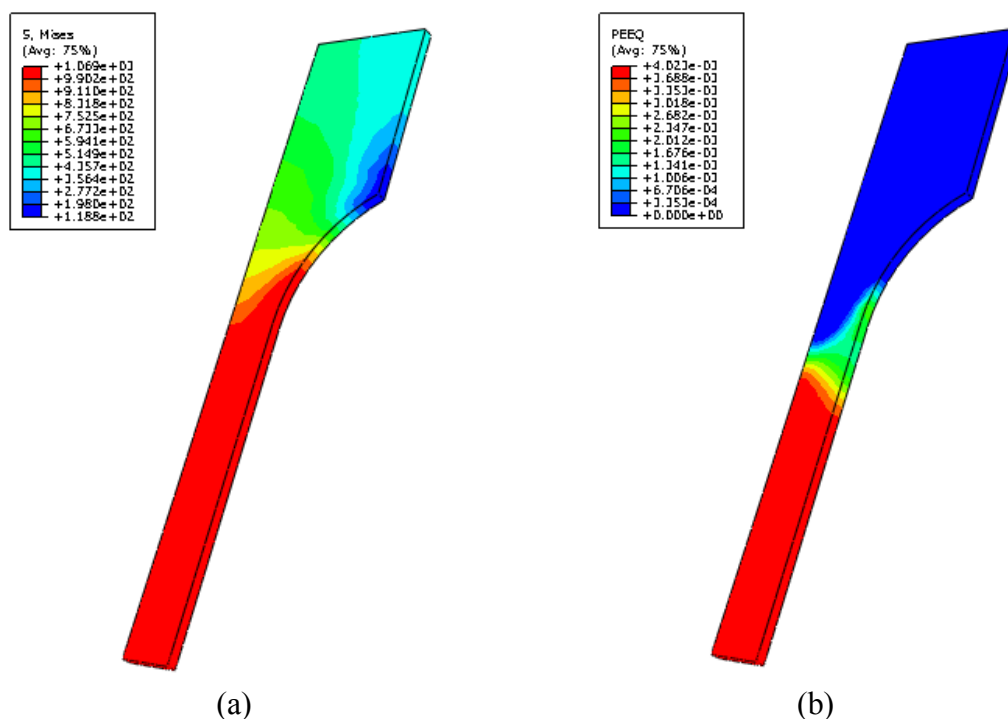
Termička obrada	Mikrostruktura	$f_0$	$f_N$	$q_1$	$q_2$	$q_3$
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Globularna	0,02	0	1,5	1,0	2,25
1000 °C/1h+peć	Lamelarna					

Raspodela ekvivalentnog von Mises-ovog napona  $\sigma_{eq}$  i ekvivalentne plastične deformacije  $\varepsilon_{eq}^p$  na početku plastičnog tečenja legure globularne mikrostrukture data je na slici 9.63.

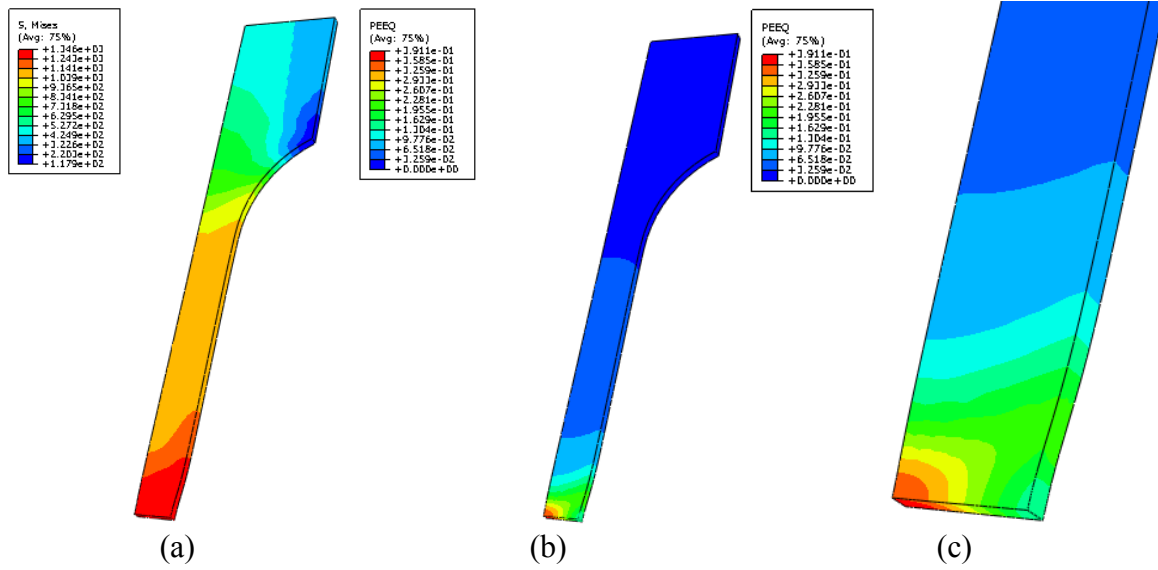
Vidi se da je raspodela ove dve veličine na središnjem, mernom, delu epruvete ravnomerna i da nema znatnije koncentracije napona. Pri izduženju od 1,13 mm, pak, dolazi do stvaranja vrata na središnjem delu epruvete i koncentracije napona i ekvivalentne plastične deformacije u zoni pojave vrata (slika 9.64). S obzirom na to da na duktilnost loma pored plastične deformacije veliki uticaj ima i srednji napon  $\sigma_m$  odnosno sferni deo tenzora napona, praćena je i njegova promena sa povećanjem opterećenja. Na slici 9.65 je prikazana raspodela hidrostatičkog pritiska, kao promenljive u softverskom paketu ABAQUS koja je jednaka negativnoj vrednosti srednjeg napona ( $-\sigma_m$ ), pri pojavi vrata. Vidi se da  $\sigma_m$  dostiže najveću vrednost u samom središtu epruvete, gde je lokalizacija izrazite ekvivalentne plastične deformacije. Imajući u vidu da upravo ove dve veličine određuju razvoj duktilnog loma materijala, može se zaključiti da prslina nastaje u središtu epruvete kao kod cilindričnih epruveta za zatezanje.

Krive nominalni napon  $S$ -nominalna deformacija  $e$  određene primenom CGM modela za leguru globularne i lamelarne mikrostrukture prikazane su na slici 9.66. Na istim dijagramima su prikazane i krive  $S$ - $e$  dobijene eksperimentalnim putem i primenom von Mises-ovog kriterijuma plastičnog tečenja (nespregnuti pristup). Može se videti da nezavisno od mikrostrukturnog stanja legure eksperimentalno i numerički dobijene krive pokazuju veoma dobro slaganje sve do naglog pada sile odnosno naglog gubitka nosivosti. Pri tome, kriva dobijena primenom CGM modela pokazuje manje odstupanje od eksperimentalno dobijene krive. Von Mises-ov kriterijum u toj oblasti predviđa nešto veće vrednosti nominalnog napona, jer ne uzima u obzir razvoj oštećenja u materijalu pod dejstvom opterećenja.

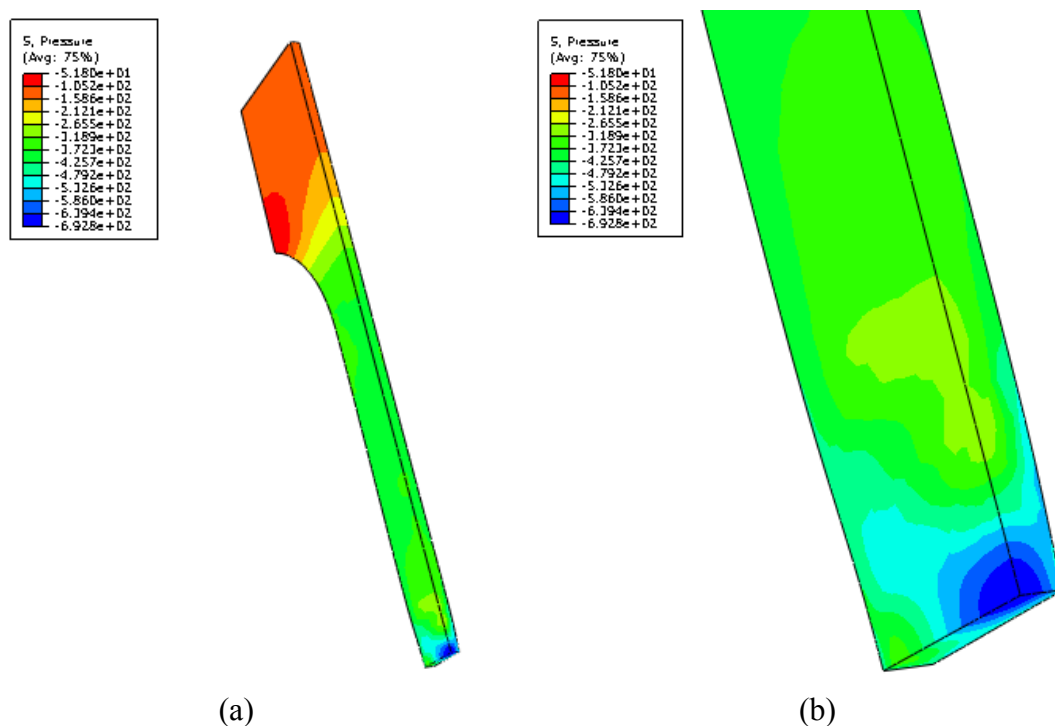
Sa povećanjem opterećenja, poprečni presek epruvete na mestu nastanka vrata se menja na karakteristični način, tako što se pored suženja javlja i smanjenje debljine epruvete. Numerička analiza MKE daje oblik poprečnog preseka vrata epruvete (slika 9.67), koji odgovara onom u radovima Zhang-a i saradnika [263] i Scheider-a i saradnika [264], gde su razmatrane epruvete iste geometrije. Zbog ove 3D promene oblika suženog dela, geometriju ispitivane MTS epruvete nije moguće na odgovarajući način predstaviti pojednostavljenim 2D modelom KE.



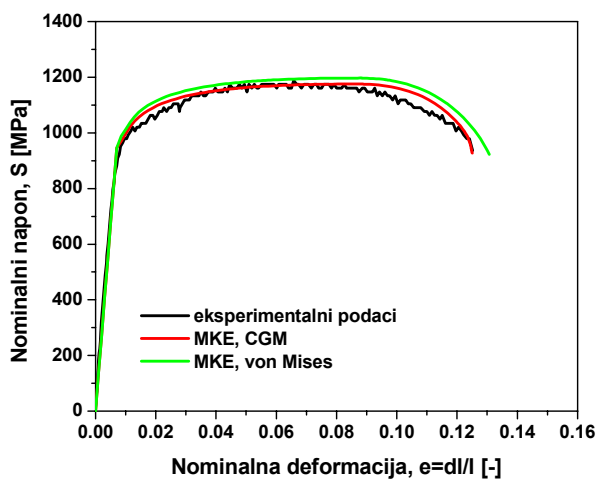
Slika 9.63. Raspodela ekvivalentnog von Mises-ovog napona  $\sigma_{eq}$  (a) i ekvivalentne plastične deformacije  $\varepsilon_{eq}^p$  (b) pri dostizanju napona tečenja.



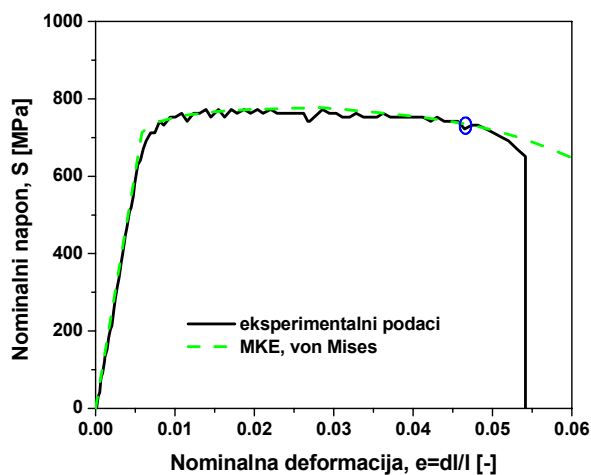
Slika 9.64. Raspodela ekvivalentnog von Mises-ovog napona  $\sigma_{eq}$  (a) i ekvivalentne plastične deformacije  $\varepsilon_{eq}^p$  (b) pri nastanku vrata. (c) Uvećani prikaz raspodele  $\varepsilon_{eq}^p$  u zoni pojave vrata.



Slika 9.65. Raspodela hidrostatičkog pritiska ( $-\sigma_m$ ) pri nastanku vrata (a) i uvećani prikaz te raspodele u zoni pojave vrata (b).

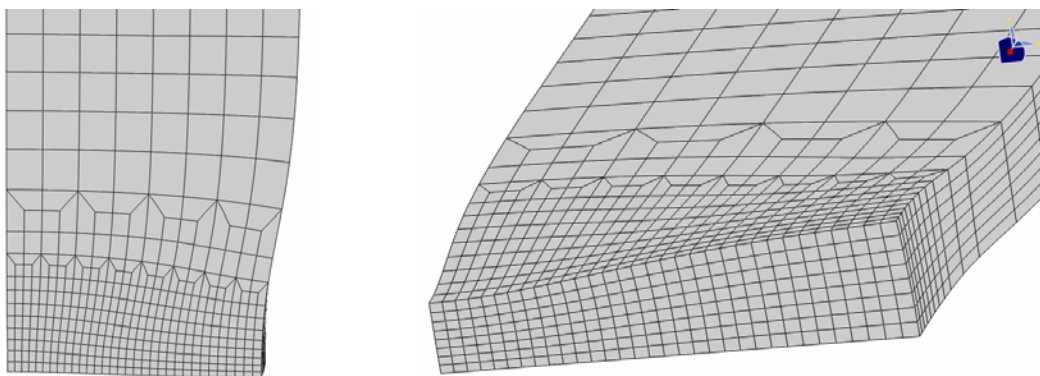


(a)



(b)

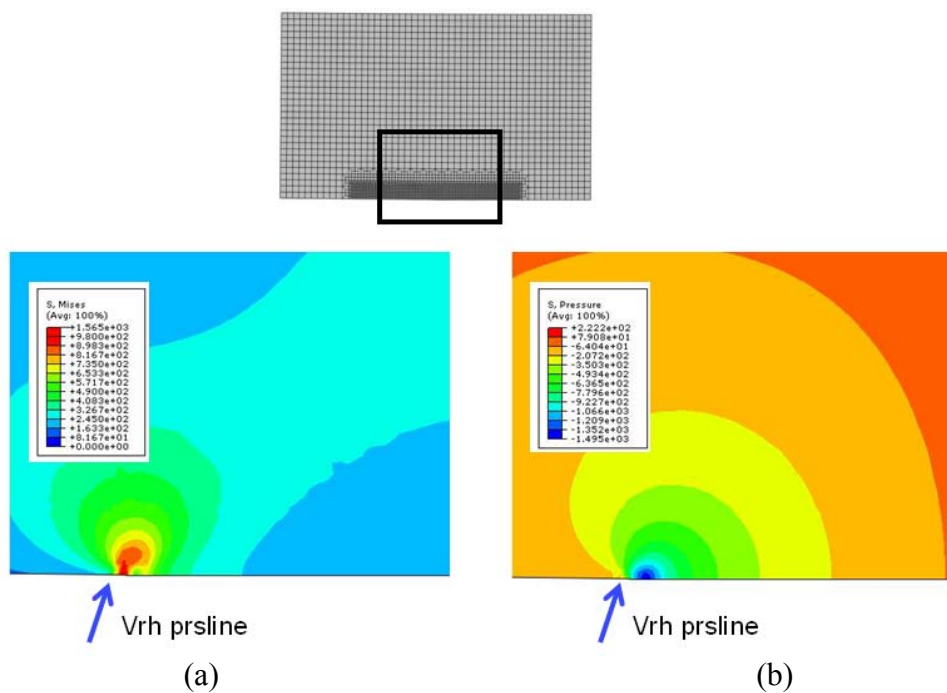
Slika 9.66. Krive nominalni napon  $S$ -nominalna deformacija  $e$  dobijene eksperimentalno i primenom MKE za leguru (a) globularne i (b) lamelarne mikrostrukture.



Slika 9.67. Deformisana mreža KE u zoni pojave vrata.

## 9.1.1.5.2. Primena lokalnog pristupa u analizi početka rasta prsline i njenog stabilnog rasta

Raspodela ekvivalentnog von Mises-ovog napona  $\sigma_{eq}$  i hidrostatičkog pritiska ( $-\sigma_m$ ) pri pomeranju napadne tačke sile pre početka rasta prsline data je za leguru globularne mikrostrukture na slici 9.68. Očigledna je koncentracija ovih veličina u zoni oko vrha prsline, pri čemu se tačke njihovih najvećih vrednosti ne poklapaju. Zona izraženog  $\sigma_{eq}$  odnosno plastičnog deformisanja ima oblik karakterističan za materijale koji deformaciono ojačavaju [265]. Naime, pravac maksimalne  $\varepsilon_{eq}^p$  nije pod pravim uglom u odnosu na ravan prsline. Tačka u kojoj je vrednost  $\sigma_m$  najveća se, pak, nalazi ispred samog vrha prsline.

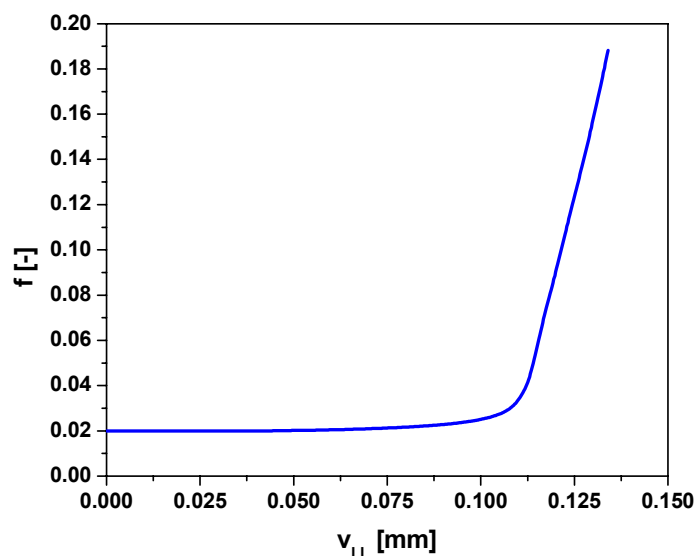


Slika 9.68. Raspodela ekvivalentnog von Mises-ovog napona  $\sigma_{eq}$  (a) i srednjeg napona  $\sigma_m$  (b) pre početka rasta prsline.

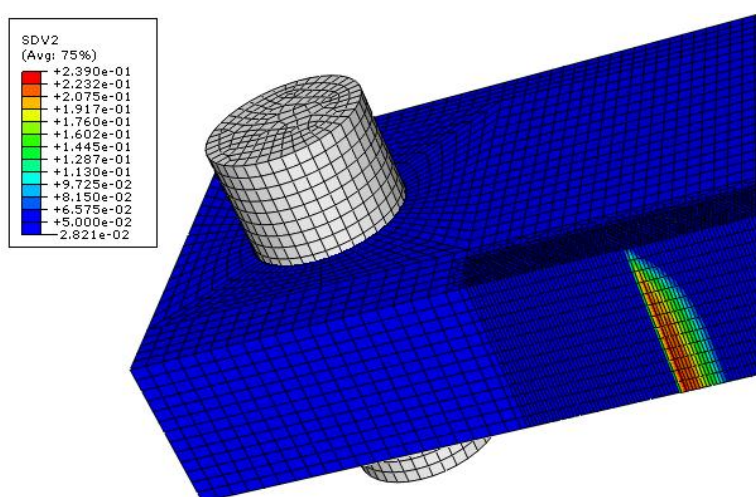
Izražena koncentracija napona, kao i plastična deformacija, u blizini vrha prsline dovodi do naglog porasta vrednosti parametra oštećenja – zapreminskog udela šupljina  $f$ . Zbog toga je promena vrednosti  $f$  sa povećanjem opterećenja praćena u elementu koji se nalazi ispred vrha prsline i to u integracionoj tački najbližoj vrhu prsline. Pri tome je proračun primenom CGM modela izveden za vrednosti parametara koje su date u tabeli 9.10. Na slici 9.69 je prikazan dijagram zapreminski udeo šupljina  $f$ -pomeranje napadne



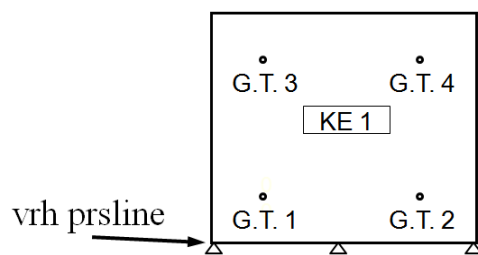
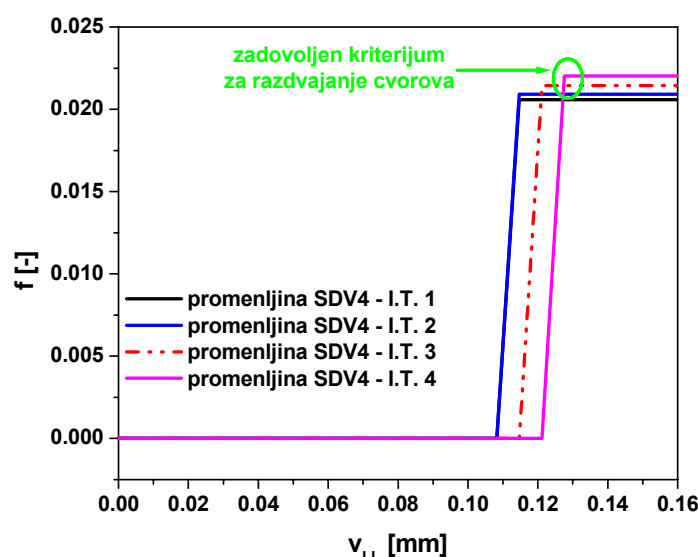
tačke sile  $v_{LL}$  dobijen tim proračunom. Vidi se da usled delovanja spoljnog opterećenja u elementu ispred vrha prsline dolazi do povećanja vrednosti parametra oštećenja  $f$ . Raspodela parametra oštećenja odnosno zapreminskog udela šupljina  $f$  dobijena primenom 3D modela je prikazana na slici 9.70, gde se vidi karakterističan izgled fronta prsline. Do najintenzivnijeg oštećenja dolazi u unutrašnjosti epruvete (donja strana epruvete na slici 9.70 leži u ravni simetrije), zbog izražene troosnosti napona  $\sigma_m/\sigma_{eq}$  u toj oblasti [266,179].



Slika 9.69. Promena zapreminskog udela šupljina  $f$  u elementu ispred vrha prsline sa povećanjem spoljnog opterećenja.



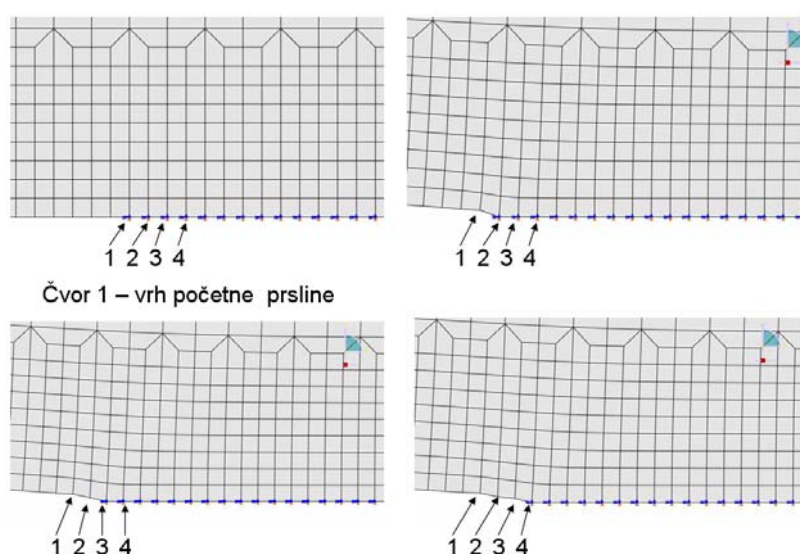
Slika 9.70. Raspodela zapreminskog udela šupljina  $f$  ispred vrha prsline dobijena primenom 3D modela KE.

Slika 9.71. Konačni element ispred vrha prsline sa  $2 \times 2$  numeričkom integracijom.

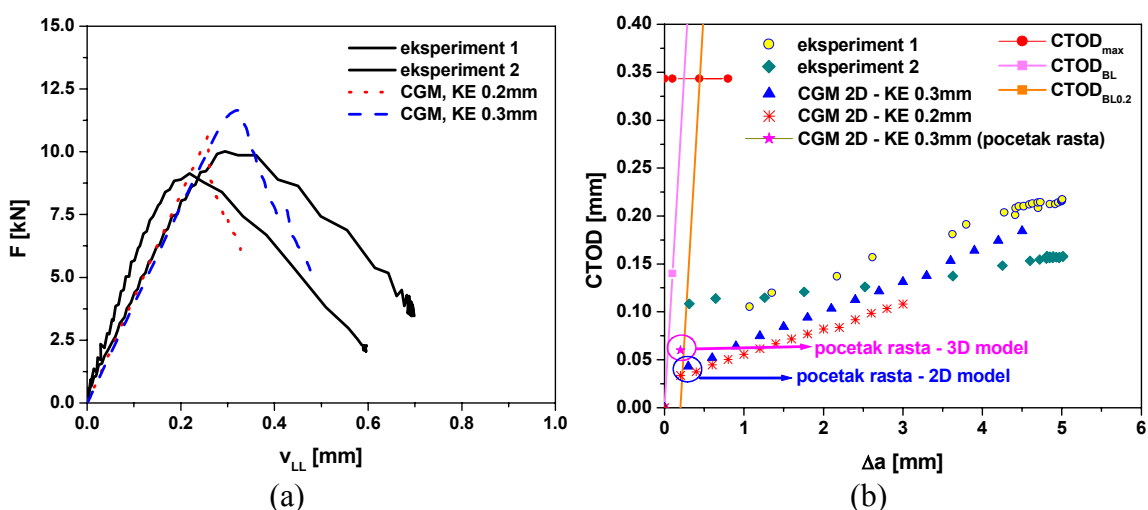
Slika 9.72. Promena vrednosti promenljive SDV4 u integracionim tačkama (I.T.) elementa ispred vrha prsline sa povećanjem spoljnog opterećenja.

Vrednost  $CTOD$  koja odgovara početku stabilnog rasta prsline je određena primenom 2D i 3D modela. Kriva otpornosti prema lomu  $CTOD-\Delta a$  je dobijena preko numerički određene krive sila  $F$ -pomeranje napadne tačke sile  $v_{LL}$  odnosno krive  $F-CMOD$ , s obzirom da je kod CT epruvete  $v_{LL} \approx CMOD$  [179]. Pri modelovanju stabilnog rasta prsline pomoću 2D modela korišćen je konačni element ispred vrha prsline sa 4 integracione (Gauss-ove) tačke odnosno numeričkom integracijom  $2 \times 2$  (slika 9.71). Primenjena je tehnika oslobađanja čvorova, prema kojoj do početka rasta prsline dolazi kada zapreminski udeo šupljina dostigne kritičnu vrednost  $f_c$  u svim integracionim tačkama konačnog elementa ispred vrha prsline. Po ispunjenju tog uslova, nastaje razdvajanje čvorova konačnih elemenata oko vrha prsline. U razmatranom modelu konačnih elemenata se zbog simetrije ovo razdvajanje izvodi tako što se čvor na vrhu prsline odvaja od ose simetrije. Nakon oslobađanja prvog čvora, tj. vrha početne prsline, sledeći čvor u ligamentu postaje trenutni vrh prsline i postupak se ponavlja. Tada počinje drugi korak numeričke

analize tokom kog se prati vrednost  $f$  u konačnom elementu ispred trenutnog vrha prsline. Razvoj oštećenja tokom analize je praćen korišćenjem pomoćne promenljive SDV4, koja ima vrednost 0 u posmatranoj integracionoj tački sve dok parametar oštećenja  $f$  ne dostigne kritičnu vrednost. Tada dolazi do naglog skoka vrednosti SDV4. Kada dođe do skoka vrednosti SDV4 u sve četiri integracione tačke u elementu (slika 9.72) aktivira se razdvajanje čvorova, što odgovara prirastu dužine prsline koji je jednak dužini ivice konačnog elementa. Ovaj postupak je za prva tri čvora u ligamentu ispred vrha prsline ilustrovan na slici 9.73. U trenutku razdvajanja čvorova je neophodno promeniti i granične uslove simetrije, što je prikazano na istoj slici.



Slika 9.73. Tehnika razdvajanja čvorova - prva tri čvora u ligamentu ispred vrha prsline.



Slika 9.74. Krive  $F-v_{LL}$  (a) i  $CTOD-\Delta a$  (b) dobijene eksperimentalno i primenom CGM modela različite veličine KE.

Numerički proračun je znatno složeniji sa primenom tehnike oslobađanja čvorova. Međutim, bolji rezultati se dobijaju ukoliko se u numeričkoj analizi koristi ovaj kriterijum rasta prsline. Krive *F-CMOD* dobijene eksperimentalno i primenom 2D modela različite veličine KE ispred vrha prsline uzimajući u obzir stabilan rast prsline su prikazane na slici 9.74a. Uticaj veličine KE ispred vrha prsline na početak rasta prsline je ispitan proračunom za dve veličine KE: 0,2 x 0,2 mm i 0,3 x 0,3 mm. Kao što se sa slike 9.74a vidi, CGM model predviđa gubitak nosivosti materijala usled oštećenja mehanizmom duktilnog loma. Pri tome, veličina konačnog elementa ispred vrha prsline pokazuje veliki uticaj na predviđanje stabilnog rasta prsline. Smanjenjem veličine KE dolazi do naglog gubitka nosivosti, što utiče i na nižu predviđenu otpornost prema lomu.

Krive otpornosti prema lomu dobijene eksperimentalno i primenom CGM modela su prikazane na slici 9.74b. U numeričkim proračunima, vrednost *CTOD* je određena praćenjem pomeranja prvog čvora iza vrha početne prsline (čvor levo od čvora 1 na slici 9.73) saglasno radovima [267-269]. Dobijene vrednosti *CTOD* su manje u odnosu na eksperimentalne posebno u početnoj fazi rasta prsline. Bolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima se dobija za veće dužine prsline, pri čemu treba imati u vidu da se i eksperimentalni rezultati za dve epruvete međusobno razlikuju. Međutim, sa napredovanjem prsline povećava se razlika u vrednostima *CTOD* dobijenih korišćenjem KE različite veličine (slika 9.74b). Pokazalo se da korišćenje manjih KE dovodi do većeg odstupanja vrednosti predviđenih CGM modelom od eksperimentalno određenih vrednosti *CTOD*.

Tabela 9.11. Vrednosti *CTOD<sub>i</sub>* dobijene eksperimentalno i primenom CGM modela lokalnog pristupa za različite veličine KE ispred vrha prsline.

Termička obrada	Mikrostruktura	<i>CTOD<sub>i</sub></i> (mm)			
		Eksperiment	CGM		
			2D model		3D model
			KE 0,2x0,2 mm	KE 0,3x0,3 mm	
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Globularna	0,075	0,034	0,043	0,060

U tabeli 9.11 su date vrednosti *CTOD<sub>i</sub>* dobijene eksperimentalno i primenom CGM modela. Pri tome jr korišćen priraštaj dužine prsline od 0,2 mm, paralelno liniji zatupljivanja. Ovako određena vrednost *CTOD<sub>BL0,2</sub>* je dobijena primenom 2D i 3D modela. Vrednosti *CTOD* na početku rasta prsline dobijene primenom 2D modela su znatno manje u odnosu na vrednost dobijenu primenom 3D modela, nezavisno od

veliĉine korišćenog KE. Vrednosti  $CTOD_i$  izraĉunate primenom 2D modela su oĉekivano manje, imajući u vidu pretpostavku o ravnom stanju deformacija 2D modela, što doprinosi smanjenju predviđene otpornosti prema lomu legure.

#### 9.1.1.5.3. Predviđanje žilavosti loma primenom mikromehaniĉkih modela

Za predviđanje žilavosti loma primenom više mikromehaniĉkih modela su korišćeni podaci dobijeni određivanjem zateznih svojstava i geometrijskih parametara mikrostrukture termiĉki obrađene legure, koji su navedeni u prethodnom tekstu. Vrednosti mikrostrukturnih parametara primenjenih mikromehaniĉkih modela su date u tabeli 9.12, dok su proraĉunate vrednosti  $K_{Ic}$  uporedo sa eksperimentalno određenim vrednostima date u tabeli 9.13.

Tabela 9.12. Vrednosti mikrostrukturnih parametara mikromehaniĉkih modela za predviđanje žilavosti loma legure Ti-6Al-4V ELI zavisno od uslova termiĉke obrade.

Termiĉka obrada	Mikrostruktura	Mikrostrukturni parametar $d$ [ $\mu\text{m}$ ]	
		$\sqrt{2(\lambda_{\alpha(\alpha')} + \lambda_{\beta})}$	$L^*$
1000 °C/1h+peć	Lamelarna	9,42	49,75
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Martenzitna	2,76	183,70
750 °C/1h+peć	Ravnoosna	9,78	-
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	Globularna	7,54	-

\*  $L$  = širina kolonija lamela  $\alpha$  faze ( $L_{K\alpha}$ ) odnosno veliĉina prvobitnog zrna  $\beta$  faze ( $L_{\beta}$ )

Pokazalo se da model Hahn-a i Rosenfield-a dat izrazom (7.25), koji uzima u obzir samo mehaniĉke parametre, predviđa vrednosti  $K_{Ic}$  koje znatno odstupaju od eksperimentalnih. Izraĉunate vrednosti  $K_{Ic}$  su u sluĉaju legure acikularne mikrostrukture skoro dva puta manje od realnih, dok su te vrednosti u sluĉaju legure zrnaste mikrostrukture 2,5-3,5 puta veće. Mada su vrednosti  $K_{Ic}$  dobijene za leguru hlađenu iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti u skladu sa rezultatima modelovanja drugog autora [189], njegov proraĉun vrednosti  $K_{Ic}$  za otkovke legure Ti-6Al-4V starene 8 h na 510 °C nakon kaljenja sa 800, 875 i 950 °C daje, takođe, 2,5 puta veće vrednosti  $K_{Ic}$  u poređenju sa eksperimentalnim vrednostima. To ukazuje da u datom modelu uticaj mikrostrukturnih parametara izražen preko eksponenta deformacionog ojaĉavanja  $n$  nije uzet na adekvatan naĉin. Stoga su u ostalim modelima primenjenim za proraĉun  $K_{Ic}$  vrednosti uvršteni razliĉiti

mikrostrukturni parametri kako bi na odgovarajući način predviđali promenu žilavosti loma legure Ti-6Al-4V ELI sa uslovima termičke obrade.

Tabela 9.13. Mikrostrukturni parametar  $d$ , eksperimentalne i proračunate vrednosti žilavosti loma legure Ti-6Al-4V ELI zavisno od uslova termičke obrade.

Termička obrada	Mikrostrukturni parametar $d$	$K_{Ic}$ [MPa·√m]						
		Eksperiment	Model				Krafft	Broberg
			Hahn i Rosenfield					
			(7.25)	(7.26)	(7.29)			
1000 °C/1h+peć	-	95,1	53,9	-	-	-	-	
	$\sqrt{2(2\lambda_{\alpha} + \lambda_{\beta})}$		-	41,8	52,9*	28,8	28,2	
	$L_{K\alpha}$		-	96,0	88,2**	66,2	65,0	
1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	-	82,3	46,9	-	-	-	-	
	$\sqrt{2(2\lambda_{\alpha'} + \lambda_{\beta})}$		-	25,9	34,2*	15,0	10,5	
	$L_{\beta}$		-	211,6	193,3**	122,6	86,0	
750 °C/1h+peć	-	57,6	147,1	-	-	-	-	
	$\sqrt{2(2\lambda_{\alpha} + \lambda_{\beta})}$		-	53,5	66,5*	42,6	68,9	
750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	-	62,9	231,7	-	-	-	-	
	$\sqrt{2(2\lambda_{\alpha} + \lambda_{\beta})}$		-	44,2	52,7*	65,8	53,8	

\*  $f_v$  = zapreminski udeo  $\beta$  faze

\*\*  $f_v$  = zapreminski udeo  $\alpha$  odnosno  $\alpha'$  faze

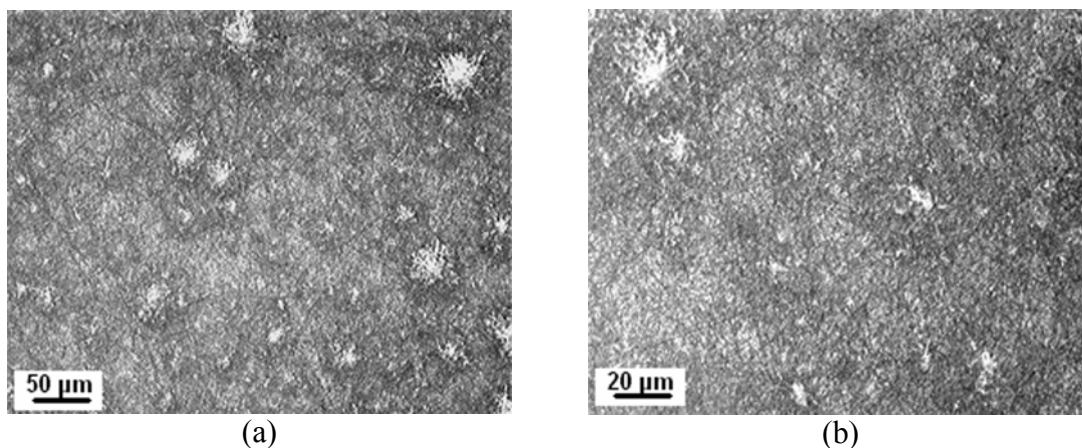
S obzirom na to da su fraktografska ispitivanja (poglavlje 9.1.1.4.4) pokazala da se mikrošupljine iniciraju na međufaznim  $\alpha/\beta$  graničnim površinama a da se njihov rast odvija u  $\beta$  osnovi, kao polazni mikrostrukturni parametar je usvojen parametar  $d = \sqrt{2(2\lambda_{\alpha} + \lambda_{\beta})}$  predložen od strane Richards-a [189] koji uzima u obzir debljinu pločica acikularne  $\alpha$  ( $\alpha'$ ) odnosno veličinu zrna ravnoosne  $\alpha$  faze ( $\lambda_{\alpha(\alpha')}$ ) i srednji slobodni put kroz osnovu ( $\lambda_{\beta}$ ). U tom slučaju se za leguru zrnaste mikrostrukture nastale hlađenjem iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti postiže znatno bolje slaganje rezultata. Proračunate vrednosti su maksimalno veće odnosno manje za faktor 1,2 i 1,4, respektivno. Tako se proračunate vrednosti  $K_{Ic}$  za leguru ravnoosne mikrostrukture kreću u opsegu od 42,6-68,9 MPa·√m, pri čemu se veoma dobro slaganje rezultata postiže primenom modela Hahn-a i Rosenfield-a predstavljenog izrazom (7.26). Naime, dobijena vrednost je za  $\approx 7,0$  % manja od eksperimentalne vrednosti. Drugi model Hahn-a i Rosenfield-a dat izrazom (7.29) u kome figuriše zapreminski udeo  $\beta$  faze  $f_{v\beta}$ , pak, predviđa veću vrednost za 15,4 %. Najveće odstupanje od realnih vrednosti  $K_{Ic}$  se postiže primenom modela Krafft-a (proračunate vrednosti su manje za  $\approx 26,0$  %). S druge strane, primenom ovog modela

se postiže najbolje slaganje rezultata u slučaju legure globularne mikrostrukture. Proračunate vrednosti su za svega 4,6 % veće od eksperimentalnih vrednosti  $K_{Ic}$ . Ostali modeli predviđaju vrednosti koje su za 14,5-30,0 % manje. Pri tome, model Hahn-a i Rosenfield-a predstavljen izrazom (7.29) daje približno isto odstupanje od realnih vrednosti (16,3 %) kao u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture. Međutim, nijedan od razmatranih modela ne daje dobru procenu žilavosti loma legure acikularne mikrostrukture. Proračunate vrednosti su znatno manje od eksperimentalnih i kreću se u opsegu od 10,5-52,9 MPa·√m. Odstupanje rezultata je posebno izraženo u slučaju legure martenzitne mikrostrukture. Dobijene vrednosti  $K_{Ic}$  su 2,4-8 puta manje od realnih. Pri tome se najveće odstupanje rezultata dobija primenom modela Broberg-a.

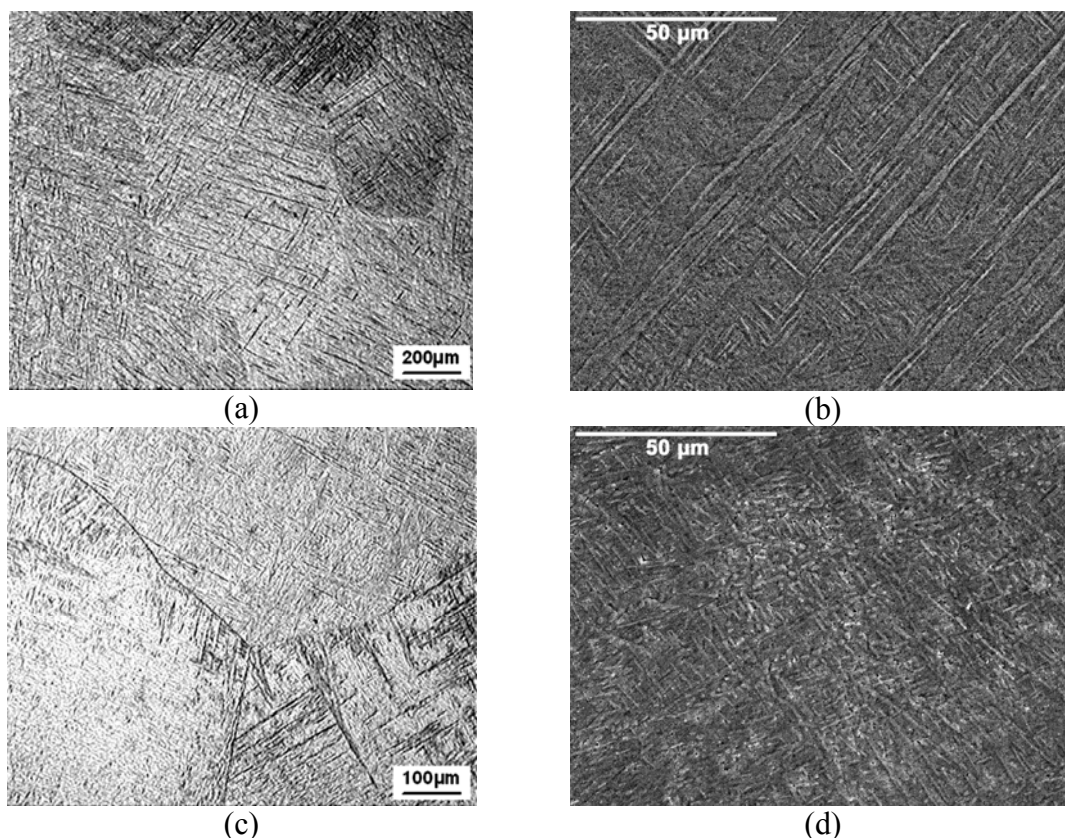
Da bi se povećala tačnost ovih modela kao mikrostrukturni parametar je uvrštena širina kolonija lamela  $\alpha$  faze ( $L_{K\alpha}$ ) u slučaju legure lamelarne mikrostrukture odnosno veličina prvobitnog zrna  $\beta$  faze ( $L_{\beta}$ ) u slučaju martenzitne mikrostrukture. Pokazalo se da modeli Hahn-a i Rosenfield-a daju izuzetno dobru procenu žilavosti loma legure lamelarne mikrostrukture. Uzimajući u obzir zapreminski udeo  $\alpha$  faze,  $f_{v\alpha}$ , model dat izrazom (7.29) predviđa manju vrednost od eksperimentalne za 7,2 %. Drugi model predstavljen izrazom (7.26) daje još bolju procenu vrednosti  $K_{Ic}$ . Proračunata i eksperimentalna vrednost se razlikuju za svega 0,9 MPa·√m, što iznosi  $\approx 1,0$  %. U slučaju legure martenzitne mikrostrukture, pak, dobru procenu vrednosti  $K_{Ic}$  daje model Broberga-a. Dobijene vrednosti su za samo 4,5 % veće od eksperimentalnih. Ostali modeli ne pokazuju istu valjanost. Naime, primenom modela Krafft-a, Hahn-a i Rosenfield-a se dobijaju vrednosti  $K_{Ic}$  koje su veće od realnih 1,5-2,6 puta.

## 9.1.2. Legura Ti-13Nb-13Zr

### 9.1.2.1. Mikrostrukturne karakteristike



Slika 9.75. SM, mikrostruktura Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon livenja.



Slika 9.76. Mikrostruktura Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon: (a), (b) hladnog valjanja, (c), (d) toplog valjanja i kaljenja sa 760 °C. (a), (c) SM, (b), (d) SEM.

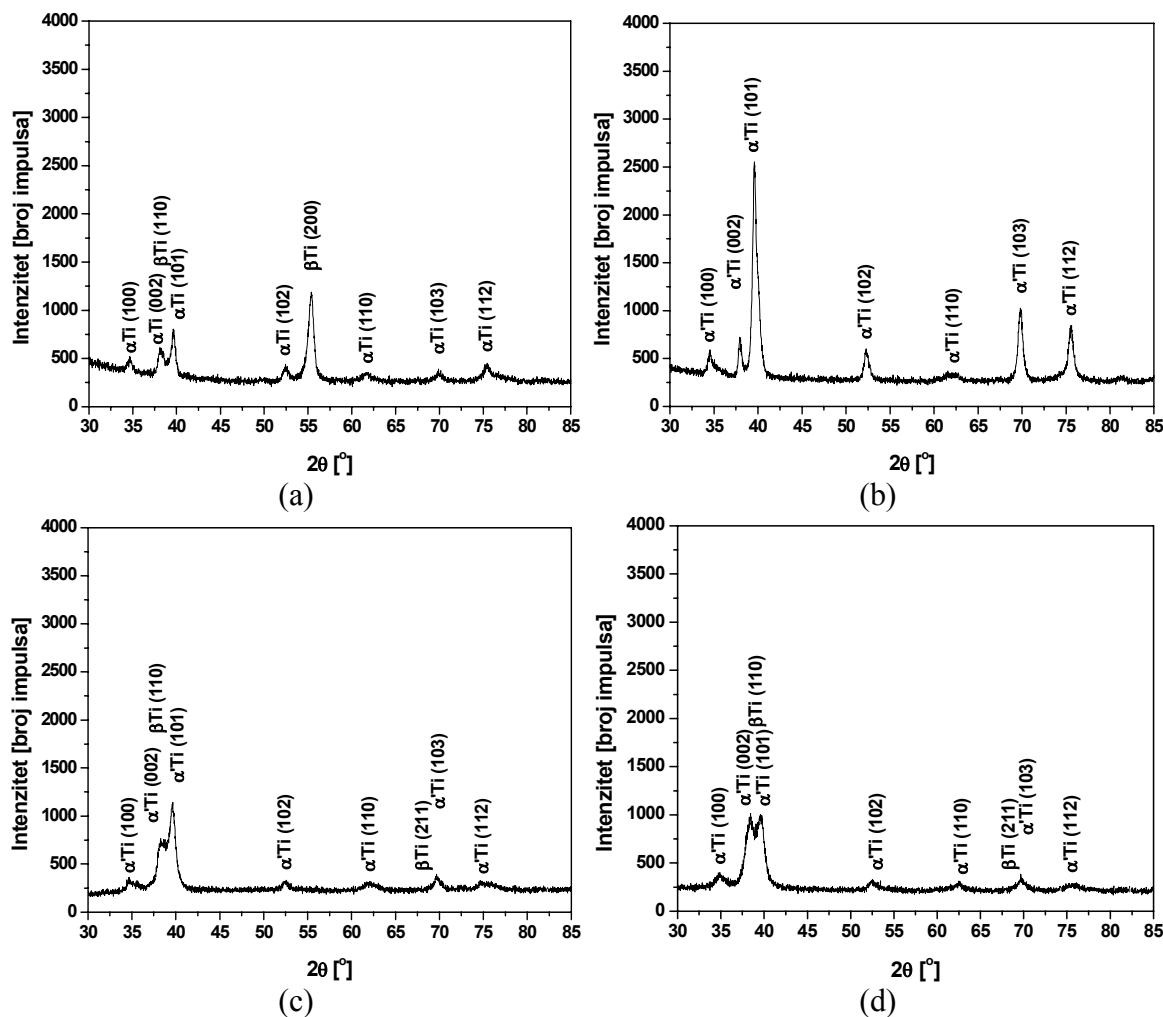


Karakteristični izgled mikrostrukture Ti-13Nb-13Zr legure u polaznom livenom stanju i nakon termomehaničke obrade je prikazan na slikama 9.75 i 9.76. Podaci o geometrijskim parametrima mikrostrukture i parametrima rešetke faza prisutnih u mikrostrukтури livene, termički i termomehanički obrađene legure dati su uporedo sa vrednostima tvrdoće u tabeli 9.14.

Tabela 9.14. Geometrijski parametri mikrostrukture, parametri rešetke faza i tvrdoća legure Ti-13Nb-13Zr u polaznom livenom i stanju nakon termičke i termomehaničke obrade.

Termička i termomehanička obrada	Faza	$f_{v\alpha'}$ [vol. %]	$\lambda_{\alpha'}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Parametri rešetke [nm]		HV [MPa]
				<i>a</i>	<i>c</i>	
Liveno	$\alpha$	-	-	0,2997	0,4709	237
	$\beta$	-	-	0,3301	-	
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O	$\alpha'$	-	-	0,2994	0,4722	236
	$\beta$	-	-	0,3255	-	
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O + hladno valjano	$\alpha'$	-	-	0,2996	0,4719	285
	$\beta$	-	-	0,3281	-	
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O + toplo valjano na 680 °C + 760 °C/1h/H <sub>2</sub> O	$\alpha'$	92,82	1,333	0,2977	0,4726	305
	$\beta$	7,18	0,258	0,3367	-	

Polazna livena mikrostruktura je dvofazna (slika 9.75). Rendgenostrukturnom analizom je utvrđeno da se sastoji od  $\alpha$  i  $\beta$  faze (slika 9.77a), što je u saglasnosti sa navodima Geetha i saradnika [270]. U mikrostrukтури preovlađuje  $\alpha$  faza acikularne morfologije u osnovi  $\beta$  faze. Poznato je da niobijum kao  $\beta$  izomorfni legirajući element i pri manjim koncentracijama u leguri (2,5 mas.%) stabilizuje izvesnu količinu visokotemperaturne  $\beta$  faze [223]. Cirkonijum, pak, kao legirajući element koji se raspoređuje u obe faze, pokazuje mali uticaj na temperaturu faznog preobražaja, tako da se velika količina niskotemperaturne  $\alpha$  faze zadržava na sobnoj temperaturi. Proračunate vrednosti parametara rešetke obe faze su bliske vrednostima koje su odredili Geetha i saradnici [270]. Većim vrednostima parametara *a* i *c* nego što su one čistog titana prvenstveno doprinosi veći sadržaj cirkonijuma u leguri. Naime, poluprečnici atoma titana (0,2 nm) i niobijuma (0,208 nm) su gotovo isti, dok je poluprečnik cirkonijuma (0,216 nm) znatno veći.



Slika 9.77. Difraktogrami dobijeni rendgenostrukturnom analizom Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon: (a) livenja, (b) termičke obrade po režimu 900 °C/30 min + H<sub>2</sub>O, (c) hladnog valjanja, (d) toplog valjanja na 680 °C i termičke obrade po režimu 760 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Odlivena legura je podvrgnuta kaljenju iz  $\beta$  oblasti i zatim hladno valjana ili toplo valjana u  $(\alpha+\beta)$  oblasti i završno kaljena sa 760 °C. Pri brzom hlađenju sa 900 °C nastaje martenzitna struktura. Da je u pitanju heksagonalni  $\alpha'$  martenzit jasno ukazuju maksimumi na difraktogramu (slika 9.77b). U mikrostrukturi legura titana sa  $\beta$  izomorfim legirajućim elementima se mogu, zavisno od sadržaja legirajućih elemenata, javiti pri kaljenju dve vrste martenzita -  $\alpha'$  heksagonalne i  $\alpha''$  ortorombične kristalne strukture [271].  $\alpha''$  martenzit se obrazuje pri većim sadržajima  $\beta$  izomorfih elemenata. Krična koncentracija niobijuma za pojavu  $\alpha''$  martenzita u dvojnjoj Ti-Nb leguri iznosi 11,0 mas.%. Pojava  $\alpha'$  martenzita u mikrostrukturi trojne legure sa 13,0 mas.% Nb ukazuje da prisutni atomi cirkonijuma pomeraju  $\alpha'/\alpha''$  granicu ka većim

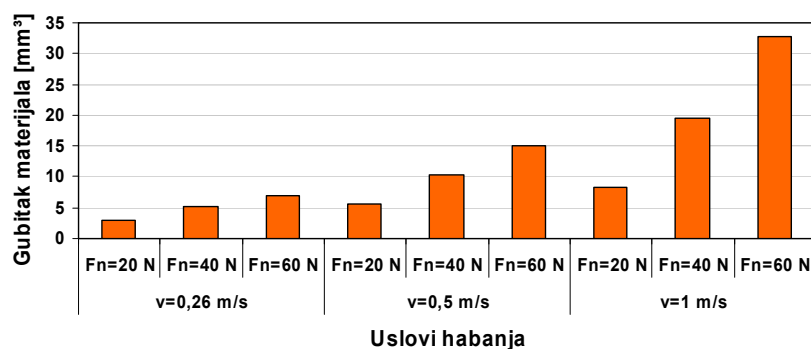
sadržajima niobijuma. Geetha i saradnici [270] smatraju da je kritična koncentracija niobijuma između 13,0 i 16,0 mas.%. Usled veće presićenosti  $\alpha'$  martenzita dolazi do povećanja parametara rešetke (tabela 9.14). Međutim,  $\beta$  faza nije u potpunosti transformisala u  $\alpha'$  fazu (slika 9.77b), što se odrazilo i na postignuti nivo tvrdoće (tabela 9.14). Naime, pored toga što  $\alpha'$  martenzit, kao presićeni supstitucijski čvrsti rastvor, ne dovodi do znatnijeg povećanja tvrdoće legura titana, prisutna  $\beta$  faza manje tvrdoće od obe  $\alpha'$  i  $\alpha$  faze [1] doprinosi relativno niskoj vrednosti tvrdoće zakaljene legure. Veoma fina acikularna mikrostruktura legure u livenom stanju doprinosi povećanju tvrdoće, koja je bliska tvrdoći legure nakon brzog hlađenja iz  $\beta$  oblasti.

Tvrdoća legure kaljene iz  $\beta$  oblasti se dalje povećava hladnom deformacijom (tabela 9.14). Mikrostruktura je martenzitna sa finim pločicama  $\alpha'$  faze acikularne morfologije (slike 9.76a i b). Prema rendgenostruktornoj analizi (slika 9.77c) mala količina  $\beta$  faze zadržane kaljenjem je još uvek prisutna u mikrostrukturi. Pod uticajem primenjenog naprezanja dolazi samo do izvesnog izduženja prvobitnih zrna  $\beta$  faze veličine 267,7  $\mu\text{m}$ .

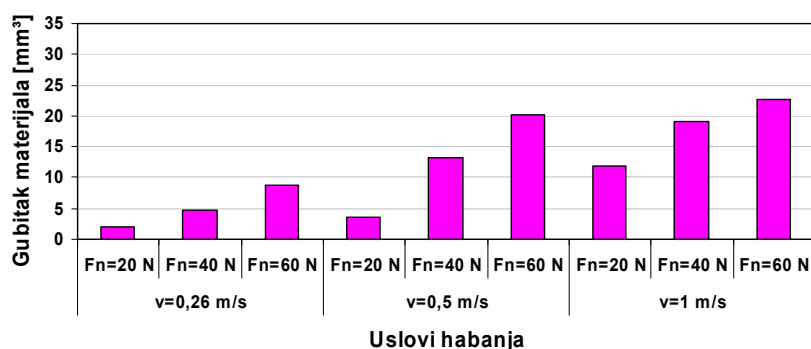
Toplim valjanjem u  $(\alpha+\beta)$  oblasti postiže se tipična dvofazna mikrostruktura sa izduženom  $\alpha$  fazom u osnovi  $\beta$  faze [199,270]. Nakon zagrevanja toplo valjane legure na 760 °C i brzog hlađenja u mikrostrukturi se javljaju masivnije pločice (slike 9.76c i d), čija morfologija ukazuje da su nastale martenzitnom transformacijom. Rendgenostruktorna analiza je to i potvrdila (slika 9.77d). Na difraktogramu se uočavaju maksimumi koji, kao i u slučaju hladno valjane legure, odgovaraju  $\alpha'$  martenzitu. Maksimumi  $\beta$  faze su, pak, nešto jačeg intenziteta, što može biti posledica veće količine zadržane  $\beta$  faze u mikrostrukturi. Proračuni parametara rešetke su pokazali da je pri transformaciji visokotemperaturne  $\beta$  faze došlo do značajnije preraspodele cirkonijuma i obogaćenja  $\beta$  faze ovim legirajućim elementom. Kao što se iz tabele 9.14 vidi, najveću vrednost parametra rešetke  $\beta$  faze legura postiže u stanju nakon toplog valjanja i kaljenja iz  $\beta$  oblasti. U tom stanju legura ujedno postiže i najviši nivo tvrdoće (tabela 9.14).

#### **9.1.2.2. Tribološke karakteristike**

Gubitak materijala pri habanju hladno valjane i zakaljane toplo valjane legure u Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi zavisno od primenjenog kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ , je prikazan na slici 9.78.



(a)

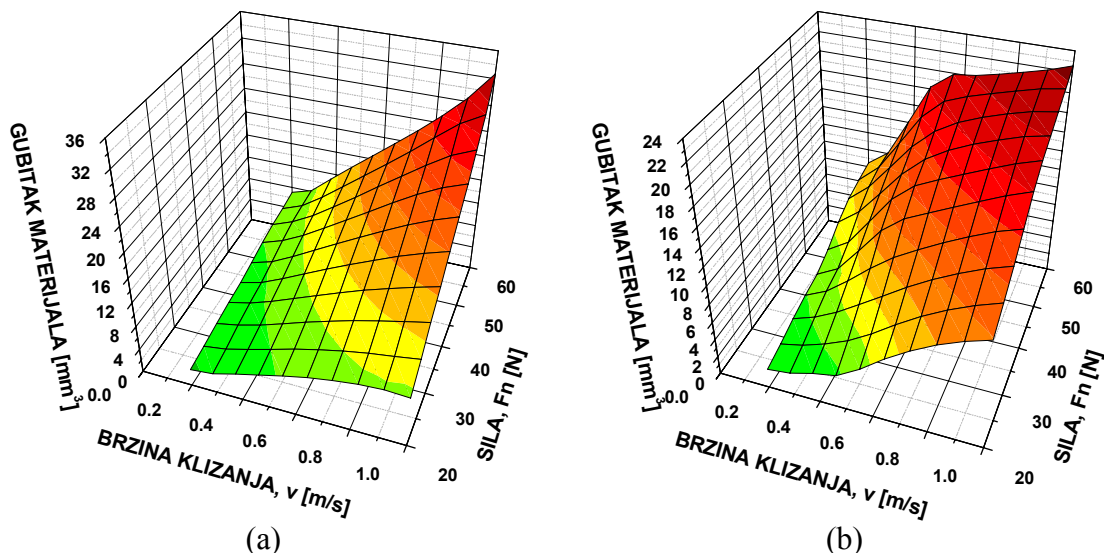


(b)

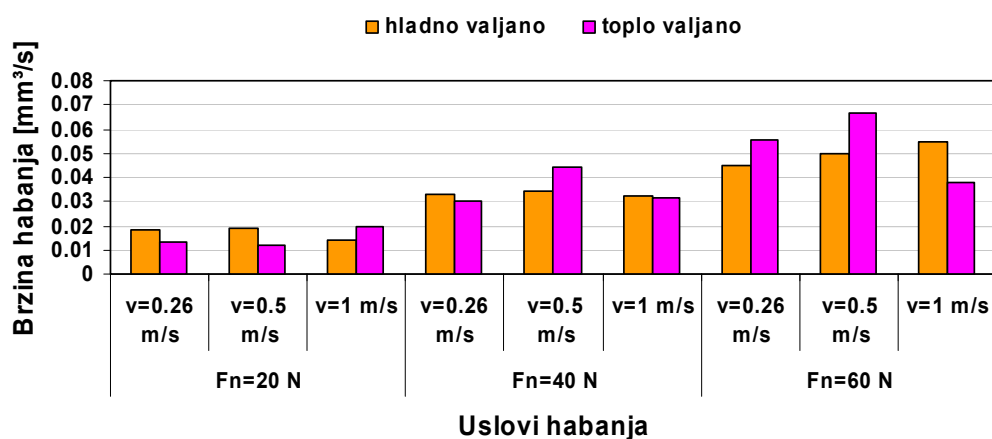
Slika 9.78. Gubitak materijala pri habanju Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon (a) hladnog valjanja, (b) toplog valjanja na 680 °C i termičke obrade po režimu 760 °C/1h + H<sub>2</sub>O u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .

Pokazalo se da je u oba slučaja veliki gubitak materijala pri svim uslovima habanja. Zapremina skinutog materijala se povećava sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja (slika 9.79) i kreće se u opsegu 2,11-32,68 mm<sup>3</sup>. Gubitak materijala hladno valjane legure se pri svim brzinama klizanja linearno povećava sa povećanjem kontaktnog opterećenja. Pri tome je uticaj veći što je brzina klizanja veća. Tako je gubitak materijala sa povećanjem kontaktnog opterećenja od 20 N na 60 N veći za 2,5 puta pri  $v = 0,26$  m/s, a čak 4 puta pri  $v = 1,0$  m/s. Sličan trend promene gubitka materijala se zapaža i sa povećanjem brzine klizanja. Međutim, uticaj je mnogo veći pri kontaktnom opterećenju od 40 N i 60 N. Gubitak materijala pri  $F_n = 60$  N i  $v = 1,0$  m/s je približno 12 puta veći nego pri  $F_n = 20$  N i  $v = 0,26$  m/s i iznosi 32,68 mm<sup>3</sup>. Gubitak materijala toplo valjane legure u kaljenom stanju je manji nego u slučaju hladno valjane legure pri manjim kontaktnim opterećenjima i brzini klizanja od 0,26 m/s, mada brzina klizanja pri tim kontaktnim opterećenjima pokazuje najveći uticaj. Pri brzini klizanja od 0,5 m/s uticaj kontaktnog opterećenja je znatno veći, tako da se pri tim uslovima toplo valjana legura u stanju nakon kaljenja više haba nego hladno valjana legura. Uticaj kontaktnog opterećenja se sa daljim povećanjem brzine klizanja smanjuje, pa iako je

gubitak materijala pri najoštrijim uslovima habanja ( $F_n = 60$  N,  $v = 1,0$  m/s) veliki ( $22,60$  mm<sup>3</sup>) manji je za 31 % nego u slučaju hladno valjane legure. Tome doprinosi veća brzina habanja hladno valjane legure.



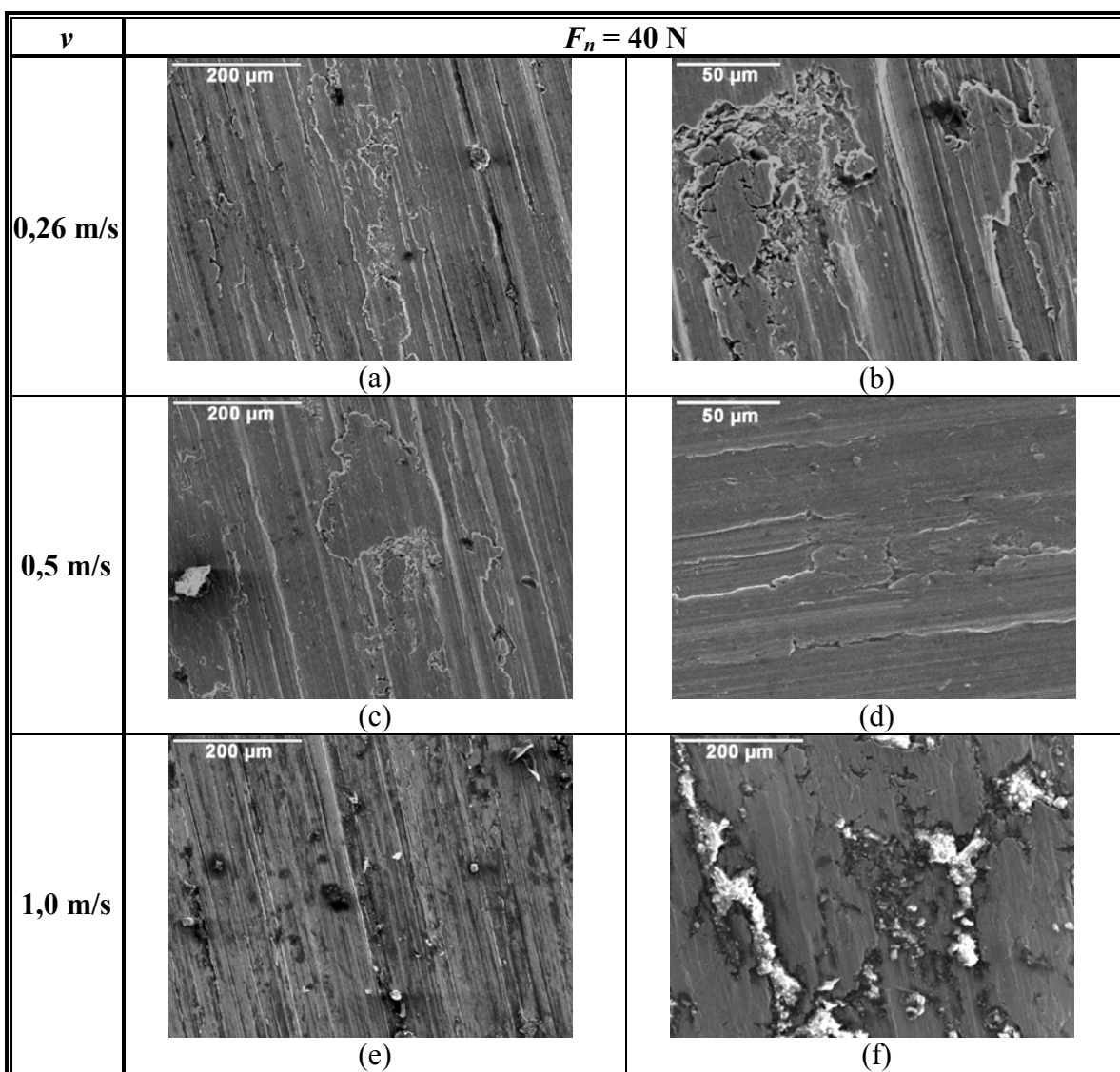
Slika 9.79. 3D dijagrami gubitka materijala pri habanju Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon (a) hladnog valjanja, (b) toplog valjanja na 680 °C i termičke obrade po režimu 760 °C/1h + H<sub>2</sub>O u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .



Slika 9.80. Brzina habanja Ti-13Nb-13Zr legure različitog mikrostrukturnog stanja u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .

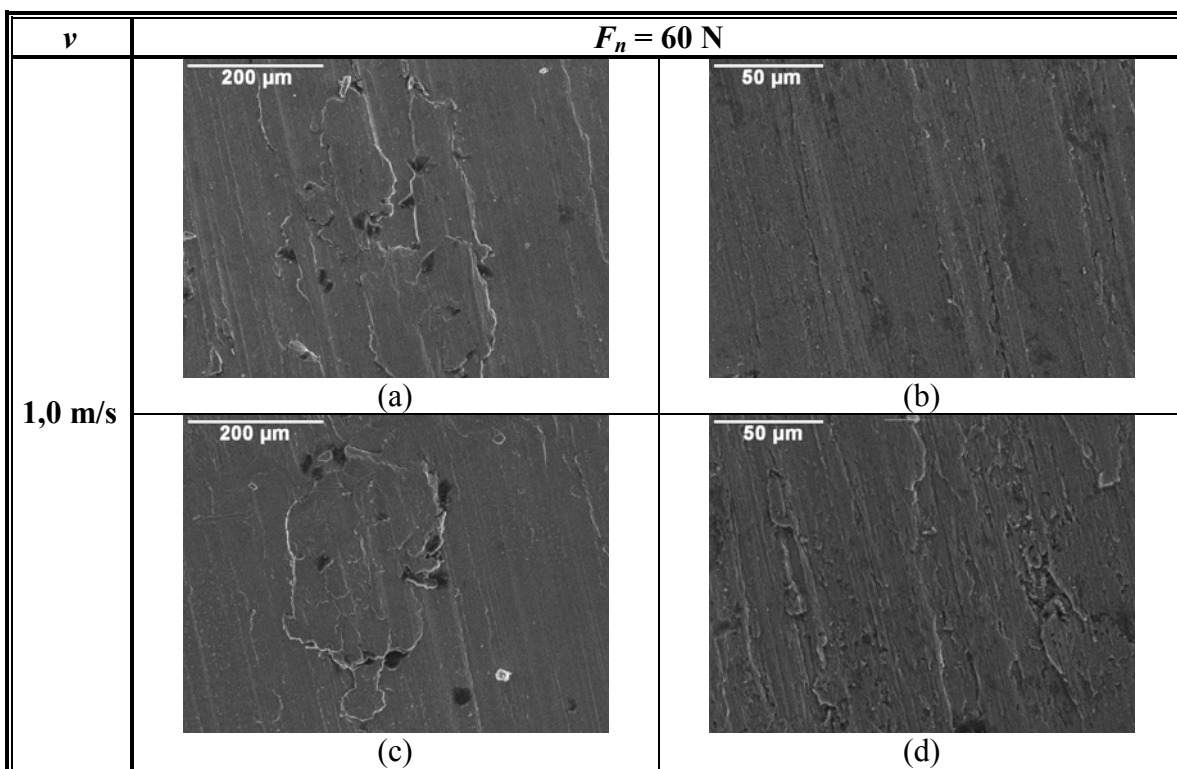
Naime, brzina habanja hladno valjane legure se pri svim brzinama klizanja povećava sa povećanjem kontaktnog opterećenja i dostiže najveću vrednost od  $5,45 \cdot 10^{-2}$  mm<sup>3</sup>/m pri  $F_n = 60$  N i  $v = 1,0$  m/s (slika 9.80). Osim toga, brzina habanja se pri  $F_n = 60$  N povećava sa povećanjem brzine klizanja, dok se pri manjem kontaktnom

opterećenju brzina habanja smanjuje. Brzina habanja toplo valjane i zatim kaljene legure se, takođe, pri svim brzinama klizanja povećava sa povećanjem kontaktnog opterećenja. Međutim, pri manjim brzinama klizanja i kontaktnom opterećenju od 20 N je manja nego brzina habanja hladno valjane trake. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja toplo valjana i zatim kaljena legura se brže haba nego hladno valjana legura, da bi pri najvećoj brzini klizanja došlo do promene ponašanja legure. Kao što se sa slike 9.80 vidi, brzina habanja je najveća pri  $F_n = 60$  N i  $v = 0,5$  m/s i iznosi  $6,69 \cdot 10^{-2}$  mm<sup>3</sup>/m, da bi pri istom kontaktnom opterećenju i brzini klizanja od 1,0 m/s bila skoro dva puta manja.



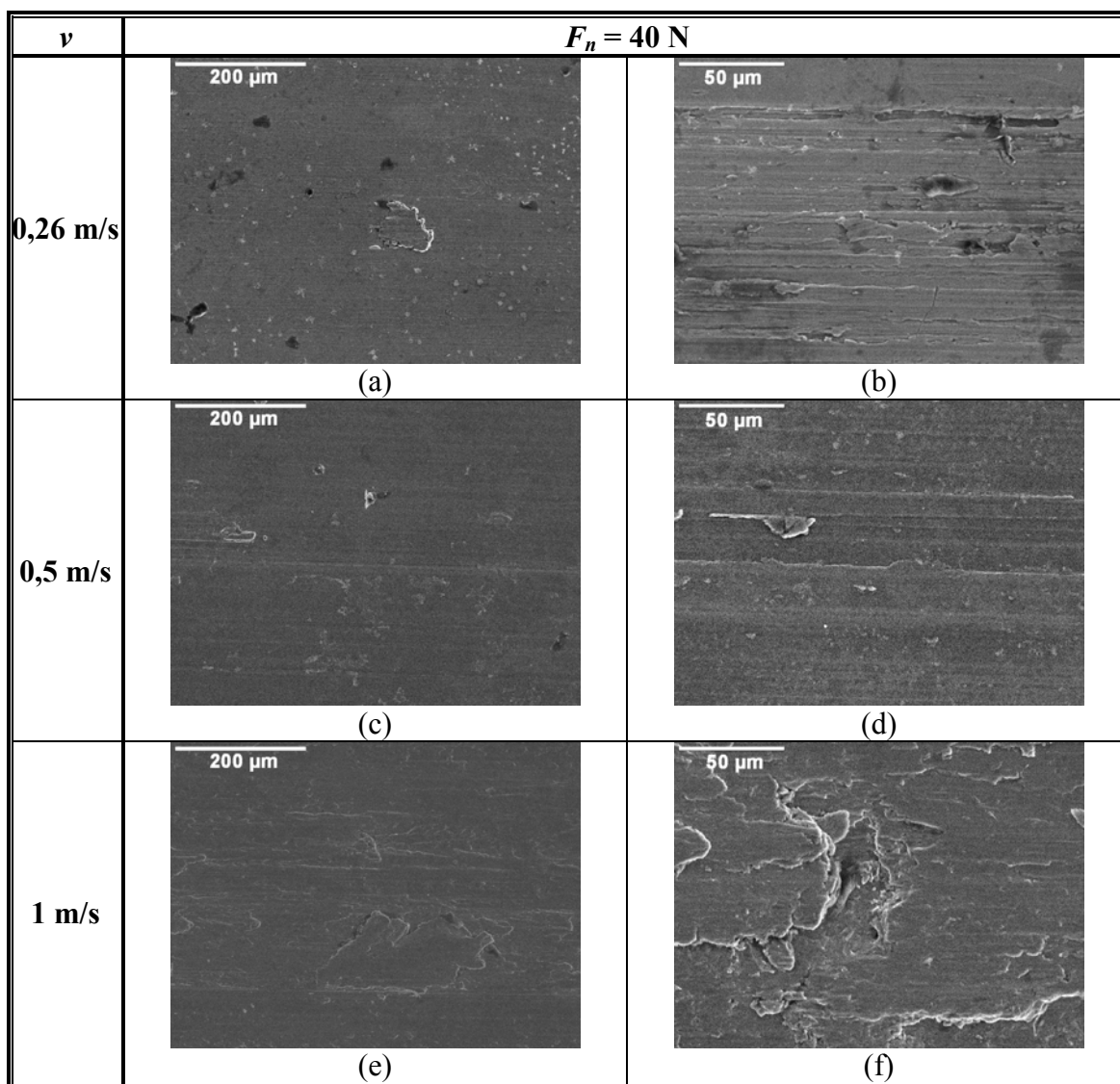
Slika 9.81. SEM, tragovi habanja Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon hladnog valjanja.

Veliki gubitak materijala pri habanju, nezavisno od mikrostrukturnog stanja legure, ukazuje da je dominantan mehanizam habanja adhezija. Tipične SEM mikrofotografije tragova habanja su prikazane na slikama 9.81, 9.82 i 9.83. Pored širokih tragova abrazije u pravcu klizanja sa izraženim plastičnim tečenjem materijala, što je karakteristično za materijal manje tvrdoće, zapažaju se i veća područja sa tipičnim znacima delaminacije materijala. U slučaju hladno valjane legure velika oštećenja kontaktne površine nastala adhezivnim habanjem se uočavaju već pri malim kontaktnim opterećenjima i brzini klizanja od 0,26 m/s (slika 9.81). Usled intergranularnog loma dolazi do odvajanja materijala i stvaranja većih kratera. Da se habanje brzo odvija ukazuje i mreža finih prslina na površini, koje u sprezi sa oštećenjem u površinskom sloju mogu dovesti do velikog gubitka materijala. Sa povećanjem brzine klizanja kontaktna površina postaje sve više neravna, da bi se pri brzini klizanja od 1,0 m/s pored plastično deformisanih brazdi i kratera javile i nakupine produkata habanja, što navodi na pretpostavku da se materijal prenet sa kontaktne površine legure na čelični disk naglo odvaja sa diska. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja povećava se i količina adhezijom prenetog materijala, koji se odvaja od čeličnog diska i u vidu slojeva nanosi na kontaktnu površinu legure (slika 9.82).



Slika 9.82. SEM, tragovi habanja Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon hladnog valjanja.

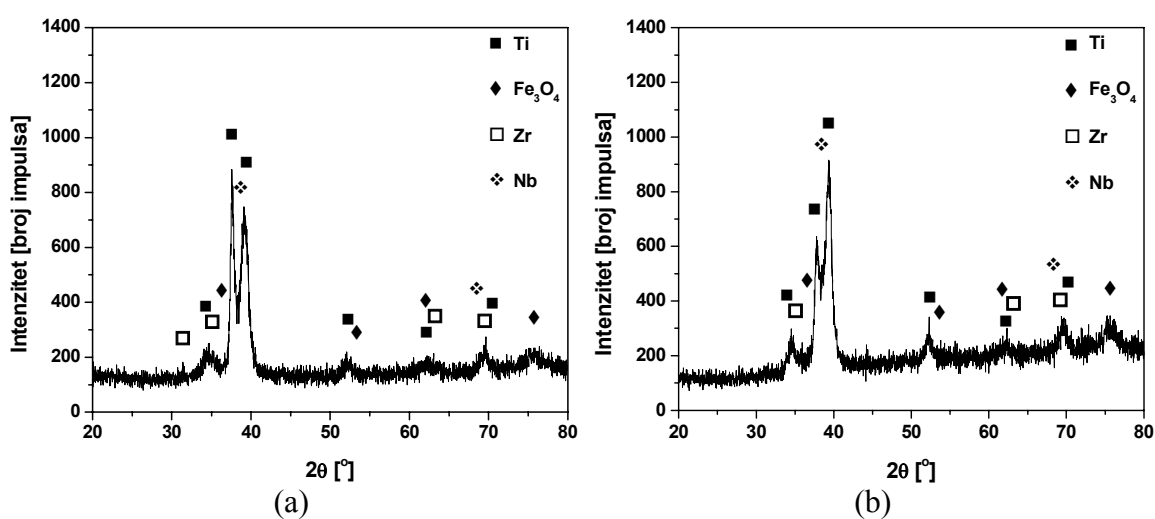
Habana površina toplo valjane i zatim kaljene legure je slične morfologije (slika 9.83). Jasno se zapažaju plastično deformisane brazde u pravcu klizanja, koje su pliće i sa manje izraženim znacima plastičnog tečenja materijala nego u slučaju hladno valjane legure. Takođe se znaci delaminacije materijala ređe uočavaju sve do najoštrijih uslova habanja kada se umesto finih nalepa na kontaktnoj površini legure javljaju slojevi nanetog materijala. Stoga se može pretpostaviti da do intenzivnijeg transfera materijala dolazi tek pri većim kontaktnim opterećenjima i brzini klizanja  $\geq 0,5$  m/s. Da bi se to potvrdilo neophodno je izvršiti SEM analizu kontaktne površine čeličnog diska, mada u prilog navedene pretpostavke govore i rezultati rendgenostrukturalne analize tragova habanja legure (slika 9.84).



Slika 9.83. SEM, tragovi habanja Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon toplog valjanja na 680 °C i termičke obrade po režimu 760 °C/1h + H<sub>2</sub>O.



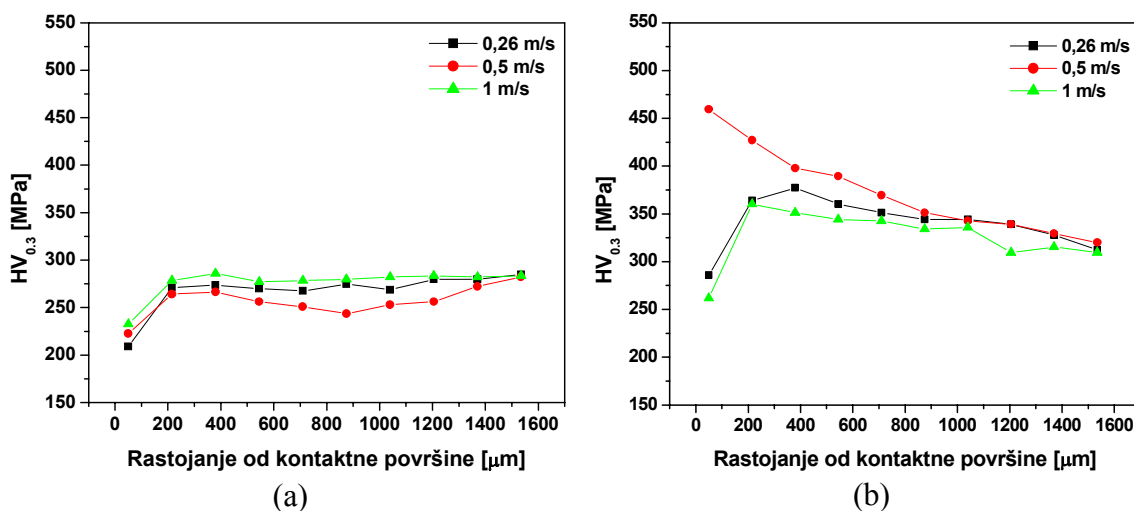
Otkriveno je, naime, da se u mehaničkoj smeši sa materijalom kontaktne površine legure nalazi oksid koji može da potiče samo sa površine čeličnog diska. Na difraktogramu se zapažaju maksimumi koji odgovaraju metalnoj osnovi i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oksidima. Moguće je prisustvo i  $\text{ZrO}_2$  oksida, ali u količini koja nije dovoljna za pouzdano razdvajanje maksimuma. Intenziteti maksimuma, koji odgovaraju  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oksidima, ukazuju da su navedeni oksidi, čije prisustvo na kontaktnoj površini legure (posebno  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oksida) poboljšava otpornost legure prema habanju, prisutni u veoma maloj količini. Pretpostavka je da se tanki oksidni film usled slabe adhezije lako odvajava od kontaktne površine i gubi tokom habanja. Pri tome je repasivizacija površine otežana, jer su komponentne tribološkog para stalno u kontaktu tokom habanja. S obzirom da se oksidni film ne zadržava duže na kontaktnoj površini, nastaju veća oštećenja saglasno tvrdoći legure. Kako je legura u hladno valjanom stanju manje tvrdoće, brže se haba što ima za posledicu veći gubitak materijala.



Slika 9.84. Difraktogrami dobijeni rendgenostrukturnom analizom tragova habanja Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon (a) hladnog valjanja, (b) toplog valjanja na  $680\text{ }^\circ\text{C}$  i termičke obrade po režimu  $760\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h} + \text{H}_2\text{O}$ . Uslovi habanja:  $F_n = 40\text{ N}$ ,  $v = 1,0\text{ m/s}$ .

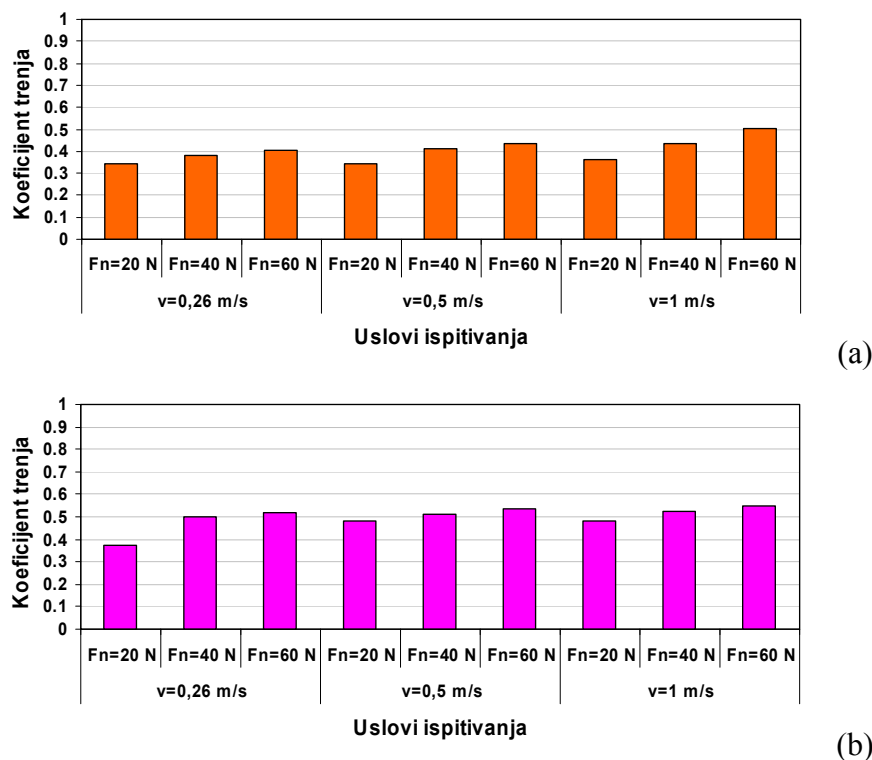
Merenja mikrotvrdoće na različitim rastojanjima od kontaktne površine hladno valjane legure su pokazala da pri svim brzinama klizanja (kontaktno opterećenje je isto  $40\text{ N}$ ) dolazi do omekšavanja materijala u površinskom sloju (slika 9.85a). Tvrdoća habane površine se kreće u opsegu  $209\text{-}232\text{ MPa}$  i najmanja je nakon habanja pri brzini klizanja od  $0,26\text{ m/s}$ . Pad tvrdoće je manji pri većim brzinama klizanja, ali i pri brzini

od 1,0 m/s tvrdoća habane površine je za 53 MPa manja od tvrdoće legure pre habanja. Tvrdoća se sa povećanjem rastojanja od kontaktne površine povećava, ali se niži nivo tvrdoće zadržava sve do dubine od 1050-1520  $\mu\text{m}$ . Pri tome do naglog porasta tvrdoće dolazi na dubini od  $\sim 200$   $\mu\text{m}$ . Međutim, uočava se da pri brzini klizanja od 0,5 m/s na rastojanju  $> 400$   $\mu\text{m}$  ponovo dolazi do omekšavanja. Omekšavanje u površinskom sloju neposredno ispod tragova habanja se vezuje za pojavu delaminacije materijala [205], koja je u slučaju hladno valjane legure naročito izražena pri brzini klizanja od 0,5 m/s.



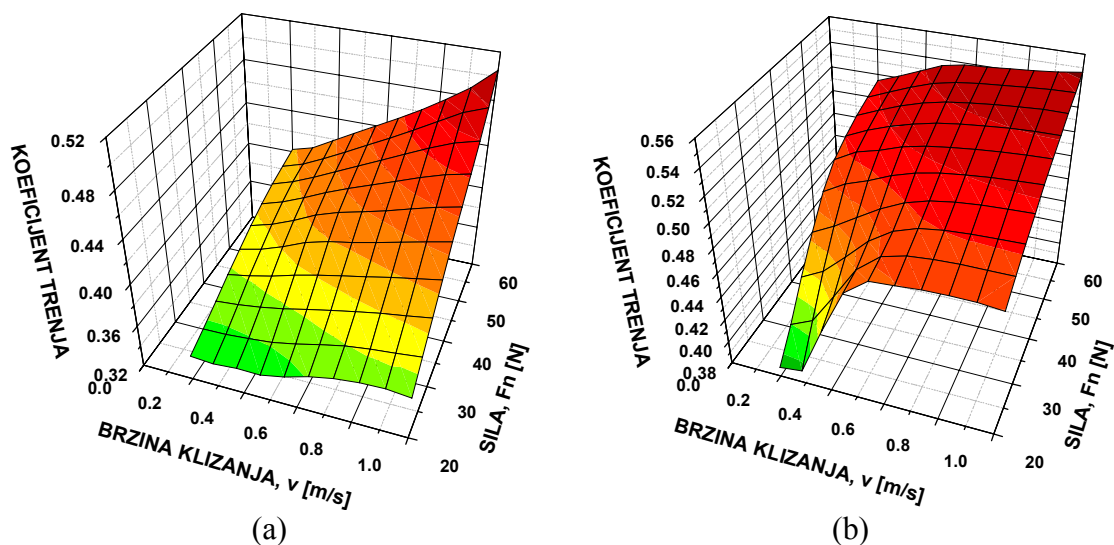
Slika 9.85. Promena mikrotvrdoće sa rastojanjem od kontaktne površine Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon (a) hladnog valjanja, (b) toplog valjanja na  $680$   $^{\circ}\text{C}$  i termičke obrade po režimu  $760$   $^{\circ}\text{C}/1\text{h} + \text{H}_2\text{O}$ . Uslovi habanja:  $F_n = 40$  N.

Omekšavanje površinskog sloja u slučaju toplo valjane i zatim kaljene legure se zapaža samo pri brzini klizanja od 0,26 i 1,0 m/s (slika 9.85b). Do pada tvrdoće za 25 MPa i 50 MPa, respektivno, dolazi na samoj kontaktnoj površini. Na rastojanju  $> 100$   $\mu\text{m}$  dolazi do naglog porasta tvrdoće, koja na 200  $\mu\text{m}$  od kontaktne površine postiže vrednost od 360 MPa. Sa daljim povećanjem rastojanja tvrdoća postepeno opada sve do dubine od  $\sim 1500$   $\mu\text{m}$ , pri čemu se veći stepen deformacionog ojačavanja postiže pri brzini klizanja od 0,26 m/s. Pri brzini klizanja od 0,5 m/s, pak, dolazi do znatnog deformacionog ojačavanja kontaktne površine legure. Tvrdoća neposredno uz samu kontaktnu površinu je veća za 50 % i iznosi 455 MPa. Postepeni pad tvrdoće do  $\sim 1000$   $\mu\text{m}$  u dubinu ukazuje na veću otpornost prema delaminaciji materijala. SEM analiza morfologije traga habanja je to i potvrdila.



Slika 9.86. Koefficient trenja Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon (a) hladnog valjanja, (b) toplog valjanja na  $680$  °C i termičke obrade po režimu  $760$  °C/1h +  $H_2O$  u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .

Manji transfer materijala pri habanju toplo valjane i zatim kaljene legure se negativno odražava na frikciono ponašanje legure (slika 9.86). Vrednosti koefficijenta trenja su pri svim uslovima trenja veće nego u slučaju hladno valjane legure i kreću se u opsegu 0,37-0,55. Najmanji koefficijent trenja se postiže pri  $F_n = 20$  N i  $v = 0,26$  m/s. Sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja postepeno se povećava i koefficijent trenja. Pri tome brzina klizanja pokazuje veći uticaj pri kontaktnom opterećenju od 20 N (slika 9.87). Sa povećanjem brzine klizanja do 0,5 m/s koefficijent trenja se naglo povećava i postiže vrednost 0,48. Promena vrednosti koefficijenta trenja sa povećanjem brzine klizanja je pri većim kontaktnim opterećenjima neznatna. Tako se koefficijent trenja pri  $F_n = 40$  N kreće u opsegu 0,50-0,52, a pri  $F_n = 60$  N u opsegu 0,52-0,55. Koefficijent trenja hladno valjane legure se kreće u opsegu 0,34-0,50 i pokazuje isti trend promene sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja. Pri tome, kontaktno opterećenje pokazuje veći uticaj, naročito pri brzini klizanja od 1 m/s kada koefficijent trenja postiže najveću vrednost od 0,50.

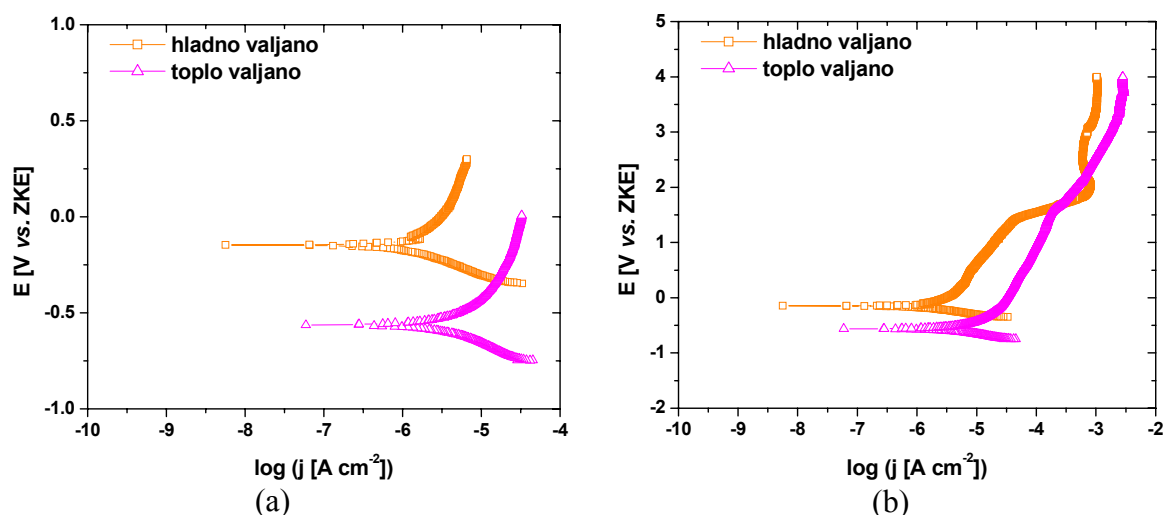


Slika 9.87. 3D dijagrami koeficijenta trenja Ti-13Nb-13Zr legure u stanju nakon (a) hladnog valjanja, (b) toplog valjanja na 680 °C i termičke obrade po režimu 760 °C/1h + H<sub>2</sub>O u zavisnosti od kontaktnog opterećenja,  $F_n$ , i brzine klizanja,  $v$ .

### 9.1.2.3. Elektrohemijske karakteristike

#### 9.1.2.3.1. Karakterizacija na sobnoj temperaturi

Krive anodne i katodne polarizacije termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr u Ringer-ovom rastvoru prikazane su na slici 9.88.



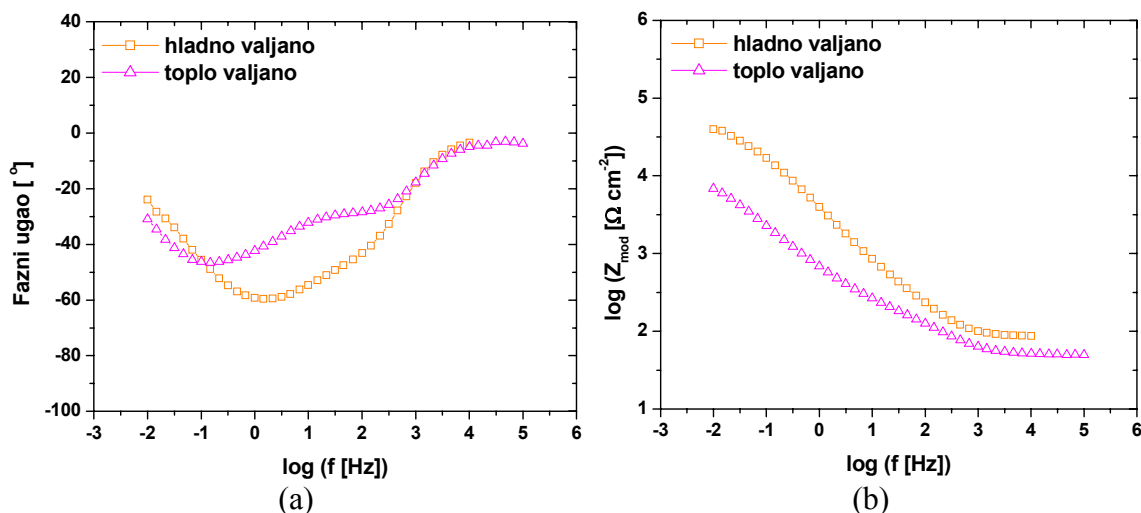
Slika 9.88. Tafel-ove (a) i potenciodinamičke (b) polarizacione krive termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.

Vrednosti korozionog potencijala  $E_{kor}$  i gustine struje korozije  $j_{kor}$ , određene iz nagiba Tafel-ove krive (slika 9.88a), date su u tabeli 9.15. Kao što se sa slike 9.88b vidi, gustina struje raste sa pozitiviranjem potencijala polarizacije, ali se legura Ti-13Nb-13Zr u stanju nakon različite termomehantičke obrade ne ponaša isto pri anodnom rastvaranju. Kada je legura hladno valjana nakon kaljenja iz  $\beta$  oblasti gustina struje se postepeno povećava sa pozitiviranjem potencijala i pri potencijalu od 1500 mV (ZKE) iznosi  $2,5 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Pri daljem pozitiviranju potencijala gustina struje prvo naglo raste do  $1,6 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, a zatim opada do  $6,3 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> tako da se pri potencijalu od 2000 mV (ZKE) javlja manji strujni pik. Iznad 2200 mV (ZKE) dolazi do zastoja u porastu gustine struje sve do potencijala od 3000 mV (ZKE), kada gustina struje ponovo ima vrednost koja odgovara strujnom pik i ostaje konstantna do kraja anodne polarizacije.

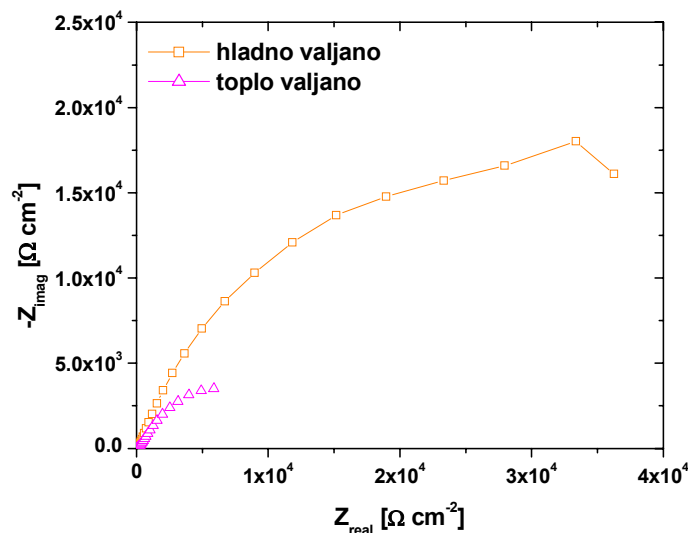
Koroziona otpornost legure brzo hladene iz  $\beta$  oblasti nakon toplog valjanja je mnogo manja. Gustina struje je pri svim potencijalima za red veličina veća nego u slučaju hladno valjane legure. Tako pri potencijalu od 200 mV (ZKE) iznosi  $3,9 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, da bi se sa povećanjem potencijala do 1500 mV (ZKE) povećala do  $2,5 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. Sa daljim pozitiviranjem potencijala gustina struje se sporije menja, ali je i dalje veća nego u slučaju hladno valjane legure tako da na kraju anodnog rastvaranja iznosi  $3,2 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>. Na manju otpornost prema koroziji toplo valjane legure ukazuju, takođe, znatno negativnija vrednost korozionog potencijala i veća gustina struje korozije nego u slučaju hladno valjane legure (tabela 9.15). Osim toga, na krivoj anodne polarizacije se ne javlja strujni pik niti prvi plato. Zastoj u porastu gustine struje se zapaža tek pri potencijalima većim od 3000 mV (ZKE).

Tabela 9.15. Elektrohemijski parametri za termomehantički obrađenu leguru Ti-13Nb-13Zr u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.

Termomehantička obrada	Mikrostruktura	$E_{kor}$ [mV (ZKE)]	$j_{kor}$ [ $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ]
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O + hladno valjano	Acikularni martenzit	-147	0,35
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O + toplo valjano na 680 °C + 760 °C/1h/H <sub>2</sub> O	Masivni martenzit	-560	1,0



Slika 9.89. Bode-ovi dijagrami za termomehanički obrađenu leguru Ti-13Nb-13Zr u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.



Slika 9.90. Nyquist-ovi dijagrami za termomehanički obrađenu leguru Ti-13Nb-13Zr u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.

Da se na površini hladno valjane legure stvara stabilniji pasivni film pokazala su i SEI merenja. Impedansni dijagrami prikazani su na slikama 9.89 i 9.90, a vrednosti impedansnih parametara određene ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka date su u tabeli 9.16. Bode-ovi dijagrami za leguru u oba termomehanički obrađena stanja pokazuju, saglasno zapažanjima nekih autora [241,242], dve vremenske konstante vezane za dvoslojnost pasivnog filma (slika 9.89), ali se međusobno bitno razlikuju. U slučaju hladno valjane legure fazni ugao od  $-60^\circ$  u uskom opsegu srednjih frekvencija (slika 9.89a) ukazuje na kompaktni barijerni sloj pasivnog filma male kapacitivnosti. Veliko smanjenje faznog ugla u oblasti niskih frekvencija označava veliki doprinos

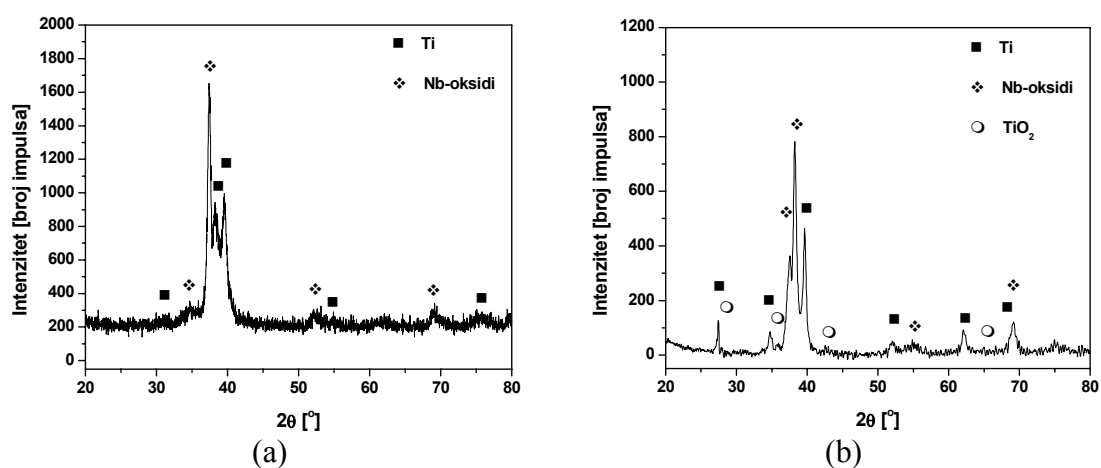
polarizacije otpornosti smanjenju vrednosti modula impedanse  $|Z|$  (slika 9.89b). Vrednosti  $|Z|$  reda veličina  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pri niskim frekvencijama i linearni deo krive  $\log |Z| - \log f$  malog nagiba (-0,66) ukazuju na difuzione procese i pasivni film manje stabilnosti. Konstantne vrednosti  $|Z|$  u opsegu frekvencija 1-100 kHz za fazni ugao blizak  $0^\circ$  u iznosu od  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pokazuju da je spoljašnji porozni sloj pasivnog filma znatne debljine. Bode-ovi dijagrami za toplo valjanu leguru pokazuju, pak, fazni ugao blizak  $-45^\circ$  u uskom opsegu niskih frekvencija i za red veličina manju vrednost  $|Z|$ . Linearni deo krive  $\log |Z| - \log f$  je, takođe, mali i nagiba -0,48, što je karakteristično za odvijanje difuzionih procesa i stvaranje barijernog sloja slabijih zaštitnih svojstava. Nyquist-ovi dijagrami (slika 9.90), koji su u oba slučaja polukružnog oblika, pokazuju manje vrednosti impedanse za toplo valjanu leguru. Pored toga, manji fazni ugao u oblasti srednjih frekvencija nego u slučaju hladno valjane legure (slika 9.89a) ukazuje na tanji barijerni sloj. S druge strane, manje vrednosti  $|Z|$  u opsegu frekvencija spoljašnjeg sloja filma od 0,2-100 kHz (slika 9.89b) odgovaraju poroznijoj strukturi ovog sloja, mada fazni ugao u toj oblasti frekvencija pokazuje isti trend promena kao u slučaju hladno valjane legure. Međutim, veći fazni ugao u oblasti niskih frekvencija nego u slučaju hladno valjane legure može se objasniti intenzivnijem odvijanju korozivnih procesa na nivou pora u slučaju hladno valjane legure.

Tabela 9.16. Impedansni parametri za termomehanički obrađenu leguru Ti-13Nb-13Zr u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.

Termomehanička obrada	Spoljašnji porozni sloj			Unutrašnji kompaktni sloj		
	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$C_p$ [F/cm <sup>2</sup> ]	$n_p$	$R_b$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$C_b$ [F/cm <sup>2</sup> ]	$n_b$
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O + hladno valjano	$2,20 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^{-12}$	0,93	$5,6 \cdot 10^4$	$3,55 \cdot 10^{-12}$	0,69
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O + toplo valjano na 680 °C + 760 °C/1h/H <sub>2</sub> O	$2,25 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	0,67	$1,4 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	0,61

Ekstrapolacija eksperimentalnih podataka pokazalo je da otpornost barijernog sloja  $R_b$  nije velika, ali je u oba slučaja za dva reda veličina veća od otpornosti poroznog sloja  $R_p$  (tabela 9.16). Pri tome je vrednost  $R_b$  za hladno valjanu leguru četiri puta veća

nego za toplo valjanu leguru, a time je veća i stabilnost barijernog sloja u uslovima delovanja Ringer-ovog rastvora. Daleko manja vrednost kapacitivnosti  $C_b$  nego u slučaju toplo valjane legure ( $10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}^2$  u odnosu na  $10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) ukazuje da je barijerni sloj pasivnog filma na površini hladno valjane legure znatno deblji. Međutim, vrednosti koeficijenta  $n_b < 1$  ( $\approx 0,6-0,7$ ) u oba slučaja su još jedna potvrda nepotpune kapacitivnosti barijernog sloja filma stvorenog na površini termomehantički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr, a otud i slabijih zaštitnih svojstava unutrašnjeg sloja. Porozni sloj pasivnog filma, koji je deblji kako od barijernog sloja tako i poroznog sloja filma na površini toplo valjane legure, pak, pokazuje skoro potpunu kapacitivnost ( $n_p = 0,93$ ), a time i malu poroznost. To ukazuje da je u pasivnom filmu na površini hladno valjane legure veća zastupljenost  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oksida, koji je teže rastvorljiv i doprinosi povećanju stabilnosti pasivnog sloja [237]. Naime, prisustvo jona  $\text{Nb}^{5+}$  u oksidnom filmu povećava koncentraciju jona kiseonika koji smanjuju broj anjonskih praznina nastalih oslobađanjem metalnih jona sa površine oksidnog filma, što ga čini homogenijim i veće otpornosti prema koroziji [244]. Difuzioni procesi se brže odvijaju u pasivnom filmu na površini toplo valjane legure ( $n_p = 0,67$ ), što se može objasniti krupnozrnijom rekristalisanom mikrostrukturom toplo valjane legure. Značajnija preraspodela niobijuma i cirkonijuma usled većeg udela zadržane  $\beta$  faze i smanjenje presićenosti martenzitnih pločica ovim legirajućim elementima doprinosi pojavi nehomogenog oksidnog filma i galvanske korozije.



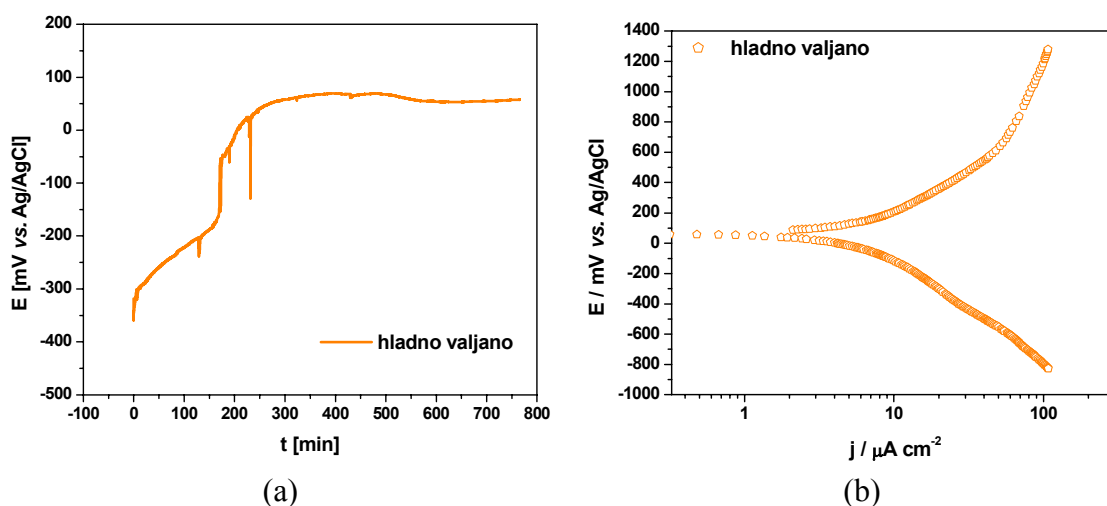
Slika 9.91. Difraktogrami dobijeni rendgenostrukturalnom analizom površine Ti-13Nb-13Zr legure termomehantički obrađene po režimu (a)  $900^\circ\text{C}/30 \text{ min}/\text{H}_2\text{O}$  + hladno valjano i (b)  $900^\circ\text{C}/30 \text{ min}/\text{H}_2\text{O}$  + toplo valjano na  $680^\circ\text{C} + 760^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{H}_2\text{O}$  izložene anodnoj polarizaciji u Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi.



Rendgenostrukturnom analizom je utvrđeno da se Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksid javlja u pasivnom filmu, koji se obrazuje na površini legure termomehanički obrađene po oba režima (slika 9.91). Difraktogrami jasno pokazuju da je dominantan oksid TiO<sub>2</sub>. Maksimumi Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> su slabije izraženi, posebno u slučaju toplo valjane legure, ali se mogu identifikovati. Prisustvo ZrO<sub>2</sub> se ne zapaža, iako se prema nekim autorima [237,272,273] može javiti u tragovima. Ukoliko je ZrO<sub>2</sub> i prisutan teško ga je identifikovati zbog male količine.

#### 9.1.2.3.2. Karakterizacija na 37 °C

Promena potencijala otvorenog kola  $E_{ok}$  sa vremenom izlaganja hladno valjane legure Ti-13Nb-13Zr Ringer-ovom rastvoru na 37 °C prikazana je na slici 9.92a.



Slika 9.92. Promena potencijala otvorenog kola  $E_{ok}$  sa vremenom (a) i potenciodinamička polarizaciona kriva (b) za hladno valjanu leguru Ti-13Nb-13Zr u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na 37 °C.

Potencijal raste sa vremenom izlaganja do uspostavljanja stacionarnog stanja, što je karakteristično za stvaranje stabilnog oksidnog filma. Pri tome se rast oksidnog filma sporo odvija. Nakon potapanja u Ringer-ov rastvor uspostvlja se potencijal od -370 mV (Ag/AgCl), koji odmah raste do -300 mV (Ag/AgCl) a zatim se postepeno povećava sa vremenom delovanja rastvora, tako da se potencijal od -150 mV (Ag/AgCl) postiže tek nakon 170 min. Tada potencijal ponovo naglo raste do -50 mV (Ag/AgCl), a onda se u narednih 180 min kontinualno povećava do 60 mV (Ag/AgCl). Nakon 500 min dolazi do laganog opadanja potencijala, što ukazuje da se odvija proces rastvaranja. Stacionarno stanje se uspostavlja nakon 600 min, kada potencijal opadne do 50 mV

(Ag/AgCl). Ovakvo ponašanje hlado valjane legure pri delovanju Ringer-ovog rastvora ukazuje da se nakon spontanog stvaranja TiO<sub>2</sub> filma njegova struktura menja usled pojave Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i ZrO<sub>2</sub> oksida, koji doprinose poboljšanju stabilnosti pasivnog filma [32,97].

Potenciodinamička polarizaciona kriva, prikazana na slici 9.92b, pokazuje da se sa pozitiviranjem potencijala gustina struje povećava, ali da se pasivacija legure ne uspostavlja sve do kraja anodne polarizacije. Pri tome, gustina struje naglo raste sa pozitiviranjem potencijala do 600 mV (Ag/AgCl) kada iznosi 50 μA/cm<sup>2</sup>, što znači da se debljina oksidnog filma povećava jer nije dovoljna da kompenzira porast potencijala. Sa daljim pozitiviranjem potencijala porast gustine struje se usporava tako da pri potencijalu od 1300 mV (Ag/AgCl) iznosi 100 μA/cm<sup>2</sup>. Da je legura martenzitne mikrostrukture u stanju nakon hladnog valjanja ipak koroziono postojana ukazuje pozitivna vrednost korozionog potencijala ( $E_{kor} = 63$  mV (Ag/AgCl)). Međutim, relativno velika gustina struje korozije ( $j_{kor} = 5,0$  μA/cm<sup>2</sup>) ukazuje da se na površini hladno valjane legure Ti-13Nb-13Zr stvara pasivni film manje kompaktnosti, a time i manje stabilnosti.

#### 9.1.2.4. Mehaničke karakteristike

##### 9.1.2.4.1. Zatezna svojstva

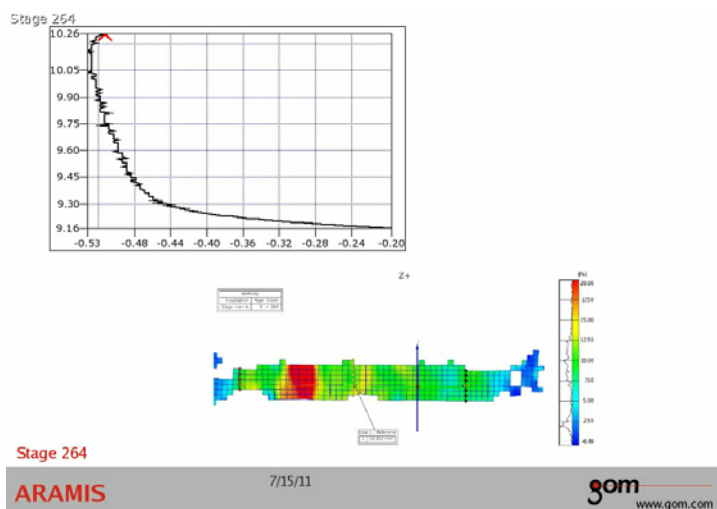
Kriva zatezanja legure Ti-13Nb-13Zr brzo hlađene iz β oblasti nakon toplog valjanja prikazana je na slici 9.93 uporedo sa raspodelom napona u epruveti neposredno pre završnog loma. Na slici 9.94 prikazana je kriva stvarni napon-stvarna deformacija, a vrednosti osnovnih zateznih karakteristika date su u tabeli 9.17.

Tabela 9.17. Zatezne karakteristike termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr.

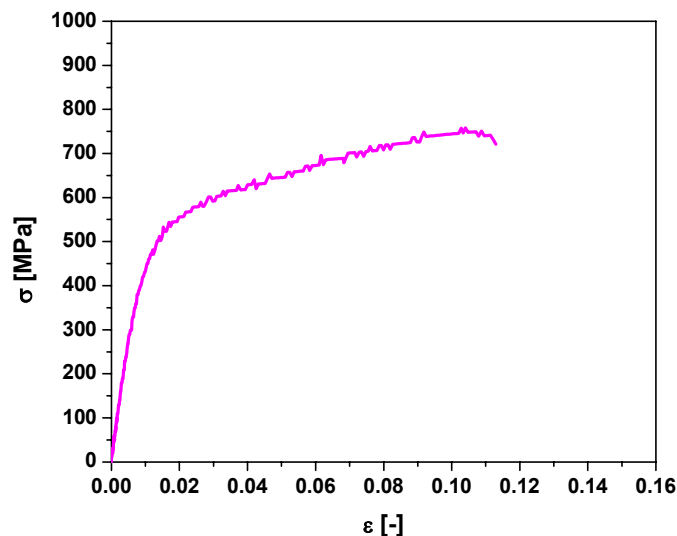
Termomehanička obrada	Mikrostruktura	$E$ [GPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$\epsilon_m$ [%]	$A$ [%]	$n$
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O + toplo valjano na 680 °C + 760 °C/1h/H <sub>2</sub> O	Martenzitna	55,6	420	683	10,69	11,9	0,245

Pokazalo se da martenzitna mikrostruktura, nastala pri kaljenju toplo valjane legure, ne obezbeđuje visok nivo čvrstoće, mada je ojačavanje znatno ( $R_m - R_{p0,2} = 263$  MPa,  $n = 0,245$ ). Dobijene vrednosti  $R_{p0,2}$  i  $R_m$  mnogo su manje nego kada je legura plastično deformisana i starena [113,274]. Livenu leguru martenzitne mikrostrukture,

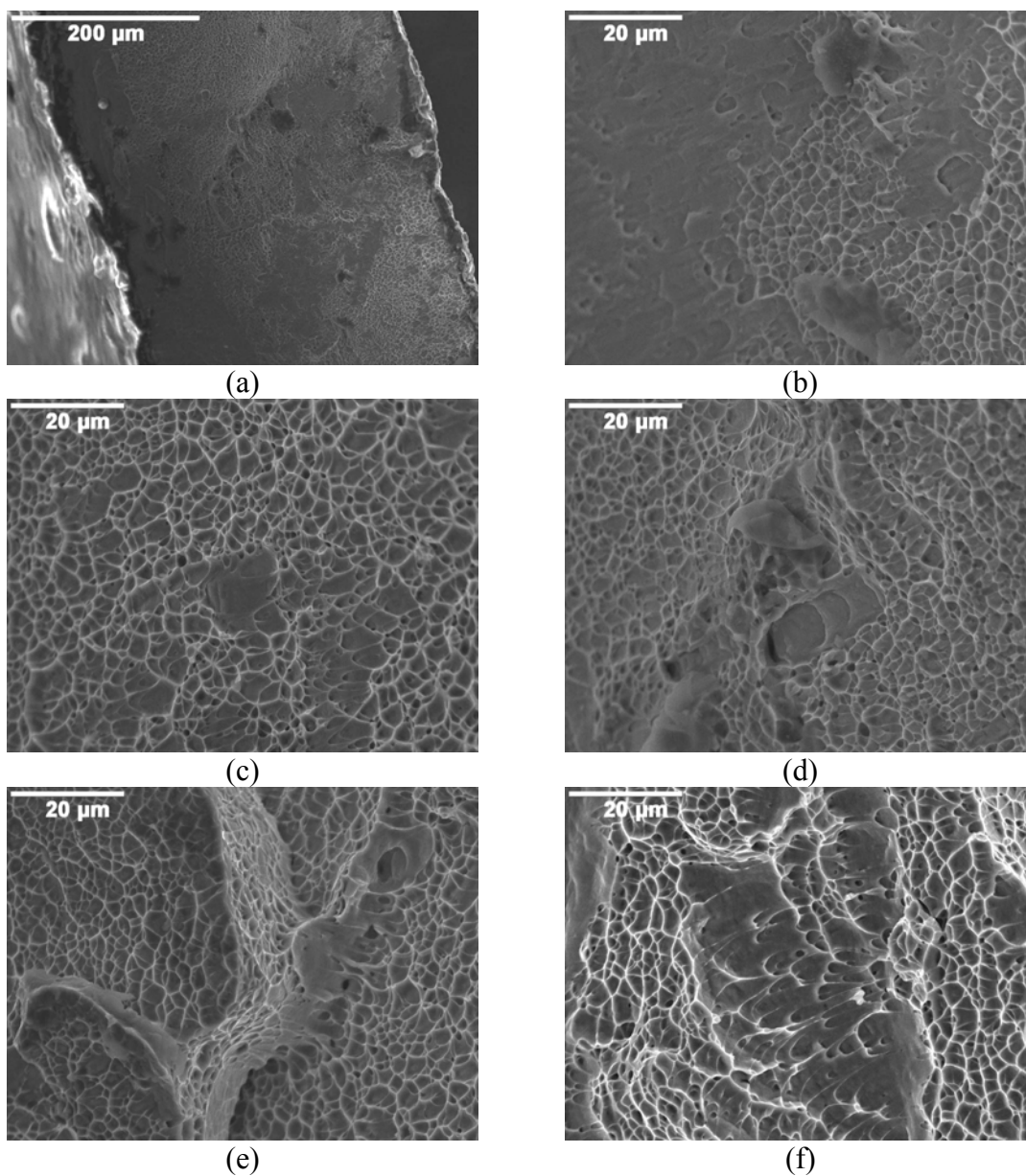
takođe, odlikuje veća čvrstoća ( $R_{p0,2} = 656 \text{ MPa}$ ,  $R_m = 945 \text{ MPa}$ ) [275] što se može objasniti disperznijim martenzitnim pločicama koje nastaju pri brzom hlađenju odlivaka. Međutim, vrednost modula elastičnosti toplo valjane i kaljene legure je izuzetno mala i veća od vrednosti modula elastičnosti ljudske kosti ( $E = 17\text{-}28 \text{ GPa}$  [274]) za maksimalno 39 GPa. To ukazuje da se primenjenom termomehaničkom obradom može znatno poboljšati biokompatibilnost legure. Pri tome je procentualno izduženje legure  $\approx 12 \%$  i kreće se u opsegu vrednosti izduženja (10-17 % [274,275]) koje ova legura postiže nakon različitog postupka izrade i naknadne obrade. Raspodela deformacija u završnoj fazi loma pokazuje da lokalno dolazi do većeg plastičnog deformisanja materijala (slika 9.93), ali se ne zapaža pojava izraženog vrata na epruveti.



Slika 9.93. Kriva zatezanja i raspodela deformacija u završnoj fazi zatezanja pred lom MTS epruveta legure Ti-13Nb-13Zr termomehanički obrađene po režimu: 900 °C/30 min/H<sub>2</sub>O + toplo valjano na 680 °C + 760 °C/1h/H<sub>2</sub>O.



Slika 9.94. Kriva stvarni napon-stvarna deformacija za leguru Ti-13Nb-13Zr termomehanički obrađenu po režimu: 900 °C/30 min/H<sub>2</sub>O + toplo valjano na 680 °C + 760 °C/1h/H<sub>2</sub>O.



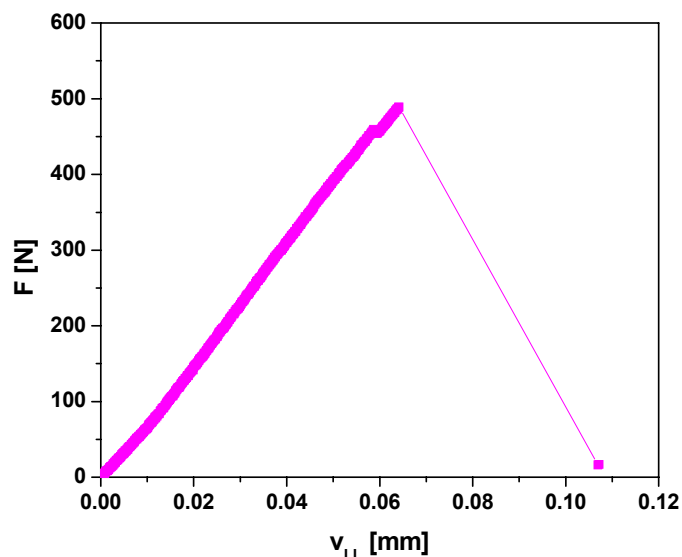
Slika 9.95. SEM fraktografije površine preloma MTS epruveta za zatezanje legure Ti-13Nb-13Zr termomehanički obrađene po režimu: 900 °C/30 min/H<sub>2</sub>O + toplo valjano na 680 °C + 760 °C/1h/H<sub>2</sub>O.

SEM fraktografije površine preloma prikazane su na slici 9.95. Jasno se vidi da nije došlo do većeg suženja preseka (slika 9.95a). Površina preloma je makroskopski ravna, ali se pri većim uvećanjima otkrivaju jamice, visoki grebeni i ravni kvazicepanja (slike 9.95b-f), koje ukazuju na mešoviti karakter loma. Jamice su veoma fine, plitke i lokalno nastale smicanjem. Grebeni su često prekriveni izuzetno finim jamicama i praćeni mikrošupljinama (slika 9.95e). Mikrošupljine koje se u velikom broju javljaju na ostalim delovima površine preloma su mnogo finije i raspoređene na međufaznim

graničnim površinama martenzitna pločica/ $\beta$  faza. Međutim, sekundarne prsline su kratke i retko se zapažaju (slika 9.95d).

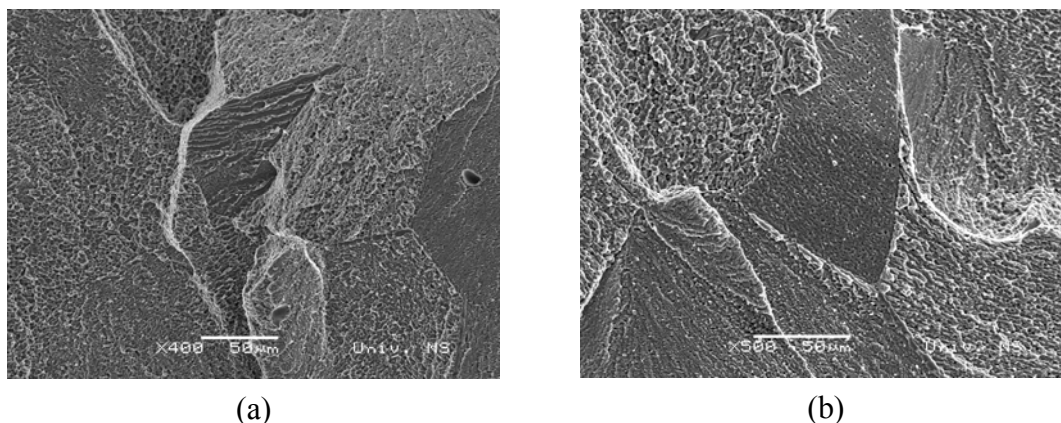
#### 9.1.2.4.2. Žilavost loma

Dijagram zavisnosti sila  $F$ -pomeranje napadne tačke sile  $v_{LL}$  sa skokom sile (pop-in), dobijen ispitivanjem mikro SENB epruvete (slika 9.96), ukazuje na veoma krto ponašanje toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr u stanju nakon brzog hlađenja iz  $\beta$  oblasti. Veliku krtost legure martenzitne mikrostrukture potvrdila je i dobijena vrednost  $K_{Ic}$  (ispunjeni su uslovi za  $K_Q = K_{Ic}$ ), koja iznosi  $15,46 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ . To je u skladu sa izuzetno malim poluprečnikom plastične zone ispred vrha prsline ( $r_y = 0,072 \text{ mm}$ ), koji je pokazao da plastično deformisanje ispred vrha prsline nije veliko i da se žilavost loma legure može adekvatno opisati faktorom intenziteta napona. Morfologija površine preloma je u skladu sa dobijenom krivom  $F$ - $v_{LL}$  (slika 9.97). Jasno se zapaža transkristalno kretanje krte prsline. Pri promeni pravca kretanja prsline odnosno ravni cepanja na prelomnoj površini se stvaraju grebeni sa finim jamicama. Zapažaju se rečne šare i fine mikrošupljine.

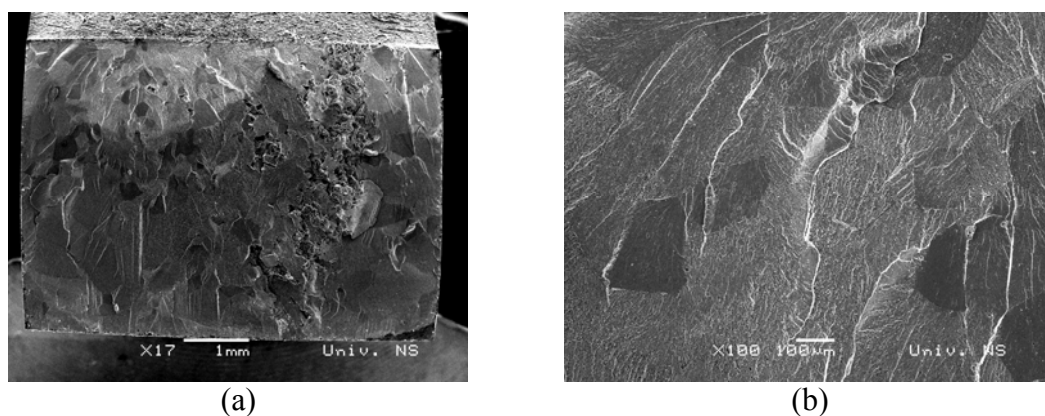


Slika 9.96. Kriva sila  $F$ -pomeranje napadne tačke sile  $v_{LL}$  za za leguru Ti-13Nb-13Zr termomehanički obrađenu po režimu:  $900 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}/\text{H}_2\text{O}$  + toplo valjano na  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  +  $760 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{H}_2\text{O}$ .

Ispitivanjem SENB epruvete većih dimenzija dobijena je još manja vrednost  $K_{Ic}$  od  $13,6 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ . Do nestabilnog loma je došlo pri maksimalnoj sili od  $F = 0,6 \text{ kN}$ . Međutim, SEM fraktografska ispitivanja su ukazala na bolju žilavost loma legure date mikrostrukture. Naime, brzom stvaranju prsline i njenom naglom rastu, što dovodi do nestabilnog loma pri malom opterećenju, doprinosi poroznost livene mikrostrukture koja se nasledno prenosi na mikrostrukturu legure pri daljoj preradi (slika 9.98).



Slika 9.97. SEM fraktografije površine preloma mikro SENB epruvete za ispitivanje žilavosti loma legure Ti-13Nb-13Zr termomehanički obrađene po režimu:  $900 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}/\text{H}_2\text{O}$  + toplo valjano na  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  +  $760 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{H}_2\text{O}$ .



Slika 9.98. SEM fraktografije površine preloma SENB epruvete za ispitivanje žilavosti loma legure Ti-13Nb-13Zr termomehanički obrađene po režimu:  $900 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}/\text{H}_2\text{O}$  + toplo valjano na  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  +  $760 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{H}_2\text{O}$ .

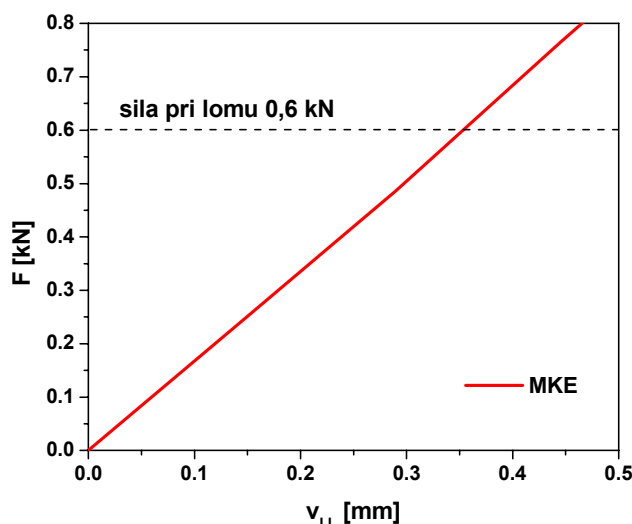
#### 9.1.2.5. Modelovanje i proračun žilavosti loma

Numerička analiza otpornosti legure Ti-13Nb-13Zr prema rastu prsline je izvedena za toplo valjanu traku brzo hlađenu iz  $\beta$  oblasti. Modelovan je početak rasta

prslina na SENB epruveti i proračunata vrednost  $K_{Ic}$  primenom MKE (CGM) odnosno mikromehaničkih modela, respektivno. Pri tome su korišćene vrednosti zateznih karakteristika date u tabeli 9.17.

#### 9.1.2.5.1. Primena lokalnog pristupa u analizi početka rasta prsline

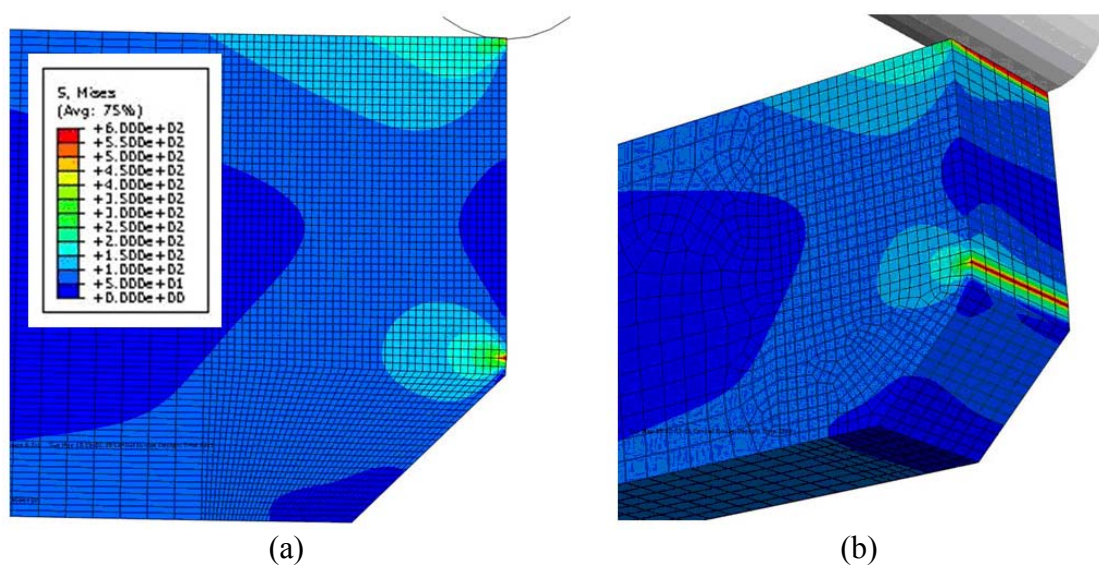
Elasto-plastični proračun primenom MKE (CGM modela) je izveden ne uzimajući u obzir pojavu oštećenja, jer je na samom početku eksperimentalnog određivanja žilavosti loma došlo do nestabilnog loma. Stoga je zavisnost sile  $F$  od pomeranja napadne tačke sile  $v_{LL}$  dobijena primenom MKE linearna (slika 9.99) i ne pokazuje gubitak nosivosti materijala usled nastanka duktilnog loma. Imajući u vidu da je tokom eksperimentalnog određivanja kritičnog faktora intenziteta napona došlo do nestabilnog loma pri  $F = 0,6$  kN, 2D i 3D numerički proračun naponskog stanja je urađen za to spoljno opterećenje.



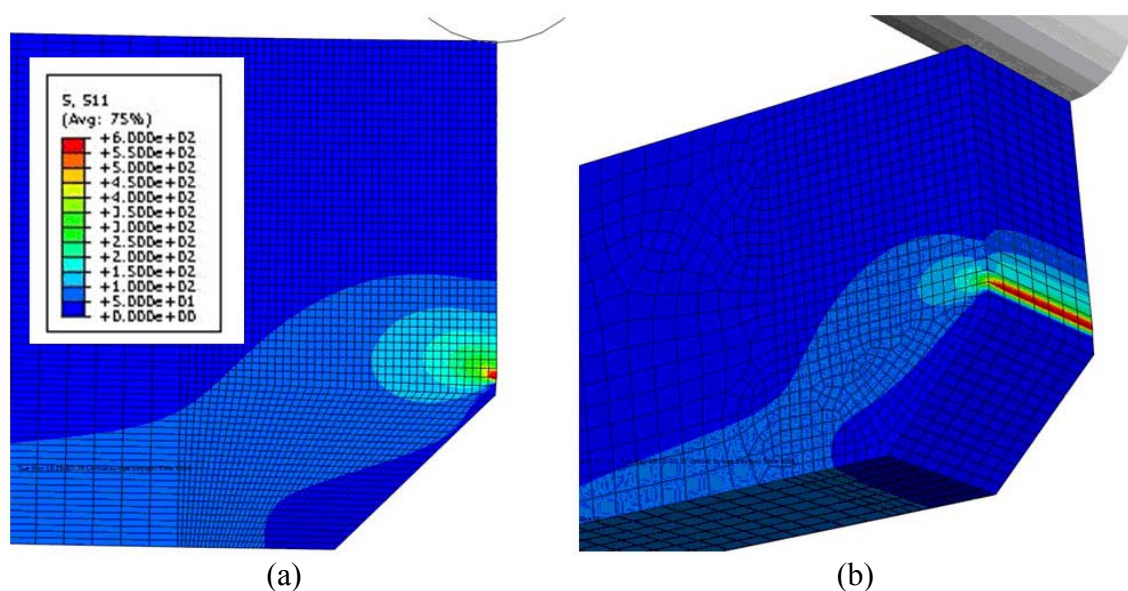
Slika 9.99. Kriva  $F-v_{LL}$  dobijena primenom CGM modela na SENB epruveti.

Raspodela ekvivalentnog von Mises-ovog napona  $\sigma_{eq}$  i napona u pravcu  $x$  (normalno na ravan prsline) je data na slikama 9.100 i 9.101, respektivno. Kao što se vidi, u blizini vrha prsline je došlo do velike koncentracije napona. Najveća vrednost napona, koja u oba slučaja prelazi 600 MPa, je dobijena neposredno uz sam vrh prsline. Ako se uzme u obzir napon tečenja i zatezna čvrstoća legure (tabela 9.17), na mestu oštećenja bi pre završnog loma trebalo da dođe do znatne plastične drformacije. Vrednosti napona dobijene primenom MKE, pak, ukazuju da je ispred vrha prsline jedva vidljiva plastična zona, što znači da nestabilni rast prsline treba da se odvija pri

znatno većoj koncentraciji napona. Naime, prisutna poroznost koja predstavlja oštećenje na mikro nivou je tokom eksperimentalnog određivanja kritičnog faktora intenziteta napona uticala na povećanje vrednosti napona odnosno još izrazitiju koncentraciju napona u blizini vrha prsline nego što to predviđa numerički proračun primenom MKE, koji razmatra materijal bez inicijalnih oštećenja.

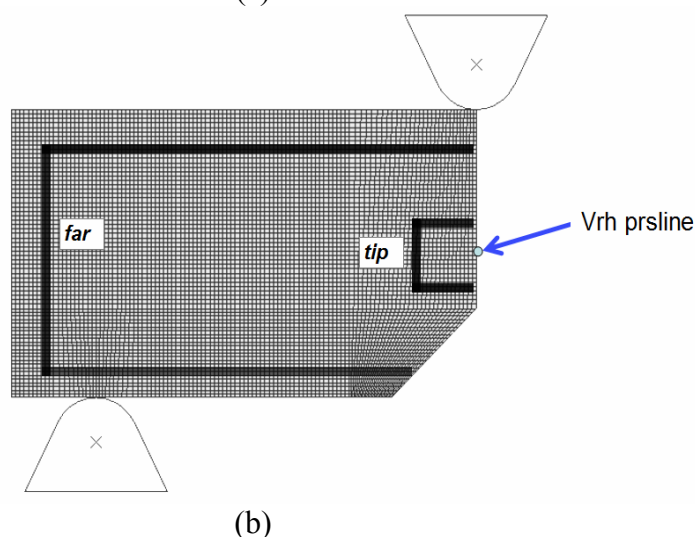
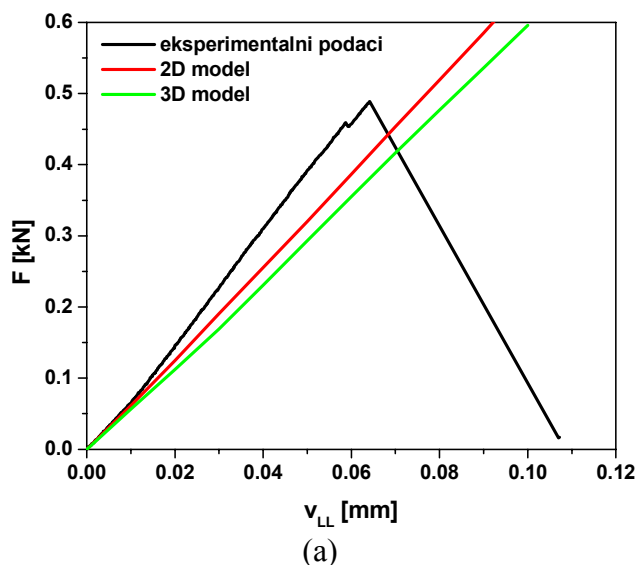


Slika 9.100. Raspodela ekvivalentnog von Mises-ovog napona  $\sigma_{eq}$  za 2D (a) i 3D (b) model SENB epruvete pri vrednosti sile 0,6 kN.



Slika 9.101. Raspodela napona u pravcu x (normalno na ravan prsline) za 2D (a) i 3D (b) model SENB epruvete pri vrednosti sile 0,6 kN.

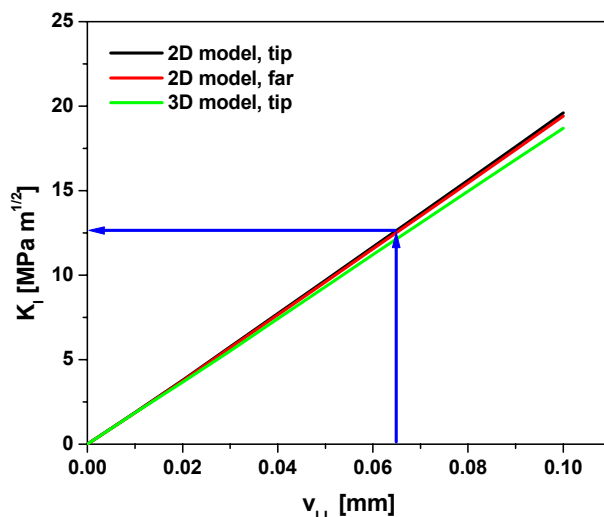




Slika 9.102. Numerički i eksperimentalno dobijene krive  $F-v_{LL}$  (a) i konture za izračunavanje faktora intenziteta napona na mikro SENB epruveti (b).

Vrednost faktora intenziteta napona  $K_I$  koja odgovara početku rasta prsline je određena numeričkim ispitivanjem mikro SENB epruvete uz primenu 2D i 3D modela. Numerički određene krive sila  $F$ -pomeranje napadne tačke sile  $v_{LL}$ , preko kojih su određene vrednosti  $K_I$  tokom povećavanja spoljnog opterećenja, uporedo sa eksperimentalno dobijenom krivom su prikazane na slici 9.102a. Vidi se da su vrednosti sile dobijene primenom MKE nešto manje u odnosu na eksperimentalno izmerene. Zavisnost faktora intenziteta napona od spoljnog opterećenja je u numeričkom proračunu određena metodom integrala po domenu. Konture za izračunavanje vrednosti  $K_I$  su prikazane na slici 9.102b. Da bi se potvrdila nezavisnost rezultata od izabranih domena, vrednost  $K_I$  je određena na jednom domenu koji je u blizini vrha prsline (*engl. tip*) i jednom koji je udaljen od vrha (*engl. far*). Vidi se da su dobijene vrednosti gotovo

identične (slika 9.103), a veoma slična zavisnost se dobija i za 3D model. Kritična vrednost faktora intenziteta napona  $K_{Ic}$  je numerički određena sa dijagrama izračunate vrednosti  $K_I$ -pomeranje napadne tačke sile  $v_{LL}$  očitavanjem vrednosti koja odgovara pomeranju napadne tačke sile u momentu dostizanja maksimalne sile tokom eksperimentalnog ispitivanja (slika 9.103). Dobijena vrednost je manja od eksperimentalno određene vrednosti  $K_{Ic}$  i iznosi  $12,6 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ , što je posledica manje vrednosti sile određene numeričkim proračunom.



Slika 9.103. Numerički dobijene krive faktor intenziteta napona  $K_I$ - pomeranje napadne tačke sile  $v_{LL}$ .

#### 9.1.2.5.2. Predviđanje žilavosti loma primenom mikromehaničkih modela

Vrednosti mikrostrukturnih parametara koji figurišu u primenjenim mikromehaničkim modelima su date u tabeli 9.18, dok su proračunate vrednosti  $K_{Ic}$  uporedo sa eksperimentalno određenim vrednostima date u tabeli 9.19.

Tabela 9.18. Vrednosti mikrostrukturnih parametara mikromehaničkih modela za predviđanje žilavosti loma termomehantički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr.

Termomehantička obrada	Mikrostruktura	Mikrostrukturni parametar $d$ [ $\mu\text{m}$ ]	
		$\sqrt{2(2\lambda_{\alpha'} + \lambda_{\beta})}$	$L_{\beta}$
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O + toplo valjano na 680 °C + 760 °C/1h/H <sub>2</sub> O	Martenzitna	4,13	267,7

Model Hahn-a i Rosenfield-a koji se bazira samo na mehaničkim parametrima (izraz (7.25)) ne daje dobru procenu žilavosti loma toplo valjane i kaljene legure. Odstupanje proračunate vrednosti  $K_{Ic}$  u odnosu na eksperimentalno dobijenu vrednost je izuzetno veliko. Pokazalo se, međutim, da modeli Hahn-a i Rosenfield-a koji opisuju zavisnost žilavosti loma od mikrostrukturnih parametara  $\sqrt{2(2\lambda_{\alpha'} + \lambda_{\beta})}$  i  $f_{v\beta}$  (izrazi (7.26) i (7.29)) daju najbolju procenu vrednosti  $K_{Ic}$ . Pri tome, vrednost proračunata primenom modela (7.26) manje odstupa od eksperimentalne vrednosti. Niža je za 10 %, dok model (7.29) predviđa žilavost loma koja je za 25 % veća od eksperimentalno određenog  $K_{Ic}$ . Još veće odstupanje rezultata se postiže primenom modela Broberg-a. Proračunata vrednost  $K_{Ic}$  je manja od eksperimentalne za 34 %. Ipak, najmanje validan rezultat daje model Krafft-a.

Koreliranjem žilavosti loma sa veličinom prvobitnog zrna  $\beta$  faze se, pak, dobija izuzetno loša procena vrednosti  $K_{Ic}$ , nezavisno od primenjenog modela. Međutim, najveće odstupanje rezultata se i u tom slučaju dobija primenom modela Krafft-a, koji kao i model Hahn-a i Rosenfield-a predstavljenog izrazom (7.25) polazi od toga da je žilavost loma direktno proporcionalna  $n^2$ .

Tabela 9.19. Mikrostrukturni parametar  $d$ , eksperimentalne i proračunate vrednosti žilavosti loma termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr.

Termomehanička obrada	Mikrostrukturni parametar $d$	$K_{Ic}$ [MPa $\cdot\sqrt{m}$ ]					
		Eksperiment	Model			Krafft	Broberg
			(7.25)	(7.26)	(7.29)		
900 °C/30 min/H <sub>2</sub> O + toplo valjano na 680 °C + 760 °C/1h/H <sub>2</sub> O	-	15,46	326,7	-	-	-	-
	$\sqrt{2(2\lambda_{\alpha'} + \lambda_{\beta})}$		-	13,9	19,4*	69,4	10,2
	$L_{\beta}$		-	112,4	102,2**	559,0	82,5

\*  $f_v$  = zapreminski udeo  $\beta$  faze

\*\*  $f_v$  = zapreminski udeo  $\alpha'$  faze

## **9.2. HPT POSTUPAK IZRADE LEGURA**

### **9.2.1. Legura Ti-6Al-4V ELI**

Da bi se ispitaio uticaj polazne mikrostrukture na sposobnost usitnjavanja mikrostrukture i time na poboljšanje mehaničkih svojstava legure izrađene savremenim SPD postupkom, legura Ti-6Al-4V ELI je podvrgnuta različitoj termičkoj obradi pre nego što je jako plastično deformisana tokom HPT procesa. Primenjeni su isti režimi termičke obrade kao u slučaju konvencionalno izrađene legure (vidi poglavlje 8.1.1.1.), koji obezbeđuju razvoj lamelarne, martenzitne, ravnoosne i globularne mikrostrukture. Kako se legure titana teže plastično deformišu u odnosu na čist titan, HPT postupak je primenjen uporedo na sobnoj temperaturi (25 °C) i 500 °C. Viša temperatura HPT procesa je izabrana na osnovu eksperimentalnih ispitivanja imajući u vidu kompromis između deformabilnosti legure i stepena usitnjavanja mikrostrukture.

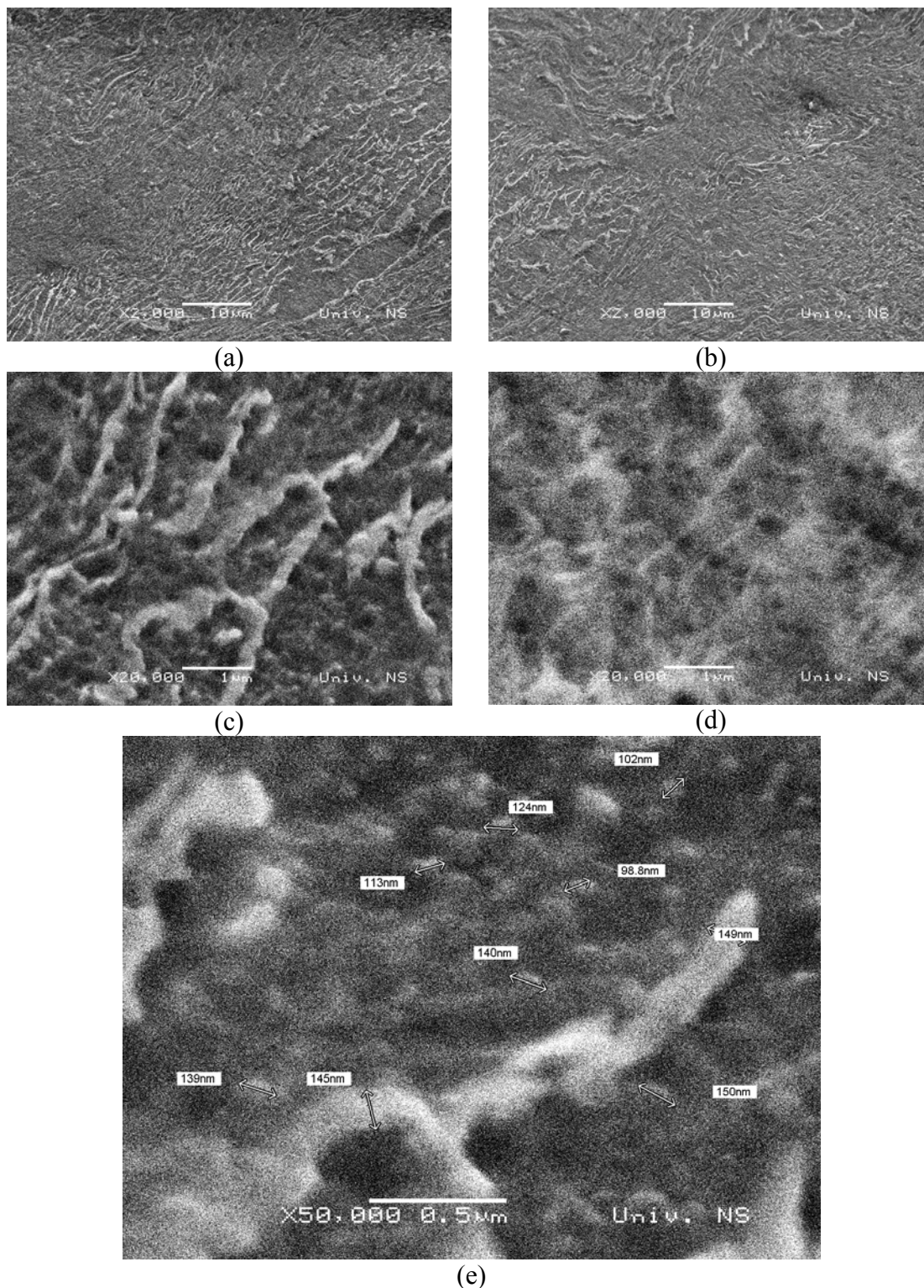
#### ***9.2.1.1. Mikrostrukturne karakteristike***

##### *9.2.1.1.1. HPT deformacija na sobnoj temperaturi*

Karakteristični izgled mikrostrukture HPT deformisane legure Ti-6Al-4V ELI različitog polaznog mikrostrukturnog stanja je prikazan na slikama 9.104-9.107. Tokom procesa HPT deformacije dolazi do usitnjavanja mikrostrukture nezavisno od morfoloških karakteristika prvobitne mikrostrukture termički obrađene legure, na šta ukazuju i prošireni maksimumi na difraktogramu (slika 9.108). Pokazalo se, međutim, da mikrostrukturno stanje legure pre deformacije veoma mnogo utiče na sitnoznost i homogenost HPT deformisane mikrostrukture.

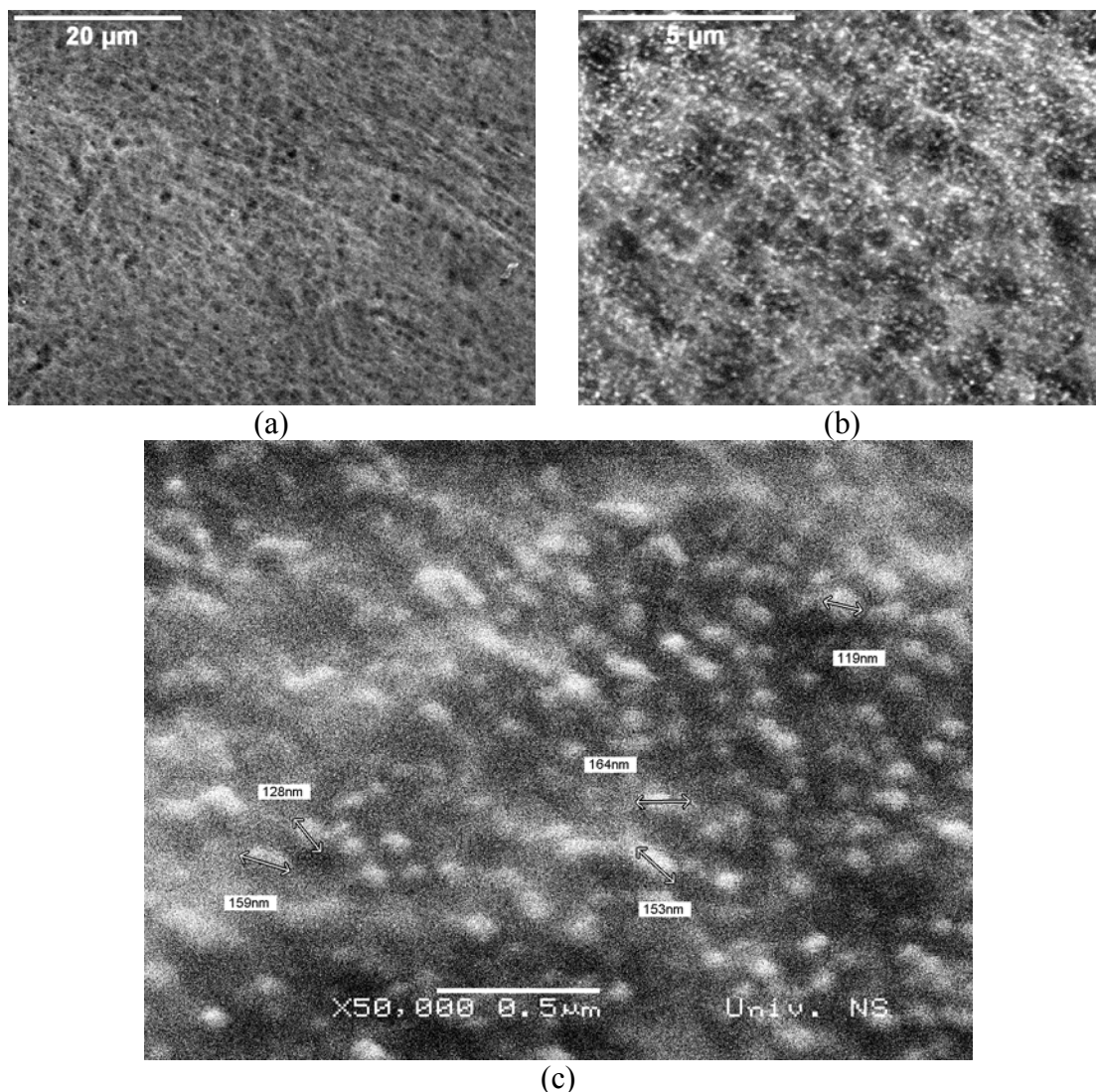
Kao što se sa slike 9.104 vidi, HPT mikrostruktura legure prethodno sporo hlađene iz  $\beta$  oblasti je nehomogena. Uočavaju se oblasti sa blago savijenim ili gotovo nepromenjenim lamelama i one sa sitnim zaobljenim zrnima/subzrnima  $\alpha$  i  $\beta$  faze veličine 98,8-150 nm (slika 9.104e), mada se lokalno u tim oblastima mogu zapaziti i pojedina krupna zrna  $\alpha$  faze izduženog oblika. Dakle, tokom procesa HPT deformacije legure lamelarne mikrostrukture ne dolazi do promene faznog sastava legure. Mikrostruktura se sastoji od  $\alpha$  i  $\beta$  faze (slike 9.104d i 9.108a) izmenjene morfologije. Pod dejstvom naprezanja dolazi do usitnjavanja i sferoidizacije  $\alpha$  i  $\beta$  lamela. Lokalna pojava gotovo nepromenjenih lamela u deformisanoj mikrostrukturi ukazuje da

usitnjavanje mikrostrukture tokom HPT procesa jako zavisi od orijentacije lamela u polaznoj mikrostrukтури, što su pokazali i drugi autori [276,277].



Slika 9.104. SEM, mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi nakon termičke obrade po režimu 1000 °C/1h + peč. (a), (b), (c), (e) SE, (d) BSE slika.

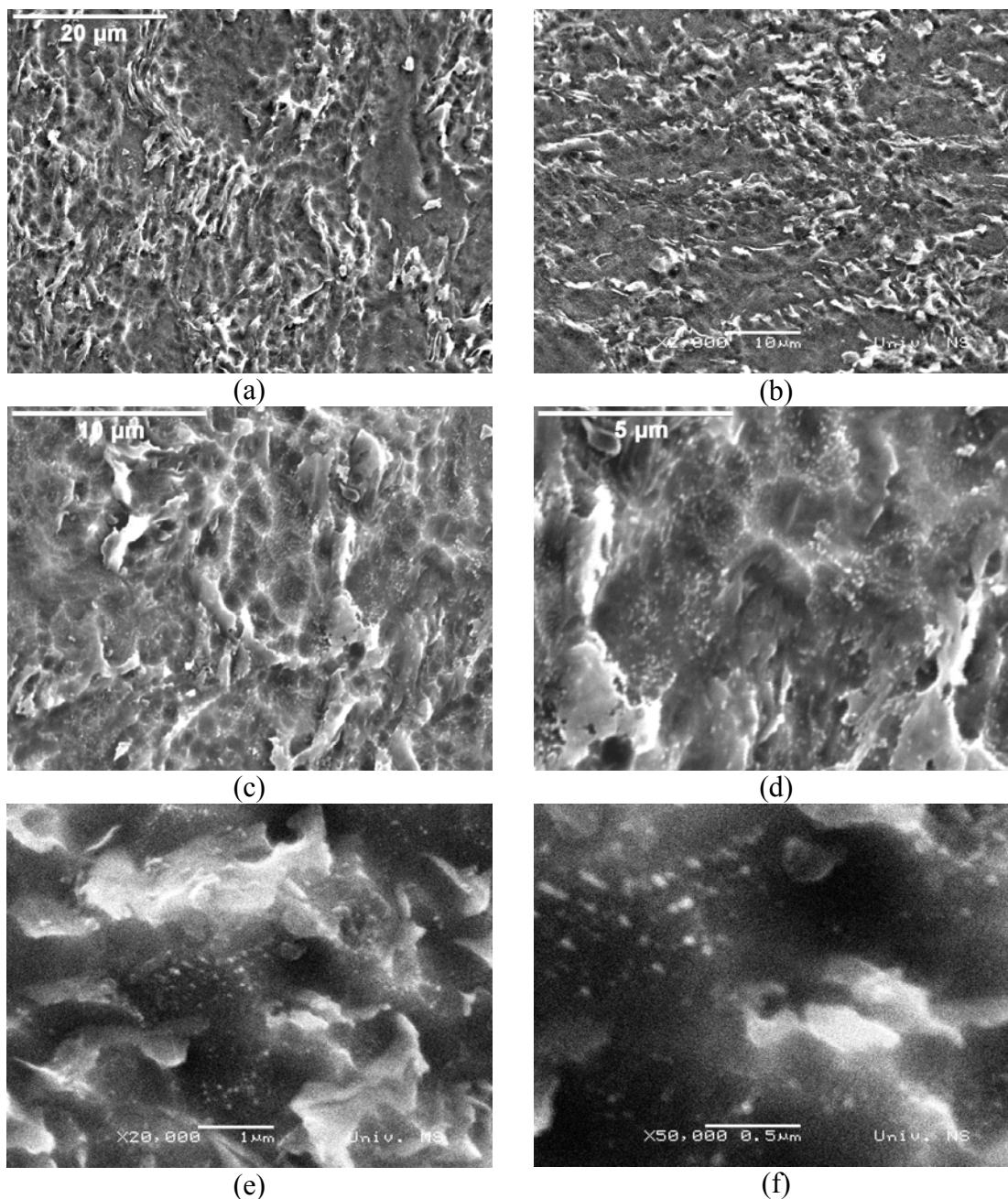
Veće promene u mikrostrukтури i homogenija mikrostruktura se postiže kada se HPT deformiše legura metastabilne mikrostrukture nastale pri brzom hlađenju iz  $\beta$  oblasti (slika 9.105). Acikularna morfologija se menja i mikrostruktura postaje ravnoosna sa zrnima/subzrnima  $\alpha$  i  $\beta$  faze. Da se pri naprezanju menja fazni sastav legure ukazuje difraktogram prikazan na slici 9.108b. SEM analiza pri većim uvećanjima je pokazala da su submikronska zrna veličine  $\approx 120$ - $160$  nm (slika 9.105c).



Slika 9.105. SEM, mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi nakon termičke obrade po režimu  $1000$   $^{\circ}\text{C}/1\text{h} + \text{H}_2\text{O}$ .

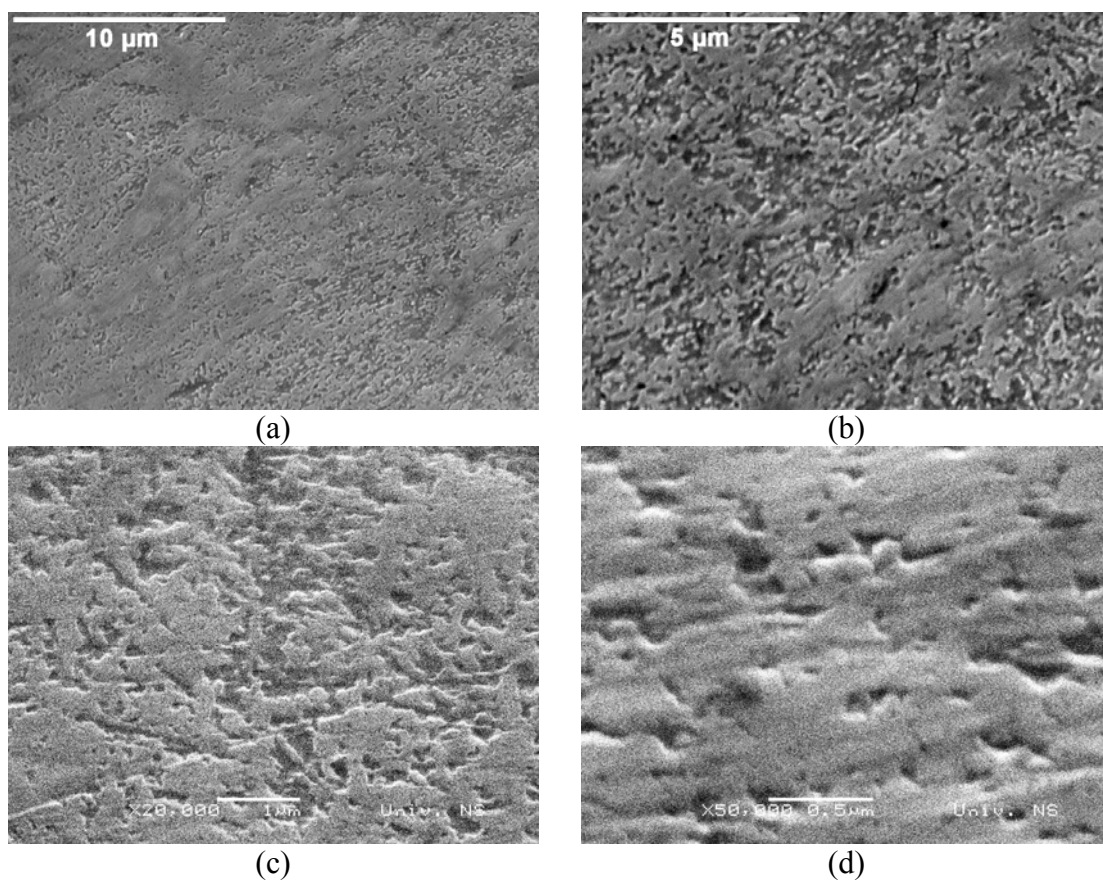
HPT mikrostruktura legure sporo hlađene iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti je dvofazna (slike 9.106 i 9.108c). Zrna primarne  $\alpha$  faze unutar kojih se javljaju izuzetno fine čestice  $\beta$  faze su deformisana i usmerena u pravcu tečenja materijala. Intergranularna  $\beta$  faza je

usitnjena do submikronskih veličina i različite morfologije. Čestice su većinom izdužene i u pojedinim oblastima savijene. Prema nekim autorima, međutim, tokom HPT deformacije legure Ti-6Al-4V dolazi do rastvaranja  $\beta$  faze. Tako, Sergueeva i saradnici [278] navode da legura ravnoosne mikrostrukture sa zrnima  $\alpha$  faze prečnika 10  $\mu\text{m}$  u  $\beta$  osnovi postaje jednofazna nakon HPT deformacije na sobnoj temperaturi.



Slika 9.106. SEM, mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi nakon termičke obrade po režimu 750 °C/1h + peć.

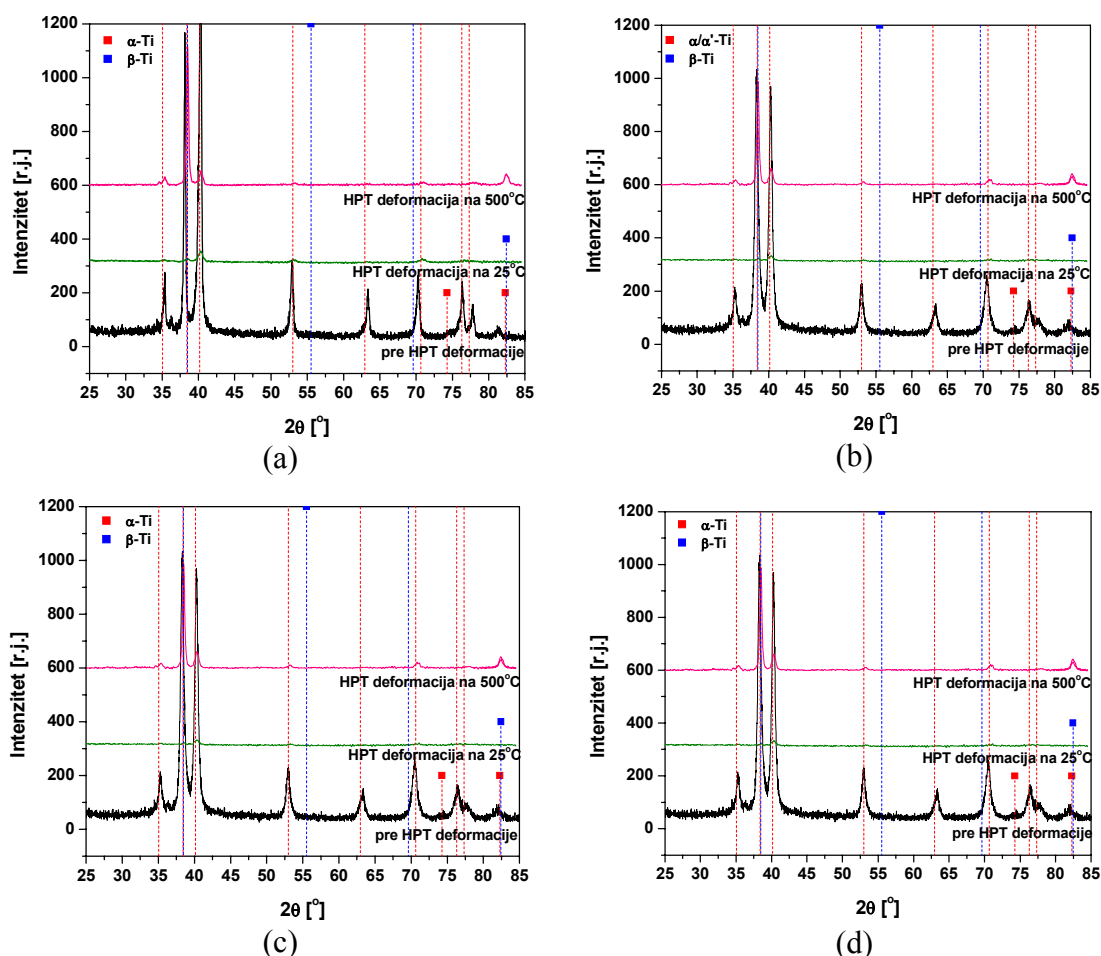
U HPT mikrostrukтури legure brzo hladene iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti se, pak, javljaju aglomerati sitnih ravnoosnih zrna (slika 9.107). Granice zrna  $\alpha$  i  $\beta$  faze nisu dovoljno vidljive, ali se na osnovu izgleda difraktograma (slika 9.108d) može pretpostaviti da su zrna obe faze usitnjena. Druga karakteristika usitnjene mikrostrukture legure polazne globularne mikrostrukture je da se za razliku od ostalih polaznih mikrostrukturnih stanja tokom HPT deformacije ne stvaraju šupljine na graničnim površinama ili se one javljaju u malom broju tako da se teško otkrivaju.



Slika 9.107. SEM, mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi nakon termičke obrade po režimu 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Opisane razlike u mikrostrukтури su praćene i odgovarajućom tvrdoćom HPT deformisane legure (tabela 9.20). Najveću tvrdoću ima legura polazne martenzitne mikrostrukture, a najmanju ona globularne mikrostrukture. Međutim, razlika nije velika i iznosi svega 31 MPa. Tvrdoće legura polazne lamelarne i ravnoosne mikrostrukture su veoma bliske tvrdoći legure martenzitne mikrostrukture. Pri tome, veću tvrdoću ima legura polazne ravnoosne mikrostrukture.





Slika 9.108. Difraktogrami dobijeni rendgenostrukturnom analizom legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi nakon termičke obrade po režimu (a) 1000 °C/1h + peć, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peć i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

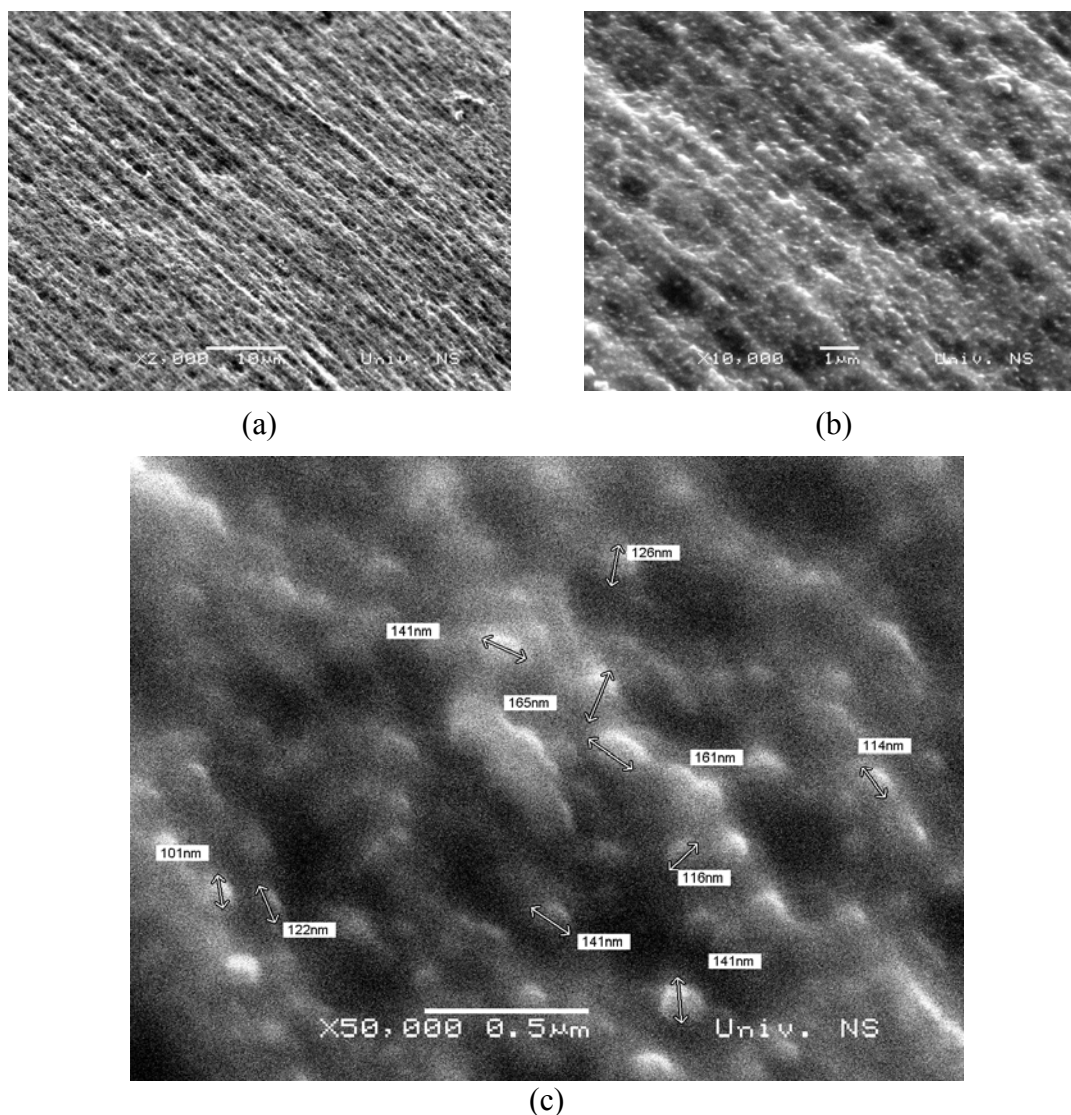
Tabela 9.20. Tvrdoća legure Ti-6Al-4V ELI različitog mikrostrukturnog stanja zavisno od temperature HPT procesa.

Temperatura [°C]	HV [MPa]			
	1000 °C/1h+peć	1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	750 °C/1h+peć	750 °C/1h+H <sub>2</sub> O
25	396	410	403	379
500	440	455	437	433

#### 9.2.1.1.2. HPT deformacija na 500 °C

Karakteristični izgled HPT mikrostrukture legure Ti-6Al-4V ELI jako deformisane na povišenoj temperaturi nakon što je termički obrađena po različitom režimu je prikazan na slikama 9.109-9.112. Vidi se da je mikrostruktura legure nakon

HPT deformacije na 500 °C bitno drugačija kako u odnosu na polaznu mikrostrukturu tako i mikrostrukturu nastalu pri HPT deformaciji na sobnoj temperaturi.

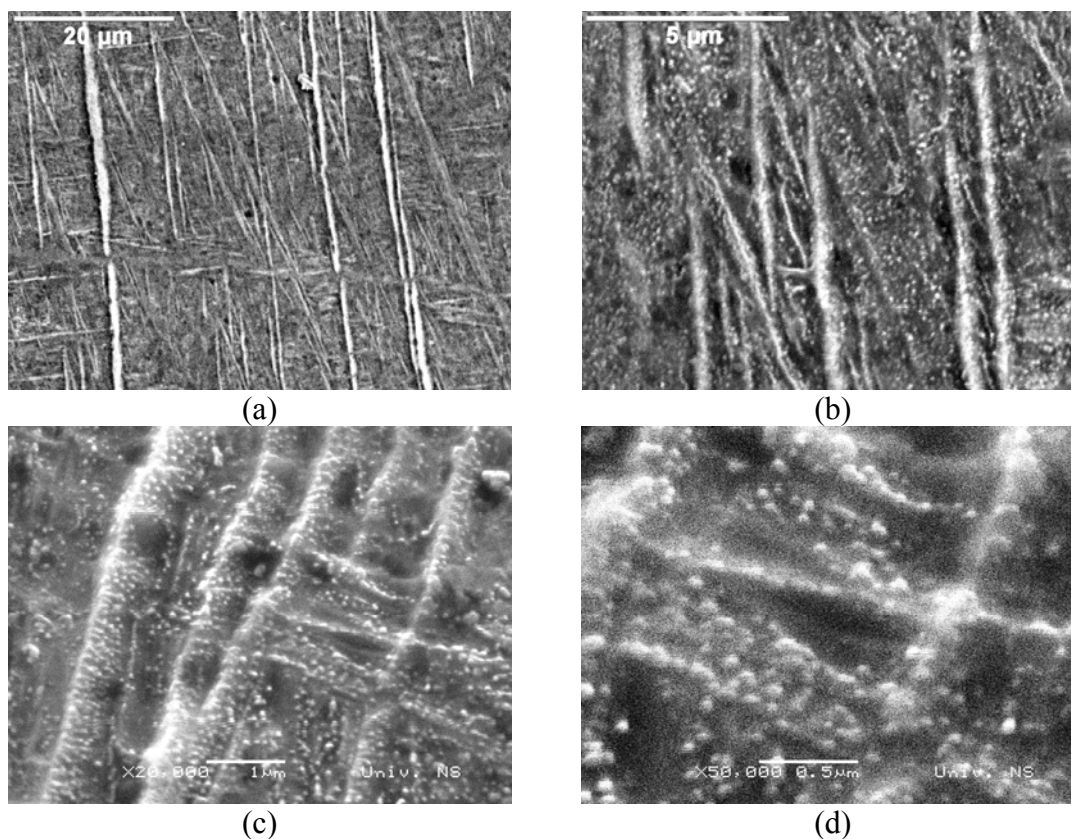


Slika 9.109. SEM, mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na 500 °C nakon termičke obrade po režimu 1000 °C/1h + peč.

HPT mikrostruktura legure polazne lamelarne mikrostrukture je homogena sa globularnim zrnima/subzrnima  $\alpha$  i  $\beta$  faze submikronske veličine (slika 9.109). Lamelarna morfologija faza se ne zapaža. Tokom deformacije na toplo dolazi do rasta zrna, na šta ukazuje i difraktogram prikazan na slici 9.108a. Ipak, veličina globularnih zrna/subzrna u mikrostrukturi nastaloj pri HPT deformaciji na 500 °C je u submikronskoj oblasti odnosno kreće se u opsegu od 100-165 nm (slika 9.109c). To je u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja Zhrebtsov-a i saradnika [277], koji su uočili da se ravnoosna zrna ili subzrna  $\alpha$  i  $\beta$  faze submikronske veličine javljaju u mikrostrukturi

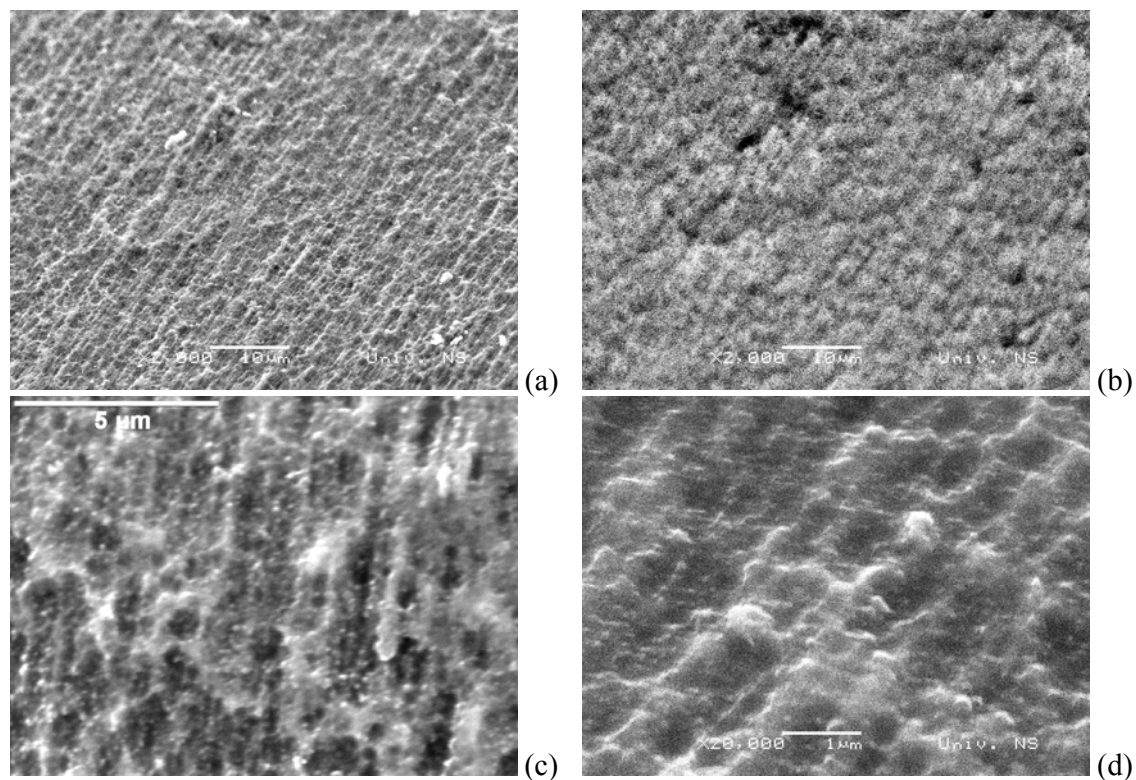
legure Ti-6Al-4V brzo hladene iz  $\beta$  oblasti ukoliko je legura podvrgnuta deformaciji na temperaturi  $\leq 650$  °C.

Metastabilna mikrostruktura legure nastala brzim hlađenjem iz  $\beta$  oblasti se, takođe, usitnjava tokom HPT procesa na povišenoj temperaturi (slika 9.110). Dolazi do izdvajanja finih čestica  $\beta$  faze i transformacije  $\alpha'$  martenzita u  $\alpha$  fazu (slika 9.108b). Fazna transformacija se, pak, ne odvija do kraja. Pojedine pločice  $\alpha'$  martenzita acikularne morfologije se i dalje zapažaju, jer je efekat smicajne deformacije veći što je niža temperatura deformacije [277].

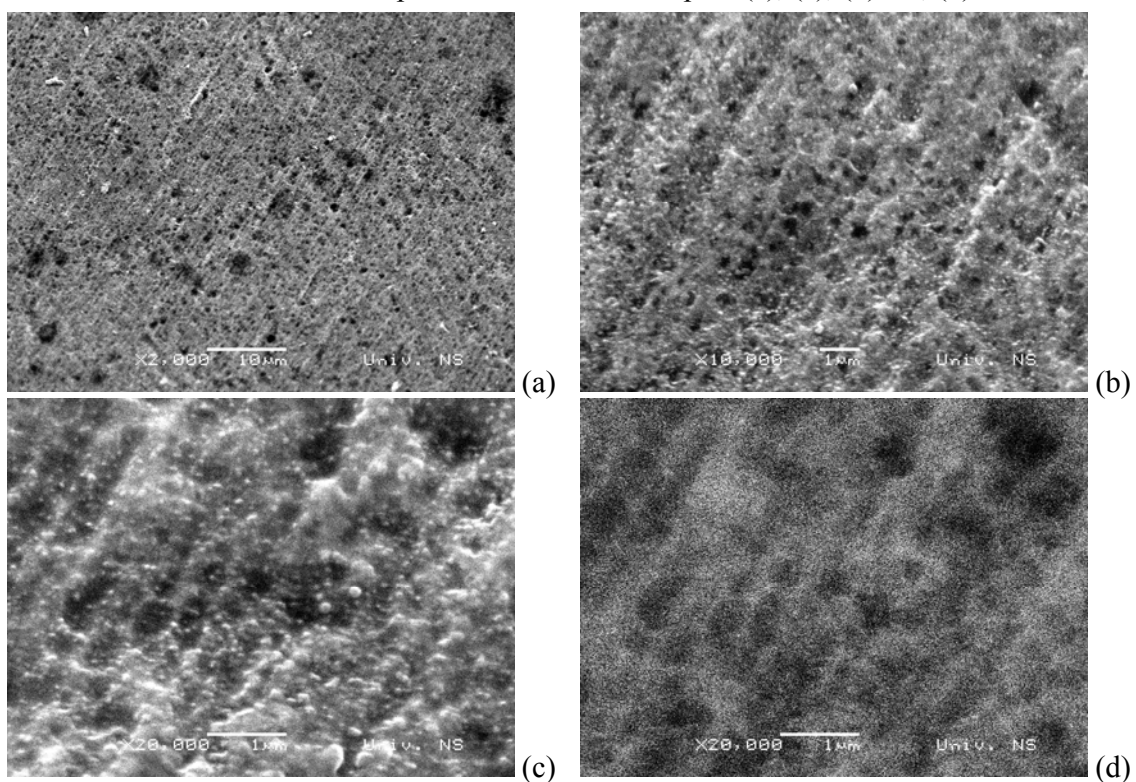


Slika 9.110. SEM, mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na 500 °C nakon termičke obrade po režimu 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Sitnozrnija mikrostruktura nastaje i pri HPT deformaciji legure hladene iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti (slike 9.111 i 9.112). Homogena HPT mikrostruktura sa globularnim zrnima/subzrnima  $\alpha$  i  $\beta$  faze se obrazuje u oba slučaja polazne mikrostrukture. Uporedo sa promenom morfologije intergranularne  $\beta$  faze odvija se i transformacija  $\alpha$  faze, koja postaje usitnjena i ravnoosnije morfologije. Pri tome su zrna u mikrostrukturi legure polazne ravnoosne mikrostrukture nešto krupnija (slike 9.108c i d), što se mora odraziti na tvrdoću i zatezna svojstva HPT deformisane legure.



Slika 9.111. SEM, mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na 500 °C nakon termičke obrade po režimu 750 °C/1h + peč: (a), (c), (d) SE, (b) BSE slika.

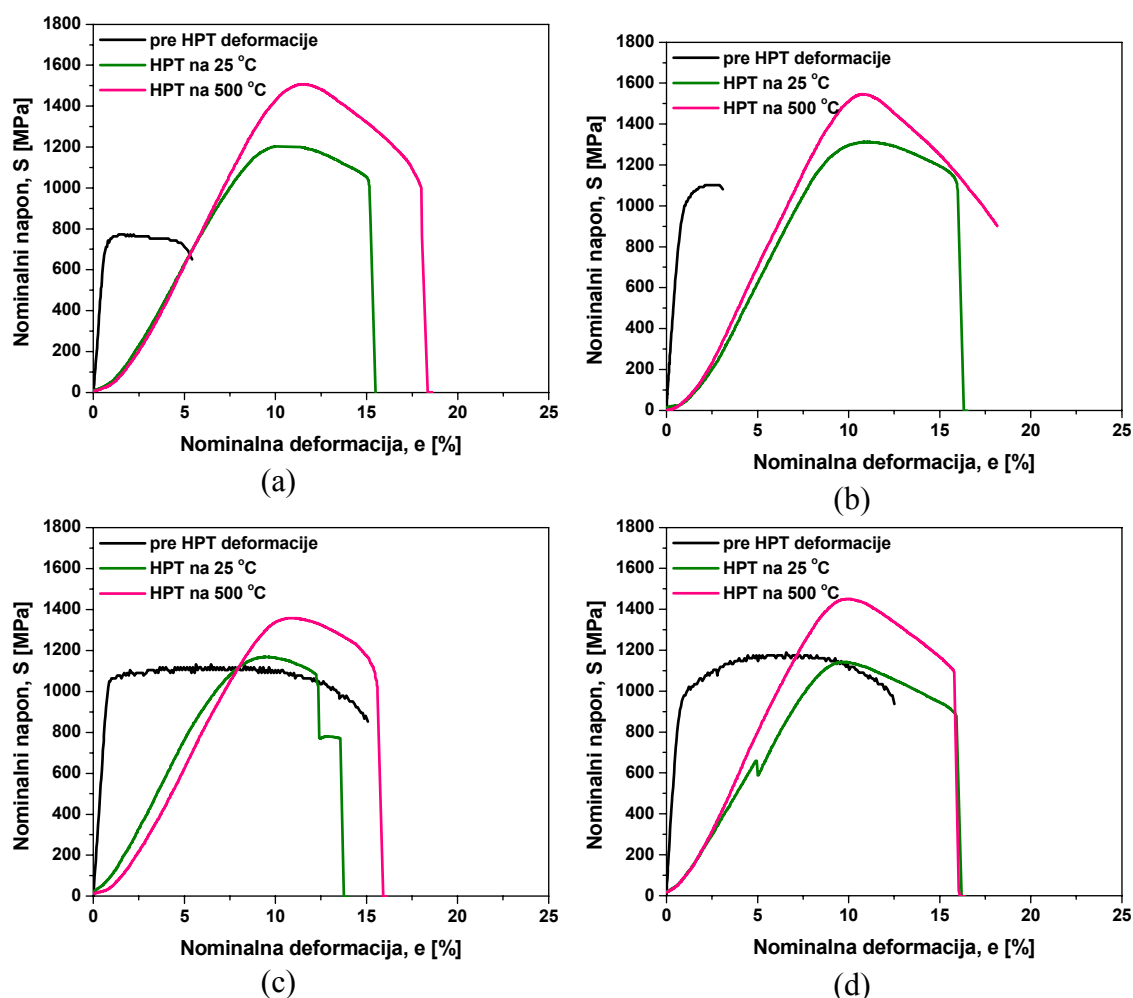


Slika 9.112. SEM, mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na 500 °C nakon termičke obrade po režimu 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O: (a), (b), (c) SE, (d) BSE slika.

Zaista, nakon HPT deformacije na 500 °C legura postiže veliku tvrdoću nezavisno od polaznog mikrostrukturnog stanja (tabela 9.20). Legura polazne martenzitne mikrostrukture i u ovom slučaju ima najveću tvrdoću, zatim lamelarne i ravnoosne mikrostrukture. Najmanju tvrdoću ima legura globularne mikrostrukture, ali je razlika u odnosu na najveću tvrdoću manja (22 MPa) nego u slučaju HPT deformacije na sobnoj temperaturi.

### 9.2.1.2. Mehaničke karakteristike

#### 9.2.1.2.1. Zatezna svojstva



Slika 9.113. Krive nominalni napon-nominalna deformacija za leguru Ti-6Al-4V ELI podvrgnuta HPT postupku na sobnoj temperaturi i 500 °C nakon termičke obrade po režimu (a) 1000 °C/1h + peč, (b) 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O, (c) 750 °C/1h + peč i (d) 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Srednje vrednosti zateznih karakteristika legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po režimu koji obezbeđuje polaznu mikrostrukturu različite morfologije u zavisnosti od temperature HPT procesa su date u tabeli 9.21. Krive nominalni napon  $S$ -nominalna deformacija  $e$  su prikazane na slici 9.113. Kao što se vidi, krive ojačavanja legure pre i nakon HPT deformacije se bitno razlikuju po obliku. Promene u mikrostrukturi nastale tokom HPT procesa su dovele do značajnog povećanja čvrstoće i plastičnosti legure uz istovremeno smanjenje modula elastičnosti.

Tabela 9.21. Zatezne karakteristike legure Ti-6Al-4V ELI različitog mikrostrukturnog stanja zavisno od temperature HPT procesa.

Temperatura [°C]	Termička obrada	$E$ [GPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A$ [%]	$n$
25	1000 °C/1h+peć	68,1	1045,4	1208,2	11,3	0,685
	1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	73,9	1189,5	1313,1	16,5	0,513
	750 °C/1h+peć	73,8	935,4	1168,3	14,0	0,604
	750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	70,3	973,8	1142,6	16,4	0,586
500	1000 °C/1h+peć	75,4	1377,0	1506,6	18,6	0,610
	1000 °C/1h+H <sub>2</sub> O	78,6	1396,0	1546,1	18,8	0,729
	750 °C/1h+peć	76,5	1110,7	1357,9	16,1	0,579
	750 °C/1h+H <sub>2</sub> O	83,3	1227,4	1450,5	16,3	0,688

Nivo ostvarenog poboljšanja mehaničkih svojstava, pak, veoma zavisi od polaznog mikrostrukturnog stanja legure i temperature HPT deformacije. Tako se veća čvrstoća i plastičnost postižu kada je polazna mikrostruktura legure lamelarna ili martenzitna odnosno acikularne morfologije i HPT deformacija se izvodi na toplo. Pri tome, najveće vrednosti napona tečenja, zatezne čvrstoće i izduženja pri lomu ima legura polazne martenzitne mikrostrukture nezavisno od temperature HPT deformacije. Najveći porast čvrstoće se, međutim, zapaža kod legure polazne lamelarne mikrostrukture (tabela 9.21). Naime, nakon HPT deformacije na sobnoj temperaturi legura polazne martenzitne mikrostrukture ima vrednosti  $R_{p0,2}$  i  $R_m$  veće za  $\approx 19\%$  dok ta razlika u slučaju legure polazne lamelarne mikrostrukture iznosi  $42\%$  i  $36\%$ , respektivno. Osim toga, legura polazne lamelarne mikrostrukture više ojačava što se može zaključiti na osnovu razlike u vrednostima zatezne čvrstoće i napona tečenja ( $R_m - R_{p0,2} \approx 163$  MPa u odnosu na  $\approx 124$  MPa za martenzitnu mikrostrukturu) odnosno vrednosti eksponenta deformacionog ojačavanja (tabela 9.21). Do još većeg povećanja čvrstoće dolazi kada se legura HPT deformiše na  $500\text{ °C}$ . Mada nastale promene u mikrostrukturi legure sporo hladene iz  $\beta$  oblasti doprinose drastičnom povećanju napona

tečenja i zatezne čvrstoće (vrednosti  $R_{p0,2}$  i  $R_m$  su u odnosu na polazno termički obrađeno stanje veće za 87 % i 95 %, respektivno), razlike u vrednostima čvrstoće za leguru polazne lamelarne i martenzitne mikrostrukture nisu velike.

Vrednosti napona tečenja i zatezne čvrstoće legure polazne ravnoosne i globularne mikrostrukture su nakon HPT deformacije na sobnoj temperaturi, takođe, bliske (razlikuju se za  $\approx 38$  MPa i 26 MPa, respektivno) i gotovo se ne razlikuju od vrednosti  $R_{p0,2}$  i  $R_m$  koje legura ima pre deformacije. Zatezna čvrstoća je u oba slučaja veća za svega 4 % u odnosu na polazno termički obrađeno stanje. Vrednosti napona tečenja su, pak, manje nego pre deformacije. Veći pad vrednosti  $R_{p0,2}$  se zapaža u slučaju ravnoosne mikrostrukture, što znači da je veće ojačavanje legure ravnoosne mikrostrukture ( $R_m - R_{p0,2} \approx 233$  MPa u odnosu na  $\approx 169$  MPa za globularnu mikrostrukturu). Nakon HPT deformacije na 500 °C legura obe zrnaste mikrostrukture ima znatno veću čvrstoću nego u polaznom termički obrađenom stanju, naročito u slučaju globularne mikrostrukture čije usitnjavanje doprinosi povećanju vrednosti  $R_{p0,2}$  i  $R_m$  za 25 % i 22 %, respektivno. Viši nivo čvrstoće se postiže u slučaju polazne globularne mikrostrukture, ali su vrednosti  $R_{p0,2}$  i  $R_m$  manje za 169 MPa i 96 MPa, respektivno, od maksimalnih vrednosti napona tečenja i zatezne čvrstoće koje ima legura polazne martenzitne mikrostrukture.

Pokazalo se, takođe, da mikrostrukturne promene nastale tokom HPT deformacije doprinose povećanju plastičnosti legure nezavisno od morfologije polazne mikrostrukture. Međutim, najmanji priraštaj procentualnog izduženja se postiže u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture. Pri tome je izduženje pri lomu veće ako se HPT deformacija izvodi na 500 °C i iznosi 16 %, što je za 6,6 % veća vrednost nego u stanju pre deformacije. Isto procentualno izduženje se postiže i kod legure polazne globularne mikrostrukture nezavisno od temperature HPT deformacije, ali je plastičnost legure u tom slučaju veća za 31 % u odnosu na polazno termički obrađeno stanje. Do izrazitog povećanja plastičnosti, pak, dolazi kada je legura polazne acikularne mikrostrukture odnosno hlađena iz  $\beta$  oblasti. Nakon HPT deformacije na sobnoj temperaturi izduženje pri lomu legure polazne lamelarne mikrostrukture je 2 puta veće. I pored toga, plastičnost HPT deformisane legure je najmanja u tom slučaju. Izduženje pri lomu  $A$  iznosi 11,3 %. Veće poboljšanje plastičnosti pri istim uslovima HPT procesa se postiže ako je legura polazne martenzitne mikrostrukture. Procentualno izduženje je veće 5,5 puta u odnosu na nedeformisano stanje i dostiže vrednost od 16,5 % koju ima legura polazne zrnaste mikrostrukture nastale pri hlađenju legure iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti. Pri HPT deformaciji na višoj temperaturi nastaju promene u lamelarnoj i martenzitnoj

mikrostrukturi koje ne samo da dovode do velikog povećanja čvrstoće legure nego i njene plastičnosti. Tako se u oba slučaja postiže maksimalno izduženje pri lomu od  $\approx 19\%$ .

S druge strane, sitnozrnija mikrostruktura HPT deformisane legure dovodi do smanjenja modula elastičnosti za skoro 2 puta. Vrednosti se kreću u opsegu od 68-74 GPa kada se legura različite polazne mikrostrukture HPT deformiše na sobnoj temperaturi, dok su te vrednosti nešto veće (75-83 GPa) ako se deformacija izvodi na 500 °C. Pri tome najmanju vrednost  $E$  ima legura polazne lamelarne mikrostrukture nezavisno od temperature HPT postupka, dok najveću vrednost ima legura polazne martenzitne mikrostrukture odnosno globularne mikrostrukture u slučaju HPT deformacije na toplo.

#### *9.2.1.2.2. Mehanizam loma*

Morfologija prelomne površine epruveta za zatezanje HPT deformisane legure Ti-6Al-4V ELI je prikazana na slikama 9.114-9.117. Makroskopski posmatrano površina preloma je relativno neravna sa pojavom nagiba na periferiji preloma (slike 9.114a i b, 9.115a i b, 9.116a i b, 9.117a i b). Uočava se, međutim, da prslina ne nastaje uvek na istom mestu, što je naročito izraženo u slučaju legure HPT deformisane na sobnoj temperaturi. Takođe se zapaža da odnos površina ravnog i perifernog dela preloma pod uglom nije isti u svim slučajevima.

Površina preloma legure polazne lamelarne mikrostrukture koja je deformisana na sobnoj temperaturi je najvećim delom ravna (slika 9.114a), što ukazuje na malo suženje preseka i veću krtost legure. Mikroskopski posmatrano lom je mešovitog karaktera (slike 9.114c, e i g). Zapažaju se ravni kvazicepanja okružene uskim grebenima i područja finih plitkih jamica koje nastaju kada završnom lomu prethodi mala plastična deformacija. U tim područjima se uočavaju brojne mikrošupljine i pojedine sekundarne prsline koje se javljaju duž grebena. Međutim, sa povišenjem temperature HPT deformacije sužava se presek epruvete odnosno stvara se vrat i na prelomu se jasno uočava periferni deo pod nagibom (slika 9.114b), što je u skladu sa većim procentualnim izduženjem legure deformisane na 500 °C. Prslina se inicira na površini epruvete i širi ka centru transkristalno (slike 9.114d i f). U tom delu preloma se zapažaju fine jamice i brojne mikrošupljine spojene u mikroprsline duž oštih grebena većinom usmerenih upravno na pravac kretanja glavne prsline (slika 9.114h), što se

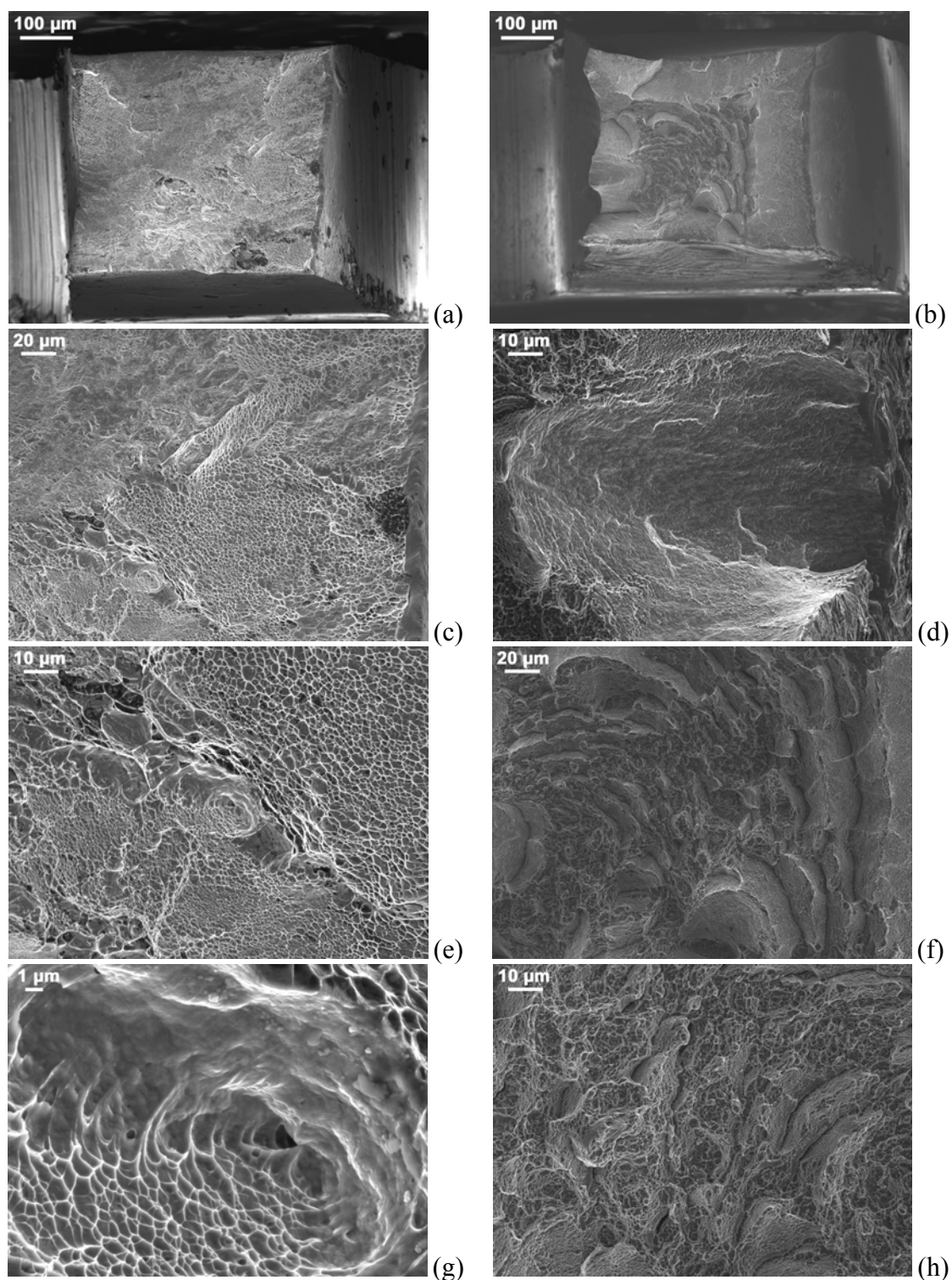


pozitivno odražava na ponašanje legure pri lomu. Sa udaljavanjem od mesta iniciranja prslina povećava se međusobno rastojanje grebena i broj sekundarnih prslina. U blizini površine epruvete prslina naglo menja pravac kretanja u odnosu na osu zatezanja tako da periferni deo preloma izgleda kao u slučaju završnog loma smicanjem.

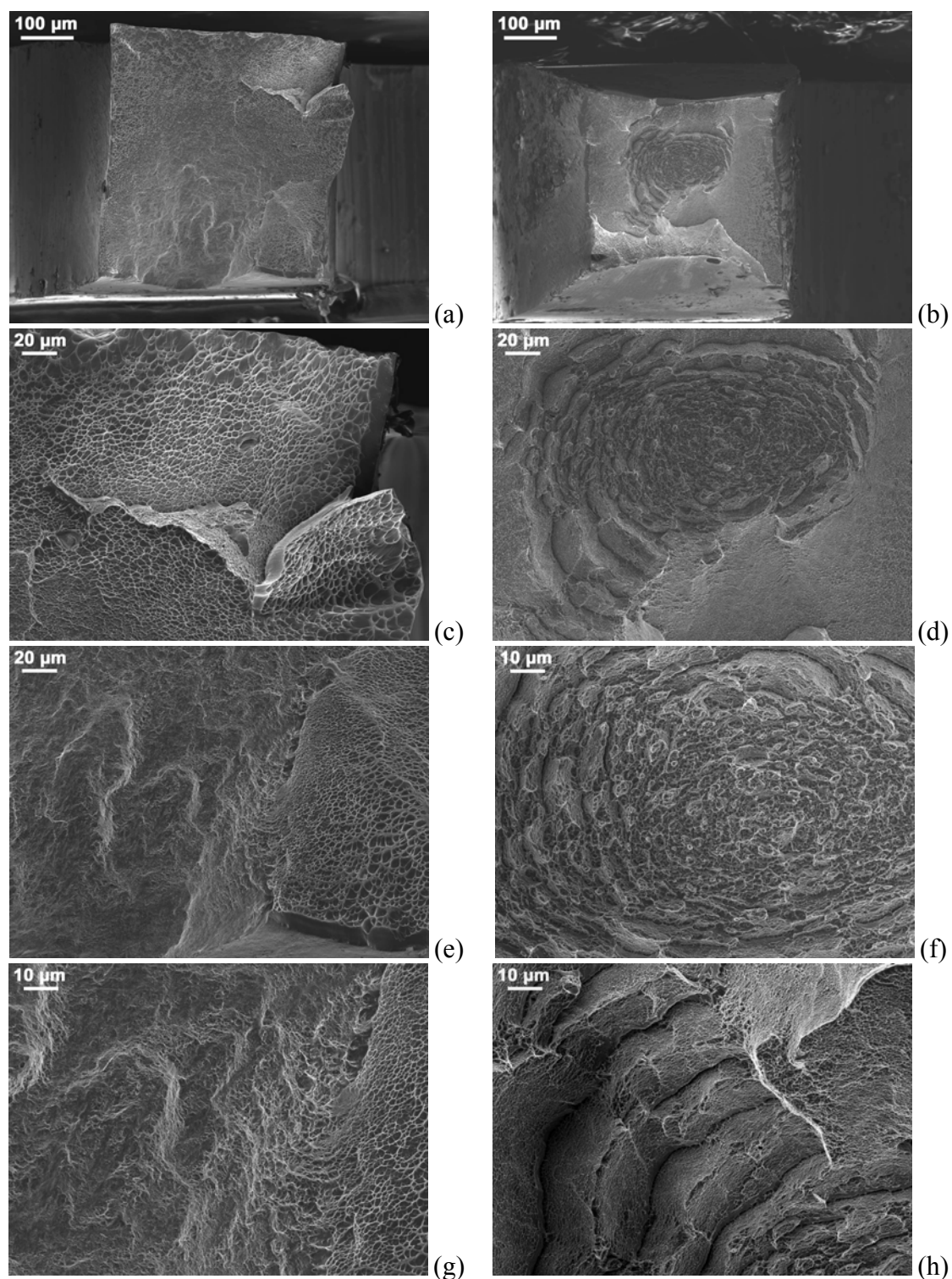
Sličan je izgled preloma i HPT deformisane legure polazne martenzitne mikrostrukture (slika 9.115).

Suženje preseka epruvete legure deformisane na sobnoj temperaturi je malo (slika 9.115a), periferni deo pod nagibom se ne uočava a površina je relativno neravna sa izraženim jamicama i grebenima (slike 9.115c, e i g), što ukazuje na veći stepen plastične deformacije pre završnog loma nego u slučaju polazne lamelarne mikrostrukture. Takođe se javlja veliko suženje preseka usled stvaranja vrata epruvete i periferni deo pod nagibom kada je legura nakon brzog hlađenja iz  $\beta$  oblasti HPT deformisana na toplo (slika 9.115b). Međutim, prslina se za razliku od legure polazne lamelarne mikrostrukture stvara spajanjem šupljina u središnjem delu preseka i sa povećanjem stepena deformacije se širi od centra ka periferiji. Pri tome, veći deo površine preloma je pod nagibom što odgovara većoj plastičnosti legure date polazne mikrostrukture. U središnjem delu preloma se pri većim uvećanjima uočavaju izuzetno fine jamice nastale stvaranjem mikrošupljina na submikronskim česticama i kratki grebeni na mestu gde prslina menja ravan kretanja (slike 9.115d, f i h). Sekundarne prslina su brojne i javljaju se duž grebena.

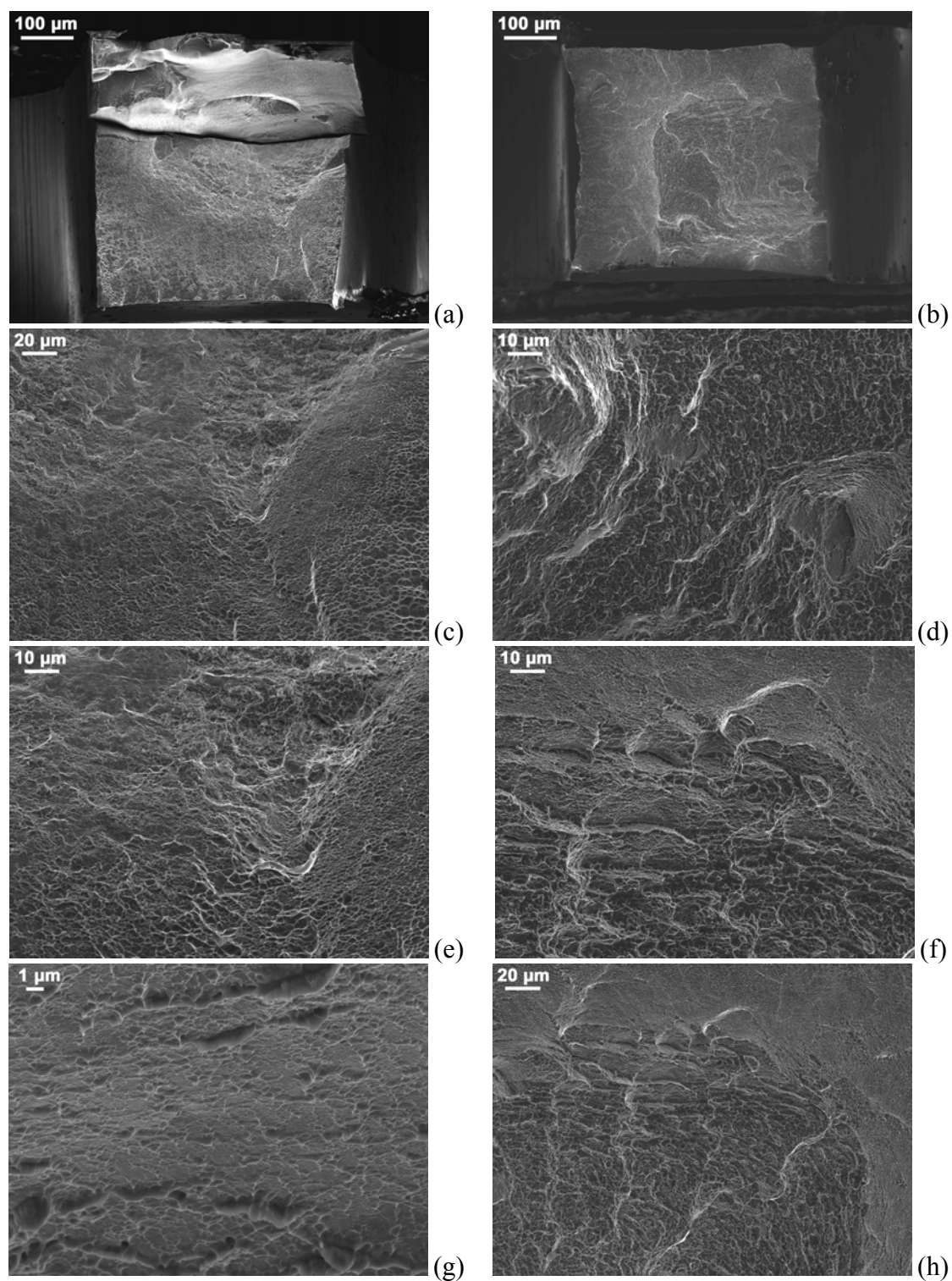
Prelomna površina legure podvrgnute pre HPT deformacije termičkoj obradi u cilju dobijanja ravnoosne mikrostrukture je, pak, drugačije morfologije (slika 9.116). Na prelomu legure deformisane na sobnoj temperaturi se uočavaju tri oblasti: (I) šira ravna oblast na jednom kraju preseka, (II) relativno neravna oblast u uskom središnjem delu i (III) široka relativno ravna oblast završnog loma (slika 9.116a). Prslina se kreće transkristalno iz centra, ali je rast praćen veoma malim stepenom plastične deformacije što se manifestuje slabo razuđenom površinom preloma (slike 9.116c, e i g). S druge strane, lom epruvete legure HPT deformisane na 500 °C započinje na površini suženog dela (slika 9.116b). Rast prslina se odvija prema drugom kraju preseka i završno lomi stvaranjem nagiba na prelomnoj površini. Strelaste šare ukazuju na krtije ponašanje legure polazne ravnoosne mikrostrukture. Uočavaju se male ravni kvazicepanja okružene finim jamicama i uskim grebenima duž kojih se u oblasti prema delu završnog loma javljaju fine mikrošupljine u nizu (slike 9.116d, f i h).



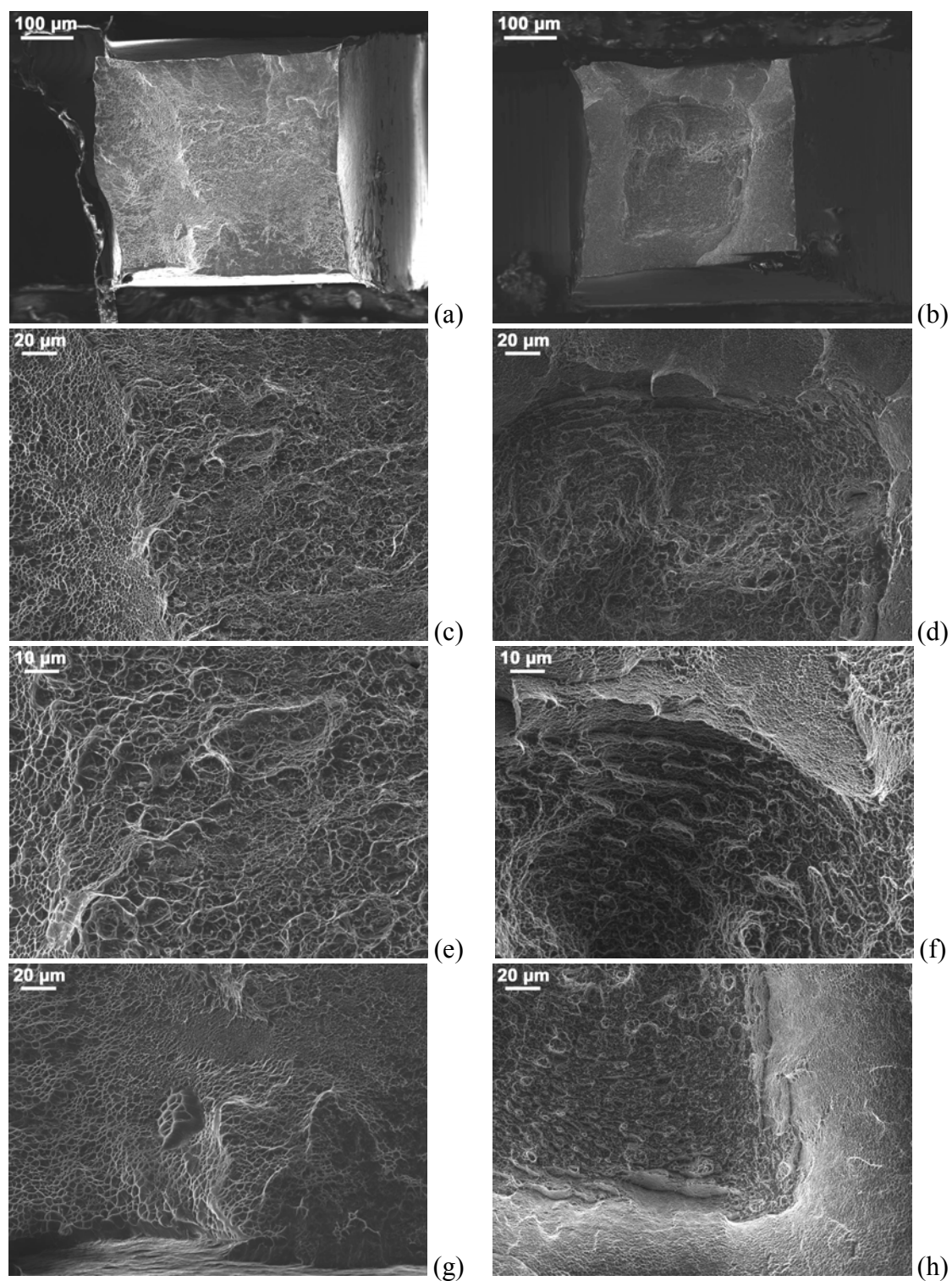
Slika 9.114. SEM fraktografije površine preloma mikro epruveta za zatezanje legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi (a), (c), (e), (g) i 500 °C (b), (d), (f), (h) nakon termičke obrade po režimu 1000 °C/1h + peć.



Slika 9.115. SEM fraktografije površine preloma mikro epruveta za zatezanje legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi (a), (c), (e), (g) i 500 °C (b), (d), (f), (h) nakon termičke obrade po režimu 1000 °C/1h + H<sub>2</sub>O.



Slika 9.116. SEM fraktografije površine preloma mikro epruveta za zatezanje legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi (a), (c), (e), (g) i 500 °C (b), (d), (f), (h) nakon termičke obrade po režimu 750 °C/1h + peč.



Slika 9.117. SEM fraktografije površine preloma mikro epruveta za zatezanje legure Ti-6Al-4V ELI podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi (a), (c), (e), (g) i 500 °C (b), (d), (f), (h) nakon termičke obrade po režimu 750 °C/1h + H<sub>2</sub>O.

Stvaranje prsline na površini epruvete se zapaža i u slučaju legure polazne globularne mikrostrukture koja je HPT deformisana na sobnoj temperaturi (slika 9.117a). Neravnu površinu preloma nastalu transkristalnim rastom prsline karakteriše pojava ravni kvazicepanja, uski grebeni i oblasti plitkih jamica (slike 9.117c, e i g). Pokazalo se, takođe, da se istim mehanizmom rasta i spajanja mikrošupljina odvija i završni lom u delu preloma pod nagibom. Naime, plitke jamice različite veličine se mogu uočiti i na kosom perifernom delu preloma. Nakon deformacije na 500 °C legura polazne globularne mikrostrukture se ponaša drugačije pri lomu. Prsline nastaje u središnjem delu suženog preseka epruvete kao u slučaju legure polazne martenzitne mikrostrukture i širi se transkristalno prema periferiji gde nastaje završni lom stvaranjem kosine u užem perifernom delu (slika 9.117b). Na razuđenoj površini središnjeg dela preloma se uočavaju brojne fine jamice, kratki grebeni i sekundarne prsline raspoređene duž grebena (slike 9.117d, f i h), što ukazuje na duktilni karakter loma.

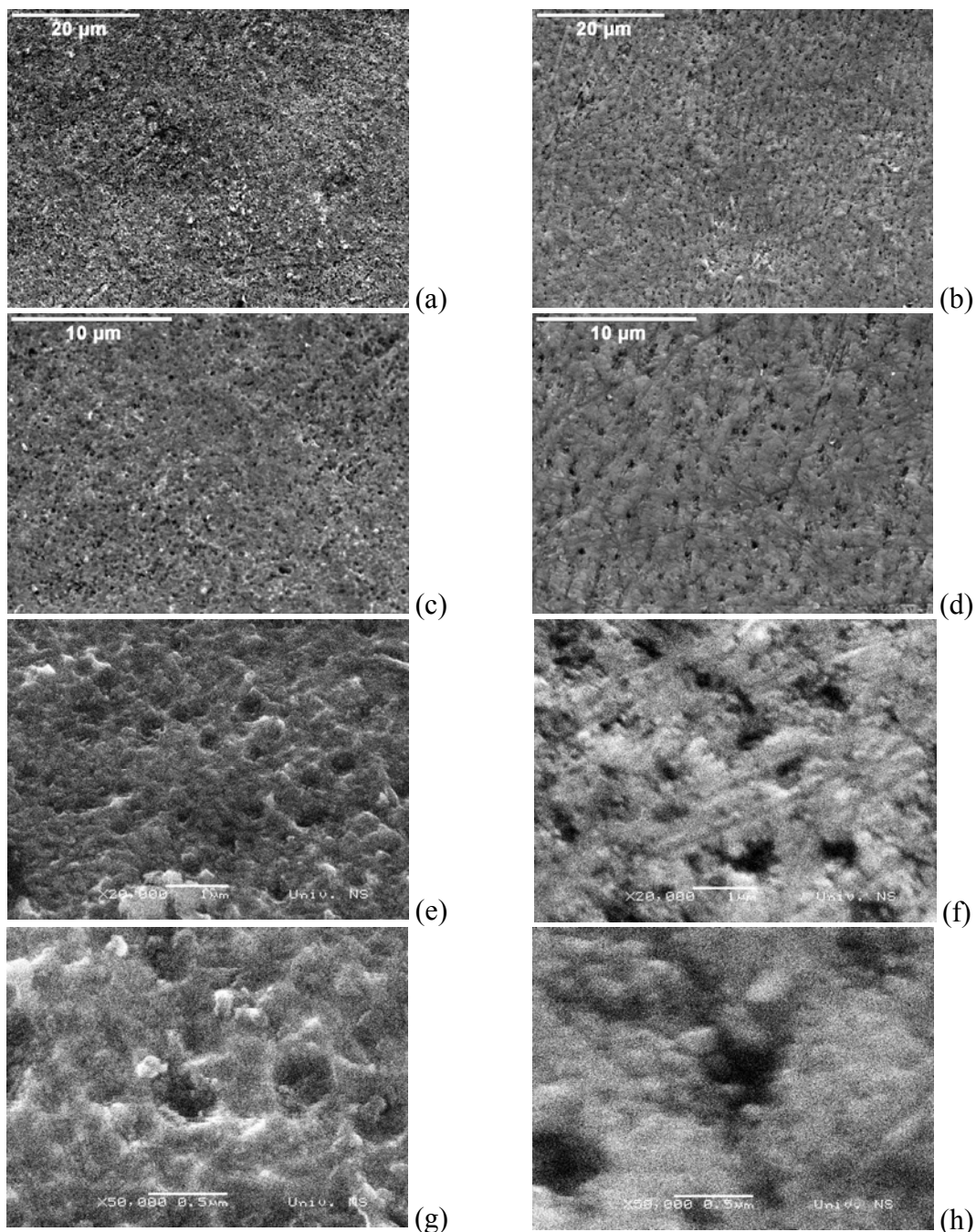
## **9.2.2. Legura Ti-13Nb-13Zr**

Legura Ti-13Nb-13Zr je podvrgnuta HPT deformaciji na sobnoj temperaturi i 500 °C neposredno nakon livenja tako da se polazna mikrostruktura legure sastoji od  $\alpha$  i  $\beta$  faze (vidi poglavlje 9.1.2.1). Veća brzina hlađenja tokom očvršćavanja je doprinela pojavi  $\alpha$  faze acikularne morfologije i izvesne količine metastabilne  $\beta$  faze, koja tokom hlađenja do sobne temperature nije transformisala. S obzirom da je polazna mikrostruktura legure neravnotežna, tokom izrazite plastične deformacije može doći do mikrostrukturnih promena koje bitno utiču na mehaničko ponašanje HPT deformisane legure.

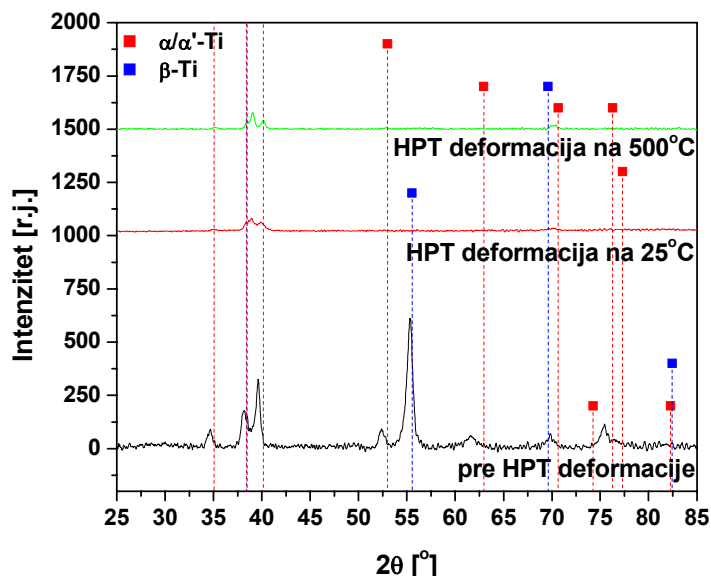
### **9.2.2.1. Mikrostrukturne karakteristike**

Karakteristični izgled mikrostrukture HPT deformisane legure Ti-13Nb-13Zr je prikazan na slici 9.118. HPT mikrostruktura se, nezavisno od temperature HPT deformacije, znatno razlikuje od polazne mikrostrukture. Naime, acikularna morfologija mikrostrukture se ne zapaža. Tokom deformacije se odvija fazni preobražaj i proces usitnjavanja mikrostrukture, što se manifestuje pojavom globularnih zrna/subzrna  $\alpha$  i  $\beta$  faze izmenjenog količinskog odnosa. Na difraktogramu se jasno uočavaju prošireni maksimumi  $\alpha$  faze, dok se oni  $\beta$  faze jedva uočavaju posebno nakon HPT deformacije

na sobnoj temperaturi (slika 9.119). Veličina submikronskih zrna/subzrna zavisi od temperature na kojoj se izvodi HPT postupak. Tako su zrna/subzrna u mikrostrukturi legure HPT deformisane na sobnoj temperaturi (slike 9.118a, c, e i g) veličine 50-115 nm. U mikrostrukturi legure HPT deformisane na 500 °C se, pak, zapažaju zrna/subzrna veličine 100-190 nm što ukazuje na njihov rast tokom procesa (slike 9.118b, d, f i h). Međutim, tvrdoća legure HPT deformisane na toplo je veća za 38 MPa (tabela 9.22), što može biti posledica različitog količinskog odnosa faza.



Slika 9.118. SEM, mikrostruktura livene legure Ti-13Nb-13Zr podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi (a), (c), (e), (g) i 500 °C (b), (d), (f), (h).



Slika 9.119. Difraktogrami dobijeni rendgenostrukturnom analizom livene legure Ti-13Nb-13Zr podvrgnute HPT postupku.

#### 9.2.2.2. Mehaničke karakteristike

##### 9.2.2.2.1. Zatezna svojstva

Srednje vrednosti zateznih karakteristika HPT deformisane legure Ti-13Nb-13Zr u zavisnosti od temperature HPT procesa su date u tabeli 9.22, dok su krive nominalni napon  $S$ -nominalna deformacija  $e$  prikazane na slici 9.120. Pokazalo se da jaka plastična deformacija doprinosi bitnom poboljšanju napona tečenja i zatezne čvrstoće legure, ali i povećanju modula elastičnosti uz istovremeni pad plastičnosti.

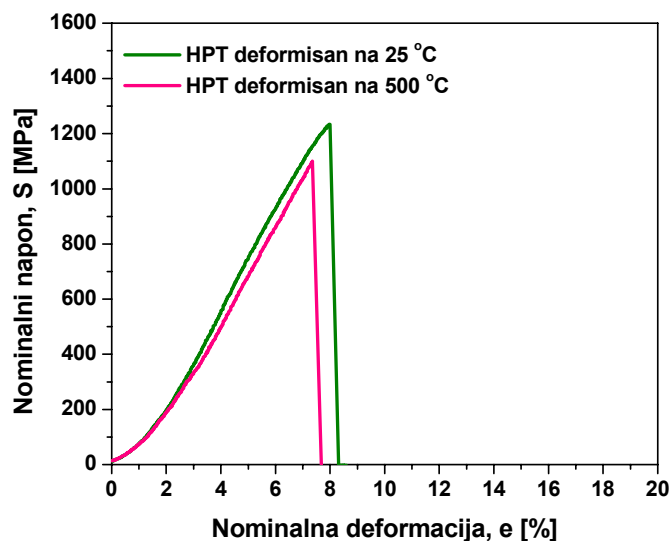
Tabela 9.22. Tvrdća i zatezne karakteristike legure Ti-13Nb-13Zr zavisno od temperature HPT procesa.

Temperatura [°C]	$HV$ [MPa]	$E$ [GPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A$ [%]	$n$
25	345	82,9	1065,2	1234,5	8,6	0,718
500	383	79,7	905,9	1100,3	8,0	0,757

Vrednosti  $R_{p0,2}$  i  $R_m$  su za 2-2,5 i 1,6-1,8 puta, respektivno, veće nego za konvencionalno izradenu leguru u toplo valjanom i kaljenom stanju (tabela 9.17). Postignuti efekat je manji u odnosu na vrednosti napona tečenja i zatezne čvrstoće



legure u polaznom livenom stanju (vidi poglavlje 9.1.2.4.1), ali je i u tom slučaju poboljšanje znatno. Pri tome se viši nivo čvrstoće postiže HPT deformacijom na sobnoj temperaturi. Kao što se iz tabele 9.22 vidi, vrednosti  $R_{p0,2}$  i  $R_m$  su za 159 MPa i 134 MPa, respektivno, veće nego u slučaju HPT deformacije na 500 °C. Međutim, ojačavanje legure je veće pri HPT deformaciji na toplo, na šta ukazuju veća vrednost parametra  $n$  i razlika u vrednostima  $R_m$  i  $R_{p0,2}$ .

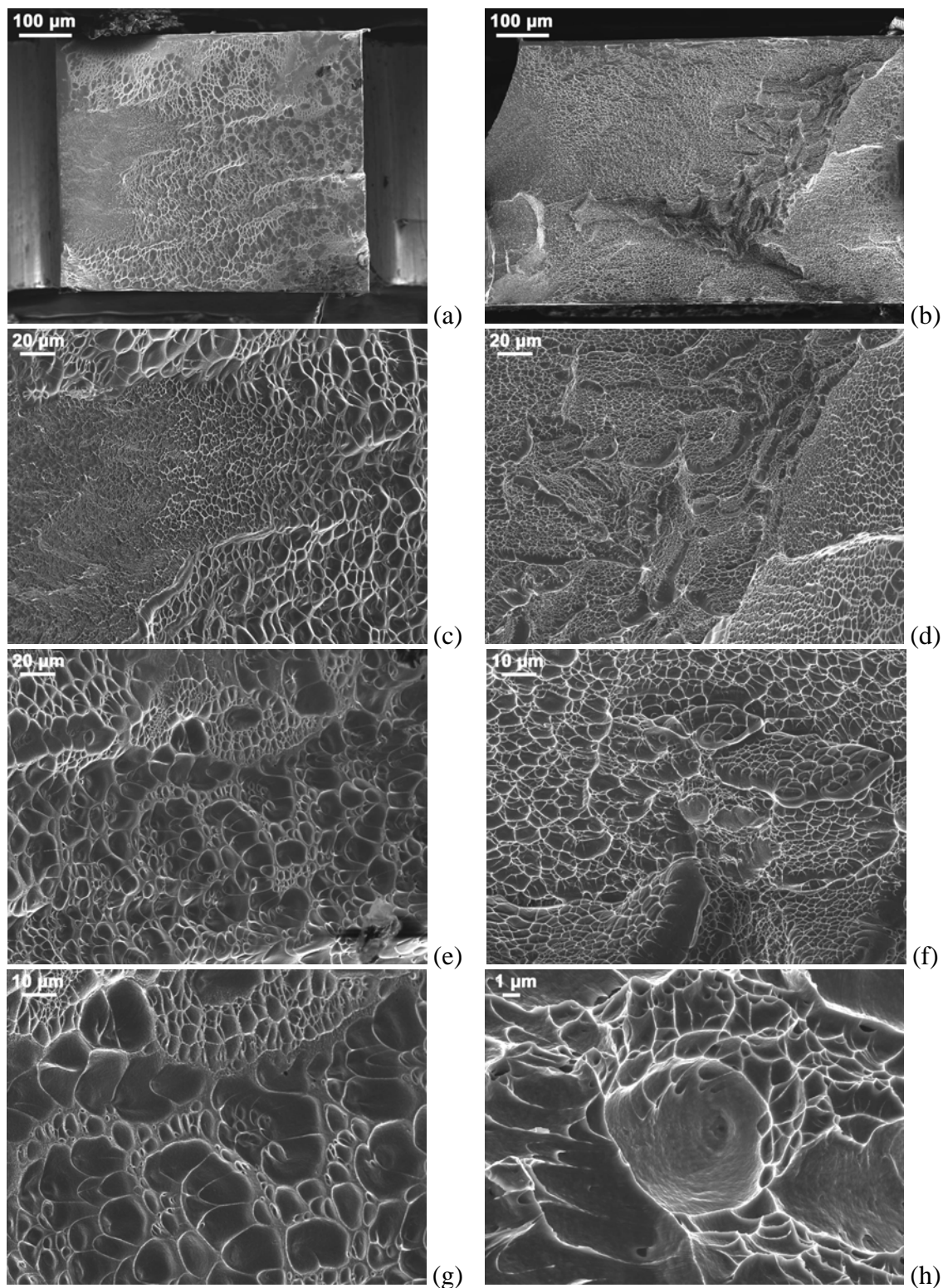


Slika 9.120. Krive nominalni napon-nominalna deformacija za livenu leguru Ti-13Nb-13Zr podvrgnutu HPT postupku.

Primena HPT postupka dovodi, takođe, do povećanja vrednosti modula elastičnosti. One se kreću u opsegu od 80-83 GPa i za  $\approx 1,5$  put su veće nego vrednosti  $E$  za konvencionalno izrađenu leguru u toplo valjanom i kaljenom stanju. S druge strane, nominalne krive sila-izduženje tipične za krto ponašanje (slika 9.120) jasno pokazuju da se plastičnost legure smanjuje nakon HPT deformacije. Procentualno izduženje legure HPT deformisane na sobnoj i povišenoj temperaturi je manje za 28 % i 33 %, respektivno, u odnosu na vrednost  $A$  za za konvencionalno izrađenu leguru u toplo valjanom i kaljenom stanju.

#### 9.2.2.2.2. Mehanizam loma

SEM fraktografije površine preloma epruveta za zatezanje HPT deformisane legure Ti-13Nb-13Zr su prikazane na slici 9.121.



Slika 9.121. SEM fraktografije površine preloma mikro epruveta za zatezanje livene legure Ti-13Nb-13Zr podvrgnute HPT postupku na sobnoj temperaturi (a), (c), (e), (g) i 500 °C (b), (d), (f), (h).

Može se videti da je prelomna površina relativno ravna, a suženje preseka malo. Na prelomnoj površini legure HPT deformisane na sobnoj temperaturi se jasno uočavaju zone iniciranja prsline na površini epruvete i njenog rasta do završnog loma sa ravnima kvazicepanja, grebenima i jamicama različite veličine (slike 9.121a, c, e i g). Pri tome se oblasti mnoštva manjih jamica koje se nalaze u zoni lokalnog plastičnog deformisanja između većih šupljina, što je karakteristično za završnu fazu žilavog loma, zapažaju na periferiji preloma (slika 9.121g).

Duktilne jamice na površini preloma legure HPT deformisane na povišenoj temperaturi su, međutim, pliće, ujednačenije po veličini i raspoređene na većem delu preseka (slike 9.121b, d, f i h). Središnji deo preseka je više razuđen i sa ravnima kvazicepanja, koje su okružene manjim oblastima sa jamicama jasno ograničenih uskim grebenima. Fine mikrošupljine su brojnije i lakše se zapažaju.

## 10. DISKUSIJA

Poboljšanje svojstava komercijalne i široko primenjivane legure Ti-6Al-4V, kao i razvoj novih implantnih legura titana boljih funkcionalnih svojstava zahteva poznavanje uticaja brojnih faktora na ponašanje ovih biomaterijala izloženih dejstvu korozione sredine i mehaničkih oštećenja nakon što su ugrađeni u ljudski organizam. To podrazumeva određivanje mehaničkih svojstava date legure titana, njene otpornosti prema različitim vrstama oštećenja i lomu zavisno od uticajnih faktora, kao što su mikrostrukturni parametri, vrsta opterećenja, temperatura i sastav okolne sredine.

Pored biokompatibilnosti mehanička svojstva legura titana su važan kriterijum njihove upotrebljivosti u medicinske svrhe posebno za primenu u ortopedskoj hirurgiji. Poželjno je da se legure za tu namenu odlikuju visokom čvrstoćom, dobrom plastičnošću i što je moguće manjim modulom elastičnosti uporedivim sa modulom elastičnosti ljudske kosti [32,113]. S druge strane, od metalnih biomaterijala se zahteva velika otpornost prema zamoru i prslinama, izuzetna koroziona postojanost i otpornost prema habanju. Takva kombinacija svojstava se ne može lako ostvariti, što uslovljava bolje razumevanje mehanizama nastalih oštećenja i numeričko modelovanje ponašanja materijala pri razvoju oštećenja.

Bolja biokompatibilnost i mehanička svojstva (prvenstveno mali modul elastičnosti) se mogu obezbediti korigovanjem sastava standarnih ili projektovanjem sastava novih legura titana. Tako su razvijene kompleksne legure koje sadrže biokompatibilne elemente kao što su niobijum, tantal, molibden, cirkonijum, paladijum i kalaj [17,235]. Modul elastičnosti ovih legura titana, pre svega legura  $\beta$  tipa, je znatno manji u odnosu na modul elastičnosti klasične  $\alpha+\beta$  legure Ti-6Al-4V, koji je  $\approx$  4-10 puta veći od modula elastičnosti ljudske kosti [113], mada se izradom legure Ti-6Al-4V ELI izuzetne čistoće (maksimalni sadržaj intersticijski rastvorenog kiseonika = 0,13 mas.%) može poboljšati biomehanička kompatibilnost [113,279]. Pri tome je najveći efekat u pogledu smanjenja modula elastičnosti postignut razvojem legura Ti-Nb-Zr i Ti-Nb-Zr-Ta.

Legura novije generacije Ti-13Nb-13Zr je od posebnog interesa za biomedicinsku primenu, jer pored izuzetne biohemijske kompatibilnosti, koja se postiže dodatkom netoksičnog niobijuma i cirkonijuma, ovu leguru titana odlikuje mali modul elastičnosti. Naime, niobijum kao  $\beta$ -stabilizator znatno smanjuje modul elastičnosti legure ako se doda u odgovarajućoj količini [17,113,274]. Pokazalo se da legura Ti-

13Nb-13Zr u stanju nakon starenja ima modul elastičnosti koji je za 25-30 % manji od modula elastičnosti žarene legure Ti-6Al-4V (110-114 GPa) [274]. Na primer, nakon 5 h starenja na 500 °C modul elastičnosti iznosi 82 GPa [280].

Međutim, za primenu u ortopedskoj hirurgiji je poželjnija još niža vrednost modula elastičnosti. S obzirom na to da modul elastičnosti zavisi ne samo od hemijskog sastava legure nego i od kristalne strukture i zapreminskog udela prisutnih faza, kontrolom mikrostrukture legure Ti-13Nb-13Zr može se postići optimalna vrednost modula elastičnosti. Pošlo se od pretpostavke da martenzitna mikrostruktura, kao i u slučaju legura Ti-Nb, može obezbediti manji modul elastičnosti nego mikrostruktura nastala pri starenju legure [199]. Baptista i saradnici [280] navode da se kaljenjem legure u vodi postiže modul elastičnosti od 65 GPa. Pri tome je zatezna čvrstoća legure martenzitne mikrostrukture (732 MPa) manja u poređenju sa zateznom čvrstoćom starene legure (963 MPa), ali ima vrednost koja ne ograničava primenu ove legure u izradi ortopedskih implanata.

Osim toga, otpornost pasivnog filma koji se stvara na površini legura Ti-xNb-13Zr (x = 5, 13 i 20) izloženih dejstvu sredine koja simulira telesne tečnosti je veća od otpornosti oksidnog filma koji se stvara na površini čistog titana i legure Ti-6Al-4V [242], što ukazuje na veću otpornost prema koroziji ovih legura novije generacije. Geetha i saradnici [17] su, međutim, pokazali da otpornost prema koroziji termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr u velikoj meri zavisi od mikrostrukturnih karakteristika. Do sličnih rezultata su došli i Yu i Scully [237] pri ispitivanju elektrohemijskih karakteristika legure Ti-15Mo-3Nb-3Al. Naime, legura rastvarajući žarena u  $\beta$  oblasti pokazuje veću otpornost prema koroziji nego u stanju nakon starenja, što je posledica preraspodele legirajućih elemenata tokom odvijanja procesa starenja.

Ispitivanja korozione postojanosti drugih legura titana su, takođe, pokazala da njihovo ponašanje u korozionoj sredini određuje tekstura, kristalna struktura, sastav i morfologija faza prisutnih u mikrostrukturi nastaloj pri određenim uslovima termomehaničkog tretmana [281]. Poznato je, međutim, da na postojanost pasivnog filma utiče habanje tokom eksploatacije veštačkog zgloba, koje dovodi do oštećenja oksidnog filma i napredovanja korozije [282]. Stoga je adherentnost zaštitnih oksidnih filmova i mogućnost repasivacije površine od posebnog značaja za implante izloženih trenju i habanju. Utvrđeno je da tvrdoća implantnog materijala, koju određuje sastav i mikrostrukturno stanje legure, znatno utiče na abraziju oksidnih filmova [201,231,232].

Brzina kojom se obnavljaju mehanički oštećeni oksidni filmovi, takođe, pokazuje izrazitu zavisnost od faznog sastava i geometrijskih parametara mikrostrukture [32].

Napred navedeno jasno ukazuje da se zahtevana svojstva implantnih legura titana najefikasnije postižu kontrolom mikrostrukture. Promene u mikrostrukтури  $\alpha+\beta$  i  $\beta$  legura titana, koje nastaju zahvaljujući difuzionim i bezdifuzionim transformacijama tokom termičke odnosno termomehaničke obrade, obezbeđuju svojstva koja se kreću u širokim granicama. Zavisno od temperature rastvarajućeg žarenja mikrostruktura može biti ravnoosna, bimodalna ili acikularna [283,284]. Ravnoosna i bimodalna mikrostruktura nastaju pri rastvarajućem žarenju u  $\alpha+\beta$  oblasti, dok se  $\alpha$  faza acikularne morfologije obrazuje pri rastvarajućem žarenju u  $\beta$  oblasti. Geometrija acikularne  $\alpha$  faze zavisi od brzine hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja. Što je veća brzina hlađenja finije su pločice  $\alpha$  faze, a morfologija mikrostrukture se menja od potpuno lamelarne sa kolonijama isto orijentisanih lamela  $\alpha$  faze, preko mikrostrukture pletene korpe i Widmanstätten-ove do martenzitne [285]. Fazni sastav i morfologija mikrostrukture brzo hlađene legure se menjaju tokom ponovnog zagrevanja, a na taj način i svojstva legure podvrgnute starenju.

Mikrostruktura sa ravnoosnim zrnima primarne  $\alpha$  faze obezbeđuje visoku čvrstoću i plastičnost uz relativno malu žilavost loma [283-287]. Legure acikularne mikrostrukture, pak, odlikuje izuzetna specifična čvrstoća, velika žilavost loma i otpornost prema rastu prslina. Međutim, legure lamelarne mikrostrukture imaju malu otpornost prema visokocikličnom zamoru. S druge strane, legure bimodalne mikrostrukture pokazuju, osim bolje kombinacije čvrstoće i plastičnosti, i veliku otpornost prema visokocikličnom zamoru. Kritični mikrostrukturni parametri, koji određuju ponašanje implanta, su veličina prvobitnog zrna  $\beta$  faze, širina kontinuirane  $\alpha$  faze po granicama  $\beta$  zrna, zapreminski udeo faza, veličina kolonija lamela  $\alpha$  faze, širina acikularne  $\alpha$  faze, veličina zrna primarne  $\alpha$  faze, odnos osa pločica odnosno zrna  $\alpha$  faze, veličina i raspodela čestica faza izdvojenih tokom starenja. Sa smanjenjem veličine kolonija lamela  $\alpha$  faze povećava se napon tečenja, plastičnost, otpornost prema stvaranju prslina i otpornost prema širenju mikro prslina [224]. Grube kolonije i lamele  $\alpha$  faze usporavaju, pak, kretanje glavne prslina i doprinose povećanju žilavosti loma legure. Fina acikularna morfologija i smanjenje odnosa osa pločica  $\alpha$  faze, pak, pogoršavaju žilavost loma. Pokazalo se, međutim, da ogrubljavaње prvobitnog zrna  $\beta$  faze poboljšava žilavost loma legure rastvarajući žarene u  $\beta$  oblasti [286]. Kako je prvobitno zrno  $\beta$  faze u slučaju potpuno lamelarne mikrostrukture mnogo veće od zrna  $\beta$  faze u slučaju bimodalne mikrostrukture, kolonije lamela  $\alpha$  faze će pri istoj brzini

hlađenja sa temperature iznad  $\beta$  prelazne temperature (lamelarna mikrostruktura) i temperature rekristalizacije (bimodalna mikrostruktura) biti finije u bimodalnoj mikrostrukturi [224]. Osim toga, negativni uticaj kontinuiranog sloja  $\alpha$  faze po granicama zrna  $\beta$  faze na mehanička svojstva (pre svega na plastičnost) se gotovo eliminiše kod legura bimodalne mikrostrukture. Međutim, efekat preraspodele legirajućih elemenata karakterističan za bimodalnu mikrostrukturu doprinosi manjoj čvrstoći lamelarne  $\alpha$  faze u odnosu na potpuno lamelarnu mikrostrukturu. Takođe, utiče na smanjenje visokociklične zamorne čvrstoće i otpornosti prema puzanju. S obzirom na to da se uticaj efekta preraspodele legirajućih elemenata povećava sa povećanjem udela primarne  $\alpha$  faze, njen zapreminski udeo u bimodalnoj mikrostrukturi treba da je  $\approx 15$  vol.%. Finija mikrostruktura bilo koje morfologije, pak, doprinosi poboljšanju visokociklične zamorne čvrstoće [283]. S druge strane, žilavost loma  $\alpha+\beta$  legure Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe ravnoosne mikrostrukture je manja što je udeo i odnos osa primarne  $\alpha$  faze manji [286]. Eksperimentalni rezultati su pokazali da  $K_{Ic}$  ima najmanju vrednost kada je udeo primarne  $\alpha$  faze u mikrostrukturi 50 %, što je posledica velikog unutrašnjeg naprezanja koje doprinosi smanjenju žilavosti loma.

Na osnovu navedene analize se može zaključiti da je uticaj režima termičke obrade na nivo mehaničkih, korozionih i triboloških svojstava  $\alpha+\beta$  i  $\beta$  legura titana veliki. Mikrostruktura je veoma osetljiva na male promene u brzini hlađenja, temperaturi i vremenu zagrevanja, što omogućava postizanje svojstava od interesa za proizvodnju različitih implantnih detalja. Tako se termičkom obradom odlivaka mogu postići uporediva ili čak superiorna svojstava u odnosu na svojstva legura titana podvrgnutih plastičnoj deformaciji [284]. Međutim, prisutna poroznost često negativno utiče na otpornost prema lomu i zamoru livenih proizvoda [275]. S obzirom na činjenicu da se pojava poroznosti ne može u potpunosti sprečiti, neophodno je ostvariti uslove livenja koji obezbeđuju manji broj finijih pora.

Tokom termomehaničke obrade (deformacija na hladno/toplo + termička obrada) dolazi do promene kristalografske teksture i geometrijskih parametara mikrostrukture [197,224,243,285,288]. Stroga kontrola uslova celokupnog termomehaničkog procesa doprinosi obrazovanju pogodne teksture i mikrostrukture, koji obezbeđuju najbolju kombinaciju svojstava gotovog proizvoda. Tako se poboljšanje otpornosti prema širenju prslina i lomu može ostvariti plastičnom deformacijom u  $\beta$  oblasti, dok se plastična deformacija u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti izvodi u cilju optimalne kombinacije otpornosti prema lomu i plastičnosti legure uz odgovarajuću otpornost prema zamoru [281]. Pravilan izbor procesnih parametara, kao što su temperatura

plastične prerade, stepen deformacije, temperatura i vreme završne termičke obrade, se izvodi na osnovu mapa procesiranja (*engl.* processing maps) [197]. Pri tome, treba imati u vidu da na širinu “opsega procesiranja” (*engl.* “processing windows“), takođe, utiče hemijski sastav legure i struktura polaznog zrna, koju određuje postupak livenja legure i homogenizacija odlivka.

Uvođenjem novih proizvodnih postupaka, koji imaju za cilj postizanje sitnozrne mikrostrukture i promenu morfologije faza putem jake plastične deformacije, omogućeno je dalje poboljšanje biokompatibilnosti, mehaničkih svojstava i korozione postojanosti legura titana [32,283]. Mogućnost dobijanja materijala mikrostrukturnih karakteristika dimenzija 10-1000 nm pobudila je veliko interesovanje, tako da se u literaturi mogu naći brojni podaci o rezultatima ispitivanja mehaničkih svojstava (čvrstoće, plastičnosti i otpornosti na zamor) materijala proizvedenih različitim SPD postupcima. Međutim, većina tih istraživanja se odnosi na čiste metale (Cu, Ni, Al, Ta, Ti) i jednofazne (model) legure [289-292]. O dobijanju višefaznih legura primenom SPD postupaka nema mnogo podataka. Što se tiče legura titana ispitivana je uglavnom legura Ti-6Al-4V [276-278,283,293,294]. Doprinos SPD postupaka poboljšanju svojstava ove legure je različit i zavisi od datog svojstva legure, primenjenog SPD postupka, procesnih parametara i polazne mikrostrukture, koja bitno utiče na kinetiku usitnjavanja  $\alpha$  i  $\beta$  faze i nastanak homogene sferoidizirane mikrostrukture. Prema tim podacima zatezna čvrstoća SPD deformisane legure Ti-6Al-4V je veća najmanje za 20 % u poređenju sa onom iste klasično proizvedene legure u žarenom stanju sa minimalnim gubitkom plastičnosti, koja je i dalje veća od zahtevane ( $\geq 10$  %) [283,293]. Takođe, ima podataka da je trajna zamorna (dinamička) čvrstoća sitnozrne legure Ti-6Al-4V ELI veća za 70 MPa nego ona krupnozrne legure, što je uslovljeno visokom statičkom čvrstoćom postignutom SPD deformacijom legure [294]. Pokazalo se, međutim, da je uticaj SPD postupka izrade na tribološka svojstva legure Ti-6Al-4V relativno mali [283]. Podataka o modulu elastičnosti implantnih legura titana sitnozrne mikrostrukture, pak, nema.

Da bi se ispunio zahtev u pogledu potpunog iskorišćenja svojstava implanta ugrađenog u ljudski organizam neophodno je, dakle, poznavati njegovo ponašanje pri opterećenju u određenim uslovima korozione sredine, što zahteva detaljnu analizu uticaja kako pojedinih faktora tako i njihovog međudejstva. To podrazumeva određivanje otpornosti prema trenju, habanju i koroziji, opštih mehaničkih karakteristika i parametara mehanike loma zavisno od uticajnih faktora uz poznavanje mehanizama oštećenja koja dovode do degradacije i prevremenog loma implanta, što je



izuzetno složen zadatak i ne može se izvesti bez detaljnih eksperimentalnih istraživanja i modelovanja. Pri tome se ovakva analiza mora sprovesti posebno za svaku leguru titana uzimajući u obzir njen hemijski sastav, način izrade i naknadne prerade.

Imajući to u vidu, sveobuhvatna analiza je izvedena na još uvek aktuelnoj leguri Ti-6Al-4V ELI i leguri Ti-13Nb-13Zr koja od legura novije generacije za primenu u biomedicini najviše obećava. Proizvedene su u različitim uslovima, kako bi se kontrolom njihove termičke i/ili termomehaničke obrade ostvarila kontrola mikrostrukture i sagledala optimalna mikrostruktura, koja uz što bolju otpornost prema koroziji i habanju, obezbeđuje minimalni modul elastičnosti i zadovoljavajuću otpornost prema rastu prslina i lomu. Saglasno dobijenim rezultatima izvedenih eksperimenata i numeričkih proračuna, diskusija uticaja hemijskog sastava i pojedinih proizvodnih parametara na razvoj mikrostrukture i ostvarena svojstva biće izvedena za svaki uticajni parametar. Tamo gde nije moguće razdvojiti njihovo pojedinačno dejstvo razmatraće se ukupni efekat. Na kraju će se diskutovati valjanost primenjenih mikromehaničkih modela za predviđanje žilavosti loma i dati predlog njihove modifikacije u cilju bolje procene.

## 10.1. RAZVOJ MIKROSTRUKTURE

Činjenica da u određenim uslovima dato mikrostrukturno stanje obezbeđuje superiornost pojedinih svojstva, a u isto vreme nepovoljno utiče na ostala svojstva predstavlja ozbiljnu poteškoću pri izboru optimalne mikrostrukture. Stoga je razmatrana mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI različite morfologije razvijena primenom četiri režima završne termičke obrade nakon što je legura oblikovana plastičnom deformacijom na toplo. Promenom temperature rastvarajućeg žarenja i brzine hlađenja dobijena je mikrostruktura acikularne i zrnaste morfologije različite zastupljenosti i disperzije faza (slika 9.1).

Druga legura Ti-13Nb-13Zr je termomehanički obrađena po režimu koji obezbeđuje acikularnu mikrostrukturu martenzitnog tipa (slika 9.76), optimalnu u pogledu modula elastičnosti. Nakon homogenizacije odlivaka u  $\beta$  oblasti i toplog valjanja u  $(\alpha+\beta)$  oblasti na temperaturi  $T_{\beta}-55$  °C izvedeno je rastvarajuće žarenje u  $\beta$  oblasti i brzo hlađenje u vodi sa temperature neposredno iznad  $T_{\beta}$  kako bi se sprečilo ogrubljanje zrna  $\beta$  faze. Da bi se obezbedila martenzitna mikrostruktura drugačije

disperzije i odnosa osa pločica martenzita, odlivci su nakon brzog hlađenja u vodi sa temperature homogenizacije znatno iznad  $T_{\beta}$  ( $T_{\beta}+165$  °C) hladno valjani.

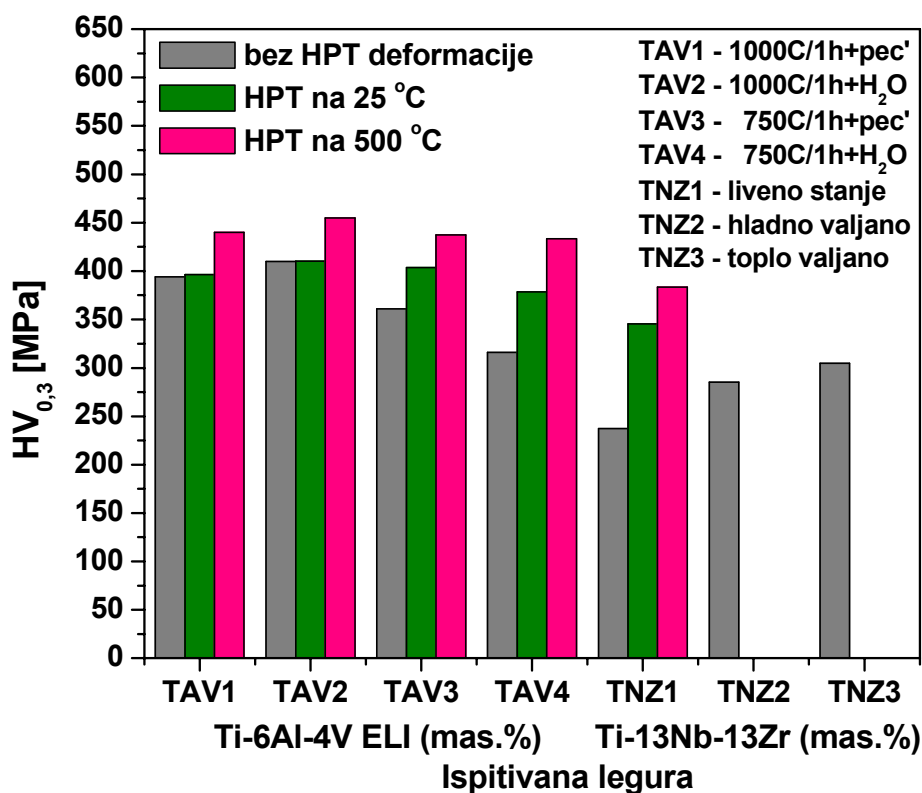
Do promene morfoloških karakteristika i ujednačenosti mikrostrukture obe legure dolazi pri daljoj plastičnoj preradi na hladno i toplo. Izuzetno visok stepen deformacije u toku prerade HPT postupkom dovodi do usitnjavanja mikrostrukture legure Ti-6Al-4V ELI prethodno termički obrađene po režimu koji obezbeđuje mikrostrukturu napred navedene morfologije i livene legure Ti-13Nb-13Zr acikularne morfologije (slike 9.104-9.107, 9.109-9.112 i 9.118). Nakon plastične deformacije HPT postupkom legure nisu termički obrađivane. U kojoj meri su polazne mikrostrukture pretrpele promenu pri jakoj plastičnoj deformaciji na sobnoj temperaturi i 500 °C, kao i kog su karaktera te promene zavisi od sastava legure, mikrostrukturnih karakteristika legure pre HPT deformacije i temperature HPT deformacije.

#### 10.1.1. Uticaj parametara termičke i termomehaničke obrade

Dvofazna  $\alpha(\alpha')+\beta$  mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI, različitog udela faza i morfologije, nastaje pri termičkoj obradi u  $\beta$  i  $(\alpha+\beta)$  oblasti. Acikularna mikrostruktura se obrazuje pri različitoj brzini kontinuiranog hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja u  $\beta$  oblasti. Pri brzini hlađenja  $< 1,2-1,5$  °C/s [226,287] razvija se lamelarna mikrostruktura difuziono kontrolisanom transformacijom  $\beta \rightarrow \alpha$  (slike 9.1a i 9.2). Kolonije lamela  $\alpha$  i  $\beta$  faze su relativno fine sa lamelama  $\alpha$  faze širine  $\approx 3$   $\mu\text{m}$  (tabela 9.1). Širina lamela je u najvećoj meri određena ostvarenom brzinom hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja [285,295]. Prema Ding-u i saradnicima [285] optimalna širina lamela  $\alpha$  faze, koja obezbeđuje optimalnu otpornost prema rastu prsline i žilavost legure, kreće se u granicama 2-5  $\mu\text{m}$ .

Finića acikularna mikrostruktura nastaje pri brzini hlađenja  $> 410$  °C/s [226] ostvarenoj kaljenjem u vodi. Velikom brzinom hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja sprečena je difuzija i pojava alotriomorfa  $\alpha$  faze po granicama prvobitnog zrna  $\beta$  faze sa grubljim lamelama  $\alpha$  faze unutar  $\beta$  zrna (slika 9.1b). Odvija se bezdifuziona transformacija  $\beta \rightarrow \alpha'$  i obrazuju pločice martenzita acikularne morfologije i širine 0,86  $\mu\text{m}$  (slika 9.3b). S obzirom na to da martenzit u legurama titana ima istu gustinu kao polazna  $\beta$  faza, pri martenzitnoj transformaciji ne dolazi do većih zapreminskih promena [296] tako da se sa povećanjem finoće acikularne faze za 3,5 puta tvrdoća legure povećala za svega 16 MPa (tabela 9.1). Većoj tvrdoći martenzitne mikrostrukture u odnosu na lamelarnu mikrostrukturu doprinosi pored presićenosti metastabilne  $\alpha'$  faze

i manji udeo netransformisane  $\beta$  faze. Naime,  $\beta$  faza ima manju tvrdoću kako u odnosu na  $\alpha$  fazu tako i heksagonalni  $\alpha'$  martenzit [1].



Slika 10.1. Tvrdoća  $HV$  ispitivanih legura zavisa od uslova izrade, termičke i termomehaničke obrade.

Tvrdoća legure Ti-6Al-4V ELI se dalje smanjuje sa povećanjem zapreminskog udela  $\beta$  faze u mikrostrukturi (tabela 9.1 i slika 10.1). Međutim, veća količina mekše  $\beta$  faze, koja se lakše deformiše u odnosu na  $\alpha$  fazu [197], može doprineti povećanju plastičnosti legure. Veći udeo  $\beta$  faze za 1,5-8,25 vol.% nego u slučaju acikularne mikrostrukture postiže se rastvarajućim žarenjem u  $(\alpha+\beta)$  oblasti. Pri tome se, takođe, menjaju morfološke karakteristike  $\alpha$  i  $\beta$  faze. Mikrostruktura postaje zrnasta sa primarnom  $\alpha$  fazom i intragranularnom  $\beta$  fazom, koja tokom hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja nije transformisala (slike 9.1c i d). Naime, temperatura rastvarajućeg žarenja je u donjoj temperaturnoj oblasti tako da dolazi do obogaćenja  $\beta$  faze vanadijumom i njene stabilizacije [1]. Kontrola količinskog odnosa primarne  $\alpha$  i  $\beta$  faze, njihove veličine i morfologije se dalje postiže brzinom hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja. Brzim hlađenjem se zadržava fina globularna mikrostruktura nastala pri žarenju (slika 9.1d). Zrna primarne  $\alpha$  faze, izdvojene u količini manjoj za 6,5

% nego lamelarna  $\alpha$  faza, su zaobljena i manjeg odnosa osa. Intergranularna  $\beta$  faza nije više u vidu tankih slojeva. Sa promenom morfologije i povećanjem njenog udela u mikrostrukturi povećava se i rastojanje između zrna primarne  $\alpha$  faze, što se može odraziti na brzinu rasta mikro prslina. Najveći udeo  $\beta$  faze u globularnoj mikrostrukturi, pak, doprinosi najmanjoj tvrdoći legure. Osim toga, veća preraspodela  $\alpha$  i  $\beta$  stabilisućih elemenata između dve faze može imati za posledicu drugačije mehaničko i koroziono ponašanje.

Pri sporom hlađenju sa temperature rastvarajućeg žarenja potpunije se odvija fazna transformacija  $\beta \rightarrow \alpha$ , što dovodi do povećanja udela  $\alpha$  faze i promene količinskog odnosa tvrde  $\alpha$  i mekše  $\beta$  faze od 1 : 4,5 do 1 : 6 (tabela 9.1). Zrna  $\alpha$  faze ogrubljavaju na račun  $\beta$  faze i postaju ravnoosna (slika 9.1c). Zbog toga se povećava srednji slobodni put kroz  $\alpha$  fazu  $\lambda_\alpha$  od 2  $\mu\text{m}$ , koliko iznosi u slučaju globularne mikrostrukture, na 2,9  $\mu\text{m}$  i približava širini lamela  $\alpha$  faze u lamelarnoj mikrostrukturi. U tako nastaloj ravnoosnoj mikrostrukturi se, takođe, usled rasta zrna  $\alpha$  faze povećava količina  $\alpha/\alpha$  graničnih površina, što ima za posledicu smanjenje srednjeg slobodnog puta kroz  $\beta$  fazu  $\lambda_\beta$ .  $\beta$  faza, prisutna u manjoj ravnotežnoj količini, pretežno je raspoređena na uglovima (*engl.* triple-points) zrna  $\alpha$  faze, što je tipično za mikrostrukturu legura tretiranih u  $(\alpha+\beta)$  oblasti i lagano hlađenih kako bi se obezbedilo dovoljno vremena za preraspodelu legirajućih elemenata tokom rasta zrna  $\alpha$  faze [224,295]. Rendgenostrukturnom analizom i proračunom parametara rešetke obe faze (tabela 9.2) to je i potvrđeno.

Brzim hlađenjem legure Ti-13Nb-13Zr rastvarajući žarene u  $\beta$  oblasti i kaljene u vodi se, takođe, dobija acikularna mikrostruktura nezavisno od polaznog mikrostrukturnog stanja legure. Pokazalo se, međutim, da prethodna topla deformacija u  $(\alpha+\beta)$  oblasti i temperatura rastvarajućeg žarenja utiču na finoću i odnos osa pločica heksagonalnog  $\alpha'$  martenzita (slike 9.76). Mikrostrukturu legure hladno valjane nakon rastvarajućeg žarenja karakterišu duge, ortogonalno orijentisane pločice  $\alpha'$  faze acikularne morfologije. Obrazovanje martenzitne mikrostrukture ne doprinosi većoj tvrdoći legure, kao što je to slučaj kod čelika, jer se radi o presićenom supstitucijskom čvrstom rastvoru [1]. Međutim, hladnom deformacijom kaljene legure unose se naprezanja, koja doprinose povećanju tvrdoće za 21 % (tabela 9.14). Pri kaljenju nakon toplog valjanja se, pak, obrazuju šire pločice  $\alpha'$  martenzita manjeg odnosa osa, što je posledica procesa koji se odvijaju pri plastičnoj deformaciji na toplo i niže temperature rastvarajućeg žarenja. Pri tome je tvrdoća termomehanički obrađene legure veća za 29 % od tvrdoće postignute samo rastvarajućim žarenjem i kaljenjem iz  $\beta$  oblasti.

I pored toga, termomehanički obrađena legura Ti-13Nb-13Zr je znatno manje tvrdoće nego termički obrađena legura Ti-6Al-4V ELI martenzitne mikrostrukture (slika 10.1). Mada je stepen transformacije  $\beta$  faze u slučaju legure Ti-13Nb-13Zr veći (udeo zadržane  $\beta$  faze je manji za 2,8 vol.%), tvrdoća je manja za 34,4 %. To se može objasniti činjenicom da su martenzitne pločice u mikrostrukturi legure Ti-13Nb-13Zr masivnije (širina pločica iznosi 1,33  $\mu\text{m}$ ) i manje napregnute. Naime, supstitucijski rastvoreni atomi niobijuma su male sposobnosti ojačavanja tako da tvrdoća martenzita zavisi od koncentracije rastvorenih atoma cirkonijuma, koji se raspoređuju u obe faze. Vrednosti parametara rešetke martenzita određene rendgenostrukturnom analizom manje su nego vrednosti, koje su Geetha i saradnici [199,270] odredili za martenzit u mikrostrukturi iste legure termomehanički obrađene po režimu: toplo valjanje na 680 °C sa redukcijom preseka od 65 % + 760 °C/1h/H<sub>2</sub>O, gde je  $\beta$  faza potpuno transformisala. To ukazuje na preraspodelu cirkonijuma i obogaćenje  $\beta$  faze što je praćeno odgovarajućom tvrdoćom martenzita.

### 10.1.2. Uticaj parametara HPT deformacije

HPT postupak je jedan od najšire korišćenih SPD postupaka za izradu čistih metala maksimalne usitnjenosti zrna [291]. Primenom ovog postupka može se postići zrno veličine < 100 nm. Nedavna istraživanja Al-Zn legura sa 10, 20 i 30 mas.% Zn pokazala su da pri HPT deformaciji istovremeno dolazi do drastičnog usitnjavanja zrna i razlaganja presićenog čvrstog rastvora na bazi aluminijuma [297]. Pri tome se postiže skoro ravnotežno stanje na sobnoj temperaturi bez pojave metastabilnih faza (na primer, GP I i GP II zone), koje se inače javljaju pri konvencionalnoj izradi ovih legura. Došlo se do zaključka da je HPT proces u stvari „topla” deformacija na sobnoj temperaturi. Drugim rečima, praznine unete tokom HPT deformacije ubrzavaju proces difuzije do te mere da se paralelno sa usitnjavanjem zrna obrazuju faze ravnotežne na temperaturi i pritisku HPT postupka. Stoga se na taj način mogu dobiti nanočestični materijali veoma stabilne strukture, a otud i stabilnih svojstava tokom njihove upotrebe. To je podstaklo istraživanja moguće primene HPT postupka za dobijanje stabilnih struktura i drugih nanočestičnih legura. Tako je zapaženo da se tokom HPT deformacije smanjuje količina cementita u mikrostrukturi čelika ili da on čak potpuno nestaje.

Primenom SPD postupaka u izradi dvofazne legure Ti-6Al-4V može se, takođe, postići veliko usitnjavanje zrna ( $\approx 0,3 \mu\text{m}$ ) [277,298]. Međutim, tako dobijeni proizvod ima jako deformisanu mikrostrukturu heterogene morfologije i određene teksture, što

dovodi do anizotropije mehaničkih svojstava. Nakon izrade ECAP postupkom ova legura titana ima čvrstoću  $\approx 1510$  MPa uz zadovoljavajuću plastičnost od 7 % [293], ali je kompleksne strukture zrna/subzrna sa velikom gustinom dislokacija i unutrašnjim elastičnim naprežanjem. Da bi se postigla velika statička čvrstoća, plastičnost (žilavost), zamorna čvrstoća i superplastičnost, neophodan je postupak plastične deformacije koji će obezbediti homogenu, ultrafinu, ravnoosnu mikrostrukturu bez prisutnih grešaka kao što su dislokacije [298]. U tu svrhu se ECAP proces mora odvijati u više provlaka, što se kod plastičnih metala postiže na sobnoj temperaturi. U slučaju legure Ti-6Al-4V se, pak, zbog male deformabilnosti legure i brzog loma, usitnjavanje mikrostrukture ECAP postupkom mora izvoditi na temperaturama  $\geq 650$  °C [293,294,298]. Prema Weiss-u i Semiatin-u [299] topla deformacija ovih legura u dvofaznoj oblasti ispod  $\beta$  prelazne temperature praćena je uglavnom dinamičkim oporavljanjem i stvaranjem subzrna, što ometa obrazovanje mikrostrukture sa većim udelom granica pod velikim uglom. Stoga se pristupilo ispitivanju uticaja temperature ECAP procesa i geometrije alata na stepen usitnjavanja legure polazne globularne mikrostrukture [293]. Pokazalo se da pravilan izbor parametara procesa može da obezbedi čvrstoću veću za 20 %. Dalje poboljšanje čvrstoće do  $\approx 1510$  MPa postiže se kombinovanjem ECAP i klasičnog postupka završne plastične prerade.

Zherebtsov i saradnici [277] su pokušali da primenom izotermalnog kovanja u tri ortogonalna pravca, tzv. „abc” postupkom na različitim temperaturama (450-800 °C) odrede optimalne parametre procesa i polaznu mikrostrukturu legure Ti-6Al-4V, koja doprinosi većem usitnjavanju i homogenosti SPD mikrostrukture. Utvrđeno je da se veći efekat postiže ukoliko je polazna struktura martenzitna ili globularna  $\alpha/\beta$ . U tom slučaju se „abc” postupkom na 550 °C i pri brzini deformacije od  $10^{-3}$ /s može postići homogena mikrostruktura sa zrnom/subzrnim veličine  $< 0,5$   $\mu\text{m}$ , koja obezbeđuje zateznu čvrstoću od 1360 MPa i ukupno izduženje od 7 %. Do sličnih rezultata došli su i Matsumoto i saradnici [298] toplim presovanjem legure Ti-6Al-4V polazne martenzitne mikrostrukture. Veliko usitnjavanje mikrostrukture (dobijeno je zrno veličine  $\approx 0,2$   $\mu\text{m}$ ) nastaje usled brzog preobražaja martenzita u dvofaznu ( $\alpha+\beta$ ) mikrostrukturu. Pri tome se postiže čvrstoća od 1306 MPa.

Međutim, malo je istraživanja koja se odnose na dobijanje legura titana primenom HPT postupka, iako se njegovom primenom može postići veći efekat nego drugim SPD postupcima. Pažljivim pregledom literature došlo se do jednog primera uspešne primene ovog postupka u izradi legure Ti-6Al-4V izuzetne superplastičnosti. Sergueeva i saradnici [278] su pokazali da se HPT obradom toplo valjane legure na

sobnoj temperaturi može dobiti veoma usitnjena mikrostruktura, koja obezbeđuje veliko izduženje (> 500 %) na relativno niskoj temperaturi ispitivanja zatezanjem (650 °C-725 °C) i pri velikoj brzini deformacije. Prema njihovom istraživanju, pri HPT deformaciji menja se polazna ravnoosna mikrostruktura sa 95 vol.% primarne  $\alpha$  faze veličine zrna  $\approx$  10  $\mu$ m u jednofaznu veoma deformisanu mikrostrukturu sa  $\alpha$  fazom veličine 100-200 nm i velikom gustom grešaka različitog tipa. Tokom zagrevanja u temperaturnom intervalu 300 °C-600 °C intenzivno se odvija proces oporavljanja da bi se pri zagrevanju na temperaturi superplastičnog ponašanja legure pojavila zrna veličine 300 nm i dalje ravnoosnog oblika uprkos velikom izduženju legure. Takođe se izdvaja  $\beta$  faza, koja iako prisutna u maloj količini doprinosi stabilnosti legure na temperaturi deformacije i superplastičnom ponašanju legure. Nakon deformacije na temperaturi superplastičnog ponašanja HPT izrađena legura pokazuje izvanrednu čvrstoću na sobnoj temperaturi od  $\approx$  1500 MPa, jer nije došlo do izrazitog porasta zrna i pojave kavitacije što je karakteristično za mikročestične legure titana.

Izvedenom HPT obradom legure Ti-6Al-4V ELI na sobnoj temperaturi ostvaren je isti efekat usitnjavanja mikrostrukture kao u radu [278]. Nastala mikrostruktura je dvofazna sa zrnima/subzrnima  $\alpha$  i  $\beta$  faze veličine 90-160 nm, zavisno od morfologije polazne mikrostrukture. Pojava obe faze u polaznoj ravnoosnoj mikrostrukтури je verovatno posledica nepotpunog rastvaranja  $\beta$  faze na početku HPT procesa i njenog ponovnog izdvajanja iz presićene  $\alpha$  faze, što je saglasno procesima koji se odvijaju pri HPT deformaciji drugih višefaznih legura [297,300]. Na to ukazuje različita morfologija, veličina i raspodela čestica  $\beta$  faze u deformisanoj HPT mikrostrukтури (slika 9.106). Difuzioni procesi se usled kretanja neravnotežnih praznina ka svojim ponorima još brže odvijaju tokom deformacije metastabilne globularne mikrostrukture, tako da fine intragranularne čestice  $\beta$  faze nestaju a obrazuju se zrna na granicama i uglovima  $\alpha$  zrna (slika 9.107).

Da se odvijanjem fazne transformacije  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$  može postići izuzetno usitnjavanje i globularizacija HPT mikrostrukture, potvrdilo se ispitivanjem HPT obrađene legure polazne martenzitne mikrostrukture. Homogenom stvaranju submikronskih ravnoosnih zrna  $\alpha$  i  $\beta$  faze (slika 9.105) doprinose greške unete u velikom broju pri obrazovanju martenzitne mikrostrukture. Da na proces usitnjavanja mikrostrukture pre svega utiče finoća acikularne faze pre deformacije, potvrdilo se HPT obradom legure Ti-13Nb-13Zr (slike 9.118a, c, e i g). Nezavisno od sastava legure, fine pločice acikularne morfologije se usitnjavaju i sferoidiziraju. Uparedo se odvija i rastvaranje  $\beta$  faze između pločica, što dovodi do promene njene morfologije i disperzije.

Proces stvaranja ravnoosnih zrna/subzrna se, međutim, nešto sporije odvija u slučaju legure Ti-13Nb-13Zr tako da su ona finija i veličine 50-115 nm.

Sa ogrublјavanјem acikularne faze otežava se usitnјavanje tako da u slučaju legure Ti-6Al-4V ELI polazne lamelarne mikrostrukture nastaje nehomogena HPT mikrostruktura sa zonama neizmenjenih ili samo savijenih lamela (slika 9.104). Subzrna, odnosno granice pod malim uglom, stvaraju se pod dejstvom naprezanja samo u pogodno orijentisanim lamelama  $\alpha$  faze [276,277]. Ukoliko orijentacija lamela malo odstupa od idealne lamele se pri određenom stepenu smicajne deformacije savijaju, što dovodi do stvaranja granica različitog ugla dezorijentacije. Sa povećanjem naprezanja povećava se ugao dezorijentacije, što dovodi do stvaranja granica pod velikim uglom. Uporedo sa stvaranjem subzrna menja se karakter  $\alpha/\beta$  međufaznih graničnih površina koje postaju nekoherentne, što dovodi do usitnјavanja i sferoidizacije  $\alpha$  i  $\beta$  lamela. Sferoidizacija lamela tvrde orijentacije se najsporije odvija tako da one ostaju skoro ne izmenjene.

Nastale promene u mikrostrukturi su se odrazile na tvrdoću HPT deformisane legure (slika 10.1). Pri tome, ostvareni nivo tvrdoće zavisi od hemijskog sastava legure i dominantnog procesa koji se odvija tokom HPT deformacije. Najveća tvrdoća se postiže nakon deformacije legure Ti-6Al-4V ELI martenzitne mikrostrukture. Međutim, ona je nepromenjena u odnosu na polaznu mikrostrukturu, jer preovlađuje uticaj procesa razlaganja martenzita odnosno omekšavanje. Naime,  $\alpha'$  martenzit je veće tvrdoće kako od stabilne  $\alpha$  tako i  $\beta$  faze, što znači da se sa otvrdnjavanјem legure usled usitnјavanja mikrostrukture istovremeno odvija i njeno omekšavanje. S obziron na to da je stepen globularizacije mali, smicajna deformacija legure lamelarne mikrostrukture, takođe, ne dovodi do značajnog porasta tvrdoće. Do bitnog povećanja tvrdoće, pak, dolazi u slučaju polazne ravnoosne i globularne mikrostrukture. Tvrdoća HPT deformisane legure je za 12 % i 20 %, respektivno, veća u odnosu na tvrdoću legure pre deformacije. Viši nivo tvrdoće, koja dostiže tvrdoću HPT deformisane legure martenzitne mikrostrukture, postiže legura ravnoosne mikrostrukture mada je efekat otvrdnjavanja veći u slučaju legure globularne mikrostrukture. Još veće otvrdnjavanje postiže se u slučaju legure Ti-13Nb-13Zr. Nakon HPT obrade livene legure tvrdoća je veća za 46 %, ali ne dostiže tvrdoću HPT obrađene legure Ti-6Al-4V ELI i manja je za 9-16 %, zavisno od polazne mikrostrukture legure Ti-6Al-4V ELI.

Proces usitnјavanja mikrostrukture legure Ti-6Al-4V ELI lamelarne (slika 9.109), ravnoosne (slika 9.111) i globularne (slika 9.112) morfologije potpunije se odvija ukoliko se HPT deformacija izvodi na 500 °C. Pri tome, dolazi do sferoidizacije



obe, i  $\alpha$  i  $\beta$ , faze čak i kada je u pitanju polazna lamelarna mikrostruktura. Mada ima grubljih zrna  $\beta$  faze izduženih u pravcu tečenja materijala, usitnjavanjem se dobijaju submikronska zrna/subzrna veličine 100-165 nm. Veća homogenost postiže se pri HPT deformaciji legure ravnoosne i globularne mikrostrukture sa nešto krupnijim zrnom u slučaju ravnoosne mikrostrukture. Međutim, fazni preobražaj martenzita u  $\alpha$  fazu se sporije odvija zbog manjeg broja potencijalnih mesta za nukleaciju  $\beta$  faze tako da su pored submikronskih zrna/subzrna  $\alpha$  i  $\beta$  faze u HPT mikrostrukтури još uvek prisutne pločice ( $\alpha'$  martenzita)  $\alpha$  faze neizmenjene acikularne morfologije (slika 9.110). U slučaju legure Ti-13Nb-13Zr polazne acikularne mikrostrukture dolazi do potpunog usitnjavanja pločica  $\alpha$  faze i međuslojeva  $\beta$  faze, koje sferoidiziraju i rastu do veličine 100-190 nm (slike 9.118b, d, f i h).

HPT deformacija na 500 °C dovodi do znatnog povećanja tvrdoće obe legure, kako u odnosu na tvrdoću legure pre deformacije tako i na onu nakon HPT obrade na sobnoj temperaturi (slika 10.1). Pri tome se najveći efekat u odnosu na tvrdoću legure HPT obrađene na sobnoj temperaturi postiže kod legure Ti-6Al-4V ELI globularne mikrostrukture (14,2 %). Nešto manje povećanje tvrdoće postiže se u slučaju acikularne morfologije polazne mikrostrukture ( $\approx 11$  % nezavisno od tipa legure i finoće mikrostrukture). Najmanje povećanje tvrdoće (8,4 %) uočava se kod legure polazne ravnoosne mikrostrukture, što je u skladu sa nešto grubljim zrnima/subzrnima nego u mikrostrukтури nastaloj HPT obradom legure polazne globularne mikrostrukture. Uopšteno gledano, tvrdoća legure Ti-6Al-4V ELI jako plastično deformisane na toplo veća je za 11,5-16 % u odnosu na leguru Ti-13Nb-13Zr podvrgnutu HPT obradi po istom režimu. Najveću tvrdoću ima legura polazne martenzitne mikrostrukture, ali je postignuti efekat otvrdnjavanja u odnosu na tvrdoću legure pre deformacije manji. Tvrdoća legure HPT deformisane na toplo veća je za  $\approx 11$  % u poređenju sa tvrdoćom nedeformisane legure. Sličan je efekat otvrdnjavanja i u slučaju legure polazne lamelarne mikrostrukture. Međutim, do izuzetnog povećanja tvrdoće dolazi u slučaju legure polazne ravnoosne i globularne mikrostrukture. Sitnozrnija HPT mikrostruktura doprinosi povećanju tvrdoće za  $\approx 21$  % i 37 %, respektivno, mada je nivo postignute tvrdoće isti kao u slučaju polazne lamelarne mikrostrukture. Tvrdoća legure Ti-13Nb-13Zr u livenom stanju se, pak, može povećati HPT obradom na toplo za čak 61 %, što ukazuje da se istovremeno sa procesom omekšavanja usled ogrubljanja zrna/subzrna odvija i proces otvrdnjavanja usled preobražaja  $\beta$  faze tokom hlađenja sa temperature HPT procesa.

## 10.2. UTICAJ MIKROSTRUKTURE NA TRIBOLOŠKA SVOJSTVA

Polazeći od toga da tribološko ponašanje implantnih legura titana zavisi ne samo od tipa legure i njene mikrostrukture nego i od uslova *in vitro* ispitivanja, koji treba da su što približniji veoma složenim uslovima u ljudskom zglobu [201], pristupilo se određivanju triboloških svojstava i mehanizma oštećenja nastalog pri linearno naizmeničnom kretanju na mikro nivou u sredini koja simulira telesne tečnosti. Imajući u vidu da se za izradu određenih komponenti ortopedskih proteza koje se nalaze u kontaktu sa implantom od metala sve više koriste keramički materijali, korišćen je tribološki par termički obrađena legura Ti-6Al-4V ELI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pri tome je izvedeno uporedo ispitivanje na suvo bez lubrikanta i sa Ringer-ovim rastvorom na kontaktnoj površini tribološkog para. Cilj ispitivanja na vazduhu bio je da se odredi uticaj Ringer-ovog rastvora, upotrebljenog da simulira korozionu sredinu u ljudskom organizmu, na mehanizam habanja od koga zavisi gubitak materijala i stepen oštećenja.

Poređenje otpornosti prema habanju i trenju nove legure Ti-13Nb-13Zr i standardne legure Ti-6Al-4V ELI je, pak, izvedeno ispitivanjem na makro nivou sa kontaktnim parom legura titana/čelik. Mada se čelik u kontaktu sa legurom Ti-6Al-4V manje haba nego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, što utiče na tribološko ponašanje legure titana [234], određivanje makro triboloških svojstava sa kontaktnim parom metal/metal se najčešće izvodi pri poređenju različitih materijala, režima termičke obrade i postupaka tretiranja površine komada [201]. Međutim, upotrebljen je Ringer-ov rastvor istog sastava i temperature (sobne) kao u slučaju određivanja mikro triboloških svojstava legure Ti-6Al-4V ELI.

### 10.2.1. Makro tribološka svojstva

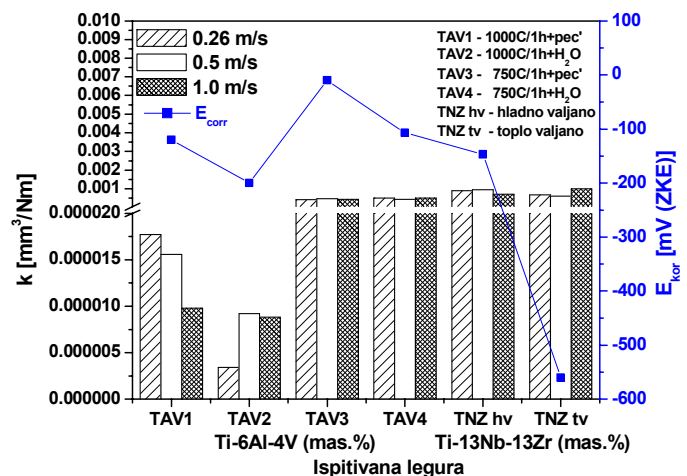
#### 10.2.1.1. Brzina i mehanizam habanja

Na osnovu rezultata određivanja gubitka materijala pri habanju (slike 9.4, 9.5, 9.78 i 9.79) i brzine habanja (slike 9.6 i 9.80) može se reći da pri datim uslovima veću otpornost prema habanju pokazuje termički obrađena legura Ti-6Al-4V ELI, nezavisno od mikrostrukturnog stanja. Najveći gubitak materijala je dva puta manji, a brzina habanja izražena preko specifične brzine habanja odnosno koeficijenta habanja  $k$  (slika 10.2) kreće se u opsegu  $3,4 \cdot 10^{-6}$ - $5,0 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N·m zavisno od mikrostrukturnog stanja, kontaktnog opterećenja i brzine klizanja i za jedan do tri reda veličina je manja nego brzina habanja termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr. Pri tome se legura Ti-

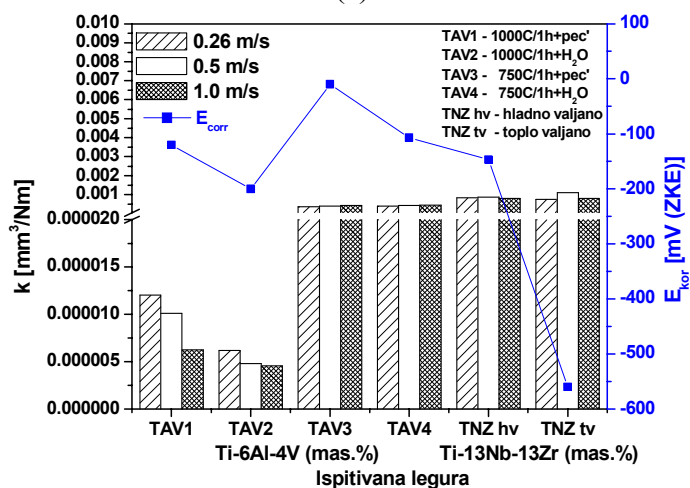
6Al-4V ELI brže haba kada je hlađenjem iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti nastala zrnasta mikrostruktura. Brzina habanja legure globularne mikrostrukture kreće se u opsegu  $3,8-5,0 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N·m, dok je ta brzina u slučaju ravnoosne mikrostrukture nešto manja i iznosi  $3,4-4,7 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N·m. Međutim, legura je mnogo otpornija prema habanju kada se hlađenjem iz  $\beta$  oblasti postigne acikularna mikrostruktura veće tvrdoće (slika 10.1). Pored toga što je gubitak materijala izuzetno mali ( $< 0,175$  mm<sup>3</sup>), habanje se odvija brzinom koja se kreće u opsegu  $3,4 \cdot 10^{-6}-1,8 \cdot 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/N·m i manja je ( $3,4 \cdot 10^{-6}-9,2 \cdot 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/N·m) u slučaju martenzitne mikrostrukture najveće tvrdoće. To je u skladu sa Archard-ovim zakonom habanja [227]. Prema ovom autoru, gubitak materijala je manji što je veća tvrdoća legure. Naime, brzina habanja je direktno proporcionalna veličini stvarne površine kontakta. Kako je zbog velike tvrdoće kontaktna površina legure martenzitne mikrostrukture mala, to je i specifična brzina habanja legure mala i verovatno najpribližnija prosečnom koeficijentu habanja kuka ili kolena čoveka.

Mada pojava tvrde  $\alpha(\alpha')$  faze u većoj količini i acikularne morfologije doprinosi znatnom poboljšanju otpornosti legure Ti-6Al-4V ELI prema habanju, legura Ti-13Nb-13Zr martenzitne mikrostrukture se tribološki ponaša slično leguri Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture. Naime, koeficijent habanja termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr kreće se u opsegu  $6,3 \cdot 10^{-4}-1,1 \cdot 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/N·m i veoma je blizak koeficijentu habanja legure Ti-6Al-4V ELI ravnoosne i globularne mikrostrukture (slika 10.2). Pri tome je razlika u brzini habanja hladno i toplo valjane legure relativno mala, što ukazuje da promene u mikrostrukturi i tvrdoći legure nastale pri različitoj termomehaničkoj obradi ne doprinose bitnoj promeni tribološkog ponašanja legure. Majumdar i saradnici [201] su došli do sličnih rezultata ispitivanjem habanja termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr različite mikrostrukture u kontaktu sa čelikom tvrdoće HR<sub>c</sub> 69. Pri tome je kao lubrikant korišćen Hank-ov rastvor i FBS serum sobne temperature. Utvrđeno je da pri opterećenju od 50 N, što odgovara kontaktnom pritisku od 1 MPa, i brzini klizanja od 1 m/s pojava martenzita u mikrostrukturi ove legure toplo valjane i kaljene sa 800 °C dovodi do habanja brzinom od  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N·m i  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/N·m, respektivno. Pokazalo se, međutim, da pri istim uslovima habanja mikrostruktura nastala pri sporom hlađenju sa temperature rastvarajućeg žarenja ili tokom starenja kaljene legure na 500 °C u trajanju od 5 h doprinosi većoj otpornosti legure prema habanju. Uopšteno, brže hlađenje sa temperature rastvarajućeg žarenja (na vazduhu, u vodi), posebno nakon plastične deformacije na temperaturi ispod  $T_{\beta}$ , dovodi do povećanja brzine habanja legure Ti-13Nb-13Zr [201]. Razlog tome je verovatno finija mikrostruktura i pojava  $\alpha$  faze izdužene morfologije. Prema istim autorima, zavisnost

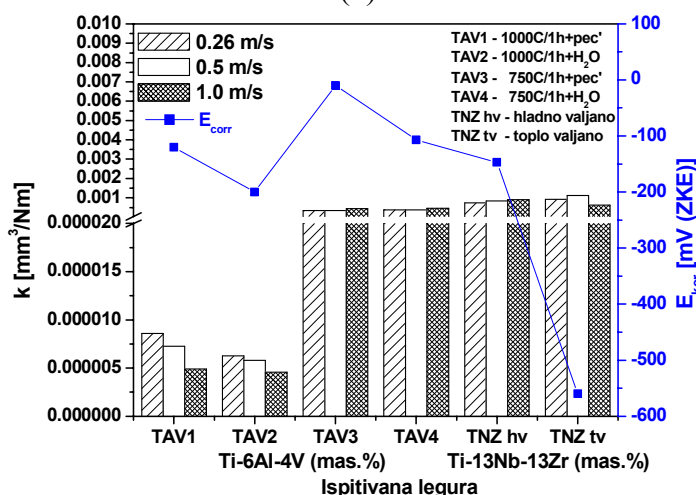
brzine habanja od tvrdoće legure nije jednoznačna. Veća brzina habanja u Hank-ovom rastvoru rezultat je istovremenog delovanja abrazije i korozionog habanja.



(a)



(b)



(c)

Slika 10.2. Koeficijent habanja  $k$  pri kontaktnom opterećenju  $F_n$  od 20 N (a), 40 N (b) i 60 N (c) i korozioni potencijal  $E_{kor}$  ispitivanih legura različitog mikrostrukturnog stanja.

Koroziono habanje karakteriše kontinuirano stvaranje oksidnog filma na površini veoma reaktivnih legura titana i njegovo odvajanje od kontaktne površine tokom habanja. Pri prvom kontaktu tribološkog para habanje započinje uklanjanjem neravnina na površini i oksidnog sloja koji nastaje u kontaktu sa korozionom sredinom. Ukoliko oksidni film ima odgovarajuću kohezionu čvrstoću i dobro prijanja uz površinu teže se uklanja i sprečava dalju degradaciju materijala. Adherentnost filma je veća što je materijal tvrdi, tako da se deblji oksidni film može duže zadržati na kontaktnoj površini. Kod mekših materijala zaštitni oksidni film se lako lomi i odvaja od kontaktne površine. Usled toga se smanjuje kompaktnost filma i ako se on brzo ne obnovi komponente tribološkog para dolaze u direktan kontakt, što dovodi do bržeg habanja i većeg oštećenja kontaktne površine materijala. Sa pooštavanjem uslova habanja smanjuje se površina zaštićena kompaktnim oksidnim filmom, što ima za posledicu veću degradaciju materijala. Pri tome, stepen oštećenja zavisi od tvrdoće materijala.

Na površini legure Ti-6Al-4V stvara se film oksida titana u obliku TiO<sub>2</sub> manje kompaktnosti usled ugradnje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksida [32]. Pojava Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i ZrO<sub>2</sub> oksida (posebno Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na površini legure Ti-13Nb-13Zr čini, pak, zaštitni film TiO<sub>2</sub> kompaktnijim. Stoga se očekivalo da je veća otpornost prema habanju legure Ti-13Nb-13Zr. Pokazalo se, međutim, da se hladno i toplo valjana legura Ti-13Nb-13Zr više haba od termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI. Pri tome je razlika u gubitku materijala veća što je veće kontaktno opterećenje i brzina klizanja (slike 9.5 i 9.79). Prisustvo TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksida u mehaničkoj smeši sa materijalom kontakne površine legure Ti-6Al-4V ELI i nakon habanja pri najvećoj brzini klizanja od 1 m/s (slika 9.10) govori u prilog tvrdnji da je oksidni film deblji i veće adherentnosti na površini materijala veće tvrdoće. Pri tome, preraspodela atoma aluminijuma i vanadijuma u mikrostrukturi zrnaste morfologije i obogaćenja primarne  $\alpha$  faze aluminijumom doprinosi nehomogenosti filma, što ima za posledicu brže odvajanje oksidnog filma i manju zastupljenost korozionog habanja u ukupnom procesu habanja legure ravnoosne i globularne mikrostrukture. Oksid V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nije identifikovan, verovatno stoga što je prisutan u izuzetno maloj količini. Na pretpostavku da je oksidni film na površini termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr još tanji i slabije adherentnosti ukazuje retka pojava TiO<sub>2</sub> i Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksida na habanoj površini (slika 9.84). Veći gubitak materijala pri habanju hladno valjane legure u odnosu na toplo valjanu saglasno je manjoj tvrdoći legure u tom stanju kao i slabijem zaštitnom svojstvu površinskog oksidnog filma.

Različitim ponašanjem legura pri habanju doprinosi ne samo njihova manja ili veća sposobnost stvaranja zaštitnih oksidnih filmova nego i mehanizam habanja koji

preovladava. Naime, kod obe legure istovremeno deluje više mehanizama habanja. Pored korozionog habanja odvija se abrazija, adhezija i transfer materijala (slike 9.7-9.9 i 9.81-9.83). Tako se znaci abrazivnog habanja (plastično tečenje materijala, kontinuirane brazde i grebeni u pravcu klizanja) uočavaju na svim habanim površinama. U kojoj meri je abrazivno habanje zastupljeno zavisi od sastava legure, njenog mikrostrukturnog stanja, kontaktnog opterećenja i brzine klizanja. Abrazija, koja doprinosi manjem gubitku materijala, je dominantan mehanizam habanja u slučaju legure Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture. Usled veće tvrdoće i sposobnosti deformacionog ojačavanja legure martenzitne i lamelarne mikrostrukture dubina prodiranja abrazivnih čestica kontaktnog para je mala, pa je i gubitak materijala mali. Lin i saradnici [301] su pokazali da se habanjem legure Ti-6Al-4V tvrdoće 345 HV u vakuumu i čelikom, kao tribološkim parom, usitnjava mikrostruktura u površinskom sloju. Takođe se povećava gustina dislokacija i dvojnika, što doprinosi većoj otpornosti prema stvaranju prslina u površinskom sloju i otežava delaminacija koja dovodi do većeg gubitka materijala. S obzirom na to da tokom habanja površinski sloj legure martenzitne mikrostrukture deformaciono ojačava u većem stepenu (tvrdoća kontaktne površine je veća za 52,4 % u odnosu na tvrdoću pre habanja) i do veće dubine nego u slučaju lamelarne mikrostrukture (slike 9.11a i b), abrazivne čestice skidaju manje materijala sa kontaktne površine pa je i brzina habanja martenzitne mikrostrukture manja. Pri manjem kontaktnom opterećenju koroziono habanje je više zastupljeno i sa povećanjem brzine klizanja povećava se brzina habanja. Međutim, pri većim opterećenjima dominantni mehanizam se menja i brzina habanja se smanjuje sa povećanjem brzine klizanja. Površinski sloj se brže deformiše, ojačavanje je veće i površina se manje haba abrazijom. Adhezivno habanje, koje se manifestuje delaminacijom materijala i stvaranjem nalepa, je malo zastupljeno i potpuno se gubi pri najvećoj brzini klizanja. Gubitak materijala adhezivnim habanjem je veći u slučaju lamelarne mikrostrukture, naročito pri manjem opterećenju i brzini klizanja. Iako se sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja smanjuje zastupljenost ovog mehanizma habanja, do delaminacije materijala dolazi i pri najoštrijim uslovima habanja, što doprinosi bržem habanju nego u slučaju martenzitne mikrostrukture.

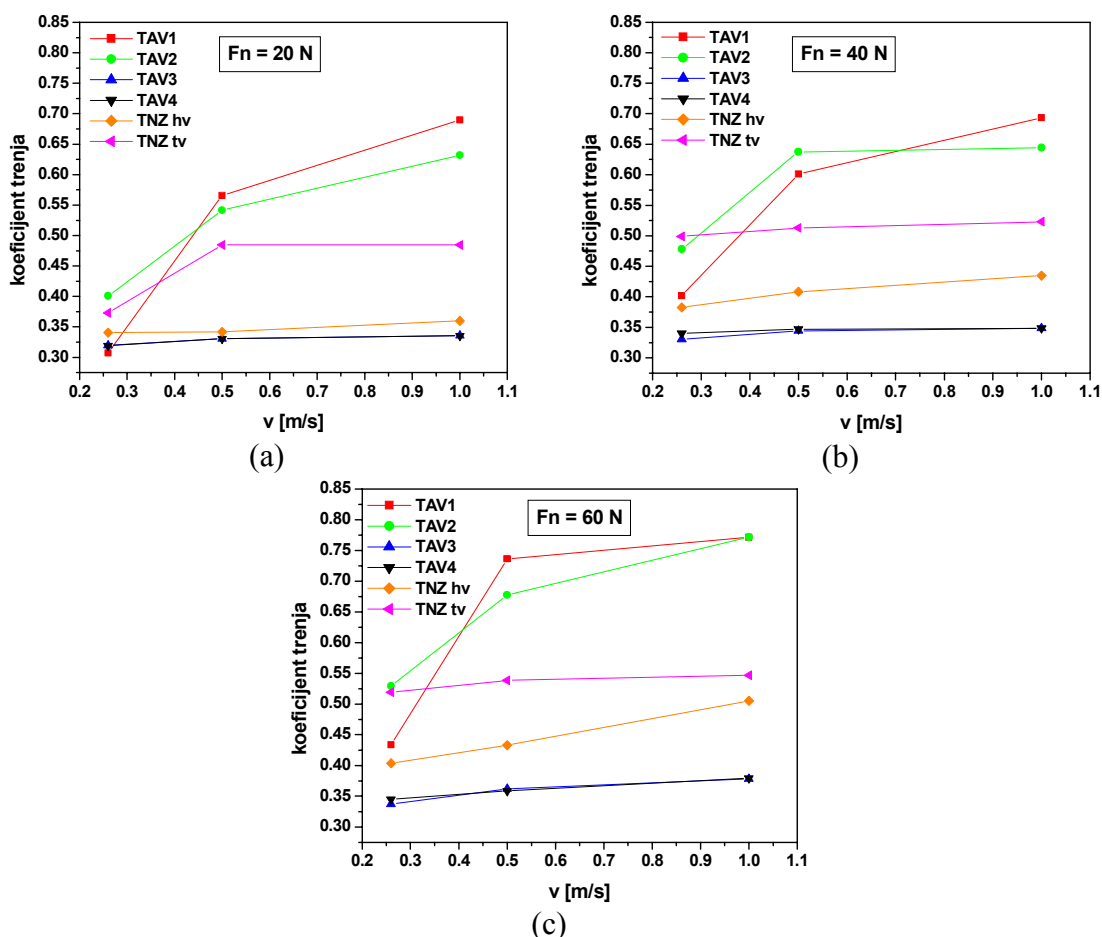
Velika brzina habanja legure Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture i veće oštećenje kontaktne površine, nego kada je legura acikularne mikrostrukture, su posledica izraženog adhezivnog habanja. Prema teoriji delaminacije predložene od strane Suh-a [302], tokom klizanja se povećava plastična deformacija kontaktne površine legure i akumulira naprezanje, koje pri nekoj kritičnoj vrednosti dovodi do

stvaranja prsline ispod kontaktne površine. Sa ponavljanjem kontakata prsline se širi paralelno kontaktnoj površini i dolazi do odvajanja materijala, koji usled adhezije prijanja uz kontaktnu površinu tribološkog para. Na kontaktnoj površini legure stvaraju se krateri, a odvojeni materijal delom ostaje na površini druge komponente tribološkog para a delom nanosi na kontaktnu površinu legure u vidu manjih ili većih nalepa. Kritično naprezanje zavisi od plastičnosti legure odnosno količine  $\alpha/\beta$  međufaznih graničnih površina u slučaju legure titana [303]. S obzirom na činjenicu da je legura Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture plastčnija od one acikularne morfologije, veće je i sklonosti ka adhezivnom habanju. Da se habanje odvija uz veće učešće adhezije ukazuje i manji stepen ojačavanja površinskog sloja. Pri većim brzinama klizanja na određenoj dubini od kontaktne površine ili čak uz samu površinu dolazi do pada tvrdoće (slike 9.11c i d), što odražava manju otpornost prema stvaranju prsline i delaminaciji materijala posebno kada je u pitanju legura globularne mikrostrukture. Prema Straffelini-ju i Molinari-ju [205] do omekšavanja, odnosno pada napona tečenja materijala u kontaktnoj zoni, i većeg habanja delaminacijom materijala dolazi zbog toplotnog efekta koji se javlja pri velikim brzinama klizanja. Kako se brzina habanja legure Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture pri manjim opterećenjima ne povećava znatno sa povećanjem brzine klizanja (slika 10.2) može se pretpostaviti da zagrevanje kontaktne površine legure usled trenja nije veliko. Pri najvećem opterećenju, pak, dolazi do znatnog transfera materijala i pojave veće količine nalepa posebno pri velikoj brzini klizanja, što ukazuje da se pri ostrim uslovima habanja sa površine čeličnog diska naglo odvajaju materijal prenet adhezijom. U mehaničkoj smeši sa odvojenim materijalom nalazi se i oksid  $Fe_3O_4$  (slika 9.10), što je potvrda da se u isto vreme haba i površina čeličnog kontaktnog para. To je saglasno rezultatima istraživanja drugih autora [304,305], koji navode da je pri malim brzinama klizanja (na primer 0,3 m/s) osnovni mehanizam habanja legure Ti-6Al-4V na vazduhu koroziono habanje ali da se sa povećanjem brzine klizanja povećava zastupljenost delaminacije materijala. Međutim, oni navode da je adhezivno habanje jedini mehanizam gubitka materijala pri brzini klizanja  $> 0,8$  m/s, što ovde nije slučaj. Očigledno da prisustvo lubrikanta bitno utiče na ponašanje ove legure pri habanju i trenju.

Saglasno teoriji delaminacije materijala, adhezija je dominantan mehanizam habanja termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr manje tvrdoće. Manivasagam i saradnici [306] su, takođe, došli do istih saznanja. Omekšavanje legure u površinskom sloju (slika 9.85) jasno ukazuje da je veliki gubitak materijala nastao usled adhezivnog habanja. Pojava delaminacije je posebno izražena u slučaju hladno valjane legure. Pri

većem kontaktnom opterećenju transfer materijala je toliko veliki da se deo skinutog materijala nanosi na kontaktnu površinu legure u slojevima (slika 9.82). Pri tome se sa povećanjem brzine klizanja povećava i deo odvojenog materijala, koji se uklanja iz zone kontakta. U slučaju toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr do veće adhezije dolazi pri znatno oštrijim uslovima habanja (slika 9.83). Usled veće sposobnosti deformacionog ojačavanja abrazija i koroziono habanje preovlađuju pri manjim opterećenjima i brzini klizanja. S obzirom na to da se oksidni film lako odvaja sa kontaktne površine, obnavljanje zaštitnog filma doprinosi većem gubitku materijala.

### 10.2.1.2. Koeficijent trenja



Slika 10.3. Koeficijent trenja legura različitog mikrostrukturnog stanja pri kontaktnom opterećenju  $F_n$  od 20 N (a), 40 N (b) i 60 N (c).

Veći transfer materijala sa kontaktne površine legure Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture i hladno valjane legure Ti-13Nb-13Zr doprinosi njihovim boljim frikcionim svojstvima (slike 9.12, 9.13, 9.86 i 9.87). Nezavisno od kontaktnog



opterećenja i brzine klizanja najmanji koeficijent trenja ima legura Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture (slika 10.3). Vrednosti su veće od vrednosti koeficijenta trenja kosti [32], ali su relativno male i kreću se u opsegu 0,32-0,38. Materijal prenet na čelični kontaktni par deluje kao lubrikant, pa trenje zbog boljeg podmazivanja nije veliko. Sa povećanjem opterećenja i brzine klizanja preneti materijal počinje da se odvaja, što ima za posledicu manji broj kontakata Ti-6Al-4V ELI/Ti-6Al-4V ELI i nešto veći koeficijent trenja koji je i dalje manji nego u ostalim slučajevima i uporediv sa koeficijentom trenja legure Co-28Cr-6Mo habane u Hank-ovom rastvoru na temperaturi od 37 °C [115]. U istoj literaturi [115] se navodi, bez podataka o načinu izrade ili mikrostrukтури legure, da koeficijent trenja legure Ti-6Al-4V ima vrednost 0,46.

Pri malom opterećenju hladno valjana legura Ti-13Nb-13Zr ima gotovo iste vrednosti koeficijenta trenja (0,34-0,36) kao legura Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture. Tome najverovatnije doprinosi kompaktni oksidni film, koji se pri tim uslovima ne odvaja u potpunosti sa kontaktne površine. Međutim, sa povećanjem kontaktnog opterećenja pogoršavaju se frikciona svojstva hladno valjane legure Ti-13Nb-13Zr, mada je transfer materijala veliki. To je u saglasnosti sa istraživanjima drugih autora, koji navode da kontakti legura  $\alpha/\alpha$  i  $\alpha+\beta/\alpha+\beta$  postižu manji koeficijent trenja od kontakta  $\beta/\beta$  [307]. Pri najvećoj brzini klizanja dolazi do većeg odvajanja prenetog materijala sa čeličnog kontaktnog para, ne ostvaruje se podmazivanje duž cele kontaktne površine i koeficijent trenja dostiže vrednost 0,50. Ipak, koeficijent trenja ima manje vrednosti (0,34-0,50) nego u slučaju toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr (0,37-0,55), što je direktna posledica zastupljenosti pojedinih mehanizama habanja. Naime, pri malom kontaktnom opterećenju oksidni film određuje frikciona svojstva. Činjenica da koeficijent trenja toplo valjane legure ima gotovo istu vrednost kao u slučaju hladno valjane legure samo pri najmanjoj brzini klizanja ukazuje na slabija zaštitna svojstva oksidnog filma. Sa povećanjem brzine klizanja oksidni film se odvaja sa kontaktne površine toplo valjane legure, dolazi više do direktnog kontakta Ti-13Nb-13Zr/čelik i abrazije, što povećava koeficijent trenja do 0,48. Pri većem kontaktnom opterećenju veća je zastupljenost adhezivnog habanja, ali je transfer materijala relativno mali. Osim toga, preneti materijal se lako odvaja od čeličnog kontaktnog para, što ima za posledicu veći koeficijent trenja (0,50-0,55). Pri tome, brzina klizanja ne pokazuje veći uticaj. To je u saglasnosti sa podacima, koje navode drugi autori [201,115]. Pri habanju u Hank-ovom rastvoru koeficijent trenja legure Ti-13Nb-13Zr ima vrednost 0,46 [201] odnosno 0,48 [115], dok su te vrednosti u slučaju FBS seruma veće i kreću se u opsegu 0,37-0,50 [201].

U slučaju legure Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture koeficijent trenja ima uporedive vrednosti (0,31-0,53) samo pri najmanjoj brzini klizanja (slika 10.3). Pri tome, manje vrednosti koeficijenta trenja (0,31-0,43) ima legura lamelarne mikrostrukture, što je povezano sa stvaranjem oksidnih filmova na kontaktnoj površini. Međutim, nezavisno od finoće acikularne mikrostrukture sa povećanjem brzine klizanja povećava se vrednost koeficijenta trenja, koji pri najvećem opterećenju ima vrednost 0,68-0,77. Relativno visoke vrednosti koeficijenta trenja su posledica dominantne abrazije i kontakata Ti-6Al-4V ELI/čelik, koji preovlađuju zbog malog transfera materijala posebno u slučaju legure martenzitne mikrostrukture. Odvajanje prenetog materijala sa kontaktne površine legure lamelarne mikrostrukture i stvaranje većeg broja nalepa nego u slučaju martenzitne mikrostrukture doprinosi nešto većem trenju i lošijim frikcionim svojstvima legure lamelarne mikrostrukture. Tek pri najoštrijim uslovima habanja koeficijent trenja legure martenzitne mikrostrukture ima istu vrednost kao i koeficijent trenja legure lamelarne mikrostrukture (0,77). Tako visoke vrednosti koeficijenta trenja (0,4-0,7) ima titan u kontaktu sa  $Al_2O_3$  na sobnoj temperaturi [113]. Mercer i Hutchings [308], pak, navode da koeficijent trenja legure Ti-6Al-4V tokom abrazivnog habanja u kontaktu sa  $Al_2O_3$  ima vrednost 0,6.

Iz svega izloženog sledi da tribološka svojstva i stepen oštećenja ispitivanih legura Ti-6Al-4V ELI i Ti-13Nb-13Zr usled habanja i trenja kontrolišu karakteristike zaštitnih oksidnih filmova koji se stvaraju tokom habanja, stepen deformacionog ojačavanja kontaktne površine i transfer materijala na kontaktnu površinu para. Pri tome, veliki uticaj ima način ostvarivanja međusobnog kontakta komponenata tribološkog para, vrsta materijala tribološkog para i sastav lubrikanta za podmazivanje.

## **10.2.2. Mikro tribološka svojstva**

### **10.2.2.1. Brzina habanja**

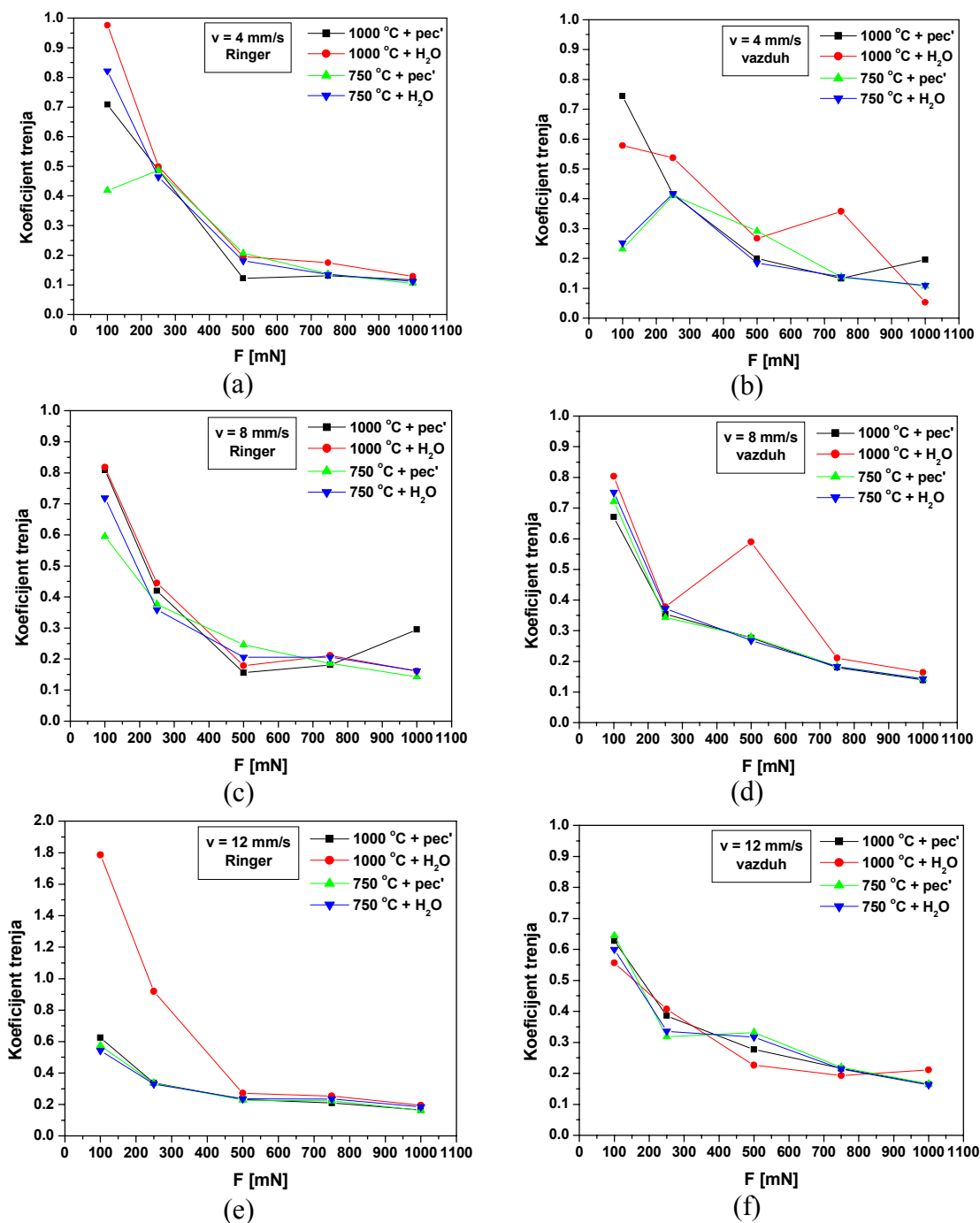
Da uslovi habanja i trenja bitno utiču na tribološko ponašanje legura titana, pokazali su rezultati određivanja brzine habanja i frikcionih svojstava termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI pri linearno naizmeničnom kretanju, koje simulira pokrete pri hodu. Dobijene vrednosti specifične brzine habanja na mikro nivou (kontaktno opterećenje 100-1000 mN, linearna brzina klizanja 4-12 mm/s) u prisustvu i bez Ringerovog rastvora kao lubrikanta prikazane u literaturi [309] su manje za red veličina ( $10^{-7}$ - $10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N·m) nego u slučaju habanja na makro nivou. Pri tome se legura haba manjom

brzinom u prisustvu Ringer-ovog rastvora, nezavisno od mikrostrukturnog stanja. Takođe, pri svim datim kombinacijama opterećenja i brzine klizanja, nezavisno od prisustva Ringer-ovog rastvora, u kontaktu sa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se najsporije haba legura ravnoosne mikrostrukture, što nije slučaj pri makro habanju. Koeficijent habanja  $k$  je reda veličina  $10^{-7}$ - $10^{-5}$   $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , što je za red do tri reda veličina manje nego u slučaju metal/metal tribološkog para. Tome doprinosi velika razlika u primenjenom opterećenju i brzini klizanja, ali se ne može zanemariti ni uticaj cikličnog kretanja i vrste materijala kontaktnog para.

Naime, Qu i saradnici [310] navode da se legura Ti-6Al-4V pri opterećenju od 10 N i brzini klizanja od 0,3 ili 1 m/s haba na vazduhu brzinom reda veličina  $10^{-4}$   $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  nezavisno od toga da li je druga komponenta tribološkog para od čelika ili  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ali da je habanje legure u kontaktu sa čeličnim parom veće što je naročito izraženo pri manjoj brzini klizanja. Osim toga,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par se neočekivano, s ozirom na to da je  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veće tvrdoće od čelika, brže haba od čeličnog para (koeficijent habanja je reda veličina  $10^{-5}$  i  $10^{-6}$   $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , respektivno). Dong i Bell [234], takođe, navode da je koeficijent habanja tribološkog para  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-6Al-4V}$  veći za red veličina nego tribološkog para čelik/Ti-6Al-4V. To se objašnjava većom žilavosti loma čelika i stvaranjem tribo sloja pri kontaktu legure Ti-6Al-4V sa keramičkim parom [310]. Tribo sloj, koji prijanja uz kontaktnu površinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doprinosi degradaciji mehaničkih svojstava kontaktne površine. Rezultat je veliko habanje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para. Međutim, stvaranje tribo sloja utiče i na ponašanje legure Ti-6Al-4V pri klizanju [234,304,307], o čemu će biti više reči kasnije.

Od parametara habanja kontaktno opterećenje ima veći uticaj na specifičnu brzinu habanja. Naime, brzina habanja se povećava sa povećanjem brzine klizanja pri malim kontaktnim opterećenjima ( $\leq 500$  mN), ali je taj uticaj gotovo zanemarljiv pri najvećem opterećenju. S druge strane, brzina habanja se sa povećanjem opterećenja pri maloj brzini klizanja prvo povećava, a zatim od 250 mN ili 500 mN smanjuje da bi pri najvećem kontaktnom opterećenju imala najmanju vrednost. Nagla promena koeficijenta habanja sa opterećenjem posebno je izražena pri habanju u Ringer-ovom rastvoru. Međutim, pri većim brzinama klizanja dolazi do velikog habanja pri malom opterećenju da bi se sa porastom opterećenja brzina habanja naglo smanjila.

#### **10.2.2.2. Trenje i mehanizam oštećenja**



Slika 10.4. Koeficijent trenja legure Ti-6Al-4V ELI različitog mikrostrukturnog stanja pri linearno naizmeničnom kretanju.

Sličan trend zapaža se i pri promeni frikcionog ponašanja legure različite mikrostrukture (slike 9.14-9.16). Koeficijent mikro trenja se pri podmazivanju Ringerovim rastvorom kreće u opsegu od 0,10-1,78 i ima najveće vrednosti (0,42-1,78) pri najmanjem opterećenju. Sa povećanjem opterećenja do 500 mN vrednost koeficijenta trenja se naglo smanjuje do 0,12-0,27, a zatim se do maksimalnog opterećenja gotovo

ne menja (0,10-0,19). Brzina klizanja ne pokazuje veći uticaj osim pri najmanjem opterećenju (slike 10.4a, c i e). Pri tome se najveće promene u frikcionom ponašanju zapažaju u slučaju legure martenzitne mikrostrukture. Naime, pri brzini klizanja od 12 mm/s dolazi do izrazitog porasta vrednosti koeficijenta trenja koja je dva puta veća nego pri najmanjoj brzini klizanja i iznosi 1,79.

Najbolja frikciona svojstva pri datim uslovima, kao i u slučaju tribološkog para Ti-6Al-4V ELI/čelik, ima legura ravnoosne mikrostrukture. Koeficijent trenja ima vrednosti, koje se kreću u opsegu od 0,10-0,59 i najmanje su pri brzini klizanja od 4 mm/s, nezavisno od kontaktnog opterećenja. Sa povećanjem opterećenja do 250 mN koeficijent trenja se povećava a zatim smanjuje, što nije slučaj kod ostalih mikrostrukture. Pri brzinama klizanja od 8 mm/s i 12 mm/s koeficijent trenja se kontinuirano smanjuje sa povećanjem kontaktnog opterećenja tako da se pri  $F_n = 1000$  mN postižu vrednosti 0,14 i 0,16, respektivno, koje su veoma bliske vrednosti dobijene pri najmanjoj brzini klizanja (0,10). Mada se koeficijent mikro trenja menja u širem opsegu nego koeficijent makro trenja u slučaju čeličnog kontaktnog para, pri svim brzinama klizanja i opterećenjima  $> 250$  mN se postižu vrednosti koje su manje 1,5-3 puta. Koeficijenti trenja legure globularne i lamelarne mikrostrukture (0,11-0,82 i 0,12-0,81, respektivno) su uporedivi i veći nego u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture, naročito pri najmanjem opterećenju i brzini klizanja od 4 mm/s i 8 mm/s. Ipak, najslabija frikciona svojstva pri navedenim uslovima mikro trenja ima legura martenzitne mikrostrukture, čiji koeficijent trenja postiže vrednosti 0,98 i 0,82, respektivno.

Takvom frikcionom ponašanju legure pri linearno naizmeničnom kretanju u Ringer-ovom rastvoru doprinosi dominantni mehanizam habanja, koji se saglasno istraživanjima drugih autora [205,234,304,307,310] menja sa promenom kontaktnog opterećenja i brzine klizanja. Prema Dong-u i Bell-u [234] stvaranje oksida na kontaktnoj površini Ti-6Al-4V para smanjuje silu trenja između  $Al_2O_3$  i legure Ti-6Al-4V, jer oksidi titana uglavnom imaju manji koeficijent trenja od legura titana. Šta više, sloj oksida deluje kao difuziona barijera između  $Al_2O_3$  i legure Ti-6Al-4V, što pri velikim opterećenjima i brzinama klizanja doprinosi smanjenju koeficijenta trenja. Drugi autori [307], pak, smatraju da stvaranje  $TiO_2$  oksida na kontaktnoj površini legure titana ne pokazuju tako veliki uticaj na brzinu habanja i silu trenja.

Izgled kontaktne površine legure nakon klizanja (slike 9.25-9.32) pokazao je da tokom habanja dolazi do oksidacije kontaktne površine legure nezavisno od morfologije mikrostrukture, ali da koroziono habanje kontroliše samo tribološko ponašanje legure

martenzitne i globularne mikrostrukture i to pri malom opterećenju i brzini klizanja. Morfologija kontaktne površine nakon habanja, kao i srednje vrednosti koeficijenta habanja i trenja tokom celog puta klizanja, ukazuju na opšte ponašanje legure i krajnji stepen oštećenja kontaktnih površina. Ipak se na osnovu dobijenih podataka i navođenja drugih autora [234,304,311] o promeni sile trenja i mehanizma oštećenja tokom habanja pri konstantnom opterećenju i brzini klizanja može pretpostaviti kako se proces habanja odvija. Tako nagomilavanje tvrdih oksidnih čestica (slike 9.29-9.32), koje nastaju odvajanjem oksidnog filma u zoni kontakta nakon manjeg broja ciklusa i njegovim usitnjavanjem, dovodi do intenzivnije abrazije i velikog trenja. Naime, Masmoudi i saradnici [311] navode da je na početku klizanja dominantan mehanizam abrazija a zatim adhezija do određenog broja ciklusa kada se produkti habanja uklanjaju iz kontaktne zone. Pri daljem klizanju ponovo preovlađuje abrazija i tako se smena dominantnog mehanizma habanja periodično ponavlja. Uklanjanje produkata habanja iz kontaktne zone utiče, dakle, na brzinu habanja i praćeno je neočekivanim smanjenjem i povećanjem koeficijenta trenja.

Pri najmanjem opterećenju legure martenzitne mikrostrukture ukupni gubitak materijala je mali, što ukazuje na teže odvajanje oksidnog filma i dominantnu abraziju. Sa vremenom klizanja odvajaju se delovi oksidnog filma, usitnjavaju se i doprinose većem abrazivnom habanju i koeficijentu trenja. Relativno krupne čestice oksida i produkata habanja nakupljene u aglomeratima na površini kontaktne zone govore u prilog tome da je oksidni film boljih zaštitnih svojstava što za rezultat ima malo koroziono habanje. Sa povećanjem opterećenja do 500 mN zastupljenost korozionog habanja se naglo povećava. Usled lakšeg odvajanja oksidnog filma površina legure je aktivnija, što dovodi do tribo-hemijskih reakcija i većeg gubitka materijala. Brzina habanja je velika, produkti habanja su finije čestice koje su ravnomerno raspoređene na površini kontaktne zone tako da je manje trenje i pliće oštećenje površine abrazijom. Pri opterećenjima  $> 500$  mN zastupljenost korozionog habanja se smanjuje, skinuti materijal se uklanja iz kontaktne zone i preovlađuje abrazivno habanje sa znacima adhezije. Tokom habanja pri najvećem kontaktnom opterećenju od 1000 mN postojeći oksidni film se uklanja na samom početku klizanja, produkti habanja nisu u kontaktu sa površinom  $Al_2O_3$  para i, kako je sprečeno obnavljanje oksidnog filma u zoni kontakta a time i veći gubitak materijala, povećava se površina direktnog kontakta legure i  $Al_2O_3$  para, što dovodi do tribo hemijskih reakcija i promene dominantnog mehanizma habanja. Naime, prema nekim istraživanjima [234,236,307] pri velikom opterećenju ili brzini klizanja može doći do velikog zagrevanja kontaktne površine legure i

omekšavanja površinskog sloja. Hager i saradnici [236] navode da se sa povišenjem temperature do 450 °C smanjuje zatezna čvrstoća legure Ti-6Al-4V za  $\approx 50\%$ , pritisna i smicajna čvrstoća za 40 %, a modul elastičnosti za 20 %. Usled toga dolazi do izrazite plastične deformacije površinskog sloja i smanjenja brzine habanja. Transfer materijala usled izražene adhezije doprinosi znatnom smanjenju sile trenja. Dakle, kada je veća količina produkata habanja prisutna u kontaktnoj zoni dominantan mehanizam habanja je abrazija i velika je brzina habanja. Prema Molinari-ju i saradnicima [304] legura je maksimalne otpornosti prema habanju pri kombinaciji opterećenja i brzine klizanja, koja obezbeđuje minimalno koroziono habanje a ne dovodi do intezivne delaminacije materijala. Isti autori navode da na promenu dominantnog mehanizma habanja više utiče brzina klizanja. Međutim, prema Dong-u i Bell-u [234] promena mehanizma habanja zavisi od kontaktnog opterećenja, što se i ovde pokazalo. Promena dominantnog mehanizma habanja sa brzinom klizanja se ne zapaža, verovatno stoga što su primenjene brzine klizanja znatno manje od onih u literaturi [234,304]. Uticaj brzine klizanja ogleda se u smanjenju kontaktnog opterećenja pri kom dolazi do promene korozionog u adhezivno habanje.

Usled manje kohezije čvrstoće i adherentnosti, oksidni film na površini legure globularne mikrostrukture lako se odvaja već pri najmanjem opterećenju i brzini klizanja (slike 9.31 i 9.32). Pored sloja relativno finih čestica oksida i produkata habanja u zoni kontakta, koje dodatno dovode do abrazije i povećanja trenja, zapažaju se uklonjeni produkti habanja u okolini većih oštećenja, što ukazuje na veliku brzinu habanja. Sa povećanjem opterećenja zastupljenost korozionog habanja se smanjuje, manja je brzina habanja, ali se sloj finih oksidnih čestica u kontaktnoj zoni javlja sve do najvećih opterećenja kada preovlađuje delaminacija materijala. Sa povećanjem brzine klizanja učešće korozionog habanja se smanjuje, ali je abrazija i dalje dominantni mehanizam habanja pri opterećenjima  $\leq 500$  mN. Pri većim opterećenjima brzina klizanja ne pokazuje veći uticaj.

Koroziono habanje je zastupljeno i kod legure ravnoosne mikrostrukture, ali samo pri malim opterećenjima i najmanjoj brzini klizanja (slike 9.27 i 9.28). Mala količina finih čestica, nastalih odvajanjem i lomom tankog oksidnog filma na površini traga, ukazuje da je već pri malom opterećenju ostvaren direktni kontakt sa površinom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para što ima za posledicu plastičnu deformaciju površinskog sloja i pojavu delaminacije materijala usled adhezivnog habanja. Manja zastupljenost korozionog habanja nego u slučaju legure martenzitne i globularne mikrostrukture doprinosi manjem gubitku materijala i brzini habanja posebno pri kritičnom opterećenju i brzini

klizanja. Sa povećanjem opterećenja i brzine klizanja preovlađuje adhezivno habanje. S obzirom na to da titan karakteriše mala toplotna provodljivost pri velikom opterećenju, naročito pri klizanju u kontaktu sa materijalom, takođe, male toplotne provodljivosti kao što je  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , može se jako povisiti temperatura kontaktne površine, što dovodi do stvaranja tribo sloja koji smanjuje brzinu habanja i silu trenja. Pri odvijanju tribo hemijskih reakcija dolazi do oksidacije površine legure titana, ali i redukcije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [234]. Stvaranje oksida smanjuje habanje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kao i trenje tribološkog para. Međutim, redukcija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para i stvaranje intermetalnih jedinjenja kao što je  $\text{Ti}_3\text{Al}$  dovodi do njegovog većeg habanja. Pri relativno maloj brzini klizanja ili malom opterećenju brzina rasta oksidnog filma je toliko mala da se on lako uklanja. Kako u tom slučaju nema difuzione barijere između Ti-6Al-4V ELI i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para, koja smanjuje brzinu redukcije  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dolazi do stvaranja tribo sloja na površini  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para. Sa vremenom klizanja povećava se debljina tribo sloja krtijeg od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , što pri većoj privlačnoj sili može dovesti do pojave mikro prslina i čak odvajanja tribo sloja. Kada se pri kritičnom kontaktnom opterećenju ili brzini klizanja postigne toliko velika brzina oksidacije da oksidni film efikasno deluje kao difuziona barijera smanjuje se brzina habanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pri tome veći uticaj pokazuje brzina klizanja. Dong i Bell [234] su potvrdili ovu hipotezu otkrivajući  $\text{Ti}_3\text{Al}$  i zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u produktima habanja tribološkog para  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-6Al-4V}$ . Prema ovim autorima brzina habanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se prvo povećava sa povećanjem brzine klizanja ili opterećenja, a zatim smanjuje. Međutim, utvrđeno je da se koeficijent trenja tribološkog para smanjuje sa povećanjem bilo brzine klizanja bilo kontaktnog opterećenja. Imajući to u vidu, može se pretpostaviti da smanjenju koeficijenta trenja legure ravnoosne mikrostrukture doprinosi odvijanje tribo-hemijskih reakcija. Fazni sastav kontaktne zone i produkata habanja nije detaljno ispitan, ali se na osnovu SEM analize kontaktne površine legure primenom BSE slike i pojave krupnijih čestica drugačijeg kontrasta može pretpostaviti prisustvo  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . U prilog tome govori i činjenica da je zastupljenost korozionog habanja veoma mala.

Jedan od razloga lošijih frikcionih svojstava legure lamelarne mikrostrukture je nemogućnost stvaranja oksidnog filma dobrih zaštitnih svojstava. Nehomogen i porozan film se lako uklanja, a tokom habanja teško obnavlja zbog male otpornosti legure prema plastičnoj deformaciji čak i pri najmanjem kontaktnom pritisku. Naime, do većih oštećenja usled plastične deformacije površinskog sloja legure i adhezivnog habanja dolazi već pri najmanjem opterećenju i brzini klizanja (slike 9.25 i 9.26). Sa povećanjem kontaktnog opterećenja do kritičnih 500 mN povećava se delaminacija materijala, što doprinosi povećanju gubitka materijala i brzine habanja. Međutim,



habanje se odvija mnogo manjom brzinom nego u slučaju martenzitne ili globularne mikrostrukture, jer je usled izražene adhezivnosti i tribo hemijskih reakcija mala površina direktnog kontakta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para sa površinom legure. S druge strane, trenje se smanjuje usled dobre adhezivnosti u zoni kontakta. Na to ukazuje i mala količina produkata habanja u okolini traga. Do kritičnog opterećenja na brzinu habanja i koeficijent trenja utiče i brzina klizanja. Brzina habanja se sa povećanjem brzine klizanja povećava, dok se trenje smanjuje zbog sve većeg transfera materijala na površinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para. Pojava krupnijih čestica drugačije prirode pri većem opterećenju i brzini klizanja ukazuje da i brzina habanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para pokazuje sličan trend promene.

### ***10.2.2.3. Uticaj Ringer-ovog rastvora***

Tribološko ponašanje legure Ti-6Al-4V ELI pri linearno naizmeničnom kretanju se bitno menja u prisustvu Ringer-ovog rastvora kao lubrikanta. Mada pokazuje sličan trend promena sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja kao pri habanju na vazduhu, specifična brzina habanja se smanjuje [309] a samim tim se menja geometrija i stepen nastalog oštećenja (slike 9.17-9.32). Frikciona svojstva se, pak, u prisustvu Ringer-ovog rastvora pogoršavaju (slika 9.14), što je posebno izraženo pri malim opterećenjima i najmanjoj brzini klizanja. Međutim, promena koeficijenta trenja sa povećanjem kontaktnog opterećenja i brzine klizanja nije jednoznačna i zavisi od mikrostrukturnog stanja legure.

Pri habanju bez lubrikanta gubitak materijala odnosno brzina habanja je kontrolisana u izvesnoj meri karakteristikama oksidnog filma, koji se stvara na vazduhu. Smatra se da je oksidni film, koji je uvek prisutan na površini titana, tanak i da se pri srednjim ili velikim opterećenjima lako uklanja [312]. To ima za posledicu direktan kontakt legure titana sa materijalom kontaktnog para, što dovodi do promene mehanizma habanja. Pored abrazivnog habanja, osnovnog mehanizma habanja mekšeg materijala tvrđim, dolazi do izrazite adhezije koja zavisi od metalurške kompatibilnosti i deformacionog ponašanja legure. Što je veća plastična deformacija legure, površina je aktivnija i veća je mogućnost stvaranja tribo sloja. Tome doprinosi i veće zagrevanje površine nego u prisustvu lubrikanta, posebno pri većim opterećenjima i brzini klizanja. Stvaranjem tribo sloja smanjuje se koeficijent habanja i sila trenja.

Tako su minimalna (0,05) i maksimalna (0,8) vrednost koeficijenta trenja pri klizanju na vazduhu dva puta manje nego sa Ringer-ovim rastvorom u kontaktnoj zoni i postižu se kod legure martenzitne mikrostrukture (slika 10.4). Oštećenja su u tom

slučaju manja i dublja, što ukazuje na veći gubitak materijala delaminacijom (slike 9.23 i 9.24), ali se usled transfera materijala na površinu kontaktnog para i dobro prijanjanje sloja znatno smanjuje trenje. Sa povećanjem opterećenja povećava se brzina stvaranja tribo sloja, koji doprinosi daljem smanjenju koeficijenta trenja. Najmanji koeficijent trenja veoma blizak koeficijentu trenja kosti (0,02 [32]) se dobija pri najmanjoj brzini klizanja, koja obezbeđuje najveću prekrivenost kontaktne površine produktima tribo hemijskih reakcija. Pri većim brzinama klizanja dolazi do većeg naprezanja tribo sloja kontaktnog para i pojave novih produkata habanja u zoni kontakta, koji putem abrazije doprinose povećanju brzine habanja. Kritično opterećenje i u ovom slučaju je srednje opterećenje od 500 mN.

Koeficijent trenja ima slične vrednosti (0,11-0,75) i kada je mikrostruktura legure drugačije morfologije. Međutim, različit trend promene koeficijenta trenja sa brzinom klizanja (slike 9.15 i 10.4b, d i f) i pojava manje ili veće količine produkata habanja u zoni kontakta ukazuju na različitu zastupljenost pojedinih mehanizama habanja, koji zavise od morfologije i odnosa udela faza u mikrostrukturi. Kod legure lamelarne mikrostrukture koeficijent trenja se smanjuje sa povećanjem kontaktnog opterećenja nezavisno od brzine klizanja. Veći koeficijent trenja pri najmanjoj brzini klizanja, naročito pri malim opterećenjima, relativno glatka površina oštećenja i mala količina produkata habanja izvan traga (slike 9.17 i 9.18) je rezultat većeg doprinosa abrazivnog habanja i afiniteta  $Al_2O_3$  para prema leguri veće sposobnosti ojačavanja. Sa povećanjem brzine klizanja povećava se zastupljenost transfera materijala ali i brzina habanja  $Al_2O_3$  para, tako da se čestice odvojene sa površine  $Al_2O_3$  para javljaju pri manjim opterećenjima (slika 9.19).

Pri habanju legure zrnaste mikrostrukture bez prisustva lubrikanta deluju isti mehanizmi kao u slučaju mikrostrukture acikularne morfologije. Međutim, do izrazite delaminacije materijala dolazi već pri najmanjem opterećenju i brzini klizanja (slike 9.20-9.22), što znatno smanjuje trenje pa je vrednost koeficijenta trenja  $\approx 0,25$  (slika 10.4b). Pri većem opterećenju dolazi do naglog odvajanja tribo sloja i usitnjavanja čestica koje se zadržavaju u zoni kontakta i doprinose većem habanju i trenju. Ipak, produkti habanja nisu toliko ojačali deformacijom da bi se oštećenje znatno povećalo abrazijom. Kada se nagomilavanjem tih čestica pri opterećenju od 500 mN obrazuje sloj koji potpuno odvajava kontaktne površine para smanjuje se brzina habanja i sila trenja (koeficijent trenja se smanjuje od  $\approx 0,42$  do 0,18-0,29), što je više izraženo kod legure globularne mikrostrukture. Pri kontaktnim opterećenjima  $\geq 500$  mN stvara se stabilniji tribo sloj, koji doprinosi smanjenju kako koeficijenta habanja tako i koeficijenta trenja.

Sa povećanjem brzine klizanja potpuna prekrivenost oštećenja česticama tribo sloja se javlja pri još manjem kontaktnom opterećenju, ali su produkti habanja prisutni u kontaktnoj zoni i pri najvećem opterećenju. Pri tome je njihovo učešće u ukupnom procesu habanja znatno manje kod legure ravnosne mikrostrukture, što se manifestuje manjim oštećenjem.

Pri habanju u Ringer-ovom rastvoru smanjuje se adhezivno habanje usled podmazivanja kontaktne površine i manje metalurške kompatibilnosti, što dovodi do smanjenja koeficijenta habanja. Adhezija kontaktnih površina zavisi od afiniteta materijala kontaktnog para prema habanom materijalu i njegove otpornosti prema plastičnoj deformaciji [312]. S obzirom na to da  $Al_2O_3$  pokazuje veliki afinitet prema titanu, moglo se očekivati da je legura Ti-6Al-4V ELI podložna adhezivnom habanju. Međutim, stvaranjem  $TiO_2$  oksida na kontaktnoj površini legure menja se priroda veze materijala u kontaktu, što ima za posledicu smanjenje metalurške kompatibilnosti i tendencije ka adheziji. Takođe je efikasnost podmazivanja veća u prisustvu oksidnog filma zbog veće kvašljivosti  $TiO_2$  oksida u odnosu na titan i legure titana. Kako se u prisustvu Ringer-ovog rastvora odvija koroziono habanje legure Ti-6Al-4V ELI i oštećeni oksidni film obnavlja tokom habanja, pri malim opterećenjima preovlađuje abrazivno habanje. Oštećenja kontaktne površine su veća, ali plića i manje reljefna zbog manjeg gubitka materijala. Pri tome, zastupljenost adhezivnog habanja zavisi od stabilnosti oksidnog filma i brzine kojom se obnavlja. Otuda efekat nije isti kod legure različitog mikrostrukturnog stanja.

### **10.3. UTICAJ MIKROSTRUKTURE NA KOROZIONA SVOJSTVA**

#### **10.3.1. Spontana oksidacija u fiziološkom rastvoru**

Pri izlaganju Ringer-ovom rastvoru na temperaturi ljudskog tela ( $37\text{ }^{\circ}C$ ) obe ispitivane legure spontano pasiviraju (slike 9.37a i 9.92a). Stvaraju se zaštitni oksidni filmovi debljine 1-4 nm [313], koji deluju kao barijera za dalje rastvaranje legura što doprinosi smanjenju brzine korozije. Činjenica da se potencijal otvorenog kola  $E_{ok}$  pri uspostavljanju stacionarnog stanja kreće u uskom opsegu (50-80 mV (Ag/AgCl)) ukazuje da su oksidi spontano stvoreni na površini legura Ti-6Al-4V ELI i Ti-13Nb-13Zr različitog mikrostrukturnog stanja sličnih zaštitnih svojstava. To se moglo i očekivati, s obzirom na to da oksidni film nastao spontano u fiziološkom rastvoru ili pri

anodnoj polarizaciji gradi pretežno  $\text{TiO}_2$  dobrih zaštitnih svojstava [248-250]. Mada na uspostavljene stabilne vrednosti  $E_{ok}$  može uticati kvalitet pripreme površine [254], one se prema Pourbaix-ovom dijagramu za sistem Ti- $\text{H}_2\text{O}$  na 37 °C [272] nalaze u oblasti stvaranja stabilnog  $\text{TiO}_2$  oksida. Ipak, brzina kojom se pasivira površina legure i karakteristike stvorenih oksidnih filmova zavise od hemijskog sastava legure i primenjene termičke odnosno termomehaničke obrade.

Stvaranje stabilnih oksidnih filmova se brže odvija na površini legure Ti-6Al-4V ELI, nezavisno od mikrostrukture. Pri tome se pasivno stanje uspostavlja najbrže kod legure globularne, a zatim martenzitne i ravnoosne mikrostrukture. Pasivni film se najsporije stvara na površini legure lamelarne mikrostrukture, što ujedno znači da je i najdeblji. Alves i saradnici [255] su pokazali da se debljina pasivnog filma povećava sa vremenom držanja legure Ti-6Al-4V u Hank-ovom rastvoru na temperaturi ljudskog tela usled veće brzine rasta spoljašnjeg poroznog sloja. Naime, prema fizičkom modelu rasta dvoslojnog pasivnog filma, koji je predložila ova grupa autora, porozni sloj počinje da se stvara odmah nakon potapanja u rastvor temperature ljudskog tela, dok se pri držanju legure u rastvoru sobne temperature on stvara tek posle dužeg vremena. Pokazalo se, takođe, da su oksidni filmovi stvoreni spontano na površini legure martenzitne i lamelarne mikrostrukture, iako različite debljine, veće otpornosti i stabilniji nego oni obrazovani na površini legure zrnaste mikrostrukture, što se može pripisati unutrašnjem barijernom sloju veće otpornosti. Lošijim zaštitnim svojstvima oksidnog filma na površini legure globularne mikrostrukture doprinosi veća zastupljenost  $\text{V}_2\text{O}_3$  oksida nego u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture, što je utvrđeno impedansnim merenjem i rendgenostrukturalnom analizom površine korodirane u Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi. Da prisustvo ovog oksida narušava stabilnost pasivnog filma, ukazuju procesi rastvaranja i repasivacije, koji se odvijaju tokom vremena. Prema literaturnim podacima [255] pasivni film nastao u rastvoru na 37 °C je manje stabilan od filma koji se stvara na 25 °C usled većeg rastvaranja  $\text{V}_2\text{O}_3$  oksida, koje se dalje ubrzava prisustvom  $\text{Cl}^-$  jona u rastvoru.

Pasivacija površine hladno valjane legure Ti-13Nb-13Zr se, pak, spontano odvija pri najmanjem potencijalu otvorenog kola (50 mV (Ag/AgCl)), što ukazuje na stvaranje oksidnog filma manje stabilnosti nego u slučaju termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI. Rast oksidnog filma se odvija veoma sporo, jer se nakon stvaranja sloja  $\text{TiO}_2$  oksida menja njegova struktura ugradnjom  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{ZrO}_2$  oksida. U literaturi [32,237] se navodi da se stvaranjem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oksida, koji je hemijski stabilniji i teže rastvorljiv od  $\text{V}_2\text{O}_3$  oksida, povećava otpornost pasivnog filma na površini legure Ti-

13Nb-13Zr. Međutim, pokazalo se da ipak dolazi do izvesnog rastvaranja što doprinosi manjoj stabilnosti oksidnog filma.

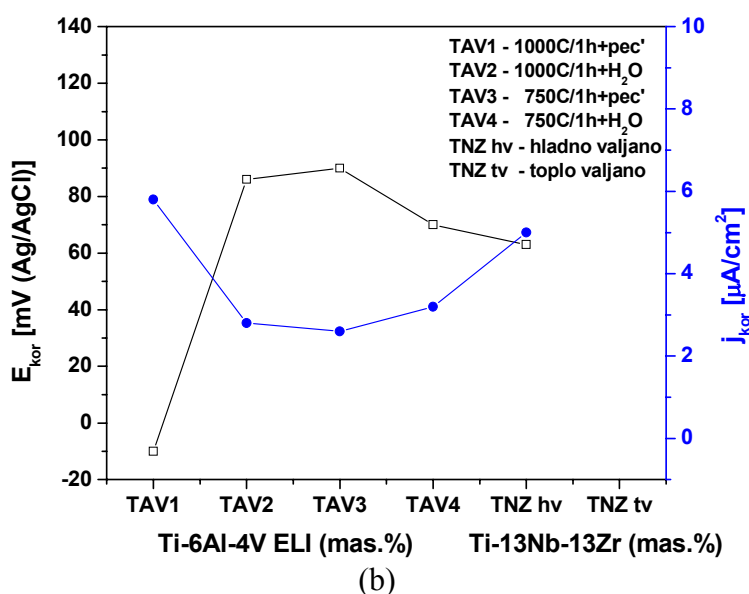
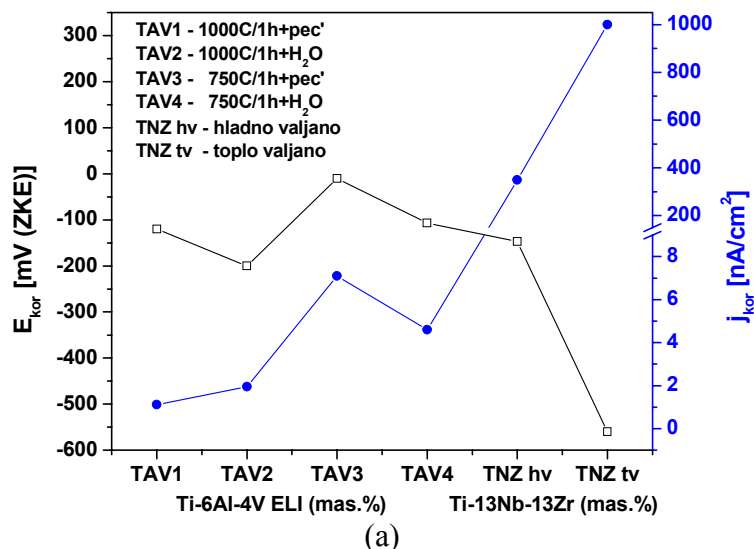
### 10.3.2. Ponašanje pri anodnoj polarizaciji

Snimanje krivih anodne polarizacije u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj temperaturi pokazalo je da se ispitivane legure slično ponašaju pri anodnom rastvaranju. Obe legure, nezavisno od mikrostrukturnog stanja, pokazuju pasivno stanje i postojane su prema piting ili koroziji u pukotini do potencijala od 4 V (ZKE) (slike 9.33b i 9.88b). Ima podataka da piting potencijal toplo valjane i kovane legure Ti-6Al-4V u 2 M HCl rastvoru na 37 °C iznosi 5,9 V (ZKE) [237]. Legiranje titana niobijumom i cirkonijumom doprinosi znatnom poboljšanju otpornosti prema piting koroziji. Vrednost piting potencijala za rastvarajuće žarenu ili starenu leguru Ti-13Nb-13Zr u 5 M HCl rastvoru na 37 °C je veća 22,8 V (ZKE) [237] i prevazilazi vrednosti koje se postižu u ljudskom telu [281]. Stoga se piting korozija ne može javiti u *in vivo* uslovima, čak i pri veoma dugoj eksploataciji implanata.

Relativno male gustine struje pasivacije i gustine struje korozije  $j_{kor}$  reda veličina  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> ukazuju na malu brzinu korozije odnosno veliku korozionu otpornost obe legure. Do sličnih rezultata su došli Assis i saradnici [241] ispitivanjem korozionog ponašanja legura Ti-6Al-4V, Ti-13Nb-13Zr i Ti-4Nb-15Zr u Hank-ovom rastvoru i Robin i saradnici [242] za legure Ti-6Al-4V i Ti-xNb-13Zr ( $x = 5, 13$  i  $20$ ) u Ringer-ovom rastvoru na 37 °C. Razlike u vrednostima korozionog potencijala  $E_{kor}$  i gustine struje korozije  $j_{kor}$  (slika 10.5a), međutim, ukazuju da legure nisu iste korozione postojanosti i da se ona može poboljšati određenim režimom termičke odnosno termomehaničke obrade.

Tako se manja brzina rastvaranja legure Ti-6Al-4V ELI postiže zrnastom mikrostrukturom, koja nastaje rastvarajućim žarenjem u dvofaznoj ( $\alpha+\beta$ ) oblasti. Pozitivnija vrednost  $E_{kor}$  i oblast pasivacije u širem opsegu potencijala ( $\approx 0,85$  V) ukazuje na stvaranje stabilnijeg oksidnog filma i veću korozionu otpornost legure ravnoosne mikrostrukture u odnosu na leguru globularne mikrostrukture. Gustina struje pasivacije se sa povišenjem temperature rastvarajućeg žarenja legure ne menja mnogo. Međutim, negativnije vrednosti korozionog potencijala i početak pasivacije pri većim potencijalima ukazuju na manju korozionu postojanost legure acikularne mikrostrukture i stvaranje debljeg oksidnog filma. Naime, gustina struje se povećava sa potencijalom sve dok se debljina oksidnog filma ne poveća toliko da kompenzuje dalje povećanje

potencijala, tako da se gustina struje ne menja. Takođe se oblast sekundarne pasivacije iznad 1,9 V (ZKE) pomera ka većim gustinama struje, što znači da je veće rastvaranje legure acikularne mikrostrukture nastale rastvarajućim žarenjem u jednofaznoj  $\beta$  oblasti.



Slika 10.5. Korozijski potencijal  $E_{kor}$  i gustina struje korozijske  $j_{kor}$  za legure različitog mikrostrukturnog stanja u prirodno aerisanom Ringer-ovom rastvoru na sobnoj (a) i temperaturi od 37 °C (b).

Mada male oscilacije u gustini struje pri potencijalima sekundarne pasivacije legure globularne mikrostrukture govore o izvesnoj nestabilnosti oksidnog filma, gustine struje sekundarne pasivacije legure ravnoosne i globularne mikrostrukture su za jedan do dva reda veličina manje nego u slučaju lamelarne i martenzitne mikrostrukture. Pri tome je oblast sekundarne pasivacije najšira (1,05 V) u slučaju legure lamelarne mikrostrukture.

Prelaz aktivnog u pasivno stanje, koji je u ovom slučaju više izražen kod legure acikularne mikrostrukture, i pojava sekundarne pasivacije zapažena je od strane više autora [238,313]. Ramires i Guastaldi [238] smatraju da je taj proces povezan sa povećanjem debljine oksidnog filma na površini, dok Marino i saradnici [313] navode da je u pitanju stvaranje sekundarnih oksida ili fazni preobražaj.

Razlika u korozionom ponašanju legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po različitim režimima može se objasniti nastalim faznim i morfološkim promenama u mikrostrukтури, koje su praćene odgovarajućom preraspodelom legirajućih elemenata između faza. Sa povećanjem odnosa udela  $\alpha$  i  $\beta$  faze povećava se gustina struje pasivacije usled stvaranja mikrogalvanskog sprega između ove dve faze [97]. Naime, aluminijum je  $\alpha$  stabilisajući element koji se znatno rastvara i u  $\beta$  fazi. Vanadijum je, pak,  $\beta$  stabilisajući element ograničene rastvorljivosti u  $\alpha$  fazi. Pri zagrevanju na povišenim temperaturama aluminijum teži da segregira u  $\alpha$  fazu, a vanadijum u  $\beta$  fazu. Pri tome je obogaćenje  $\alpha$  faze aluminijumom veće što je manji zapreminski udeo  $\alpha$  faze u mikrostrukтури odnosno što je viša temperatura zagrevanja. Prema pseudo binarnom faznom dijagramu (slika 2.2) promena sastava  $\alpha$  faze sa temperaturom manje je izražena nego u slučaju  $\beta$  faze. Saglasno tome, gustina struje pasivacije legure Ti-6Al-4V ELI povećava se sa odnosom udela  $\alpha$  i  $\beta$  faze sledećim redom: globularna < ravnoosna < lamelarna mikrostrukтура.

Neravnomerna raspodela legirajućih elemenata između  $\alpha$  i  $\beta$  faze dovodi do stvaranja nestabilnog pasivnog filma usled razlike u slobodnoj energiji stvaranja oksida prisutnih legirajućih elemenata [97]. S obzirom na to da  $\alpha$  faza sadrži više aluminijuma nego  $\beta$  faza, oksidni film će iznad  $\alpha$  faze biti bogatiji aluminijumom dok će oksidni film iznad  $\beta$  faze biti bogatiji vanadijumom [244] što je rendgenostrukturalnom analizom i potvrđeno (slika 9.36). Veći udeo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_3$  oksida je utvrđen u pasivnom filmu na površini legure ravnoosne i globularne mikrostrukture nego u slučaju legure acikularne mikrostrukture nastale hlađenjem iz  $\beta$  oblasti. Mnogi autori navode da se oksidi vanadijuma brže rastvaraju od ostalih oksida u pasivnom filmu i da stoga njihovo prisustvo negativno utiče na stabilnost pasivnog filma, što doprinosi smanjenju korozione otpornosti legure Ti-6Al-4V [210,244]. To je u saglasnosti sa zapažanjima Atapour-a i saradnika [295] o manjoj korozionoj otpornosti  $\beta$  faze u odnosu na  $\alpha$  fazu i njenom preferentnom rastvaranju u 3,5 M HCl ratvoru na 35 °C. Drugi autori, pak, navode da se  $\text{V}_2\text{O}_3$  oksid lako identifikuje [244,249] i da se u rastvoru nalaze  $\text{Al}^{3+}$  joni a ne joni vanadijuma i titana [247]. Manja zastupljenost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oksida u pasivnom filmu na površini legure acikularne mikrostrukture, posebno u slučaju legure lamelarne

mikrostrukture, govori u prilog tome. Naime,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{V}_2\text{O}_3$  oksid se lako identifikuju dok se prisustvo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oksida teško otkriva, što može biti posledica veoma tankog filma koji nastaje ponovnim aktiviranjem površine na mestu rastvaranja ovog oksida. Ravnomernija raspodela legirajućih elemenata između faza u slučaju legure martenzitne mikrostrukture, koja se obrazuje bezdifuzionom transformacijom, doprinosi stvaranju homogenijeg pasivnog filma sa pretežno  $\text{TiO}_2$  oksidom i malom količinom oksida aluminijuma i vanadijuma. Međutim, pasivnost legure u velikoj meri zavisi i od količine  $\alpha/\beta$  međufaznih graničnih površina na kojima se oksidni film lomi zbog različite brzine stvaranja oksida iznad faza različitog sastava. Stoga, nešto veća gustina struje pasivacije pri višim potencijalima u odnosu na leguru zrnaste mikrostrukture može biti rezultat finije acikularne morfologije i veće količine međufaznih granica.

Veća gustina struje u celom ispitivanom opsegu potencijala (slika 9.88b) i negativnije vrednosti korozionog potencijala (slika 10.4a) ukazuju na manju korozionu otpornost termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr u odnosu na leguru Ti-6Al-4V ELI. Mada se u literaturi navodi da dovoljna količina jako pasivirajućih elemenata niobijuma i cirkonijuma i njihova ravnomerna raspodela mogu doprineti većoj korozionoj otpornosti legure [97,242], termički obrađena legura Ti-6Al-4V ELI pokazuje nešto bolju korozionu otpornost u datim uslovima nezavisno od mikrostrukturnog stanja. Pri tome, legura Ti-13Nb-13Zr postiže bolju otpornost prema koroziji kada je u hladno valjanom stanju. Vrednost  $E_{kor}$  je uprediva sa korozionim potencijalom legure Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture. Na anodnoj krivoj se umesto prvog platoa javlja pseudo plato do 1,5 V (ZKE), a sekundarna pasivacija pri gustini struje većoj za red veličina nego u slučaju legure Ti-6Al-4V ELI martenzitne mikrostrukture. Međutim, nakon toplog valjanja i kaljenja iz  $\beta$  oblasti nastaje pomeranje anodne krive ka još većim gustinama struje, što znači da se povećava brzina rastvaranja. Na pogoršanje otpornosti i manju stabilnost pasivnog filma ukazuju, takođe, izrazito negativna vrednost korozionog potencijala i skoro tri puta veća gustina struje korozije nego u slučaju hladno valjane legure. Ovakvo ponašanje toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr je rezultat veće heterogenizacije mikrostrukture. Naime, zadržana  $\beta$  faza, prisutna u većoj količini nego u slučaju hladno valjane legure, bogatija je niobijumom i cirkonijumom, što je praćeno osiromašenjem martenzitne  $\alpha'$  faze. Usled toga se na površini legure stvara  $\text{TiO}_2$  oksidni film sa manjim udelom neravnomernije raspoređenog  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oksida (slika 9.91), što smanjuje stabilnost filma.

Pozitivnije vrednosti  $E_{kor}$  i gustina struje korozije reda veličina  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> u svim slučajevima (slika 10.5b) ukazuju da obe legure zadržavaju dobra koroziona



svojstva i kada su izložene polarizaciji u Ringer-ovom rastvoru na temperaturi ljudskog tela (37 °C). Položaj anodnih krivih (slike 9.37b i 9.92b) i vrednosti  $j_{kor}$  veće za dva reda veličina nego u slučaju ispitivanja na sobnoj temperaturi, međutim, ukazuju da su pasivni filmovi koji se stvaraju na površini legure Ti-6Al-4V ELI znatno manje stabilnosti nego anodni filmovi stvoreni tokom polarizacije na sobnoj temperaturi. Pri tome dolazi do znatnog pogoršanja korozijske otpornosti legure globularne i lamelarne mikrostrukture, što ukazuje na manju kompaktnost oksidnih filmova nego u slučaju legure ravnoosne i martenzitne mikrostrukture. S druge strane, viša temperatura Ringer-ovog rastvora pokazuje manji uticaj na korozijsku otpornost legure Ti-13Nb-13Zr (vrednosti  $j_{kor}$  su veće za red veličina) tako da se brzina korozijske povećava sledećim redom: ravnoosna Ti-6Al-4V ELI < martenzitna Ti-6Al-4V ELI < globularna Ti-6Al-4V ELI < hladno valjana Ti-13Nb-13Zr < lamelarna Ti-6Al-4V ELI. Vrednosti  $j_{kor}$  za hladno valjanu leguru Ti-13Nb-13Zr i leguru Ti-6Al-4V ELI lamelarne mikrostrukture su bliske i približno 2 puta veće od onih za leguru Ti-6Al-4V ELI ravnoosne, globularne i martenzitne mikrostrukture, što znači da se stvaraju porozniji pasivni filmovi. Negativnija vrednost  $E_{kor}$ , pak, ukazuje da uprkos prisustva pasivnog filma legura Ti-6Al-4V ELI lamelarne mikrostrukture pokazuje relativno veliku sklonost ka daljem rastvaranju što je posledica drugačijeg sastava legure i raspodele legirajućih elemenata.

Poređenje dobijenih vrednosti  $j_{kor}$  sa literaturnim podacima nije lako izvesti, s obzirom na to da gustina struje korozijske (kao i pasivacije) legura titana zavisi od kvaliteta pripreme površine, primenjene termičke obrade pa čak i vremena izlaganja dejstvu korozijske sredine [239]. Tako Robin i saradnici [242] navode vrednosti gustine struje korozijske za komercijalnu leguru Ti-6Al-4V dvofazne mikrostrukture sa grubom pločastom  $\alpha$  fazom i intergranularnom  $\beta$  fazom i laboratorijski izrađenu leguru Ti-13Nb-13Zr martenzitne  $\alpha'$  mikrostrukture u Ringer-ovom rastvoru na 37 °C i pH vrednosti 7,5 koje su za red veličina manje, što ukazuje na veću kompaktnost pasivnog filma. Međutim, prema ovim autorima pasivni film na površini legure Ti-6Al-4V manje je stabilan od pasivnog filma stvorenog na površini legure Ti-13Nb-13Zr ( $j_{kor} = 0,41$  i  $0,12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respektivno). Pri tome, autori navode da boljoj korozijskoj otpornosti legure Ti-13Nb-13Zr doprinosi veća otpornost unutrašnjeg kompaktnog sloja pasivnog filma nego u slučaju legure Ti-6Al-4V ( $R_b = 2,7 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}^2$  i  $5,5 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}^2$ , respektivno). Naime, oni su pokazali da je pasivni film u oba slučaja dvoslojan (čine ga unutrašnji barijerni sloj koji je kompaktna i spoljašnji porozni sloj) i da korozijska otpornost legure određuje otpornost unutrašnjeg kompaktnog sloja 4-5 redova veličina veća od otpornosti spoljašnjeg poroznog sloja ( $R_p = 1,56 \Omega\text{cm}^2$  i  $1,10 \Omega\text{cm}^2$ , respektivno). Pasivni film je

relativno tanak, ali je kompaktni sloj deblji od poroznog sloja (kapacitivnost je reda veličina  $10^{-6}$  F/cm<sup>2</sup> i  $10^{-5}$  F/cm<sup>2</sup>, respektivno). Osim toga, unutrašnji kompaktni sloj na površini legure Ti-6Al-4V je dva puta tanji nego u slučaju legure Ti-13Nb-13Zr dok je spoljašnji porozni sloj nešto deblji.

### 10.3.3. Karakteristike oksidnih filmova

Impedansna merenja izvedena na potencijalu otvorenog kola u Ringer-ovom rastvoru sobne temperature pokazala su da su obe legure podložne pasivaciji. Na površini legura se stvaraju dvoslojni pasivni filmovi dobrih zaštitnih svojstava (slike 9.34, 9.35, 9.89 i 9.90). Mada su pasivni filmovi stabilni u svim slučajevima, veća otpornost unutrašnjeg barijernog sloja pasivnog filma na površini legure Ti-6Al-4V ELI, osim kada je ravnoosne mikrostrukture, ukazuje na njenu veću korozionu otpornost. Otpornost kompaktnog barijernog sloja se kreće u opsegu od  $6,55 \cdot 10^3$ - $4,67 \cdot 10^6$   $\Omega\text{cm}^2$  i najveća je kada rastvarajućim žarenjem legure u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti nastane globularna mikrostruktura. Otpornost unutrašnjeg sloja pasivnog filma na površini legure Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture je istog reda veličina. Međutim, velika kapacitivnost ( $n_b \geq 0,93$ ) kompaktnog sloja, posebno u slučaju legure lamelarne mikrostrukture, ukazuje na bolja barijerna svojstva pasivnog filma koji se stvara na površini legure Ti-6Al-4V ELI rastvarajući žarene u  $\beta$  oblasti. U prilog tome govori i činjenica da je gustina struje korozije  $J_{kor}$  određena iz krive polarizacije 2,5-4 puta manja nego u slučaju legure globularne mikrostrukture (slika 10.5a). Barijerni sloj oksidnog filma na površini legure Ti-6Al-4V ELI ravnoosne mikrostrukture je znatno manje otpornosti (manja je za tri reda veličina u odnosu na otpornost barijernog sloja pasivnog filma najboljeg zaštitnog svojstva), jer je najtanji i male kapacitivnosti. Male vrednosti koeficijenta  $n_b$  ( $\approx 0,5$ ) u slučaju legure zrnaste mikrostrukture ukazuju da se difuzioni procesi odvijaju nezavisno od morfoloških karakteristika legure rastvarajući žarene u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti, ali da stvaranje debljeg sloja TiO<sub>2</sub> na površini legure globularne mikrostrukture doprinosi boljim barijernim svojstvima unutrašnjeg sloja pasivnog filma.

Naime, TiO<sub>2</sub> se uvek stvara uz samu površinu legure dok se Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obrazuje na graničnoj površini spoljašnji oksid/rastvor [248]. Brže odvijanje procesa difuzije kroz tanji barijerni sloj filma na površini legure ravnoosne mikrostrukture doprinosi, pak, stvaranju debljeg spoljašnjeg poroznog sloja sa ugrađenim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidima. Velika otpornost, reda veličina kompaktnog sloja najboljih zaštitnih svojstava, i skoro potpuna kapacitivnost spoljašnjeg sloja filma na površini legure obe

zrnaste mikrostrukture govori o stabilnom sloju male poroznosti, što može biti posledica manjeg rastvaranja oksida aluminijuma i vanadijuma ali i popunjavanja pora usled adsorpcije jona iz rastvora. Spoljašnji porozni sloj filma na površini legure martenzitne i lamelarne mikrostrukture gotovo je iste debljine, međutim, porozniji je i manje otpornosti za jedan odnosno dva reda veličina, respektivno. To se i moglo očekivati, s obzirom na to da je usled otežane difuzije kroz unutrašnji kompaktni sloj sporija ugradnja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_3$  u  $\text{TiO}_2$  oksidnoj osnovi.

Uprkos tome što je oksidni film na površini legure Ti-13Nb-13Zr najdeblji, slabijih je zaštitnih svojstava. Otpornost unutrašnjeg barijernog sloja je reda veličina  $10^4 \Omega\text{cm}^2$  i veća je samo od otpornosti unutrašnjeg sloja pasivnog filma na površini legure Ti-6Al-4V ELI ravnoosne mikrostrukture (vrednost  $R_b$  je veća za red veličina). Rezultati Robin-a i saradnika [242], pak, ukazuju suprotno što se može objasniti uticajem primenjenog režima termomehaničke obrade i temperature Ringer-ovog rastvora. Da temperatura Ringer-ovog rastvora više utiče na otpornost kompaktnog barijernog sloja pasivnog filma prisutnog na površini legure Ti-6Al-4V ELI potvrdila su i polarizaciona ispitivanja u Ringer-ovom rastvoru na temperaturi ljudskog tela. Kao što je navedeno u poglavlju 10.3.2, zaštitna svojstva barijernog sloja pasivnog filma na površini legure Ti-6Al-4V ELI se pogoršavaju sa temperaturom Ringer-ovog rastvora. U kojoj meri se otpornost barijernog sloja smanjuje zavisi od mikrostrukturnog stanja legure. Uticaj termomehaničkog režima se ogleda u znatno debljem barijernom sloju filma na površini hladno valjane nego toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr, koji je i boljih zaštitnih svojstava. Međutim, u oba slučaja barijerni sloj je nepotpune kapacitivnosti što ukazuje na odvijanje difuzionih procesa.

Prema istraživanju nekih autora [314] na površini legure Ti-13Nb-13Zr se stvara homogeni sloj mešovitog Ti-Nb-Zr oksida sa malim sadržajem  $\text{ZrO}_2$  oksida ( $\leq 8 \%$ ) usled manje brzine difuzije jona cirkonijuma u odnosu na jone titana, što je potvrdila i izvedena rendgenostrukturalna analiza (slika 9.91). To znači da smanjenju broja anjonskih praznina i povećanju kompaktnosti pasivnog filma, a time i povećanju korozione otpornosti legure, više doprinose joni  $\text{Nb}^{5+}$  koji uspešno zamenjuju katjone titana [244]. Stoga je veoma bitno da sadržaj niobijuma u leguri odgovara koncentraciji ovih grešaka. Kako prisustvo  $\text{Ti}^{2+}$  i  $\text{Ti}^{3+}$  jona u kompaktnom sloju filma dovodi do povećanja koncentracije anjonskih praznina moguće je da manjoj stabilnosti unutrašnjeg sloja pasivnog filma na površini legure Ti-13Nb-13Zr doprinosi pojava  $\text{TiO}$  i  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  oksida uz graničnu površinu legura/kompaktni sloj filma. Pri tome, većoj otpornosti barijernog

sloja pasivnog filma na površini hladno valjane legure doprinosi ravnomernija raspodela niobijuma u mikrostrukturi i veći udeo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oksida.

Spoljašnji porozni sloj pasivnog filma je u oba slučaja veoma male otpornosti (reda veličina  $10^2 \Omega\text{cm}^2$ ) i kapacitivnosti ( $\approx 10^{-12} \text{ F/cm}^2$ ), što ukazuje da su zaštitna svojstva ovog sloja još slabija iako je sloj iste debljine kao unutrašnji kompaktni sloj. Poroznost sloja je naročito izražena kada je legura Ti-13Nb-13Zr toplo valjana ( $n_p \approx 0,7$ ). Međutim, stvaranjem debelog i veoma poroznog sloja na površini implanta omogućava se brža osteointegracija [245]. Naime, ugradnjom komponenata fiziološkog rastvora kao, na primer, katjona kalcijuma i fosfatnih jona u pore sloja stvara se hidroksiapatit koji je po sastavu sličan kosti.

#### 10.3.4. Korelacija ponašanja pri habanju i koroziji

Dobro je poznato da korozija utiče na ponašanje legura titana pri habanju u fiziološkim rastvorima, ali i da habanje ubrzava napredovanje korozije. Khan i saradnici [315] navode da je koroziono habanje mnogo štetnije za legure Ti-6Al-4V i Ti-6Al-7Nb nego za CP Ti, Ti-15Mo, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-3Al-2,5V i Ti-13Nb-13Zr iako su one otpornije prema habanju, dok habanje negativnije utiče na korozionu postojanost CP Ti, Ti-15Mo, Ti-8Al-1Mo-1V i Ti-6Al-4V. Jednom pri habanju uklonjen pasivni film teško se repasivira, što ima za posledicu veće rastvaranje i prisustvo metalnih jona u rastvoru [316,317]. Kako do repasivacije dolazi samo na onom delu površine implanta gde je pasivni film oštećen, površinski oksidni film neće biti homogen i kompaktni. Pri tome, sloj filma nastao repasivacijom može biti drugačijeg sastava što utiče na korozionu otpornost implanta.

Na slici 10.2 prikazane su uporedo vrednosti koeficijenta makro habanja  $k$  i korozionog potencijala  $E_{kor}$  ispitivanih legura različitog mikrostrukturnog stanja određene za Ringer-ov rastvor na sobnoj temperaturi. Vidi se da legura Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture pokazuje najbolju, a toplo valjana legura Ti-13Nb-13Zr najlošiju kombinaciju otpornosti prema habanju i koroziji. S obzirom na to da makro habanje nije izvedeno uporedo sa i bez fiziološkog rastvora, efekat sinergije korozije i habanja na stepen oštećenja ispitivanih legura se mogao oceniti samo na mikro nivou, dakle, za manja opterećenja i brzine klizanja koje se inače i ostvaruju pri ljudskom hodu. Takođe, uticaj korozionog i mehaničkog oštećenja na razaranje i obnavljanje pasivnog filma određen je posredno i na osnovu istraživanja drugih autora jer elektrohemijaska ispitivanja nisu izvedena istovremeno sa habanjem ili nakon habanja.

Tako se na osnovu raspoloživih podataka može reći da stvaranje debljeg oksidnog filma velike kompaktnosti unutrašnjeg sloja na površini legure Ti-6Al-4V ELI veće tvrdoće, koju obezbeđuje acikularna mikrostruktura, doprinosi manjem gubitku materijala usled habanja. Osim toga, na oštećenom mestu se brže stvara novi sloj oksida nego u slučaju legure zrnaste mikrostrukture veće otpornosti prema koroziji, što dalje smanjuje brzinu habanja. Pri tome je oksidni film stvoren na površini legure martenzitne mikrostrukture veće kohezivne čvrstoće i bolje adherentnosti nego u slučaju legure lamelarne mikrostrukture tako da se tokom habanja teže odvaja od površine, pa je i oštećenje kontaktne površine manje. Pasivni film koji se stvara na površini legure Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture je tanji, manje kompaktnosti i ne prijanja dobro uz površinu legure zbog njene manje tvrdoće u stanju nakon rastvarajućeg žarenja u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti. Stoga se pod dejstvom opterećenja oksidni film lako odvaja od površine, a kako se teže obnavlja, naročito u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture, dolazi do habanja površine velikom brzinom. Gubitak materijala je u tom slučaju veći usled adhezivnog habanja nego što je usled korozionog habanja zastupljenog u većoj meri kod legure acikularne mikrostrukture.

Debeo film male kompaktnosti, koji se stvara na površini termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr, ne zadržava se dugo na kontaktnoj površini jer se zbog male kohezivne čvrstoće i slabije veze sa legurom manje tvrdoće lako lomi. Oksidni film se brzo stvara zbog manje postojanosti legure, posebno kada je u toplo valjanom stanju, ali se isto tako i brzo uklanja što dovodi do izrazitog adhezivnog habanja i velikog gubitka materijala. Međutim, na osnovu korozionog ponašanja bez uticaja habanja naročito hladno valjane legure može se očekivati manji pad korozionog potencijala usled habanja nego u slučaju legure Ti-6Al-4V ELI martenzitne mikrostrukture. Kako je rastvorljivost jona cirkonijuma i niobijuma manja u odnosu na jone aluminijuma i vanadijuma, pre će se odvijati repasivacija nego rastvaranje [316]. Ima podataka, međutim, da je struktura oksidnog filma nastalog repasivacijom na površini legure Ti-13Nb-13Zr izmenjena u većoj meri nego u slučaju legure Ti-6Al-4V što se može odraziti na razliku u njihovoj stabilnosti [317].

Naime, mogućnost repasivacije legura titana se smanjuje sa povećanjem oštećenja površine izložene dejstvu agresivne sredine kakva je prisutna u ljudskom organizmu. Komotori i saradnici [318] su ispitivali mehanizam oštećenja legure Ti-6Al-4V pri istovremenom dejstvu habanja i korozije u Ringer-ovom rastvoru na 37 °C. Pri tome su posebnu pažnju posvetili uticaju brzine mehaničkog oštećenja na proces repasivacije. Pokazalo se da mehaničko oštećenje nastalo čak pri frekvenciji od 1 Hz,

što odgovara ljudskom hodu, može smanjiti otpornost legure prema koroziji. Što do oštećenja površine legure dolazi većom brzinom, to je veći porast gustine struje i manja otpornost legure prema koroziji. Pri tome se morfologija habane površine menja usled promene abrazivnog u korozioni mehanizam, a zatim i u adhezivno habanje, jer pojava pitinga otežava obnavljanje pasivnog filma. Slične rezultate je objavio i Okazaki [319]. Do naglog povećanja gustine struje dolazi usled bržeg odvijanja korozije na mestu klizanja. U kojoj meri habanje utiče na položaj krivih anodne polarizacije zavisi od primenjenog opterećenja, opsega potencijala i pH vrednosti rastvora.

Stoga se može očekivati da je i legura Ti-6Al-4V ELI u stanju nakon primenjenih režima termičke obrade manje koroziono postojana kada je izložena habanju u fiziološkom rastvoru. Rezultati mikro habanja su pokazali da mehanička oštećenja kontaktne površine više utiču na koroziono ponašanje legure kada se habanje odvija pri manjim opterećenjima. Pri tome, do većeg učešća korozionog habanja dolazi u slučaju legure martenzitne i globularne mikrostrukture. Manja zastupljenost korozionog habanja u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture se mogla i očekivati, s obzirom na vrednost korozionog potencijala kada legura nije izložena i habanju. Rezultati elektrohemijskih ispitivanja u Ringer-ovom rastvoru na 37 °C, međutim, ukazuju da se u uslovima povišene temperature ljudskog tela može javiti suprotni trend i veće oštećenje površine legure lamelarne mikrostrukture usled bržeg rastvaranja.

## 10.4. UTICAJ MIKROSTRUKTURE NA OSNOVNA MEHANIČKA SVOJSTVA

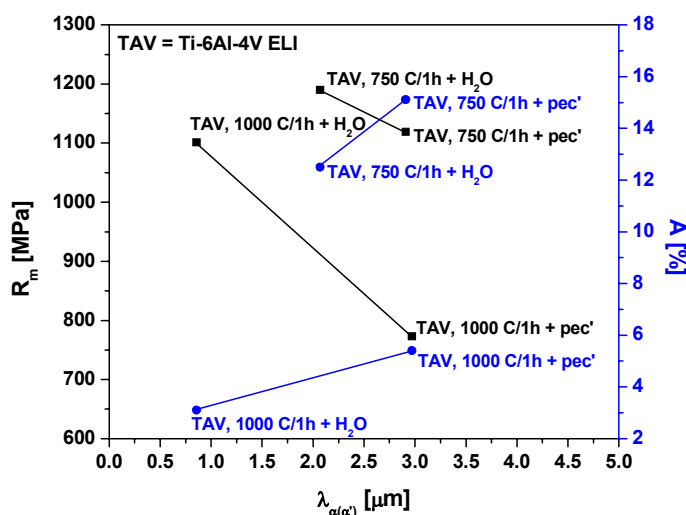
### 10.4.1. Zatezna svojstva

Rezultati ispitivanja zateznih svojstava su pokazala da se čvrstoća, plastičnost i modul elastičnosti legura Ti-6Al-4V ELI i Ti-13Nb-13Zr značajno menjaju sa primenjenim režimom termičke odnosno termomehaničke obrade. Da bi se uspostavio balans modula elastičnosti sa ostalim zateznim karakteristikama u cilju postizanja optimalne mehaničke kompatibilnosti sa ljudskom kosti, neophodno je razmotriti međuzavisnost ovih veličina.

Vrednosti napona tečenja  $R_{p0,2}$  i zatezne čvrstoće  $R_m$  termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI se kreću u opsegu vrednosti čvrstoće implantnih legura titana date u literaturi [113,274] i iznose 737-1063 MPa i 773-1190 MPa, respektivno. Pri tome, legura postiže viši nivo čvrstoće u stanju nakon rastvarajućeg žarenja u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti

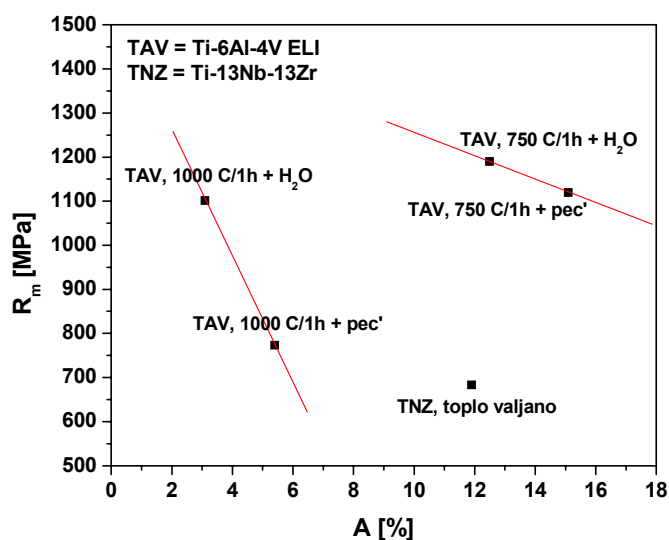
(tabela 9.6). Uopšteno, osnovni mehanizmi ojačavanja svih legura titana su rastvarajuće ojačavanje, ojačavanje granicama i taložno ojačavanje. S obzirom na to da je zbog delovanja više mehanizama ojačavanja znatno teže kvantitativno odrediti uticaj legirajućih elemenata na stepen ojačavanja legure (na primer aluminijuma koji doprinosi ojačavanju prvenstveno  $\alpha$  faze), zatezna svojstva legure će biti razmatrana samo sa aspekta mehanizma ojačavanja granicama zrna, odnosno faza.

Poznato je da se čvrstoća  $\alpha+\beta$  legura titana može značajno poboljšati usitnjavanjem mikrostrukture putem velikog stepena deformacije i/ili brzog hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja. Time se skraćuje put klizanja, koji je u slučaju legure Ti-6Al-4V određen, zavisno od morfologije mikrostrukture, širinom kolonija lamela  $\alpha$  faze i pločica acikularne  $\alpha$  odnosno martenzitne faze ili veličinom zrna primarne  $\alpha$  faze [224]. Otuda legura lamelarne mikrostrukture ima najmanju zateznu čvrstoću, koja se drastično povećava (za 42,4 %) obrazovanjem martenzitne mikrostrukture znatno finijih pločica acikularne faze (slika 10.6). Iako su martenzitne pločice 3,5 puta uže od lamela  $\alpha$  faze, veliki priraštaj čvrstoće ukazuje da širina kolonija lamela ima veći uticaj na napon tečenja i zateznu čvrstoću od širine lamela  $\alpha$  faze. Povećanje čvrstoće sa finoćom mikrostrukture se zapaža i u slučaju legure zrnaste mikrostrukture, mada je efekat manji saglasno manjoj promeni veličine zrna primarne  $\alpha$  faze sa brzinom hlađenja. Međutim, viši nivo napona tečenja i zatezne čvrstoće u poređenju sa legurom acikularne mikrostrukture ukazuje na veći efekat raspodele legirajućih elemenata, koji zavisi od zapreminskog udela primarne  $\alpha$  faze.



Slika 10.6. Zatezna čvrstoća  $R_m$  i izduženje pri lomu  $A$  legure Ti-6Al-4V ELI različitog mikrostrukturnog stanja zavisno od finoće mikrostrukture.

Plastičnost legure Ti-6Al-4V ELI izražena preko suženja preseka  $\varepsilon_m$  i izduženja pri lomu  $A$  ne pokazuje isti trend promene sa finoćom mikrostrukture (tabela 9.6 i slika 10.6), što je rezultat dva efekta: povećanja plastičnosti sa smanjenjem puta klizanja i smanjenja plastičnosti usled promene mehanizma loma u interkristalni lom [274,287]. Veću plastičnost ima legura ravnoosne i globularne mikrostrukture sa većim udelom plastičnije  $\beta$  faze, što se manifestuje duktilnim transkristalnim lomom sa ravnomerno raspoređenim jamicama koje po veličini odgovaraju sitnozrnoj mikrostrukтури (slike 9.43 i 9.44). Vrednosti izduženja pri lomu su saglasne literaturnim podacima, koje se za ovu leguru kreću u opsegu od 10-20 % [274]. Znatno manja plastičnost legure lamelarne mikrostrukture je posledica bržeg napredovanja prsline oko kolonija isto orijentisanih lamela i duž kontinualnih traka  $\alpha$  faze po granicama zrna (slika 9.41). Da veći uticaj ima širina kolonija lamela odnosno veličina zrna prvobitne  $\beta$  faze od širine lamela  $\alpha$  faze i pločica martenzita, ukazuju vrednosti  $\varepsilon_m$  i  $A$  koje se smanjuju sa finoćom acikularne faze. Najmanje izduženje pri lomu (svega 3,1 %) uprkos finim pločicama martenzita ima legura brzo hlađena iz  $\beta$  oblasti, što se može objasniti većim udelom interkristalnog loma u ukupnom lomu koji nastaje širenjem prsline duž graničnih površina krupnih zrna prvobitne  $\beta$  faze (slika 9.42).

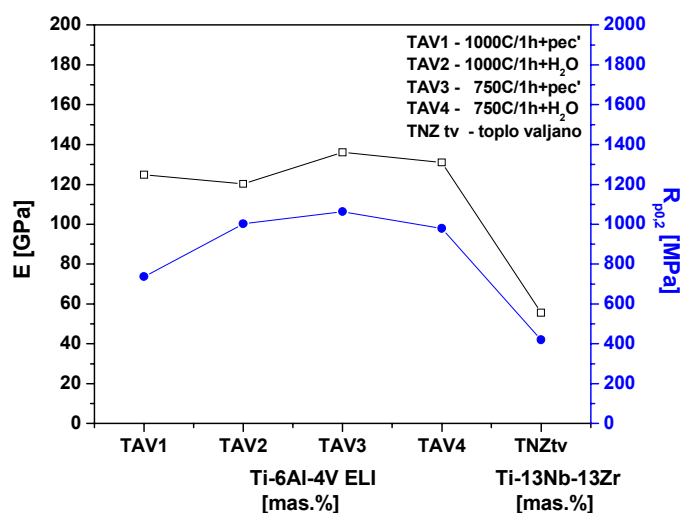


Slika 10.7. Odnos zatezne čvrstoće  $R_m$  i izduženja pri lomu  $A$  za leguru Ti-6Al-4V ELI različitog mikrostrukturnog stanja i toplo valjanu leguru Ti-13Nb-13Zr.

Najveća plastičnost i relativno velika čvrstoća legure ravnoosne mikrostrukture čini je superiornom u odnosu na leguru ostalih mikrostrukturnih stanja (slika 10.7). Toplo valjana legura Ti-13Nb-13Zr martenzitne mikrostrukture je manje plastična od



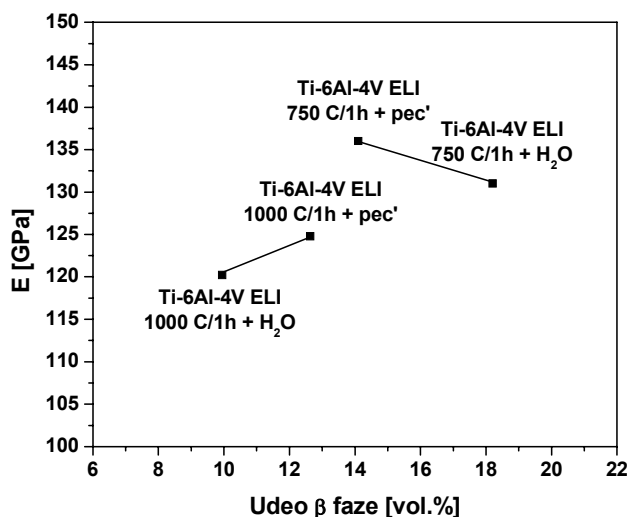
legure Ti-6Al-4V ELI ravnoosne mikrostrukture (slika 9.95), ali je procentualno izduženje veće nego u slučaju legure Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture (slika 10.7) i u zahtevanom je opsegu vrednosti ( $\geq 10\%$ ). Međutim, legura ima mali napon tečenja (slika 10.8) i zateznu čvrstoću koja je manja od čvrstoće legure Ti-6Al-4V ELI nezavisno od mikrostrukturnog stanja (slika 10.7). Baptista i saradnici [280] su za istu leguru hladno deformisanu i kaljenu nakon 30 min rastvarajućeg žarenja na  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  dobili vrednosti  $510\text{ MPa}$  i  $732\text{ MPa}$ , respektivno. Ipak, srednji nivo čvrstoće toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr u stanju nakon brzog hlađenja iz  $\beta$  oblasti je zadovoljavajući, s obzirom na to da su za primenu u medicini mnogo važnije vrednosti uporedive plastičnosti i izuzetno malog modula elastičnosti.



Slika 10.8. Napon tečenja  $R_{p0,2}$  i modul elastičnosti  $E$  legure Ti-6Al-4V ELI različitog mikrostrukturnog stanja i toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr.

Naime, nova legura Ti-13Nb-13Zr nakon primenjene termomehaničke obrade ima najmanji modul elastičnosti  $E$  (slika 10.8). Vrednost  $E$  od  $55,6\text{ GPa}$  je manja 2,2-2,5 puta od vrednosti modula elastičnosti legure Ti-6Al-4V ELI datih mikrostrukturnih stanja, ali i vrednosti modula elastičnosti koje se za ovu leguru navode u literaturi [32,113, 274,275,280]. Uporediv modul elastičnosti ima samo legura Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr još manje zatezne čvrstoće ( $\approx 590\text{ MPa}$ ) [113,274]. Da modul elastičnosti zavisi ne samo od hemijskog sastava legure, koji utiče preko jačine kovalentne veze između atoma titana i legirajućih elemenata (veza je jača u slučaju cirkonijuma i niobijuma nego aluminijuma i vanadijuma pa je i modul elastičnosti manji) [223], već i od mikrostrukture pokazale su vrednosti  $E$  dobijene za termički obrađenu leguru Ti-6Al-4V

ELI (slika 10.9). Vrednosti modula elastičnosti se kreću u opsegu 120-136 GPa i veće su za 6,2-15,8 GPa u slučaju legure zrnaste mikrostrukture sa većim udelom  $\beta$  faze.



Slika 10.9. Modul elastičnosti  $E$  legure Ti-6Al-4V ELI različitog mikrostrukturnog stanja zavisno od zapreminskog udela  $\beta$  faze.

Zavisnost modula elastičnosti od mikrostrukture je široko ispitivana primenom više modela, koji uzimaju u obzir zapreminski udeo faza različitog modula elastičnosti [320]. Međutim, veća vrednost modula elastičnosti legure ravnoosne mikrostrukture za 11,2 GPa u odnosu na leguru lamelarne mikrostrukture sličnog udela  $\beta$  faze ukazuje da pored količinskog odnosa faza modul elastičnosti u izvesnoj meri zavisi i od odnosa osa acikularne odnosno zrnaste  $\alpha$  faze. Sa povećanjem odnosa osa modul elastičnosti se smanjuje tako da su vrednosti  $E$  najveće za leguru ravnoosne  $\alpha$  faze, a najmanje u slučaju legure martenzitne mikrostrukture. To je u skladu sa navodima drugih autora [320] o uticaju orijentacije i odnosa osa faza na modul elastičnosti dvofaznih  $\alpha+\beta$  legura titana.

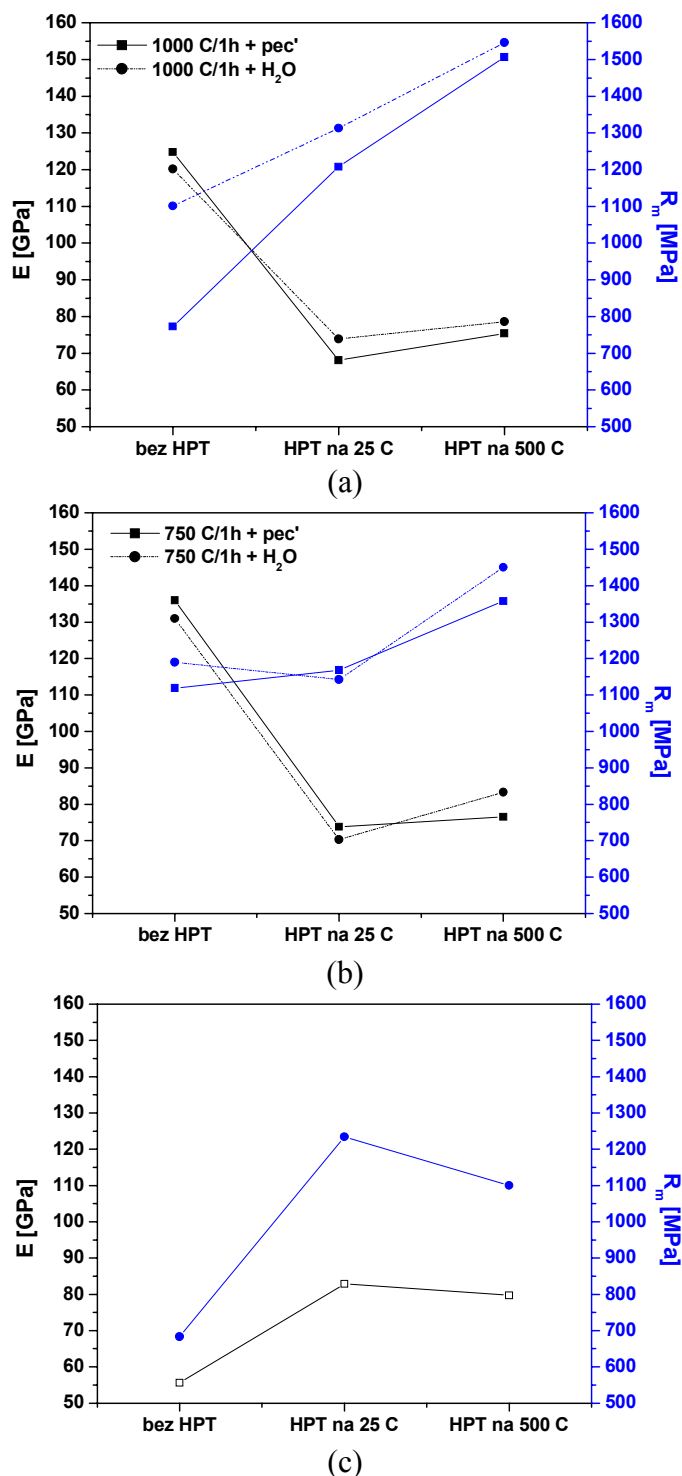
Bolja kombinacija čvrstoće i plastičnosti uz gotovo dva puta manji modul elastičnosti legure Ti-6Al-4V ELI se postiže HPT plastičnom deformacijom nakon završne termičke obrade (tabela 9.21). Usitnavanjem mikrostrukture se znatno skraćuje efektivni put klizanja i povećava otpor kretanju dislokacija, što dovodi do velikog povećanja čvrstoće legure posebno ako je polazne acikularne mikrostrukture (slika 10.10). Pri tome se veće ojačavanje postiže HPT deformacijom na 500 °C.

Zatezna čvrstoća legure lamelarne i martenzitne mikrostrukture se linearno povećava sa temperaturom HPT procesa (slika 10.10a), da bi maksimalnu vrednost (1506 MPa i 1546 MPa, respektivno) veću od onih u literaturi [278,293] postigla nakon

deformacije na toplo. Sa poboljšanjem čvrstoće se uporedo povećava i plastičnost legure acikularne mikrostrukture. Do izrazitog povećanja izduženja pri lomu dolazi u slučaju legure polazne martenzitne mikrostrukture. Nakon jake plastične deformacije na sobnoj i temperaturi od 500 °C procentualno izduženje je za isti nivo čvrstoće 2,3-2,7 puta veće nego u slučaju izrade ECAP postupkom [293] i iznosi 16,5 % i 18,8 %, respektivno. HPT deformacijom se povećava i plastičnost legure polazne lamelarne morfologije, koja nakon deformacije na 500 °C dostiže plastičnost legure polazne martenzitne mikrostrukture (izduženje pri lomu iznosi 18,6 %). Promenom faznog sastava legure i morfologije faza, koja se odvija uporedo sa usitnjavanjem mikrostrukture, doprinosi većoj zastupljenosti duktilnog transkristalnog loma sa ravnomernije raspoređenim finim jamicama (slike 9.114 i 9.115).

Međutim, HPT deformacijom na sobnoj temperaturi ne postiže se bitnija promena čvrstoće i plastičnosti legure polazne zrnaste mikrostrukture (slika 10.10b). Čak se zatezna čvrstoća legure polazne globularne mikrostrukture neznatno smanjuje, verovatno stoga što je udeo grublje  $\beta$  faze veći. S druge strane, povećanje udela mekše  $\beta$  faze doprinosi povećanju plastičnosti za 31 %. Plastičnost se, za razliku od legure polazne acikularne mikrostrukture, dalje ne poboljšava sa povišenjem temperature HPT procesa (tabela 9.21, slike 9.116 i 9.117). Međutim, čvrstoća raste i postiže vrednosti od 1358-1450 MPa (slika 10.10b) koje su, iako manje od vrednosti čvrstoće HPT deformisane legure polazne acikularne mikrostrukture, u kombinaciji sa izduženjem pri lomu od  $\approx$  16,5 % i modulom elastičnosti u opsegu od 76,5-83,3 GPa atraktivne za biomedicinsku primenu.

HPT deformacija na 500 °C, nezavisno od morfologije polazne mikrostrukture, doprinosi malom povećanju vrednosti modula elastičnosti u odnosu na vrednosti  $E$  dobijene nakon HPT deformacije na sobnoj temperaturi (slike 10.10a i b). Međutim, one su mnogo bliže vrednosti modula elastičnosti kosti nego što su vrednosti  $E$  za leguru bez završne HPT deformacije i kreću se u opsegu od 75,4-83,3 GPa, što uz izuzetno visoku čvrstoću i dobru plastičnost čini leguru Ti-6Al-4V ELI superiornom nakon HPT deformacije na 500 °C naročito kada je polazne martenzitne mikrostrukture. Slične vrednosti modula elastičnosti uz visok nivo pritisne čvrstoće ima samo livena legura Ti<sub>60</sub>Cu<sub>14</sub>Ni<sub>12</sub>Sn<sub>4</sub>Ta<sub>10</sub> (at. %) kompozitne mikrostrukture sa dendritima  $\beta$  faze mikronske veličine i nanočestičnim eutektikumom [320]. Međutim, plastičnost te legure je izuzetno mala, što je čini manje pogodnom za datu namenu.



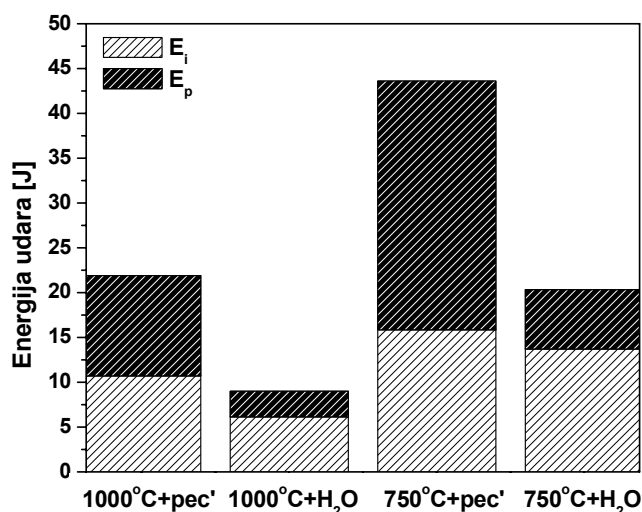
Slika 10.10. Zatezna čvrstoća  $R_m$  i modul elastičnosti  $E$  legura Ti-6Al-4V ELI (a), (b) i Ti-13Nb-13Zr (c) zavisno od načina izrade.

Takođe se HPT obradom livene legure Ti-13Nb-13Zr ne postiže bolja kombinacija zateznih svojstava. Mada se jakom plastičnom deformacijom, naročito na sobnoj temperaturi, znatno povećava čvrstoća, vrednosti  $R_m$  su 1,6-1,8 puta veće u

odnosu na kaljeno stanje ove toplo valjane legure (slika 10.10c), a ostvareni nivo čvrstoće je manji nego što je u slučaju legure Ti-6Al-4V ELI. Osim toga, dolazi do pada plastičnosti na 8-8,6 % (slika 9.121) i povećanja modula elastičnosti do 80-83 GPa (slika 10.10c). Promenom faznog sastava legure Ti-13Nb-13Zr degradiraju se svojstva koja su, kao mali modul elastičnosti ostvaren martenzitnom mikrostrukturom, doprinosila njenoj atraktivnosti. Naime, vrednosti  $E$  dobijene nakon HPT obrade mogu se postići starenjem konvencionalno izrađene legure [274], koje se pored toga odlikuju gotovo istom čvrstoćom i većim izduženjem pri lomu.

#### 10.4.2. Udarne žilavost

Otpornost termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI prema udarnom opterećenju u velikoj meri zavisi od morfologije mikrostrukture. Pri tome, udarna žilavost i izduženje pri lomu pokazuju sličan trend promene. Udarne žilavost legure ravnoosne mikrostrukture je najveća (tabela 9.7), što je u skladu sa najvećim izduženjem pri lomu. U tom slučaju se na rast prsline troši gotovo dva puta više energije nego za stvaranje prsline (slika 10.11). Stoga je površina preloma pretežno duktilna sa sitnim jamicama i malim ravnima kvazicepanja (slike 9.46a, c i e).



Slika 10.11. Energija udara za stvaranje  $E_i$  i rast prsline  $E_p$  zavisno od mikrostrukturnog stanja termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI.

Zastupljenost duktilnog loma u ukupnom procesu loma je u dobroj korelaciji sa energijom udara i povećava se sa energijom koja se troši na rast prsline. Otuda je udeo duktilnog loma manji kod legure globularne (slike 9.46b, d i f) i lamelarne

mikrostrukture (slike 9.47a, c i e) nego u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture. Veći udeo malih krtih pljosni ili područja krtog transkristalnog loma duž kolonija lamela ukazuju da je udeo energije za rast prsline manji kada se legura brže hladi iz dvofazne ( $\alpha+\beta$ ) oblasti odnosno sporo hladi iz jednofazne  $\beta$  oblasti. Međutim, energija potrebna za stvaranje prsline je veća nego za njen rast kada je legura globularne mikrostrukture. U slučaju legure lamelarne mikrostrukture, pak, razlika u utrošenoj energiji za nastanak prsline i energije za njen rast je manje izražena. Mada se prsline lakše inicira nego u slučaju legure globularne mikrostrukture, obrazovanje lamelarne mikrostrukture doprinosi većoj udarnoj žilavosti legure. Naime, kolonije širokih lamela otežavaju napredovanje prsline, tako da je potrebna veća energija za njen rast. To doprinosi povećanju ukupne energije udara.

Najmanju udarnu žilavost ima legura martenzitne mikrostrukture izuzetno malog izduženja pri lomu. Minimalna energija udara se gotovo sva troši na stvaranje prsline, što ima za posledicu veliki udeo krtog loma (slike 9.47b, d i f). Krtom ponašanju legure doprinosi grubozrna mikrostruktura, na šta ukazuju velike pljosni cepanja koje po veličini odgovaraju prvobitnom zrnju  $\beta$  faze.

## 10.5. UTICAJ MIKROSTRUKTURE NA PARAMETRE MEHANIKE LOMA

### 10.5.1. Brzina rasta zamorne prsline, $da/dN$

Mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI nastala tokom termičke obrade po različitom režimu bitno utiče i na zamorni rast prsline (slika 9.48). Vrednosti praga zamora  $\Delta K_{th}$  bliske su vrednosti iz literature [258] ( $\approx 6,0 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ), ali od nje odstupaju u manjoj ili većoj meri zavisno od mikrostrukture. Legura globularne mikrostrukture ima najveći prag zamora  $\Delta K_{th}$  ( $6,7 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ), a martenzitne najmanji ( $5,8 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ), što se manifestuje razlikom u geometriji fronta prsline (slike 9.50 i 9.52). Naime, neravniji front prsline u slučaju legure globularne mikrostrukture ukazuje na viši nivo praga zamora. To je u skladu sa udelom i morfologijom faza u mikrostrukturi.

Neki autori [222,258] smatraju da najveći uticaj na  $\Delta K_{th}$  ima veličina zrna, odnosno širina lamela  $\alpha$  faze  $\lambda$ , uprkos činjenici da se prag zamora menja sa  $\lambda^{0,5}$ . Drugi autori [224,321], pak, navode da u slučaju potpuno lamelarne mikrostrukture širina kolonija lamela određuje efektivni put klizanja odnosno da granice kolonija lamela predstavljaju prepreke za rast zamorne prsline. Saglasno tome, brzina napredovanja

mikroprslina povećava se sa povećanjem dužine puta klizanja. Pri tome, bitnu ulogu ima i orijentacija kolonija međusobno paralelnih lamela [321]. Prema Ravichandran-u [322], međutim, kolonije imaju dominantan uticaj samo u slučaju Widmanstätten-ove mikrostrukture. Na osnovu svega izloženog se može reći da je iniciranje zamorne prsline sporije što je mikrostruktura finija.

Da se sa ogrubljanjem mikrostrukture smanjuje prag zamora legure potvrdile su dobijene vrednosti  $\Delta K_{th}$  (tabela 9.8), koje su praćene odgovarajućom geometrijom fronta prsline (slike 9.49-9.52). Najveći prag zamora legure globularne mikrostrukture je, dakle, posledica najkraćeg slobodnog puta  $\lambda$  kroz zrna primarne  $\alpha$  faze (tabela 9.1). Manji prag zamora ( $\Delta K_{th} = 6,2 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ) ima legura lamelarne mikrostrukture, što je saglasno mišljenju [222,258] da  $\Delta K_{th}$  zavisi od širine lamela  $\alpha$  faze. Još manja vrednost  $\Delta K_{th}$  ( $6,0 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ) u slučaju legure ravnoosne mikrostrukture u skladu je sa grubljim zrnom primarne  $\alpha$  faze nego u mikrostrukturi globularne morfologije. Međutim, zrna su finija od lamela  $\alpha$  faze pa bi se očekivao veći prag zamora nego što je to slučaj kod legure lamelarne morfologije. Moguće je da povećanju maksimalnog puta klizanja i smanjenju praga zamora doprinosi veća količina  $a/\alpha$  graničnih površina usled većeg zapreminskog udela primarne  $\alpha$  faze. Najmanji prag zamora ima legura martenzitne mikrostrukture, što ukazuje da je maksimalni put klizanja duži od širine martenzitnih pločica i da je kao barijera klizanju efikasnija granica zrna prvobitne  $\beta$  faze. Tome u prilog govori i činjenica da se na površini preloma neposredno uz zarez javljaju veće ravni kvazicepanja.

Za razliku od brzine napredovanja zamorne prsline u prvom stadijumu rasta pri opsegu faktora intenziteta napona  $\Delta K$  bliskih pragu zamora, stabilan rast zamorne prsline, koji se odvija po zakonu Paris-a brzinom:

$$\frac{da}{dN} = 1,72 \cdot 10^{-13} \Delta K^{4,34} \quad (\text{martenzitna mikrostruktura}) \quad (10.1)$$

$$\frac{da}{dN} = 3,63 \cdot 10^{-13} \Delta K^{3,63} \quad (\text{lamelarna mikrostruktura}) \quad (10.2)$$

$$\frac{da}{dN} = 1,62 \cdot 10^{-12} \Delta K^{2,78} \quad (\text{globularna mikrostruktura}) \quad (10.3)$$

$$\frac{da}{dN} = 8,34 \cdot 10^{-13} \Delta K^{2,45} \quad (\text{ravnoosna mikrostruktura}) \quad (10.4)$$

pokazuje izrazitu zavisnost od mikrostrukturnih parametara legure. Veći srednji Paris-ov nagib u slučaju legure acikularne mikrostrukture ukazuje da zamorna prslina brže

napreduje u martenzitnoj i lamelarnoj mikrostrukturi nego kada je legura zrnaste mikrostrukture, što se može dovesti u vezu sa veličinom plastične zone ispred vrha zamorne prsline  $r_y$  (tabela 9.8). Kada je plastična zona ispred vrha prsline znatno manja u odnosu na dimenzije karakterističnog mikrostrukturnog parametra (zrna prvobitne  $\beta$  faze, kolonije lamela  $\alpha$  faze), kao što je to slučaj kod legure acikularne mikrostrukture, veća je brzina rasta zamorne prsline odnosno vrednost parametra Paris-ove jednačine  $m$ . Prslina napreduje veoma brzo duž određenih kristalografskih ravni paralelno ili poprečno u odnosu na dužu osu lamela  $\alpha$  faze do granica kolonija lamela gde menja pravac kretanja, dok se u slučaju martenzitne mikrostrukture širi duž međufaznih  $\alpha/\beta$  graničnih površina do granica prvobitnog zrna  $\beta$  faze. S obzirom na to da je maksimalni put klizanja manji u slučaju legure lamelarne mikrostrukture, manja je i brzina rasta zamorne prsline nego u slučaju legure martenzitne mikrostrukture.

To se može zaključiti i na osnovu vrednosti eksponenta  $m$ , koje se za duktilne metale kreću u opsegu 2-4 [222]. Dok  $m = 2$  znači da rast zamorne prsline kontroliše kritična vrednost  $CTOD$ ,  $m = 4$  ukazuje da se rast prsline odvija prema modelu akumuliranja oštećenja koji pretpostavlja da se rast zamorne prsline odvija usled akumuliranja lokalne plastične deformacije na kritičnom rastojanju od vrha prsline. Onda se na osnovu eksperimentalno određene vrednosti  $m \approx 4$  može zaključiti da je u slučaju legure acikularne mikrostrukture rast zamorne prsline u Paris-ovom režimu kontrolisan kritičnim akumuliranjem oštećenja ispred vrha prsline. Vrednost eksponenta  $m \approx 2$  u slučaju legure zrnaste mikrostrukture ukazuje na manju brzinu rasta zamorne prsline u odnosu na leguru acikularne mikrostrukture. Obrazovanjem zrnaste mikrostrukture maksimalni put klizanja se svodi na dimenzije zrna primarne  $\alpha$  faze. Takođe se povećava gustina međufaznih  $\alpha/\beta$  graničnih površina koje predstavljaju prepreku za napredovanje zamorne prsline, što se odražava na morfologiju površine preloma i pojavu brojnih grebena (slike 9.51 i 9.52). Pri tome, zamorna prslina brže napreduje u globularnoj nego u ravnoosnoj mikrostrukturi legure saglasno promeni geometrijskih parametara mikrostrukture.

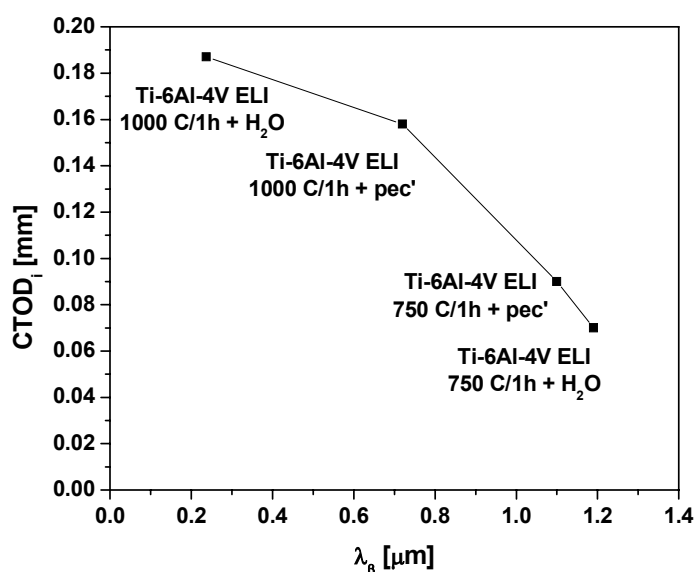
### 10.5.2. Žilavost loma

Mikrostrukturni parametri najviše utiču na žilavost loma legure Ti-6Al-4V ELI. Promena kritičnih vrednosti  $CTOD$  i faktora intenziteta napona  $K_{Ic}$  sa morfologijom mikrostrukture je istog karaktera (tabela 9.9). Acikularna morfologija obezbeđuje veću



otpornost prema nastanku i rastu prsline (slike 9.58 i 9.59), što se i očekivalo na osnovu podataka iz literature [259]. Naime, oba parametra mehanike loma imaju veće vrednosti u slučaju legure lamelarne i martenzitne mikrostrukture. Razvoj mikrostrukture zrnaste morfologije doprinosi znatnom pogoršanju žilavosti loma legure, iako je ona zadovoljavajuća. Dalji pad otpornosti prema rastu prsline i lomu u slučaju toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr je uslovljen teksturom nastalom tokom primenjene termomehničke obrade i promenom geometrijskih parametara acikularne faze.

### 10.5.2.1. Kritične vrednosti $CTOD_i$ i kriva otpornosti



Slika 10.12. Kritična vrednost otvaranja vrha prsline  $CTOD_i$  zavisno od slobodnog puta kroz  $\beta$  osnovu  $\lambda_{\beta}$  termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI.

Kritične vrednosti  $CTOD_i$ , određene korišćenjem metode  $\delta_5$  i krive otpornosti, jasno ukazuju da mikrostruktura legure Ti-6Al-4V ELI termički obrađene po različitom režimu u potpunosti određuje ponašanje legure pri lomu. Relativno veliko otvaranje prsline govori u prilog tome da je legura veoma otporna prema lomu nezavisno od primenjenog režima termičke obrade. Ipak, najveće vrednosti  $CTOD_i$ , odnosno  $CTOD_{BL0,2}$  u slučaju brzog hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja u  $\beta$  oblasti, ukazuju da je legura martenzitne mikrostrukture najotpornija prema nastanku prsline. Prsline se nešto lakše inicira kada se sporim hlađenjem legure iz  $\beta$  oblasti obrazuje mikrostruktura lamelarne morfologije. Znatno manje vrednosti  $CTOD_i$ , određene na početku rasta prsline, dobijaju se pri obrazovanju zrnaste mikrostrukture tokom

rastvarajućeg žarenja legure u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti. Pri tome, najmanji otpor iniciranju prsline pruža legura globularne mikrostrukture sa najvećim udelom  $\beta$  faze. Odavde proizilazi da se sa povećanjem udela  $\beta$  faze u mikrostrukтури, odnosno slobodnog puta kroz  $\beta$  osnovu, smanjuje kritična vrednost *CTOD* (slika 10.12).

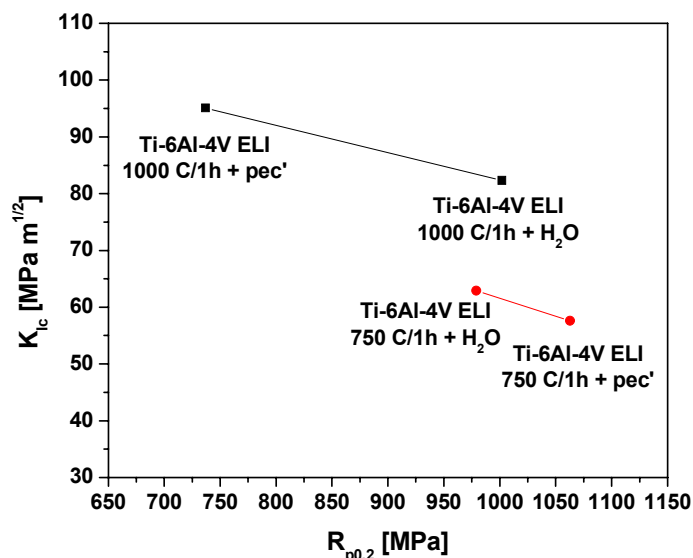
Da međusobno rastojanje acikularne odnosno zrnaste  $\alpha$  faze  $\lambda_\beta$  kontroliše iniciranje šupljina i početni rast prsline potvrdila su SEM fraktografska ispitivanja prelomnih površina (slike 9.61 i 9.62). Mikrošupljine se stvaraju na međufaznim graničnim površinama u plastičnoj zoni ispred vrha početne prsline, rastu i spajaju se sa glavnom prslinom. Hidrostatički pritisak  $\sigma_m$  za nukleaciju šupljina na međufaznim  $\alpha/\beta$  graničnim površinama se smanjuje sa povećanjem unutrašnjeg napona (*engl.* saturated internal stress) [323]. Povećanje unutrašnjeg napona na međufaznim  $\alpha/\beta$  graničnim površinama dovodi do povećanja lokalnog hidrostatičkog pritiska u  $\alpha$  fazi. Kao rezultat toga manji hidrostatički pritisak na makro nivou je neophodan da bi se postigao kritični napon za nukleaciju šupljina. Promena veličine  $\alpha$  faze za dati udeo faze malo utiče na napon tečenja pa time i na unutrašnji napon. Pokazalo se, međutim, da su udeo i odnos najduže i najkraće ose  $\alpha$  faze dva morfološka parametra koja utiču na raspodelu napona i deformacija neposredno uz međufazne  $\alpha/\beta$  granične površine. Maksimalni unutrašnji napon od oko 680 MPa se postiže pri 60-70 %  $\alpha$  faze u mikrostrukтури [323]. Sa daljim povećanjem udela  $\alpha$  faze smanjuje se unutrašnji napon. S druge strane, promenom morfologije  $\alpha$  faze i povećanjem odnosa osa povećava se unutrašnji i menja udeo  $\alpha$  faze pri kom je unutrašnji napon najveći. To znači da će lokalni hidrostatički pritisak za nukleaciju mikrošupljina biti manji u mikrostrukтури legure acikularne morfologije sa većim udelom  $\alpha$  faze koja se nalazi na kraćem međusobnom rastojanju  $\lambda_\beta$ . Mikrošupljine se lakše stvaraju i pod dejstvom spoljnog opterećenja brže spajaju u mikroprsline (slike 9.53 i 9.54). Međutim, mikroprsline se ne šire od vrha početne prsline sve do opterećenja bliskog maksimalnom opterećenju. Naime, otpornost prema širenju mikroprsline povećava se sa povećanjem gustine sekundarnih prsline (mikrošupljina) ispred vrha početne prsline ili cik-cak kretanjem mikroprslina [259]. U slučaju legure zrnaste mikrostrukture, pak, ne dolazi do spajanja mikrošupljina sa vrhom početne prsline (slike 9.55 i 9.56). Proces zatupljivanja polazne prsline odvija se u većoj meri, što se manifestuje širom zonom razvlačenja (slika 9.60). Ova razlika u zatupljivanju prsline odražava se na troosnost naponskog stanja ispred vrha prsline i način njenog prostiranja. Pri opterećenju bliskom maksimalnom dolazi do naglog razvoja glavne prsline i njenog nestabilnog rasta.

S obzirom na činjenicu da do spajanja mikrošupljina dolazi usled lokalizacije plastične deformacije u ligamentima između njih, napredovanje prsline koje se odvija putem rasta i spajanja mikrošupljina, a time i žilavost loma legure, zavisi od međusobnog rastojanja mikrošupljina. Stoga je otpornost prema rastu prsline u funkciji slobodnog puta kroz  $\alpha$  fazu  $\lambda_\alpha$ . To može biti širina lamela i veličina zrna  $\alpha$  faze ili kolonije lamela. Krive otpornosti prema lomu su pokazale da je otpornost legure lamelarne mikrostrukture prema rastu prsline najveća (slike 9.58b i d i 9.59b i d). Sa povećanjem finoće acikularne faze otpornost prema rastu prsline se smanjuje, ali je veća nego u slučaju legure ravnoosne i globularne mikrostrukture. Većoj otpornosti legure acikularne mikrostrukture prema rastu prsline doprinosi nepravilno kretanje prsline duž lamela  $\alpha$  faze i pločica martenzita, što produžava njenu putanju i povećava žilavost legure. Skretanje prsline u martenzitnoj mikrostrukтури je manje izraženo, što se odražava na morfologiju površine preloma i žilavost loma. Prslina se kreće manje cik-cak a više pravolinijski, ali oblik plastične zone ispred vrha prsline ukazuje na isti način loma legure lamelarne i martenzitne mikrostrukture. Na to ukazuje raspodela deformacija u neposrednoj okolini vrha prsline dobijena stereometrijskim merenjem tokom razvoja prsline (slike 9.53 i 9.54). Veličina deformacije se neprekidno menja sa rastom prsline, ali se to moglo pratiti primenom stereometrijske metode. Pokazalo se da je realna zona izražene plastične deformacije pri razvoju prsline u leguri martenzitne mikrostrukture manjih dimenzija i sličnog oblika kao kod legure lamelarne mikrostrukture. Uža plastična zona i manji ugao između položaja najveće dimenzije plastične zone i pravca rasta prsline u leguri zrnaste mikrostrukture (slike 9.55 i 9.56) nego u slučaju legure acikularne mikrostrukture ukazuje, međutim, na drugačije ponašanje pri lomu legure rastvarajući žarene u  $(\alpha+\beta)$  oblasti. Pri tome, nešto veća zona plastične deformacije ispred vrha prsline i manji napon tečenja legure globularne mikrostrukture navode na pretpostavku da je u tom slučaju veća žilavost loma nego ako je legura ravnoosne mikrostrukture, što su vrednosti kritičnog faktora intenziteta napona  $K_{Ic}$  i potvrdile.

#### **10.5.2.2. Kritični faktor intenziteta napona $K_{Ic}$**

Eksperimentalno je dokazano i u literaturi jednoznačno prihvaćeno da se žilavost loma smanjuje sa povećanjem napona tečenja [222]. Otuda je vrednost  $K_{Ic}$  najveća za leguru lamelarne morfologije sa vrednošću  $R_{p0,2} = 737$  MPa, a najmanja za leguru ravnoosne mikrostrukture sa  $R_{p0,2} = 1063$  MPa (tabela 9.6). Zavisnost  $K_{Ic}$  od napona

tečenja (slika 10.13) je, međutim, pokazala da poboljšanje žilavosti loma nije srazmerno promeni napona tečenja. Naime, povećanje vrednosti  $K_{Ic}$  (za 65 %) sa promenom mikrostrukturnih parametara je veće od smanjenja vrednosti  $R_{p0,2}$  (za 30 %). Veća žilavost loma legure acikularne mikrostrukture u odnosu na leguru zrnaste mikrostrukture pri datom naponu tečenja ukazuje da je žilavost loma u mnogo većoj meri kontrolisana veličinom kolonija lamela, širinom lamela i veličinom zrna  $\alpha$  faze.



Slika 10.13. Kritična vrednost faktora intenziteta napona  $K_{Ic}$  zavisno od napona tečenja  $R_{p0,2}$  termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI.

S obzirom na to da se žilavost loma  $\alpha+\beta$  legura titana poboljšava sa udelom lamelarne  $\alpha$  faze i povećanjem kolonija lamela, a time i širine lamela  $\alpha$  faze, obrazovanjem potpuno lamelarne mikrostrukture sa lamelama širine  $\approx 3 \mu\text{m}$  postignuta je vrednost  $K_{Ic}$  od  $95 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ . Dobijena vrednost je znatno veća od poznate vrednosti ( $78 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ) iz literature [283]. Da li je finija lamelarna mikrostruktura razlog manje žilavosti loma standardne legure Ti-6Al-4V ne može se pouzdano reći, jer veći napon tečenja ove legure ( $884 \text{ MPa}$ ) ne treba posmatrati samo kroz finoću mikrostrukture. Naime, ojačavanju legure doprinosi i kiseonik prisutan u većoj koncentraciji nego u leguri kvaliteta ELI. Međutim, Filip i saradnici [287] navode sličnu vrednost  $K_{Ic}$  od  $\approx 93 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$  za leguru Ti-6Al-2Mo-2Cr koja je nakon 1 h rastvarajućeg žarenja na  $1055 \text{ K}$  kaljena u ulju i starena 5 h na  $623 \text{ K}$ . Da se finijom acikularnom fazom povećava napon tečenja i smanjuje žilavost loma potvrdila je vrednost  $K_{Ic}$  dobijena za leguru martenzitne mikrostrukture. Pločice martenzita finoće  $0,86 \mu\text{m}$  smanjuju žilavost loma za  $13,5 \%$ . Lütjering [224] je, međutim, pokazao da se ogrubljanjem lamelarne mikrostrukture

putem smanjenja brzine hlađenja od 8000 °C/min na 1 °C/min povećava žilavost loma legure Ti-6Al-4V od 50 MPa·√m na 75 MPa·√m.

Minimalne vrednosti  $K_{Ic}$  u slučaju legure ravnoosne i globularne mikrostrukture ( $\approx 58$  MPa·√m i 63 MPa·√m, respektivno) su, pak, nesumnjiva posledica manjeg skretanja i kraće putanje napredovanja prsline usled promene odnosa najduže i najkraće ose zrna  $\alpha$  faze. Naime, grube lamele  $\alpha$  faze su kao i granične površine kolonija lamela ili prvobitnog zrna  $\beta$  faze efikasne prepreke za pravolinijsko kretanje prsline tako da je kretanje prsline cik-cak. Usled promene pravca kretanja dolazi do grananja glavne prsline i stvaranja sekundarnih prsline, što zahteva utrošak dodatne energije. Rezultat je neravan front prsline i povećanje žilavosti loma legure. Mada se kretanjem prsline duž martenzitnih pločica do graničnih površina prvobitnog zrna  $\beta$  faze produžava putanja širenja prsline, granične površine finih pločica ili paketa pločica martenzita pružaju manji otpor kretanju mikroprslina tako da se prsline više kreću poprečno na dužu osu martenzita nego u slučaju grubljih lamela za šta se troši manje energije. Stoga je žilavost loma legure martenzitne mikrostrukture znatno manja. Kretanje prsline kroz zrna primarne  $\alpha$  faze zahteva još manje energije. Kako u tom slučaju ne dolazi do grananja glavne prsline vrednosti  $K_{Ic}$  su relativno male. Veće vrednosti  $K_{Ic}$  u slučaju legure globularne mikrostrukture su rezultat većeg skretanja prsline nego u slučaju grubljih zrna primarne  $\alpha$  faze na kraćem međusobnom rastojanju u mikrostrukтури ravnoosne morfologije. U literaturi [258] se za rastvarajuće žarenu i starenu leguru Ti-6Al-4V sa  $\approx 60$  vol.% primarne  $\alpha$  faze manjeg napona tečenja i zatezne čvrstoće (915 MPa i 965 MPa, respektivno) navodi vrednost  $K_{Ic}$  od 66 MPa·√m. Međutim, u pitanju je bimodalna mikrostruktura sa transformisanom  $\beta$  fazom. Nešto niže vrednosti (54 MPa·√m i 61 MPa·√m) navode Rack i Qazi [283] za manje čistu leguru Ti-6Al-4V približno istog napona tečenja (1068 MPa i 951 MPa, respektivno), koja ravnoosnu mikrostrukturu postiže rastvarajućim žarenjem na višoj temperaturi u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti (800 °C-925 °C).

Obrazovanje acikularne mikrostrukture sa grubljim pločicama martenzita i manjeg odnosa najduže i najkraće ose u toplo valjanjoj leguri Ti-13Nb-13Zr dovodi do drastičnog pogoršanja žilavosti loma. Dobijena vrednost  $K_{Ic}$  od  $\approx 15,5$  MPa·√m je 4 puta manja od vrednosti za starenu leguru [274] i bliska je vrednosti za ljudsku kost koja iznosi 2-12 MPa·√m [15]. S obzirom na stepen deformacionog ojačavanja (tabela 9.17), koji utiče na napon tečenja materijala neposredno ispred vrha prsline a time i na kritičnu deformaciju za rast prsline, lako se stvaraju lokalne krte zone. Usled lokalizacije plastične deformacije smanjuje se otvaranje prsline, što dovodi do naglog

rasta prsline i pada žilavosti. Dakle, manja žilavost loma je pre svega posledica slabo izraženog meandriranja prsline. Prslina se kreće transkristalno i kako međufazne  $\alpha/\beta$  granične površine ne predstavljaju efikasne prepreke do većeg skretanja prsline dolazi na graničnim površinama prvobitnih zrna  $\beta$  faze (slika 9.97).

## 10.6. ANALIZA NUMERIČKOG PRORAČUNA OTPORNOSTI PREMA LOMU

U numeričkoj analizi početka rasta prsline i njenog stabilnog rasta korišćen je CGM model lokalnog pristupa duktilnom lomu. Modeli lokalnog pristupa se uglavnom primenjuju u numeričkim proračunima otpornosti prema lomu čelika i legura aluminijuma, kod kojih je duktilni lom dominantan mehanizam loma [324]. U tim materijalima se šupljine stvaraju na mestima nemetalnih uključaka ili čestica sekundarnih faza, što je karakteristično za mehanizam duktilnog loma. Ovakvi tvrdi uključci se ne javljaju u mikrostrukturi legura titana. Osim toga, mehanizam loma ovih legura je veoma složen. Bilo da su u pitanju legure titana niske ili visoke čvrstoće u ukupnom procesu loma su zastupljeni kako duktilan lom, iniciran stvaranjem mikrošupljina i njihovim rastom, tako i kruti lom cepanjem. Ipak, ima pokušaja da se primenom više modela, kao što su Rice-Tracy i Gurson-Tvergaard modeli lokalnog pristupa duktilnom lomu, predvidi ponašanje pri lomu legura titana [323-325]. Primena većine tih mikromehaničkih modela zasniva se na poznavanju kritične vrednosti zapreminskog udela šupljina  $f_c$  pri kojoj dolazi do početka njihovog spajanja. Određuje se eksperimentalno i za  $\alpha+\beta$  legure titana se kreće u opsegu 0,2-0,4 % [323]. Uočeno je, takođe, da su vrednosti ovog parametra oštećenja mnogo manje ( $f_c < 1$  %) za legure titana nego za legure koje sadrže tvrde uključke ( $f_c < 15$  %), što se objašnjava malom vrednošću početnog zapreminskog udela šupljina  $f_0$ . Usled toga je određivanje vrednosti kritičnog zapreminskog udela šupljina nepouzđano, što utiče na korektnost predviđanja otpornosti prema lomu naročito u slučaju dvofaznih legura. U slučaju CGM modela primenjenog u numeričkom proračunu nastanka prsline i njenog stabilnog rasta vrednost  $f_c$  se ne određuje eksperimentalno, već tokom postprocesorskog proračuna [179]. Pri tome se vrednost parametra oštećenja prati na kritičnom mestu ispitivane geometrije.

### 10.6.1. Nastanak prsline mehanizmom duktilnog loma

Rezultati numeričkog proračuna nastanka prsline dobijeni za MTS epruvetu legure Ti-6Al-4V ELI globularne mikrostrukture (slike 9.63-9.65) pokazali su dobro

slaganje sa eksperimentalnim podacima (slika 9.38d). Velike vrednosti hidrostatičkog pritiska u samom središnjem delu epruvete su ukazale da se na tom mestu lokalizacije izražene ekvivalentne plastične deformacije  $\varepsilon_{eq}^p$  stvara prslina koja pri daljem povećavanju spoljnog opterećenja raste i dovodi do završnog loma epruvete. Mada prslina nastaje u središnjem delu kao u slučaju cilindrične epruvete za zatezanje, deformisana mreža KE u zoni vrata epruvete za korak zatezanja, koji odgovara dostizanju  $f_c$  u središtu, pokazala je da se poprečni presek MTS epruvete menja sa opterećenjem na drugačiji način (slika 9.67). Uporedo sa suženjem dolazi do smanjenja debljine epruvete kao u literaturi [263,264], što je na odgovarajući način predstavljeno 3D modelom KE. To ukazuje da je primenom lokalnog pristupa moguće analizirati nastanak prsline mehanizmom duktilnog loma na datoj MTS epruveti, ali da se pojednostavljenim 2D modelom KE ne može korektno predstaviti njena geometrija.

Krive nominalni napon-nominalna deformacija dobijene eksperimentalno, primenom von Mises-ovog kriterijuma plastičnog tečenja i primenom CGM modela (slika 9.66a) su pokazale veoma dobro slaganje u slučaju legure globularne mikrostrukture. Određena odstupanja se javljaju pri naglom gubitku nosivosti, gde su eksperimentalno dobijene vrednosti nominalnog napona manje od proračunatih. Pri tome je razlika između eksperimentalnih i rezultata dobijenih primenom kriterijuma von Mises-a veća, što se moglo i očekivati s obzirom na to da ovaj kriterijum plastičnog tečenja materijala ne uzima u obzir oštećenje materijala. Međutim, odstupanje krive dobijene primenom CGM modela je verovatno posledica toga što lom nije potpuno duktilan. Naime, SEM fraktografska analiza površine preloma legure brzo hladene iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti je pokazala da se pored brojnih jamica karakterističnih za mehanizam duktilnog loma javljaju i male ravni kvazicepanja. U slučaju legure lamelarne morfologije sa većim udelom krto g loma u ukupnom procesu loma kriva nominalni napon-nominalna deformacija je numerički dobijena samo primenom kriterijuma von Mises-a (slika 9.66b), pri čemu treba naglasiti da deo krive iza označene tačke nije merodavan.

### **10.6.2. Početak rasta i stabilan rast prsline**

Imajući u vidu da geometrija malo utiče na proces oštećenja materijala mehanizmom duktilnog loma, početak rasta prsline i njen stabilan rast razmatran je na CT epruvetama legure Ti-6Al-4V ELI iste mikrostrukture kao u slučaju MTS epruvete.

Primenom 2D i 3D modela određena je kritična vrednost  $CTOD$  koja odgovara početku rasta prsline. S obzirom na to da je raspodela ekvivalentnog von Mises-ovog napona  $\sigma_{eq}$  i hidrostatičkog pritiska pre početka rasta prsline ukazala da je promena ekvivalentne plastične deformacije  $\varepsilon_{eq}^p$  izražena u blizini vrha prsline (slika 9.68), vrednost parametra oštećenja je praćena sa povećanjem spoljnog opterećenja u integracionoj tački elementa ispred vrha prsline koja je najbliža vrhu. Proračun MKE je pokazao da do naglog porasta zapreminskog udela šupljina  $f$  dolazi ispred samog vrha početne prsline (slika 9.69), što je u skladu sa eksperimentalnim rezultatima. Oblik plastične zone ispred vrha prsline karakterističan za materijale koji deformaciono ojačavaju, takođe, odgovara realnom obliku koji je određen stereometrijskim merenjem. Međutim, bolji uvid u izgled fronta prsline daje raspodela parametra oštećenja  $f$  dobijena primenom 3D modela (slika 9.70). Pokazalo se da je oštećenje najveće u unutrašnjosti epruvete usled izražene troosnosti naponskog stanja.

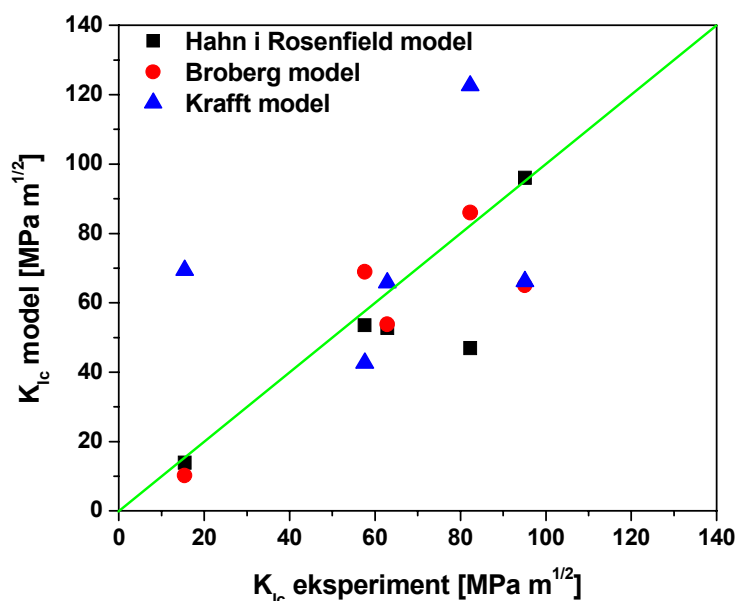
Razlika u vrednostima  $CTOD_i$  dobijene eksperimentalnim putem i primenom 3D modela nije velika. Pri tome, CGM model predviđa manju vrednost (tabela 9.11). Primenom 2D modela se, pak, ne dobijaju zadovoljavajući rezultati iako je primenjena tehnika oslobađanja čvorova. Naime, vrednosti  $CTOD_i$  su manje za 1,7-2,2 puta od eksperimentalno određene vrednosti. Korišćenjem većeg KE ispred vrha prsline to odstupanje se smanjuje, ali je i dalje mnogo veće nego kada se za opisivanje početka rasta prsline 3D modelom koristi KE iste veličine (0,3 x 0,3 mm). Krive otpornosti prema lomu  $CTOD-Aa$  dobijene numeričkim proračunom znatno odstupaju od eksperimentalno dobijenih (slika 9.74b). Vrednosti  $CTOD$  su manje od eksperimentalnih, ali se ta razlika smanjuje sa povećanjem dužine prsline. Pokazalo se, međutim, da veličina KE ima veliki uticaj na predviđanje vrednosti  $CTOD$ . Otuda sledi da se primenom 3D modela može opisati početak rasta prsline i njen stabilan rast, ali da je za pouzdanije predviđanje potrebno odrediti odgovarajuću veličinu elementa. Pri tome, treba imati u vidu i udeo loma cepanjem.

Numerički proračun na mikro SENB epruveti toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr pokazao je da se primenom CGM modela može i u ovom ekstremnom slučaju veće zastupljenosti krtog loma predvideti vrednost kritičnog faktora intenziteta napona  $K_{Ic}$ . Ne uzimajući u obzir pojavu oštećenja, jer je usled velike koncentracije napona ispred vrha prsline (slike 9.100 i 9.101) došlo do nestabilnog loma, primenom metode integrala po domenu dobijene su vrednosti  $K_{Ic}$  manje od eksperimentalnih za 18 %,



## 10.7. VALJANOST PRIMENJENIH MIKROMEHANIČKIH MODELA

Od postojećih mikromehaničkih modela za predviđanje vrednosti kritičnog faktora intenziteta napona  $K_{Ic}$  u analizi otpornosti prema lomu termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI i toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr primenjeni su relativno jednostavni modeli Hahn i Rosenfielda-a, Krafft-a i Broberg-a, koji uzimaju u obzir uticaj modula elastičnosti, napona tečenja, deformacionog ojačavanja u plastičnoj zoni, kritične vrednosti stvarne deformacije i mikrostrukturnih parametara. Model Hahn i Rosenfielda-a [193] predložen izrazom (7.25) obuhvata samo mehaničke parametre. U ostalim modelima pored mehaničkih figurišu i mikrostrukturni parametri. Prema modelu Hahn i Rosenfielda-a [194] datog izrazom (7.26), Krafft-a [190] izrazom (7.22) i Broberg-a [191] izrazom (7.23) žilavost loma se menja proporcionalno sa  $\sqrt{d}$ , gde je  $d$  mikrostrukturni parametar. Samo u trećem modelu Hahn i Rosenfielda-a [196] datog izrazom (7.29) figurišu dva mikrostrukturna parametra: srednji prečnik  $D$  i zapreminski udeo  $f_v$  čestica sekundarnih faza.



Slika 10.14. Poređenje eksperimentalnih rezultata i vrednosti kritičnog faktora intenziteta napona  $K_{Ic}$  dobijenih korišćenjem izraza (7.22), (7.23), (7.25), (7.26) i (7.29).

Na slici 10.14 je dato poređenje eksperimentalno dobijenih i vrednosti  $K_{Ic}$  proračunatih primenjenim modelima. Pri tome su prikazane samo one vrednosti dobijene preko izraza Hahn i Rosenfielda-a, koje pokazuju najbolje slaganje sa eksperimentalno određenim vrednostima nezavisno od toga koji je model primenjen.

Pokazalo se da model Hahn i Rosenfielda-a koji uzima u obzir samo mehaničke parametre ne daje dobre rezultate i da je neprihvatljiv bez obzira koja je legura i mikrostrukturno stanje u pitanju. Odstupanje od eksperimentalnih rezultata je naročito veliko u slučaju toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr i zrnaste mikrostrukture legure Ti-6Al-4V ELI.

Međutim, druga dva modela Hahn i Rosenfielda-a veoma dobro predviđaju žilavost loma legure Ti-13Nb-13Zr i legure Ti-6Al-4V ELI ravnosne mikrostrukture, ako se kao mikrostrukturni parametar primeni  $\sqrt{2(2\lambda_\alpha + \lambda_\beta)}$ . To znači da je žilavost loma toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr i legure Ti-6Al-4V ELI hladene iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti kontrolisana debljinom martenzitnih pločica i veličinom zrna primarne  $\alpha$  faze odnosno njihovim međusobnim rastojanjem (srednji slobodni put kroz  $\beta$  fazu). Pri tome, model sa jednim mikrostrukturnim parametrom daje izuzetno dobro slaganje, što je u skladu sa primarnim mestima nukleacije mikrošupljina i putanjom širenja prsline. U slučaju globularne mikrostrukture, koja nastaje pri brzom hlađenju legure Ti-6Al-4V ELI iz  $(\alpha+\beta)$  oblasti, otpornost prema lomu bolje opisuje model Krafft-a za isti mikrostrukturni parametar. S druge strane, ovaj model loše predviđa žilavost loma u svim ostalim slučajevima.

Kada se mikrostrukturni parametar  $\sqrt{2(2\lambda_\alpha + \lambda_\beta)}$  zameni u oba modela Hahn i Rosenfielda-a širinom kolonija lamela  $L_{K\alpha}$  dobija se izuzetno slaganje eksperimentalnih rezultata i proračunatih vrednosti i u slučaju legure Ti-6Al-4V ELI lamelarne mikrostrukture. Primenjeni modeli pokazuju najmanju valjanost kada je legura Ti-6Al-4V ELI martenzitne mikrostrukture. Ako se, pak, u modele uvrsti veličina zrna prvobitne  $\beta$  faze  $L_\beta$  dobru procenu vrednosti  $K_{Ic}$  daje model Broberg-a. Očekivalo se da veličina zrna prvobitne  $\beta$  faze kao mikrostrukturni parametar ima veći uticaj i na žilavost loma legure Ti-13Nb-13Zr martenzitne mikrostrukture. Međutim, ni jedan od modela nije dao validan rezultat.

## 11. ZAKLJUČCI

Istraživanja izvedena u okviru ove doktorske disertacije imala su za cilj da se uspostavi složena međuzavisnost parametara konvencionalnih i savremenih postupaka izrade, mikrostrukturnih karakteristika i ponašanja implantnih legura titana u uslovima koji pogoduju nastanku oštećenja i loma tokom njihove eksploatacije, kao i da se razmotri mogućnost predviđanja otpornosti ove grupe metalnih biomaterijala prema razvoju oštećenja. Na osnovu uporedne analize dobijenih rezultata i literaturno dostupnih podataka mogu se doneti sledeći zaključci o uticaju termičke/termomehaničke obrade na mikrostrukturu, korozionu postojanost, tribološka i mehanička svojstva standardne legure Ti-6Al-4V ELI (mas.%) i nekomercijalne legure Ti-13Nb-13Zr (mas.%) nove generacije:

1. Primenom različitih režima termičke, odnosno termomehaničke, obrade konvencionalno dobijenih legura obezbeđen je razvoj lamelarne, martenzitne, ravnoosne i globularne mikrostrukture legure Ti-6Al-4V ELI i martenzitne mikrostrukture legure Ti-13Nb-13Zr različite finoće.

Promena faznog sastava i morfoloških karakteristika  $\alpha$  i  $\beta$  faze u mikrostrukturi legure Ti-6Al-4V ELI, a time i njene tvrdoće, postiže se kontrolom brzine hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja u ( $\alpha+\beta$ ) i  $\beta$  oblasti. Tvrdoća legure Ti-6Al-4V ELI se smanjuje sa povećanjem zapreminskog udela  $\beta$  faze, koja se lakše deformiše od  $\alpha$  faze i doprinosi boljoj plastičnosti legure rastvarajući žarene u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti.

Uticaj tople deformacije u ( $\alpha+\beta$ ) oblasti i temperature rastvarajućeg žarenja u  $\beta$  oblasti na mikrostrukturne karakteristike i tvrdoću legure Ti-13Nb-13Zr izuzetno je značajan. Nezavisno od mikrostrukture, legura Ti-13Nb-13Zr ima manju tvrdoću od legure Ti-6Al-4V ELI. Niže vrednosti tvrdoće, bez obzira na razvijenu mikrostrukturu legure Ti-13Nb-13Zr i veći stepen transformacije  $\beta$  faze nego u mikrostrukturi legure Ti-6Al-4V ELI, posledica su obrazovanja masivnijih i manje napregnutih martenzitnih pločica. Utvrđeno je, međutim, da se na povećanje tvrdoće ove legure može uticati hladnom deformacijom i brzim hlađenjem nakon toplog valjanja.

2. Završna prerada legura Ti-6Al-4V ELI i Ti-13Nb-13Zr savremenim HPT postupkom izrazite plastične deformacije, izvršena na sobnoj i temperaturi od 500

°C, ima za rezultat značajno usitnjavanje mikrostrukturnih konstituenata i promenu faznog sastava, što je uslovalo i promenu mehaničkih karakteristika ispitivanih legura.

HPT preradom legure Ti-6Al-4V ELI na sobnoj temperaturi nastaje dvofazna ( $\alpha+\beta$ ) mikrostruktura sa zrnima/subzrnima veličine 90-160 nm, u zavisnosti od polazne mikrostrukture. Stvaranje ravnoosnih zrna/subzrna sporije se odvija tokom HPT prerade legure Ti-13Nb-13Zr na sobnoj temperaturi, na šta ukazuje obrazovanje finijih zrna/subzrna veličine 50-115 nm. Promene u mikrostrukтури, nastale kao posledica HPT prerade, odražavaju se i na tvrdoću ispitivanih legura, koja zavisi kako od hemijskog sastava legure tako i od dominantnog procesa koji se odvija tokom HPT deformacije. Najveći stepen otvrdnjavanja uočen je kod legure Ti-13Nb-13Zr, kod koje i pored porasta tvrdoće za 46% nakon HPT deformacije na sobnoj temperaturi ipak nije dostignut nivo tvrdoće HPT deformisane legure Ti-6Al-4V ELI nezavisno od njenog polaznog mikrostrukturnog stanja.

HPT preradom na 500 °C potpunije se vrši usitnjavanje mikrostrukturnih konstituenata legure Ti-6Al-4V ELI lamelarne, ravnoosne i globularne mikrostrukture usled sferoidizacije i  $\alpha$  i  $\beta$  faze, dok se fazni preobražaj martenzita prisutnog u mikrostrukтури obe legure sporije odvija. HPT deformacija na 500 °C uslovljava povećanje tvrdoće legura pa je dostignuti nivo tvrdoće nakon HPT prerade na 500 °C viši nego u slučaju polazne mikrostrukture i mikrostrukture nastale HPT preradom na sobnoj temperaturi. Utvrđeno je da se efekat otvrdnjavanja tokom HPT deformacije na 500 °C može prikazati sledećim nizom: Ti-6Al-4V ELI globularne > Ti-6Al-4V ELI lamelarne > Ti-6Al-4V ELI ravnoosne > Ti-6Al-4V ELI martenzitne > Ti-13Nb-13Zr martenzitne mikrostrukture; pri čemu legura Ti-6Al-4V ELI polazne martenzitne mikrostrukture pokazuje najveću tvrdoću nakon HPT prerade na 500 °C.

3. Veću otpornost prema makro habanju u prisustvu Ringer-ovog rastvora i sa upotrebom metal/metal kontaktnog para, nezavisno od mikrostrukturnog stanja, pokazuje termički obrađena legura Ti-6Al-4V ELI što se ogleda u nižim vrednostima gubitka materijala, koeficijenta habanja i specifične brzine habanja pri svim uslovima ispitivanja (kontaktno opterećenje 20-60 N, brzina klizanja 0,26-1,0 m/s). Gubitak materijala nastao usled habanja je manji što je tvrdoća ispitivanih legura veća. Shodno tome ostvareni gubitak materijala prati sledeći niz: Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture < Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture  $\approx$  Ti-13Nb-13Zr martenzitne mikrostrukture. Najveću otpornost prema makro habanju u

uslovima sa podmazivanjem pokazuje legura Ti-6Al-4V ELI martenzitne mikrostrukture, dok je najveći stepen habanja uočen pri ispitivanju legure Ti-13Nb-13Zr podvrgnute hladnoj deformaciji.

4. Tribološko ponašanje i stepen oštećenja usled habanja ispitivanih legura zavise od zastupljenosti pojedinih mehanizama habanja u ukupnom procesu habanja, karakteristika površinskih oksidnih slojeva, stepena deformacionog ojačavanja kontaktne površine, načina ostvarivanja međusobnog kontakta tribološkog para, vrste materijala koji čine tribološki par i sastava lubrikanta.

Pri habanju obe ispitivane legure istovremeno deluje više mehanizama habanja (koroziono habanje, abrazija, adhezija i transfer materijala). Pojava korozionog habanja uočena je prilikom ispitivanja makro triboloških svojstava obe legure. Kao posledica ovog mehanizma habanja na površini ispitivanih legura kontinualno dolazi do obrazovanja i odvajanja zaštitnih oksidnih filmova. Ispitivanjima su potvrđena zaštitna svojstva filmova koji sadrže  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i  $V_2O_5$  okside obrazovane na površini legure Ti-6Al-4V ELI, dok su nedovoljno adherentni i zaštitni filmovi  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$  i  $ZrO_2$  oksida obrazovani na površini legure Ti-13Nb-13Zr. Adherentnost, homogenost i debljina površinskih oksidnih filmova, kao i tvrdoća ispitivanih legura usloveli su da legura Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture pokazuje najveću otpornost prema habanju, nešto manju legura Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture, a najmanju legura Ti-13Nb-13Zr koja je tribološki postojanija u toplo valjanom nego u hladno valjanom stanju.

Plastično tečenje materijala i pojava brazdi i grebena u pravcu klizanja, kao znaci abrazivnog habanja, uočavaju se na habanim površinama obe ispitivane legure bez obzira na njihovu mikrostrukturu. Kao dominantan mehanizam habanja abrazija se javlja kod legure Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture.

Delaminacija materijala uz stvaranje nalepa karakteristična je za adhezivan mehanizam habanja, koji je u većoj ili manjoj meri zastupljen gotovo pri svim uslovima ispitivanja makro triboloških karakteristika obe legure. Ipak, istraživanja su pokazala da je adhezija dominantan mehanizam habanja termomehanički obrađene legure Ti-13Nb-13Zr i da je pojava delaminacije materijala izraženija kod legure podvrgnute hladnom valjanju čija je tvrdoća manja.

Transfer materijala je, pak, najviše zastupljen pri makro habanju legure Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture.

5. Najniže vrednosti koeficijenta trenja i najbolje frikционе karakteristike pri svim uslovima makro triboloških ispitivanja pokazale su legura Ti-6Al-4V ELI zrnaste

mikrostrukture i hladno valjana legura Ti-13Nb-13Zr. Njihova dobra frikciona svojstva uslovljena su većim transferom materijala sa njihove površine. Sa druge strane, dominantna pojava abrazije u ukupnom mehanizmu habanja legure Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture i mali transfer materijala uzrok su najboljih frikcionih svojstava koje ova legura pokazuje.

6. Otpornost prema habanju i trenju legure Ti-6Al-4V ELI na mikro nivou u velikoj meri zavisi od uslova ispitivanja, pri čemu najveći uticaj na specifičnu brzinu habanja pokazuje kontakno opterećenje (100-1000 mN). Utvrđeno je da je specifična brzina habanja ispitivane legure u kontaktu sa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao tribološkim parom, nezavisno od mikrostrukturnog stanja, mnogo manja u prisutvu Ringer-ovog rastvora nego u slučaju habanja na vazduhu, dok su frikciona svojstva legure u tim uslovima znatno lošija.

Najbolju otpornost prema mikro habanju, pri svim ispitivanim uslovima, pokazala je legura ravnoosne mikrostrukture, a promena brzine klizanja (4-12 mm/s) najviše utiče na mikro frikciono ponašanje legure Ti-6Al-4V ELI martenzitne mikrostrukture.

7. Mikro habanje legure Ti-6Al-4V ELI se, kao i makro habanje, odvija složenim mehanizmom. Na kontaknoj površini legure, nezavisno od njene mikrostrukture, uočeni su tragovi abrazije, adhezije i korozionog habanja. Proces habanja se odvija u etapama tokom kojih se dominantan mehanizam oštećenja menja. Koroziono habanje je najviše zastupljeno u slučaju legure martenzitne i globularne mikrostrukture. Pri tome, veći uticaj na promenu dominantnog mehanizma mikro habanja pokazuje kontakno opterećenje. Adhezija je, pak, dominantan mehanizam mikro habanja legure ravnoosne i lamelarne mikrostrukture, koja se odlikuje lošijim mikro frikcionim svojstvima zbog obrazovanja nezaštitnog, nehomogenog i poroznog površinskog filma. Udeo adhezivnog habanja u složenom mehanizmu oštećenja materijala se smanjuje u prisustvu Ringer-ovog rastvora nezavisno od mikrostrukturnog stanja legure, a abrazivno habanje prevladava tokom mikro habanja u uslovima sa podmazivanjem pri malim kontaktnim opterećenjima.
8. Izlaganjem obe ispitivane legure Ringer-ovom rastvoru na sobnoj i temperaturi od 37 °C na površini se spontano stvaraju zaštitni oksidni filmovi, koji predstavljaju barijeru njihovom daljem rastvaranju. Stabilni oksidni filmovi se brže obrazuju na površini legure Ti-6Al-4V ELI, bez obzira na mikrostrukturno stanje. Uspostavljanje pasivnog stanja najbrže se odvija kod legure Ti-6Al-4V ELI globularne mikrostrukture, a najsporije kod hladno valjane legure Ti-13Nb-13Zr.

Obe ispitivane legure, nezavisno od mikrostrukture, odlikuju se malom brzinom korozije na sobnoj temperaturi. Ipak, pri tim uslovima legura Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture pokazije najveću korozionu postojanost, a najlošiju legura Ti-13Nb-13Zr u toplo valjanom stanju. Iako obe legure zadržavaju dobru korozionu postojanost i tokom izlaganja polarizaciji u Ringer-ovom rastvoru na temperaturi ljudskog tela, ipak je uočeno da se na površini legura obrazuju manje postojani filmovi nego u slučaju polarizacije na sobnoj temperaturi. Pri tome, otpornost prema koroziji legure Ti-6Al-4V ELI globularne i lamelarne mikrostrukture znatno opada sa porastom temperature Ringer-ovog rastvora. U slučaju ravnoosne i martenzitne mikrostrukture pogoršanje njene korozione otpornosti je manje, dok se koroziona postojanost legure Ti-13Nb-13Zr na temperaturi ljudskog tela bitno ne menja.

9. Obe legure su podložne pasivaciji u prisustvu Ringer-ovog rastvora i na njihovoj površini se obrazuju dvoslojni pasivni filmovi dobrih zaštitnih karakteristika. Kod legure Ti-6Al-4V ELI uočeno je obrazovanje unutrašnjeg barijernog sloja pasivnog filma veće otpornosti, što je posebno izraženo kada je legura acikularne mikrostrukture. Film obrazovan na površini ove legure čine TiO<sub>2</sub> oksid, koji se stvara uz samu površinu legure, kao i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidi, koji se javljaju u spoljašnjem delu oksidnog filma. Najdeblji oksidni film obrazuje se na površini legure Ti-13Nb-13Zr u hladno valjanom stanju. Međutim, barijerni sloj oksidnog filma omogućava odvijanje difuzionih procesa bez obzira na primenjeni postupak termomehaničke obrade legure. Iako obrazovanje poroznog pasivnog filma na površini legure Ti-13Nb-13Zr doprinosi njenoj manjoj otpornosti prema koroziji u odnosu na leguru Ti-6Al-4V ELI ono ipak omogućava bržu osteointegraciju i uspešnije prihvatanje hirurškim putem ugrađenog implanta. Najboljom kombinacijom korozionih i triboloških svojstava odlikuje se legura Ti-6Al-4V ELI acikularne mikrostrukture.
10. Promenom režima termičke i termomehaničke obrade znatno se menjaju zatezna svojstva ispitivanih legura. Većom zateznom čvrstoćom se odlikuje legura Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture, a najmanju zateznu čvrstoću ova legura ima u slučaju lamelarne mikrostrukture. Rezultati zateznih ispitivanja su potvrdili da se sa povećanjem finoće mikrostrukture povećava i čvrstoća legure. Legura Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture pokazuje i veći napon tečenja nego u slučaju acikularne mikrostrukture. Sa povećanjem finoće mikrostrukture raste i plastičnost legure Ti-6Al-4V ELI. Najmanje izduženje pri lomu pokazuje legura Ti-6Al-4V ELI martenzitne mikrostrukture, dok najveća plastičnost i velika čvrstoća izdvajaju

leguru ravnoosne mikrostrukture od ostalih mikrostrukturnih stanja. Legura Ti-13Nb-13Zr pokazuje manju zateznu čvrstoću od legure Ti-6Al-4V ELI, nezavisno od mikrostrukturnog stanja. Međutim, kombinacija čvrstoće, plastičnosti i niske vrednosti modula elastičnosti toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr povoljne su, kada je u pitanju medicinska primena ove legure. Pažljivim izborom hemijskog sastava i parametara termomehaničke obrade uspešno je proizvedena legura Ti-13Nb-13Zr, koja se odlikuje skoro 2,5 puta manjim modulom elastičnosti od termički obrađene legure Ti-6Al-4V ELI i boljom biokompatibilnošću.

11. HPT preradom legure Ti-6Al-4V ELI postiže se bolja kombinacija čvrstoće i plastičnosti, a uticaj usitnjavanja mikrostrukture na povećanje čvrstoće posebno je izražen kod legure acikularne mikrostrukture. Sa porastom temperature HPT prerade dolazi do linearnog rasta zatezne čvrstoće i plastičnosti legure acikularne mikrostrukture. Nije uočena bitnija promena čvrstoće i plastičnosti legure Ti-6Al-4V ELI zrnaste mikrostrukture nakon HPT deformacije na sobnoj temperaturi, dok je sa povišenjem temperature HPT procesa ipak uočeno povećanje čvrstoće. Malo povećanje vrednosti modula elastičnosti legure Ti-6Al-4V ELI, nezavisno od polazne mikrostrukture, uočava se nakon povišenja temperature HPT deformacije sa sobne na 500 °C. Ipak je modul elastičnosti legure Ti-6Al-4V ELI nakon HPT prerade na 500 °C i dalje znatno manji od modula elastičnosti legure pre HPT prerade, pa se može zaključiti da je legura uz postignutu visoku čvrstoću i dobru plastičnost nakon HPT deformacije na 500 °C superiorna u odnosu na polazni materijal. HPT deformacijom legure Ti-13Nb-13Zr se, takođe, postiže bolja kombinacija zateznih svojstava.
12. Mikrostruktura ima izuzetan uticaj na otpornost legure Ti-6Al-4V ELI prema udarnom opterećenju. Ravnoosna mikrostruktura se odlikuje najvećom udarnom žilavošću i najvećim izduženjem pri lomu, dok najmanju vrednost udarne žilavosti pokazuje legura martenzitne mikrostrukture. Udeo duktilnog loma u ukupnom procesu loma se povećava sa povećanjem energije potrebne za rast prsline i najveći je kod legure ravnoosne mikrostrukture. Zastupljenost duktilnog loma u slučaju legure globularne i lamelarne mikrostrukture je znatno manja, naročito kada se brzim hlađenjem iz ( $\alpha+\beta$ ) oblasti obrazuje globularna mikrostruktura. Tada je energija potrebna za nastanak prsline 2 puta veća nego za njen rast. Krto ponašanje legure martenzitne mikrostrukture je, pak, uslovljeno grubim zrnom prvobitne  $\beta$  faze.



13. Otpornost legure Ti-6Al-4V ELI prema rastu zamorne prsline u velikoj meri zavisi od obrazovanja zrnaste mikrostrukture. Najveći prag zamora je karakterističan za leguru globularne, a najmanji za leguru martenzitne mikrostrukture. Sa ogrubljanjem mikrostrukture smanjuje se prag zamora, odnosno brzina iniciranja zamorne prsline opada sa povećanjem finoće mikrostrukturnih konstituenata legure. Stabilan rast zamorne prsline kontroliše maksimalni put klizanja (zrna prvobitne  $\beta$  faze, kolonije lamela i zrna primarne  $\alpha$  faze), pa se napredovanje zamorne prsline brže odvija kada se hlađenjem legure iz  $\beta$  oblasti obrazuje acikularna mikrostruktura. Pri tome je, saglasno promeni finoće mikrostrukture, brzina rasta zamorne prsline veća u slučaju martenzitne i globularne mikrostrukture nego u slučaju lamelarne i ravnoosne mikrostrukture, respektivno.
14. Morfologija mikrostrukture ima veliki uticaj i na žilavost loma legure Ti-6Al-4V ELI. Mada leguru odlikuje izuzetna otpornost prema nastanku duktilnog loma nezavisno od geometrijskih parametara mikrostrukture, vrednosti faktora intenziteta napona pokazuju da legura acikularne mikrostrukture ima veću otpornost prema nastanku i rastu prsline od legure zrnaste mikrostrukture. Prslina znatno teže nastaje kod legure acikularne mikrostrukture, što je posebno izraženo u slučaju martenzitne mikrostrukture. S druge strane, otpornost prema rastu prsline se povećava sa promenom morfologije  $\alpha$  faze od zrnaste u acikularnu i ogrubljanjem acikularne faze zbog čega legura lamelarne mikrostrukture pokazuje najveću otpornost prema rastu prsline. Vrednosti faktora intenziteta napona potvrdile su da najmanju žilavost loma pokazuje legura ravnoosne mikrostrukture, nešto većom vrednošću se odlikuje legura globularne mikrostrukture, još većom legura martenzitne mikrostrukture, dok je žilavost loma legure najbolja kada se sporim hlađenjem iz  $\beta$  oblasti obrazuje lamelarna mikrostruktura. Legura acikularne i zrnaste mikrostrukture se ne ponaša isto pri lomu, a na to ukazuju kako veličina i oblik plastične zone ispred vrha prsline tako i morfologija prelomnih površina legure. Naime, površina loma legure acikularne mikrostrukture se odlikuje prisustvom sekundarnih prslina, velikih neravnina i stepenica uz zonu razlačenja, ali i pojavom finih dubokih jamica okruženih grebenima. S druge strane, površina loma legure zrnaste mikrostrukture je relativno ravna sa vidljivom zonom razvlačenja, duktilnim jamicama, malim ravnima kvazicepanja, finim mikrošupljinama i kratkim sekundarnim prslinama. Legura Ti-13Nb-13Zr martenzitne mikrostrukture nastale tokom tople deformacije pokazuje izuzetno krto ponašanje, što je potvrdila i fraktografska analiza površine preloma kojom su uočene karakteristike transkristalnog loma.

15. U numeričkoj analizi nastanka duktilnog loma legure Ti-6Al-4V ELI lamelarne i globularne mikrostrukture primenjen je CGM model. Primenom CGM modela postignuto je dobro slaganje sa eksperimentalno dobijenim podacima međuzavisnosti nominalnog napona i nominalne deformacije čime je i potvrđeno da model može uspešno da isprati eksperimentalno ispitivanje glatke epruvete.

Primenom lokalnog pristupa u analizi početka i stabilnog rasta prsline legure Ti-6Al-4V ELI globularne mikrostrukture potvrđeno je koncentrisanje srednjeg napona i plastične deformacije u zoni ispred vrha prsline. 3D modelom je utvrđeno da do najintenzivnijeg oštećenja dolazi u unutrašnjosti epruvete, a ujedno je i uspešno određena vrednost  $CTOD$  koja odgovara početku stabilnog rasta prsline. Stabilni rast prsline uspešno je modelovan 2D modelom uz korišćenje KE ispred samog vrha prsline primenom tehnike oslobađanja čvorova. Rezultati numeričke analize primenom CGM modela su pokazali da se gubitak nosivosti materijala javlja usled oštećenja nastalog mehanizmom duktilnog loma, pri čemu veličina KE ispred vrha prsline ima veliki uticaj na predviđanje stabilnog rasta prsline. CGM model je relativno uspešno korišćen i za predviđanje krive otpornosti prema lomu, pri čemu su vrednosti  $CTOD_i$  dobijene primenom 3D modela pokazala manja odstupanja od eksperimentalno dobijenih vrednosti nego u slučaju primene 2D modela.

Elasto-plastični proračun primenom CGM modela uspešno je primenjen za opis početka rasta prsline legure Ti-13Nb-13Zr martenzitne mikrostrukture. Model je pokazao da u blizini vrha prsline dolazi do velike koncentracije napona, a da se ispred vrha prsline nalazi jedva vidljiva plastična zona. Numeričkim proračunom istovremeno je određena i kritična vrednost faktora intenziteta napona, koja u maloj meri odstupa od eksperimentalno dobijene vrednosti.

16. Modelovanje žilavosti loma legure Ti-6Al-4V ELI izvršeno je primenom različitih mikromehaničkih modela. Dobro slaganje žilavosti loma legure ravnoosne mikrostrukture dobijene eksperimentalno i proračunom postignuto je primenom modela Hahn-a i Rosenfild-a, dok najbolju procenu žilavosti loma legure globularne mikrostrukture pokazuje model Krafft-a. Nijedan od razmatranih modela ne daje dobru procenu žilavosti loma legure Ti-6Al-4V ELI martenzitne mikrostrukture, pri čemu model Broberg-a daje najbolje slaganje kritične vrednosti faktora intenziteta napona. U slučaju lamelarne mikrostrukture primenom modela Hahn-a i Rosenfild-a ostvareno je izuzetno dobro predviđanje žilavosti loma.

Dobra procena žilavosti loma toplo valjane legure Ti-13Nb-13Zr izvršena je korišćenjem mikromehaničkog modela Hahn-a i Rosenfild-a, koji daje zavisnost  $K_{Ic}$

od mikrostrukturnih parametara legure. Predviđanje žilavosti loma ove legure primenom modela Broberg-a pokazuje određena odstupanja od eksperimentalno dobijenih rezultata, dok model Krafft-a pokazuje najlošije slaganje sa eksperimentalno dobijenim podacima.

Uzimanjem u obzir relevantnih mikrostrukturnih parametra, čiji je uticaj određen eksperimentalnim putem, modifikovani su pojedini mikromehanički modeli što je doprinelo pouzdanijoj oceni žilavosti loma ispitivanih legura.

## LITERATURA

- [1] C.R. Brooks, *Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1982, p. 329.
- [2] J.B. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials: An Introduction*, Springer Science & Business Media LLC, NY, 2007, pp. 1-12.
- [3] M.F. Lopez, J.A. Jimenez, A. Gutierrez, Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys, *Electrochimica Acta*, 48 (10) (2003) 1395-1401.
- [4] M Metikoš-Huković, A Kwokal, J Piljac, The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution, *Biomaterials*, 24 (21) (2003) 3765-3775.
- [5] I. Cvijović-Alagić, M. Rakin, Integrity of biomedical implants of titanium alloys (first part), *Structural integrity and life*, 8 (1) (2008) 31-40.
- [6] J.B. Park, *Biomaterials, Biomedical engineering handbook, second edition, Vol. 1*, J.D. Bronzino (Ed.), CRC Press LLC, Boca Raton, FL, 2000, pp. IV1-IV6.
- [7] S.C. Silverstein, R.M. Steinman, Z.A. Cohn, Endocytosis (review), *Ann. Rev. Biochem.*, 46 (1977) 669-722.
- [8] A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, Severe plastic deformation (SPD) processes for metals, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 57 (2008) 716-735.
- [9] Y. Mu, T. Kobayashi, M. Sumita, A. Yamamoto, T. Hanawa, Metal ion release from titanium with active oxygen species generated by rat macrophages in vitro, *J. Biomed. Mater. Res.*, 49 (2000) 238-243.
- [10] J.J. O'Connor, *Fretting Fatigue*, R.B. Waterhouse (Ed.), Applied Science Publishers, London, UK, 1981, p. 23.
- [11] A. Yamamoto, T. Kobayashi, N. Maruyama, K. Nakazawa, M. Sumita, Fretting fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy in pseudo-body fluid and evaluation of Ti-6Al-4V alloy pseudo-body fluid and evaluation of biocompatibility by cell culture method, *J. Japan. Inst. Metals*, 59 (1995) 463-470.
- [12] H.F. Hildebrand, J.C. Hornez, *Metals as Biomaterials*, J.A. Helsen, H.J. Breme (Eds.), Wiley, New York, USA, 1998, p. 265.

- [13] R.S. Petrie, A.D.Hanssen, D.R. Osmon, D. Ilstrup, Metal-backed patellar component failure in total knee arthroplasty: a possible risk for late infection, *Am. J. Ortho.*, 27 (3) (1998) 172-176.
- [14] B.D. Elena, Non-metallic biomaterials for bone substitutes and restorable biomaterials in orthopaedics, MsC Thesis, National Technical University of Athens, Athens, 2004.
- [15] R.E. Smallman, R.J. Bishop, Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering (Science, process, applications), 6th Edition, Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, Oxford, England, 1999, 394-405.
- [16] M.G. Cerrutti, Characterization of bioactive glasses. Effect of the immersion in solutions that simulate body fluids, PhD Thesis, University of Turin, Turin, 2004.
- [17] J. Black, Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility. Marcel Dekker, New York, 1992.
- [18] G.H. van Lenthe, M.M.M. Willems, N. Verdonshot, M.C. de Waal Malefijt, R. Huiskes, Stemmed femoral knee prostheses: Effects of prosthetic design and fixation on bone loss, *Acta Orthop Scand* 73 (2002) 630-637.
- [19] G.H. van Lenthe, M.C. Waal Malefijt, R. Huiskes, Stress shielding after total knee replacement may cause bone resorption in the distal femur, *Journal of Bone and Joint Surgery - Series B*, 79 (1997) 117-22.
- [20] R.D. San Millan, K. Burkhardt, B. Jean, M. Muster, J.B. Martin, J. Bouvier, J.H.D. Fasel, D.A. Rufenacht, A.M. Kurt, Pathology findings with acrylic implants, *Bone*, 25 (1999) 85S-90S.
- [21] T. Tsuchiya, *Metallic Biomaterials - Fundamentals and Applications*, M. Sumita, Y. Ikada, T. Tateishi (Eds.), IPC Tokyo, Japan, 2000, p. 408.
- [22] S.K. Bhambri, L.N. Gilbertson, *Biomaterials - Mechanical Properties*, ASTM STP 1173, 1994, p. 111.
- [23] S.H. Teoh, Fatigue of biomaterials: A review, *Int. J. Fatigue*, 22 (2000) 825-837.
- [24] W.H. Harris, World Tribology Forum in Arthroplasty, C. Rieker, S. Oberholzer, U. Wyss (Eds.), Hans Huber, Bern, Switzerland, 2001, p. 17.
- [25] D.F. Williams, Introduction: Implantable materials and infection, *Injury*, 27 (3) (1996) S/C1-S/C4.
- [26] D.C. Ludwigson, Requirements for Metallic Surgical Implants and Prosthetic Devices, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1965, pp. 2.
- [27] L.P. Fischer, W. Planchamp, B. Fischer, F. Chauvin, The first total hip prostheses (1890-1960), *Hist. Sci. Med.*, 34 (2000) 51-70.

- [28] P. Proussaefs, J. Lozada, Evaluation of two Vitallium blade-form implants retrieved after 13 to 21 years of function: A clinical report, *J. Prosthet. Dent.*, 87 (2002) 412-415.
- [29] L.L. Hench, Biomaterials: a forecast for the future, *Biomaterials*, 19 (1998) 1419-1423.
- [30] M. Sumita, T. Hanawa, I. Ohnishi, T. Yoneyama, *Volume 9: Bioengineering - Comprehensive Structural Integrity*, I. Milne, R.O. Ritchie, B. Karihaloo, Y.W. Mai, S.H. Teoh (Eds.) Elsevier Ltd., Oxford, UK, 2003, p. 131.
- [31] B.P. Bannon, E.E. Mild, Titanium Alloys for Biomedical Application: An Overview, *Titanium alloys in surgical implants*, Hugh A. Luckey and Fred Kubli Jr. (Eds.), ASTM International, Baltimore, 1983, pp. 7-15.
- [32] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Progress in Materials Science*, 54 (2009) 397-425.
- [33] IARC monographs, *On the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Surgical Implants and Other Foreign Bodies*, IARC monographs, Lyon, France, 1999, p. 65.
- [34] J.D. Destefani, *Metals Handbook - 10th edition*, ASM International, 1996, p. 586.
- [35] R.T. Bothe, L.E. Beaton, H.A. Davenport, Reaction of bone to multiple metallic implants, *Surg. Gynecol. Obstet.*, 71 (1940) 598-602.
- [36] G.S. Leventhal, Titanium, a metal for surgery, *The Journal of bone and joint surgery - American volume*, 33A (2) (1951) 473-474.
- [37] P.G. Laing, A.B. Ferguson Jr., E.S. Hodge, Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants, *Journal of Biomedical Materials Research*, 1 (1) (1967) 135-149.
- [38] F.W. Rhinelander, M. Rouweyha, J.C. Milner, Microvascular and histogenic responses to implantation of a porous ceramic into bone, *Journal of Biomedical Materials Research*, 5 (1) (1971) 81-112.
- [39] R.F. Hochman, M. Marek, In vivo evaluation of mechanical and corrosion characteristics of Ti and Ti-6-4 ELI, *Proceedings of MATCOM '74*, ASM/The Metallurgical Society - American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Detroit, 1974.
- [40] G. Meachim, D.F. Williams, Changes in nonosseous tissue adjacent to titanium implants, *Journal of Biomedical Materials Research*, 7 (6) (1973) 555-572.

- [41] P.G. Laing, Compatibility of biomaterials, *Orthopedic Clinics of North America* 4 (2) (1973) 249-273.
- [42] R.J. Solar, in Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM STP 684, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1979, pp. 259-273.
- [43] A.K. Gogia, Titanium (in-house publication), Vol. 2, Nos. 3 and 4, Defence Metallurgical Research Laboratory, Hyderabad, India, 1997.
- [44] V.A. Joshi, Titanium Alloys - An Atlas of Structures and Fracture Features, Taylor & Francis Group LLC, FL, 2006.
- [45] Titanium, Technology Information, Forecasting and Assessment Council, Department of Science and Technology, New Delhi, July 1991.
- [46] I. Cvijović-Alagić, M. Rakin, Integrity of biomedical implants of titanium alloys (second part), *Structural integrity and life*, 8 (2) (2008) 121-130.
- [47] G.E. Mazurova, *Obrabotka Titanovih Splavov Dovleniem*, Metallurgija, Moskva, 1977, p. 3.
- [48] „Stomatološki materijali - knjiga 1“, D. Stamenković (urednik), Stomatološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2009, pp 430-434.
- [49] “Biomaterijali”, D. Raković, D. Uskoković (urednici), Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2010, pp. 483-512.
- [50] R.I. Jaffee, Titanium Science and Technology, Vol. 3, R.I. Jaffee and H.M. Burte, (Eds.), Plenum Press, New York, 1973, p. 1665.
- [51] I.I. Kornilov, The Science, Technology and Applications of Titanium, R.I. Jaffee and N.E. Promisel (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 407.
- [52] H.W. Rosenberg, The Science, Technology and Applications of Titanium, R.I. Jaffee and N.E. Promisel (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 851.
- [53] S. Naka, Advanced titanium-based alloys, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1 (3) (1996) 333-339.
- [54] Y. Cvikker, *Titan i ego splavi*, Metallurgija, Moskva, 1979, p. 511.
- [55] A.K. Gogia, PhD Thesis, Banaras Hindu University, Varanasi, India, 1990.
- [56] N. Maruyama, T. Kobayashi, M. Sumita, Fretting fatigue strength of a Ti-6Al-4V alloy in a pseudo-body-fluid and quantitative analyses of the substances in the fluids, *J. Japan. Soc. Biomater.*, 13 (1995) 14-20.
- [57] ASTM, *Annual Book of ASTM Standards - sec. 13: Medical Devices*, 2000, p. 1245.
- [58] G. Lütjering, J.C. Williams, A. Gysler, Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Alloys, “Microstructure and Properties of Materials - Volume 2”,

- J.C.M. Li (urednik), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2000, pp. 1-77.
- [59] K. Merritt, S.A. Brown, Effect of proteins and pH on fretting corrosion and metal ion release, *J. Biomed. Mater. Res.*, 22 (1988)111-120.
- [60] N. Bruneel, J.A. Helsen, In vitro simulation of biocompatibility of Ti-Al-V, *J. Biomed. Mater. Res.*, 22 (1988) 203-214.
- [61] J.L. Woodman, J.J. Jacobs, J.O. Galante, R.M. Urban, Metal ion release from titanium-based prosthetic segmental replacements of long bones in baboons: a long-term study, *J. Orthop. Res.*, 1 (1984) 421-430.
- [62] K. Bessho, K. Fujimura, T. Iizuka, Experimental long-term study of titanium ions eluted from pure titanium miniplates, *J. Biomed. Mater. Res.*, 29 (1995) 901-904.
- [63] M. Pourbaix, Electrochemical corrosion of metallic biomaterials, *Biomaterials*, 5 (1984) 122-134.
- [64] K.M. Speck, A.C. Fracker, Anodic Polarization Behavior of Ti-Ni and Ti-6Al-4V in Simulated Physiological Solutions, *J. Dent. Res.*, 59 (1980) 1590-1595.
- [65] R.L. Williams, S.A. Brown, K. Merritt, Electrochemical studies on the influence of proteins on the corrosion of implant alloys, *Biomaterials*, 9 (1988) 181-186.
- [66] M.A. Kahn, R.L. Williams, D.F. Williams, *In-vitro* corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment, *Biomaterials*, 17 (1996) 2117-2126.
- [67] R.J. Solar, S.R. Pollack, E. Korostoff, In vitro corrosion testing of titanium surgical implant alloys: An approach to understanding titanium release from implants, *J. Biomed. Mater. Res.*, 13 (1979) 217-250.
- [68] E.J. Kelly, Electrochemical Behavior of Titanium, *Mod. Aspect. Electrochem.*, 14 (1982) 319-424.
- [69] M. Yabe, *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, 17 (1986) 71-80.
- [70] K. Asami, S.C. Chen, H. Habaski, K. Hashimoto, The surface characterization of titanium and titanium-nickel alloys in sulfuric acid, *Corros. Sci.*, 35 (1993) 43-49.
- [71] T. Hanawa, *The Bone-Biomaterial Interface*, ed. J.E. Davies, University of Toronto Press, Toronto, Canada, 1991, p. 49.
- [72] J.E. Sundgren, P. Bodo, I. Lundstrom, Auger electron spectroscopic studies of the interface between human tissue and implants of titanium and stainless steel, *J. Colloid. Interface Sci.*, 110 (1986) 9-20.
- [73] D.J. Wever, A.G. Veldhuizen, J. deVries, H.J. Busscher, D.R.A. Uges, J.R. van Horn, Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy, *Biomaterials*, 19 (1998) 761-769.



- [74] K.E. Healy, P. Ducheyne, Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro, *Biomaterials*, 13 (1992) 553-561.
- [75] K.E. Healy, P. Ducheyne, The mechanisms of passive dissolution of titanium in a model physiological environment, *J. Biomed. Mater. Res.*, 26 (1992) 319-338.
- [76] T. Hanawa, M. Ota, Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS, *Appl. Surf. Sci.*, 55 (1992) 269-276.
- [77] A.P. Serro, A.C. Fernandes, B. Saramago, J. Lima, M.A. Barbosa, Apatite deposition on titanium surfaces - The role of albumin adsorption, *Biomaterials*, 18 (1997) 963-968.
- [78] M. Morita, T. Sasada, H. Hayashi, Y. Tsukamoto, The corrosion fatigue properties of surgical implants in a living body, *J. Biomed. Mater. Res.*, 22 (6) (1988) 529-540.
- [79] M. Morita, T. Sasada, I. Nomura, Y.Q. Wei, Y. Tsukamoto, Influence of low dissolved oxygen concentration in body fluid on corrosion fatigue behaviors of implant metals, *Ann. Biomed. Eng.*, 20 (1992) 505-516.
- [80] D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd ed., vol. 5. New Jersey: Prentice Hall; 1996. p. 75-115.
- [81] C.O. Clerc, M.R. Jedwab, D.W. Mayer, P.J. Thompson, J.S. Stinson, Assessment of wrought ASTM F1058 cobalt alloy properties for permanent surgical implants, *J. Biomed. Mater. Res.*, 38 (1997) 229-34.
- [82] H.J. Mueller, E.H. Greener, Polarization studies of surgical materials in Ringer's solution, *J. Biomed. Mater. Res.*, 4 (1970) 29-41.
- [83] D.J. Blackwood, Biomaterials: Past successes and future problems, *Corros. Rev.*, 21 (2003) 97-124.
- [84] L. Probst, W.L. Lin, H. Huttenmann, Effect of Fluoride Prophylactic Agents on Titanium Surfaces, *Int. J. Oral. Max. Impl.*, 7 (1992) 390-394.
- [85] J. Yu, Z.J. Zhao, L.X. Li, Corrosion fatigue resistances of surgical implant stainless steels and titanium alloy, *Corros. Sci.*, 35 (1993) 587-597.
- [86] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, *Reports on Progress in Physics*, 12 (1948) 163-184.
- [87] P.J. Aragon, S.F. Hulbert, Corrosion of Ti-6Al-4V in simulated body fluids and bovine plasma, *J. Biomed. Mater. Res.*, 6 (1972) 155-164.
- [88] E. Kobayashi, T.J. Wang, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka, Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental castings, *Mater. Sci. Mater. Med.*, 9 (1998) 567-574.

- [89] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui, H. Toda, Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. A*, 398 (2005) 28-36.
- [90] M. Nakagawa, S. Matsuya, K. Udoh, Corrosion Behavior of Pure Titanium and Titanium Alloys in Fluoride-containing Solutions, *Dent. Mater. J.*, 20 (2001) 163-167.
- [91] A. Khan, R.L. Williams, D.L. Williams, The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions, *Biomaterials*, 20 (1999) 631-637.
- [92] T. Hanawa, Reconstruction and regeneration of surface oxide film on metallic materials in biological environments, *Corros. Rev.*, 21 (2003) 161-181.
- [93] J.E. Sundgren, P. Bodo, I. Lundstrom, Auger electron spectroscopic studies of the interface between human tissue and implants of titanium and stainless steel, *Colloid. Interface Sci.*, 110 (1986) 9-20.
- [94] M. Esposito, J. Lausmaa, J.M. Hirsch, P. Thomsen, Surface analysis of failed oral titanium implants, *Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater.*, 48 (1999) 559-568.
- [95] L. Thair, U.K. Mudali, R. Asokamani, B. Raj, Corrosion properties of surface modified Ti-6Al-7Nb alloy under pulsed plasma nitriding and nitrogen ion implantation conditions, *Mater. Corros.*, 55 (2004) 358-366.
- [96] L. Thair, PhD Thesis, Anna University, Chennai, India; 2002.
- [97] M. Geetha, U.K. Mudali, R. Asokamani, B. Raj, Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 877-892.
- [98] M. Geetha, U.K. Mudali, R. Asokamani, B. Raj, Microstructural and corrosion evaluation of laser surface nitrided Ti-13Nb-13Zr alloy, *Surface Engineering*, 20 (2004) 68-74.
- [99] N. Maruyama, K. Nakazawa, M. Sumita, M. Sato, Effect of Stress Frequency on Fatigue and Fretting Fatigue Life for Commercially Pure Ti and Ti-6 Al-4 V Alloy in Pseudo-Body Fluid, *J. Japan. Soc. Biomater.*, 18 (2000) 17-23.
- [100] K. Nakazawa, M. Sumita, N. Maruzama, *Standardization of Fretting Fatigue Test Methods and Equipment, ASTM STP 1159*, eds. M. Helmi Attia, R.B. Waterhouse, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1992, p. 115.
- [101] J. Charnley, Z. Cupic, The nine and ten year results of the low friction arthroplasty of the hip, *Clin. Orthop.*, 95 (1973) 9-25.
- [102] H. Malchau, P. Herberts, Revision and re-revision rate n THR: a revision-risk study of 1,48,359 primary operations, In: Scientific exhibition presented at the

- 65th annual meeting of the American academy of orthopaedic surgeons, New Orleans, USA; February 1998. p. 19-23.
- [103] M. Harty, Anatomic considerations, *Orthop. Clin. North Am.*, 13 (1982) 667-79.
- [104] S.C. Scholes, A. Unsworth, A.A.J. Goldsmith, A frictional study of total hip joint replacements, *Phys. Med. Biol.*, (45) (2000) 3721-3735.
- [105] M.A. McGee, D.W. Howie, K. Costi, D.R. Haynes, C.I. Wildenauer, M.J. Percy, J.D. McLean, Implant retrieval studies of the wear and loosening of prosthetic joints: A review, *Wear*, 241 (2000) 158-165.
- [106] R.W. McCalden, D.W. Howie, L. Ward, C. Subramanian, N.S. Nawana, M.J. Percy, Observations on the long-term wear behaviour of retrieved McKee Farrar total hip replacement implants, In: *Trans. 41st Ann. Meet. Orthop. Res. Soc.*, vol. 20; 1995. p. 242.
- [107] J.L. Tipper, P.J. Firkins, E. Ingham, J. Fischer, M.H. Stone, R. Farrar, Quantitative analysis of the wear and wear debris from low and high carbon content cobalt chrome alloys used in metal on metal total hip replacements, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 10 (1999) 353-362.
- [108] M. A. Germain, A. Hatton, S. Williams, J. B. Matthews, M. H. Stone, J. Fisher, E. Ingham, Comparison of the cytotoxicity of clinically relevant cobalt-chromium and alumina ceramic wear particles in vitro, *Biomaterials*, 24 (2003) 469-479.
- [109] J. Chevalier, What future for zirconia as a biomaterial?, *Biomaterials*, (27) (2006) 535-543.
- [110] Jun Cheol OH, Eunsub Yun, Sunghak Lee, Correlation of microstructure with the hardness and wear resistance of (TiC,SiC)/Ti-6Al-4V surface composites fabricated by high-energy electron-beam irradiation, *Metall. Mater. Trans.A*, 35 (2004) 525-534.
- [111] M.B. Peterson, S.J. Calabrese, B. Stup, NTIS ADA 124248. US, Department of Commerce; 1992.
- [112] M.B. Peterson, S.Z. Li, X.X. Jiang, S.J. Calabrese, Frictional properties of lubricating oxide coatings, In: *Proceedings 16th Leeds-Lyon symposium*, Villeurbanne, France; 1989.
- [113] M. Long, H.J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement - A materials science perspective, *Biomaterials*, 19 (1998) 1621-1639.
- [114] M. Long, H J. Rack, Subsurface deformation and microcrack formation in Ti-35Nb-8Zr-5Ta-O(x) during reciprocating sliding wear, *Mater. Sci. Eng. C*, 25 (2005) 382-388.

- [115] A. Choubey, B. Basu, R. Balasubramaniam, Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts, *Mater. Sci. Eng. A*, 379 (2004) 234-239.
- [116] M. Long, J.I. Qazi, H.J. Rack, Reciprocating sliding wear resistance of b21SRx titanium, In: *Titanium 2003 Science and Technology*, Vol. II, G. Luertjering and J. Albrecht (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany; 2003. p. 1691-1698.
- [117] K. Wang, The use of titanium for medical applications in the USA, *Mater. Sci. Eng. A*, 213 (1996) 134-137.
- [118] R.L. Buly, Titanium wear debris in failed cemented total hip arthroplasty, *J. Arthroplasty*, 7 (3) (1992) 315-323.
- [119] R. Zwicker, K. Buehler, R. Mueller et al., Mechanical properties and tissue reactions of a titanium alloy for implant material, *TITANIUM '80*, Science and Technology Proc. 4th Int. Conf. on Titanium, Kyoto, May 1980. *Met. Soc. AIME* (ISBN-No. 89520-370-7), pp. 505-514.
- [120] M. Semlitsch, F. Staub, H. Webber, Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants, *Biomed. Technik*, 30 (1985) 334-339.
- [121] K.K. Wang, L.J. Gustavson, J.H. Dumbleton, The characterization of Ti- 12Mo-6Zr-2Fe - A new alloy developed for surgical implants, *Beta Titanium Alloys in the 1990's*, TMS of AIME, 1993, pp. 49-60.
- [122] K.K. Wang, L.J. Gustavson, J.H. Dumbleton, Microstructure and properties of a new beta titanium alloy - Ti-12Mo-6Zr-2Fe developed for surgical implants, *Symposium on Medical Applications of Titanium and its Alloys*, The Material and Biological Issues, November 15-16. 1994.
- [123] A.K. Mishra, J.A. Davison, P. Kovacs, R.A. Poggie, Ti-13Nb-13Zr: A new low modulus, high strength, corrosion resistant near-beta alloy for orthopaedic implants, *Beta Titanium Alloys in the 1990's*, TMS of AIME, 1993, pp. 61-72.
- [124] A.K. Mishra, Mechanical and tribological properties and biocompatibility of diffusion -- hardened Ti-13 Nb-13Zr: A low modulus titanium alloy for orthopaedic implants, *Symposium on Medical Applications of Titanium and its Alloys*, The Material and Biological Issues, November 15-16, 1994.
- [125] T.W. Duerig, J.C. Williams, Overview: microstructure and properties of beta titanium alloys, *Beta Titanium Alloys in the 1980's*, pp. 19-67.

- [126] J.C. Fanning, A new titanium alloy for surgical implant applications: TIMETAL<sup>®</sup> 21SRx, Proc. Technical Program from the 1994 Int. Conf., pp. 395-402.
- [127] S.K. Bhambri, H.R. Shetty, L.N. Gilberson, Optimization of properties of Ti-15Mo-2.8Nb-3Al-0.2Si and Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si-0.260 beta titanium alloys for application in prosthetic implants, ASTM Symposium on Medical Applications of Titanium and its Alloys, The Material and Biological Issues, November 15-16, 1994.
- [128] Teledyne Wah Chang Albany, Tiadyne 1610 Data Sheet, August, 1993.
- [129] P. Majumdar, S.B. Singh, M. Chakraborty, The role of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-13Zr-13Nb alloy for biomedical load bearing applications, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 4 (2011) 1132-1144.
- [130] L.D. Zardiackas, D.W. Mitchell, J.A. Disegi, Characterization of Ti-15Mo beta titanium alloy for orthopaedic implant applications, ASTM Symposium on Medical Applications of Titanium and its Alloys, The Material and Biological Issues, November 15-16, 1994.
- [131] V.M. Segal, Severe Plastic Deformation: Simple Shear versus Pure Shear. Materials Science and Engineering A, 338 (2002) 331-344.
- [132] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, Producing Bulk Ultrafine-grained Materials by Severe Plastic Deformation, JOM, 58 (2006) 33-39.
- [133] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Principles of Equal-channel Angular Pressing as a Processing Tool for Grain Refinement, Progress in Materials Science, 51 (2006) 881-981.
- [134] A. Azushima, Materials Development by Extrusion Process, Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity, 47 (2000) 456-459. (in Japanese)
- [135] N. Tsuji, Ultrafine Grained Steels, Tetsu to Hagane, 88 (2002) 359-369. (in Japanese)
- [136] N. Tsuji, Research Trend on Ultrafine Grained Light Metals: From A Viewpoint of Physical Metallurgy, Materia Japan, 43 (2004) 405-410. (in Japanese)
- [137] N. Tsuji, Formation of Ultrafine Grain of Structure Metals by Severe Plastic Deformation, Journal of the Japan Welding Society, 74 (2005) 92-96. (in Japanese)

- [138] R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, Plastic Deformation of Alloys with Submicron-grained Structure, *Materials Science and Engineering A*, 197 (1991) 35-40.
- [139] R.Z. Valiev, Structure and Mechanical Properties of Ultrafine-grained Metals. *Materials Science and Engineering A*, 234-236 (1997) 59-66.
- [140] J.Y. Huang, Y.T. Zhu, H. Jiang, T.C. Lowe, Microstructures and Dislocation Configurations in Nanostructured Cu Processed by Repetitive Corrugation and Straightening, *Acta Materialia*, 49 (2001) 1497-1505.
- [141] A. Korbøl, M. Richert, J. Richert, The Effects of Very High Cumulative Deformation on Structure and Mechanical Properties of Aluminium. *Proceedings of Second RISO International Symposium on Metallurgy and Material Science*, Roskilde, September 14-18, (1981) 445-450.
- [142] S. Mizunuma, Large Straining Behavior and Microstructure Refinement of Several Metals by Torsion Extrusion Process, *Materials Science Forum*, 503-504 (2005) 185-190.
- [143] K. Nakamura, K. Neishi, K. Kaneko, M. Nakagaki, Z. Horita, Development of Severe Torsion Straining Process for Rapid Continuous Grain Refinement, *Materials Transactions*, 45 (2004) 3338-3342.
- [144] A.K. Ghosh, W. Huang, In: *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*, T.C. Lowe, R.Z. Valiev (Eds.), 2000, p. 29-36.
- [145] K. Miyata, M. Wakita, S. Fukushima, M. Eto, T. Sasaki, T. Shibahara, Super short interval multi-pass rolling technology for manufacturing ultrafine-grained steel sheet, *Materials Science and Technology*, 2 (2005) 55-64.
- [146] M. Maki, Future Trend of New Metallurgy Due to Creation of Ultra Fine Grain Steels, *Metals & Technology. Kinzoku*, 71 (2001) 771-778.
- [147] Y. Hagiwara, M. Niikura, M. Shimotomai, Y. Abe, Y. Shiota, Creation of Ferrous Super Metal, *Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity*, 42 (2001) 402-407. (in Japanese)
- [148] S. Torizuka, K. Nagai, A. Sato, Recent Status of 800 MPa Steel Research in the STX-21 Project, *Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity*, 42 (2001) 287-292. (in Japanese)
- [149] M. Geiger, M. Kleiner, R. Eckstein, N. Tiesler, U. Engel, Micro Forming, *Annals of CIRP*, 50 (2001) 445-462.
- [150] M. Geiger, U. Engel, F. Vollertsen, R. Kals, A. Meßner, Metal forming of Microparts for Electronics, *Production Engineering*, 2 (1994) 15-18.

- [151] P.W. Bridgman, Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure, *Physical Review*, 48 (1935) 825-847.
- [152] S. Erbel, Mechanical Properties and Structure of Extremely Strainhardened Copper, *Metals Technology*, 6 (1979) 482-486.
- [153] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Progress in Materials Science*, 45 (2000) 103-189.
- [154] G. Sakai, K. Nakamura, Z. Horita, T.G. Langdon, Application of High Pressure Torsion to Bulk Samples, *Materials Science Forum*, 503-504 (2005) 391-396.
- [155] R. Srinivasan, B. Cherukuri, P.K. Chaudhury, Scaling up of Equal Channel Angular Pressing for the Production of Forging Stock, *Materials Science Forum*, 503-504 (2006) 371-378.
- [156] K. Aoki, A. Azushima, Y. Kondo, Fatigue Property of High-strength Carbon Steel Deformed by Repetitive Side Extrusion Process, *Materials Science Forum*, 475-479 (2005) 245-248.
- [157] Z.M. Zhang, C.J. Xu, J.C. Wang, H.Z. Liu, Damping Behavior of Ultrafinegrained Pure Aluminum L2 and the Damping Mechanism, *Acta Metallurgica Sinica*, 19 (2006) 223-227.
- [158] A. Ma, N. Saito, M. Takagi, Y. Nishida, H. Iwata, K. Suzuki, I. Shigematsu, A. Watazu, Effect of Severe Plastic Deformation on Tensile Properties of a Cast Al-11 Mass% Si Alloy, *Materials Science and Engineering A*, 395 (2005) 70-76.
- [159] S.R. Agnew, A.Y. Vinogradov, S. Hashimoto, J.R. Weertman, Overview of Fatigue Performance of Cu Processed by Severe Plastic Deformation, *Journal of Electronic Materials*, 28 (1999) 1038-1044.
- [160] A.Y. Vinogradov, V.V. Stolyarov, S. Hashimoto, R.Z. Valiev, Cyclic Behavior of Ultrafine-grain Titanium Produced by Severe Plastic Deformation, *Materials Science and Engineering A*, 318 (2001) 163-173.
- [161] A. Vinogradov, S. Nagasaki, V. Patlan, K. Kitagawa, M. Kawazoe, Fatigue Properties of 5056 Al-Mg Alloy Produced by Equal-channel Angular Pressing, *Nanostructured Materials*, 11 (1999) 925-934.
- [162] N. Tsuji, K. Shiotsuki, Y. Saito, Superplasticity of Ultra-fine Grained Al-Mg Alloy Produced by Accumulative Roll-bonding, *Materials Transactions JIM*, 40 (1999) 765-771.

- [163] N. Tsuji, K. Shiotsuki, H. Utsunomiya, Y. Saito, Low Temperature Superplasticity of Ultra-fine Grained 5083 Aluminum Alloy Produced by Accumulative Roll-Bonding, *Material Science Forum*, 304-307 (1999) 73-78.
- [164] Y. Miyahara, Z. Horita, T.G. Langdon, Exceptional Superplasticity in an AZ61 Magnesium Alloy Processed by Extrusion and ECAP, *Materials Science and Engineering A*, 420 (2006) 240-244.
- [165] R.S. Mishra, R.Z. Valiev, S.X. McFadden, A.K. Mukherjee, Tensile Superplasticity in a Nanocrystalline Nickel Aluminide, *Materials Science and Engineering A*, 252 (1998) 174-178.
- [166] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, V.V. Stolyarov, R.S. Mishra, A.K. Mukherjee, Processing and Mechanical Properties of Nanocrystalline Alloys Prepared by Severe Plastic Deformation, *Material Science Forum*, 269-272 (1998) 969-974.
- [167] R.Z. Valiev, R.M. Gayanov, H.S. Yang, A.K. Mukherjee, TEM Study of a Superplastically Deformed Ni3Al Alloy Doped with Boron, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (1991) 1945-1950.
- [168] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1995, p. 728.
- [169] R.Z. Valiev, D.A. Salimonenko, N.K. Tsenev, P.B. Berbon, T.G. Langdon, Observations of High Strain Rate Superplasticity in Commercial Aluminum Alloys with Ultrafine Grain Sizes, *Scripta Materialia*, 37 (1997) 1945-1950.
- [170] S. Komura, P.B. Berbon, M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, High Strain Rate Superplasticity in an Al-Mg Alloy Containing Scandium, *Scripta Materialia*, 38 (1998) 1851-1856.
- [171] P.B. Berbon, M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, N.K. Tsenev, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Requirements for Achieving High-strain-rate Superplasticity in cast Aluminium Alloys, *Philosophical Magazine Letters*, 78 (1998) 313-318.
- [172] Y.G. Ko, W.G. Kim, C.S. Lee, D.H. Shin, Microstructural Influence on Lowtemperature Superplasticity of Ultrafine-grained Ti-6Al-4V Alloy, *Materials Science and Engineering A*, 410-411 (2005) 156-159.
- [173] M. Kawasaki, C. Xu, T.G. Langdon, An Investigation of Cavity Growth in a Superplastic Aluminum Alloy Processed by ECAP, *Acta Materialia*, 53 (2005) 5353-5364.
- [174] C. Xu, T.G. Langdon, Creep and Superplasticity in a Spray-cast Aluminum Alloy Processed by ECA Pressing, *Materials Science and Engineering A*, 410-411 (2005) 398-401.



- [175] N. Balasubramanian, T.G. Langdon, An analysis of superplastic flow after processing by ECAP, *Materials Science and Engineering A*, 410-411 (2005) 476-479.
- [176] V.S. Zhernakov, R.G.V. Yakupo, *Calculation of Bolt and Rivet Type Connections at High Temperatures and Dynamic Loads*, MAI Publisher, Moscow, 1997, p. 218.
- [177] R.Z. Valiev, The New Trends in SPD Processing to Fabricate Bulk Nanostructured Materials, In: *Proceedings of the 9th International Conference on Material Forming*, N. Juster, A. Rosochowski (Eds.), ESAFORM Publishing House Akapit, 2006, pp. 1-9.
- [178] M. Zrilić, *Primena lokalnog pristupa na procenu preostalog veka komponenti visokotemperaturne opreme*, Doktorska teza, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2004.
- [179] M. Rakin, *Lokalni pristup žilavom lomu metalnih materijala*, Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd, 2009.
- [180] A. Sedmak, *Primena mehanike loma na integritet konstrukcija*, Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2003.
- [181] T.H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials - Second edition*, McGraw-Hill, New York, 1990.
- [182] A.L. Gurson, Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth: part I - Yield criteria and flow rules for porous ductile media, *Journal of Engineering Materials and Technology ASME*, 99 (1977) 2-15.
- [183] V. Tvergaard, Influence of voids on shear band instabilities under plane strain conditions, *International Journal of Fracture*, 17 (1981) 389-407.
- [184] V. Tvergaard, A. Needleman, Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar, *Acta Metallurgica*, 32 (1984) 157-169.
- [185] Z.L. Zhang, C. Thaulow, J. Odegard, A complete Gurson model approach for ductile fracture, *Engineering Fracture Mechanics*, 67 (2000) 155-168.
- [186] P.F. Thomason, *Ductile Fracture of Metals*, Pergamon Press, Oxford, 1990.
- [187] S. Sedmak, *Standardna ispitivanja mehanike loma*, u: *Eksperimentalne i numeričke metode mehanike loma u oceni integriteta konstrukcija*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2000, pp. 1-20.
- [188] R.O. Ritchie, A.W. Thompson, On Macroscopic and Microscopic Analyses for Crack Initiation and Crack Growth Toughness in Ductile Alloys, *Metal. Trans. A*, 16A (1985) 233-248.

- [189] N.L. Richards, Quantitative Evaluation of Fracture Toughness-Microstructural Relationships in Alpha-Beta Titanium Alloys, 13 (2) (2004) 218-225.
- [190] J.M. Krafft, J.H. Mulherin, Tensile-Ligament Instability and the Growth of Stress-Corrosion Cracks in High-Strength Alloys, ASM Trans., 62 (1969) 64-80.
- [191] N.E. Hannerz, J.F. Lowery, Influence of Micro Slag Distribution on MIG-MAG Weld Metal Impact Properties, Metal Construction, 7 (1) (1975) 21-25.
- [192] P.F. Thomason, A Theoretical Relation Between Fracture Toughness and Basic Material Properties, Int. J. Fracture Mech., 7 (4) (1971) 409-419.
- [193] G.T. Hahn, A.R. Rosenfield, Sources of Fracture Toughness: The Relation Between  $K_{Ic}$  and the Ordinary Tensile Properties of Metals, in: Applications Related Phenomena in Titanium Alloys, ASTM STP 432, 1968, pp. 5-32.
- [194] G.T. Hahn, A.R. Rosenfield, Metallurgical Factors Affecting Fracture Toughness of Aluminum Alloys, Metall. Trans. A, 6 (3) (1975) 653-668.
- [195] K.H. Schwalbe, Processes at the Tip of a Statically Loaded Crack in AlZnMgCu0.5, Int. J. Fracture Mech., 8 (1972) 456-457.
- [196] G.T. Hahn, R.G. Hoagland, A.R. Rosenfield, Local Yielding Attending Fatigue Crack Growth, Metall. Trans., 3 (5) (1972) 1189-1202.
- [197] I. Weiss, S.L. Semiatin, Thermomechanical processing of beta titanium alloys - An overview, Mater. Sci. Eng. A, 243 (1998) 46-65.
- [198] J.A. Davidson, A.K. Mishra, P. Kovacks, R.A. Poggie, New surface-hardened, lowmodulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty, Biomed. Mater. Eng., 4 (1994) 231-243.
- [199] M. Geetha, A.K. Singh, A.K. Gogia, R. Asokamani, Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys, J. Alloys Compd., 384 (2004) 131-151.
- [200] E.E. Underwood, „Quantitative stereology“, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1970.
- [201] P. Majumdar, S.B. Singh, M. Chakraborty, Wear response of heat-treated Ti-13Zr-13Nb alloy in dry condition and simulated body fluid, Wear, 264 (2008) 1015-1025.
- [202] ASTM Standard G77-83, Standard Practice for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block on Ring Wear Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1985.
- [203] E.P.J. Watters, P.L. Spedding, J.M. Duffy, R.L. Spedding, Wear of artificial hip joint material, Chem. Eng. J., 112 (2005) 137-144.

- [204] M. Niinomi, Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1 (2008) 30-42.
- [205] G. Straffelini, A. Molinari, Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions, *Wear*, 236 (1999) 328-338.
- [206] H. Czichos, T. Saito, L. Smith (Eds.), *Handbook of Materials Measurement Methods*, Springer, Berlin, 2006.
- [207] ASTM Standard G133, Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
- [208] M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaco, B. Saramango, Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: Comparison of joint materials behaviour in several lubricants, *Wear*, 260 (2006) 149-158.
- [209] M.M. Popović, B.N. Grgur, V.B. Mišković-Stanković, Corrosion studies on electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution, *Progress in Organic Coatings*, 52 (4) (2005) 359-365.
- [210] S. Tamilselvi, R. Murugaraj, N. Rajendran, Electrochemical impedance spectroscopic studies of titanium and its alloys in saline medium, *Materials and Corrosion*, 58 (2) (2007) 113-120.
- [211] ARAMIS v6, GOM mbH, Braunschweig, Germany, 2007.
- [212] J. Lozanović, Application of stereometric strain measurement at macro and micro level, *Structural Integrity and Life*, 7(3) (2007) 201-208.
- [213] D. Dobi, E. Junghans, Mini flat tensile specimens and various methods for testing them / Miniflachzugproben pruefen - Richtige Probenentnahme und zuverlaessige Pruefverfahren, *Materialpruefung/Materials Testing*, 41 (11) (1999) 445-450.
- [214] ASTM Standard E23-95, Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- [215] ASTM Standard E647-95, Standard Test Method for Constant-Load-Amplitude Fatigue Crack Growth Rates Above  $10^{-8}$  m/cycle, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995.
- [216] P.C. Paris, R.E. Gomez, W.E. Anderson, A rational analytic theory of fatigue, *The Trend in Engineering*, 13 (1961) 9-14.
- [217] ASTM Standard E1820-01, Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.

- [218] N. Gubelj, M.D. Chapetti, J. Predan, J.D. Landes, *CTOD-R* curve construction from surface displacement measurements, *Engineering Fracture Mechanics*, 78 (2011) 2286-2297.
- [219] B. Gross, J.E. Srawley, Stress-Intensity Factors for Single Edge Notch Specimens in Bending or Combined Bending and Tension by Boundary Collocation of a Stress Function, Technical Report, NASA TN D-2603, 1965.
- [220] G.R. Irwin, in: Proceedings of the 7th Sagamore research Conference on Mechanics and Metals Behavior of Sheet Material, Racquette Lake, NY, Vol. 4, 1960, pp. 463-478.
- [221] Abaqus Analysis User's Manual, Dassault Systèmes Simulia Corp., Providence, RI, 2010.
- [222] I. Sen, S. Tamirisakandale, D.B. Miracle, U. Ramamurty, Microstructural effects on the mechanical behavior of B-modified Ti-6Al-4V alloys, *Acta Materialia*, 55 (2007) 4983-4993.
- [223] J.Li, L.Zhou, Z-C. Li, Microstructures and mechanical properties of a new titanium alloy for surgical implant application, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 17 (2) (2010) 185-191.
- [224] G. Lütjering, Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ( $\alpha$ + $\beta$ ) titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 243 (1998) 32-45.
- [225] D.G. Lee, S. Lee, C.S. Lee, S. Hur, Effects of Microstructural Factors on Quasi-Static and Dynamic Deformation Behaviors of Ti-6Al-4V Alloys with Widmanstätten Structures, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34A (2003) 2541-2548.
- [226] T. Ahmed, H.J. Rack, Phase transformations during cooling in  $\alpha$ + $\beta$  titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 243 (1998) 206-211.
- [227] J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.*, 24 (1953) 981-988.
- [228] F. Yildiz, A.F. Yetim, A. Alsavan, I. Efeoglu, Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment, *Wear*, 267 (2009) 695-701.
- [229] S.J. Li, R. Yang, S. Li, Y.L. Hao, Y.Y. Cui, M. Niinomi, Z.X. Guo, Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications, *Wear*, 257 (2004) 869-876.

- [230] I. Cvijović-Alagić, S. Mitrović, Z. Cvijović, Đ. Veljović, M. Babić, M. Rakin, Influence of the heat treatment on the tribological characteristics of the Ti-based alloy for biomedical applications, *Tribol. Ind.*, 31 (3-4) (2009) 17-22.
- [231] I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, S. Mitrović, M. Rakin, Đ. Veljović, M. Babić, Tribological Behaviour of Orthopaedic Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V Alloys, *Tribol. Lett.*, 40 (2010) 59-70.
- [232] I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, S. Mitrović, V. Panić, M. Rakin, Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution, *Corrosion Science*, 53 (2011) 796-808.
- [233] D.A. Rigney, Some thoughts on sliding wear, *Wear*, 152 (1992) 187-192.
- [234] H. Dong, T. Bell, Tribological behaviour of alumina sliding against Ti6Al4V in unlubricated contact, *Wear*, 225-229 (1999) 874-884.
- [235] M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, A. Suzuki, Corrosion wear fracture of new  $\beta$  type biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 263 (1999) 193-199.
- [236] C.H. Hager, J.H. Sanders, S. Sharma, Effects of high temperature on the characterization of fretting wear regimes at Ti6Al4V interfaces, *Wear*, 260 (2006) 493-508.
- [237] S.Y. Yu, J.R. Scully, Corrosion and passivity of Ti-13Nb-13Zr in comparison to other biomedical implant alloys, *Corrosion*, 53 (1997) 965-976.
- [238] I. Ramires, A.C. Guastaldi, Study of Ti-6Al-4V biomaterial using electrochemistry and XPS techniques, *Química Nova*, 25 (2002) 10-14.
- [239] C. Fonseca, A. Barbosa, Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 547-559.
- [240] S.L. Assis, S.O. Rogero, R.A. Antunes, A.F. Padilha, I. Costa, A comparative study of the in vitro corrosion behavior and cytotoxicity of a superferritic stainless steel, a Ti-13Nb-13Zr alloy, and an austenitic stainless steel in Hank's solution, *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 73 (1) (2005) 109-116.
- [241] S.L. Assis, I. Costa, Electrochemical evolution of Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys for biomedical application by long-term immersion tests, *Materials and Corrosion*, 58 (5) (2007) 329-333.

- [242] A. Robin, O.A.S. Carvalho, S.G. Schneider, S. Schneider, Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in Ringer's solution, *Materials and Corrosion*, 59 (12) (2008) 929-933.
- [243] E. Vasilescu, P. Drob, D. Raducanu, I. Cinca, D. Mareci, J.M. Calderon Moreno, M. Popa, C. Vasilescu, J.C. Mirza Rosca, Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 2885-2896.
- [244] M. Metikoš-Huković, A. Kwokal, J. Piljac, The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution, *Biomaterials*, 24 (2003) 3765-3775.
- [245] S.L. Assis, S. Wolyneć, I. Costa, The electrochemical behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy in various solutions, *Materials and Corrosion*, 59 (9) (2008) 739-743.
- [246] S.L. Assis, *Ph.D. Thesis*, IPEN/CNEN-SP, Brazil, 2006.
- [247] C.E.B. Marino, S.R. Biaggio, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 6580-6583.
- [248] I. Milošev, M. Metikoš-Huković, H.-H. Strehblow, Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, *Biomaterials*, 21 (2000) 2103-2113.
- [249] Y. Okazaki, T. Tateishi, Y. Ito, Corrosion resistance of implant alloys in pseudo physiological solution and role of alloying elements in passive films, *Mater. Trans. JIM*, 38 (1997) 78-86.
- [250] M. Ask, K.B. Lausama, Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti6Al4V, *Appl. Surf. Sci.*, 35 (1989) 283-301.
- [251] C. Wolner, G.E. Nauer, J. Trummer, V. Putz, S. Tschegg, Possible reasons for the unexpected bad biocompatibility of metal-on-metal hip implants, *Mater. Sci. Eng. C*, 26 (2006) 34-40.
- [252] R.N.S. Sodhi, A. Weninger, J.E. Daris, K. Sreenivas, X-ray photoelectron spectroscopic comparison of sputtered Ti, Ti6Al4V and passivated bulk metals for use in cell culture techniques, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9A (1991) 1329-1333.
- [253] T. Sundararajan, U. Kamatchi Mudali, K.G.M. Mair, S. Rajeswari, M. Subbiyan, Surface characterization of electrochemically formed passive film on nitrogen implanted Ti6Al4V alloy, *Mater. Trans. JIM*, 39 (1998) 756-761.
- [254] Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M.E. Nunn, T. Okabe, Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials*, 24 (2003) 213-218.

- [255] V.A. Alves, R.Q. Reis, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T. de F. Goncalves, M.A. Pereira-da-Silva, A. Rossi, L.A. da Silva, In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 2473-2482.
- [256] H. Ghonem, Microstructure and fatigue crack growth mechanisms in high temperature titanium alloys, *International Journal of Fatigue*, 32 (2010) 1448-1460.
- [257] R.K. Nalla, B.L. Boyce, J.P. Campbell, J.O. Peters, R.O. Ritchie, Influence of Microstructure on High-Cycle Fatigue of Ti-6Al-4V: Bimodal vs. Lamellar Structures, *Metall. Mater. Trans. A*, 33A (2002) 899-918.
- [258] J.D. Peters, G. Lütjering, Comparison of the Fatigue and Fracture of  $\alpha+\beta$  and  $\beta$  Titanium Alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, 32A (2001) 2805-2818.
- [259] T. Horiya, T. Kishi, Relationship between fracture toughness and crack extension resistance curves (R Curves) for Ti-6Al-4V alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, 29A (1998) 781-789.
- [260] A. Gysler, G. Luetjering: *Titanium 84'*, *Titanium Science and Technology*, G. Luetjering, U. Zmicker and W. Bunk, DGM, Oberursel, 1985, Vol. 3, pp. 2001-2008.
- [261] Z.L. Zhang, A sensitivity analysis of material parameters for the Gurson constitutive model, *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 19 (1996) 561-570.
- [262] A. Ghisi, S. Mariani, Mechanical characterization of Ti-5Al-2.5Sn ELI alloy at cryogenic and room temperatures, *Int. J. Fract.*, 146 (2007) 61-77.
- [263] Z.L. Zhang, M.Hauge, J. Ødegard, C. Thaulow, Determining material true stress-strain curve from tensile specimens with rectangular cross-section, *International Journal of Solids and Structures*, 36 (1999) 3497-3516.
- [264] I. Scheider, W. Brocks, A. Cornec, Procedure for the determination of true stress-strain curves from tensile tests with rectangular cross-section specimens, *Journal of Engineering Materials and Technology ASME*, 126 (2004) 70-77.
- [265] R.H. Dodds, T.L. Anderson, M.T. Kirk, A framework to correlate  $a/W$  ratio effects on elastic-plastic fracture toughness ( $J_c$ ), *International Journal of Fracture*, 48 (1991) 1-22.
- [266] T.L. Anderson, *Fracture mechanics*, CRC Press, London, 1995.

- [267] J. Xu, Z.L. Zhang, E. Østby, B. Nyhus, D.B. Sun, Constraint effect on the ductile crack growth resistance of circumferentially cracked pipes, *Engineering Fracture Mechanics*, 77 (2010) 671-684.
- [268] K. Solanki, S.R. daniewicz, J.C. Newman Jr., Finite element analysis of plasticity-induced fatigue crack closure: an overview, *Engineering Fracture Mechanics*, 71 (2004) 149-171.
- [269] K.N. Shivakumar, J.C. Newman, Numerical fracture simulation of bend specimens using a CTOD criterion, *Engineering Fracture Mechanics*, 32(2) (1989) 203-210.
- [270] M. Geetha, A.K. Singh, K. Muraleedhavan, A.K. Gogia, R. Asokamani, Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 329 (2001) 264-271.
- [271] E.W. Collings, *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*, ASM, Metals Park, OH, 1984.
- [272] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, New York, 1966.
- [273] A. Choubey, B. Basu, R. Balasubramaniam, Electrochemical behavior of Ti-based alloys in simulated human body fluid environment, *Trends Biomater. Artif. Organs*, 18 (2005) 64-72.
- [274] M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 243 (1998) 231-236.
- [275] C-W. Liu, C-P. Ju, J-H. Cheru Liu, A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys, *Biomaterials*, 26 (2005) 2899-2907.
- [276] T.R. Bieler, S.L. Semiatin, The Origins of Heterogeneous Deformation During Primary Hot Working of Ti-6Al-4V, *International Journal of Plasticity*, 18 (2002) 1165-1189.
- [277] S.V. Zherebtsov, G.A. Salishchev, R.M. Galejev, O.R. Valiakhmetov, S.Yu. Mironov, S.L. Semiatin, Production of submicrocrystalline structure in large/scale Ti/6Al/4V billet by warm severe deformation processing, *Scripta Materialia*, 51 (2004) 1147-1151.
- [278] A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee, Superplastic behaviour of ultrafine-grained Ti-6Al-4V alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 323 (2002) 318-325.



- [279] Y.L. Hao, M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, Y.L. Zhou, R. Yang, Aging response of the Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for Biomedical Applications, *Metall. Mater. Trans. A*, 34A (2003) 1007-1012.
- [280] C.A.R.P. Baptista, S.G. Schneider, E.B. Taddei, H.M. da Silva, Fatigue behavior of arc melted Ti-13Nb-13Zr alloy, *Int. J. Fatigue*, 26 (2004) 967-973.
- [281] M.V. Popa, D. Raducanu, E. Vasilescu, P. Drob, D. Cojocaru, C. Vasilescu, S. Ivanescu, J.C. Mirza Rosca, Mechanical and corrosion behaviour of a Ti-Al-Nb alloy after deformation at elevated temperatures, *Mater. Corros.*, 59 (2008) 919-928.
- [282] S.G. Steinemann, Corrosion of surgical implants - in vivo and in vitro tests, In: G.D. Winter, J.L. Leray, K. de Groot (Eds.), *Evaluation of Biomaterials-Advances in Biomaterials*, Wiley, New York, 1980, pp. 1-34.
- [283] H.J. Rack, J.I. Qazi, Titanium alloys for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C*, 26 (2006) 1269-1277.
- [284] L.E. Murr, S.A. Quinones, S.M. Gaytan, M.I. Lopez, A. Rodela, E.Y. Martinez, D.H. Hernandez, E. Martinez, F. Medina, R.B. Wicker, Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2 (2009) 20-32.
- [285] R. Ding, Y.X. Guo, A. Wilson, Microstructural evolution of a Ti-6Al-4V alloy during thermomechanical processing, *Mater. Sci. Eng. A*, 327 (2002) 233-245.
- [286] A. Gunawarman, M. Niinomi, K-I. Fukunaga, D. Eylon, S. Fujishiro, C. Ouchi, Fracture characteristics and microstructural factors in single and duplex annealed Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe, *Mater. Sci. Eng. A*, 308 (2001) 216-224.
- [287] R. Filip, K. Kubiak, W. Ziąja, J. Sieniawski, The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 133 (2003) 84-89.
- [288] M.T. Whittaker, W.J. Evans, R. Lancaster, W. Harrison, P.S. Webster, The effect of microstructure and texture on mechanical properties of Ti6-4, *Int. J. Fatigue*, 31 (2009) 2022-2030.
- [289] H.W. Zhang, X. Huang, R. Pippan, N. Hansen, Thermal behavior of Ni (99.967% and 99.5% purity) deformed to an ultra-high strain by high pressure torsion, *Acta Materialia*, 58(5) (2010) 1698-1707.

- [290] A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee, Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure, *Scripta Materialia*, 45 (2001) 747-752.
- [291] R.K. Islamagaliev, V.U. Kazyhanov, L.O. Shestakova, A.V. Sharafutdinov, R.Z. Valiev, Microstructure and mechanical properties of titanium (Grade 4) processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A*, 493 (2008) 190-194.
- [292] V.V. Stolyarov, L.Sh. Shuster, M.Sh. Migranov, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Reduction of friction coefficient of ultrafine-grained CP titanium, *Mater. Sci. Eng. A*, 371 (2004) 313-317.
- [293] I.P. Semenova, G.I. Raab, L.R. Saitova, R.Z. Valiev, The effect of equal-channel angular pressing on the structure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 387-389 (2004) 805-808.
- [294] L.R. Saitova, H.W. Höppel, M. Göken, I.P. Semenova, R.Z. Valiev, Cyclic deformation behavior and fatigue lives of ultrafine-grained Ti-6Al-4V ELI alloy for medical use, *Int. J. Fatigue*, 31 (2009) 322-331.
- [295] M. Atapour, A. Pilchak, G.S. Frankel, J.C. Williams, M.H. Fathi, M. Shamanian, Corrosion behavior of Ti-6Al-4V with different thermomechanical treatments and microstructures, *Corrosion Science*, 66(6) (2010) 065004.1-065004.9.
- [296] T.W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, P. Fischer, Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al, *Acta Metall.*, 30 (1982) 2161-2172.
- [297] B.B. Straumal, S.V. Dobatkin, A.O. Rodin, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, D. Goll, B. Baretzky, Structure and properties of nanograined Fe-C alloys after severe plastic deformation, *Advanced Engineering Materials*, 13(6) (2011) 463-469.
- [298] H. Matsumoto, S-H. Lee, Y. Ono, Y. Li, A. Chiba, Formation of ultrafine-grained microstructure of Ti-6Al-4V alloy by hot deformation of  $\alpha'$  martensite starting microstructure, *Advanced Engineering Materials*, 13(6) (2011) 470-474.
- [299] I. Weiss, S.L. Semiatin, Thermomechanical processing of alpha titanium alloys - an overview, *Mater. Sci. Eng. A*, 263 (1999) 243-256.
- [300] A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, M.V. Borodachenkova, R.Z. Valiev, O.A. Kogtenkova, B. Baretzky, Gradual softening of Al-Zn alloys during high-pressure torsion, *Materials Letters*, 84 (2012) 63-65.
- [301] Y. Lin, D.Z. Yang, S.Y. He, W.L. Wu, Microstructure developed in the surface layer of Ti-6Al-4V alloy after sliding wear in vacuum, *Mater. Charact.*, 50 (2003) 275-279.

- [302] N.P. Suh, Update on the delamination theory of wear, in: D.A. Rigney (Ed.), *Fundamentals of Friction and Wear of Materials*, ASM, materials Park, OH, 1980.
- [303] G. Straffelini, A. Molinari, Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions, *Wear*, 236 (1999) 328-338.
- [304] A. Molinari, G. Straffelini, B. Tesi, T. Bacci, Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy, *Wear*, 208 (1997) 105-112.
- [305] M.O. Alam, A.S.M.A. Haseeb, Response of Ti-6Al-4V and Ti-24Al-11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel, *Tribology International*, 35 (2002) 357-362.
- [306] G. Manivasagam, U.K. Mudali, R. Asokamani, B. Raj, Corrosion and microstructural aspect of titanium and its alloys as orthopaedic devices, *Corros. Rev.*, 21 (2003) 125-159.
- [307] M. Long, H.J. Rack, Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion, *Wear*, 249 (2001) 158-168.
- [308] A.P. Mercer, I.M. Hutchings, The influence of atmospheric composition on the abrasive wear of titanium and Ti-6Al-4V, *Wear*, 124 (1988) 165-176.
- [309] F. Živić, M. Babić, I. Cvijović-Alagić, S. Mitrović, A. Vencl, Wear behaviour of Ti6Al4V alloy against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under linear reciprocating sliding, *Journal of the Balkan Tribological Association*, 17(1) (2011) 27-36.
- [310] J. Qu, P.J. Blau, T.R. Watkins, O.B. Cavin, N.S. Kulkarni, Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces, *Wear*, 258 (2005) 1348-1356.
- [311] M. Masmoudi, M. Assoul, M. Wery, R. Abdelhedi, F. El Halouani, G. Monteil, Friction and wear behaviour of cp Ti and Ti6Al4V following nitric acid passivation, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 2237-2243.
- [312] H. Dong, T. Bell, Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment, *Wear*, 238 (2000) 131-137.
- [313] C.E.B. Marino, E.M. de Oliveira, R.C. Rocha-Filho, S.R. Biaggio, On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 1465-1476.
- [314] N.T.C. Oliveira, S.R. Biaggio, S. Piazza, C. Sunseri, F. Di Quato, Photoelectrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4563-4576.
- [315] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams, *In-vitro* corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment, *Biomaterials*, 17 (1996) 2117-2126.

- [316] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams, The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions, *Biomaterials*, 20 (1999) 631-637.
- [317] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams, Conjoint corrosion and wear in titanium alloys, *Biomaterials*, 20 (1999) 765-772.
- [318] J. Komotori, N. Hisamori, Y. Ohmori, The corrosion/wear mechanisms of Ti-6Al-4V alloy for different scratching rates, *Wear*, 263 (2007) 412-418.
- [319] Y. Okazaki, Effect of friction on anodic polarization properties of metallic biomaterials, *Biomaterials*, 23 (2002) 2071-2077.
- [320] G. He, J. Eckert, Q.L. Dai, M.L. Sui, W. Löser, M. Hagiwara, E. Ma, Nanostructured Ti-based multi-component alloys with potential for biomedical applications, *Biomaterials*, 24 (2003) 5115-5120.
- [321] J. Ruppen, P. Bhowal, D. Eylon, A.J. McEvily, On the process of subsurface fatigue crack initiation in Ti-6Al-4V. In: J.T. Fong, editor. Proceedings of an ASTM-NBS-NSF symposium, ASTM STP 675. Missouri: American Society for Testing and Materials; 1979, p. 47-68.
- [322] K.S. Ravichandran, Near threshold fatigue crack growth behavior of a titanium alloy: Ti-6Al-4V, *Acta Metall. Mater.*, 39(3) (1991) 401-410.
- [323] A.L. Helbert, X. Feaugas, M. Clavel, Effects of microstructural parameters and back stress on damage mechanisms in  $\alpha/\beta$  titanium alloys, *Acta Mater.*, 46(3) (1998) 939-951.
- [324] J. Kumar, B. Srivathsa, V. Kumar, Stress triaxiality effect on fracture behavior of IMI-834 titanium alloy: A micromechanics approach, *Materials and Design*, 30 (2009) 1118-1123.
- [325] A.L. Helbert, X. Feaugas, M. Clavel, The influence of stress triaxiality on the damage mechanisms in an equiaxed  $\alpha/\beta$  Ti-6Al-4V alloy, *Met. Mat. Trans. A*, 27 (1996) 3043-3057.

## **BIOGRAFIJA AUTORA**

Mr Ivana Lj. Cvijović-Alagić je rođena 09.11.1978. godine u Beogradu. Tehnološko-metalurški fakultet (TMF) Univerziteta u Beogradu je upisala školske 1997/98. godine, a 2003. godine je diplomirala na smeru Hemijsko inženjerstvo i stekla zvanje diplomirani inženjer tehnologije za hemijsko inženjerstvo. Tokom studija (2002. godine), posredstvom međunarodne organizacije IAESTE i kao DAAD stipendista, boravila je na Max-Planck Institutu u Düseldorfu, Nemačka, gde je uradila eksperimentalni deo svog diplomskog rada.

Poslediplomske studije na TMF Univerziteta u Beogradu, smer Materijali upisala je školske 2004/2005. godine. Magistrirala je 2006. godine.

Od 01.06.2004. godine je zaposlena u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke (INN) „Vinča“.

Dobitnik je GODIŠNJE NAGRADE Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ za rezultate u oblasti osnovnih istraživanja za 2007. godinu u kategoriji mlađih istraživača do 35 godina.

Mr Ivana Lj. Cvijović-Alagić je učestvovala ili učestvuje u realizaciji šest naučno-istraživačkih projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije iz oblasti osnovnih istraživanja; kao i u realizaciji projekta pod pokroviteljstvom Balkanske ekološke asocijacije B.EN.A. i kompanije „Carlsberg Srbija d.o.o.“. Kao član projektnog tima je radila na realizaciji inovacionog projekta uz finansijsku podršku kompanije „Technocon filter d.o.o.“ i projekata bilateralne međunarodne naučno-tehnološke saradnje sa Republikom Slovenijom i sa Narodnom Republikom Kinom.

Član je DGM (Deutsche Gesellschaft für Materialkunde) društva.

U toku svog dosadašnjeg naučno-istraživačkog rada, kao samostalni autor ili koautor, objavila je 2 poglavlja u naučnim knjigama, 14 radova u vrhunskim i istaknutim časopisima međunarodnog značaja, 5 radova u časopisima međunarodnog značaja, veliki broj radova saopštenih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja i 9 radova u vodećim i istaknutim časopisima nacionalnog značaja. Recenzet je radova predloženih za štampu u vrhunskim međunarodnim časopisima.

Prilog 1.

## Izjava o autorstvu

Potpisani-a Mr Ivana Lj. Cvijović-Alagić

broj indeksa \_\_\_\_\_

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

**Otpornost prema oštećenju i lomu legura titana za primenu u medicini**

---

---

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 8.02.2013.

Ivana Cvijović Alagić

Prilog 2.

## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Mr Ivana Lj. Cvijović-Alagić

Broj indeksa \_\_\_\_\_

Studijski program inženjerstvo materijala

Naslov rada Otpornost prema oštećenju i lomu legura titana za primenu u  
medicini

Mentor Dr Marko Rakin, vanredni profesor

Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Potpisani/a Mr Ivana Lj. Cvijović-Alagić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 8.02.2013.

Ivana Cvijović Alagić

**Prilog 3.**

## **Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

**Otpornost prema oštećenju i lomu legura titana za primenu u medicini**

---

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 8.02.2013.





1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.