

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA**  
im. Stanisława Staszica w Krakowie

---

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



# **PRACA DOKTORSKA**

**mgr inż. Magdalena Biel**

**„Mikrostruktura i właściwości biomateriałów  
tytanowych po obróbce powierzchniowej”**

**Promotor: Prof. dr hab. inż. A. Czyrska-Filemonowicz**

**KRAKÓW 2006**

**SPIS TREŚCI**

<b>Wstęp .....</b>	<b>1</b>
 <b>Przegląd literatury</b>	
1. Biomateriały tytanowe	
1.1. Mikrostruktura i właściwości biomateriałów tytanowych.....	3
1.1.1. Tytan .....	4
1.1.2. Stopy tytanu .....	7
1.1.2.1. Stopy $\alpha$ i pseudo $\alpha$ .....	8
1.1.2.2. Stopy dwufazowe ( $\alpha+\beta$ ).....	9
1.1.2.3. Stopy $\beta$ i pseudo $\beta$ .....	11
1.1.3. Bezwanadowe stopy tytanu.....	12
1.1.4. Przemiany fazowe zachodzące w tytanie i w stopach tytanu	16
1.2. Zastosowanie biomateriałów tytanowych.....	21
2. Czynniki wpływające na funkcjonalność biomateriałów .....	25
2.1. Skład chemiczny biomateriałów i biogodność .....	25
2.2. Właściwości mechaniczne i tribologiczne biomateriałów .....	29
2.3. Właściwości fizyczne biomateriałów .....	36
2.4. Wpływ powierzchni biomateriałów na ich właściwości użytkowe .....	38
2.4.1. Sposoby modyfikowania powierzchni biomateriałów .....	
titanowych.....	38
2.4.2. Właściwości warstw powierzchniowych.....	46
2.5. Odporność korozyjna biomateriałów .....	52
3. Naprężenia własne w warstwach powierzchniowych .....	55
3.1. Przyczyny powstawania naprężeń własnych .....	55
3.2. Wpływ naprężeń własnych na właściwości materiałów .....	58
4. Cel i teza pracy.....	61

## Część eksperymentalna

5. Zakres badań.....	62
6. Badany materiał.....	63
7. Metodyka badań .....	65
7.1. Badania mechaniczne i tribologiczne.....	65
7.1.1. Pomiar mikrotwardości i modułu Younga .....	65
7.1.2. Badania przyczepności warstw powierzchniowych .....	67
7.1.3. Badania odporności na zużycie przez tarcie .....	67
7.2. Badania topografii powierzchni materiałów w stanie dostawy i topografii warstw za pomocą mikroskopu sił atomowych.....	68
7.3. Badania mikrostrukturalne .....	69
7.3.1. Mikroskopia świetlna .....	69
7.3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa .....	70
7.3.3. Dyfrakcja elektronów rozproszonych wstecznie .....	70
7.3.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	71
7.3.5. Rentgenowska analiza fazowa .....	75
7.4. Analiza makroskopowych naprężeń własnych w warstwach powierzchniowych.....	75
7.4.1. Dyfrakcyjna rentgenowska analiza fazowa .....	75
7.4.2. Analiza efektywnej głębokości wnikania.....	75
7.4.3. Pomiar makronaprężeń własnych metodą dyfrakcji promieniowania X .....	76
8. Wyniki badań .....	80
8.1. Właściwości mechaniczne i tribologiczne tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy i po obróbce powierzchniowej .....	80
8.1.1. Mikrotwardość i moduł Younga .....	80
8.1.2. Badania przyczepności warstw powierzchniowych .....	83
8.1.3. Badania odporności na zużycie przez tarcie .....	86
8.2. Analiza topografii powierzchni materiału w stanie dostawy i po .....	
obróbce powierzchniowej za pomocą mikroskopu sił atomowych .....	89
8.3. Badania mikrostrukturalne .....	93
8.3.1. Mikroskopia świetlna, skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	93

---

8.3.1.1. Stan dostawy .....	93
8.3.1.2. Materiał podłoża .....	95
8.3.1.3. Warstwy azotowane i warstwa niklowo-fosforowa ...	101
8.3.2. Badania za pomocą dyfrakcji elektronów rozproszonych	
wstecznie .....	121
8.3.2.1. Tytan techniczny w stanie dostawy.....	121
8.3.2.2. Tytan techniczny po azotowaniu jarzeniowym .....	124
8.3.2.3. Stop Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym.....	132
8.3.2.4. Warstwa azotowana wytworzona na stopie .....	
Ti6Al7Nb .....	139
8.4. Pomiar makroskopowych naprężeń własnych w warstwie azotowanej	
wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb.....	145
9. Dyskusja wyników.....	148
10. Wnioski .....	163
Literatura.....	165

## Wykaz oznaczeń i skrótów

$\alpha_p$	kąt padania
$\epsilon_{\phi, \Psi}$	odkształcenie sprężyste
$\phi$	kąt kierunku pomiaru naprężenia
$\mu$	liniowy współczynnik absorpcji promieniowania X
$\mu_{HV}$	mikrotwardość
$\Theta$	kąt Bragga
$\Delta\Theta_{\sigma}$	przesunięcie kątowe linii dyfrakcyjnych
$\sigma_{ij}$	składowe tensora płaskiego stanu naprężeń
$\sigma_w$	naprężenia wewnętrzne
$\nu$	współczynnik Poissona
$\nu_i$	współczynnik Poissona wgłębnika
$\Psi_{hkl}$	kąt nachylenia płaszczyzn uginających względem próbki
A	powierzchnia odcisku
$A_p$	wydłużenie
$a_{\phi, \Psi}$	parametr komórki elementarnej materiału próbki
$a_0$	parametr komórki elementarnej materiału wzorcowego (bez naprężeń)
E	moduł Younga
$E_i$	moduł Younga wgłębnika
$E_r$	zredukowany moduł sprężystości
f	współczynnik tarcia
$F_n$	obciążenie
$F_t$	siła styczna
$G_p$	głębokość penetracji
$G_x$	współczynnik zaabsorbowanej intensywności w naświetlanej objętości (grubości)
h	maksymalna głębokość penetracji
$h_f$	głębokość odcisku po odciążeniu
hkl	wskaźniki płaszczyzn krystalograficznych
$L_c$	nacisk krytyczny
m	wykładnik potęgowy zależny od geometrii wgłębnika
n	prędkość obrotowa
N	liczba cykli
$P_{max}$	maksymalne obciążenie wgłębnika
$R_a$	średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej w przedziale odcinka elementarnego
$R_m$	wytrzymałość na rozciąganie
$R_q$	średnia kwadratowa wartość odchylenia profilu powierzchni od płaszczyzny średniej profilu chropowatości
$R_t$	odległość najwyższego od najniższego punktu profilu skanowanego obszaru
$R_T$	promień toru tarcia kuli
$R_{0,2}$	umowna granica plastyczności
S	sztywność stykowa
$S_{\alpha}$	udział powierzchniowy fazy $\alpha$
$S_{\beta}$	udział powierzchniowy fazy $\beta$
$S_{1,2}$	dyfrakcyjna stała sprężystości
v	prędkość liniowa
V	prędkość narastania i opadania siły nacisku na wgłębnik
$V_{\alpha}$	udział objętościowy fazy $\alpha$
$V_{\beta}$	udział objętościowy fazy $\beta$
z	efektywna głębokość wnikania promieni X
Z	przewężenie

---

AFM	mikroskop sił atomowych (ang. <i>Atomic Force Microscope</i> )
AO	Schweizer Arbeitsgemeinschaft für Osteosynthese
ASIF	Association for the Study of Internal Fixation
ASTM	American Society for Testing Materials
BSE	elektrony wstecznie rozproszone (ang. <i>Backscattered Electron</i> )
CVD	chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
DLC	powłoki węglowe (ang. <i>Diamond Like Carbon</i> )
EBSD	dyfrakcja elektronów rozproszonych wstecznie (ang. <i>Electron Backscatter Diffraction</i> )
EDS	spektrometria z dyspersją energii (ang. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
FIB	Focused Ion Beam
HIP	wysokociśnieniowe prasowanie izostatyczne (ang. <i>Hot Isostatic Pressing</i> )
HRB	twardość Rockwella, skala czerwona
HRC	twardość Rockwella, skala czarna
HV	twardość Vickersa
HZ	sieć heksagonalna zwarta
ISO	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ang. <i>International Organization for Standardization</i> )
LM	mikroskopia świetlna (ang. <i>Light Microscopy</i> )
MCT	Micro Combi Tester
NBD	nanodyfrakcja (ang. <i>Nano-Beam Diffraction</i> )
NCD	warstwy nanokrystalicznego diamentu (ang. <i>Nanocrystalline Diamond</i> )
PVD	osadzanie fizyczne z fazy gazowej (ang. <i>Physical Vapour Deposition</i> )
RPC	sieć regularna przestrzennie centrowana
SAED	selektywna dyfrakcja elektronów (ang. <i>Selected-Area Electron Diffraction</i> )
SAF	czynnik rozwinięcia powierzchni (ang. <i>surface area factor</i> )
SE	elektrony wtórne (ang. <i>Secondary Electrons</i> )
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
STEM	skaningowo-transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> )
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
XRD	dyfrakcja promieni rentgenowskich (ang. <i>X-ray Powder Diffraction</i> )

## Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania promotorowi niniejszej pracy, Pani Prof. dr hab. inż. Aleksandrze Czyrskiej-Filemonowicz za opiekę naukową, okazaną pomoc w czasie realizacji pracy, cenne wskazówki oraz dyskusje.

Dziękuję również wszystkim pracownikom Pracowni Mikroskopii Elektronowej i Badań Fizycznych, zwłaszcza Dr inż. Beacie Dubiel, Krystynie Niżnik-Płońskiej i mgr inż. Wiesławowi Brzegowemu za pomoc i wsparcie.

Pragnę również podziękować pracownikom Zakładu Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, szczególnie Pani Dr hab. inż. Wiktorii Ratuszek, Prof. AGH, Panu Dr hab. inż. Stanisławowi Skrzypkowi, Prof. AGH, Pani Dr inż. Annie Zielińskiej-Lipiec, Dr inż. Tadeuszowi Skowronkowi, mgr inż. Januszowi Stępińskiemu, mgr inż. Joannie Augustyn-Pieniążek oraz mgr Krzysztofowi Chruścielowi za okazaną pomoc.

Chciałabym także podziękować Dr inż. Agnieszce Radziszewskiej z Zakładu Inżynierii i Analiz Materiałów, Dr inż. Marcinowi Kotu i Dr inż. Sławomirowi Zimowskiemu z Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki oraz Dr inż. Januszowi Lekkiemu z Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie za pomoc w realizacji badań.

Składam również podziękowania Panu Prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Wierzchoniowi, kierownikowi Zakładu Inżynierii Powierzchni na Politechnice Warszawskiej, za możliwość wykorzystania metod obróbek powierzchniowych opracowanych w Zakładzie Pana Profesora, które posłużyły do wytworzenia warstw badanych w niniejszej pracy.

Pragnę wyrazić głęboką wdzięczność Panu Prof. dr Philippe A. Buffat za umożliwienie mi wykonania badań w Centre Interdepartemental de Microscopie Electronique, Polytechnique Fédérale de Lausanne (CIME-EPFL) oraz za cenne wskazówki i dyskusje.

Chce także podziękować pracownikom CIME-EPFL Dr Aïcha Hessler-Wyser, Fabienne Bobard, Danièle Laub oraz Dr Emmanuelle Boehm z Computational Materials Laboratory, EPFL za okazaną pomoc.

Dziękuję również Panu Dr hab. inż. Krzysztofowi Szwedowi z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie za pomoc w realizacji badań i dyskusję.



## Wstęp

Stopy tytanu należą do grupy materiałów metalicznych szeroko stosowanych w medycynie ze względu na niską gęstość, korzystny stosunek wytrzymałości do granicy plastyczności, dobrą odporność korozyjną oraz najlepszą, w porównaniu z innymi biomateriałami metalicznymi, biogodność. Materiały te są obecnie podstawowym tworzywem na implanty długotrwałe dla ortopedii (w głównej mierze służą do produkcji endoprotez stawu biodrowego i kolanowego), traumatologii i stomatologii [1-3].

Jednym z najczęściej stosowanych biomateriałów tytanowych, zwłaszcza w ortopedii jest stop Ti6Al4V. Jednakże z uwagi na zawartość wanadu, zaliczanego do pierwiastków o dużej toksyczności, w latach osiemdziesiątych podjęto prace nad bezwanadowymi stopami tytanu, do których zalicza się stop Ti6Al7Nb. W skład tego stopu wchodzi niob, który podobnie jak wanad stabilizuje fazę  $\beta$ , lecz w przeciwieństwie do wanadu jest pierwiastkiem witalnym, niewywołującym stanów zapalnych i odczynów alergicznych [4-6].

Niemniej jednak nadal pozostaje otwarta kwestia niewystarczającej odporności stopów tytanu na zużycie przez tarcie, która wynika z ich niedostatecznej twardości. Innym problemem jest uzyskanie stabilnego połączenia pomiędzy implantem a otaczającymi tkankami. Z punktu widzenia biofunkcjonalności niska odporność na zużycie przez tarcie jest cechą niekorzystną, prowadzącą w konsekwencji do obluzowania endoprotez stawów i powtórnej alloplastyki, która u pacjentów w podeszłym wieku niesie ze sobą spore ryzyko niepowodzenia i komplikacji pooperacyjnych oraz podnosi całkowity koszt implantacji [7-9]. Dlatego celowym i uzasadnionym, przede wszystkim z punktu widzenia pacjenta, jest dążenie do wydłużenia bezpiecznego czasu użytkowania implantu, pozwalającego uniknąć uciążliwego zabiegu rewizyjnego. Stąd też kwestia odporności na zużycie przez tarcie ma istotne znaczenie przy poprawie właściwości materiałów stosowanych na implanty.

Duże nadzieje w rozwiązaniu powyższych problemów wiąże się z nowoczesnymi technikami inżynierii powierzchni, takimi jak azotowanie jarzeniowe i dwustopniowa obróbka powierzchniowa. Umożliwiają one ekonomiczne wytworzenie warstw o kontrolowanym składzie chemicznym i fazowym, określonej grubości i topografii

powierzchni oraz dobrej odporności korozyjnej, a tym samym modyfikacje właściwości użytkowych biomateriałów [10-12].

Wśród dotychczas wykonanych badań przytaczanych w literaturze brakuje kompleksowej, ilościowej i jakościowej charakterystyki mikrostruktury warstw wierzchnich oraz jej odniesienia do właściwości użytkowych stopu Ti6Al7Nb. Oczekuje się, że szczegółowa analiza mikrostruktury i topografii powierzchni wytwarzanych warstw wraz z określeniem ich wpływu na właściwości mechaniczne i tribologiczne stopu, pozwoli na optymalizację właściwości użytkowych pod kątem dostosowania ich do coraz bardziej rosnących wymagań stawianych biomateriałom.

## 1. Biomateriały tytanowe

Inżynieria biomateriałowa oraz technologie związane z medycyną należą do jednej z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin naukowych w ostatnich kilkudziesięciu latach.

Według powszechnie stosowanej definicji, za biomateriał uważa się każdą inną substancję niż lek albo kombinację substancji syntetycznych lub naturalnych, która może być użyta w dowolnym czasie, a której zadaniem jest uzupełnianie lub zastąpienie tkanek narządu lub jego części w celu spełnienia ich funkcji [3,13,14].

Tytan i jego stopy wraz ze stopami na podstawie żelaza, kobaltu oraz stopami z pamięcią kształtu tworzą grupę biomateriałów metalicznych. Początkowo tytan i jego stopy (przede wszystkim stop Ti6Al4V) były projektowane jako materiały konstrukcyjne dla wojska i przemysłu lotniczego, dopiero z czasem zostały zaadoptowane na potrzeby medycyny dając początek biomateriałom tytanowym [1,2,4, 15,16].

Pierwsze próby zastosowania tytanu jako implantu podjęto w latach czterdziestych ubiegłego wieku z uwagi na jego dobrą odporność korozyjną. Początkowo zastrzeżenia budziły niskie, w porównaniu z innymi materiałami metalicznymi, właściwości mechaniczne tytanu. W latach sześćdziesiątych zaczęto stosować stopy tytanu (głównie stop Ti6Al4V) z uwagi na ich wyższą w porównaniu z tytanem wytrzymałość. Stop Ti6Al4V znalazł zastosowanie głównie w ortopedii na endoprotezy stawu kolanowego i biodrowego oraz w traumatologii (płytki, gwoździe, śruby). Z uwagi na pojawiające się doniesienia o toksyczności wanadu [6,17] w latach osiemdziesiątych podjęto prace nad bezwanadowymi stopami tytanu z przeznaczeniem dla medycyny. Kolejnym krokiem w rozwoju biomateriałów tytanowych było opracowanie stopów tytanu o strukturze  $\beta$ . W chwili obecnej tytan i jego stopy znajdują się w czołówce biomateriałów metalicznych [2,5,18,19].

Tytan i jego stopy w porównaniu z innymi materiałami metalicznymi charakteryzują się bardzo dobrą biogodnością, dobrą odpornością korozyjną, najniższym modułem Younga, wysoką wytrzymałością względną i niskim ciężarem właściwym [1,2,20,21].

## 1.1. Mikrostruktura i właściwości biomateriałów tytanowych

### 1.1.1. Tytan

Tytan posiada dwie odmiany alotropowe: niskotemperaturową  $\alpha$ , krystalizującą w układzie heksagonalnym o strukturze zwartej HZ ( $a=0,295$  nm,  $c= 0,468$  nm) oraz wysokotemperaturową  $\beta$ , krystalizującą w układzie regularnym o strukturze przestrzennie centrowanej RPC ( $a= 0,328$  nm). Temperatura przemiany alotropowej wynosi  $882,5^{\circ}\text{C}$  i zależy od stopnia czystości tytanu. Struktura tytanu w temperaturze otoczenia zawiera tylko fazę  $\alpha$ . Tytan po wyżarzaniu może mieć morfologię iglastą lub równoosiową [22].

Tytan techniczny zawiera niewielkie ilości żelaza i pierwiastków międzywęzłowych (C, N, O i H). Wyróżnia się cztery gatunki tytanu różniące się zawartością w/w pierwiastków (tabela 1) [23-25].

Tabela 1. Gatunki tytanu technicznego, (% masowe), wg [23]

Gatunek	Nr wg ASTM	Ti	C	Fe	N	O	H
1	B265	99,5	0,08	0,2	0,03	0,18	0,015
2	B265	99,2	0,08	0,25	0,03	0,2	0,015
3	B265	99,1	0,08	0,25	0,05	0,3	0,015
4	B265	99,0	0,08	0,5	0,05	0,4	0,015

Tlen w największym stopniu wpływa na wytrzymałość tytanu, stąd też pierwiastek ten traktowany jest jako dodatek stopowy. Wzrost wytrzymałości spowodowany jest w tym przypadku umocnieniem roztworu  $\alpha$ . Pozostałe domieszki traktowane są jako zanieczyszczenia, jednakże przy ocenie właściwości mechanicznych tytanu, bierze się pod uwagę efekt umocnienia pochodzący także od tych pierwiastków. Obecność wodoru uważana jest za szczególnie niekorzystną z powodu efektu kruchości, jaki wywołuje ten pierwiastek [23,26]. Z uwagi na trudności dokładnego pomiaru stężenia gazów, jako kryterium klasyfikacji tytanu technicznego przyjmuje się jego właściwości mechaniczne (tabela 2) [19,26].

Tabela 2. Klasyfikacja tytanu ze względu na właściwości mechaniczne, wg [19]

Gatunek	Stan	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>0,2</sub> [MPa]	A <sub>p</sub> [%]
1	wyżarzony	240	170	24
2	wyżarzony	345	230	20
3	wyżarzony	450	300	18
4a	wyżarzony	550	440	15
4b	odkształcony	680	520	10

Tytan posiada mniejszą wytrzymałość w porównaniu ze stopami tytanu, ale charakteryzuje się większą odpornością korozyjną i niższą ceną. Właściwości fizyczne i mechaniczne tytanu podano w tabeli 3. Tytan jest odporny na działanie wody morskiej, kwasu azotowego, dwutlenku siarki, siarkowodoru, roztopionej siarki, siarczków, siarczanów i podchlorynów sodów, a także amoniaku, nadtlenu wodoru, wilgotnego chloru, roztworów chlorków, dwutlenku chloru oraz chlorowaną solankę. Wykazuje także odporność na korozję wżerową, międzykrystaliczną i naprężeniową [19,20,23,27].

Tabela 3. Podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne tytanu, wg [27]

Liczba atomowa	22
Masa atomowa	47,90
Objętość atomowa	10,6 masa/gęstość
Energia jonizacji	661,5 MJ/(kg mol)
Struktura krystaliczna	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha</math>: regularna przestrzennie centrowana <math>\leq 1156</math> K,</li> <li>• <math>\beta</math>: heksagonalna zwarta <math>\geq 1156</math> K</li> </ul>
Kolor	Ciemno szary
Gęstość	4510 kg/m <sup>3</sup>
Temperatura topnienia	1941 $\pm$ 285 K
Solidus/Likwidus	1998 K
Temperatura wrzenia	3533 K
Ciepło właściwe (dla 298K)	0,518 J/(kg K)
Przewodność cieplna	21 W/(m K)
Twardość	70÷74 HRB
Wytrzymałość na rozciąganie, R <sub>m</sub>	241 GPa
Moduł sprężystości	102,7 GPa
Moduł Younga	102,7 GPa
Współczynnik Poissona	0,41
Współczynnik tarcia	0,8 dla 40 m/min 0,68 dla 300 m/min
Opór właściwy	0,554 $\mu\Omega$ m
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	8,64·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Elektroujemność	1,5 Paulinga
Współczynnik temperaturowy oporu elektrycznego	0,0026 K <sup>-1</sup>

Wysoka odporność tytanu na korozję związana jest z jego dużym powinowactwem do tlenu i tworzeniem na powierzchni metalu stabilnej, ściśle przylegającej do podłoża, pasywnej warstwy tlenków. Warstwa pasywna zbudowana jest głównie z rutyłu -  $TiO_2$  oraz znajdujących się poniżej  $Ti_2O_3$  oraz  $TiO$ . Tytan wykazuje zdolność do samopasywacji także w roztworze soli fizjologicznej. Pasywna warstewka tlenków tworzy się również na stopach tytanu [18,20,21,27,28].

Tytan nie posiada dużej wytrzymałości, jednakże można go umocnić pod wpływem przeróbki plastycznej na zimno. Przykładowo, wytrzymałość na rozciąganie prętów prasowanych na zimno w stanie wyżarzonym, w wyniku 85% zgniotu wzrosła z 420 MPa do 856 MPa [1,25]. Z kolei przeróbkę plastyczną na gorąco tytanu technicznego prowadzi się w zakresie temperatur  $750\div 1000^\circ C$ . Dobierając parametry odkształcenia plastycznego tytanu należy wziąć pod uwagę jego alotropię, wysoką granicę plastyczności i reaktywność chemiczną z gazami atmosferycznymi mającą miejsce już powyżej temperatury  $120^\circ C$  [25].

Odkształcenie tytanu krystalizującego w układzie heksagonalnym zwartym zachodzi poprzez poślizg i bliźniakowanie. Udział danego mechanizmu odkształcenia zależy od zawartości zanieczyszczeń w tytanie (głównie tlenu i azotu), od temperatury oraz od stopnia i szybkości odkształcenia. Przy dużej czystości tytanu odkształcenie plastyczne w temperaturze  $25^\circ C$  może przekraczać 90%. W tabeli 4 podane są płaszczyzny poślizgu i bliźniakowania tytanu oraz innych pierwiastków krystalizujących w układzie heksagonalnym zwartym [23,22,26].

Tabela 4. Płaszczyzny poślizgu i bliźniakowania w metalach o strukturze heksagonalnej, wg [22]

Pierwiastek	c/a	pł. poślizgu	pł. bliźniakowania
Zn	1,856	{0001} {1 $\bar{1}$ 01}	{1 $\bar{1}$ 02}
Mn	1,624	{0001} {1 $\bar{1}$ 01} {1 $\bar{1}$ 00}	{1 $\bar{1}$ 02} {1 $\bar{1}$ 01} {1 $\bar{1}$ 03} {11 $\bar{2}$ 1}
Ti	1,587	{0001} {1 $\bar{1}$ 00}	{1 $\bar{1}$ 02} {11 $\bar{2}$ 1} {11 $\bar{2}$ 2} {1 $\bar{1}$ 02}

### 1.1.2. Stopy tytanu

Klasyfikacji stopów tytanu dokonuje się najczęściej ze względu na strukturę w określonym stanie. Na podstawie tego kryterium w stanie po normalizowaniu wyróżnia się następujące grupy stopów:

- stopy jednofazowe  $\alpha$  oraz stopy pseudo  $\alpha$  (stopy o strukturze złożonej z fazy  $\alpha$ , zawierające poniżej 5% pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ ),
- stopy dwufazowe ( $\alpha + \beta$ ),
- stopy jednofazowe  $\beta$  oraz stopy pseudo  $\beta$  (po normalizowaniu mają strukturę złożoną z metastabilnej fazy  $\beta_M$ , a ich właściwości odpowiadają stopom  $\alpha + \beta$  o dużej zawartości fazy  $\beta$ )

Powyższej klasyfikacji stopów dokonuje się w oparciu o wpływ pierwiastków stopowych na przemianę alotropową tytanu  $\alpha \leftrightarrow \beta$  oraz typ układu równowagi (rys.1) [22-24,27].

Pierwiastki stopowe występujące w stopach tytanu można podzielić na dwie podstawowe grupy:

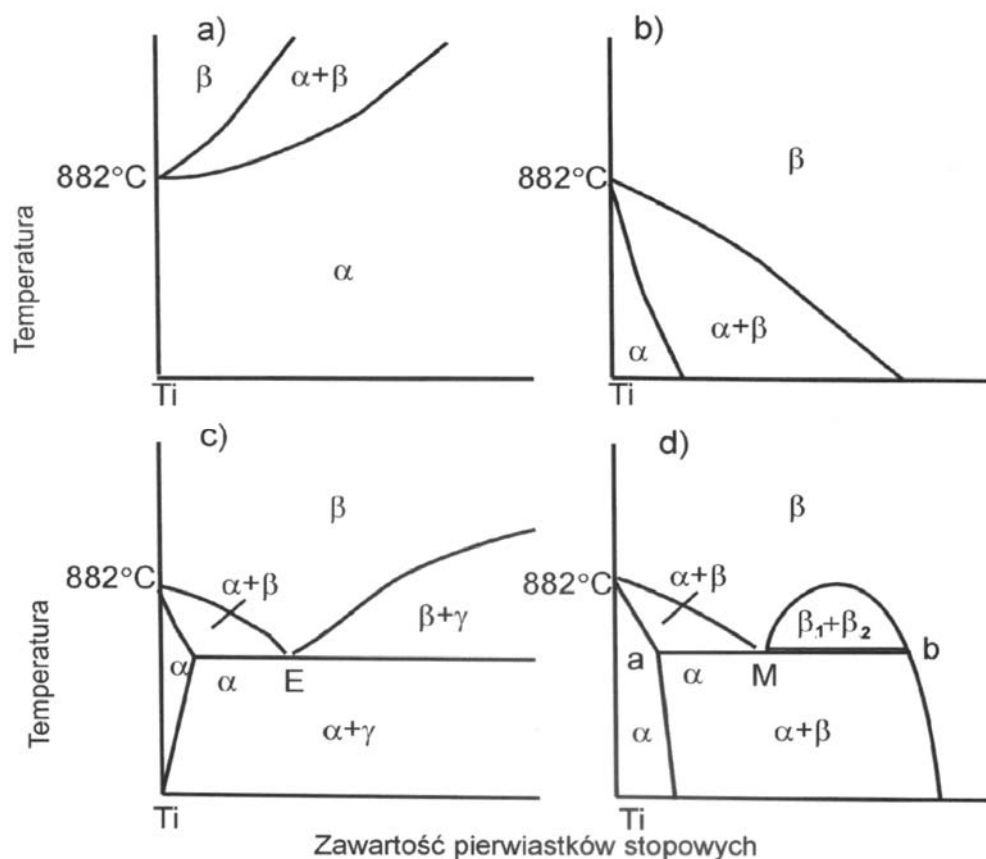
- pierwiastki stabilizujące fazę  $\alpha$ , czyli podnoszące temperaturę przemiany  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , do których zalicza się: Al, Ga, Ge oraz O, N, C.
- pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$ , czyli obniżające temperaturę przemiany alotropowej  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . W tej grupie wyróżnia się pierwiastki izomorficzne (V, Mo, Nb, Ta), pierwiastki eutektoidalne (Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Si) oraz pierwiastki pseudoizomorficzne (Ru, Rh, Re, Ir).

Faza  $\beta$  utrwalona przez pierwiastki izomorficzne, przy dostatecznie dużej ich zawartości, jest stabilna w temperaturze 25°C. Faza  $\beta$  stabilizowana przez pierwiastki eutektoidalne wykazuje mniejszą stabilność i w warunkach wolnego chłodzenia może ulegać rozpadowi eutektoidalnemu  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ .

Najważniejszym dodatkiem stopowym jest aluminium, który obniża gęstość stopów tytanu oraz stabilizuje i umacnia roztworowo fazę  $\alpha$ .

Oprócz wyżej wymienionych pierwiastków, do stopów tytanu dodaje się również Sn, Zr, Ge, Hf i Th. Są to tzw. pierwiastki neutralne, niestabilizujące żadnej z faz. Dodawane są z uwagi na otrzymywany efekt umocnienia roztworowego oraz spowalnianie niektórych, niekorzystnych przemian fazowych zachodzących

w stopach tytanu, związanych np. z tworzeniem się kruchej, metastabilnej fazy  $\omega$  [22-24,27].



Rys. 1. Wpływ pierwiastków stopowych na przemianę alotropową tytanu  $\alpha \leftrightarrow \beta$  oraz typ układu równowagi: a) pierwiastki stabilizujące fazę  $\alpha$ , b) pierwiastki izomorficzne stabilizujące fazę  $\beta$ , c) pierwiastki eutektoidalne stabilizujące fazę  $\beta$ , d) pierwiastki pseudoizomorficzne stabilizujące fazę  $\beta$ , wg [22]

### 1.1.2.1. Stopy $\alpha$ i pseudo $\alpha$

Mikrostruktura jednofazowych stopów  $\alpha$  po odkształceniu plastycznym i wyżarzaniu składa się w ponad 95% z roztworu stałego  $\alpha$ . Niewielka ilość fazy  $\beta$  może być spowodowana obecnością zanieczyszczeń, takich jak żelazo.

Stopów  $\alpha$  nie umacnia się poprzez obróbkę cieplną. Pewien wzrost wytrzymałości uzyskuje się poprzez umocnienie przez zgniot, jednakże metoda ta powoduje spadek plastyczności stopów. Obróbka cieplna stosowana w przypadku tych stopów dotyczy głównie wyżarzania w niskich temperaturach w celu usunięcia skutków zgniotu lub naprężeń powstających w wyniku spawania oraz odlewania.



Stopy  $\alpha$  ze względu na swój skład chemiczny charakteryzują się dobrymi właściwościami odlewniczymi, dobrą spawalnością oraz wytrzymałością na pełzanie. Posiadają dużą odporność na kruchość na zimno oraz stabilność cieplną. Ze względu na dużą zawartość aluminium stopy te wykazują małą podatność na przeróbkę plastyczną. Przy zawartości aluminium przekraczającej 7%, tworzy się faza  $\alpha_2$  (roztwór stały na osnowie fazy międzymetalicznej  $Ti_3Al$ ), charakteryzująca się dużą kruchością. Stopy  $\alpha$  nie posiadają dobrych właściwości wytrzymałościowych. [22,23,27].

Struktura stopów pseudo  $\alpha$  zawiera, oprócz fazy  $\alpha$ , niewielką ilość fazy  $\beta$  (2-6% w stanie po normalizowaniu oraz 8-15% po hartowaniu z temperatury wyższej niż temperatura przemiany  $\alpha \rightarrow \beta$ ). Właściwości tej grupy stopów nie odbiegają zasadniczo od właściwości stopów  $\alpha$ . Charakteryzują się one dobrą spawalnością, plastycznością i stabilnością cieplną. Wprowadzenie do stopów pseudo  $\alpha$  pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ , wpływa istotnie na zwiększenie wytrzymałości i żarowytrzymałości tych materiałów, przy nieznacznej zmianie ich plastyczności. Poprawa właściwości wytrzymałościowych wynika ze zwiększenia niejednorodności roztworu  $\alpha$  [22,23,26,27].

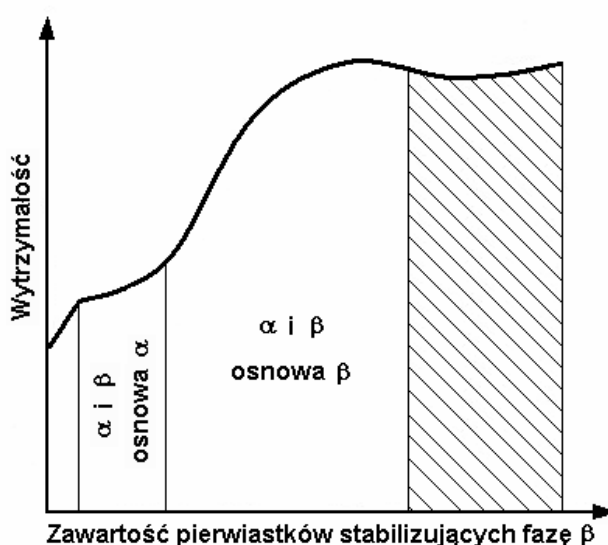
#### 1.1.2.2. Stopy dwufazowe ( $\alpha+\beta$ )

Stopy dwufazowe ( $\alpha+\beta$ ) otrzymuje się poprzez wprowadzenie odpowiedniej ilości pierwiastków stabilizujących fazę  $\alpha$  i  $\beta$ . Faza  $\alpha$  umacniana jest głównie poprzez dodatek aluminium. Wynika to z faktu, że pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$  wykazują małą rozpuszczalność w fazie  $\alpha$ . Aluminium powoduje także zmniejszenie gęstości stopów i zwiększa stabilność cieplną fazy  $\beta$ .

Faza  $\beta$  może być utrwalona przez wprowadzenie do stopu pierwiastków eutektoidalnych lub izomorficznych. Faza  $\beta$  utrwalona pierwiastkami eutektoidalnymi charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi, ale za to posiada mniejszą plastyczność w porównaniu z fazą  $\beta$  utrwaloną pierwiastkami izomorficznymi.

Mikrostruktura stopów dwufazowych składa się z mieszaniny faz  $\alpha$  i  $\beta$ , czego efektem jest wzrost wytrzymałości stopów zarówno w temperaturze 25°C, jak i w temperaturze podwyższonej. Na mikrostrukturę stopów ( $\alpha+\beta$ ) mają wpływ trzy czynniki: skład chemiczny, sposób otrzymywania i obróbka cieplna [23,29,30].

Właściwości wytrzymałościowe stopów ( $\alpha+\beta$ ) zależą od udziału objętościowego i od morfologii poszczególnych faz. Wraz ze wzrostem ilości fazy  $\beta$  w osnowie fazy  $\alpha$  wzrasta wytrzymałość stopu, osiągając maksimum przy 50% zawartości każdej z faz (rys. 2) [29].



Rys. 2. Wpływ składu fazowego na właściwości mechaniczne stopów tytanu, wg [29]

Stopy ( $\alpha+\beta$ ) wykazują dużą podatność na obróbkę cieplną, co pozwala na kształtowanie w szerokim zakresie ich właściwości i mikrostruktury. Najbardziej rozpowszechniony zabieg obróbki cieplnej dwufazowych stopów tytanu ( $\alpha+\beta$ ) polega na nagrzaniu stopu tuż poniżej temperatury przemiany ( $\alpha+\beta$ ) $\rightarrow\beta$  (25÷60°C) tak, aby pozostająca w strukturze faza  $\alpha$  zapobiegała rozrostowi ziarna fazy  $\beta$  i następnym ochłodzeniu. Otrzymuje się metastabilną fazę  $\beta_M$ , będącą roztworem przesyconym lub martenzytyczną fazę  $\alpha'$  w zależności od położenia temperatury  $M_s$ . Następnie nagrzanie stopu do temperatury 450÷600°C prowadzi do starzenia lub odpuszczania. W wyniku starzenia następuje częściowa przemiana metastabilnej fazy  $\beta_M$ . Powstające drobnodispersyjne wydzielienia fazy  $\alpha$  umacniają stop. Zabieg ten

pozwała na zwiększenie wytrzymałości stopu o 35%. W wyniku odpuszczania w metastabilnej fazie  $\alpha'$  wydziela się drobnodispersyjna faza  $\beta$ .

Efekt umocnienia w wyniku obróbki cieplnej wzrasta wraz ze wzrostem zawartości pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ . Wzrost pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  sprzyja powstawaniu podczas hartowania większej ilości metastabilnych faz, zdolnych do rozpadu w procesach odpuszczania i starzenia. Maksymalny wzrost wytrzymałości osiągany jest dla zawartości pierwiastków odpowiadającej przejściu struktury  $(\alpha+\beta)$  w  $\beta$ . Stopy dwufazowe mogą być również umacniane przez zgniot. Jednakże stopy dwufazowe  $(\alpha+\beta)$  charakteryzują się dużym oporem plastycznym i małą przewodnością cieplną, co utrudnia przeróbkę plastyczną na zimno jak i na gorąco [3,19,22,25,31].

W stanie równowagi stopy  $(\alpha+\beta)$  zawierają od 5 do 50% fazy  $\beta$ . Przyjmując jako kryterium zawartość pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  i strukturę wyróżnia się martenzytyczne stopy  $(\alpha+\beta)$  i przejściowe stopy  $(\alpha+\beta)$ .

Martenzytyczne stopy  $(\alpha+\beta)$  zawierające 5-25% fazy  $\beta$ , po wyżarzaniu normalizującym charakteryzują się większą plastycznością niż stopy jednofazowe  $\alpha$ , a po obróbce cieplnej posiadają lepsze właściwości wytrzymałościowe.

Przejściowe stopy  $(\alpha+\beta)$  po normalizowaniu posiadają 25-50% fazy  $\beta$ . Stopy te charakteryzują się maksymalnym efektem umocnienia w wyniku obróbki cieplnej oraz wysokim stopniem dyspersji faz  $\alpha$  i  $\beta$  [29].

### 1.1.2.3. Stopy $\beta$ i pseudo $\beta$

Stopy  $\beta$  i pseudo  $\beta$  zawierają dużą ilość (powyżej 20%) pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  [22]. W skład stopów  $\beta$  wchodzi najczęściej takie pierwiastki jak: V, Mo, Cr i Fe. Czasami dodawany jest Zr oraz Al. Cyrkon umacnia roztworowo fazy  $\alpha$  i  $\beta$ , natomiast dodatek aluminium pozwala na obniżenie gęstości stopów, przyczynia się do ich umocnienia roztworowego i podnosi odporność na utlenianie. Stopy  $\beta$  charakteryzują się dużą gęstością, co związane jest z obecnością wanadu i molibdenu [23].

W stopach  $\beta$  może występować termodynamicznie stabilna faza  $\beta_{TS}$  lub metastabilna faza  $\beta_M$  różnicując właściwości stopów. Struktura stopów  $\beta$  po wygrzewaniu

w temperaturze powyżej temperatury przemiany  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$  oraz po chłodzeniu w powietrzu składa się wyłącznie ze metastabilnej fazy  $\beta_M$ , która jest stabilna pod wpływem naprężeń mechanicznych a rozpada się na skutek wzrostu temperatury [22].

Stopy  $\beta$  o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej, charakteryzują się lepszą podatnością na przeróbkę plastyczną niż stopy  $\alpha$  oraz stopy  $\alpha+\beta$ , które posiadają składniki strukturalne krystalizujące w układzie heksagonalnym zwartym. Ze względu na dużą zawartość pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ , spowalniających procesy starzenia, efekt umocnienia powodowany przez tą obróbkę jest niewielki [22,23].

Stopy pseudo  $\beta$  po hartowaniu posiadają strukturę składającą się z niestabilnej termodynamicznie fazy  $\beta$ , a po starzeniu strukturę składającą się z faz  $\beta$  i  $\alpha$ . W stopach pseudo  $\beta$  nie zachodzi przemiana martenzytyczna. Wzrost wytrzymałości tych stopów możliwy jest poprzez obróbkę cieplną w wyniku umocnienia wydzieleniowego. Jednakże stopień umocnienia uzyskiwany w wyniku obróbki cieplnej jest mniejszy niż w przypadku stopów dwufazowych ( $\alpha+\beta$ ).

Stopy pseudo  $\beta$  po hartowaniu charakteryzują się dobrymi właściwościami plastycznymi w temperaturze 25°C, zbliżonymi do właściwości czystego tytanu. Posiadają natomiast mniejszą odporność na pełzanie i mniejszą stabilność cieplną w porównaniu ze stopami  $\alpha$  [22,23,26,27].

### 1.1.3. Bezwanadowe stopy tytanu

W latach osiemdziesiątych podjęto prace nad bezwanadowymi stopami tytanu. Wynikało to z potrzeby weryfikacji składu chemicznego dotychczas stosowanych stopów tytanu oraz poprawy ich właściwości mechanicznych, zwłaszcza w alloplastyce stawowej [3,5,16]. Zastrzeżenia środowisk medycznych budziła przede wszystkim obecność wanadu w stopie Ti6Al4V i jego przechodzenie do otaczających implant tkanek. Wanad uznawany jest za pierwiastek toksyczny, powodujący powstawanie stanów zapalnych i odczynów alergicznych oraz zaburzenia neurogenne. Wykazuje również dużą skłonność do korozji [6,17-19].

Stąd też do nowo opracowywanych stopów tytanu dla medycyny zamiast wanadu wprowadza się pierwiastki będące stabilizatorami fazy  $\beta$ , ale charakteryzujące się

dużą biotolerancją i odpornością korozyjną. Są to pierwiastki witalne (tolerowane przez organizm w dużych ilościach) takie jak Nb, Ta, Sn lub Zr [3,4,6,19,32-34].

Do najbardziej perspektywicznych bezwanadowych stopów tytanu należą stopy: Ti-Al-Fe, Ti-Al-Nb i Ti-Al-Nb-Ta. Są to stopy o strukturze dwufazowej ( $\alpha+\beta$ ). Stopy te charakteryzują się dobrą biotolerancją, korzystnym zespołem właściwości mechanicznych i dobrą odpornością korozyjną [3,32,33].

Rozpoczęcie prac nad nowymi stopami tytanu wynikało także z konieczności zrewidowania założeń dotyczących właściwości mechanicznych biomateriałów metalicznych. Zwrócono uwagę na potrzebę dostosowania właściwości implantu do właściwości tkanek otaczających implant oraz uwarunkowań biomechanicznych. Jest to szczególnie istotne w przypadku endoprotez, gdzie w dalszych ciągu problematyczna pozostaje kwestia uzyskania trwałego połączenia implant-tkanka. Z zagadnieniem tym związane są kwestie zmian zapalno-degeneracyjnych, destrukcji kostnej i aseptycznego obluzowania, uznawanego za przyczynę ok. 75% zabiegów rewizyjnych. Dąży się do obniżenia wartości modułu Younga stopu, tak, aby była ona jak najbardziej zbliżona do wartości modułu kości. Ma to pomóc w wyeliminowaniu przesztywnionych układów i zapewnić uzyskanie elastycznego zespolenia na granicy implant-tkanka. Użytkowanie implantu ograniczane jest także poprzez jego niewystarczającą odporność na ścieranie i gromadzenie się produktów tarcia w otaczających implant tkankach, co może prowadzić do aseptycznego obluzowania implantu [7,16,18,19,35-37].

Tabela 5 przedstawia właściwości mechaniczne niektórych stopów tytanu stosowanych w medycynie.

Tabela 5. Właściwości mechaniczne wybranych biomateriałów tytanowych, wg [2]

Gatunek	Stan po obróbce cieplnej	R <sub>m</sub> (MPa)	R <sub>0,2</sub> (MPa)	A <sub>p</sub> (%)	Z (%)	Twardość (Rockwell)
Ti CP-1 (α)	700°C wyżarzony	241	172	24	30	70 HRB
Ti CP-2 (α)	700°C wyżarzony	345	276	20	30	80 HRB
Ti CP-3 (α)	700°C wyżarzony	448	379	18	30	90 HRB
Ti CP-4 (α)	700°C wyżarzony	552	483	15	25	100 HRB
Ti-3Al-2,5V (α+β)	700°C wyżarzony	690	586	15	25	24 HRC
Ti-6Al-4V (α+β)	700°C wyżarzony	931	862	15	30	36 HRC
Ti-6Al-4V ELI (α+β)	940°C wyżarzony	862	793	10	25	32 HRC
Ti-6Al-7Nb (α+β)	700°C wyżarzony	862	793	10	25	32 HRC
Ti-15Mo (β)	800°C wyżarzony	793	655	22	60	24 HRC
Ti-16Nb-10Hf (β)	850°C hartowany w wodzie	483	276	16	---	---
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si (β)	800°C wyżarzony	793	655	22	60	24 HRC
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (β)	760°C wyżarzony	1000	965	15	40	33 HRC
Ti-35Zr-10Nb (β)	walcowany na gorąco	897	621	16	---	---
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (β)	700°C wyżarzony	827	793	20	55	35 HRC
Ti-55,8Ni (międzymetaliczny)	800°C wyżarzony	1034	345	20	---	---
HRB = Twardość Rockwella, skala B; HRC = Twardość Rockwella, skala C						

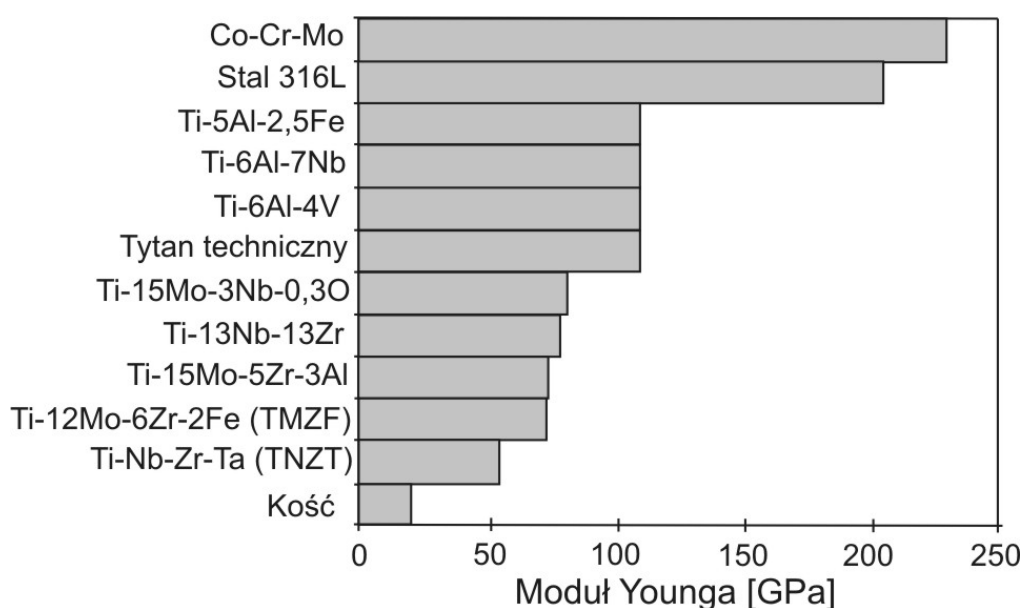
Do omawianej grupy stopów bezwanadowych należy stop Ti-6Al-7Nb (nazwa handlowa Protasul R 100), w którym toksyczny wanad zastąpiono niobem [4,17,38]. Zawartość niobu powyżej 5% wagowych oraz utrzymanie zawartości Al na poziomie 6% wagowych pozwala na uzyskanie korzystnych właściwości mechanicznych [39]. Odpowiada to ogólnym ustaleniom dotyczącym składu chemicznego bezwanadowych stopów zawierających niob oraz stopów zawierających żelazo. Optymalny skład chemiczny w/w stopów powinien odzwierciedlać następujące proporcje: Ti-6%Al-(4÷9)%Nb lub Ti-6%Al-(3÷6)%Nb-(6÷1)%Ta dla stopów z niobem oraz Ti-5%Al-2,5%Fe w przypadku stopów z żelazem [3]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, stop Ti6Al7Nb posiada porównywalną lub lepszą niż stop Ti6Al4V odporność na korozję [4,17,40-42], wysoką biogodność i dobre właściwości

mechaniczne [33]. Jest też odporny na zmiany właściwości mechanicznych wraz ze zmianą pH w symulowanym środowisku płynów ustrojowych [4].

Oprócz wanadu do pierwiastków o niekorzystnym działaniu na organizm ludzki zalicza się także aluminium. Pierwiastek ten wpływa na rozmiękczenie kości, uszkadza komórki nerwowe, w konsekwencji wywołując schorzenia mózgu i naczyń krwionośnych [6,7,43]. Stąd też opracowywane są stopy niezawierające aluminium, w skład, których wchodzi jedynie pierwiastki witalne lub pierwiastki o niskiej toksyczności. Są to stopy o strukturze  $\beta$ , do których zalicza się następujące grupy stopów:

- Ti-Zr-Nb-Ta,
- Ti-Sn-Nb-Ta,
- Ti-Nb-Zr,
- Ti-Nb,
- Ti-Ta,
- Ti-Zr.

Stopy o strukturze  $\beta$  charakteryzują się najniższym spośród biomateriałów metalicznych modułem Younga (rys. 3), dobrą odpornością korozyjną i dobrą plastycznością [7,32,33,44,45].



Rys. 3. Moduł Younga dla różnych materiałów metalicznych stosowanych w implantologii w porównaniu z modułem Younga kości, wg [7]

Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie stopów  $\beta$  są podobne lub wyższe niż konwencjonalnych dwufazowych stopów używanych w medycynie [34]. Niestety stopy te posiadają niską wytrzymałość zmęczeniową w porównaniu ze stopami dwufazowymi  $\alpha+\beta$ . Jedną z możliwości poprawy wytrzymałości zmęczeniowej jest starzenie stopu w temperaturze poniżej przemiany  $\beta$ . Jednakże zabieg ten przyczynia się do wzrostu modułu Younga, co jest czynnikiem niekorzystnym. Inną metodą poprawy wytrzymałości zmęczeniowej jest dodatek pierwiastków międzywęzłowych (O, C, N i H), których obecność tylko nie znacznie zwiększa moduł Younga. Na wytrzymałość zmęczeniową można również wpływać poprzez obróbkę powierzchniową implantu [7,43].

Pomimo wielu korzystnych cech użytkowych, które charakteryzują stopy bezwanadowe, nadal pozostaje otwarta kwestia poprawy niewystarczającej odporności na ścieranie. Właściwości tribologiczne implantu zależą od składu chemicznego i fazowego warstwy powierzchniowej, która poprzez podatność na zużycie w środowisku tkanek i płynów ustrojowych determinuje biotolerancję implantu. Problem ten można rozwiązać na drodze obróbki powierzchniowej biomateriałów, co pozwala nie tylko na podniesienie twardości i odporności na zużycie przez tarcie, ale wpływa również korzystnie na biogodność i odporność korozyjną materiałów implantacyjnych [3,19,46].

#### 1.1.4. Przemiany fazowe zachodzące w tytanie i w stopach tytanu

Podczas przemian fazowych zachodzących w stopach tytanu w wyniku obróbki cieplnej, obok faz równowagowych, powstają fazy metastabilne. Czynnikiem sprzyjającym powstawaniu faz metastabilnych jest ich niższa w porównaniu z wysokotemperaturową fazą  $\beta$ , wartość energii swobodnej [47].

Do najważniejszych przemian fazowych zachodzących w tytanie i w stopach tytanu zalicza się:

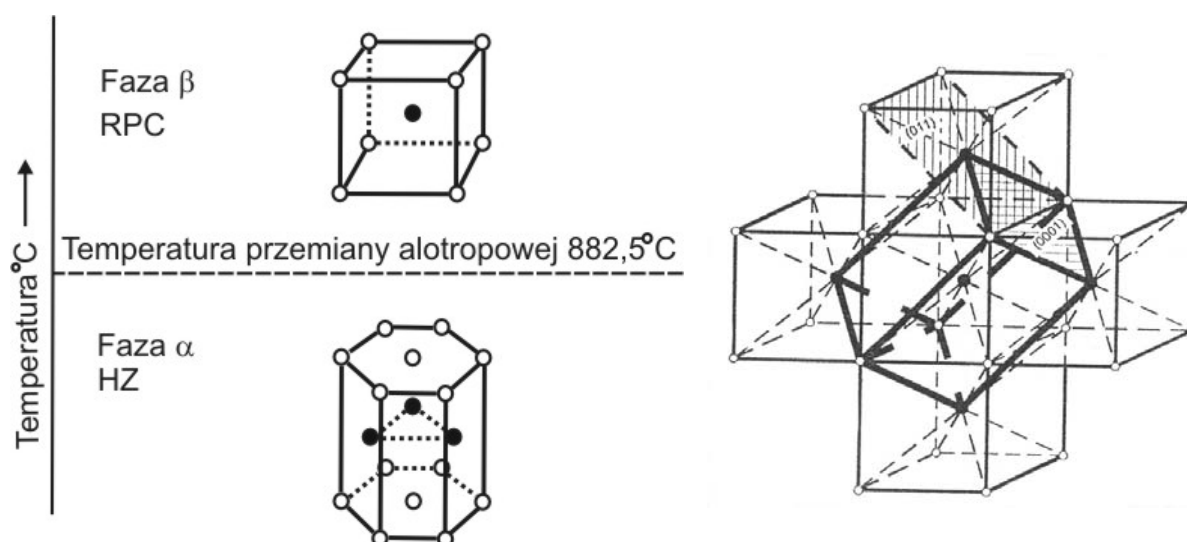
- przemianę alotropową tytanu ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ),
- przemianę fazową w stopach dwufazowych ( $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ ),
- przemianę martzenzytyczną ( $\beta \rightarrow \alpha'$ ;  $\beta \rightarrow \alpha''$ ),
- przemianę eutektoidalną ( $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiX}$ ).



Przemiana eutektoidalna w stopach tytanu (dla prędkości chłodzenia stosowanych w warunkach przemysłowych) zachodzi niezmiernie rzadko [29,47].

### Przemiana alotropowa $\alpha \leftrightarrow \beta$

Przemiana alotropowa  $\alpha \leftrightarrow \beta$  zachodzi za pomocą mechanizmu dyfuzyjnego poprzez zarodkowanie i wzrost zarodków nowej fazy (przy małych szybkościach nagrzewania lub chłodzenia) jak i za pomocą mechanizmu ścinania (przy dużych szybkościach chłodzenia) wykazując wówczas cechy przemiany martenzytycznej. Rys. 4 przedstawia komórki elementarne faz  $\alpha$  i  $\beta$  oraz ich układ podczas przemiany alotropowej  $\alpha \leftrightarrow \beta$ .



Rys. 4. Komórki elementarne faz  $\alpha$  i  $\beta$  w tytanie i ich układ podczas przemiany alotropowej  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , wg [23,47]

Podczas wolnego nagrzewania (przemiana  $\alpha \rightarrow \beta$ ) zarodkowanie fazy  $\beta$  odbywa się głównie na granicach ziaren fazy  $\alpha$ . Następuje dyfuzyjny wzrost zarodków aż do zetknięcia się poszczególnych obszarów z jednoczesnym odtworzeniem wyjściowej struktury ziarnistej. Przemiana kończy się rozrostem powstałych obszarów fazy  $\beta$ .

W przypadku wolnego chłodzenia na skutek nieuporządkowanego, dyfuzyjnego wzrostu zarodków fazy  $\alpha$ , tworzy się struktura komórkowa. Pierwsze zarodki nowej fazy powstają bezpośrednio na granicach ziaren pierwotnej fazy  $\beta$ , gdzie występują błędy budowy struktury krystalicznej. Przy większych szybkościach chłodzenia ( $>100\text{K/s}$ ), w wyniku przemiany martenzytycznej, tworzy się struktura iglasta

prowadząca do powstawania odkształceń sprężystych. Przemiana  $\beta \rightarrow \alpha$  w tytanie przebiega do końca dla wszystkich szybkości chłodzenia; nie otrzymano fazy  $\beta$  w wyniku hartowania [47,48].

Cechą charakterystyczną przemiany  $\alpha \leftrightarrow \beta$  jest ściśle zachowanie zależności krystalograficznych pomiędzy fazami  $\alpha$  i  $\beta$ :

$$(0001)_\alpha \parallel (110)_\beta$$

$$\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 111 \rangle_\beta$$

Zależności te zostały określone przez Burgersa dla cyrkonu [47] i potwierdzone przez Newkirka i Geislera dla tytanu [47-49]. W przypadku tytanu mamy do czynienia z tzw. „zjawiskiem dziedziczności struktury”. Oznacza to, że orientacja ziaren fazy powstającej jest taka sama jak orientacja ziaren fazy wyjściowej.

W przeciwieństwie do przemian alotropowych innych metali, w czasie przemiany alotropowej tytanu  $\alpha \leftrightarrow \beta$  nie pojawiają się ziarna o nowych orientacjach krystalograficznych, co wynika z dobrego dopasowania komórek elementarnych obu faz. W czasie przemiany fazowej powstają naprężenia strukturalne związane z odkształceniami sieciowymi spowodowanymi różnicą objętości właściwej faz i ich współczynnikami rozszerzalności cieplnej. Odkształcenia te są zbyt małe, aby spowodować przeorientowanie tworzącej się fazy i utratę wyjściowego dopasowania [26,47,50].

Zjawisko „dziedziczenia struktury” skutkuje niekorzystnym z praktycznego punktu widzenia, szybkim powrotem ziaren do rozmiarów ziaren fazy wyjściowej podczas obróbki cieplnej. Rozdrobnienie struktury przeprowadza się w wyniku obróbki plastycznej na gorąco i na zimno z następnym wyżarzaniem, a fragmentację płytek fazy  $\alpha$  uzyskuje się w wyniku cyklicznej obróbki cieplnej [47,48].

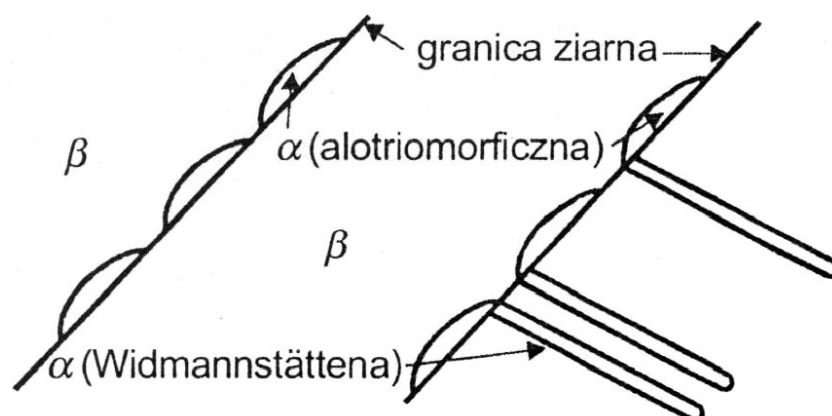
### **Przemiana w stopach dwufazowych $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$**

Cechą odróżniającą przemianę fazową  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$  w dwufazowych stopach tytanu od przemiany  $\alpha \rightarrow \beta$  w stopach jednofazowych, jest obecność w wyjściowej strukturze stopów dwufazowych pewnej zawartości fazy  $\beta$ . Fazę  $\beta$  można traktować jako pewnego rodzaju zarodek, do wzrostu, którego konieczna jest dyfuzja pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  z obszarów fazy  $\alpha$  do granicy międzyfazowej  $\alpha/\beta$ . Faza  $\beta$

utworzona w wyniku przemiany  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$  jest niejednorodna pod względem składu chemicznego, a zwłaszcza pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  [47].

Przemiana  $\beta\rightarrow\alpha+\beta$  zachodząca podczas wolnego chłodzenia poprzedzona jest tworzeniem obszarów zubożonych i wzbogaconych w pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$ . W pierwszej kolejności tworzą się alotriomorficzne ziarna fazy  $\alpha$ , zarodkujące na granicach ziaren pierwotnej fazy  $\beta$ , przy zachowaniu uprzywilejowanej orientacji w stosunku do jednego z sąsiadujących ziaren fazy  $\beta$ . Wraz ze wzrostem ziaren fazy  $\alpha$  następuje dyfuzja pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  z rosnących kryształów fazy  $\alpha$  do osnowy. W granicach wyjściowego ziarna fazy  $\beta$  poprzez dyfuzję dochodzi do wzrostu jednakowo zorientowanych koloni płytek fazy  $\alpha$ , pomiędzy którymi znajdują się obszary wzbogacone pierwiastkami stabilizującymi fazę  $\beta$  i zanieczyszczenia. Przy większej zawartości pierwiastków w obszarach tych tworzy się faza  $\beta$ . Wzrost płytek fazy  $\alpha$  (struktura Widmannstättena [27,51,52]) następuje w głąb ziarna z zachowaniem orientacji krystalograficznych w stosunku do ziarna fazy  $\beta$ , w którym tworzą się płytki fazy  $\alpha$ . Zależność krystalograficzna pomiędzy fazami  $\alpha$  i  $\beta$  została określona przez Burgersa:  $(0001)_{\alpha}\parallel(011)_{\beta}$  i  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}\parallel\langle 111 \rangle_{\beta}$ .

Przedstawiona powyżej zależność oznacza, że system poślizgu  $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$  działający w fazie  $\alpha$  jest równoległy do systemu poślizgu  $(110)\langle 111 \rangle$  działającego w fazie  $\beta$ . Pozwala to na szybkie przeniesienie poślizgu z jednej fazy do drugiej, powodując tym samym, że w przypadku pęknięć zmęczeniowych, niewymagających dużego plastycznego odkształcenia, rozwój pęknięć będzie szybciej następował w strukturze płytkowej niż w strukturze równoosiowej. Schemat początkowego stadium przemiany  $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ , prowadzącego do utworzenia struktury Widmannstättena przedstawia rys. 5 [26,47,48,53,54].



Rys. 5. Schemat początku przemiany  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  podczas chłodzenia od temperatury występowania fazy  $\beta$ , wg [47]

### Przemiana martenzytyczna

Przemiana martenzytyczna zachodzi w tytanie i stopach tytanu w warunkach szybkiego chłodzenia lub wytrzymywania w niskiej temperaturze. Przebiega za pomocą mechanizmu ścinania oraz w wyniku tworzenia bliźniaków. Utworzony martenzyt ma strukturę przesyconego roztworu stałego  $\alpha$  i oznaczany jest jako faza  $\alpha'$ . Podczas przemiany  $\beta \rightarrow \alpha'$  może również tworzyć się pośrednia, martenzytyczna faza  $\alpha''$  o strukturze rombowej. Fazą pośrednią jest także faza  $\omega$  o strukturze heksagonalnej, charakteryzująca się dużą kruchością. Powstaje ona przy niskiej temperaturze początku przemiany  $M_s$  i nie pozwala na zajście przemiany martenzytycznej do końca [22,47].

W wyniku przemiany martenzytycznej powstaje martenzyt masywny (listwowy) lub martenzyt iglasty (płytkowy). Martenzyt masywny tworzy się, gdy zawartość pierwiastków stopowych jest mniejsza i charakteryzuje się znaczną gęstością dyslokacji wewnątrz listew, które rekompensują naprężenia towarzyszące przemianie martenzytycznej. W przypadku martenzytu iglastego zwiększa się gęstość bliźniaków. Przemianie martenzytycznej towarzyszą znaczne odkształcenia sieci w postaci 10% wydłużenia lub skurczu wzdłuż określonych kierunków krystalograficznych [19,47].

## 1.2. Zastosowanie biomateriałów tytanowych

Tytan i jego stopy należą do grupy materiałów szeroko stosowanych w implantologii. Są postrzegane jako materiały metaliczne o najbardziej perspektywnym znaczeniu dla medycyny, zwłaszcza dla ortopedii [3,5,32,55]. Materiały te wyróżniają się na tle innych biomateriałów metalicznych korzystnymi właściwościami użytkowymi, odpowiadającymi wymaganiom stawianym współcześnie stosowanym implantom [1-3,7,56-59]:

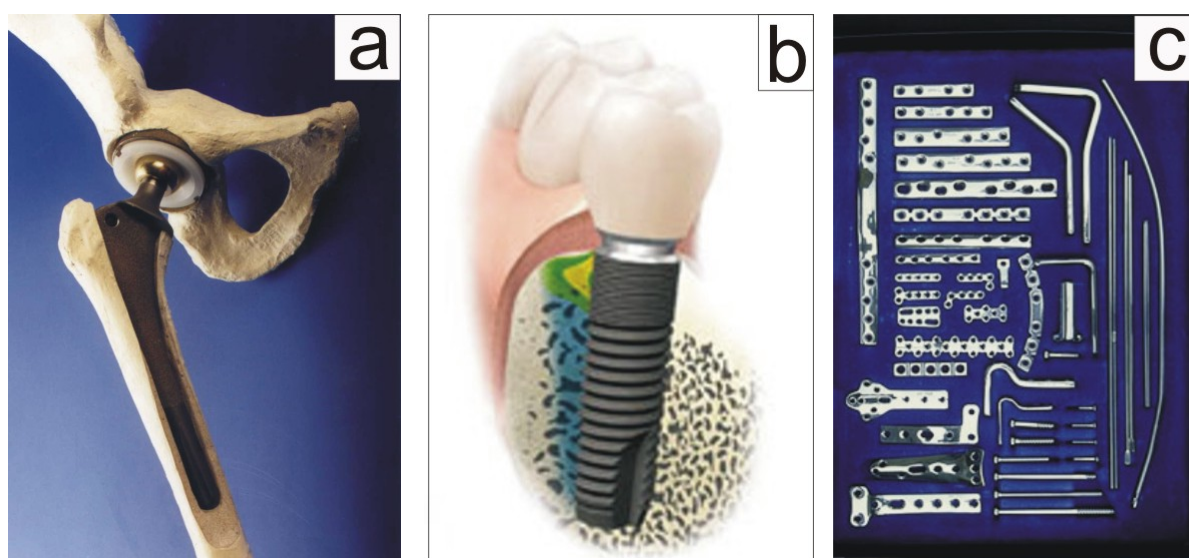
- dobrą biogodnością,
- dobrą odpornością korozyjną,
- najwyższą biotolerancją w porównaniu z innymi biomateriałami metalicznymi,
- niskim w stosunku do innych biomateriałów metalicznych modułem Younga,
- małą gęstością,
- korzystnym stosunkiem wytrzymałości na rozciąganie do granicy plastyczności,
- wysoką wytrzymałością zmęczeniową, co jest bardzo ważne w aspekcie trwałości elementów przeznaczonych do długotrwałego przebywania w organizmie człowieka,
- właściwościami paramagnetycznymi.

Tytan znalazł zastosowanie w medycynie z uwagi na dobrą odporność korozyjną, biogodność oraz niski moduł Younga. Tytan nie jest ferromagnetyczny, co pozwala na stosowanie implantów tytanowych w przypadku pacjentów poddawanych badaniom z wykorzystaniem magnetycznego rezonansu jądrowego (MRI). Implanty tytanowe mogą współistnieć w organizmie z implantami ze stopów tytanu, ponieważ nie tworzą z nimi ogniw galwanicznych. Tytan przeznaczony jest do zastosowań, w których niewymagana jest duża wytrzymałość oraz wysoka odporność na zużycie przez tarcie, a istotna jest odporność na korozję i biogodność. Z tytanu wykonuje się płytki do osteosyntezy kończyn oraz czaszki i twarzy, implanty dentystyczne, niektóre elementy do zespołów kontaktowych, implanty dla kardiochirurgii, laryngologii i elementy do rekonstrukcji [2,5,56,60-63].

Stopy tytanu z uwagi na charakteryzującą je biogodność i wytrzymałość, od ponad 30 lat znajdują zastosowanie w ortopedii na endoprotezy stawu kolanowego i biodrowego oraz implanty kości. Z uwagi na wysoką reaktywność tytanu i jego

stopów oraz skłonność do tworzenia szczepień adhezyjnych, które ograniczają zastosowanie tych materiałów na elementy trące endoprotez, ze stopów tytanu wykonuje się głównie trzpienie endoprotez oraz pokrycia polietylenowych panewek, (rys.6a). W chirurgii kostnej wykorzystuje się przede wszystkim stopy o strukturze dwufazowej ( $\alpha+\beta$ ). Stopy tytanu stosuje się również na implanty dentystyczne (rys.6b) [18,42,56,64-67].

Ze stopów tytanu wykonuje się także elementy do zewnętrznej stabilizacji kości, które charakteryzują się dobrą wytrzymałością, są niemagnetyczne, lekkie oraz można je poddawać utlenianiu anodowemu. Utlenianie anodowe, stosowane także w przypadku innych elementów wykonywanych ze stopów tytanu, pozwala na otrzymanie implantów lub materiałów na instrumentarium chirurgiczne z odpowiednim kodem kolorów.



Rys. 6. Endoproteza stawu biodrowego (a), implant dentystyczny (b) oraz płytki i śruby do osteosyntezy (c), wg [68,69]

Inne zastosowania stopów tytanu obejmują: śruby, wkręty, gwoździe kostne, stabilizatory (kręgosłupa, kości), klamry, płytki i śruby do osteosyntezy (rys.6c) [2,5,45,56,70]. Stopy tytanu wykorzystuje się także w kardiologii na elementy sztucznego serca (zastawki) i elementy rozruszników serca [2,56].

Bezwanadowe stopy tytanu znajdują zastosowanie w stomatologii, ortopedii i traumatologii. Wykonuje się z nich płytki dla chirurgii twarzowo-szczękowej, płytki do rekonstrukcji miednicy, śruby, pręty dla kręgosłupa [3,21,32,44,45,71]. Atrakcyjnym materiałem dla stomatologii, oprócz dotychczas stosowanego tytanu i stopu Ti6Al4V,

jest stop Ti6Al7Nb, z którego wykonywane są m.in. koronki i mostki [32,72]. Odlewy wykonane ze stopu Ti6Al7Nb wykazują porównywalną wytrzymałość w próbie rozciągania z odlewami ze stopu Ti6Al4V, natomiast charakteryzują się większym wydłużeniem i lepszą odpornością korozyjną. Posiadają także mniejszą porowatość oraz lepszą twardość i odporność na zużycie przez tarcie niż odlewy z czystego tytanu [72,73]. Stop Ti6Al7Nb wykorzystywany jest także w ortopedii na endoprotezy stawów do produkcji głowy oraz trzpieni endoprotez. Wykonuje się także z niego stabilizatory kości, śruby i gwoździe kostne [2,17,45,72].

Ostatnio obserwuje się rosnące zainteresowanie stopami z pamięcią kształtu. Przedstawicielem tej grupy jest stop Ni-Ti (Nitinol), który może zawierać od 48 do 52% Ni. Stosowany jest na implanty krótkotrwałe, których okres przebywania w organizmie nie przekracza dwóch lat.

Stopy z pamięcią kształtu poddane odkształceniu trwałemu, w odpowiednich warunkach powracają do poprzedniego kształtu w wyniku działania temperatury, pola magnetycznego lub naprężeń. Ze zjawiskiem pamięci kształtu ściśle związana jest odwracalna termosprężysta przemiana martenzytyczna, która pozwala na wykorzystanie jedno- i dwukierunkowego efektu pamięci kształtu oraz efektu pseudosprężystości [74,75]. Jedno- i dwukierunkowy efekt pamięci kształtu związany jest z odwracalną przemianą martenzytyczną zachodzącą w wyniku chłodzenia i nagrzewania materiału, natomiast w przypadku efektu pseudosprężystości przemiana indukowana jest naprężeniem zewnętrznym. W chirurgii kostnej wykorzystuje się dwukierunkowy efekt pamięci kształtu [19,74,76].

Stopy z pamięcią kształtu wykorzystywane są w chirurgii naczyniowej, ortodoncji i w ortopedii. Wykonuje się z nich implanty do rozszerzania żył, filtry krwi służące do zatrzymywania i rozcinania czopów krwi, urządzenia do okluzji, kłamry i płytki do osteosyntezy, gwoździe kostne, tulejki dystansowe do leczenia schorzeń kręgosłupa, zaciski, igły do lokalizacji guzów piersi, narzędzia do laparoskopii. Kłamry stosowane do łączenia złamań kości pracujące z wykorzystaniem efektu pamięci kształtu pozwalają na ściślejsze, w porównaniu z kłamrami wykonanymi ze stali austenitycznych, połączenie odłamów złamania poprzez wywieranie pewnego nacisku, co przyspiesza proces gojenia [74,76-79]. Prowadzi się również prace nad stopami, wykazującymi efekt pamięci kształtu, ale niezawierającymi niklu. Są to stopy

tytanu o strukturze  $\beta$ , do których należy stop Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr oraz stopy z grupy Ti-Nb-Sn i Ti-Nb-Zr [7,32,80].

Stopy tytanu służące do produkcji implantów poddaje się najczęściej przeróbce plastycznej polegającej na kuciu na gorąco w dwóch etapach, w temperaturze odpowiednio:  $750\div 1000^{\circ}\text{C}$  oraz  $700\div 900^{\circ}\text{C}$ . W pierwszym etapie stopień odkształcenia plastycznego wynosi  $20\div 30\%$ , w drugim etapie po zniszczeniu struktury dendrytycznej:  $50\div 70\%$ . Następnie przeprowadza się wyżarzanie. Stosuje się również prasowanie wypluwowe do wytwarzania prętów i kształtowników, służących do produkcji implantów oraz ciągnięcie drutów, wykonywane zarówno w temperaturze otoczenia jak i w temperaturze podwyższonej ( $300\div 400^{\circ}\text{C}$ ). Taśmy, kształtowniki oraz blachy stanowiące materiał wyjściowy do produkcji implantów otrzymuje się także w wyniku walcowania. Obróbka skrawaniem tytanu i jego stopów z uwagi na ich właściwości fizykochemiczne oraz skłonność do tworzenia narostu i nalepiania się wiórów podczas skrawania, jest utrudniona i pracochłonna [1,3,20]. Biomateriały tytanowe można również otrzymywać na drodze metalurgii proszków, [81,82] co pozwala na uzyskanie jednorodnej, drobnoziarnistej struktury o dobrych właściwościach mechanicznych, a poprzez wprowadzenie dodatkowych składników, na uzyskanie implantów tworzących silne i trwałe połączenie z otaczającą tkanką [3, 83].



## 2. Czynniki wpływające na funkcjonalność biomateriałów

Inżynieria biomateriałów należy do najbardziej dynamicznie rozwijającej się dziedziny nauki łączącej elementy materiałoznawstwa, medycyny, immunologii i mikrobiologii. Znaczący postęp, jaki dokonał się podczas ostatnich dwudziestu lat w inżynierii biomateriałów związany jest z postępowaniem technicznym oraz rozwojem nauk medycznych. Z drugiej strony obserwuje się coraz większe zapotrzebowanie na materiały implantacyjne, obniża się również wiek potencjalnych biorców, na co ma wpływ rozwój chorób cywilizacyjnych, degradacja naturalnego środowiska człowieka oraz wzrost ilości wypadków komunikacyjnych.

Od materiałów implantacyjnych oczekuje się, aby były biozgodne, czyli nie wywoływały stanów zapalnych ani nie indukowały reakcji immunologicznych. Nie powinny być również toksyczne i kancerogenne. Ponadto nowoczesne materiały implantacyjne, obok biozgodności, powinny charakteryzować się bioaktywnością, czyli wykazywać zdolność do reagowania z tkankami w specyficzny, z góry określony sposób. Biomateriał powinien być także biofunkcjonalny, czyli spełniać zaplanowane funkcje *in vivo* przez założony okres, z punktu widzenia jego właściwości fizycznych, takich jak wytrzymałość czy moduł Younga [84-86].

### 2.1. Skład chemiczny biomateriałów i biozgodność

Skład chemiczny biomateriałów metalicznych powinien zapewniać strukturę paramagnetyczną, jednorodną pod względem rozkładu pierwiastków i ewentualnych wydzieleni dyspersyjnych w metalicznej osnowie. W skład implantów, zwłaszcza długotrwałych, czyli takich, których okres przebywania w organizmie może przekraczać 20 lat, nie powinny wchodzić pierwiastki toksyczne, o niekorzystnym oddziaływaniu na organizm ludzki [1].

Organizm człowieka oprócz wody i pierwiastków strukturalnych zawiera biopierwiastki śladowe, których zadaniem jest pobudzanie lub hamowanie czynności białek enzymatycznych, decydujących o procesach metabolicznych i immunologicznych. Zbyt niskie stężenie pierwiastków śladowych prowadzi do ich niedoboru, zbyt duże może powodować zatrucie organizmu. Można więc mówić o pewnym krytycznym stężeniu, po przekroczeniu, którego następuje niekorzystne oddziaływanie danego pierwiastka na organizm. Zawartość pierwiastków śladowych

w organizmie, poza żelazem, jest bardzo niska. Korozja implantu umieszczonego w organizmie poprzez uwalnianie składników biomateriału do otaczających implant tkanek, podnosi zawartość biopierwiastków i tym samym może zakłócać naturalny ich rozkład w organizmie. Uwalniane w wyniku korozji czy też na skutek procesów tarcia jony metali mogą w konsekwencji prowadzić do aseptycznego obłuzowania endoprotez [3,19,87]. Dlatego tak istotny jest odpowiedni dobór składu chemicznego materiału implantów, jak również przeciwdziałanie zjawisku metalozy, czyli przechodzeniu składników stopu do otaczającego implant środowiska biologicznego [1].

W tabeli 6 zostały przedstawione główne biopierwiastki występujące w materiałach przeznaczonych na implanty oraz ich wpływ na organizm człowieka.

*Tabela 6. Pierwiastki występujące w biomateriałach metalicznych i ich oddziaływanie na organizm człowieka, wg [1,6,18,34,88-92]*

Pierwiastek	Oddziaływanie na organizm człowieka
Ti	Zaliczany do pierwiastków biogodnych. Zazwyczaj nie wywołuje negatywnej reakcji ze strony tkanek. W małym stopniu wchłaniany przez tkanki. Stymuluje różnicowanie osteoklastów i działa na ich aktywność. Nie bierze udziału w reakcjach metabolicznych. Może jednakże powodować alergię lub reakcję okołowszczepową w międzywarstwie implant-tkanka, a przez to przyczyniać się do destabilizacji endoprotez. Powoduje szare zabarwienie tkanek.
Al	Powoduje bóle mięśni, rozmiękczenie kości, zwiększa ich podatność na złamanie. Może powodować schorzenia mózgu o charakterze demencyjnym (choroba Alzheimera). Przy dużych stężeniach powoduje stwardnienie i usztywnienie naczyń krwionośnych. U pacjentów z niewydolnością nerek powoduje niedokrwistość mikrocytarną. W postaci $Al_2O_3$ dobrze tolerowany przez organizm. Nie uczestniczy w procesach biologicznych.
V	Zaliczany do pierwiastków o dużej toksyczności już przy małych stężeniach. Przechodzi do otaczających implant tkanek. Produkty jego korozji ( $V_2O_5$ ) charakteryzują się wysoką rozpuszczalnością w organizmie, co sprzyja uwalnianiu do środowiska biologicznego jonów wanadu. Ma działanie neurogenne. Jony wanadu mogą powodować odbarwienie tkanek otaczających implant oraz wywoływać stany zapalne powodujące ból i osteolizę.
Nb, Ta, Zr	Pierwiastki zaliczane do grupy pierwiastków nietoksycznych, tolerowanych przez organizm w dużych ilościach. Nie stwierdzono negatywnego wpływu na tkanki.
Ni	Traktowany jako pierwiastek względnie nietoksyczny przy niskich stężeniach. Jego niedobór może prowadzić do anemii lub zahamowania wzrostu. Przy większych stężeniach wykazuje działanie rakotwórcze, powoduje odczyny alergiczne i stany zapalne tkanek okołowszczepowych. Także kontakt skóry z materiałami zawierającymi nikiel może powodować lub podtrzymywać odczyny alergiczne. Najbardziej toksyczna postać niklu, $Ni(CO)_4$ , prowadzi do uszkodzenia błon śluzowych, oskrzeli, zapalenia płuc i uszkodzenia ośrodkowego układu nerwowego.
Fe	Decyduje o aktywności hemoglobiny w dostarczaniu tlenu z płuc do całego organizmu. Nadmiar żelaza wskutek korozji implantu gromadzi się głównie w tkankach okołowszczepowych i w komórkach śledziony niszcząc lizosomy i utrudniając dyfuzję enzymów przez błony komórkowe. Może katalizować reakcje powstawania wolnych rodników powodując tym miażdżycę naczyń, marskość wątroby, nowotwory oraz zmiany mutagenne. Jego niedobór zaburza odczyny immunologiczne.

Cr	Uczestniczy w przyswajaniu glukozy, pobudza proces metabolizmu węglowodanów. Niedobór chromu przyczynia się do wzrostu poziomu cholesterolu i cukru we krwi, ograniczenia wzrostu i zmian w układzie krążenia. Jego nadmiar ma działanie toksyczne. Wywołuje dychawicę oskrzelową, powoduje uszkodzenie wątroby i nerek oraz komórek tkanek okołowszczepowych. Wywołuje odczyny alergiczne.
Co	Uczestniczy w procesie wytwarzania krwi. Zwiększa syntezę kwasów nukleinowych, uczestniczy w metabolizmie aminokwasów. Niedobór kobaltu powoduje niedokrwistość nowotworową i towarzyszącą schorzeniom nerek. Jego nadmiar powoduje obniżenie zawartości jodu we krwi, wywołuje odczyny alergiczne, może powodować zmianę struktur nukleinowych. Jest częściowo wydalany z organizmu.
Mo	Jego niedobór może powodować próchnicę zębów, zrzucenie kości i zaburzenia w funkcjonowaniu gonad. Jego nadmiar może prowadzić do powstawania odczynów alergicznych, zwiększenia ilości metabolitów w kwasie moczowym. Uczestniczy także w tworzeniu enzymów.
Mn	Bierze udział w przemianach witaminy C i reakcjach biochemicznych, aktywizuje niektóre enzymy utleniające. Jego niedobór może powodować zaburzenia rozwoju kości i narządów płciowych, cukrzycę, schizofrenię, nadmiar manganu może prowadzić do podrażnienia dróg oddechowych i zapalenia płuc.

Według autorów prac [2,93] cytotoksyczność pierwiastków zależy od ich podatności na jonizację, termodynamicznej stabilności pierwotnych produktów korozji i tlenków jak również reaktywności uwolnionych jonów z tkankami. Steinemann [94] badający cytotoksyczność czystych metali na podstawie zależności pomiędzy oporem polaryzacyjnym a reakcją tkanek, za pierwiastek o wysokiej toksyczności uznał V, natomiast Ti, Nb, Ta, Zr i Pt zakwalifikował do grupy pierwiastków o wysokiej biozgodności.

Matsuno i inni [93] przeprowadzili badania biozgodności drutów o średnicy 1 mm i długości 7 mm, wykonanych z Ti, Hf, Nb, Ta i Re, umieszczonych w organizmach szczurów. Stwierdzono brak reakcji zapalnych wywołanych obecnością implantów. Wokół każdego implantu tworzyła się nowa tkanka kostna o szerokości ok. 20÷30  $\mu\text{m}$ . Zawartość Ca i P w nowoutworzonej tkance po czterech tygodniach od wszczęcia odpowiadała zawartości tych pierwiastków w kości korowej. Wokół implantów zarówno w tkankach miękkich jak i twardych nie stwierdzono obecności badanych pierwiastków, co świadczy o braku przenikalności tych pierwiastków do środowiska biologicznego. Powyższe wyniki wskazują na dobrą biozgodność, dużą zdolność do osteogenezy i dobrą odporność korozyjną analizowanych pierwiastków. Kumazawa i inni [95] badali *in vitro* oraz *in vivo* wpływ jonów V, Ni i Ti oraz drobnych cząstek Ti na funkcję i morfologię neutrofilów, komórek należących do układu odpornościowego, będących rodzajem leukocytów. Najbardziej destrukcyjny wpływ na neutrofile, a tym samym największą cytotoksyczność wykazywały jony niklu. Jony wanadu i tytanu działały stymulująco na badane leukocyty, ale nie prowadziły do ich

uszkodzenia. Analizując wielkość cząstek tytanu, stwierdzono, że w przypadku cząstek Ti o wielkości poniżej 10  $\mu\text{m}$ , obserwowano stany zapalne *in vitro* oraz *in vivo*, świadczące o ich cytotoksyczności, natomiast w przypadku dużych cząstek (<40  $\mu\text{m}$ ) tytan charakteryzował się biozgodnością.

Eisenbarth i inni [16] przeprowadzili badania biozgodności tytanu, stali 316L oraz pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  w stopach tytanu (Al, Mo, Nb, Ta, Zr). Badano proliferację komórek, aktywność mitochondrialną, morfologię i objętość komórek. Większość analizowanych pierwiastków (oprócz aluminium i molibdenu) oraz stali 316L, charakteryzowała się dobrą biozgodnością w bezpośrednim kontakcie z komórkami. Największą aktywność mitochondrialną osteoblastów zaobserwowano w przypadku niobu, najmniejszą w przypadku aluminium i molibdenu. Niob powodował również nieznaczny wzrost proliferacji komórek oraz wzrost ich objętości. Najbardziej hamujący wpływ na proliferację komórek miał molibden. Bardzo dobrą biozgodność niobu i toksyczne oddziaływanie molibdenu stwierdzili również w swojej pracy Pypen i inni [16] badając oddziaływanie proszków Nb i Nb-Mo oraz litych materiałów na komórki szpiku kostnego szczurów.

Z uwagi na duże zainteresowanie w medycynie stopami z pamięcią kształtu [79,96] oraz podnoszony problem cytotoksyczności niklu [97,98] prowadzone są badania nad biozgodnością tej grupy materiałów. Prace Wevera i innych [96] wykazały brak toksycznego i alergicznego oddziaływania stopu Ni-Ti na tkanki w przypadku krótkotrwałego zastosowania implantów, co tłumaczone było minimalnym uwalnianiem jonów niklu ze stopu. Badania Kapenen i innych [79] *in vivo* również potwierdziły brak cytotoksycznego oddziaływania stopu Ni-Ti na tworzenie się tkanki kostnej w organizmach szczurów. Dobre wyniki biozgodności dla stopu Ni-Ti uzyskali także Arndt i wsp. [99] badający przenikanie jonów niklu z łuków niklowo-tytanowych wykorzystywanych w ortodoncji oraz Bogdański i inni, którzy stwierdzili brak cytotoksycznego oddziaływania na fibroblasty i osteoblasty stopu Ni-Ti zawierającego 50% Ni [78]. Morawiec i wsp. [75] tłumaczą dobrą biozgodność i odporność korozyjną stopów NiTi występowaniem silnych wiązań międzymetalicznych pomiędzy tytanem i niklem oraz zdolnością tych stopów do tworzenia pasywnej warstwy tlenków. Warstwa tlenków może być również otrzymana w wyniku obróbki powierzchniowej. Jednakże Wever i inni podkreślają, że w przypadku uszkodzenia

warstwy pasywnej na skutek czynników mechanicznych czy też procesów tarcia, może dojść do uwalniania jonów niklu i gromadzenia produktów zużycia w tkankach, co z kolei może prowadzić do cytotoksyczności implantów niklowo-tytanowych [95].

Przeprowadzono również szereg badań nad cytotoksycznością stopów o strukturze  $\beta$  dla medycyny [100-103]. W pracach tych wskazuje się na bardzo dobrą biozgodność badanych stopów  $\beta$ , w przypadku stopu Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr, porównywalną do biozgodności czystego tytanu oraz dobrą odporność korozyjną i ograniczone przechodzenie składników stopów do otaczających implant tkanek.

## **2.2. Właściwości mechaniczne i tribologiczne biomateriałów**

Materiały przeznaczone na implanty powinny posiadać odpowiedni zespół właściwości mechanicznych oraz posiadać wysoką odporność na zużycie przez tarcie w celu umożliwienia ich prawidłowego funkcjonowania w organizmie.

Według zaleceń AO, ASIF i norm ISO, dla materiałów stosowanych na implanty powinny być określone następujące właściwości:

- wytrzymałość na rozciąganie,
- granica plastyczności,
- wydłużenie,
- moduł sprężystości,
- twardość,
- wytrzymałość zmęczeniowa.

W przypadku biomateriałów pokrytych warstwami powinno się także przeprowadzić badania przyczepności warstw do materiału podłoża [3,19].

Szczególnie istotny w przypadku implantów, a zwłaszcza stopów dla ortopedii jest problem uzyskania wysokiej wytrzymałości zmęczeniowej oraz odporności na zużycie przez tarcie, która gwarantowałaby niezawodność funkcjonowania implantu. [103]. Materiały stosowane w medycynie narażone są na działanie naprężeń i zmiennych obciążeń. W połączeniu ze środowiskiem fizjologicznym o charakterze agresywnym, implanty podlegają wspólnemu działaniu procesów korozyjnych, zmęczeniowych i zużyciu przez tarcie. Istotne jest, aby produkty degeneracji nie

powodowały efektów toksycznych, kancerogennych, stanów zapalnych oraz aby możliwe było ich szybkie usunięcie z organizmu.

Produkty zużycia powstające w wyniku tarcia dwóch stykających się ze sobą powierzchni mają wpływ na reakcję komórek. Jej skutkiem jest immunologiczna odpowiedź organizmu przejawiająca się w wytwarzaniu enzymów i substancji chemicznych o wysokiej korozyjności, które intensyfikują procesy zmęczeniowe. Zużycie implantu na skutek tarcia oraz pęknięcia zmęczeniowe stanowią główne problemy związane z obluzowaniem wszczepu i zniszczeniem implantu. Ocenia się, że 80% pęknięć implantów spowodowanych jest korozją zmęczeniową [85,103,104].

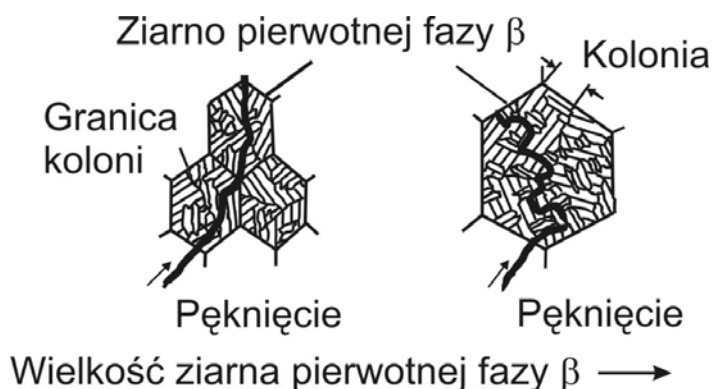
Stopy tytanu, w zależności od morfologii składników, mogą posiadać strukturę drobnoziarnistą lub gruboziarnistą płytkową, która dla stopów dwufazowych składa się z koloni naprzemianlegle ułożonych płytek fazy  $\alpha$  i  $\beta$  w obrębie ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  (rys. 7) [47, 105].



Rys. 7. Schemat dwufazowej ( $\alpha+\beta$ ), płytkowej struktury gruboziarnistej stopów tytanu, wg [105]

Stopy posiadające mikrostrukturę drobnoziarnistą charakteryzują się lepszą wytrzymałością zmęczeniową i lepszymi właściwościami plastycznymi w porównaniu ze stopami o strukturze gruboziarnistej płytkowej [47]. Z kolei zwiększenie średnicy ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  oraz płytkowa mikrostruktura powoduje wzrost odporności na pękanie, co jest związane z utrudnioną propagacją pęknięcia wskutek jego oddziaływania z koloniami równoległych płytek fazy  $\alpha$  i  $\beta$ . Częste zmiany orientacji koloni płytek faz  $\alpha$  i  $\beta$  zwiększają drogę propagacji pęknięcia i hamują jego rozwój [47,106,107]. W strukturze płytkowej powstaje również więcej wtórnych pęknięć oraz mikropęknięć hamujących propagację czoła pęknięcia, podnosząc tym samym odporność na pękanie materiału. Wskutek tego propagacja pęknięcia zachodzi

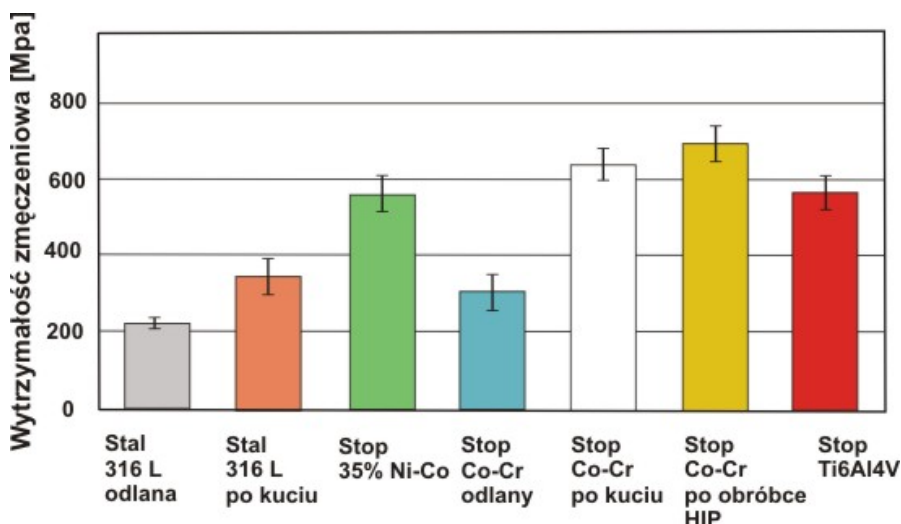
wolniej niż w przypadku mikrostruktury o ziarnach równoosiowych, gdzie droga propagacji jest krótka, a jej kierunek nie ulega dużym zmianom [57]. Rys. 8 przedstawia rozwój pęknięcia w ziarnie pierwotnej fazy  $\beta$  w zależności od parametrów geometrycznych ziarna. Im większa ilość różnie zorientowanych koloni i im mniejsze ich rozmiary, tym bardziej utrudniony rozwój pęknięcia [108].



Rys. 8. Propagacja pęknięcia w ziarnie pierwotnej fazy  $\beta$  w zależności od parametrów geometrycznych ziarna, wg [108]

Obróbką poprawiającą wytrzymałość zmęczeniową jest kucie, które pozwala na wprowadzenie ściskających naprężeń powierzchniowych oraz wysokociśnieniowe prasowanie izostatyczne (HIP). Obserwowano poprawę wytrzymałości zmęczeniowej stali nierdzewnej 316L i stopu kobaltowo-chromowego po kuciu w stosunku do materiału odlanego. Rys. 9 przedstawia wytrzymałość zmęczeniową niektórych z materiałów stosowanych na implanty w zależności od sposobu przeróbki [103].

W przypadku materiałów poddanych obróbce powierzchniowej, wpływ warstwy lub powłoki na wytrzymałość zmęczeniową zależy od metody obróbki. Dyfuzyjne warstwy otrzymywane w wyniku obróbek jarzeniowych, jak również zabiegi nagniatania i hartowania powierzchniowego przyczyniają się do wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej [109,110].



Rys. 9. Wytrzymałość zmęczeniowa materiałów stosowanych na implanty w zależności od rodzaju obróbki, wg [103]

Autorzy pracy [111] zwrócili uwagę na obniżenie właściwości mechanicznych implantów tytanowych, w tym odporności na pękanie, w środowisku jamy ustnej. Przyczyny pęknięć implantów po dłuższym okresie użytkowania upatrują w obniżeniu właściwości mechanicznych implantu spowodowanych absorpcją wodoru przez implant. Kobayashi i wsp. [73] przeprowadzili badania właściwości mechanicznych stopu Ti6Al7Nb przeznaczonego na odlewy dentystyczne. Wytrzymałość stopu Ti6Al7Nb była porównywalna do wytrzymałości stopu Ti6Al4V, natomiast jego ciągliwość była o 40% wyższa niż ciągliwość stopu z wanadem.

Istotnym kryterium świadczącym o przydatności danego materiału na implanty jest sztywność opisana przez moduł sprężystości Younga. Stopy tytanu charakteryzują się niskim modułem Younga w porównaniu z innymi biomateriałami metalicznymi. Wysoki moduł Younga w przypadku materiału na endoprotezy jest niekorzystny. Im bardziej odbiega on od modułu sprężystości kości korowej (wynoszącego 20-30 GPa), w tym większym stopniu zmienia naturalny rozkład naprężeń w tkance kostnej. Endoproteza stawu biodrowego o module Younga większym niż moduł sprężystości kości, powoduje odciążenie kości, co prowadzi do jej resorpcji, a w konsekwencji do obłuzowania, przeciążenia i zniszczenia implantu. Z kolei obniżenie sztywności trzpienia endoprotezy prowadzi do wzrostu naprężeń przenoszonych przez tkankę kostną i cement (w przypadku endoprotez cementowych), co może prowadzić do uszkodzenia kości. Istotne jest zatem, aby

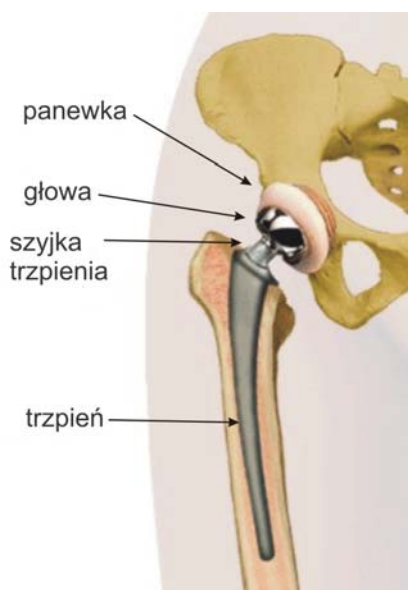


dobierać materiały o sztywności zbliżonej do sztywności kości korowej, w celu uniknięcia przeciążeń i odciążenia kości wokół endoprotezy [36,37,59,112].

Rozpatrując właściwości mechaniczno-tribologiczne biomateriałów należy zwrócić uwagę na odporność na zużycie przez tarcie, która w istotny sposób wpływa na biofunkcjonalność implantów. Z procesami tarciovo-zużyciowymi mamy do czynienia w węzłach tribologicznych endoprotez stawów oraz w wypełnieniach stomatologicznych [59]. Rys. 10 przedstawia schemat endoprotezy stawu biodrowego. Endoproteza zbudowana jest z trzpienia mocowanego w kości udowej, szyjki trzpienia, kulistej głowy i panewki mocowanej w kości miednicy [37,113].

Wyróżnia się dwa podstawowe węzły tribologiczne w stawie biodrowym z zaimplantowaną protezą:

- styk ruchowy: „głowa endoprotezy-panewka”, w którym występują duże przemieszczenia,
- styk: „trzpień endoprotezy-cement-kość” – występują w nim mikroruchy; produkty zużycia to głównie mikrocząstki wykruszonego cementytu [9].



Rys. 10. Schemat endoprotezy stawu biodrowego, wg [37,114]

Produkty zużycia powstające w wyniku tarcia wpływają nie tylko na trwałość endoprotez i implantów, ale również na wiele niekorzystnych zjawisk takich jak resorpcja kości, reakcje alergiczne czy stany zapalne [115]. Uwalniane w czasie tarcia cząstki materiału przedostają się w okolice torebki stawowej a stamtąd do naczyń limfatycznych. Przy dużej ilości produktów zużycia ciernego zostają zakłócone zdolności ich wchłaniania przez organizm ludzki, następuje ich

nagromadzenie się lub też migracja, co może wywoływać niekorzystne zjawiska przedstawione powyżej łącznie z obluzowaniem endoprotezy [9].

Ocenia się, że dominującymi procesami niepowodzeń w alloplastyce stawów są procesy obluzowań i zniszczenia panewki [7,113]. Przyjmuje się, że ok. 10-12% endoprotez stawu biodrowego wymaga zabiegów rewizyjnych, z czego aseptyczne obluzowanie endoprotez jest przyczyną ok. 80% powtórnych operacji. Wczesne obluzowanie endoprotez związane jest z niewłaściwym mocowaniem i wyosiowaniem protezy, jak również ze zmianą naprężeń wewnątrz tkanki kostnej po implantacji. Endoproteza jest sztywniejsza od kości, co powoduje pozbawienie tkanki kostnej właściwych naprężeń. Prowadzi to do zaniku kostnego wokół proksymalnej części trzpienia. Za przyczynę obluzowań w późniejszych etapach użytkowania protezy, przyjmuje się ubytek kości powodowany przez gromadzące się w pobliżu wszczepu produkty zużycia ciernego i wywoływaną przez nie reakcję immunologiczną organizmu. Czynnikiem intensyfikującym zużycie ciernie protezy jest obecność cząsteczek cementu w przypadku endoprotezy cementowej, a w przypadku endoprotezy bezcementowej, cząsteczek hydroksyapatytu [36,116].

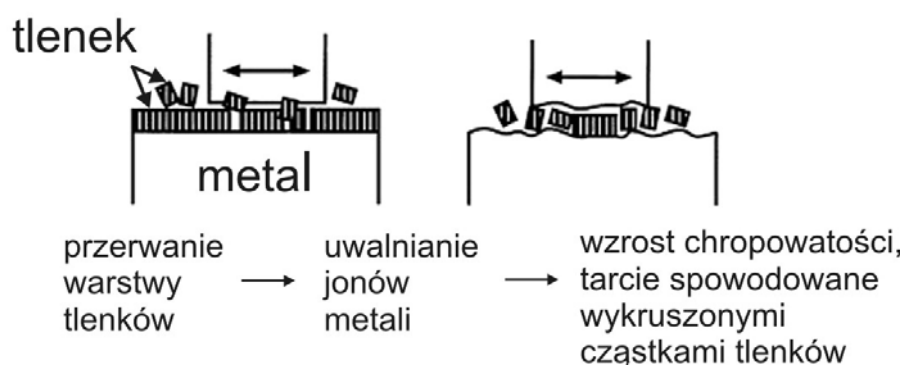
Większość obecnie produkowanych endoprotez składa się z polietylenowej panewki i metalowej lub ceramicznej głowy. Trwałość takiej endoprotezy wynosi ok. 10-15 lat. Czynnikiem ograniczającym trwałość endoprotezy jest osteoliza, czyli niszczenie kości na skutek rozpuszczania i resorpcji tkanki kostnej. Osteoliza jest wynikiem reakcji immunologicznej organizmu na obecność cząstek zużytego polietylenu i prowadzi w konsekwencji do aseptycznego obluzowania i degeneracji implantu. Cząstki polietylenu są głównymi produktami zużycia w styku ruchomym „głowa-panewka” [9,117-119]. Według badań przeprowadzonych przez Otfinowskiego i innych [120] oraz Balcerowiaka i innych [121], przyczyną przedwczesnego zużycia polietylenowych panewek endoprotez stawów biodrowych jest zmiana wewnętrznej struktury krystalicznej polietylenu używanego do ich produkcji. Rys. 11 przedstawia polietylenową panewkę, uszkodzoną w wyniku procesów tarcia [116].

Z uwagi na słabe właściwości tribologiczne tytanu i jego stopów, wysoki współczynnik tarcia oraz tendencje do tworzenia szczepów o charakterze adhezyjnym [122], tytanu i jego stopów bez odpowiednich modyfikacji nie stosuje się na głowy endoprotez. W przypadku tytanu podstawowy mechanizm zużycia w parze trącej



Rys. 11. Polietylenowa panewka stawu biodrowego uszkodzona w wyniku tarcia, wg [116]

głowa-polietylen polega na wykruszaniu się pasywnej warstwy tlenków pod wpływem lokalnych nacisków jednostkowych [115,123]. Na rys. 12 został przedstawiony schemat uszkodzenia warstwy tlenkowej w wyniku tarcia pomiędzy powierzchnią metalu a polietylenem [7]. Odślonięta w ten sposób powierzchnia tytanu wykazuje skłonność do szepiania z polietylenem, co może przyczynić się do adhezyjnego zużycia panewki. Zużycie panewki jak i głowy w tym przypadku następuje również w wyniku tarcia z wykruszonymi, twardymi cząstkami tlenków tytanu [115].



Rys. 12. Schemat uszkodzenia warstwy tlenków w wyniku tarcia pomiędzy powierzchnią metalu a polietylenem, wg [7]

Podjęmowano próby zastąpienia pary metal-polietylen lub ceramika-polietylen na parę metal-metal, aby zminimalizować produkty zużycia, jednakże stwierdzono obniżoną trwałość takich połączeń w wyniku większych oporów ruchu pary kinematycznej metal-metal w porównaniu z parą metal-polietylen [113,117]. Innym rozwiązaniem jest modyfikacja warstwy wierzchniej polietylenu za pomocą implantacji jonów w celu zmniejszenia zużycia panewek endoprotez i ograniczenia ilości powstających produktów zużycia [9,123].

W przypadku charakterystyk tribologicznych implantów istotne znaczenie ma także chropowatość powierzchni materiałów implantacyjnych. Większa chropowatość

sprzyja szybszemu obluzowaniu implantu, ponieważ intensyfikuje procesy tarcia [116]. Stąd też powierzchnia komponentów endoprotez, które tworzą węzły tribologiczne powinna być możliwie gładka [124].

W porównaniu ze stopami kobaltowo-chromowymi i stalą nierdzewną, stopy tytanu wykazują najmniejszą odporność na zużycie przez tarcie. Badając pary trące głowa metalowa-polietylen, stwierdzono, że zużycie przez tarcie dla stopu tytanu wynosiło 74,3%, dla stali nierdzewnej 15,9%, a dla stopu kobaltowo-chromowego tylko 1% [116]. Aby poprawić niewystarczające właściwości tribologiczne tytanu i jego stopów, materiały te poddaje się różnego rodzaju obróbkom powierzchniowym, do których zalicza się: natryskiwanie cieplne, utlenianie anodowe, implantację jonów, obróbkę laserową oraz metody PVD [122,123,125].

Dong i Bell [126] w swoich badaniach wykazali, że w wyniku utleniania stopu Ti6Al4V zużycie spowodowane tarcie było dwukrotnie mniejsze niż tego samego stopu bez warstwy pasywnej. Wzrost odporności na zużycie przez tarcie uzyskano również w wyniku tlenoazotowania [70] węgloazotowania [122] oraz azotowania stopów tytanu [11,127,128].

### **2.3. Właściwości fizyczne biomateriałów**

Z uwagi na oddziaływanie pola elektromagnetycznego na organizm człowieka, jak również zjawiska zachodzące w tkankach, materiały przeznaczone na implanty powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami magnetycznymi i elektrycznymi.

Procesy bioelektroniczne zachodzące w organizmie ludzkim związane są z półprzewodnictwem, zjawiskami strykcyjnymi, przewodzeniem bioprądów i różnicą potencjałów [3]. Do półprzewodników zalicza się aminokwasy i białka, kwasy nukleinowe i ich składowe. Tkanki wykazują piezoelektryczność, a składniki krwi magnetotropizm [3,19]. Stąd też nie bez znaczenia pozostają właściwości magnetyczne i elektryczne implantu. Wprowadzenie do organizmu implantu o właściwościach ferromagnetycznych sprzyja tworzeniu się zakrzepów krwi. Poza tym pojawienie się dodatkowego pola magnetycznego, niezwiązanego z potrzebami środowiska tkanek, wpływa na procesy magnetochemiczne, związane przede wszystkim z szybkością rekombinacji wolnych rodników przy przejściu z diamagnetyzmu w paramagnetyzm surowicy ludzkiej [19].

Rozważając właściwości elektryczne implantów, powinno wziąć się pod uwagę zjawiska elektryczne zachodzące w układzie kość-implant-mięsień-nerw. W chwili urazu dochodzi do zakłócenia naturalnego układu elektrycznego, w którym inicjowane są i przewodzone prądy czynnościowe. W przypadku urazu kości, po zespoleniu jej za pomocą implantu metalicznego o innej oporności właściwej niż oporność właściwa mięśni człowieka, następuje przewodzenie indukowanych w kościach i mięśniach prądów czynnościowych przez implant. Doprowadza to do zaburzenia zrostu kości w wyniku upośledzenia zjawisk elektromechanicznych oraz zaburzenia transportu masy biologicznej w oparciu o efekty przewodzenia piezoelektrycznego. Właściwości elektryczne implantu metalicznego oddziałują także na krzepliwość krwi, zwiększając tendencje do tworzenia się zakrzepów [19]

Wpływ implantu na organizm ludzki może zostać spotęgowany oddziaływaniem zewnętrznego pola elektromagnetycznego. Dotyczy to zwłaszcza implantów o właściwościach ferromagnetycznych [19]. Człowiek cały czas poddawany jest działaniu naturalnego promieniowania słonecznego oraz sztucznych źródeł pola elektromagnetycznego. Z uwagi na złożoność budowy organizmu ludzkiego energia niesiona przez falę elektromagnetyczną jest absorbowana przez tkanki i ulega w ich rozkładowi nierównomiernie. Najbardziej nagrzewane mikrofalami są stawy skokowe, będące tzw. „gorącymi punktami” w organizmie [129]. Sztucznie wytworzone pola elektromagnetyczne mogą zmieniać charakterystyki magnetyczne implantu a nawet indukować w nim prądy, oddziałując w ten sposób na istniejące w organizmie prądy czynnościowe, co z kolei może przyczyniać się do zaburzeń zrostu połączenia kość-implant -tkanka [3,19]. Fale elektromagnetyczne mogą także powodować zaburzenia metabolizmu, zaburzenia równowagi elektrolitowej oraz wymiany wodnoelektrolitowej pomiędzy krwią a tkankami [3].

Od jakiegoś czasu poruszany jest problem telefonii komórkowej i jej wpływu na zdrowie człowieka. Telefon komórkowy emituje fale elektromagnetyczne o dużej częstotliwości, rzędu GHz. Około 70% emitowanej przez telefony komórkowe energii trafia do głowy [129].

Ponadto w medycynie stosuje się metody diagnostyczne z wykorzystaniem pola magnetycznego i fal radiowych, takie jak rezonans magnetyczny. Pole magnetyczne, oraz prąd elektryczny stosuje się także w fizykoterapii. Powyższe metody wymagają

uwzględnienia obecności implantów metalicznych i elektronicznych w organizmie pacjenta [130,131].

Biorąc pod uwagę powyższe dane, implanty powinny być paramagnetykami lub diamagnetykami oraz nie powinny przewodzić prądu [3,19]. Niedopuszczalna jest obecność w implantach metalicznych faz ferromagnetycznych. Takie właściwości posiada ferryt  $\delta$  w stalach austenitycznych, martenzyt w stalach kobaltu oraz martenzyt  $\alpha'$  w stopach tytanu. Materiały metaliczne zawierające fazy ferromagnetyczne posiadają także opór właściwy niższy niż tkanka mięśniowa i kostna [3,19,132]. Poprzez pokrycie implantu powłokami o charakterze dielektryka lub paramagnetyka o dużej oporności właściwej poprawie ulega jego biotolerancja w odniesieniu do zjawisk bioelektrycznych. Także w przypadku materiałów mających kontakt z krwią, powłoki o cechach dielektrycznych i półprzewodnikowych, izolują implant od elektromagnetycznego środowiska tkankowego, zwiększając jego biotolerancję [19].

## **2.4. Wpływ powierzchni biomateriałów na ich właściwości użytkowe**

### **2.4.1. Sposoby modyfikowania powierzchni biomateriałów tytanowych**

Tytan i jego stopy z uwagi na dobre właściwości użytkowe należą do grupy biomateriałów metalicznych o najbardziej perspektywnym znaczeniu dla medycyny. Czynnikiem ograniczającym ich zastosowanie w implantologii jest niska odporność na zużycie przez tarcie oraz przechodzenie składników stopu do otaczających wszczep tkanek [55,125].

Problematyczna nadal pozostaje kwestia otrzymania trwałego połączenia implant – tkanka kostna, które po dłuższym okresie użytkowania nie prowadzioby do obluzowywania wszczepionego implantu [36,133]. Wymaga to uzyskania powierzchni o odpowiedniej topografii i bioaktywności umożliwiającej szybki i stabilny przerost implantu tkanką [125,134].

Nadzieję na rozwiązanie wyżej przedstawionych problemów wiąże się z nowoczesnymi technikami inżynierii powierzchni [135], tym bardziej, że jak wynika z doniesień literaturowych [3] zostały niemal wyczerpane możliwości poprawy

właściwości użytkowych biomateriałów tytanowych poprzez modyfikację składu chemicznego, przeróbkę plastyczną lub obróbkę cieplną.

Modyfikowane powierzchnie implantów metalicznych powinny wykazywać następujące cechy:

- jednorodność,
- przyczepność dającą wysoką odporność na delaminację warstwy,
- wytrzymałość i funkcjonalność,
- wytrzymałość na sterylizację,
- odpowiednią grubość, niewpływającą na zmianę parametrów geometrycznych i mechanicznych całego implantu [85].

Metody modyfikacji powierzchni implantów metalicznych najogólniej można podzielić na dwie grupy:

- fizyko-chemiczne – powodujące zamierzoną zmianę składu chemicznego istniejącej powierzchni oraz zmieniające jej właściwości fizyczne (mikrostrukturę, topografię powierzchni, odporność korozyjną, odporność na zużycie przez tarcie),
- biochemiczne – bazujące na wytwarzaniu i przyłączaniu związków organicznych, które ułatwiają wiązanie białek do powierzchni [85].

Do jednych z najczęściej stosowanych rodzajów obróbek powierzchniowych implantów metalicznych zalicza się:

- polerowanie elektrolityczne oraz pasywację,
- powłoki nanoszone metodami CVD oraz PVD,
- powłoki typu DLC oraz NCD,
- implantację jonów,
- napyłanie plazmowe,
- powłoki bioceramiczne nanoszone poprzez elektroforezę lub metodą zol-żel,
- piaskowanie, stosowanie roztworów kwasów [56,136,137].

Szczególnie perspektywiczne wydają się być metody obróbki jarzeniowej pozwalające na wytworzenie warstw o charakterze dyfuzyjnym, co ma istotny wpływ na przyczepność warstw do podłoża. Warstwy otrzymane w warunkach wyładowania jarzeniowego zwiększają odporność na zużycie przez tarcie, podnoszą wytrzymałość

zmęczeniową, tworzą skuteczną barierę chroniącą przed przenikaniem składników stopu do organizmu, zwiększając tym samym biogodność materiału oraz poprawiają odporność na korozję [138-140].

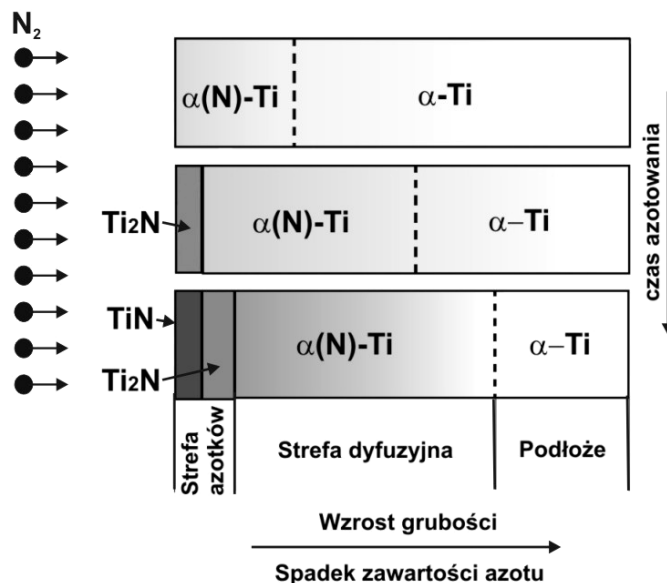
### **Azotowanie jarzeniowe**

Technologie jarzeniowe zalicza się do grupy technik plazmowych, wykorzystujących wyładowanie elektryczne zachodzące w gazach przy ciśnieniu  $10^{-3}$ -13 hPa, któremu towarzyszy charakterystyczne świecenie gazu w pobliżu katody [85,141]. W procesie azotowania jarzeniowego katodę stanowią obrabiane przedmioty, które umieszcza się w komorze roboczej. Jej ścianki wraz ze specjalnie skonstruowanymi ekranami stanowią anodę. Do komory roboczej wprowadza się gaz reaktywny przy ciśnieniu 1-13 hPa, w warunkach próżni dynamicznej tj. przy ciągłym przepływie mieszaniny gazowej przez komorę roboczą. Pomiędzy katodę a anodę przykłada się różnicę potencjałów rzędu 400-1800V, w zależności od składu chemicznego gazu reaktywnego. Dochodzi do anormalnego wyładowania jarzeniowego, czyli takiego, w którym bierze udział cała powierzchnia katody. W wyniku ciągłego pobierania energii z pola elektrycznego, w czasie wyładowania jarzeniowego, powstaje niskotemperaturowa, nieizometryczna plazma. Umożliwia ona przebieg reakcji chemicznych w niższej temperaturze niż przy tradycyjnym azotowaniu i z dużymi szybkościami. Anormalne wyładowanie jarzeniowe jest wyładowaniem wysokoenergetycznym, w czasie którego następuje nagrzanie obrabianych elementów do żądanej temperatury poprzez bombardowanie powierzchni dodatnimi jonami gazu oraz w wyniku promieniowania od przykatodowych obszarów wyładowań. Ma to korzystny wpływ na przebieg reakcji chemicznych i fizycznych na granicy faz gaz-ciało stałe oraz procesów dyfuzyjnych [109,141]. Nagrzana katoda absorbuje atomy gazu, które dyfundują w jej głąb, gdzie tworzą związki chemiczne ze składnikami wsadu. Nagrzewanie materiału jest jednorodne niezależnie od kształtu i wymiarów obrabianego przedmiotu [109].

Zhecheva i inni [66] przedstawili uproszczony fizyczny model powstawania i wzrostu warstwy azotowanej na tytanie technicznym podczas obróbki jarzeniowej w temperaturze poniżej przemiany  $\alpha \rightarrow \beta$ . Przyjęty model zakłada, że w procesie azotowania, w pierwszej kolejności, powstaje dyfuzyjna strefa utworzona przez fazę



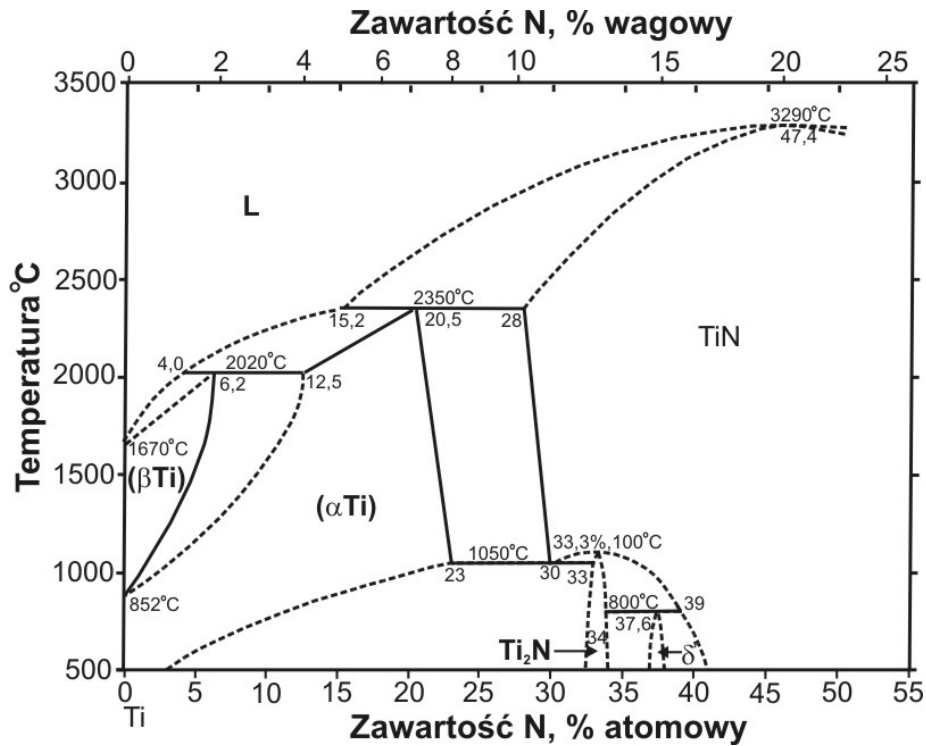
$\alpha(N)$ , jako efekt dyfuzji azotu w głąb materiału podłoża. Jest to międzywęzłowy roztwór azotu w tytanie  $\alpha$ . Po przekroczeniu koncentracji azotu wynikającej z rozpuszczalności tego pierwiastka w fazie  $\alpha$ , tworzą się strefy azotków tytanu tj.  $Ti_2N$  i  $TiN$  (rys. 13). Warstwa  $Ti_2N$  rośnie szybciej niż warstwa  $TiN$  i jest stabilna do temperatury  $1100^\circ C$ , powyżej której ulega przemianom w fazę  $TiN$  [66,140]. Model ten został opracowany w oparciu o dyfuzję azotu w tytanie na podstawie układu równowagi  $Ti-N$  (rys. 14) [142].



Rys. 13. Kinetyka wzrostu warstwy podczas azotowania tytanu, wg [66]

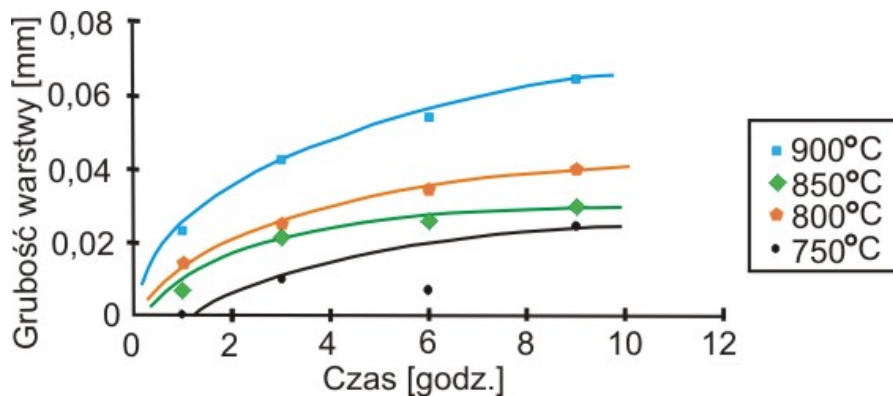
Przemiany fazowe zachodzące na powierzchni próbki azotowanej mogą być zapisane w następujący sposób:  $\alpha(Ti) \rightarrow \alpha(N) \rightarrow Ti_2N \rightarrow TiN$  [66]. Podczas azotowania jarzeniowego, zwiększonemu strumieniowi jonów towarzyszy wzrost liczby wakancji w płaszczyznach atomowych w pobliżu powierzchni próbki, co związane jest z wysoką energią jonów wchodzących w skład plazmy. W wyniku bombardowania jonami powierzchni próbki, tworzą się pary wakans-jon, które dyfundują w głąb materiału mechanizmem wakansowym. Dyfuzja zachodząca tym mechanizmem jest szybsza niż dyfuzja atomów azotu przebiegająca za pomocą mechanizmu międzywęzłowego [20,139].

W przypadku azotowania stopów tytanu należy uwzględnić wpływ pierwiastków stopowych na tworzenie się azotków tytanu, jak również na tworzenie się stabilnych i metastabilnych azotków pierwiastków stopowych. Niemniej jednak podstawowe procesy zachodzące podczas azotowania nie ulegają znaczącym zmianom [66].



Rys. 14. Wykres równowagi układu Ti-N, wg [142]

Proces azotowania jarzeniowego jest kontrolowany poprzez dobór składu mieszaniny gazu reaktywnego, ciśnienie, temperaturę obrabianego elementu i czas prowadzenia procesu. Umożliwia to kontrolę mikrostruktury oraz składu fazowego i właściwości wytwarzanych warstw [141]. Wzrost temperatury i czasu azotowania wpływa na wzrost grubości otrzymywanych warstw. Zależność grubości warstwy azotowanej od czasu i temperatury przedstawiono na rys. 15 [66]. Temperatura i czas azotowania wpływają również na twardość warstw, która ponadto zależy od składu gazu i ciśnienia, przy jakim prowadzony jest proces [66,139,140,143].



Rys. 15. Zależność grubości warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al4V od czasu i temperatury obróbki jarzeniowej, wg [66]

W procesie azotowania jarzeniowego, w wyniku bombardowania katody jonami o wysokiej energii, przyspieszonymi w polu potencjału, dochodzi do tzw. rozpylania katodowego. Rozpylanie katodowe wpływa na oczyszczenie powierzchni metalu poprzez usunięcie powierzchniowych warstewek tlenków i zaabsorbowanych gazów. Oddziałuje także pozytywnie na rozwinięcie powierzchni w wyniku ujawnienia granic ziaren i innych defektów strukturalnych oraz generowanie nowych defektów strukturalnych. W konsekwencji prowadzi to do powstania wysokiego stanu energetycznego warstwy wierzchniej a tym samym jej wysokiej reaktywności chemicznej [109,141]. Warstwa azotowana wytworzona na tytanie z rozpylaniem i bez rozpylania katodowego posiada tą samą grubość, co świadczy o tym, że o tworzeniu warstwy azotowej decyduje chemisorpcja azotu na tytanie, a nie procesy bombardowania jonami [139]. Z kolei warstwa azotowana z rozpylaniem katodowym charakteryzuje się mniejszą ilością zanieczyszczeń oraz lepszymi właściwościami w porównaniu z warstwą azotowaną bez rozpylania katodowego. Rozpylanie katodowe wpływa na wzrost twardości i odporności korozyjnej warstwy azotowanej, mniejszą zawartość węgla oraz mniejszy parametr sieci fazy TiN [144].

W wyniku azotowania jarzeniowego uzyskuje się warstwy o charakterze dyfuzyjnym, które charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża, posiadają zróżnicowaną mikrostrukturę, dużą twardość, dobrą odporność na zużycie przez tarcie i dobrą odporność korozyjną [46,125,141,145]. Azotowanie jarzeniowe umożliwia kontrolowanie składu chemicznego i fazowego otrzymywanych warstw. Warstwy azotowane zapobiegają przechodzeniu składników stopu (Ti, V, Al) do otaczających implant tkanek. Kolejnymi zaletami obróbek jarzeniowych jest możliwość wytwarzania warstw na elementach o skomplikowanych kształtach, a także ekonomiczność procesu. Inną zaletą z ekonomicznego punktu widzenia jest możliwość poprawy właściwości istniejących materiałów pod kątem dostosowania ich do określonych warunków użytkowania bez konieczności opracowywania zupełnie nowych tworzyw [10,125,134].

Badania przeprowadzone przez Sobieckiego i innych [138] wykazały, że stop Ti-1Al-1Mn po procesie azotowania jarzeniowego posiadał lepszą odporność korozyjną, odporność na zużycie przez tarcie oraz wyższą wytrzymałość zmęczeniową niż stop

Ti-1Al-1Mn w stanie dostawy. Uzyskane wyniki były również lepsze od tych, które otrzymano dla warstwy tlenoazotowanej wytworzonej na tym samym stopie.

Także w pracach [11,122,128] autorzy wykazali, że warstwy azotowane wytworzone na stopach Ti-6Al-3Mo-2Cr i Ti-6Al-4V charakteryzowały się lepszą odpornością na zużycie przez tarcie oraz lepszą odpornością korozyjną niż w/w stopy niepoddane obróbce powierzchniowej.

W pracach [125,134] stwierdzono brak obecności tytanu w analizowanych fibroblastach, płynach inkubacyjnych i tkankach otaczających wszczep z warstwami azotowanymi. Przeprowadzone badania *in vitro* [10,134,146,147] wykazały, że warstwy azotowane wytwarzane na stopach tytanu charakteryzują się dobrą biogodnością. Fibroblasty rosnące na badanych implantach posiadały prawidłowe cechy morfologiczne. Nie zauważono obecności martwych komórek o kulistym kształcie. Stwierdzono natomiast, że na proces przylegania komórek do powierzchni implantu, ich żywotność oraz zdolność proliferacyjną, istotnie wpływa topografia i mikrostruktura zewnętrznej warstwy azotku tytanu TiN. Badania *in vivo* wykonane na implantach z warstwami azotowanymi [10,125] potwierdziły wysoką biogodność otrzymanych warstw. Nie obserwowano zaburzeń gojenia się ran po wszczepie, nie stwierdzono również nacieków zapalnych.

### **Dwustopniowe metody otrzymywania warstw kompozytowych**

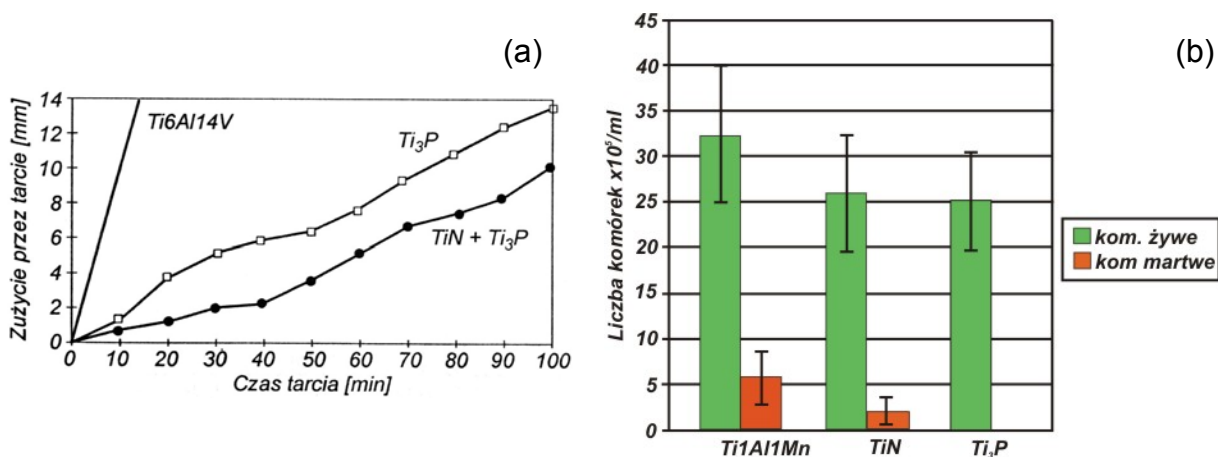
Jednym z perspektywicznych kierunków rozwoju inżynierii powierzchniowej są techniki polegające na łączeniu różnych obróbek powierzchniowych, umożliwiając kształtowanie mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego wytwarzanych warstw, jak również kontrolę ich grubości, stanu naprężeń własnych oraz topografii powierzchni warstw [12,46,148-150]. Techniki te znajdują zastosowanie do obróbki stopów tytanu wykorzystywanych w medycynie. Jedną z możliwości zastosowania techniki dwustopniowej jest połączenie chemicznego autokatalicznego nanoszenia powłok niklowo-fosforowych z obróbką jarzeniową [46,150].

Powłoki niklowo-fosforowe, będące roztworem stałym fosforu w niklu, powstają w procesie autokatalicznej redukcji chemicznej dwudodatnich jonów niklu  $Ni^{2+}$  do postaci atomowej. Wytwarzane są z roztworów zawierających sole niklu, reduktor oraz substancje dodatkowe. Warstwy nanoszone są na podłoże mające zdolność katalizowania procesu redukcji. Katalizatorem procesu redukcji są platynowce lekkie:

rutyn, rod, pallad oraz platynowce ciężkie: osm, iryd i platyna. Właściwości katalityczne posiadają również: tytan, żelazo, aluminium i beryl. Reduktorem procesu są zazwyczaj diwodorofosforany(III): sodu  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , potasu  $\text{KH}_2\text{PO}_2$ , wapnia  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  i baru  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . Reduktorami jonów niklu w niektórych przypadkach autokatalicznego niklowania mogą być również borowodorki. W skład kąpieli do katalitycznego niklowania chemicznego, oprócz podstawowych składników, wchodzi także substancje dodatkowe poprawiające jakość kąpieli przez zwiększenie jej stabilności oraz zwiększenie szybkości osadzania niklu. Do substancji dodatkowych zalicza się: związki kompleksotwórcze, związki buforowe, stabilizatory i substancje zwilżające. Związki kompleksotwórcze poprzez wiązanie jonów niklu zapobiegają wytracaniu się fosforanów(III). Powstający w kąpieli osad fosforanów(III) doprowadza do rozkładu kąpieli w wyniku osadzania się metalicznego niklu wokół cząstek osadu rozproszonych w elektrolicie. Kąpiel jest bardziej stabilna im większą ma zdolność rozpuszczania fosforanów(III) [141].

Chemiczne niklowanie bezprądowe tytanu i jego stopów przeprowadza się w roztworze o składzie: chlorek niklu ( $\text{NiCl}_2$ ), diwodorofosforan(III) sodu ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) i octan sodu ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) w temperaturze  $95^\circ\text{C}$  przez 1 godz. Uzyskuje się adhezyjne powłoki niklowo-fosforowe o strukturze bezpostaciowej, zawierające 12-16% fosforu [10,12].

Obróbka jarzeniowa powłoki niklowo-fosforowej powoduje przemianę struktury bezpostaciowej na drobno/krystaliczną składającą się z kilku różnych morfologicznie i krystalograficznie stref, w skład których wchodzi następujące fazy:  $\text{NiTi}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{P}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_3\text{P}$ ,  $\text{Ti}_5\text{P}_3$  i  $\text{AlNi}_2\text{Ti}$  [148]. W czasie obróbki jarzeniowej następuje dyfuzja składników niklu i fosforu z powłoki  $\text{Ni}(\text{P})$  do materiału podłoża (stopu tytanu), oraz dyfuzja tytanu ze stopu do powłoki  $\text{Ni}(\text{P})$ . Dyfuzja zależy od warunków, w jakich prowadzona jest obróbka jarzeniowa [10,12]. Obróbka jarzeniowa powłok niklowo-fosforowych umożliwia kształtowanie mikrostruktury otrzymanych warstw od amorficznej do drobnokrystalicznej z wydzieleniami fosforków niklowo-tytanowych [149]. Kompozytowe warstwy niklowo-fosforowe posiadają charakter dyfuzyjny, charakteryzują się więc dobrą przyczepnością. Posiadają także dobrą odporność na zużycie przez tarcie, dobrą odporność na korozję oraz biogodność (rys. 16). Można je wytwarzać na detalach o skomplikowanych kształtach [46,141,150,151].



Rys. 16. Zużycie przez tarcie warstwy niklowo-fosforowej wytworzonej na stopie Ti6Al4V (a), Liczba komórek żywych i martwych w populacji fibroblastów ludzkich hodowanych na stopie Ti1Al1Mn, warstwie azotowanej i warstwie niklowo-fosforowej (b), wg [46]

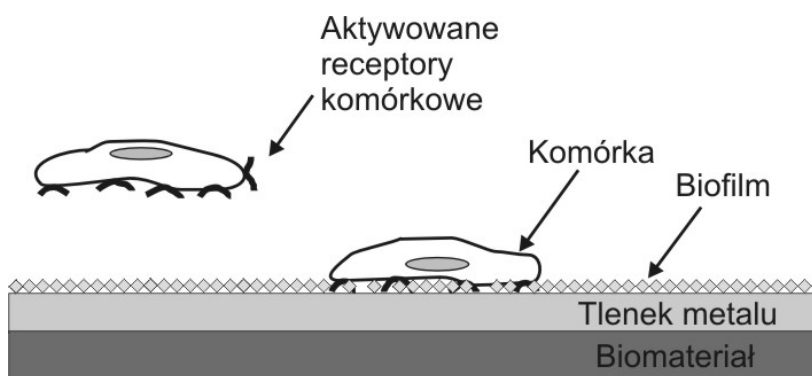
Zgodnie z wynikami badań przeprowadzonych przez Czarnowską i innych [10], fibroblasty ludzkie hodowane na warstwie niklowo-fosforowej wytworzonej na stopie Ti1Al1Mn posiadały wyższą żywotność niż komórki hodowane na stopie Ti1Al1Mn niepoddanym obróbce powierzchniowej, w których stwierdzono obecności tytanu. Wytworzona warstwa poprawiła odporność materiału na zużycie przez tarcie przy zachowaniu dobrej odporności korozyjnej stopu Ti1Al1Mn. Dobrą biogodność wykazały także warstwy niklowo-fosforowe wytworzone na stopie Ti6Al4V poddane następnie obróbce jarzeniowej [10,12,151,152]. Wytworzona warstwa posiadała dobrą odporność korozyjną w medium hodowlanym Dulbecco i w roztworze Singera oraz dobrą odporność na zużycie przez tarcie [151].

#### 2.4.2. Właściwości warstw powierzchniowych

Stan powierzchni implantu ma istotny wpływ na reakcje zachodzące na granicy implant-biosystem. Poznanie mechanizmów tych reakcji pozwala na ukierunkowaną modyfikację warstwy wierzchniej w celu wywołania określonej reakcji tkanek w zależności od funkcji, jaką ma pełnić implant [3,46]. W przypadku implantów ortopedycznych i stomatologicznych celem jest uzyskanie trwałego połączenia pomiędzy tkanką a biomateriałem, stąd dąży się do wytworzenia powierzchni o pewnym stopniu chropowatości, natomiast w przypadku narzędzi chirurgicznych i implantów przeznaczonych m.in. do kontaktu z krwią, wytwarza się powierzchnie o jak najmniejszym stopniu chropowatości [85].

Po wszczepieniu implantu na jego powierzchni tworzy się biofilm składający się głównie z macierzy pozakomórkowej i białek obecnych w płynach ustrojowych. Jest on efektem procesów zachodzących na granicy fazowej implant-organizm o charakterze molekularnym [3,46]. Rozmieszczenie i grubość biofilmu zależy od składu chemicznego powierzchni, topografii, energii powierzchniowej, ładunku elektrycznego oraz metody czyszczenia i sterylizacji.

Biofilm łącząc się z warstwą obecną na powierzchni implantu, np. z warstwą tlenkową na tytanie, tworzy z zaabsorbowanymi lub/i wbudowanymi w warstwę jonami strefę reaktywną o grubości rzędu od 1 do 10 nm w zależności od składu chemicznego warstwy wierzchniej, sposobu jej przygotowania i sterylizacji. Biofilm stanowi strefę przejściową pomiędzy powierzchnią implantu a przyłączającymi się do niego komórkami (rys. 17), [46, 153].



Rys. 17. Schemat biofilmu utworzonego na powierzchni implantu i jego oddziaływanie na komórki organizmu, wg [46]

Utworzenie połączenia pomiędzy implantem a otaczającą wszczep tkanką związane jest z reakcją komórek na wszczepiony implant, dotyczącą adhezji, zmian w morfologii, proliferacji i różnicowania komórek. Powyższe cechy zależą od następujących parametrów powierzchni:

- topografii,
- chropowatości,
- składu chemicznego,
- mikrostruktury,
- morfologii,
- ładunku elektrycznego i energii powierzchni,

- hydrofilowości,
- kontaminacji [154-159].

Z wyżej wymienionych cech, największe znaczenie dla aktywności komórek ma chropowatość i skład chemiczny powierzchni [21, 155].

Podstawowym czynnikiem wpływającym na rozwój interakcji pomiędzy implantem a tkanką kostną w początkowym etapie po implantacji, zanim nastąpi uformowanie tkanki kostnej, jest adhezja komórek. Adhezja komórek ma decydujące znaczenie dla wzrostu komórek, ich migracji i różnicowania. Wpływa na proces zdrowienia, odpowiedź immunologiczną organizmu i integrację tkanki ze wszczepem [136,153]. Adhezji komórek sprzyjają hydrofilowe powierzchnie oraz powierzchnie odpowiednio modyfikowane poprzez wytworzenie rowków i bruzd, które sprzyjają także proliferacji osteoblastów i ukierunkowanej migracji komórek [46,153,155].

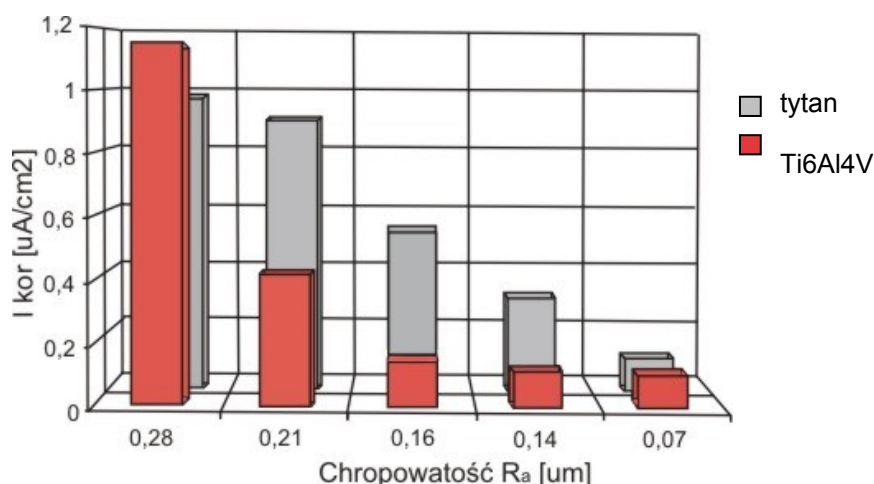
Na stabilność i czas użytkowania implantu ma wpływ proces osteointegracji, inaczej osteosyntezy polegający na wytworzeniu trwałego zespolenia pomiędzy kością a powierzchnią implantu. W celu stworzenia odpowiednich warunków do osteointegracji konieczne jest zminimalizowanie mikroruchów w początkowym stadium formowania się tkanki kostnej [159]. W przeciwnym razie na powierzchni implantu zamiast tkanki kostnej tworzy się tkanka włóknista, świadcząca o nieprawidłowym przebiegu integracji implantu z kością. Implant otaczany jest swoistą „kapsułą” wykluczającą bezpośredni kontakt tkanki kostnej z powierzchnią implantu. Sytuacja taka może prowadzić do lokalnych stanów zapalnych. Wyeliminowanie mikroruchów na granicy implant-tkanka zapobiega powstawaniu produktów zużycia ciernego oraz towarzyszącej im reakcji immunologicznej organizmu [85,103,159,160-162]. Uzyskaniu mechanicznej stabilności służy wytworzenie powierzchni o określonym stopniu chropowatości. Pozwala to na wrastanie i swego rodzaju „kotwiczenie” tkanki kostnej na porowatej powierzchni implantu. Wzrost chropowatości sprzyja przyleganiu komórek, lepszemu kontaktowi pomiędzy kością a implantem i poprawie biomechanicznych interakcji pomiędzy nimi [159].

Götz i inni [159] badający stop Ti6Al4V po obróbce laserowej o różnym stopniu chropowatości powierzchni, stwierdzili że najlepsze rezultaty w poprawie osteointegracji uzyskano dla próbki o wielkości porów rzędu 200  $\mu\text{m}$  z dodatkowym piaskowaniem powierzchni. Na pozytywną rolę chropowatości powierzchni



w procesie osteointegracji wskazują także badania Schmidt i innych [163] przeprowadzone na stali nierdzewnej, stopie Co-Cr, tytanie oraz stopach Ti6Al4V i Ti6Al7Nb z użyciem ludzkich osteoblastów oraz badania przeprowadzone przez Suzuki i innych [160]. Autorzy badali aktywność tkanki kostnej po wszczępieniu królikom implantów tytanowych o gładkiej i chropowatej powierzchni. Lepszy kontakt implantu z kością oraz większą objętość tkanki kostnej uzyskano dla powierzchni chropowatych w porównaniu z powierzchniami gładkimi [160].

Powierzchnie o dużej chropowatości są jednak przyczyną przyspieszonej korozji implantu z uwagi na rozbudowany charakter takiej powierzchni, prowadzący do powstawania ognisk korozyjnych. Rys. 18 przedstawia zależność prądu korozyjnego od chropowatości powierzchni. Stąd też w przypadku implantów krótkookresowych powierzchnia powinna charakteryzować się małą chropowatością (poniżej  $0,16 \mu\text{m}$ ). Duża chropowatość powierzchni implantu jest również niekorzystna z punktu widzenia odporności na zużycie przez tarcie [43,134,137].



Rys. 18. Zależność gęstości prądu korozyjnego od chropowatości powierzchni dla tytanu i stopu Ti6Al4V, wg [3]

Z kolei Anselme i inni [158] badając wpływ stopu Ti6Al4V po polerowaniu oraz piaskowaniu na reakcję mysich i ludzkich osteoblastów, stwierdzili, że lepszą adhezję i proliferację wykazywały komórki na powierzchniach gładkich w stosunku do powierzchni chropowatych. Podobne wyniki uzyskał Mustafa i inni [154] badający wpływ topografii ceramicznego ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wspornika stosowanego w stomatologii na ludzkie fibroblasty dziąsłowe. Lepszą adhezję wykazywały fibroblasty umieszczone na powierzchniach o mniejszej chropowatości. Według autorów pracy [154]

powierzchnia o dużej chropowatości lepiej wpływa na proliferację osteoblastów, natomiast gładze powierzchnie sprzyjają adhezji fibroblastów.

Niemniej jednak stwierdzenie to przeczy wynikom, jakie uzyskali Eisnebarth i inni [162]. Badając wpływ bruzd wytworzonych na powierzchni tytanu technicznym, Ti6Al4V i TiTa30, stwierdzili, że liczba fibroblastów dostosowujących się kształtem do topografii powierzchni wzrastała wraz ze wzrostem chropowatości. Taki kształt w przeciwieństwie do kształtu sferycznego świadczy o dobrej adhezji komórek do podłoża.

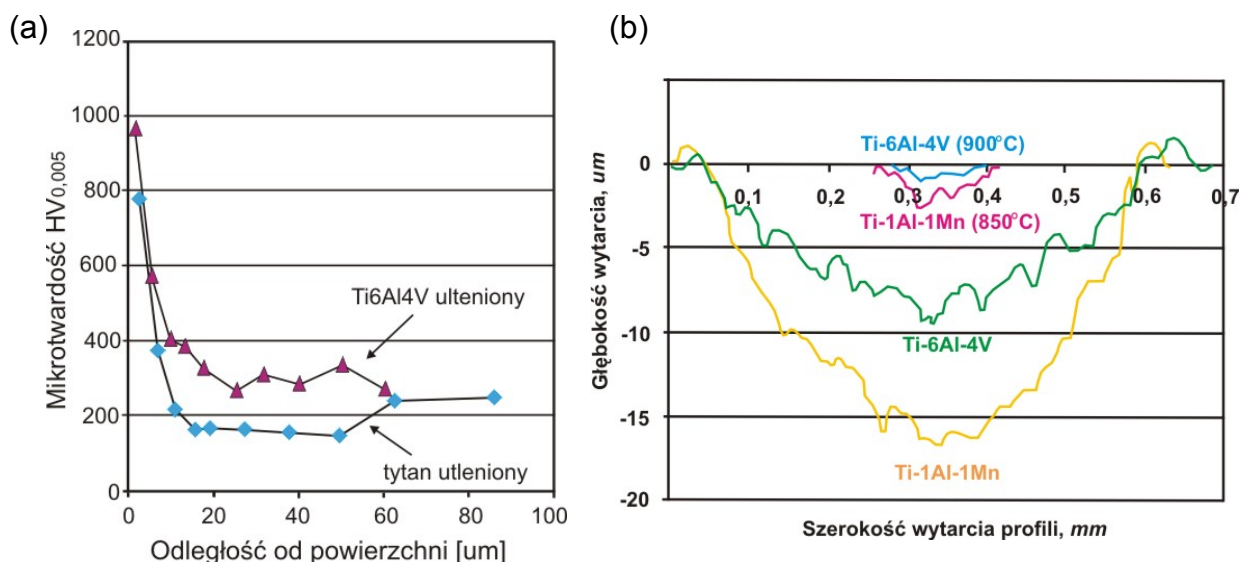
W przypadku implantów tytanowych z warstwą tlenkową na ich powierzchni, obok chropowatości duże znaczenie na reakcje komórek na wszczep, ma grubość otrzymanej warstwy [164]. Obecność warstwy tlenkowej poprawia biozgodność implantów, ponieważ obniża aktywację reakcji zapalnych w strefie kontaktu materiał-komórki/tkanki. W warunkach biologicznych następuje wbudowywanie w warstwę tlenkową jonów Ca, P i S, co wpływa na wytworzenie silnych połączeń pomiędzy implantem, a tkanką kostną [46].

Larsson i wsp. [156] przeprowadzili badania wpływu grubości, topografii i chropowatości warstw tlenkowych na tworzenie się tkanki kostnej w kości korowej królików. Stwierdzili, że lepszy kontakt kości z implantem oraz większy wzrost tkanki kostnej, szczególnie w początkowym etapie, uzyskano w przypadku warstwy tlenkowej o większej grubości i chropowatości. Podobne wyniki uzyskali Zhu i inni [155]. Lepszą adhezję i proliferację wykazywały osteoblasty umieszczone na płytkach tytanowych pokrytych grubszą warstwą tlenkową, charakteryzującą się większą chropowatością oraz większą liczbą i wielkością porów.

Niemniej jednak istniejąca warstwa tlenkowa może stanowić niewystarczającą barierę dla przechodzenia toksycznych składników stopu do organizmu [18]. Lausmaa i wsp. [164] badali warstwy tlenkowe na czystym tytanie i stopie Ti6Al4V. Zaobserwowano różnice dotyczące składu chemicznego i mikrostruktury pomiędzy warstwami tlenkowymi w zależności od materiału podłoża. W warstwie tlenkowej wytworzonej na stopie Ti6Al4V stwierdzono obecność aluminium i wanadu, co świadczy o możliwości uwalniania tych pierwiastków do otaczających wszczep tkanek. Sittig i inni [21] również wykryli obecność składników stopu w warstwie tlenkowej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb.

Do uwalniania składników stopu do otaczających wszczep tkanek może także dojść w wyniku uszkodzenia warstwy tlenkowej. Prowadzi to do reakcji elektrochemicznych na powierzchni materiału i jego korozji [46,103].

Ukierunkowane modyfikacje powierzchni materiałów implantacyjnych wpływają na zmianę ich właściwości użytkowych. Obróbki powierzchniowe zwiększają odporność korozyjną implantów, poprawiają ich biogodność ograniczając lub eliminując przechodzenie składników stopów do otaczających implant tkanek, ułatwiają integrację implantu z kością, podnoszą twardość oraz odporność na zużycie przez tarcie implantu [18,46,80,139,166]. Wpływ utleniania tytanu i stopu Ti6Al4V na mikroztwardość został przedstawiony na rysunku 19a, natomiast na rysunku 19b przedstawiono odporność na zużycie przez tarcie stopu Ti6Al3Mo2Cr w stanie dostawy oraz po azotowaniu i węgloazotowaniu jarzeniowym [70,161].



Rys.19. Wpływ utleniania tytanu i stopu Ti6Al4V na mikroztwardość (a), wg [161], wpływ azotowania stopu Ti1Al1Mn i Ti6Al4V na odporność na zużycie przez tarcie (b), wg [11]

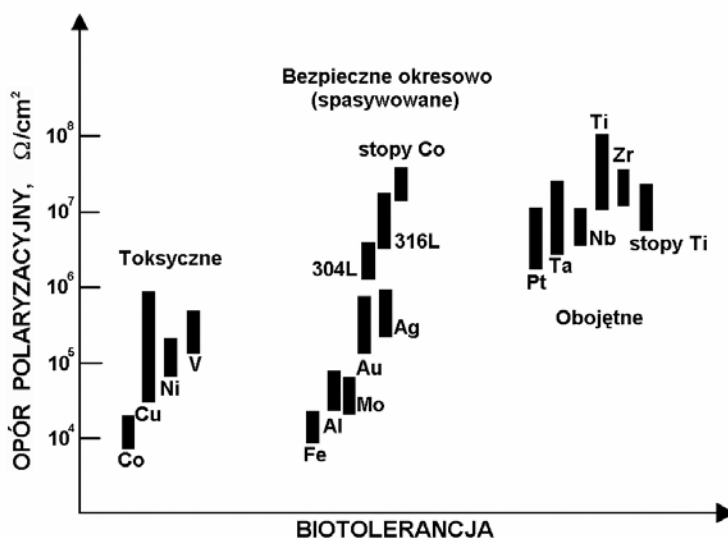
Obróbki powierzchniowe wpływają również na wytrzymałość zmęczeniową materiałów. Obecność warstwy wierzchniej lub powłoki, jak również granica podziału między warstwą a rdzeniem lub między powłoką a podłożem może stanowić źródło pęknięć zmęczeniowych i tym samym obniżyć wytrzymałość zmęczeniową [20,66]. Niemniej jednak badania przeprowadzone przez autorów prac [70,110,128], wykazały, że obróbki jarzeniowe stopów tytanu (azotowanie, tlenoazotowanie i węgloazotowanie) przyczyniają się do poprawy wytrzymałości zmęczeniowej.

## 2.5. Odporność korozyjna biomateriałów

Odporność korozyjna jest jednym z czynników decydujących o przydatności metali i ich stopów w medycynie. Procesy korozyjne poprzez zmianę struktury implantu, obniżają jego integralność, co może inicjować pęknięcia. Korozja obniża lokalną odporność organizmu na infekcję i wpływa na okres użytkowania implantu. [167]. Stwierdzono zależność pomiędzy uwalnianymi do organizmu produktami korozji metali a reakcją tkanek [167,168]. Przeprowadzone badania *in vitro* na stali nierdzewnej wykazały, że produkty korozji oddziaływały toksycznie na proliferację i różnicowanie się osteoblastów.

Korozji implantów metalicznych sprzyjają ich ujemne potencjały elektrochemiczne, zwiększające znacznie prawdopodobieństwo wystąpienia procesów korozyjnych [167].

Odporność korozyjna związana jest ze zdolnością do tworzenia na powierzchni materiału pasywnej warstwy ochronnej, co zależy od składu chemicznego danego materiału. Im bardziej zwarta i związana z podłożem warstwa ochronna, tym lepsza odporność korozyjna [169]. Z dobrą odpornością korozyjną związana jest dobra biotolerancja pierwiastków. Metale toksyczne posiadają niską odporność korozyjną (rys. 20) [1,3].



Rys.20. Zależność pomiędzy oporem polaryzacyjnym metali i stopów a biotolerancją, wg [1]

Korozja implantów związana jest głównie z przechodzeniem jonów metali do otaczających implant tkanek [170]. W środowisku fizjologicznym wszystkie implanty

metaliczne podlegają korozji uwalniając jony metali [85,167]. Dzieje się to na skutek powolnej migracji jonów przez warstwę ochronną lub w wyniku uszkodzenia tej warstwy. Przyczyną przedostawania się jonów metali do środowiska biologicznego mogą być mikroruchy występujące np. pomiędzy endoprotezą stawu biodrowego a cementem lub tkanką kostną oraz korozja cierna [101,170]. Korozja cierna stanowi połączenie chemicznych lub elektrochemicznych reakcji z działaniem agresywnego środowiska, przyspieszającego procesy tarcia. Korozja cierna dotyczy zwłaszcza endoprotez stawów [101,103]. W przypadku korozji czarnej, utlenianie metalu powoduje lokalne obniżenie pH i wzrost zawartości jonów metali oraz akumulację cząstek metali w tkankach sąsiadujących z implantem. Może to prowadzić do zakłócenia istniejącej równowagi biopierwiastków i jonów w tkankach oraz oddziaływać na przewodzenie bodźców przez komórki nerwowe. Gromadzące się produkty korozji czarnej powodują reakcję zapalną otaczających wszczep tkanek, poza tym działają jako dodatkowa powierzchnia tarcia, czego konsekwencją jest obłuzowanie implantu i konieczność przeprowadzenia operacji rewizyjnej. Obok korozji czarnej biomateriały metaliczne ulegają także korozji szczelinowej, naprężeniowej, wżerowej i zmęczeniowej. Rodzaj korozji i jej intensywność zależy od składu chemicznego i fazowego materiału, cech geometrycznych implantu, rodzaju obciążenia i technik operacyjnych [1,85,101,103].

Szybkość korozji nie zawsze decyduje o biologicznej odpowiedzi tkanek na produkty korozji, ma na to jeszcze wpływ cytotoksyczność produktów korozji. Również dwa materiały korodujące z tą samą szybkością, ale różniące się biozgodnością, nie wywołają tej samej biologicznej reakcji organizmu [170].

Wśród obecnie stosowanych implantów metalicznych najlepszą odporność korozyjną posiada tytan i jego stopy, pomimo ujemnych potencjałów elektrochemicznych [90]. Dobra odporność korozyjna tytanu i jego stopów wynika ze zdolności do tworzenia pasywnej warstwy tlenkowej [167].

Badania odporności korozyjnej i odporności na ścieranie w środowisku biologicznym wykonali Khan i wsp. [171]. Badania przeprowadzono na tytanie technicznym oraz następujących stopach: Ti6Al4V, Ti8Al1Mo1V, Ti-15Mo, Ti6Al7Nb, Ti13Nb13Zr i Ti3Al-2,5V. Za pomocą potencjostatu wykonano cykliczne badania polaryzacji anodowej. Wykorzystując metodę „pin-on-disc” przeprowadzono badania odporności na zużycie przez tarcie. Najlepszą kombinację odporności korozyjnej i odporności na

zużycie przez tarcie miały dwufazowe stopy Ti6Al4V i Ti6Al7Nb. Z kolei tytan techniczny, stop pseudo- $\beta$  (Ti13Nb13Zr) oraz stop  $\beta$  (Ti15Mo) wykazywały najlepszą odporność korozyjną.

Badania odporności korozyjnej tytanu i jego stopów przeprowadzili także Contu i inni [42]. Analizowano zachowanie tytanu, stopu Ti6Al4V i stopu Ti6Al7Nb w środowisku kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu z dodatkiem oraz bez dodatku surowicy bydlęcej w celu określenia wpływu elektrolitu pochodzenia biologicznego na przebieg korozji implantu. Najlepszą odporność korozyjną w środowisku kwasu siarkowego posiadał stop Ti6Al7Nb, natomiast w środowisku wodorotlenku sodu jego odporność była najmniejsza. Dodatek surowicy bydlęcej hamował przebieg korozji zarówno w przypadku kwasu siarkowego, jak i wodorotlenku sodu, jednakże oddziaływanie surowicy było większe w środowisku wodorotlenku sodu.

Na lepszą odporność korozyjną stopu Ti6Al7Nb w porównaniu ze stopem Ti6Al4V wskazują także badania Kobayashi i wsp. [73] przeprowadzone za pomocą polaryzacji anodowej w 0,9% roztworze chlorku sodu oraz za pomocą testu zanurzeniowego (ang. *immersion test*) w 1% kwasie mlekowym.

Thair'a i inni [38] oraz Leitao [172] i inni przeprowadzili badania wpływu implantacji jonami azotu na odporność korozyjną stopów tytanu (Ti6Al4V i Ti6Al7Nb). Wykazali, że implantacja podnosi zdolność do pasywacji badanych stopów, spowalnia przebieg korozji na ich powierzchni i podnosi skłonność do ponownej pasywacji.

### 3. Naprężenia własne w warstwach powierzchniowych

#### 3.1. Przyczyny powstawania naprężeń własnych

W wyniku zewnętrznych oddziaływań mechanicznych, cieplnych, chemicznych lub ich kombinacji, w materiałach zachodzą zmiany odwracalne (odkształcenia sprężyste) i nieodwracalne (odkształcenia plastyczne), powodując powstawanie naprężeń. Po usunięciu oddziaływania zewnętrznego, dochodzi do zaniku w materiale zmian odwracalnych i wywołanych nimi naprężeń. Pozostają zmiany nieodwracalne i wynikające stąd naprężenia, które stają się naprężeniami własnymi materiału.

Naprężenia własne są to naprężenia równoważące się wzajemnie wewnątrz pewnego obszaru ciała, występujące po usunięciu obciążenia zewnętrznego [173]. Naprężenia własne nazywane są także naprężeniami strukturalnymi, szczątkowymi, resztkowymi, wewnętrznymi lub rezydującymi [174].

Najogólniej naprężenia własne można przedstawić jako funkcję najważniejszych, wzajemnie na siebie oddziałujących parametrów w postaci:

$$\sigma_w = f(m, t, k, o)$$

gdzie:  $m=f'(c, w, f, ch, s)$  – funkcja materiału w stanie dostawy określana głównie przez jego właściwości cieplne- $c$ , mechaniczne- $w$ , fizyczne- $f$ , chemiczne- $ch$  oraz strukturę stereometryczną i metalograficzną materiału- $s$ ,  
 $t$  – technologia wytwarzania warstwy wierzchniej lub powłoki,  
 $k$  – kształt i wielkość elementu podlegającego pomiarowi naprężeń własnych,  
 $o$  – oddziaływanie rdzenia lub podłoża na warstwę wierzchnią lub powłokę

W zależności od zasięgu oddziaływania wyróżnia się trzy rodzaje naprężeń własnych:

- naprężenia I rodzaju (makronaprężenia) – obejmują cały przedmiot. Wywołane są najczęściej nierównomiernym stygnięciem przedmiotu i spowodowanym tym zróżnicowaniem struktury. Ich wzrostowi sprzyja wzrost różnicy temperatur pomiędzy różnymi strefami elementu oraz jego nierównomierne chłodzenie. Naprężenia te powodują zmiany wymiarów przedmiotu, jego odkształcenia lub pęknięcia lub też pęknięcia warstwy wierzchniej,
- naprężenia II rodzaju (mikronaprężenia) – działają w obrębie kilku sąsiednich ziaren i są wywołane różnicą objętości właściwej faz oraz anizotropią ziaren,

- naprężenia III rodzaju (submikronaprężenia) – działają w obrębie jednego ziarna lub kilku odległości atomowych i pochodzą od defektów sieci krystalicznej [20,169,175]. Największe znaczenie praktyczne mają naprężenia I rodzaju [175].

Ze względu na przyczynę powstawania oraz wywołane przez nią odkształcenia, naprężenia własne dzieli się na:

- **mechaniczne naprężenia własne** – powstają podczas obróbki mechanicznej, w wyniku nierównomiernego odkształcenia warstw powierzchniowych. Towarzyszą im procesy reorientacji, rozdrabniania, wydłużania lub skracania składników strukturalnych, zachodzące na różnych głębokościach materiału. Źródłem dużych naprężeń własnych jest objętościowa obróbka plastyczna na zimno, np. walcowanie. Wiąże się to z niejednorodnością odkształcenia plastycznego na przekroju poprzecznym obrabianego pasma oraz z tym, że kotlina walcownicza i obrabiane pasmo charakteryzuje się różnym stanem naprężeń i odkształceń. Przekłada się to na niejednorodność makro i mikrostruktury po odkształceniu, która jest przyczyną występowania makro i mikronaprężeń własnych. Z niejednorodnością struktury i tekstury mamy do czynienia szczególnie w czasie odkształcania stopów dwufazowych [173,174].

- **cieplne naprężenia własne** – spowodowane są nierównomiernym nagrzewaniem i chłodzeniem poszczególnych warstw materiału lub ich fragmentów, prowadzącym do dylatacyjnych zmian wymiarów. W czasie chłodzenia warstwa wierzchnia i warstwy niżej położone zmniejszają swoją objętość, co powoduje powstanie w nich naprężeń rozciągających oraz naprężeń ściskających w rdzeniu. Naprężenia rozciągające oznacza się za pomocą znaku („+”), a ściskające („-”). Wraz ze zmniejszaniem się gradientu temperatury i dalszym kurczeniem rdzenia, po osiągnięciu temperatury niższej od temperatury rdzenia, w warstwie wierzchniej występują naprężenia ściskające, a w rdzeniu naprężenia rozciągające. Rozkład naprężeń w stygnącym rdzeniu jest zwierciadlanym odbiciem stanu naprężeń w warstwie wierzchniej.

- **strukturalne naprężenia własne** – wywołane są przemianami fazowymi składników strukturalnych materiału, zachodzącymi w różnym zakresie temperatury. Zmiana objętości właściwej, towarzysząca przemianie fazowej powoduje powstawanie naprężeń własnych. W przypadku wzrostu objętości właściwej powstają naprężenia ściskające, a w przypadku jej zmniejszenia, naprężenia rozciągające.



Zmiany objętości właściwej spowodowane przemianami strukturalnymi są większe niż w wyniku rozszerzalności cieplnej [20,173,174].

Skurcz cieplny i przemiany fazowe stanowią główne przyczyny powstawania naprężeń własnych w obróbce cieplnej. O wartości naprężeń własnych po ostudzeniu przedmiotu do temperatury pokojowej, stanowi skurcz cieplny wraz z nakładającym się na nie odkształceniem objętościowym towarzyszącym przemianom fazowym. Wartości tych naprężeń są tak duże, że może dojść do pęknięcia lub eksplozyjnego zniszczenia obrabianych elementów w wyniku przekroczenia wytrzymałości. Relaksację naprężeń uzyskuje się w wyniku odpowiednich zabiegów cieplnych, takich jak wyżarzanie odprężające lub odpuszczanie stosowane po hartowaniu [174].

Obok temperatury (naprężenia cieplne i strukturalne) i nacisku (naprężenia mechaniczne), czynnikami zewnętrznymi powodującymi powstawanie naprężeń własnych, mogą być oddziaływania chemiczne (tworzenie związków chemicznych) i fizykochemiczne (implantowanie z tworzeniem związków chemicznych). Gdy po usunięciu oddziaływań zewnętrznych, naprężenia własne są niewiele mniejsze niż wytrzymałość materiału, materiał może odkształcać się, rozwarstwiać lub odwarstwiać. Gdy naprężenia przekroczą wytrzymałość materiału, dochodzi do pęknięcia [174].

Naprężenia własne powstają także podczas operacji spajania, takich jak: spawanie, zgrzewanie, lutowanie i klejenie. Wartość wytworzonych naprężeń może przekraczać granicę plastyczności i tym samym prowadzić do odkształceń plastycznych. Procesy spawania wywołujące naprężenia własne spoin mogą być również przyczyną powstawania kruchości wodorowej, głównie w dolnej części spoiny, gdzie powstają pęknięcia pod ściegiem. W celu relaksacji naprężeń własnych, konstrukcje i wyroby spawane poddaje się zabiegom cieplnym odprężającym (wyżarzaniu odprężającemu) oraz obróbce plastycznej, pozwalającej na obniżenie wartości naprężeń do tzw. wartości bezpiecznej [174].

Obróbka powierzchniowa prowadzi do wytworzenia warstwy wierzchniej lub powłoki o innym niż materiał podłoża składzie chemicznym i fazowym. Różnice dotyczą także mikrostruktury, tekstury i gęstości defektów. Ponadto, warstwy

wierzchnie otrzymuje się w podwyższonej lub wysokiej temperaturze. Powyższe czynniki przyczyniają się do powstawania dużych naprężeń własnych w warstwach [174]. Wkład w wartość naprężeń własnych, występujących w warstwach, mają naprężenia związane z procesem wytwarzania warstw, rozwojem mikrostruktury i zjawiskiem koalescencji, występującym podczas wzrostu warstwy, jak również naprężenia wynikające ze wzajemnych ograniczeń wymiarowych pomiędzy warstwą a podłożem. Wpływ na stan naprężeń mają różnice w przewodności cieplnej poszczególnych fragmentów materiału, płynięcie plastyczne oraz pełzanie zachodzące w warstwie [176].

W warstwie wierzchniej występują trzy rodzaje naprężeń własnych z dominującą rolą makronaprężeń. Wszystkie rodzaje naprężeń wywołują zniekształcenia i odkształcenia sprężyste sieci krystalicznej. Makro-, mikro- i submikronaprężenia mają wpływ na granicę sprężystości materiału. Działając na materiał wraz z naprężeniami pochodzącymi od sił zewnętrznych, określają wytrzymałość materiału [173].

W metodach spiekanych i obróbek dyfuzyjnych istnieje związek pomiędzy naprężeniami własnymi a porowatością, mający praktyczne znaczenie m.in. przy wytwarzaniu warstw dyfuzyjnych. Powstanie mikroporowatości wynika z częściowej relaksacji naprężeń wywołanych przez efekt Kirkendalla. Efekt ten związany jest z nie zrównoważoną dyfuzją pomiędzy dwoma warstwami. Strumień atomów pierwiastka niżej topliwego jest większy niż przeciwnie skierowany strumień atomów pierwiastka wyżej topliwego, co prowadzi do odkształceń objętościowych i naprężeń pomiędzy warstwami. W obszarze, gdzie nastąpił wzrost masy, powstają naprężenia ściskające, a w obszarze, gdzie część masy wydyfundowała, powstają naprężenia rozciągające, relaksowane częściowo przez tworzenie porów [174].

### **3.2. Wpływ naprężeń własnych na właściwości materiałów**

Naprężenia własne są obecne zarówno w podłożu jak i w wytworzonych warstwach wierzchnich oraz powłokach. Zwykle wartość naprężeń w warstwie wierzchniej jest znacznie większa niż w materiale podłoża. Naprężenia własne powstają podczas większości operacji technologii produkcji. Ich wartość i rozkład wpływa na wytrzymałość zmęczeniową, odporność na obciążenia dynamiczne i kruche pękanie oraz na zużycie tribologiczne, w tym przede wszystkim na

zmęczenie stykowe. Analiza stanu naprężeń własnych ma istotne znaczenie z uwagi na ich wpływ na właściwości mechaniczne, który może być zarówno korzystny jak i szkodliwy, w tym ostatnim przypadku, prowadzący nawet do zniszczenia przedmiotu [173,174,175,177-179].

Naprężenia własne mogą zwiększać lub zmniejszać wytrzymałość materiału w zależności od ich rodzaju (ściskające lub rozciągające) i sposobu oddziaływania z naprężeniami roboczymi pochodzącymi od sił zewnętrznych [173].

W przypadku warstw wierzchnich i powłok dąży się do wytworzenia naprężeń ściskających [177]. Uważa się, że naprężenia ściskające poprawiają wytrzymałość zmęczeniową, twardość, odporność na ścieranie i na korozję [173,175]. Wytworzenie w warstwie wierzchniej naprężeń ściskających, może przeciwdziałać powstawaniu pęknięć, gdy element w warunkach eksploatacyjnych, poddany jest działaniu naprężeń pochodzących od sił zewnętrznych [178,103]. Z drugiej strony zbyt duża wartość naprężeń ściskających może prowadzić do zużycia adhezyjnego oraz do powstania zbyt dużych naprężeń rozciągających pod powłoką, obniżając tym samym oporność zmęczeniową elementu [175,177,178].

Dearnley i inni [161] w przeprowadzonych przez siebie badaniach stwierdzili, że na skutek dużych naprężeń własnych, obecnych w warstwie  $TiO_2$ , wytworzonej na stopie  $Ti6Al4V$ , doszło do utraty kohezji pomiędzy warstwą  $TiO_2$ , a znajdującą się poniżej strefą dyfuzji tlenu. Efekt ten nie został zaobserwowany w przypadku warstwy  $TiO_2$ , otrzymanej na tytanie technicznym, gdzie wytworzone naprężenia własne były mniejsze.

Obróbką powierzchniową, pozwalającą na wytworzenie w warstwach wierzchnich naprężeń ściskających jest azotowanie jarzeniowe [180,181]. Wartość naprężeń ściskających, otrzymanych w wyniku chłodzenia próbki po azotowaniu jarzeniowym do temperatury otoczenia, jest taka sama niezależnie od tego czy warstwę azotowaną otrzymano z udziałem rozpylania katodowego czy też bez rozpylania katodowego [144].

Naprężenia ściskające powstające na drodze izotermicznego azotowania jarzeniowego są większe niż po cyklicznym azotowaniu jarzeniowym. Cykliczne azotowanie jarzeniowe pozwala na wytworzenie warstw o dobrej odporności korozyjnej i dużej twardości [181,182]. Naprężenia ściskające w warstwie wierzchniej otrzymuje się także w wyniku laserowej modyfikacji stopów tytanu poprzez

przetopienie laserem diodowym. Z kolei użycie lasera Nd:YAG prowadzi do wytworzenia w warstwie wierzchniej naprężeń rozciągających [183,184].

## **CEL I TEZA PRACY**

Celem pracy była szczegółowa charakterystyka mikrostruktury tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym oraz dwustopniowej obróbce powierzchniowej. Określono wpływ mikrostruktury badanych materiałów na ich właściwości mechaniczne i tribologiczne pod kątem ich zastosowania w medycynie.

W pracy przeprowadzono badania mikrostruktury i właściwości tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy oraz po obróbce powierzchniowej w celu wykazania słuszności następującej tezy badawczej:

„Wytworzenie warstw powierzchniowych na tytanie technicznym i stopie Ti6Al7Nb w wyniku azotowania jarzeniowego i dwustopniowej obróbki powierzchniowej umożliwia poprawę właściwości mechanicznych i tribologicznych biomateriałów tytanowych.”

## 5. Zakres badań

Zakres badań przeprowadzonych dla tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy oraz po obróbce powierzchniowej obejmował:

- pomiar mikrotwardości i modułu Younga,
- badania odporności na zużycie przez tarcie,
- badania topografii powierzchni za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM),
- badania mikrostrukturalne przeprowadzone metodami:
  - mikroskopii świetlnej (LM),
  - skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM),
  - dyfrakcji elektronów rozproszonych wstecznie (EBSD),
  - transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) obejmującej:
    - jasne i ciemne pole widzenia,
    - dyfrakcję elektronów: selektywną dyfrakcję (SAED), nanodyfrakcję (NBD),
    - energodispersyjną mikroanalizę rentgenowską (STEM-EDS),
- rentgenowską analizę fazową (XRD),
- pomiar parametrów stereologicznych mikrostruktury za pomocą programu AnalySIS 3.2 przeprowadzony na podstawie zdjęć mikroskopowych LM, SEM i TEM przekształconych do postaci binarnej.

Dodatkowo w przypadku próbek po obróbce powierzchniowej przeprowadzono:

- badania przyczepności warstw wierzchnich do materiału podłoża metodą zarysowania (*ang. scratch-test*),
- analizę makroskopowych naprężeń własnych w warstwach wierzchnich za pomocą metody  $g\text{-sin}^2\psi$ .

## 6. Badany materiał

Badania zostały przeprowadzone na tytanie technicznym\* (Titanium Grade 2) oraz dwufazowym ( $\alpha+\beta$ ) stopie Ti6Al7Nb\*\*. Materiał do badań dostarczono w postaci pręta o średnicy 5 cm po wyżarzaniu w temperaturze 700°C przez 2 godziny (titan techniczny) oraz pręta o średnicy 5 cm po wyżarzaniu zmiękczającym w temperaturze 750°C przez 2 godziny (stop Ti6Al7Nb). Skład chemiczny tytanu technicznego oraz stopu Ti6Al7Nb podano w tabeli 7.

Tabela 7. Skład chemiczny tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb (%wag.); dane producenta

Materiał	C	Fe	H	N	O	Al	Nb	Ta	domieszki	Ti
tytan	0,1	0,3	0,015	0,03	0,25	-	-	-	-	reszta
Ti6Al7Nb	0,08	0,25	0,009	0,05	0,2	5,5-6,5	6,5-7,5	0,5	0,4	reszta

Tytan techniczny oraz stop Ti6Al7Nb został poddany azotowaniu jarzeniowemu\*\*\* w następujących warunkach:

- temperatura: 900°C,
- atmosfera: azot,
- czas: 4 godziny,
- ciśnienie: 4 hPa.

Dobór temperatury azotowania jarzeniowego został dokonany w oparciu o uwzględnienie temperatury przemiany fazowej tytanu technicznego (882°C) oraz stopu Ti6Al7Nb (1015°C). Temperatura procesu azotowania jarzeniowego ma wpływ na morfologię i udział objętościowy fazy  $\alpha$  i  $\beta$ . Wpływa także na grubość warstwy azotowanej i udział faz TiN i Ti<sub>2</sub>N w warstwie, co wpływa na właściwości mechaniczne materiału [46, 145].

Stop Ti6Al7Nb poddano również dwustopniowej obróbce powierzchniowej\*\*\*, polegającej na połączeniu procesu autokatalicznego nanoszenia niklu i fosforu

\* tytan techniczny został zakupiony u producenta - firmy TIMET

\*\* stop Ti6Al7Nb wyprodukowany przez firmę TIMET, został dostarczony przez Austrian Research Centers Seibersdorf (ARCS) w ramach współpracy pomiędzy AGH-UST i ARCS

\*\*\* azotowanie jarzeniowe oraz dwustopniową obróbkę powierzchniową przeprowadzono w Zakładzie Inżynierii Powierzchni na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej

z wygrzewaniem otrzymanej powłoki niklowo-fosforowej w warunkach wyładowania jarzeniowego.

Warunki dwustopniowej obróbki powierzchniowej dla stopu Ti6Al7Nb podano poniżej:

a) proces autokatalicznego nanoszenia niklu i fosforu [12]:

- temperatura: 95°C,
- wodny roztwór NiCl<sub>2</sub>, NaHPO<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub>COONa,
- czas: 1 godzina,

b) wygrzewanie w warunkach wyładowania jarzeniowego:

- temperatura: 800°C,
- atmosfera: argon,
- czas: 4 godziny,
- ciśnienie: 3 hPa.

Wygrzewanie powłoki niklowo-fosforowej w warunkach wyładowania jarzeniowego, w podwyższonej temperaturze pozwala na wzajemną dyfuzję niklu i fosforu z powłoki do materiału podłoża oraz tytanu z podłoża do powłoki. Prowadzi to do powstania wieloskładnikowej warstwy wierzchniej. Taki zabieg obróbki cieplnej pozwala na ukierunkowane modyfikacje właściwości obrabianego materiału w szerszym zakresie, niż przy oddzielnym zastosowaniu znanych technologii inżynierii powierzchni. Dyfuzja pierwiastków powłoki niklowo-fosforowej i podłoża silnie zależy od warunków wyładowania jarzeniowego [46, 145, 150].



## 7. Metodyka badań

### 7.1. Badania mechaniczne i tribologiczne

#### 7.1.1. Pomiar mikrotwardości i modułu Younga

Pomiar mikrotwardości oraz modułu Younga tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy, po obróbce powierzchniowej oraz warstw azotowanych i warstwy niklowo-fosforowej, przeprowadzono za pomocą urządzenia Micro Combi Tester (MCT) firmy CSEM Instruments. Do pomiaru użyto diamentowego wgłębnika Vickersa. Dla próbek po obróbce powierzchniowej, mikrotwardość i moduł Younga zmierzono na przekroju poprzecznym próbek na różnych głębokościach. Parametry, przy których przeprowadzono pomiar mikrotwardości i modułu Younga podane są w tabeli 8.

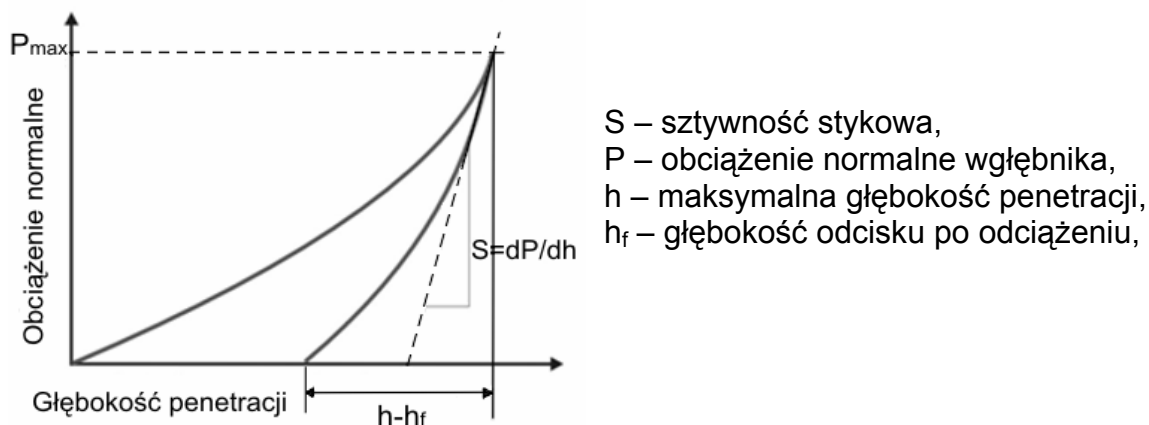
Tabela 8. Parametry pomiaru mikrotwardości i modułu Younga

	stan dostawy		warstwy azotowane i warstwa niklowo-fosforowa
	tytan	Ti6Al7Nb	
$P_{max}^*$ [mN]	100	100	50
$V^{**}$ [mN/min]	200	200	100

Pomiar polega na wgłębnikowaniu diamentem Vickersa powierzchni próbek z jednoczesnym, ciągłym pomiarem siły i głębokości penetracji. Po uzyskaniu maksymalnej siły, która podobnie jak prędkość jej narastania, ustalana jest na początku testu, wartość siły działającej na wgłębnik zmniejsza się, również z ustaloną prędkością. Jako wynik badania, dla każdego cyklu, uzyskuje się krzywą penetracji wgłębnika w funkcji obciążenia (rys. 21).

\*  $P_{max}$  – maksymalne obciążenie wgłębnika

\*\*  $V$  - prędkość narastania i opadania siły nacisku na wgłębnik



Rys. 21. Krzywa głębokości penetracji wgłębnika w zależności od jego obciążenia

Mikrotwardość  $\mu\text{HV}$  określana jest jako stosunek maksymalnej siły działającej na wgłębnik ( $P_{\text{max}}$ ) do powierzchni odcisku po odciążeniu ( $A$ )

$$\mu\text{HV} = P_{\text{max}}/A \quad (1)$$

Powierzchnia styku ( $A$ ) określana jest z zależności:

$$A = P/(h-h_f)^m \quad (2)$$

gdzie:  $m$  – wykładnik potęgowy zależny od geometrii wgłębnika (dla Vickersa  $m=1$ )

Moduł sprężystości podłużnej badanego materiału obliczany jest bezpośrednio z otrzymanej w czasie pomiaru krzywej, zgodnie z zależnością:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \sqrt{A}} \quad (3)$$

gdzie:  $E_r$  – zredukowany moduł sprężystości

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_1^2}{E_i} \quad (4)$$

gdzie:  $E, \nu$  - moduł Younga i współczynnik Poissona badanego materiału,

$E_i, \nu_i$  - moduł Younga i współczynnik Poissona wgłębnika (dla diamentu  $E = 1141 \text{ GPa}$ ,  $\nu = 0,07$ )

### 7.1.2. Badania przyczepności warstw powierzchniowych

Przyczepność warstw azotowanych i warstwy niklowo-fosforowej do podłoża określono za pomocą próby zarysowania (ang. *scratch-test*) wykorzystując Micro Combi Tester (MCT) firmy CSEM Instruments. Pomiar polegał na zarysowywaniu diamentowym wgłębnikiem Rockwella powierzchni warstwy wzdłuż odcinka pomiarowego 3 mm, przy jednostajnie narastającym obciążeniu wgłębnika od 0,03 do 25N. Przyłożone obciążenie działało prostopadle do płaszczyzny warstwy. Nacisk wgłębnika z zadaną siłą powoduje wytworzenie naprężeń pomiędzy warstwą a materiałem podłoża, prowadzących do uszkodzeń badanej warstwy.

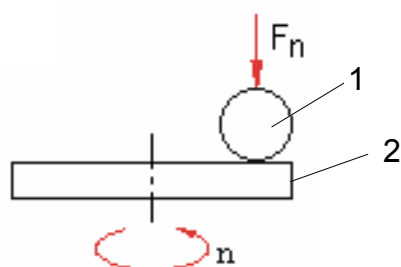
Prędkość przesuwu stolika, w uchwycie którego została zamocowana próbka, była stała i wynosiła 1,51 mm/min. Urządzenie pomiarowe zostało wyposażone w mikroskop optyczny, pozwalający na obserwację powierzchni rysy powstałej w czasie testu oraz w detektor akustyczny. Urządzenie umożliwia rejestrowanie głębokości penetracji wgłębnika z rozdzielczością przesuwu trawersy 0,3 nm, a obciążenie wgłębnika z rozdzielczością 0,15 mN. Długość odcinka pomiarowego, prędkość przesuwu stolika oraz prędkość narastania siły i jej maksymalna wartość zostały ustalone na początku testu.

Parametrami mierzonymi w czasie testu była głębokość penetracji wgłębnika, siła działająca na wgłębnik, siła styczna i emisja akustyczna.

Pomiar emisji akustycznej pozwala na uzyskanie informacji o pękaniu warstwy pod naciskiem wgłębnika oraz służy do wyznaczenia wielkości nacisku krytycznego  $L_c$ . Nacisk krytyczny  $L_c$  definiowany jest jako nacisk, któremu odpowiada pojawienie się pierwszego, niewielkiego pęknięcia warstwy lub oderwanie fragmentu warstwy od podłoża, co jest sygnalizowane przez wyraźny pik na wykresie emisji akustycznej.

### 7.1.3. Badania odporności na zużycie przez tarcie

Opory ruchu podczas tarcia oraz badania odporności na zużycie przez tarcie warstwy azotowanej i warstwy niklowo-fosforowej wykonano za pomocą tribotestera typu kula-tarcza w ruchu obrotowym próbki (rys. 22), stosując jako przeciwpróbkę kulkę  $Al_2O_3$  o średnicy 1 mm. Badania przeprowadzono zgodnie z wymaganiami określonymi w normach [185,186]. Ze względu na ograniczone wymiary próbek ustalono minimalne promienie toru tarcia kuli.



Rys. 22. Skojarzenie testowe: 1- przeciwpróbka (kulka), 2 - próbka

Parametry, przy których przeprowadzono próby tarciovo-zużyciowe, przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Parametry badań tarciovo-zużyciowych w ruchu obrotowym

Obciążenie $F_n$ [N]	Prędkość obrotowa, $n$ [obr/min]	Prędkość liniowa, $v$ [m/s]	Liczba cykli, $N$	Promień toru tarcia kuli, $R_T$ [mm]
2	60	0,012	1800	2*
		0,015		2,5**

W celu obliczenia współczynnika tarcia, wyznaczono siłę styczną ( $F_t$ ), która określa opory ruchu podczas tarcia pary  $Al_2O_3$ -próbka, a współczynnik tarcia wyliczono na podstawie wzoru:

$$f = F_t / F_n \quad (5)$$

## 7.2. Badania topografii powierzchni materiałów w stanie dostawy i topografii warstw za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM)

Badania topografii powierzchni tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy oraz warstw wytworzonych na tych materiałach po azotowaniu jarzeniowym i dwustopniowej obróbce powierzchniowej, przeprowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie. Szczegóły dotyczące zasady pomiaru oraz urządzenia zostały zamieszczone w publikacji [187].

\*  $R_T=2$  mm – zastosowano w testach dla wyznaczenia oporów ruchu,

\*\*  $R_T=2,5$ mm – zastosowano w testach dla wyznaczenia zużycia.

Materiał w stanie dostawy przygotowano szlifując próbki na papierze o gradacji 1200  $\mu\text{m}$ . Dla każdej próbki wykonano serie pomiarów dla obszarów o wielkości  $32,6\mu\text{m}\times 32,6\mu\text{m}$ . Otrzymane wyniki przeanalizowano za pomocą programu komputerowego Atomic Force Microscope 5.03 [188]. Wyznaczono następujące parametry chropowatości powierzchni badanych materiałów:

$R_a$  – średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej w przedziale odcinka elementarnego (ang. *center line average height*),

$R_t$  – odległość najwyższego od najniższego punktu profilu skanowanego obszaru (ang. *peak-to-valley height*)

$R_q$  – średnia kwadratowa wartość odchyłeń profilu powierzchni od płaszczyzny średniej profilu chropowatości (ang. *root mean square*),

SAF – czynnik rozwinięcia powierzchni. Stosunek rzeczywistej powierzchni zmierzonej dla danej próbki do jej rzutu prostokątnego na płaszczyznę XY (ang. *surface area factor*).

### 7.3. Badania mikrostrukturalne

#### 7.3.1. Mikroskopia świetlna (LM)

Badania przeprowadzono na zglądach metalograficznych wykonanych z przekroju poprzecznego (równoległego do osi pręta) i wzdłużnego (prostopadłego do osi pręta) z tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb. Próbki przygotowano z materiału w stanie dostawy oraz po obróbce powierzchniowej. Zgłady po zatopieniu w duracrylu szlifowano na papierach ściernych o różnej gradacji od 200 do 4000  $\mu\text{m}$ , następnie polerowano mechanicznie na płótnie polerskim za pomocą zawiesiny krzemionki koloidalnej firmy STRUERS. Tak przygotowane zgłady trawiono chemicznie dwustopniowo przez zanurzenie, najpierw w kwasie 6% HF, a następnie w odczynniku o składzie:  $2\text{ cm}^2\text{ HNO}_3 + 2\text{ cm}^2\text{ HF} + 96\text{ cm}^2\text{ H}_2\text{O}$ .

Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego firmy Leica. Parametry stereologiczne ujawnionej mikrostruktury oszacowano na podstawie otrzymanych zdjęć LM w postaci cyfrowej, za pomocą programu komputerowego AnalySIS 3.2.

### 7.3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Obserwacje mikrostruktury tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy i po obróbce powierzchniowej przeprowadzono na zglądach metalograficznych wykonanych według opisu zamieszczonego w pkt. 7.3.1 za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Stereoscan 120 firmy Cambridge Instruments. Liniowa i punktowa analiza EDS składu chemicznego materiału podłoża stopu Ti6Al7Nb oraz warstw wierzchnich otrzymanych na stopie Ti6Al7Nb (warstwy azotowanej i niklowo-fosforowej), została przeprowadzona przy użyciu SEM S-3500N firmy Hitachi wyposażonego w analizator EDS firmy Noran. Zdjęcia SEM ze stanu dostawy i z materiału podłoża posłużyły, po przekształceniu do postaci binarnej, do analizy parametrów stereologicznych mikrostruktury za pomocą programu AnalySIS 3.2.

### 7.3.3. Dyfrakcja elektronów rozproszonych wstecznie (EBSD)

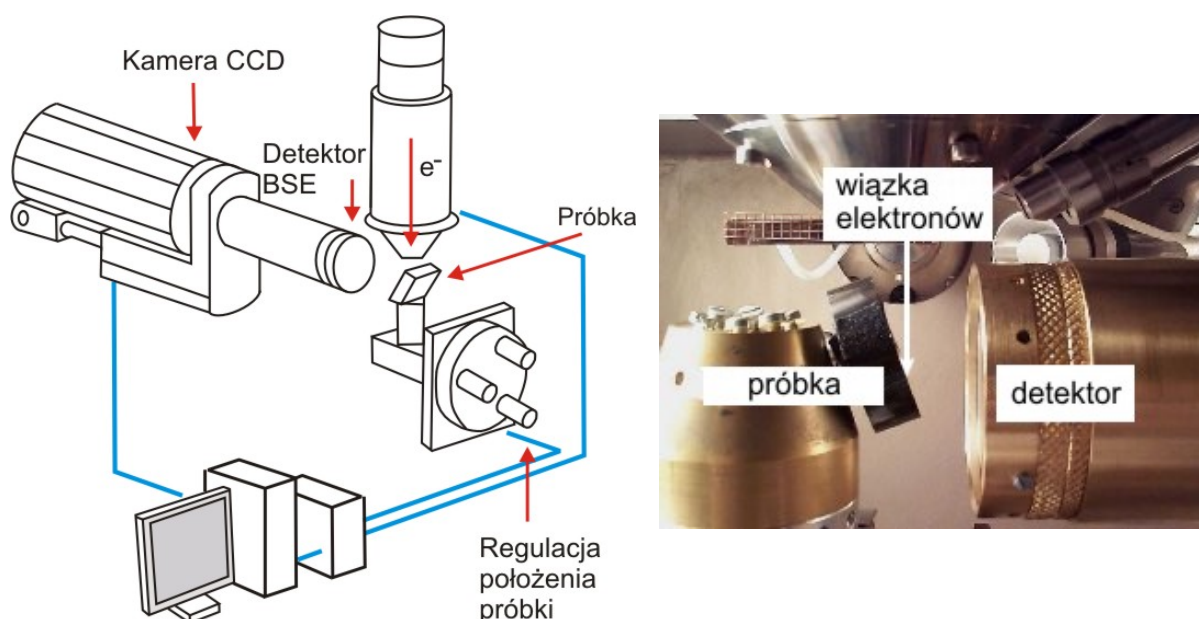
Przeprowadzono analizę zależności krystalograficznych pomiędzy ziarnami fazy  $\alpha$  w tytanie technicznym w stanie dostawy oraz pomiędzy poszczególnymi koloniami płytek  $\alpha$  w tytanie technicznym i w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu. Przeanalizowano także zależności krystalograficzne pomiędzy płytkami fazy  $\alpha$  w strefie pośredniej, znajdującej się bezpośrednio pod warstwą azotowaną, wytworzoną na stopie Ti6Al7Nb.

Próbki do obserwacji z w/w materiałów przygotowano poprzez szlifowanie na papierach ściernych o różnej gradacji, kończąc na papierze o ziarnistości 4000  $\mu\text{m}$ , następnie próbki polerowano elektrolitycznie w urządzeniu LectroPol-5 firmy STRUERS. Polerowanie przeprowadzono w odczynniku A3 firmy STRUERS w temperaturze 5°C przy napięciu 35 V.

Analizę wykonano metodą dyfrakcji elektronów rozproszonych wstecznie (EBSD) za pomocą SEM PHILIPS XL30 FEG EBSP\*. Schemat urządzenia analogicznego do tego, które zostało wykorzystane podczas badania, przedstawiono na rys. 23. Badaną próbkę umocowano w specjalnym uchwycie, nachylonym tak, aby kąt pomiędzy normalną powierzchni próbki a padającą wiązką elektronów wynosił 70°.

\* Badania wykonano w ramach współpracy pomiędzy AGH-UST i Centre Interdepartemental de Microscopie Electronique, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (CIME-EPFL)

Detektorem elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) jest ekran pokryty fosforem, umieszczony naprzeciwko próbki. Miejsca do analizy wyselekcjonowano na podstawie obrazu uzyskanego dzięki elektronom wtórnym (SE). Następnie przeprowadzono skanowanie wybranej powierzchni. Otrzymany sygnał, zebrany przez detektor BSE, został przeanalizowany i zinterpretowany za pomocą programu komputerowego Chanel 5 firmy HKL Technology [189].



Rys. 23. Schemat budowy EBSD-SEM wraz z systemem przetwarzania i analizy otrzymywanych sygnałów (a), wewnątrz komory próbki, EBSD-SEM (b), wg [189]

#### 7.3.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Cienkie folie do obserwacji za pomocą TEM wykonano z tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy, z materiału podłoża oraz z warstw azotowanych i warstwy niklowo-fosforowej. Przygotowano cienkie folie z przekroju wzdłużnego oraz poprzecznego.

W celu przygotowania cienkich folii ze stanu dostawy, z przekroju wzdłużnego i poprzecznego, z dostarczonych materiałów wycięto próbki o grubości 1 mm za pomocą piły z tarczą diamentową firmy STRUERS. Próbki szlifowano na papierach ściernych do grubości 100  $\mu\text{m}$ . Następnie za pomocą matrycy wycięto krążki o średnicy 3 mm. Krążki ścieniano na papierach ściernych do grubości 70  $\mu\text{m}$ , a następnie w środkowej części próbek wykonano sferyczne zagłębienie za pomocą

dimplera firmy GATAN. Cienkie folie wypolerowano elektrolitycznie w urządzeniu TENUPOL 3 firmy STRUERS. Polerowanie przeprowadzono w odczynniku A3 firmy STRUERS w temperaturze 5°C przy napięciu 25 V.

Cienkie folie z warstwy azotowanej z przekroju wzdłużnego, tj. prostopadłego do osi pręta (ang. *plan view*) zostały wykonane z próbek o grubości 1 mm, wyciętych za pomocą piły z tarczą diamentową firmy STRUERS. Po ścienieniu próbek od strony materiału podłoża do grubości 100 µm, za pomocą matrycy wycięto krążki o średnicy 3 mm. Krążki ścieniano do grubości 70 µm na papierach ściernych o końcowej gradacji 1200 µm, a następnie za pomocą dimplera firmy GATAN, wykonano sferyczne zagłębienie w środkowej części krążków. Tak przygotowane cienkie folie ścieniano przy użyciu ścienniarki jonowej PIPS firmy GATAN.

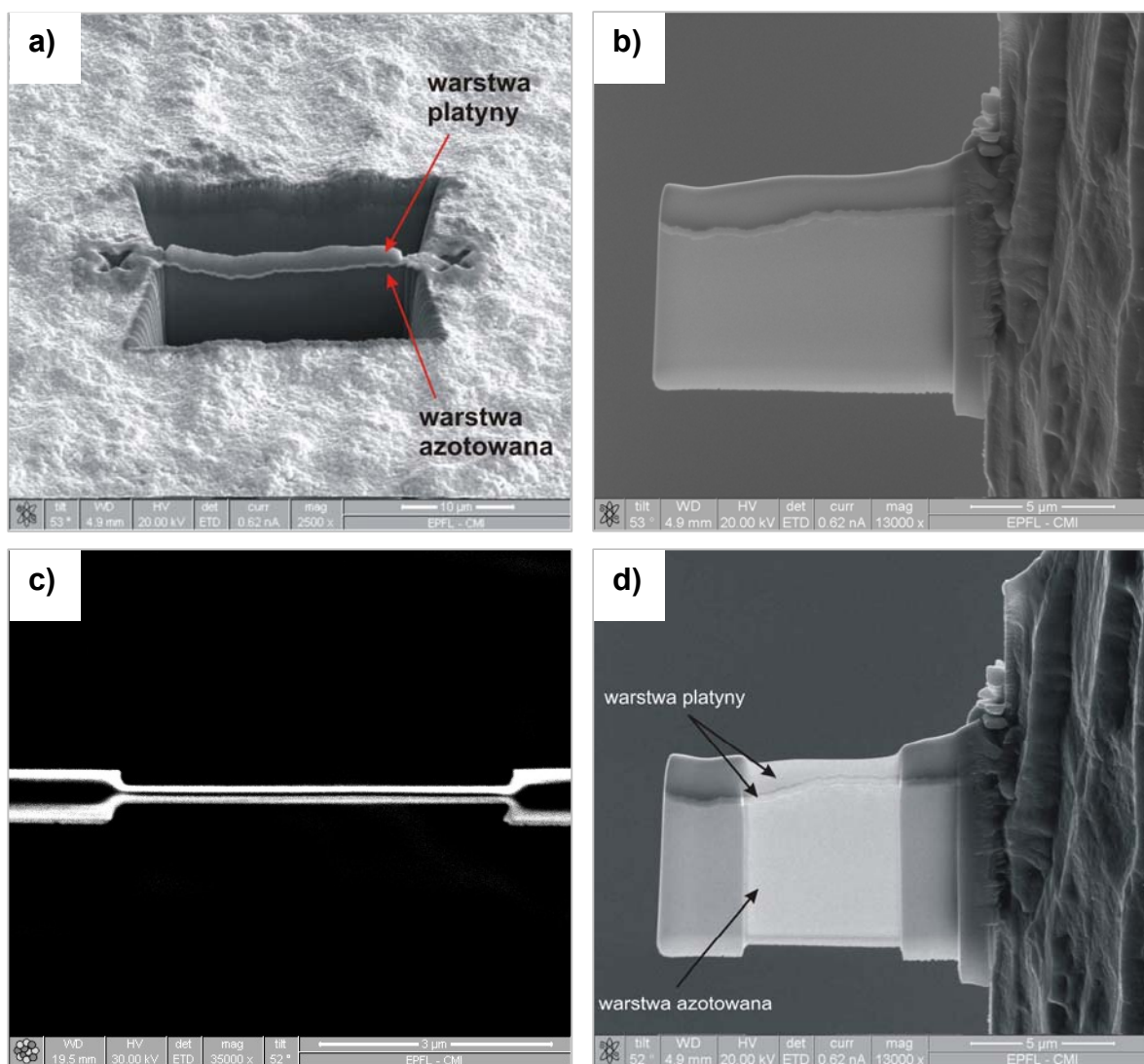
Cienkie folie z przekroju poprzecznego (ang. *cross-section*) wykonano dla warstw azotowanych i warstwy niklowo-fosforowej. Za pomocą piły wyposażonej w tarczę diamentową firmy STRUERS wycięto próbki o wymiarach 1×2×10 mm. Próbki oczyszczono w acetonie i alkoholu etylowym, a następnie sklejkono powierzchnią warstw do siebie, używając kleju Epoxy G1 firmy Gatan. Otrzymano prostopadłościan o wymiarach 2×2×10 mm. Za pomocą papierów ściernych zeszlifowano boczne krawędzie w celu uzyskania próbki w kształcie walca o średnicy 2 mm. Następnie za pomocą kleju Epoxy G1, oczyszczoną próbkę umieszczono w stalowej tulejce o zewnętrznej średnicy 3 mm. Z tulejki, używając piły drutowej firmy K.D. Unipress, wycięto krążki o grubości 1-1,5 mm, które ścieniano na papierze o gradacji 1200 µm na śrubie firmy GATAN do uzyskania grubości 80 µm. W krążkach wykonano sferyczne zagłębienie za pomocą dimplera firmy GATAN przy bardzo małym obciążeniu. Cienkie folie ścieniano następnie w ścienniarku jonowej PIPS firmy GATAN do momentu uzyskania perforacji.

W przypadku warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb, do przygotowania cienkich folii z przekroju poprzecznego zastosowano dodatkowo tzw. metodę trójnożu (ang. „*tripod method*”). Za pomocą piły drutowej firmy WELL, wycięto dwa prostopadłościany o wymiarach 0,5×0,8×2 mm. Po oczyszczeniu w acetonie i etanolu, próbki sklejkono powierzchniami z warstwą do siebie, używając kleju Epoxy G1 firmy GATAN. Następnie, wykorzystując śrubę o specjalnej



konstrukcji (ang. „*tripod*”), próbkę ścieniano do grubości 10-20  $\mu\text{m}$ . Ścienianie przeprowadzano na papierach diamentowych o różnej gradacji od 30  $\mu\text{m}$  do 0,5  $\mu\text{m}$ . Końcowym etapem było umieszczenie próbki na podkładce molibdenowej o średnicy 3 mm, a następnie docienienie i oczyszczenie próbki w ścieniarce jonowej PIPS firmy GATAN.

Ponadto, zwłaszcza w celu przeprowadzenia szczegółowej analizy dyfrakcyjnej warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb, przygotowano cieką folię o jednakowej grubości na całej transparentnej powierzchni próbki wykorzystując FIB (ang. *Focused Ion Beam*) za pomocą urządzenia Dual Beam Nova 600 Nanolab firmy FEI. Przy użyciu piły WELL wycięto próbkę o wymiarach 1,5×1×5 mm. Na próbkę naniesiono warstwę platyny o grubości ok. 0,3  $\mu\text{m}$  w celu ochrony powierzchni warstwy azotowanej. Po umieszczeniu próbki w urządzeniu, na wybrany obszar o wielkości 112,5×10 mm naniesiono warstwę platyny o grubości 1,5  $\mu\text{m}$  zabezpieczającą dodatkowo warstwę azotowaną przed bombardowaniem jonami Ga. Wykorzystując strumień jonów Ga, próbkę ścieniano po obu stronach paska platyny do uzyskania płytki o wymiarach 0,7×8×11,5  $\mu\text{m}$ . Płytkę po oddzieleniu od pozostałego materiału, za pomocą wysięgnika przeniesiono i zamocowano na podkładce molibdenowej, gdzie przeprowadzono dalsze obustronne ścienianie jonami Ga. Uzyskano cieką folię o wymiarach 0,2×5×6  $\mu\text{m}$ . Na rys. 24a-d przedstawiono kolejne etapy przygotowania próbki.



Rys. 24. Kolejne etapy przygotowania cienkiej folii za pomocą FIB. Ścienianie próbki jonami Ga po obu stronach naniesionego na wybraną powierzchnię paska platyny (a), zamocowanie wyciętej próbki na podkładce molibdenowej (b), końcowe ścienianie do uzyskania cienkiej folii o założonej powierzchni i grubości (c, d)

Przygotowane cienkie folie obserwowano za pomocą analitycznych mikroskopów elektronowych: JEM 200 CX, JEOL 2010 ARP, PHILIPS EM 430 ST, PHILIPS 20 T oraz PHILIPS CM300 UT/FEG wyposażonych w przystawki EDS i STEM. Skład chemiczny faz  $\alpha$  i  $\beta$  w stopie Ti6Al7Nb wyznaczono metodą energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (STEM-EDS). Parametry stereologiczne faz  $\alpha$  i  $\beta$  zostały określone na podstawie analizy zdjęć mikroskopowych TEM. Zdjęcia po przekształceniu do postaci binarnej poddano analizie ilościowej przy użyciu programu AnalySIS 3.2. Identyfikację fazową stopu w stanie dostawy i po obróbce powierzchniowej wykonano metodą selektywnej dyfrakcji elektronów (SAED) oraz

nanodyfrakcji (NBD). Analizę dyfraktogramów przeprowadzono za pomocą programu komputerowego „JEMS” Java Electron Microscopy Software [190].

### 7.3.5. Rentgenowska analiza fazowa (XRD)

Rentgenowska analiza fazowa została wykonana dla stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy oraz dla materiału podłoża po azotowaniu jarzeniowym i dwustopniowej obróbce powierzchniowej. Do badań użyto próbek masywnych o wymiarach  $2 \times 1,5 \times 0,5$  cm. Badania wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego D8 Advance firmy Bruker. Źródło promieniowania stanowiła lampa o anodzie kobaltowej  $\lambda_{K\alpha} = 1,79 \text{ \AA}$ .

## 7.4. Analiza makroskopowych naprężeń własnych w warstwach powierzchniowych

### 7.4.1. Dyfrakcyjna rentgenowska analiza fazowa

Pomiar makronaprężeń własnych w warstwie azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb rozpoczęto od jakościowej analizy fazowej warstwy przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii Bragga-Brentana i w geometrii stałego kąta padania (ang. *grazing incidence angle X-ray diffraction*). Zapisy dyfraktometryczne wykonano ze pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D8 Advance firmy Bruker wyposażonego w lampę o anodzie kobaltowej ( $\lambda_{K\alpha} = 1,79 \text{ \AA}$ ).

### 7.4.2. Analiza efektywnej głębokości wnikania

Badania dyfrakcyjne oraz pomiar rozkładu naprężeń własnych przeprowadzono przy stałej efektywnej głębokości wnikania promieni X, która regulowana jest za pomocą kąta padania  $\alpha$  oraz określonej długości fali promieniowania X.

Efektywną głębokość wnikania ( $z$ ) promieni X wyznacza się ze wzoru wyprowadzonego na podstawie liniowego prawa absorpcji promieniowania X. W przypadku dyfrakcji przy stałym kącie padania otrzymany wzór ma postać [191,192]:

$$z = \frac{-\ln(1 - G_x)}{\mu \left[ \frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\Theta - \alpha_p)} \right]} \quad (6)$$

gdzie:

$G_x$  – współczynnik zaabsorbowanej intensywności w naświetlanej objętości (grubości)

$\mu$  – liniowy współczynnik absorpcji promieniowania X

$\alpha_p$  - kąt padania

$\Theta$  - kąt Bragga

### 7.4.3. Pomiar makronaprężeń własnych metodą dyfrakcji promieniowania X

Pomiar makronaprężeń własnych przeprowadzono w oparciu o zmodyfikowaną metodę  $g\text{-sin}^2\Psi$ . Dyfraktometryczne metody pomiaru makronaprężeń własnych wykorzystują dyfrakcję promieniowania X na sieci krystalicznej, opisaną przez prawo Bragga, do pomiaru bardzo małych odległości pomiędzy atomami i płaszczyznami krystalograficznymi ciała stałego. Metody dyfrakcyjne umożliwiają precyzyjny pomiar parametrów komórki elementarnej i jej sprężystych odkształceń, dzięki czemu możliwe jest obliczenie naprężenia działającego na strukturę krystaliczną w zakresie liniowej sprężystości [174,191,192]. W tym celu dokonuje się pomiaru przesunięcia kąтового ( $\Delta\Theta_\sigma$ ) linii dyfrakcyjnych, które jest proporcjonalne do wartości odkształcenia  $\varepsilon_{\varphi,\Psi}$  i tangensa kąta  $\Theta$ , zgodnie z równaniem:

$$\Delta\Theta_\sigma = \Theta_0 - \Theta_\sigma = \varepsilon_{\varphi,\Psi} \operatorname{tg}\Theta \quad (7)$$

Metoda  $g\text{-sin}^2\Psi$  zastosowana w niniejszej pracy jest modyfikacją klasycznej metody  $\text{sin}^2\Psi$ . Wykorzystuje ona dyfrakcję w geometrii stałego kąta padania, gdzie nachylenie wektora dyfrakcji  $\bar{q}$  (o kąt  $\Psi_{hkl}$ ) ma miejsce w płaszczyźnie dyfrakcji (rys. 25), zawierającej wektor dyfrakcji  $\bar{q}$ , wektor falowy promieniowania dyfrakcyjnego  $\bar{K}$  i wektor falowy promieniowania padającego  $\bar{K}_0$ . Jest to niesymetryczna dyfrakcja Bragga-Brentana, stosowana w goniometrach typu  $\omega$  (rys. 25).

W przypadku dyfrakcji w geometrii stałego kąta padania, występuje relacja pomiędzy kątami  $\Psi_{hkl}$ ,  $\alpha_p$  i  $\Theta$  określona równaniem (7):

$$\Psi_{hkl} = \alpha_p - \Theta \quad (8)$$

gdzie:

$\alpha_p$  - kąt padania

$\Theta$  - kąt Bragga

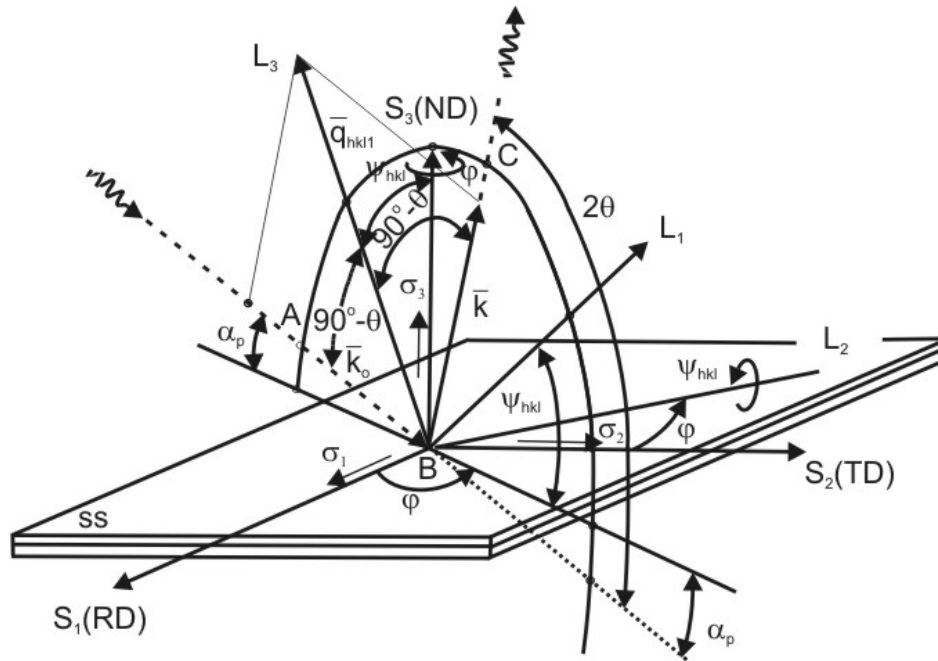
$\Psi_{hkl}$  - kąt nachylenia płaszczyzn uginających względem powierzchni

Zmierzone kąty Bragga dla poszczególnych linii dyfrakcyjnych umożliwiają obliczenie nachylenia  $\Psi_{hkl}$  płaszczyzn uginających  $\{hkl\}$  [174].

W metodzie  $g\text{-sin}^2\Psi$ , w przeciwieństwie do klasycznej metody  $\text{sin}^2\Psi$  dokonuje się pomiaru przy użyciu wielu odbić dyfrakcyjnych od płaszczyzn  $\{hkl\}$ . Każdej linii dyfrakcyjnej od płaszczyzn  $\{hkl\}$  odpowiada inny kąt orientacji wektora dyfrakcji  $\Psi_{hkl}$ .

Kąty  $\Psi_{hkl}$  leżą w płaszczyźnie dyfrakcji, a ich zmiana odbywa się zgodnie z równaniem (8). Metoda ta jest mniej czuła na teksturę w porównaniu z innymi metodami dzięki uśrednieniu stałych sprężystości dla większej liczby refleksów  $\{hkl\}$ .

Metoda  $g\text{-sin}^2\Psi$  umożliwia przeprowadzenie pomiarów naprężeń własnych warstw o różnej grubości, również w przypadku, gdy naprężenia charakteryzują się silnymi gradientowymi rozkładami [174]. Na rys. 25 przedstawiono schematycznie geometrię dyfrakcji przy stałym kącie padania do pomiaru naprężeń za pomocą metody  $g\text{-sin}^2\Psi$  [174,191,192].



Rys. 25. Schemat geometrii dyfrakcji przy stałym kącie padania dla metody  $g\text{-sin}^2\Psi$ . Odległości międzypłaszczyznowe  $\langle d(\Psi, \varphi)_{\{hkl\}} \rangle$  mierzone są wzdłuż osi  $L_3$  w układzie pomiarowym  $L_j$ , składowe naprężenia na powierzchni  $\sigma_{ij}^I$  we współrzędnych próbki  $S_i$ . Orientacja wektora dyfrakcji określana jest za pomocą kątów  $\varphi$ ,  $\Psi_{hkl}$ ,  $\Theta$  i  $\alpha_p$ . Kąty  $\Psi_{hkl}$  leżą w płaszczyźnie dyfrakcji, wg [174].

Metoda  $g\text{-sin}^2\Psi$ , podobnie jak klasyczna metoda  $\text{sin}^2\Psi$ , łączy równania Hooke'a dla płaskiego stanu naprężeń określonych w układzie współrzędnych próbki S z odkształceniami sprężystymi, mierzonymi metodami dyfrakcyjnymi w układzie pomiarowym L (rys.25).

Po zastosowaniu macierzy transformacji składowych tensora odkształceń i tensora naprężeń z układu S do L oraz uwzględnieniu prawa Hooke'a dla płaskiego stanu naprężeń, otrzymujemy równanie na odkształcenie sprężyste  $\varepsilon_{\varphi\Psi}$  dla metody  $g\text{-sin}^2\Psi$  [174]:

$$\varepsilon_{\varphi\Psi} = S_{1,hkl}(\sigma_{11}^I + \sigma_{12}^I) + \frac{1}{2} S_{2,hkl}(hkl)^* \quad (9)$$

$$^*(\sigma_{11}^I \cos^2 \varphi + \sigma_{22}^I \sin^2 \varphi + \sigma_{12}^I \sin 2\varphi) \sin^2 \Psi_{hkl} = \frac{a_{\varphi\Psi} - a_0}{a_0}$$

gdzie:

- $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  – składowe tensora płaskiego stanu naprężeń
- $\varphi$  - kąt kierunku pomiaru naprężenia
- $\Psi_{hkl}$  - kąt nachylenia płaszczyzn uginających względem powierzchni
- $a_{\varphi\Psi}$  - parametr komórki elementarnej materiału próbki
- $a_0$  - parametr komórki elementarnej materiału wzorcowego (bez naprężeń)

Do obliczeń makronaprężeń własnych dla ciała izotropowego i płaskiego stanu naprężeń przyjmuje się tzw. dyfrakcyjne stałe sprężystości:

$$S_{1,hkl} = \frac{-\nu}{E}, \quad \frac{1}{2} S_{2,hkl} = \frac{(1+\nu)}{E} \quad (10)$$

gdzie:

$\nu$  - współczynnik Poissona  
 $E$  - moduł Younga

W przypadku struktur regularnych, parametr sieci  $a_{\varphi\Psi}$  oblicza się na podstawie uzyskanych linii dyfrakcyjnych ze wzoru:

$$a_{\varphi\Psi} = d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (11)$$

Wzór ten wykorzystywany jest do określania sprężystych odkształceń sieci  $\varepsilon_{\varphi\Psi}$  w kierunkach opisanych kątami  $\varphi_i$  i  $\Psi_{hkl} = \Psi_i$ :

$$\varepsilon_{\varphi\Psi} = \frac{a_{\varphi\Psi} - a_0}{a_0} \quad (12)$$

W przypadku płaskiego stanu naprężeń niewiadome  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$ , występujące w równaniu (9), oblicza się metodą kolejnych przybliżeń opartą na procedurze najmniejszych kwadratów [174].

W niniejszej pracy obliczenia makronaprężeń własnych w warstwie azotowanej wykonano za pomocą programu komputerowego G-SIGMA [193], stosując dyfrakcyjne stałe sprężystości dla polikrystalicznego materiału izotropowego. Szczegółowe informacje na temat zastosowanej metody pomiaru makronaprężeń własnych oraz procedur obliczeniowych podano w pracy [174].

## 8. Wyniki badań

### 8.1. Właściwości mechaniczne i tribologiczne tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy i po obróbce powierzchniowej

#### 8.1.1. Mikrotwardość i moduł Younga

##### a) stan dostawy

Pomiar mikrotwardości i modułu Younga w stanie dostawy dla tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb przeprowadzono za pomocą urządzenia MCT dla maksymalnej siły obciążającej wgłębnik  $P_{\max} = 100$  mN oraz prędkości narastania i opadania siły 200 mN/min. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli 10.

Tabela 10. Mikrotwardość i moduł Younga tytanu technicznego i Ti6Al7Nb w stanie dostawy

$P_{\max}$ [mN]	HV		E [GPa]	
	tytan	Ti6Al7Nb	tytan	Ti6Al7Nb
100	251±11	323±10	119±6	151±1,2

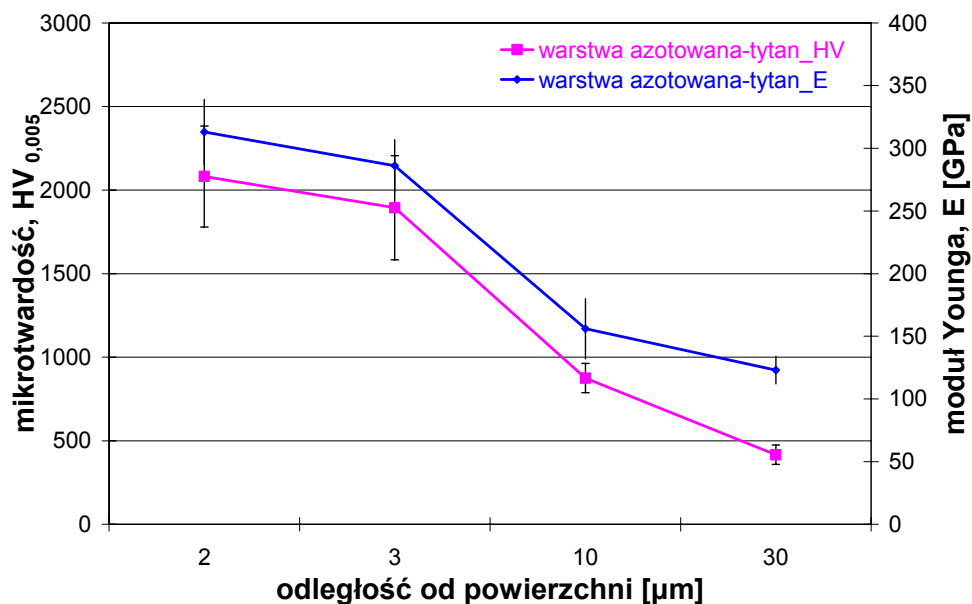
##### b) warstwy i materiał podłoża

Mikrotwardość i moduł Younga warstw azotowanych oraz materiału podłoża tytanu technicznego oraz stopu Ti6Al7Nb zmierzono na przekrojach poprzecznych próbek za pomocą urządzenia MCT, przy maksymalnym obciążeniu wgłębnika wynoszącym  $P_{\max} = 50$  [mN]. Prędkość narastania i opadania siły wynosiła 100 [mN/min]. Pomiar wykonano na głębokościach: 2, 3, 10, 20 i 30  $\mu\text{m}$ . Głębokości dobrano na podstawie obrazów mikrostruktury warstw, otrzymanych za pomocą TEM. Wyniki pomiaru przedstawiono na wykresach 26 i 27.

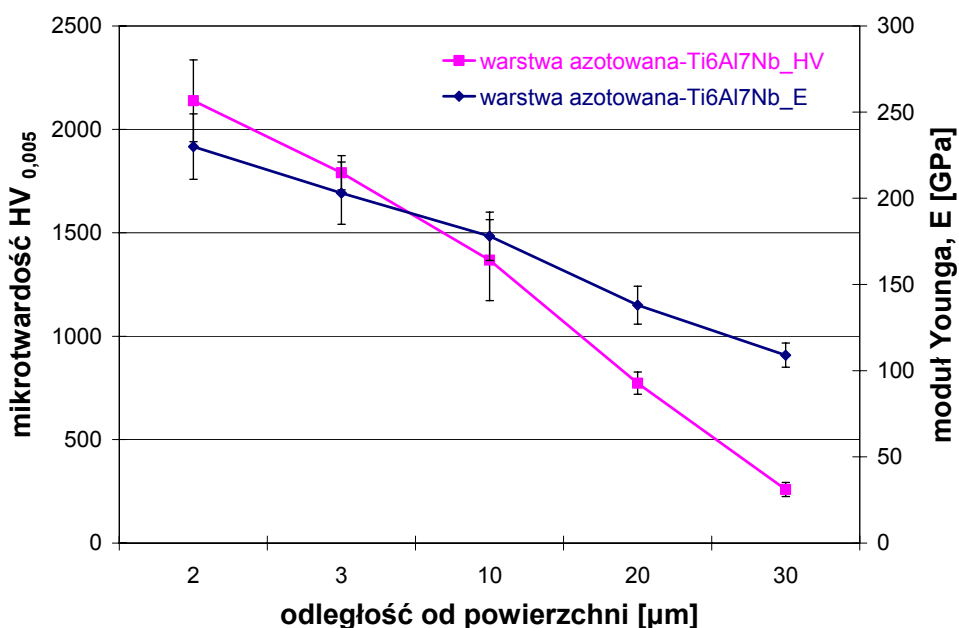
Mikrotwardość warstw azotowanych była znacznie większa niż materiałów w stanie dostawy. Obserwowano wzrost mikrotwardości wraz ze zmniejszaniem się odległości od powierzchni warstwy azotowanej wytworzonej zarówno na tytanie technicznym jak i na stopie Ti6Al7Nb. Największą mikrotwardość otrzymano w punkcie pomiarowym w odległości 2  $\mu\text{m}$  od powierzchni ( $HV_{0,005} = 2081 \pm 303$  dla warstwy azotowanej wytworzonej na tytanie technicznym oraz  $HV_{0,005} = 2138 \pm 198$  dla warstwy azotowanej wytworzonej na Ti6Al7Nb). Mikrotwardość podłoża tytanu technicznego i stopu



Ti6Al7Nb po azotowaniu, zmierzona w odległości 30  $\mu\text{m}$  od powierzchni, wynosiła odpowiednio:  $HV_{0,005} = 416 \pm 58$  i  $HV_{0,005} = 546 \pm 34$ .



Rys. 26. Mikrotwardość i moduł Younga warstwy azotowanej wytworzonej na tytanie technicznym w zależności od odległości od jej powierzchni



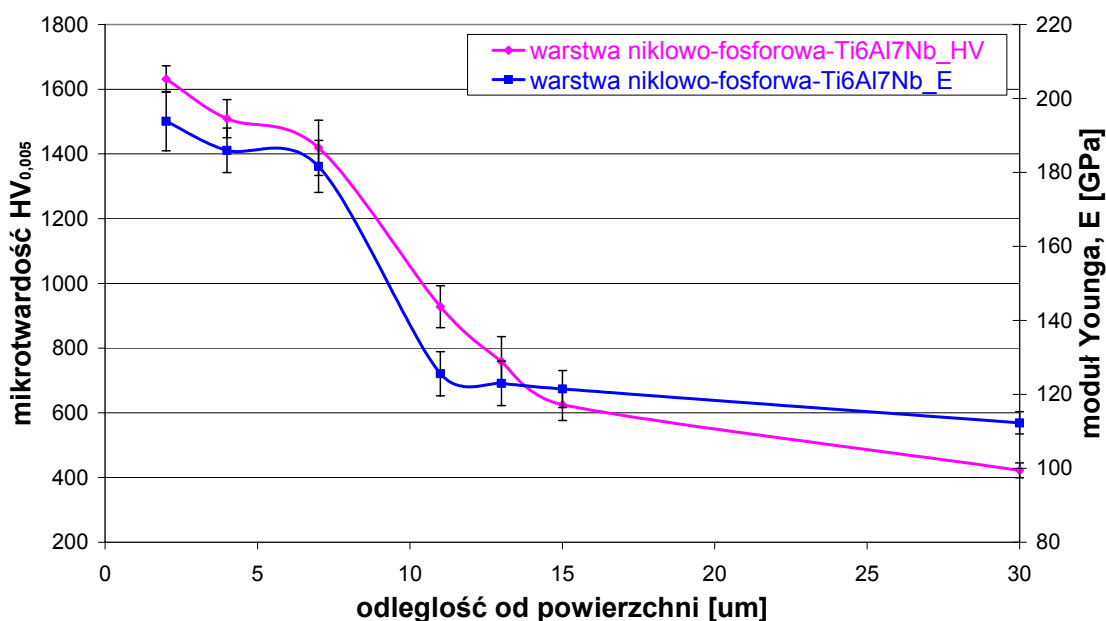
Rys. 27. Mikrotwardość i moduł Younga warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w zależności od odległości od jej powierzchni

Moduł Younga tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu był większy w porównaniu z modułem Younga materiałów ze stanu dostawy. Moduł Younga warstw azotowanych zmniejszał się wraz ze wzrostem odległości od powierzchni

osiągając najmniejsze wartości na głębokości 30  $\mu\text{m}$  ( $E=123\pm 11\text{GPa}$  dla tytanu technicznego po azotowaniu,  $E=109\pm 7\text{GPa}$  dla stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu).

Pomiar mikrotwardości oraz modułu Younga warstwy niklowo-fosforowej otrzymanej na stopie Ti6Al7Nb wykonano za pomocą urządzenia MCT, na przekroju poprzecznym próbki na głębokościach: 2, 4, 7, 11, 13, 15 i 30  $\mu\text{m}$ . Głębokości pomiaru dobrano tak, aby korespondowały one z mikrostrukturą warstwy niklowo-fosforowej oraz materiału podłoża, obserwowaną przy użyciu TEM. Przyjęte głębokości odpowiadają poszczególnym strefom w warstwie niklowo-fosforowej. Maksymalne obciążenie wgłębnika wynosiło  $P_{\text{max}}=50\text{ mN}$ . Prędkość obciążania i odciażania wgłębnika była równa 100 mN/min.

Wyniki pomiaru przedstawiono na rys 28. Mikrotwardość badanej warstwy rosła wraz ze zmniejszaniem się odległości od jej powierzchni, osiągając wartość  $HV_{0,005}=1631\pm 41$  dla punktu pomiarowego znajdującego się na głębokości 2  $\mu\text{m}$  od powierzchni. W odległości 30  $\mu\text{m}$  od powierzchni mikrotwardość badanego materiału wynosiła  $HV_{0,005}=422\pm 23$ .



Rys. 28. Mikrotwardość i moduł Younga warstwy niklowo-fosforowej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w zależności od odległości od jej powierzchni

Wykonano również pomiar mikrotwardości warstwy niklowo-fosforowej na przekroju wzdłużnym próbki, w celu określenia mikrotwardości najbardziej zewnętrznej, nanokrystalicznej strefy. Dla obciążenia wgłębnika równego  $P_{\text{max}}=20\text{ mN}$ ,

zmierzona mikrotwardość wyniosła  $HV_{0,002}=2229\pm196$ , a dla obciążenia  $P_{\max}=50$  mN, była ona równa  $HV_{0,005}=1439\pm151$ .

Ponadto, na głębokości 200  $\mu\text{m}$  od powierzchni stwierdzono różnice w mikrotwardości pomiędzy jasnymi płytkami fazy  $\alpha$  i ciemnymi płytkami fazy  $\beta$  (rys. 78), obserwowanymi w strefie przejściowej pomiędzy warstwą niklowo-fosforową a materiałem podłoża. Mikrotwardość jasnych płytek wynosiła  $HV_{0,005}=376\pm24$ , a ciemnych była równa  $HV_{0,005}=319\pm13$ .

Moduł Younga warstwy niklowo-fosforowej zmniejszał się wraz ze wzrostem odległości od powierzchni osiągając najmniejszą wartość  $E=112\pm3$  GPa na głębokości 30  $\mu\text{m}$ , podczas gdy na głębokości 2  $\mu\text{m}$  wynosił  $E = 194\pm8$  GPa.

Otrzymane wyniki wskazują na to, że zastosowane obróbki powierzchniowe spowodowały kilkukrotny wzrost mikrotwardości badanych materiałów. W przypadku stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu obserwuje się prawie siedmiokrotny wzrost mikrotwardości w porównaniu do stanu wyjściowego. Wzrostowi mikrotwardości, wywołanemu obecnością warstw wierzchnich towarzyszy wzrost modułu Younga.

### 8.1.2. Badania przyczepności warstw powierzchniowych

Badania przyczepności warstw azotowanych oraz warstwy niklowo-fosforowej do materiału podłoża przeprowadzono za pomocą próby zarysowania (ang. *scratch-test*) wykorzystując urządzenie MCT. W próbie zarysowania diamentowy wgłębnik Rockwella przesuwana się ze stałą prędkością po powierzchni próbki wzdłuż odcinka pomiarowego, przy jednostajnie narastającym obciążeniu. Siła działająca na wgłębnik skierowana jest prostopadle do płaszczyzny warstwy. Podczas testu rejestrowano siłę działającą na wgłębnik, siłę styczną, głębokość penetracji wgłębniaka oraz wartość emisji akustycznej. Na podstawie pików zarejestrowanych na wykresie emisji akustycznej wyznaczono wielkość nacisku krytycznego  $L_c$ , który jest ważnym kryterium decydującym o przyczepności warstwy do podłoża.

W tabeli 11 przedstawiono wartości obciążenia krytycznego, odpowiadającego pojawieniu się pierwszych, niewielkich pęknięć badanych warstw lub niewielkich wytarć warstwy oraz maksymalne głębokości penetracji  $G_p$  wgłębniaka dla poszczególnych warstw.

Tabela 11. Wyniki pomiarów dla prób zarysowania

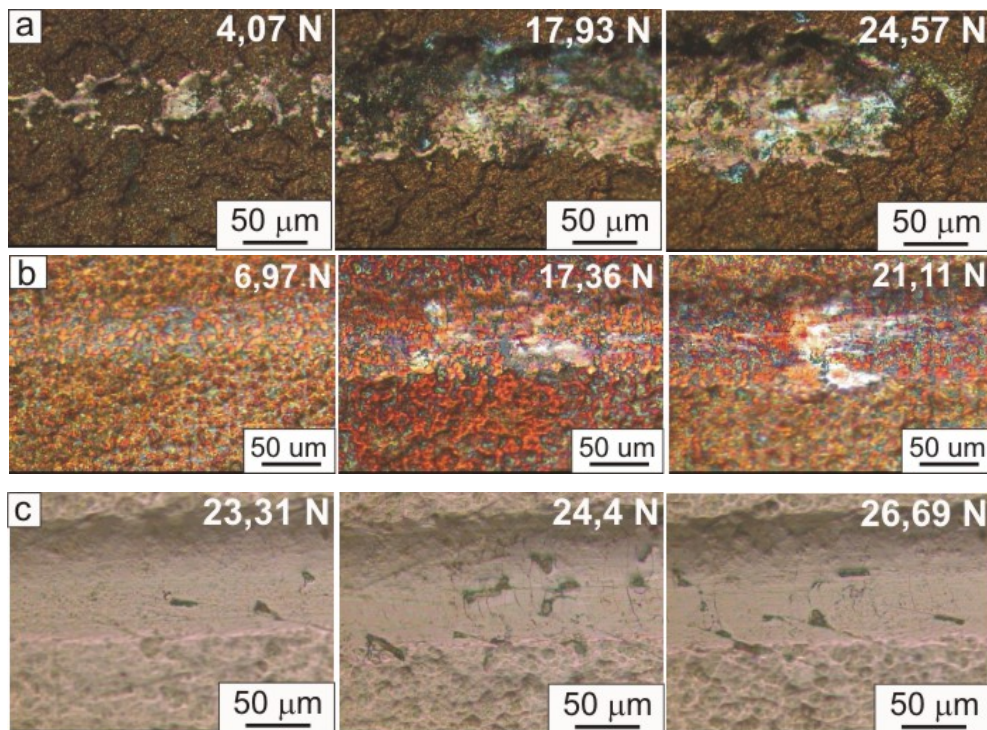
rodzaj warstwy	obciążenie krytyczne $L_c$ [N]	maksymalna głębokość penetracji $G_p$ [ $\mu\text{m}$ ]
azotowana – tytan	$4,2 \pm 0,5$	$19,7 \pm 1,1$
azotowana – Ti6Al7Nb	$6,8 \pm 0,59$	$17,35 \pm 0,31$
niklowo-fosforowa	$22,06 \pm 2,6$	$19,9 \pm 0,35$

Najmniejszą wartość obciążenia krytycznego  $L_c = 4,2 \pm 0,5$  N zanotowano dla warstwy azotowanej, wytworzonej na tytanie technicznym, natomiast najmniejszą głębokość penetracji  $G_p = 17,35 \pm 0,31$   $\mu\text{m}$  uzyskano dla warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb. Głębokość penetracji otrzymana dla dwóch pozostałych warstw była zbliżona i wynosiła ok.  $G_p \approx 20$   $\mu\text{m}$ .

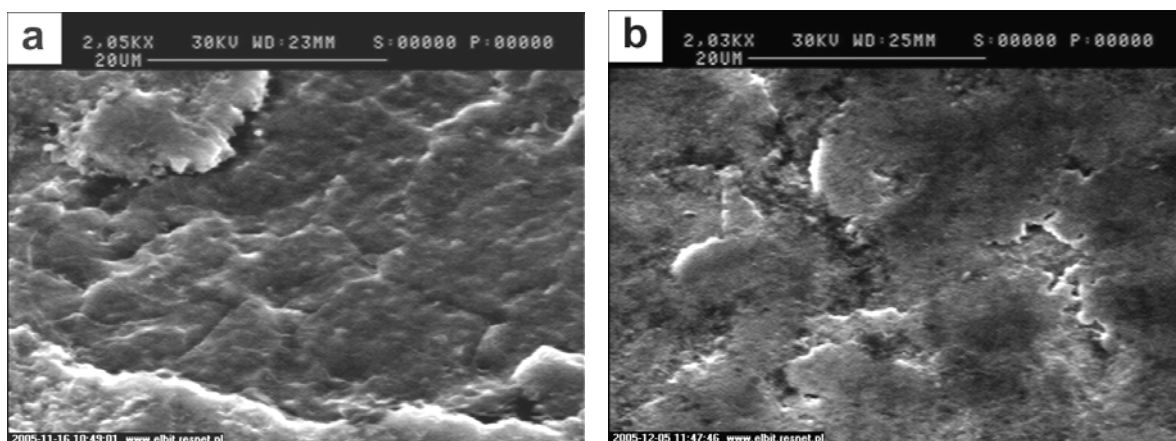
Na rys. 29 i 30 przedstawiono powierzchnię badanych warstw po próbie zarysowania, obserwowaną za pomocą LM i SEM. Na rys. 29 naniesiono dodatkowo wartości obciążenia krytycznego  $L_c$ . Pierwsza wartość obciążenia krytycznego odpowiada pojawieniu się pierwszych pęknięć w badanych warstwach i odrywaniu niewielkich fragmentów danej warstwy od podłoża, środkowa wartość odpowiada nasileniu efektów towarzyszących niszczeniu warstw w wyniku bruzdowania wgłębnikiem, natomiast ostatnia wartość obciążenia krytycznego odnosi się do maksymalnego zużycia badanych warstw, obserwowanego w czasie testu. Dla tej wartości obciążenia widoczne są wytarcia danej warstwy na całej szerokości rysy pozostawianej przez wgłębnik.

W czasie próby zarysowania nie obserwowano dużych pęknięć badanych warstw. Odrywanie się fragmentów warstw dotyczyło stref przypowierzchniowych. Nie doszło do delaminacji poszczególnych stref warstw czy też odspajania danej warstwy od podłoża. W przypadku warstwy niklowo-fosforowej pierwsze pęknięcia pojawiły się dopiero przy naprężeniu krytycznym  $L_c = 23,31$  N. Bruzdowanie wgłębnikiem tej warstwy było bardziej równomierne niż warstw azotowanych, a pozostawiona przez wgłębnik rysa obejmowała większą powierzchnię warstwy niż w przypadku warstw azotowanych (tabela 11).

Na podstawie otrzymanych wyników można wywnioskować, że warstwy otrzymane w wyniku azotowania i obróbki dwustopniowej charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża.



Rys. 29. Powierzchnie badanych warstw po próbie zarysowania, obserwowane za pomocą LM, warstwa azotowana wytworzona na tytanie technicznym (a) i na stopie Ti6Al7Nb (b), warstwa niklowo-fosforowa wytworzona na stopie Ti6Al7Nb (c)



Rys. 30. Powierzchnie badanych warstw po próbie zarysowania, obserwowane za pomocą SEM, warstwa azotowana wytworzona na tytanie technicznym (a) i na stopie Ti6Al7Nb (b)

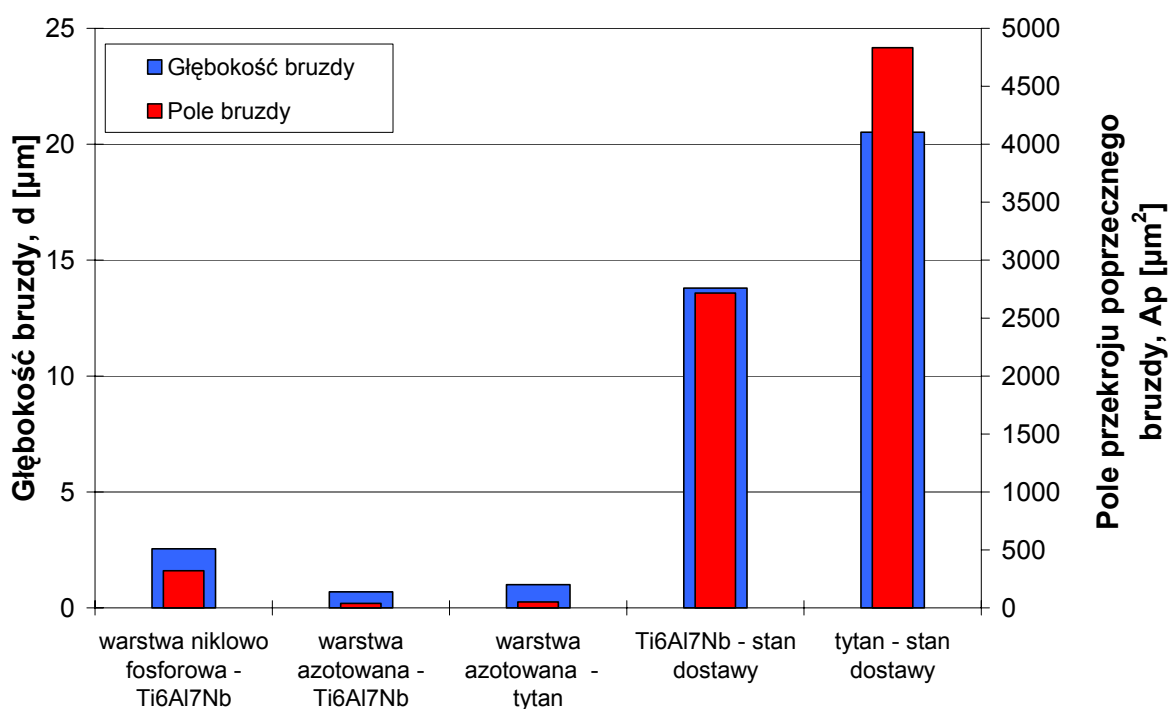
### 8.1.3. Badania odporności na zużycie przez tarcie

Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono dla tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy, dla warstw azotowanych, wytworzonych w temperaturze 900°C na tytanie i na stopie Ti6Al7Nb oraz dla warstwy niklowo-fosforowej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w temperaturze 800°C.

Dla wszystkich próbek wyznaczono również współczynnik tarcia.

Badania przeprowadzono na triboteście typu kula-tarcza, w ruchu obrotowym próbki. Za miarę zużycia tarcowego przyjęto wielkość profilu bruzdy, którego geometrię zmierzono za pomocą urządzenia MCT.

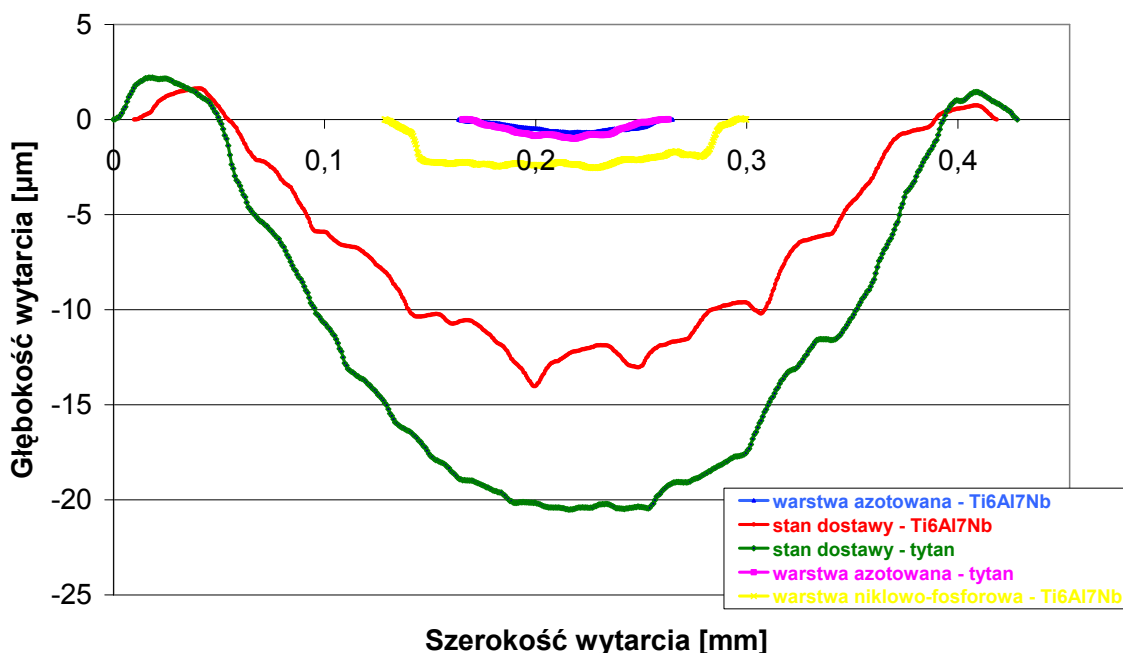
Na rys. 31 przedstawiono głębokość i pole przekroju poprzecznego bruzdy dla tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy, dla warstw azotowanych na tytanie technicznym i na stopie Ti6Al7Nb oraz dla warstwy niklowo-fosforowej na stopie Ti6Al7Nb.



Rys. 31. Głębokość bruzdy i pole przekroju poprzecznego bruzdy badanych materiałów w stanie dostawy oraz po obróbce powierzchniowej

Profil wytarcia na przekroju poprzecznym badanych próbek, po współpracy z kulką  $Al_2O_3$  został przedstawiony na rys. 32.

Najmniejszym zużyciem tarciovym charakteryzowały się próbki po azotowaniu jarzeniowym, dla których wartości pola przekroju bruzdy (rys. 31) i głębokości wytarcia (rys. 32) były znacznie mniejsze w porównaniu z pozostałymi próbkami, zwłaszcza ze stanu dostawy.



Rys. 32. Profile przekroju poprzecznego bruzdy dla badanych próbek w stanie dostawy oraz po azotowaniu i obróbce dwustopniowej, otrzymane po tarcii z kulką  $Al_2O_3$

Na rys 33 przedstawiono zmianę wartości współczynnika tarcia przy współpracy przeciwpróbki  $Al_2O_3$  z próbkami w stanie dostawy, warstwami azotowanymi i warstwą niklowo-fosforową, w zakresie pomiarowym do 60 cykli.

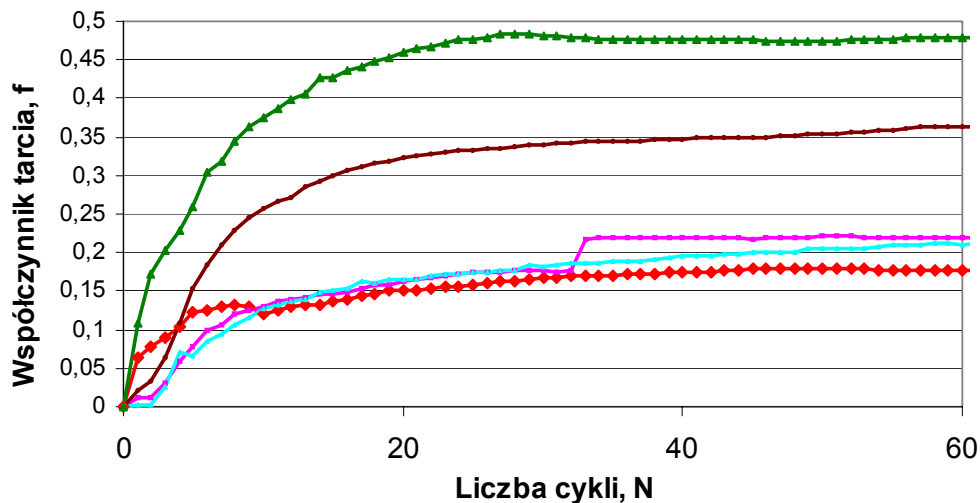
Proces tarcia dla badanych materiałów można podzielić na dwa etapy:

I – w pierwszym etapie obserwuje się stopniowy, skokowy wzrost współczynnika tarcia, zwłaszcza w przypadku próbek z warstwami,

II – w drugim etapie krzywa charakteryzująca współczynnik tarcia ma bardziej stabilny, stały przebieg.

Najmniejszą wartość współczynnika tarcia  $f=0,16$  zanotowano dla warstwy niklowo-fosforowej. Warstwy azotowane posiadały zbliżony współczynnik tarcia, wynoszący około  $f \approx 0,2$ . Współczynnik tarcia próbek ze stanu dostawy przyjmował znacznie większe wartości, dla tytanu technicznego wynosił  $f=0,48$ , a dla stopu Ti6Al7Nb był równy  $f=0,37$ .

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że na skutek azotowania jarzeniowego oraz obróbki dwustopniowej następuje istotny wzrost odporności na zużycie przez tarcie tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb.



— tytan- stan dostawy    — Ti6Al7Nb- stan dostawy    — warstwa azotowana - tytan  
— warstwa azotowana - Ti6Al7Nb    — warstwa niklowo-fosforowa – Ti6Al7Nb

Rys. 33. Wartość współczynnika tarcia podczas współpracy badanych próbek z kulką  $Al_2O_3$  w zakresie pomiarowym do 60 cykli ( $F_n=2N$ ,  $n=60\text{obr/min}$ ,  $R=2\text{mm}$ )



## 8.2. Analiza topografii powierzchni materiału w stanie dostawy i po obróbce powierzchniowej za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM)

Analizę topografii powierzchni wykonano za pomocą mikroskopu sił atomowych, skonstruowanym w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie. Analizę przeprowadzono dla tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy oraz dla warstw azotowanych i warstwy niklowo-fosforowej.

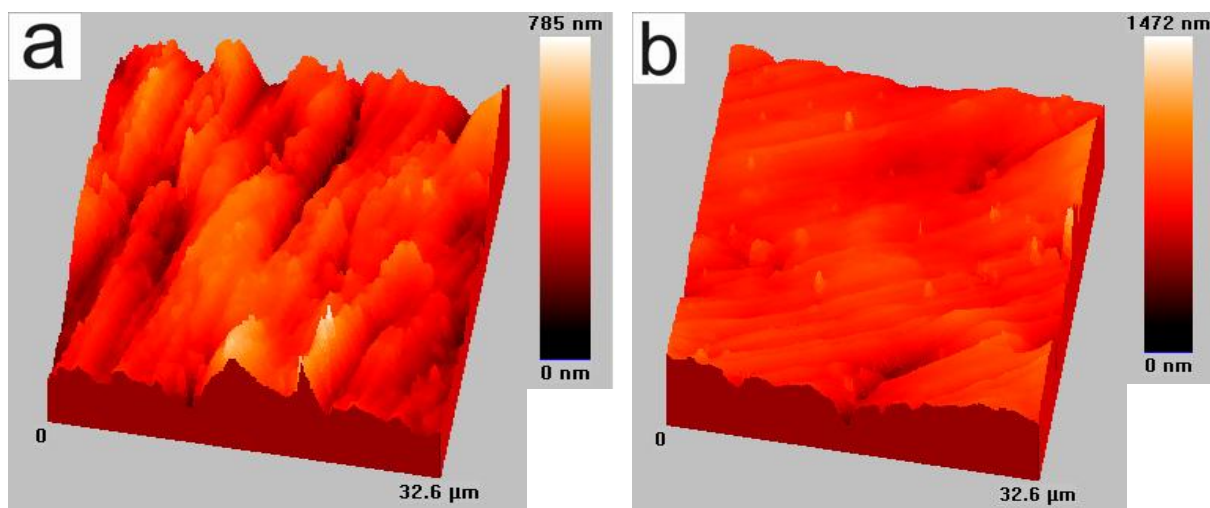
### a) stan dostawy

W tabeli 12 zebrano wyniki analizy topografii powierzchni tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy.

Tabela 12. Wartości parametrów chropowatości badanych materiałów w stanie dostawy

parametry chropowatości [ $\mu\text{m}$ ]	materiał	
	tytan	Ti6Al7Nb
$R_t$	$0,72 \pm 0,09$	$1,27 \pm 0,2$
$R_a$	$0,07 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$
$R_q$	$0,09 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$
SAF	$1,01 \pm 0,001$	$1,01 \pm 0,003$

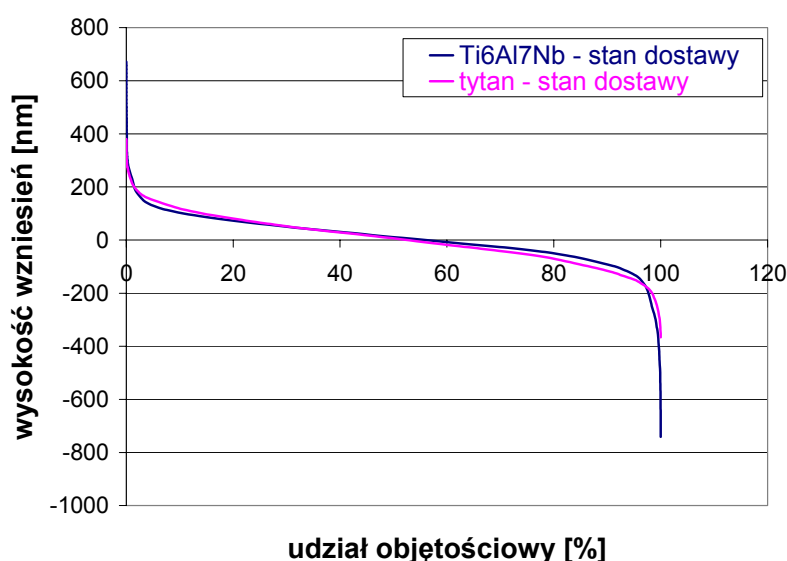
Topografia powierzchni badanych materiałów została przedstawiona na rys. 34.



Rys. 34. Topografia powierzchni tytanu technicznego (a) i stopu Ti6Al7Nb (b) w stanie dostawy

Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono krzywą nośności profilu chropowatości (AFC) dla badanych materiałów (rys. 35)

Krzywa nośności profilu informuje o kształcie profilu powierzchni i pośrednio o jej odporności na ścieranie. Mały kąt nachylenia krzywej oznacza, że dana powierzchnia pozbawiona jest wierzchołków, a przez to może charakteryzować się dużą odpornością na ścieranie. W przypadku powierzchni o ostrych wierzchołkach, kąt nachylenia krzywej jest duży, a odporność na ścieranie takiej powierzchni prawdopodobnie będzie słaba. Informację o stopniu rozwinięcia powierzchni wnosi także parametr SAF.



Rys. 35. Krzywe nośności profilu tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy

Wartości parametrów chropowatości z wyjątkiem parametru  $R_t$ , dla obu badanych materiałów w stanie dostawy są zbliżone. Podobnie, kąt nachylenia krzywych nośności profilu jest podobny, a krzywe częściowo się ze sobą pokrywają.

#### b) warstwy azotowane i warstwa niklowo-fosforowa

W tabeli 13 przedstawiono wyniki badania topografii powierzchni warstwy azotowanej wytworzonej na tytanie technicznym oraz warstwy azotowanej i niklowo-fosforowej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb.

Chropowatość otrzymanych warstw była zróżnicowana w zależności od materiału podłoża i zastosowanej obróbki powierzchniowej. Najmniejszą chropowatością

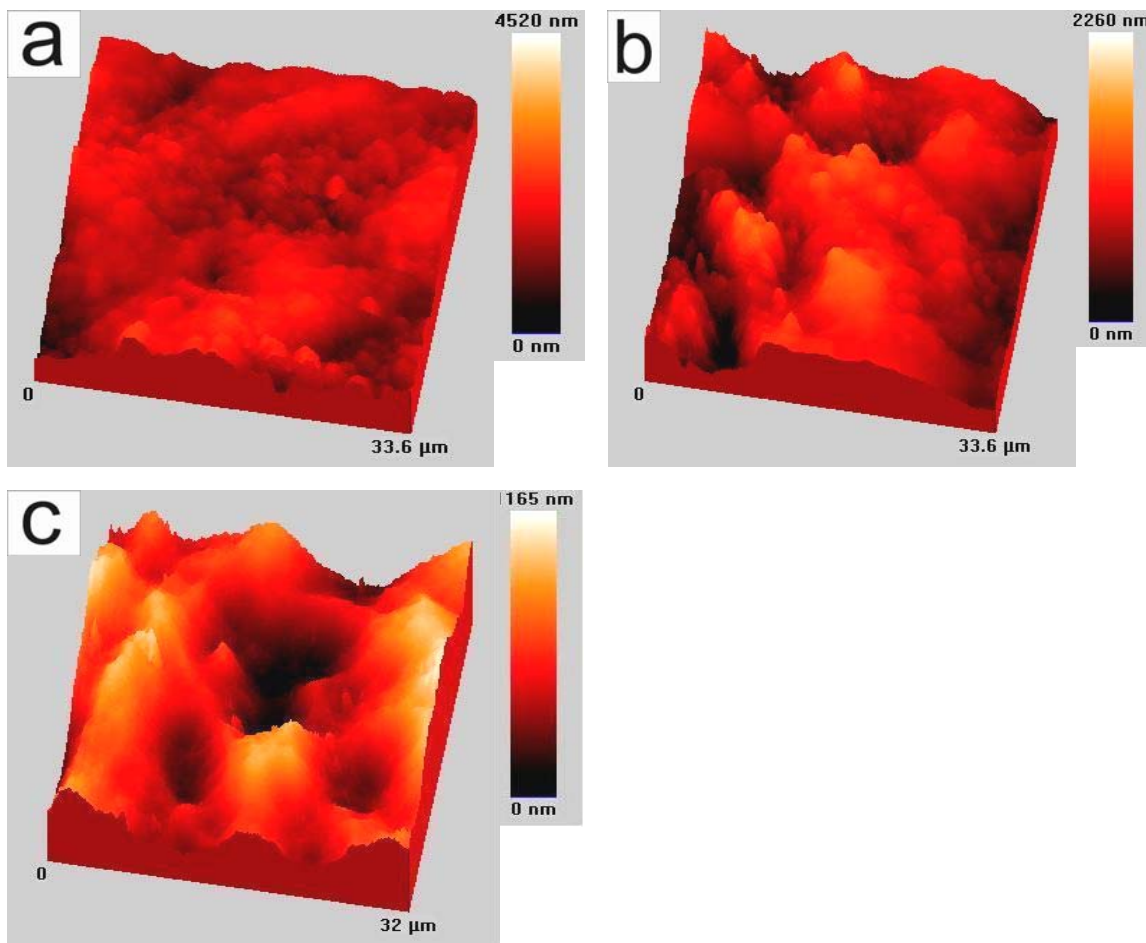
charakteryzowała się warstwa niklowo-fosforowa, natomiast warstwa azotowana wytworzona na tytanie technicznym posiadała parametry chropowatości o największej wartości. Na rys. 36 została przedstawiona topografia powierzchni warstw azotowanych i warstwy niklowo-fosforowej.

Tabela. 13. Parametry chropowatości warstw wytworzonych na tytanie technicznym i stopie Ti6Al7Nb

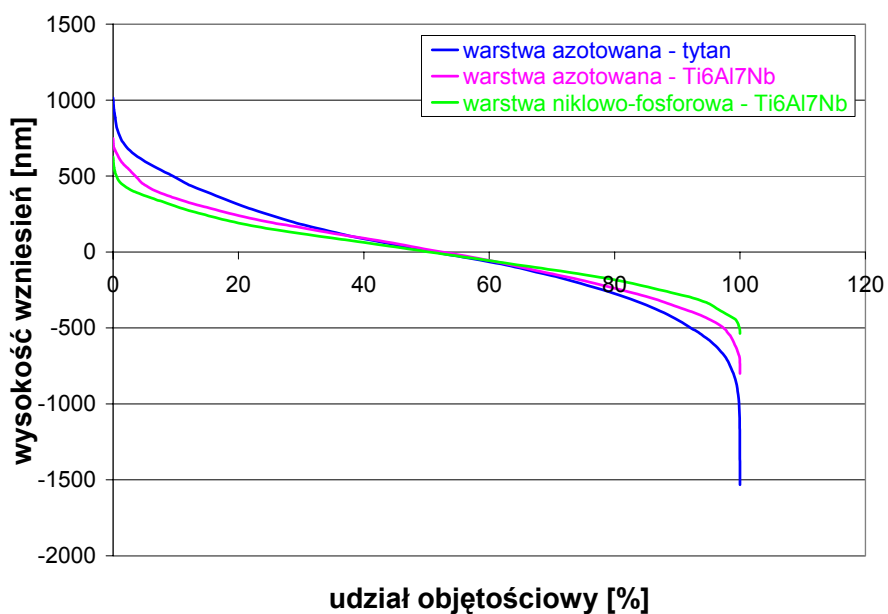
Parametry chropowatości [ $\mu\text{m}$ ]	warstwa		
	temperatura obróbki jarzeniowej [ $^{\circ}\text{C}$ ]		
	900		800
	azotowana -tytan	azotowana - Ti6Al7Nb	niklowo-fosforowa - Ti6Al7Nb
$R_t$	$2,4\pm 0,24$	$1,7\pm 0,18$	$1,31\pm 0,15$
$R_a$	$0,29\pm 0,05$	$0,20\pm 0,03$	$0,19\pm 0,04$
$R_q$	$0,36\pm 0,06$	$0,26\pm 0,05$	$0,24\pm 0,05$
SAF	$1,111\pm 0,01$	$1,042\pm 0,005$	$1,012\pm 0,002$

Na rys. 37 przedstawiono krzywe nośności profilu badanych warstw, sporządzone na podstawie otrzymanych parametrów topografii powierzchni.

Największy kąt nachylenia stycznej do krzywej nośności profilu uzyskano dla warstwy azotowanej otrzymanej na tytanie technicznym, co świadczy o dużym stopniu rozwinięcia powierzchni. Kąty nachylenia stycznej do krzywej dla warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb oraz dla warstwy niklowo-fosforowej nie różniły się znacznie, co wskazuje na podobny stopień rozwinięcia powierzchni obu warstw. Również parametr SAF, opisujący stopień rozwinięcia powierzchni, miał dla tych warstw zbliżoną wartość (tabela 13).



Rys. 36. Topografia powierzchni warstwy azotowanej wytworzonej na tytanie technicznym (a), na stopie Ti6Al7Nb (b) oraz warstwy niklowo-fosforowej, otrzymanej na stopie Ti6Al7Nb (c)



Rys. 37. Krzywa nośności profilu warstw azotowanych i warstwy niklowo-fosforowej

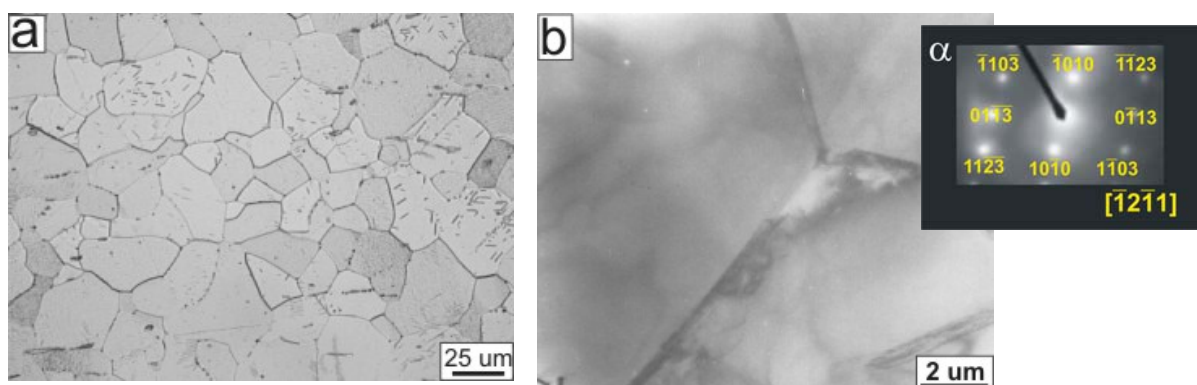
### 8.3. Badania mikrostrukturalne

#### 8.3.1. Mikroskopia świetlna, skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa

##### 8.3.1.1. Stan dostawy

###### a) tytan techniczny

Badania przeprowadzone za pomocą mikroskopu świetlnego oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego ujawniły ziarnistą, jednofazową mikrostrukturę tytanu (rys. 38a,b). Ziarna fazy  $\alpha$  krystalizowały w układzie heksagonalnym zwartym (HZ). Średnia wielkość ziaren na przekroju poprzecznym i wzdłużnym była zbliżona i wynosiła ok. 20  $\mu\text{m}$ .

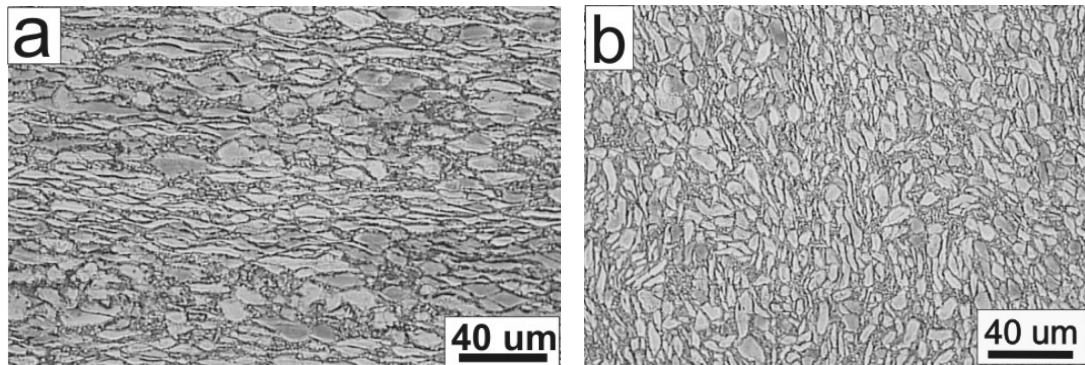


Rys. 38. Mikrostruktura tytanu technicznego w stanie dostawy, obserwowana za pomocą LM (a) i TEM wraz z dyfraktogramem elektronowym z fazy  $\alpha$  (b)

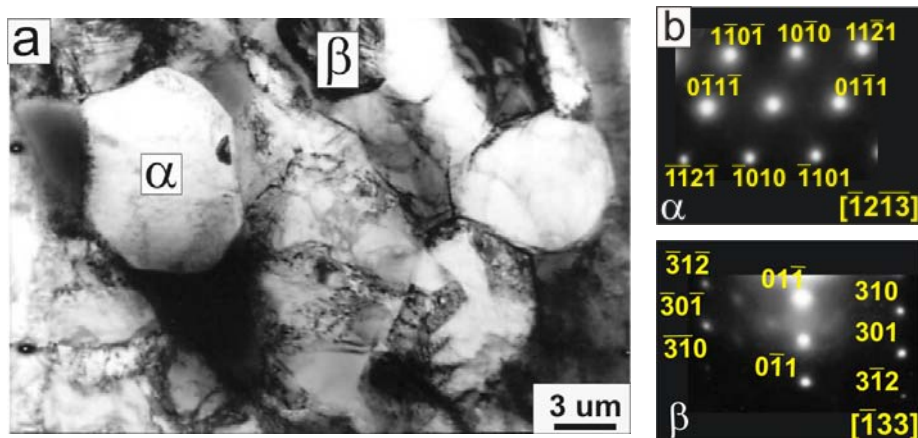
###### b) stop Ti6Al7Nb

Na rys. 39 i 40 przedstawiono mikrostrukturę stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy, obserwowaną za pomocą mikroskopu świetlnego (rys. 39a,b) i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (rys.40). Przeprowadzone badania ujawniły drobnoziarnistą, dwufazową mikrostrukturę stopu Ti6Al7Nb. Analiza fazowa przeprowadzona metodą SAED (rys.40) potwierdziła występowanie fazy  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej (HZ) i fazy  $\beta$  o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (RPC). Obserwowana mikrostruktura charakteryzuje się niejednorodnością. Ziarna fazy  $\alpha$  i  $\beta$  posiadają zróżnicowaną wielkość oraz są wydłużone w kierunku równoległym do osi badanego pręta, co jest widoczne na

przekroju poprzecznym (rys.39b). Wielkość ziaren fazy  $\alpha$  na przekroju poprzecznym próbki wynosi ok.  $3,5\div 18,5\ \mu\text{m}$ , a na przekroju wzdłużnym ok.  $0,5\div 8,5\ \mu\text{m}$ . Udział objętościowy faz  $\alpha$  i  $\beta$  oszacowany za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej wynosi odpowiednio:  $V_\alpha=83\%$  i  $V_\beta=17\%$ . Udział powierzchniowy obu faz obliczony za pomocą programu AnalySIS 3.2 na podstawie obrazów mikrostruktury jest równy:  $S_\alpha=83\%$  i  $S_\beta=17\%$ .

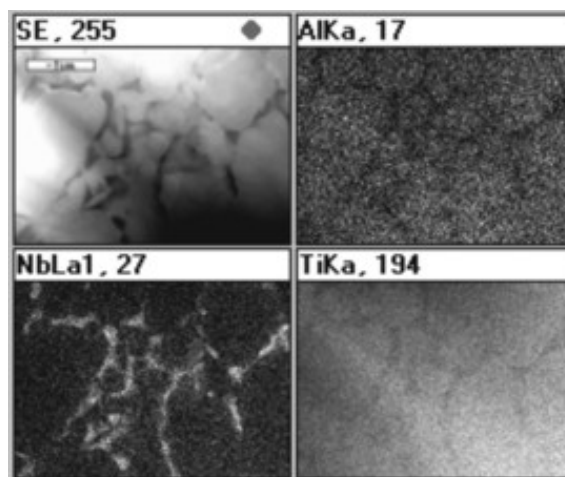


Rys. 39. Mikrostruktura stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy, obserwowana na przekroju poprzecznym (a) i wzdłużnym (b), LM

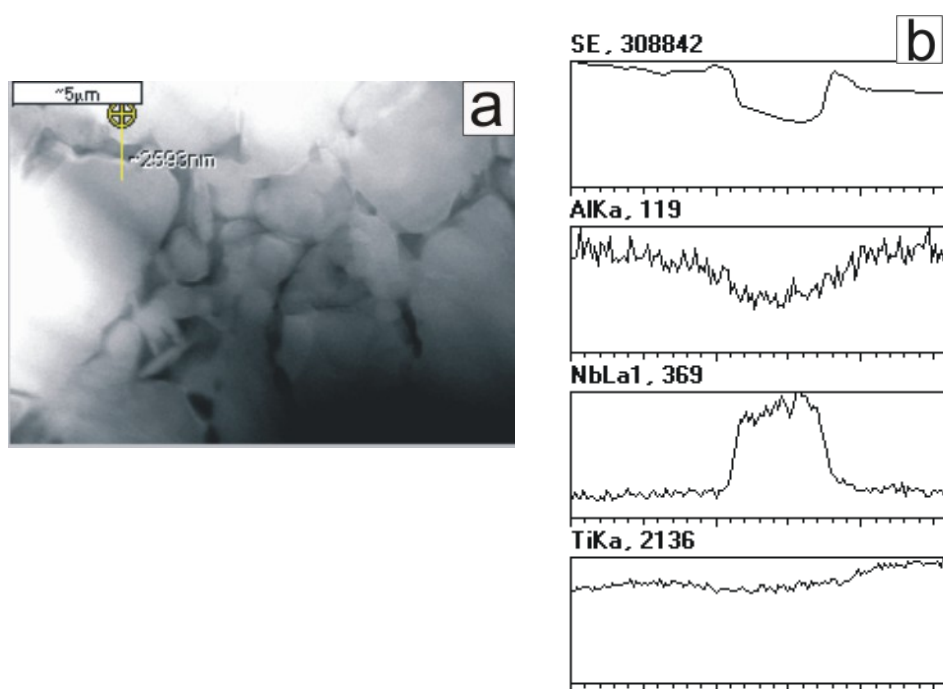


Rys. 40. Mikrostruktura stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy (a), dyfraktogramy elektronowe z fazy  $\alpha$  i  $\beta$ , TEM (b)

Analiza rozkładu pierwiastków w poszczególnych fazach przeprowadzona metodą STEM-EDS (rys. 41) ujawniła występowanie Al w fazie  $\alpha$  oraz obecność Nb w fazie  $\beta$ . Aluminium należy do pierwiastków stabilizujących fazę  $\alpha$  w stopach tytanu, natomiast niob stabilizuje fazę  $\beta$ . W celu podkreślenia różnic w składzie obydwu faz przeprowadzono liniową analizę EDS (rys.42). Analiza wykazała wyraźny wzrost zawartości Nb w fazie  $\beta$  oraz zmniejszoną zawartość Al w odniesieniu do zawartości w/w pierwiastków w fazie  $\alpha$ .



Rys. 41. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie Ti6Al7Nb w stanie dostawy, STEM-EDS



Rys.42. Obraz STEM (a) i spektrum energodispersyjne EDS (b) stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy

### 8.3.1.2. Materiał podłoża

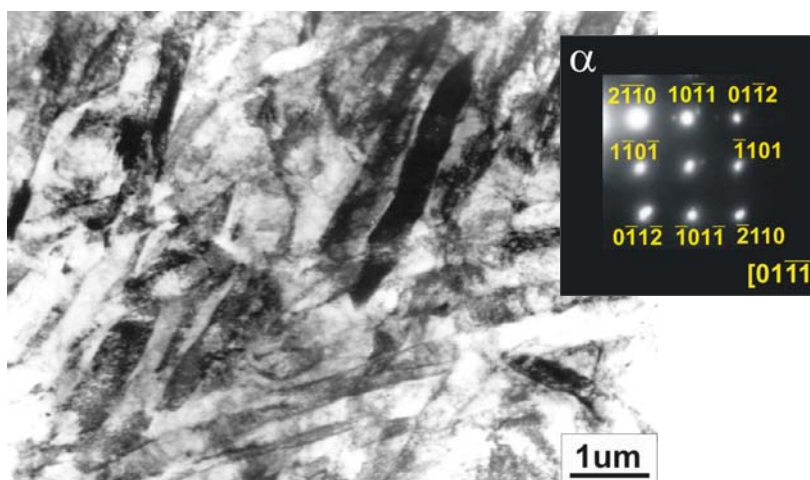
#### a) tytan techniczny po azotowaniu jarzeniowym

Na rys. 43 i 44 przedstawiono mikrostrukturę tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C. Za pomocą LM i TEM obserwowano jednofazową, płytkową mikrostrukturę. Analiza fazowa przeprowadzona metodą SAED (rys. 44) potwierdziła występowanie fazy  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej

(HZ). Płytki fazy  $\alpha$  tworzą kolonie o szerokości ok. 180  $\mu\text{m}$  na przekroju poprzecznym i o szerokości ok. 220  $\mu\text{m}$  na przekroju wzdłużnym. Wielkość ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  wynosiła ok. 610  $\mu\text{m}$  na przekroju poprzecznym i ok. 770  $\mu\text{m}$  na przekroju wzdłużnym. Obserwowano nieciągłość siatki wydzieli fazy  $\alpha$  na granicach ziaren pierwotnej fazy  $\beta$ . W pobliżu granic ziaren pierwotnej fazy  $\beta$  widoczne były wydzielenia fazy  $\alpha$  o nieregularnym kształcie, odbiegającym od płytkowego (rys. 43).



Rys. 43. Mikrostruktura tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C, LM



Rys. 44. Mikrostruktura tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C oraz dyfraktogram elektronowy z fazy  $\alpha$ , TEM

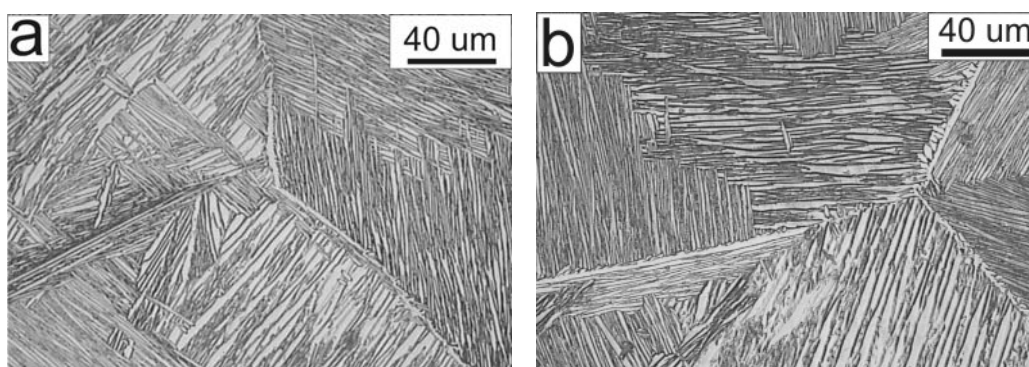
#### b) stop Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym

Mikrostruktura podłoża stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C została przedstawiona na rys. 45 i 46. Wewnątrz ziaren pierwotnej fazy  $\beta$  widoczne są kolonie zbudowane z naprzemianlegle ułożonych



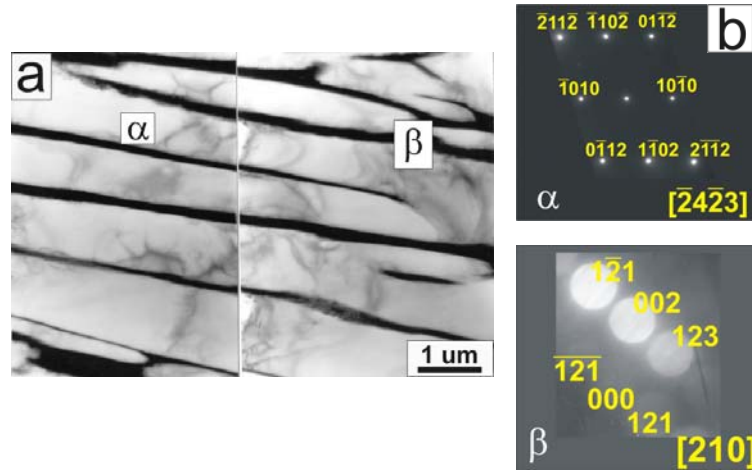
płytek faz  $\alpha$  i  $\beta$ . Ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  posiadają nieregularny kształt, odbiegający od równoosiowego. Wielkość ziaren pierwotnej fazy  $\beta$  na przekroju poprzecznym i wzdłużnym jest zbliżona i wynosi ok. 390  $\mu\text{m}$ . Kolonie płytek faz  $\alpha$  i  $\beta$  mają zróżnicowaną szerokość, wynoszącą 60  $\mu\text{m}$  na przekroju poprzecznym i 55  $\mu\text{m}$  na przekroju wzdłużnym.

Szerokość płytek fazy  $\alpha$  tworzących kolonie wynosi ok. 0,7  $\mu\text{m}$  na przekroju poprzecznym i ok. 0,75  $\mu\text{m}$  na przekroju wzdłużnym, natomiast szerokość płytek fazy  $\beta$  na przekroju poprzecznym wynosi ok. 0,35  $\mu\text{m}$ , a na przekroju wzdłużnym ok. 0,4  $\mu\text{m}$ . Na granicach ziaren pierwotnej fazy  $\beta$  widoczna jest nieregularna siatka wydzieleni fazy  $\alpha$ . Kolonie płytek przecinają się wzajemnie pod różnymi kątami. Obok drobnych płytek, obserwowano szersze płytki fazy  $\alpha$  (rys.45a).

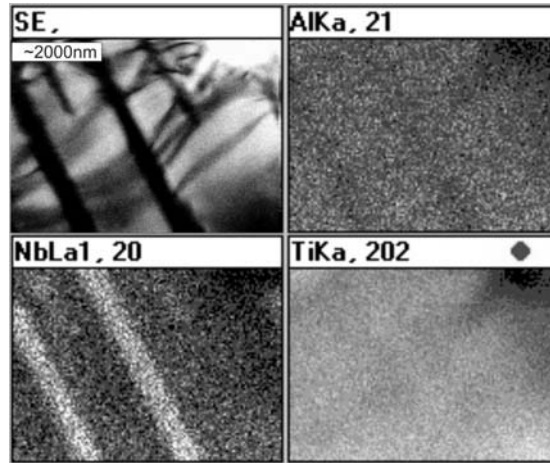


Rys. 45. Mikrostruktura stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C, przekrój poprzeczny LM (a), przekrój wzdłużny SEM (b)

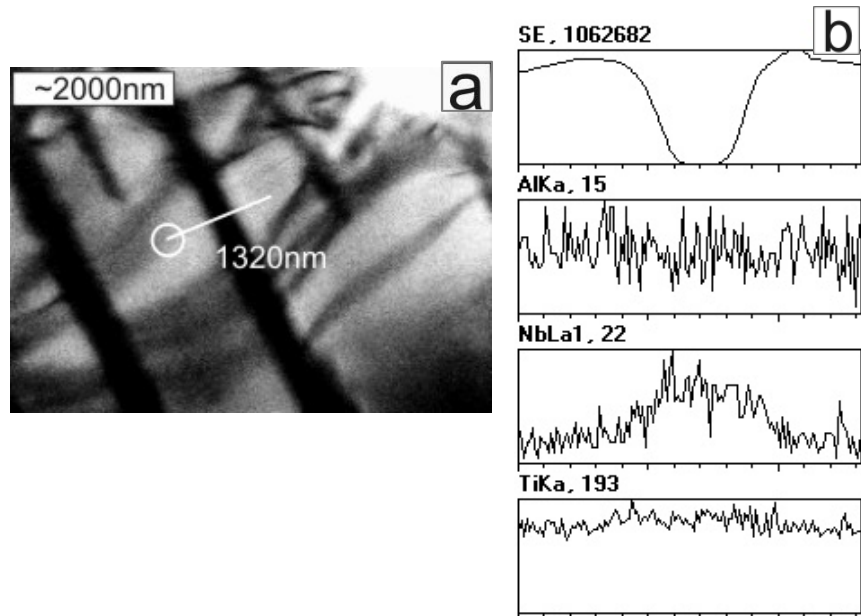
Identyfikacja fazowa przeprowadzona za pomocą SAED potwierdziła występowanie fazy  $\alpha$  w badanym stopie. Z uwagi na małą szerokość płytek fazy  $\beta$  identyfikację tej fazy wykonano za pomocą NBD (rys.46). Analizę składu chemicznego obu faz przeprowadzono za pomocą powierzchniowej i liniowej energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (STEM-EDS), (rys. 47 i 48). Stwierdzono zwiększoną zawartość niobu w fazie  $\beta$  oraz nieznacznie większą zawartość aluminium w fazie  $\alpha$ , przy względnie stałej zawartości Ti w analizowanym obszarze próbki. Udział objętościowy obu faz oszacowany za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, wynosił odpowiednio:  $V_{\alpha}= 62 \%$  i  $V_{\beta}= 38 \%$ . Na podstawie obrazów mikrostruktury wykorzystując program AnalySIS 3.2 określono udział powierzchniowy faz  $\alpha$  i  $\beta$ . Udział powierzchniowy badanych faz wynosił odpowiednio:  $S_{\alpha}=71\%$  i  $S_{\beta}= 29\%$ .



Rys. 46. Mikrostruktura stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C, TEM (a), dyfraktogramy elektroniczne z fazy  $\alpha$  i  $\beta$ , TEM (b)



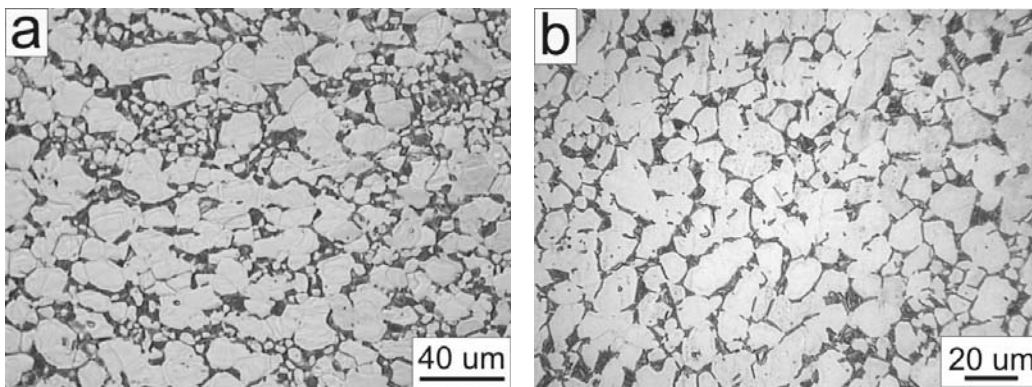
Rys. 47. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C, STEM-EDS



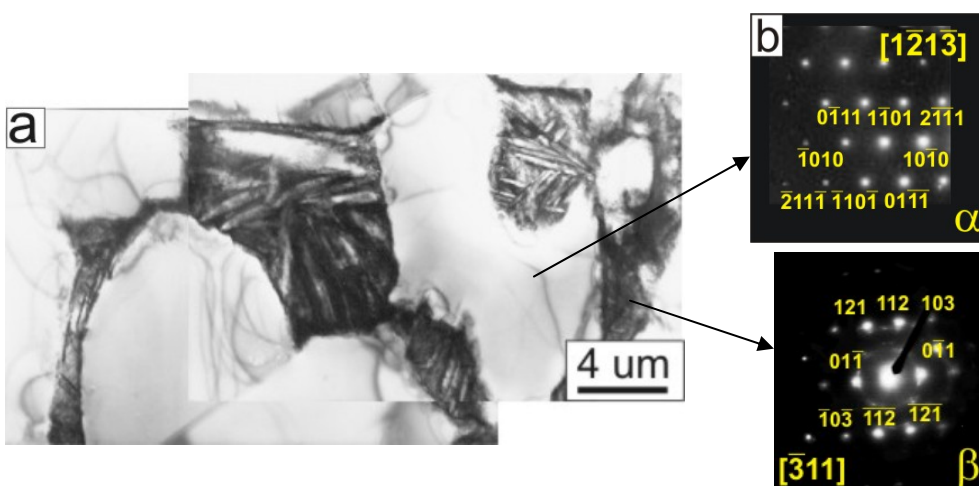
Rys. 48. Obraz STEM (a) i spektrum energodispersyjne EDS (b) stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C

c) stop  $Ti6Al7Nb$  po dwustopniowej obróbce powierzchniowej

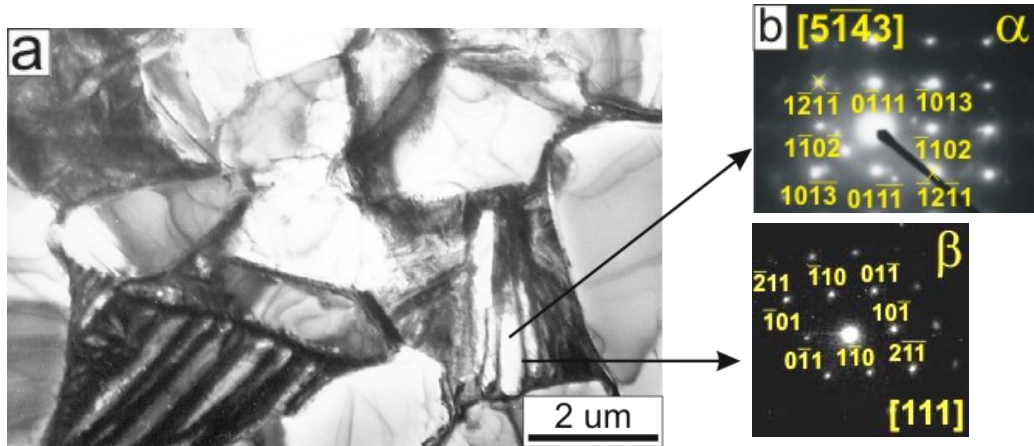
Na rys. 49 przedstawiono mikrostrukturę stopu  $Ti6Al7Nb$  po dwustopniowej obróbce powierzchniowej w temperaturze  $800^{\circ}C$ . Widoczne są pierwotne ziarna fazy  $\alpha$  oraz drobne, wtórne wydzielienia fazy  $\alpha$  w kształcie płytek, w osnowie fazy  $\beta$ . Na przekroju poprzecznym próbki obserwowano większy udział pierwotnych, drobnych ziaren fazy  $\alpha$  niż na przekroju wzdłużnym (rys.49a,b). Identyfikacja fazowa przeprowadzona metodą SAED potwierdziła występowanie fazy  $\alpha$  (HZ) oraz fazy  $\beta$  (RPC) w badanym stopie (rys. 50). Analiza fazowa obszaru przedstawionego na rys. 51 potwierdziła obecność drobnych wtórnych płytek fazy  $\alpha$  o strukturze HZ w osnowie fazy  $\beta$  o strukturze RPC.



Rys. 49. Mikrostruktura stopu  $Ti6Al7Nb$  po dwustopniowej obróbce powierzchniowej w temperaturze  $800^{\circ}C$ , przekrój poprzeczny (a), przekrój wzdłużny (b), LM

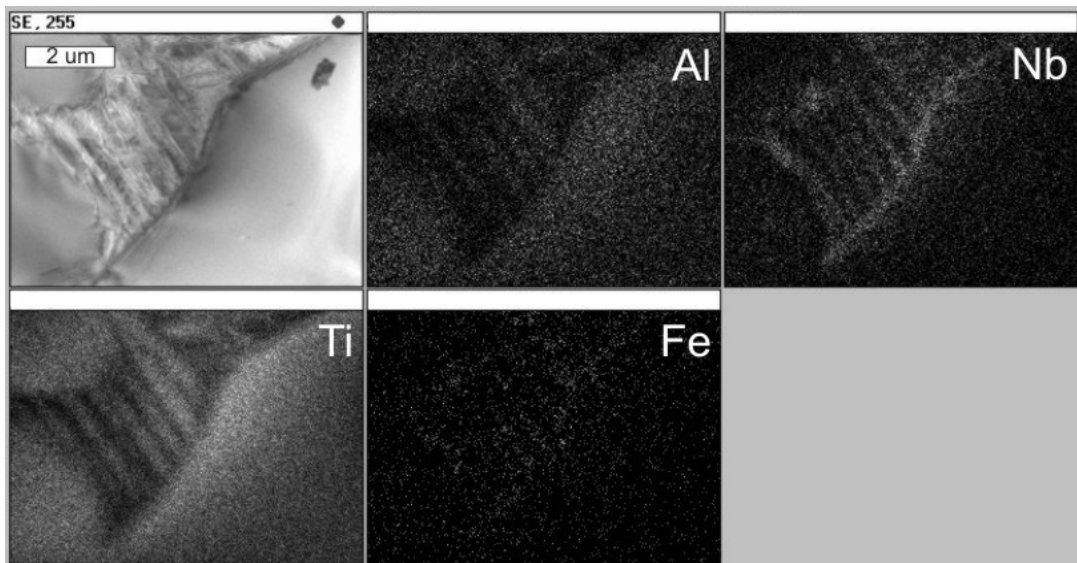


Rys. 50. Mikrostruktura stopu  $Ti6Al7Nb$  po dwustopniowej obróbce powierzchniowej (a), dyfraktogramy elektronowe z fazy  $\alpha$  i  $\beta$ , TEM (b)



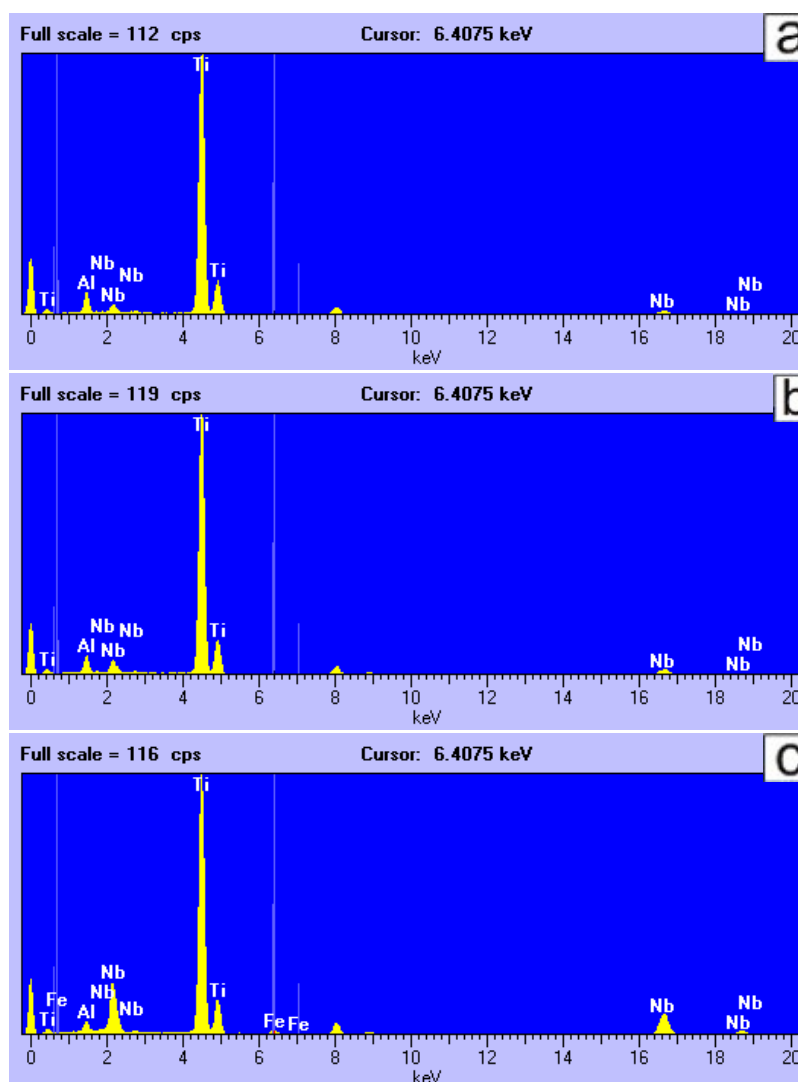
Rys. 51. Wtórne płytkowe wydzielenia fazy  $\alpha$  w stopie  $Ti6Al7Nb$  po dwustopniowej obróbce powierzchniowej (a), dyfraktogramy elektronowe z fazy  $\alpha$  i  $\beta$ , TEM (b)

Wykonano analizę składu chemicznego obu faz za pomocą powierzchniowej i punktowej energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (STEM-EDS). Stwierdzono zwiększoną zawartość Al i Ti w pierwotnej fazie  $\alpha$  i w płytkowych wtórnych wydzieleniach fazy  $\alpha$  oraz zwiększoną zawartość Nb i Fe w fazie  $\beta$  (rys. 52 i 53).



Rys. 52. Mapa rozkładu pierwiastków w stopie  $Ti6Al7Nb$  po dwustopniowej obróbce powierzchniowej w temperaturze  $800^{\circ}C$ , STEM-EDS

Udział objętościowy faz  $\alpha$  i  $\beta$  oszacowany za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej wyniósł odpowiednio:  $V_{\alpha}=82\%$  i  $V_{\beta}=18\%$ , a udział powierzchniowy obu faz obliczony za pomocą programu AnalySIS 3.2 na podstawie obrazów mikrostruktury otrzymanych za pomocą LM i SEM był równy  $S_{\alpha}=83\%$  i  $S_{\beta}=17\%$ .

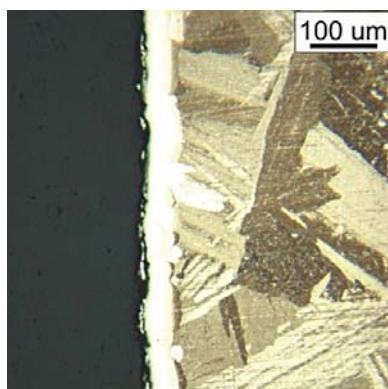


Rys. 53. Spektrom energorozdzielcze EDS z pierwotnych ziaren fazy  $\alpha$  (a), wtórnych płytkowych wydzielen fazy  $\alpha$  (b) oraz z ziaren fazy  $\beta$  (c) obserwowanych w stopie Ti6Al7Nb po dwustopniowej obróbce powierzchniowej w temperaturze 800°C

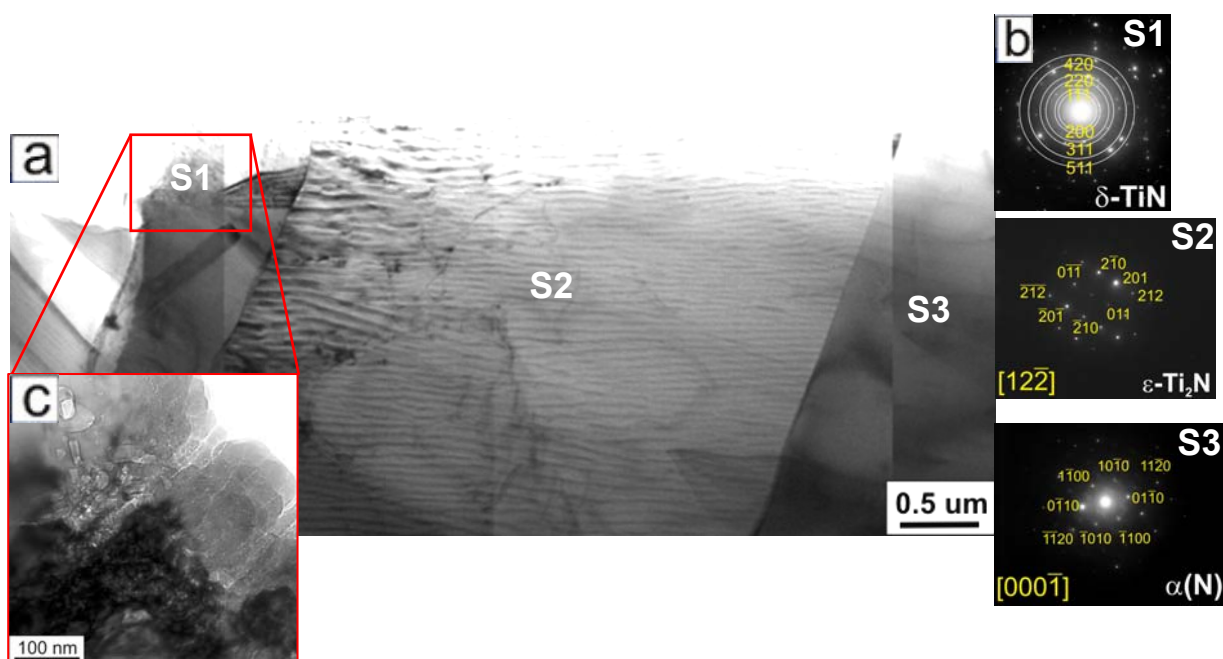
### 8.3.1.3. Warstwy azotowane i warstwa niklowo-fosforowa

#### a) warstwa azotowana wytworzona na tytanie technicznym w temperaturze 900°C

Na rys. 54 przedstawiono mikrostrukturę warstwy azotowanej wytworzonej na tytanie technicznym w temperaturze 900°C oraz materiału podłoża, obserwowaną na przekroju poprzecznym za pomocą LM. Warstwa azotowana charakteryzowała się równomierną granicą rozdziału warstwa-materiał podłoża. Grubość warstwy azotowanej była w przybliżeniu jednakowa na całej obserwowanej powierzchni i wynosiła ok. 45  $\mu\text{m}$ .



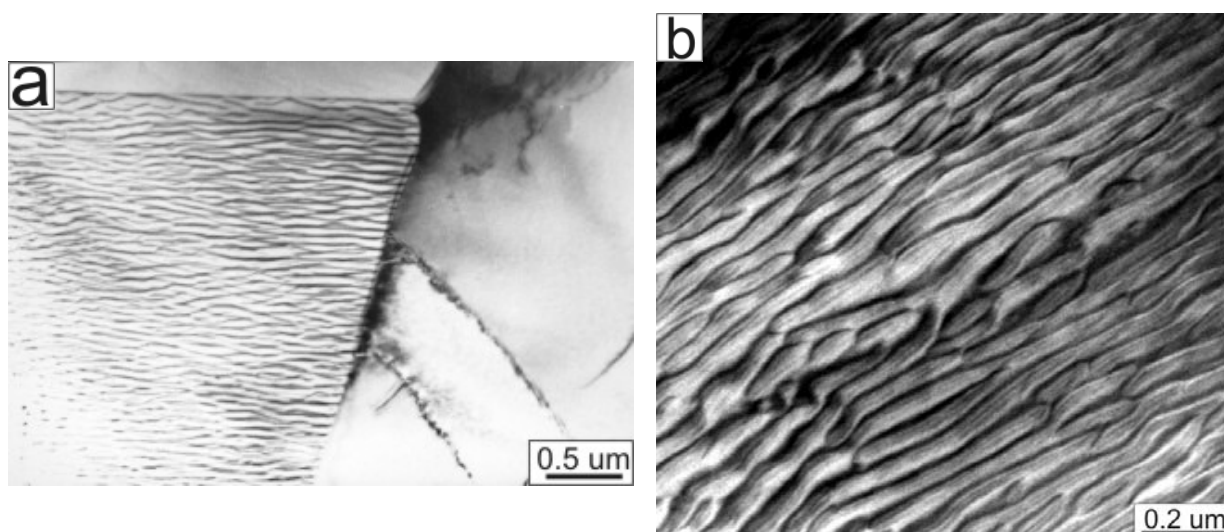
Rys. 54. Mikrostruktura tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C, przekrój poprzeczny, LM



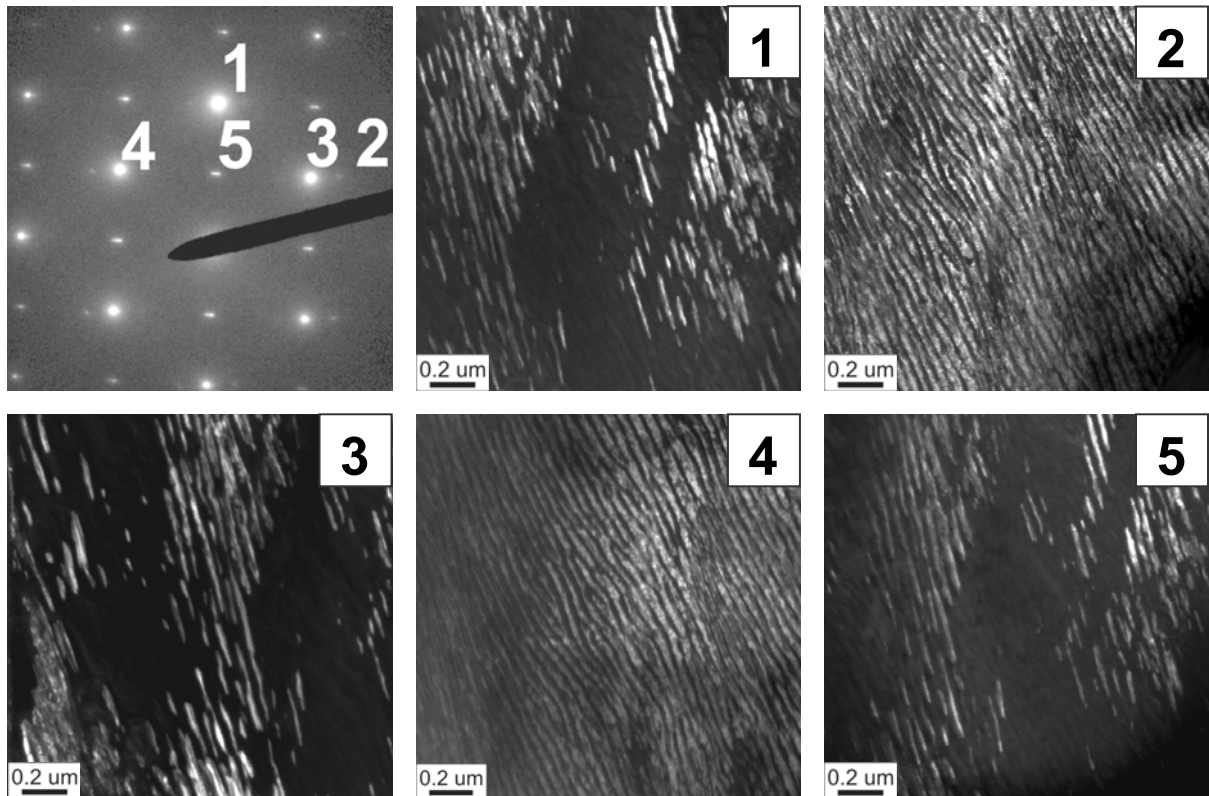
Rys. 55. Mikrostruktura warstwy azotowanej wytworzonej na tytanie technicznym w temperaturze 900°C, obserwowana na cienkiej folii z przekroju poprzecznego, TEM (a), dyfraktogramy elektronowe z poszczególnych stref warstwy (b) oraz nanokrystaliczna strefa  $\delta$ -TiN (c), TEM

Szczegółowe badania mikrostrukturalne warstwy azotowanej przeprowadzone na cienkiej folii TEM z przekroju poprzecznego próbki, wykazały złożony charakter otrzymanej warstwy (rys. 55). Na podstawie różnic morfologicznych oraz krystalograficznych, wyróżniono trzy strefy składające się na warstwę azotowaną. Najbardziej zewnętrzna strefa została zidentyfikowana jako nanokrystaliczna faza  $\delta$ -TiN o strukturze regularnej ściennie centrowanej typu NaCl. O nanokrystalicznym charakterze tej strefy świadczy wielkość ziarna (od 10 do 60 nm) określona za pomocą TEM oraz widoczne na dyfraktogramie elektronowym pierścienie refleksów, co jest charakterystyczne dla drobnokrystalicznych faz (rys. 55b,c). Grubość strefy

$\delta$ -TiN wynosi ok. 1  $\mu\text{m}$ . Kolejną strefę tworzy faza  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N krystalizująca w sieci tetragonalnej prymitywnej, zbudowana z dużych kolumnowych ziaren (rys. 55a). Grubość tej strefy wynosi ok. 2,5÷3,7 $\mu\text{m}$ . W obszarze tej strefy obserwowano ziarna fazy  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N o charakterystycznej mikrostrukturze (rys. 56a,b). Na rys. 57 przedstawiono obrazy mikrostruktury TEM wybranego ziarna ze strefy  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, otrzymane w ciemnym polu widzenia dla poszczególnych refleksów z fazy  $\varepsilon$ . Powyżej strefy  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, w niektórych miejscach badanej próbki, stwierdzono obecność fazy  $\delta'$ -Ti<sub>2</sub>N o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej. Pod strefą  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, na głębokości powyżej 3,7  $\mu\text{m}$  od powierzchni warstwy, znajduje się dyfuzyjna strefa wzbogacona w azot, tworzona przez międzywęzłowy roztwór azotu w tytanie  $\alpha$ , oznaczona jako  $\alpha\text{Ti(N)}$ .



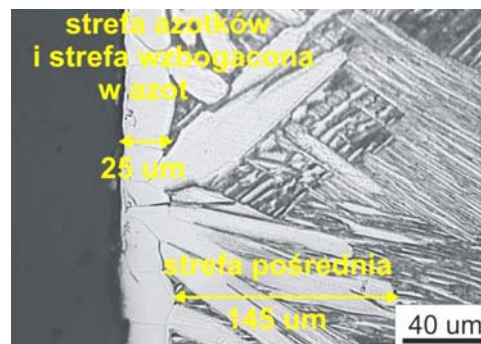
Rys. 56. Mikrostruktura strefy tworzonej przez fazę  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, obserwowanej w warstwie azotowanej otrzymanej na tytanie technicznym (a, b), cienka folia z przekroju poprzecznego, TEM



Rys. 57. Dyfraktogram elektronowy ze strefy tworzonej przez fazę  $\epsilon$ - $Ti_2N$  obserwowanej w warstwie azotowanej otrzymanej na tytanie technicznym oraz mikrostruktura strefy  $\epsilon$ - $Ti_2N$  widoczna w ciemnym polu dla poszczególnych refleksów z fazy  $\epsilon$ ; cienka folia z przekroju poprzecznego, TEM

b) warstwa azotowana wytworzona na Ti6Al7Nb w temperaturze 900°C

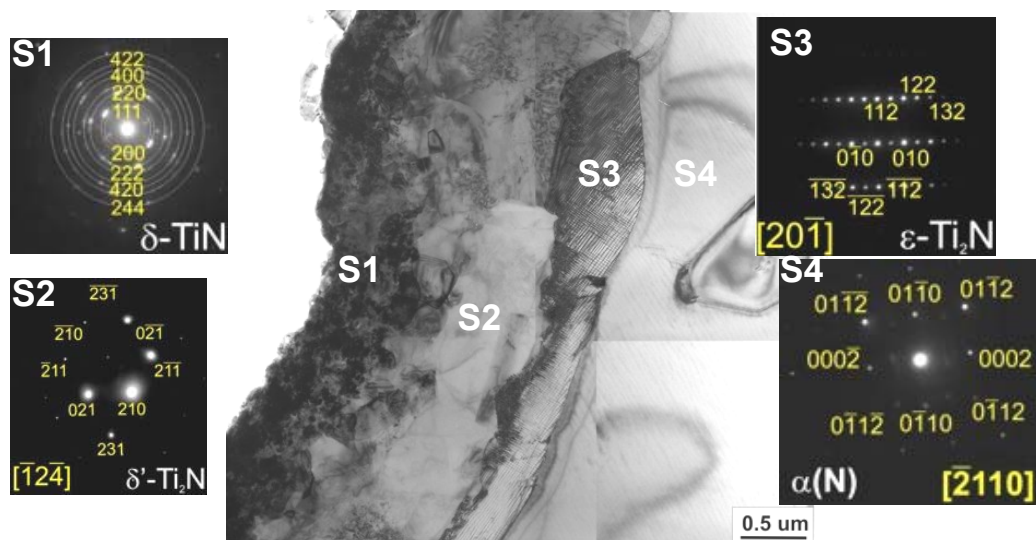
Mikrostrukturę warstwy azotowanej oraz materiału podłoża obserwowaną na przekroju poprzecznym za pomocą LM przedstawiono na rys. 58. Warstwa azotowana zbudowana jest z zewnętrznej strefy azotków i strefy wzbogaconej w azot o grubości ok. 25  $\mu m$ , pod którą znajduje się strefa pośrednia sięgająca do głębokości ok. 165  $\mu m$ , różniąca się morfologicznie od materiału podłoża.



Rys. 58. Mikrostruktura warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti-6Al7Nb w temperaturze 900°C, przekrój poprzeczny, LM



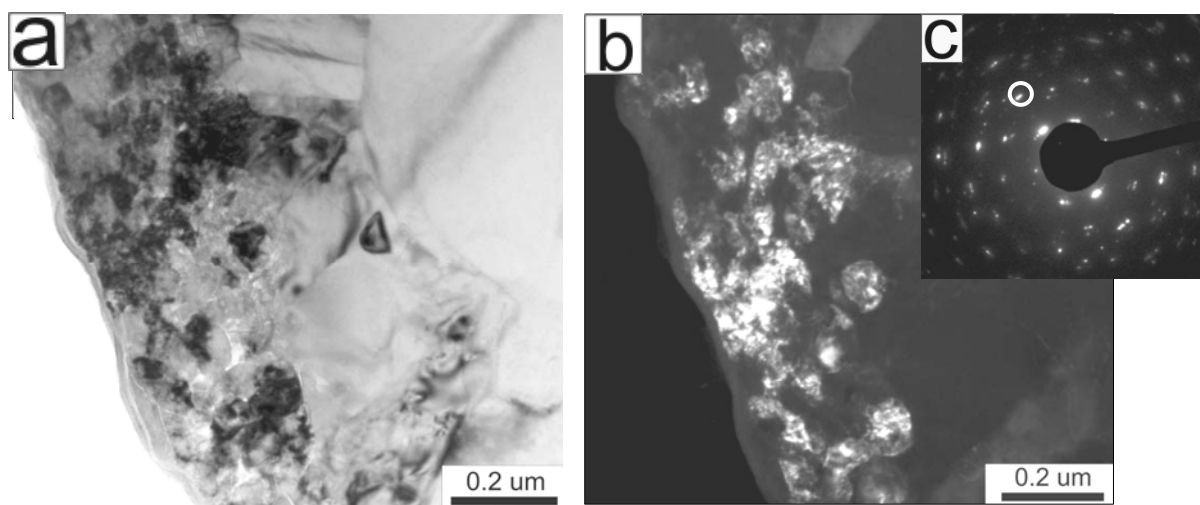
Obserwacje mikrostruktury warstwy azotowanej na cienkich foliach z przekroju poprzecznego za pomocą TEM, ujawniły złożoną budowę warstwy azotowanej, składającej się z czterech stref różniących się pomiędzy sobą morfologią i budową



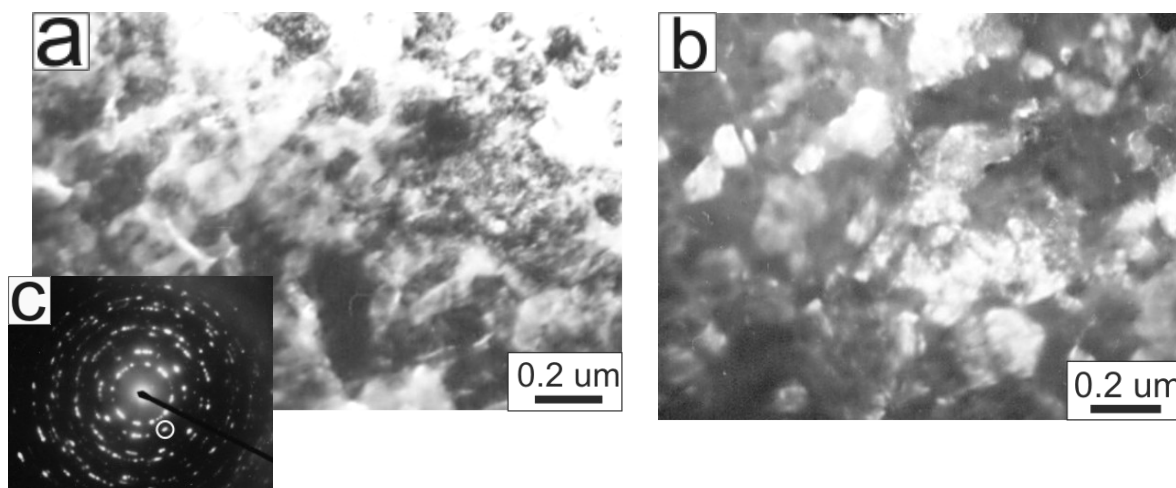
Rys. 59. Mikrostruktura warstwy azotowanej, wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w temperaturze 900°C (cienka folia TEM z przekroju poprzecznego) i dyfraktogramy elektronowe z poszczególnych stref warstwy azotowanej

krystalograficzną (rys. 59). Najbardziej zewnętrzna strefa została zidentyfikowana jako  $\delta$ -TiN o strukturze regularnej ściennie centrowanej typu NaCl. Mikrostruktura nanokrystalicznej strefy  $\delta$ -TiN, obserwowanej na cienkiej folii TEM z przekroju poprzecznego i wzdłużnego, w jasnym i ciemnym polu widzenia została przedstawiona na rys. 60 i 61. Grubość strefy  $\delta$ -TiN wynosi ok. 0,57  $\mu\text{m}$ . Pod strefą  $\delta$ -TiN znajduje się obszar ziaren kolumnowych o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej  $\delta'$ -Ti<sub>2</sub>N. Grubość tej strefy wynosi ok. 1  $\mu\text{m}$ . W strefie tej stwierdzono również obecność fazy Ti<sub>3</sub>AlN o strukturze regularnej prymitywnej. Trzecią strefę o grubości ok. 0,5  $\mu\text{m}$  tworzą duże ziarna o charakterystycznej mikrostrukturze. Zidentyfikowano je jako fazę  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N krystalizującej w sieci tetragonalnej prymitywnej. Ostatnią strefą jest dyfuzyjna strefa utworzona przez fazę  $\alpha$ Ti(N), która w procesie azotowania powstaje w pierwszej kolejności jako efekt dyfuzji azotu w głąb materiału podłoża. Jest to międzywęzłowy roztwór azotu w tytanie  $\alpha$ . Po przekroczeniu koncentracji azotu wynikającej z rozpuszczalności tego pierwiastka w fazie  $\alpha$ , tworzą się strefy azotków tytanu tj. Ti<sub>2</sub>N i TiN.

Wykonano analizę składu chemicznego warstwy azotowanej za pomocą punktowej energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (STEM-EDS). Stwierdzono

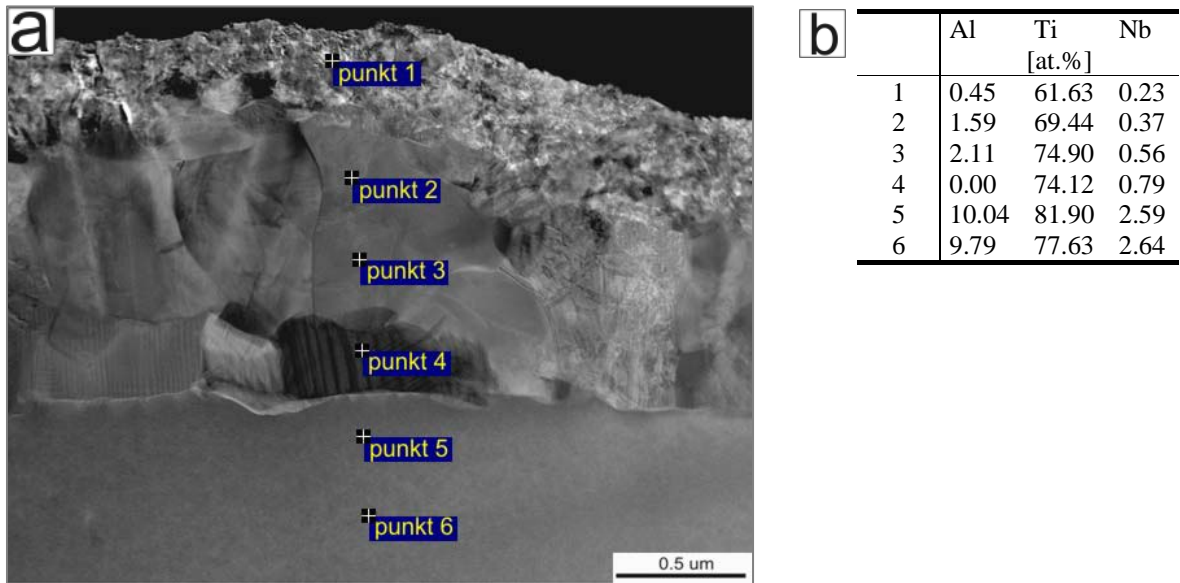


Rys. 60. Mikrostruktura zewnętrznej strefy tworzonej przez fazę  $\delta$ -TiN obserwowana w jasnym (a) i ciemnym (b) polu widzenia z refleksom  $\delta$ -TiN (c), TEM



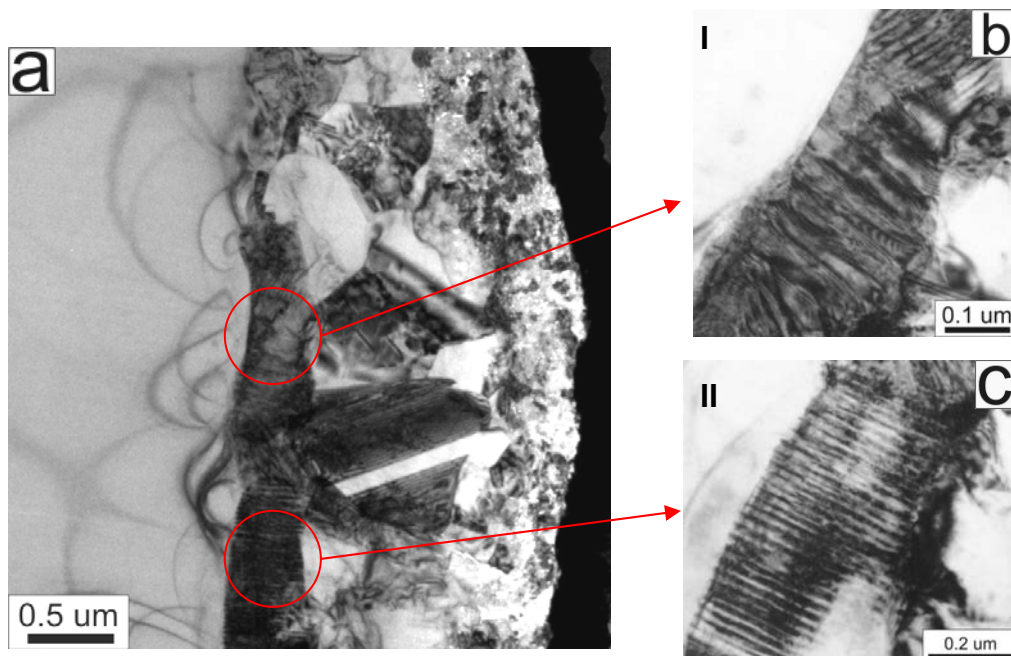
Rys. 61. Mikrostruktura warstwy azotowanej, wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w temperaturze 900°C, obserwowana na cienkiej folii TEM z przekroju wzdłużnego w jasnym (a) i ciemnym (b) polu widzenia z refleksom  $\delta$ -TiN (c)

obniżoną zawartość aluminium i niobu w warstwie azotowanej (rys. 62a,b: pkt. 1-4) w porównaniu do zawartości tych pierwiastków w strefie wpływu azotu (rys. 62a,b: pkt. 5 i 6). Zawartość tytanu rosła wraz ze wzrostem odległości od powierzchni warstwy azotowanej, osiągając największą wartość w punkcie pomiarowym 5 (rys. 62a,b).



Rys. 62. Mikrostruktura warstwy azotowanej otrzymanej na stopie Ti6Al7Nb (a) oraz wyniki punktowej analizy składu chemicznego (b), STEM- EDS

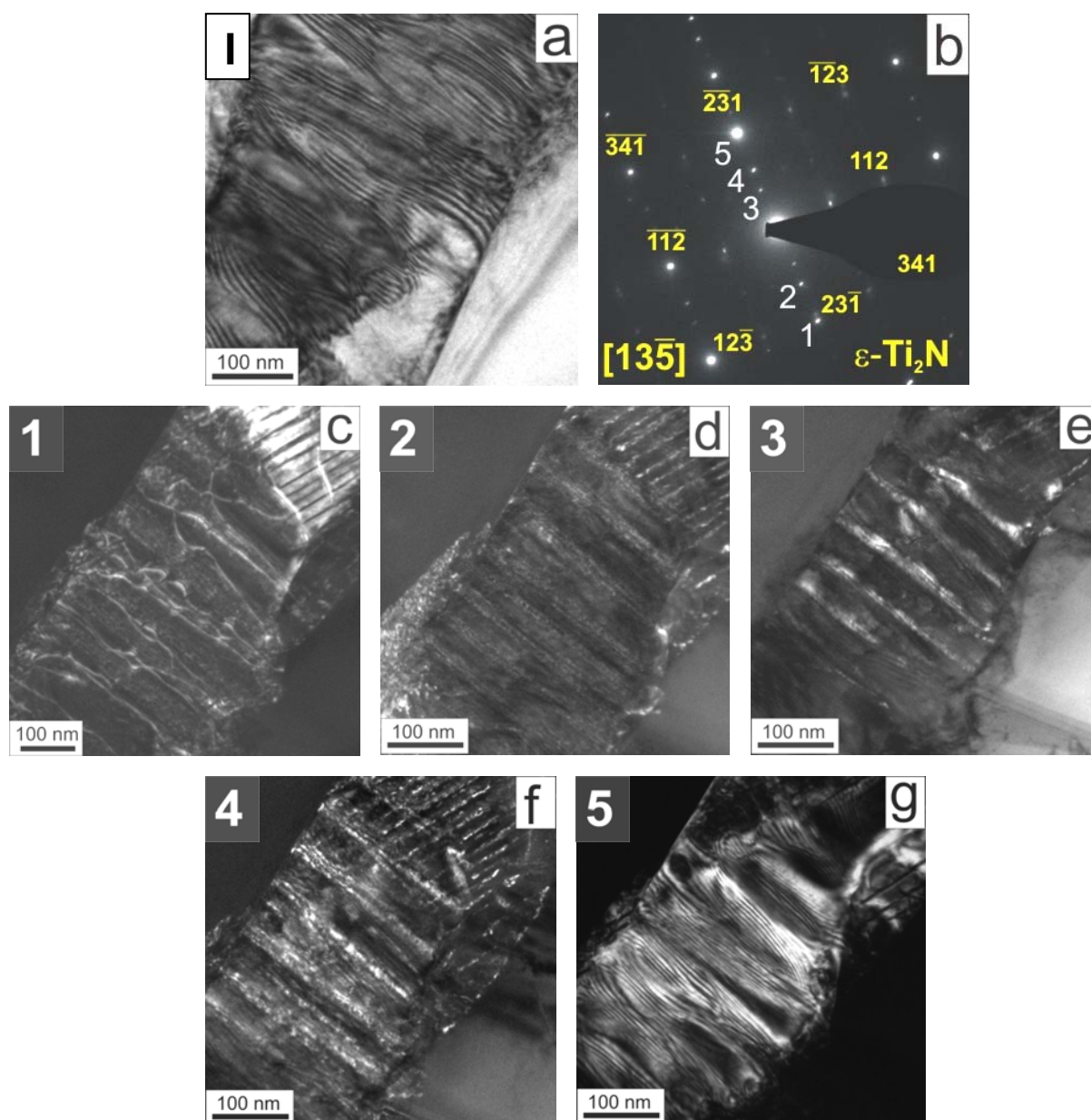
W celu wyjaśnienia rodzaju charakterystycznej mikrostruktury ziaren należących do strefy  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, przeprowadzono dodatkowe, szczegółowe badania mikrostrukturalne tego obszaru. Do analizy wybrano dwa obszary przedstawione na rys. 63.



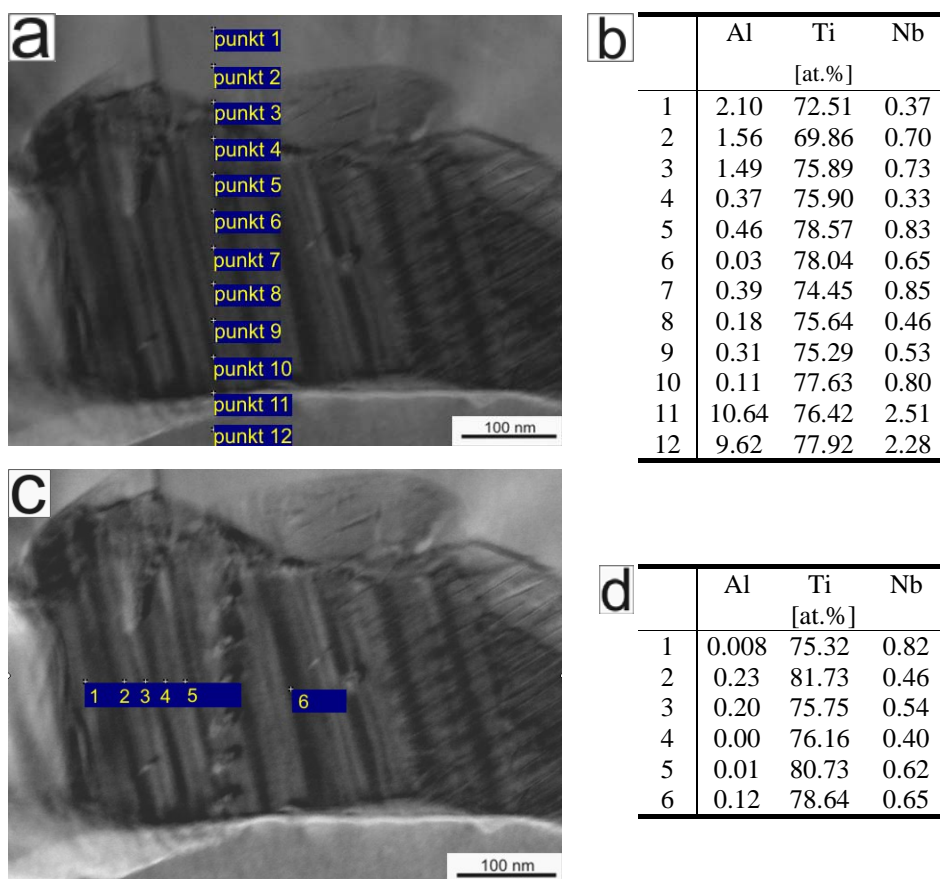
Rys. 63. Mikrostruktura warstwy azotowanej, wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w temperaturze 900°C, obserwowana za pomocą TEM na cienkiej folii z przekroju poprzecznego, wykonanej za pomocą FIB (a), mikrostruktura dwóch analizowanych obszarów ze strefy azotku  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N (b, c)

Analiza fazowa obszaru I przeprowadzona za pomocą programu JEMS na dyfraktogramach elektronowych otrzymanych dla różnych orientacji, potwierdziła występowanie fazy  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N o strukturze tetragonalnej prymitywnej (rys. 64b). Wykonano zdjęcia mikrostruktury obszaru I w ciemnym polu widzenia dla poszczególnych refleksów (rys. 64c-g). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że charakterystyczny obraz mikrostruktury obszaru I (rys. 64a,e) pochodzi od efektu Moiré, wynikającego z nałożenia zdezorientowanych względem siebie, ziaren fazy  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N. Na granicach ziaren tworzą się dyslokacje, widoczne na rys. 65c.

Punktowa analiza składu chemicznego obszaru I wykonana metodą STEM-EDS wykazała bardzo niską zawartość aluminium i niobu oraz dużą zawartość tytanu. Nie stwierdzono znaczących różnic w zawartości w/w pierwiastków pomiędzy poszczególnymi punktami pomiarowymi rozmieszczonymi w kierunkach prostopadłych względem siebie na analizowanym obszarze (rys. 65).



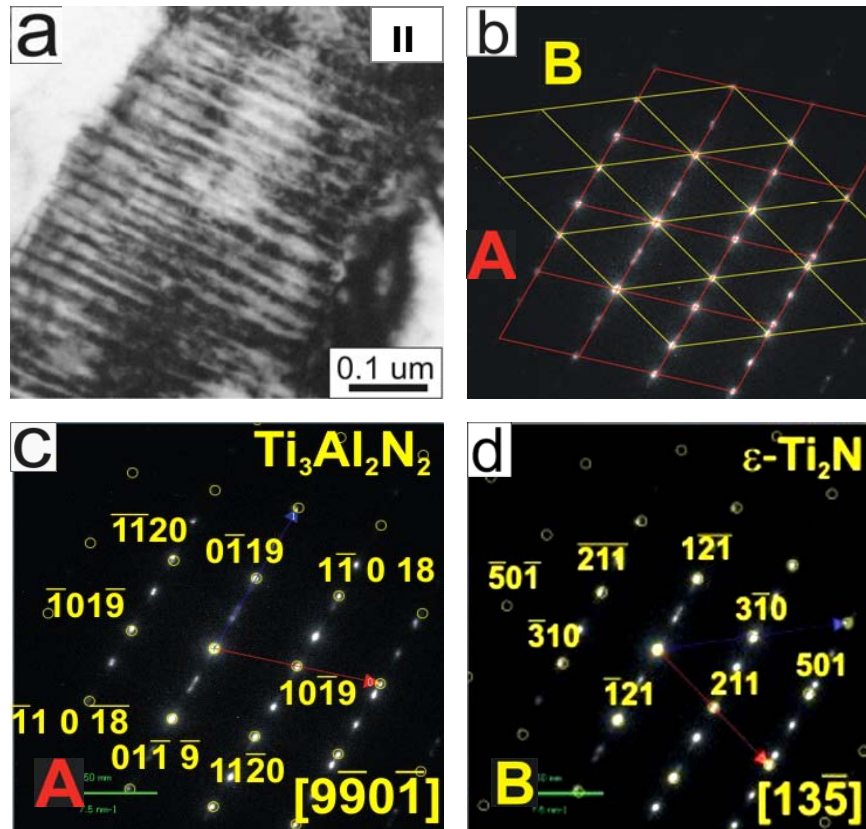
Rys. 64. Mikrostruktura obszaru I ze strefy azotku  $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$  obserwowanego w jasnym polu widzenia w warstwie azotowanej otrzymanej na stopie  $\text{Ti6Al7Nb}$  (a), dyfraktogram elektronowy z badanego obszaru (b) oraz mikrostruktura analizowanego obszaru widziana w ciemnym polu dla poszczególnych refleksów z fazy  $\epsilon$  (c-g), TEM



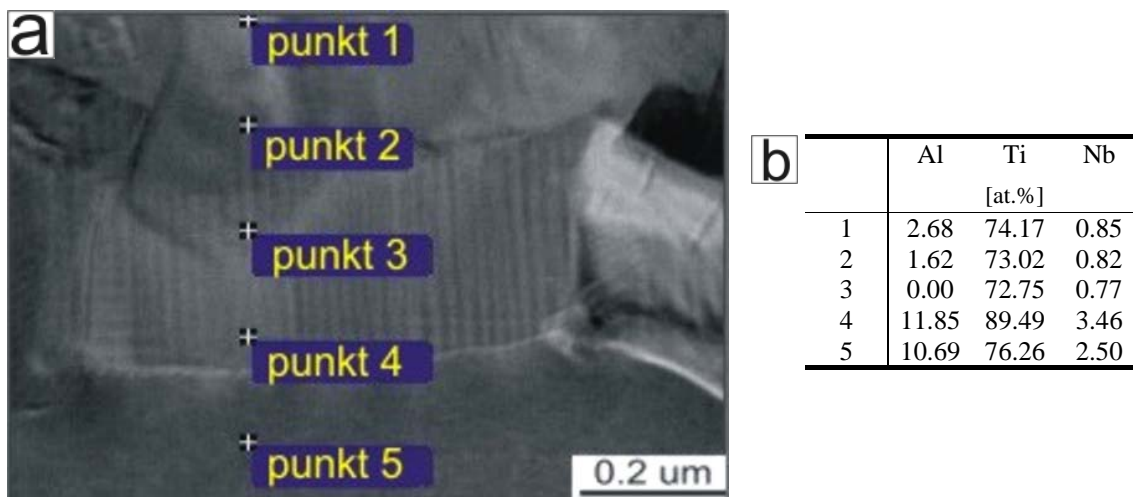
Rys. 65. Mikrostruktura obszaru I ze strefy  $\epsilon$ - $Ti_2N$  obserwowanego w warstwie azotowanej otrzymanej na stopie  $Ti_6Al_7Nb$  (a,c) oraz wyniki punktowej analizy składu chemicznego (b,d), STEM-EDS

Analizę fazową obszaru II przeprowadzono za pomocą metody SAED z wykorzystaniem programu komputerowego JEMS (rys.66). Rozwiązanie dyfraktogramu zamieszczonego na rys. 66b wskazało na obecność dwóch faz w analizowanym obszarze: fazy  $Ti_3Al_2N_2$  o strukturze heksagonalnej prymitywnej (rys. 66c) oraz fazy  $\epsilon$ - $Ti_2N$  o strukturze tetragonalnej prymitywnej (rys. 66d). Dodatkowe refleksy widoczne na dyfraktogramie elektronowym (rys. 66b) pochodzą od dyfrakcji podwójnej.

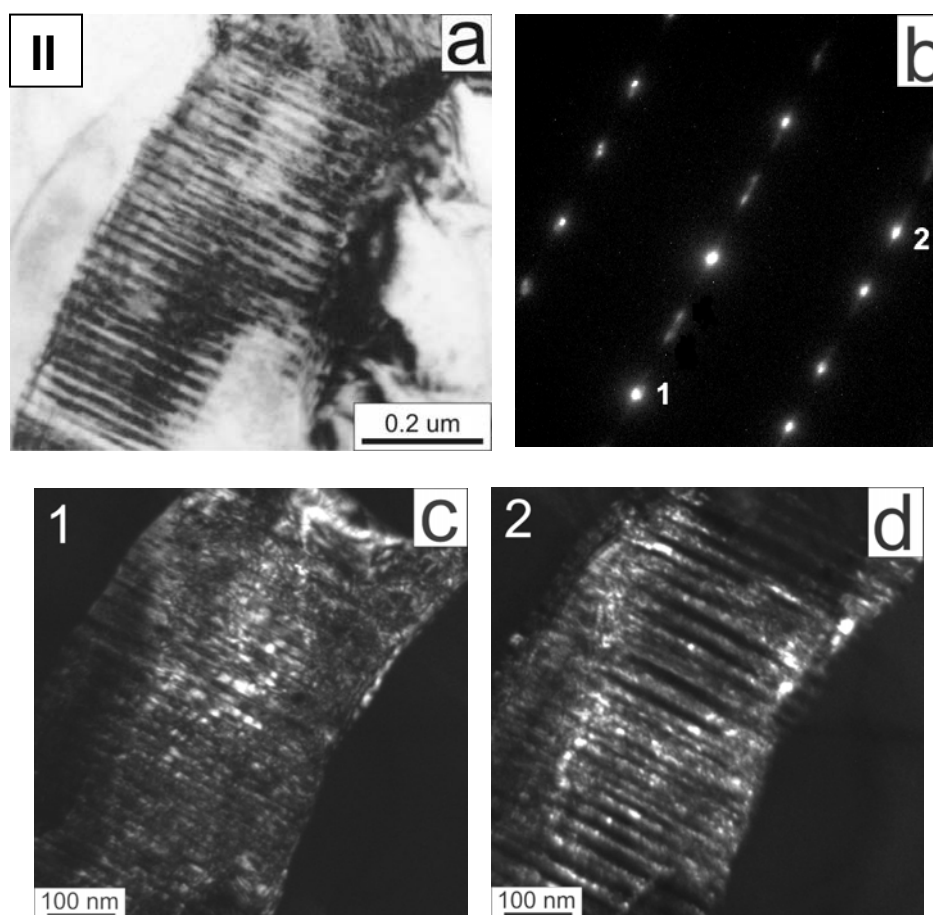
Punktowa analiza składu chemicznego badanego obszaru wykonana metodą STEM-EDS wykazała dużą zawartość tytanu oraz niską zawartość niobu. Stwierdzono natomiast znaczne różnice w zawartości aluminium w zależności od miejsca pomiaru (rys. 67, pkt. 10 i 11). Największą zawartość w/w pierwiastków odnotowano w punkcie pomiarowym 11 (rys. 67). Na rys. 68 przedstawiono obraz mikrostruktury obszaru II otrzymany w jasnym i ciemnym polu widzenia dla poszczególnych refleksów.



Rys. 66. Mikrostruktura obszaru II ze strefy azotku  $\epsilon$ - $Ti_2N$  obserwowanego w warstwie azotowanej otrzymanej na stopie  $Ti_6Al_7Nb$  (a) oraz dyfraktogram elektronowy z badanego obszaru wraz z rozwiązaniami (b-d), TEM



Rys. 67. Mikrostruktura obszaru II ze strefy  $\epsilon$ - $Ti_2N$  obserwowanego w warstwie azotowanej otrzymanej na stopie  $Ti_6Al_7Nb$  (a) oraz wyniki punktowej analizy składu chemicznego z badanego obszaru (b), STEM-EDS

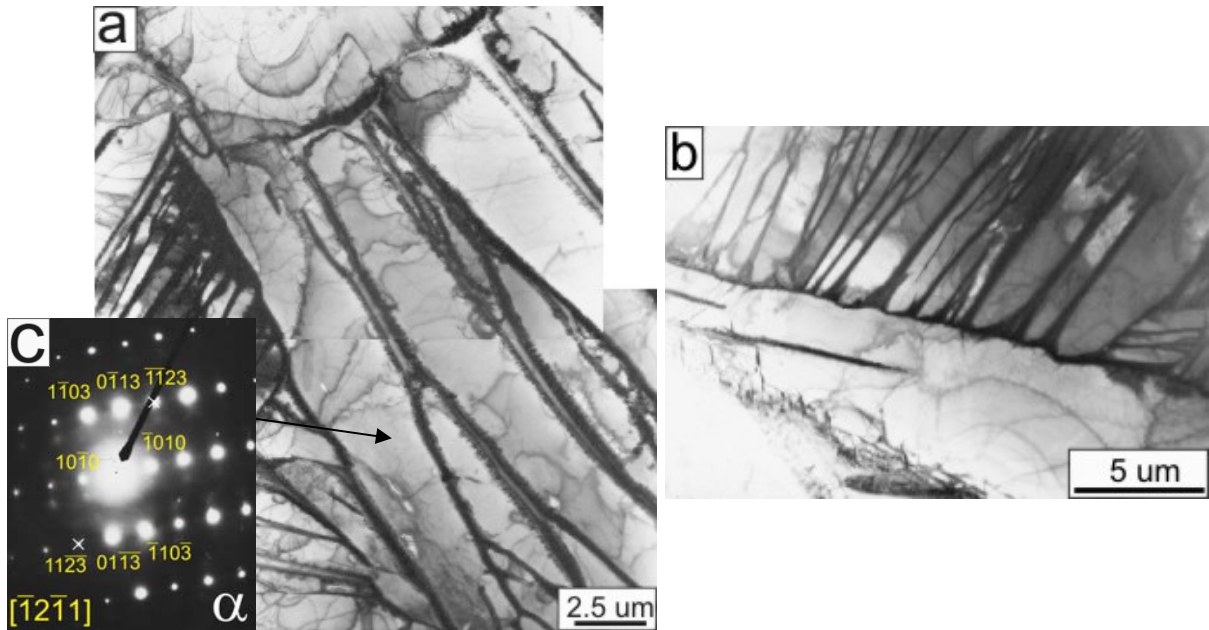


Rys. 68. Mikrostruktura obszaru II ze strefy azotku  $\epsilon$ - $Ti_2N$  obserwowanego w jasnym polu widzenia w warstwie azotowanej otrzymanej na stopie  $Ti6Al7Nb$  (a), dyfraktogram elektronowy z badanego obszaru (b) oraz mikrostruktura analizowanego obszaru widziana w ciemnym polu dla refleksów z fazy  $Ti_3Al_2N_2$  (c) oraz fazy  $\epsilon$ - $Ti_2N$  (d), TEM

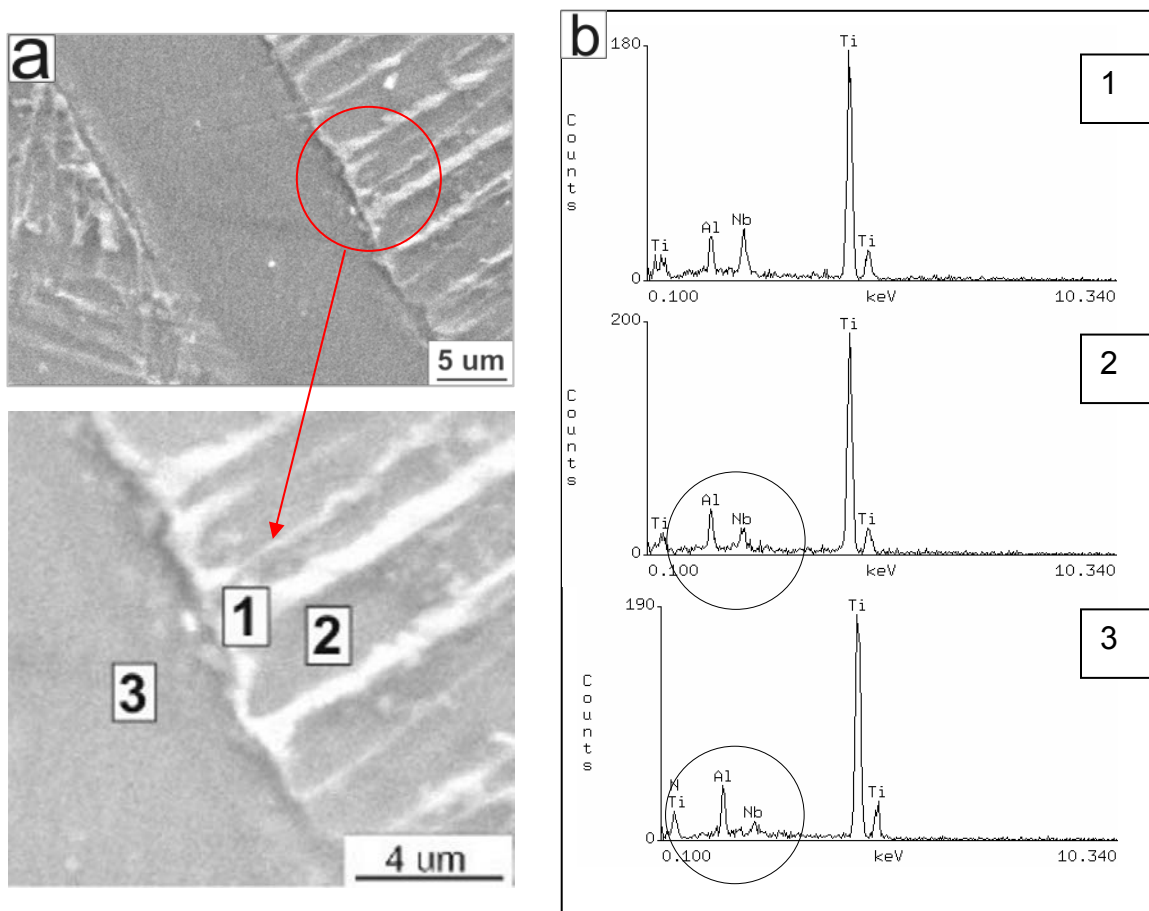
Przeprowadzono również charakterystykę strefy pośredniej leżącej pod strefą azotowaną (rys. 58). Występowanie tej strefy oraz charakter granicy rozdziału z materiałem podłoża jest charakterystyczny dla warstw dyfuzyjnych. W obrębie analizowanej strefy występują szerokie, różnie zorientowane płytki. W celu ich identyfikacji wykonano ciekłą folię z przekroju wzdłużnego warstwy, po uprzednim usunięciu strefy azotowanej (rys. 69). Identyfikacja fazowa przeprowadzona metodą SAED, ujawniła występowanie w badanym obszarze fazy  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej.

Przeprowadzono również punktową analizę składu chemicznego za pomocą SEM metodą EDS (rys. 70). Otrzymane wyniki wykazały, że zawartość Nb w badanych, szerokich płytkach jest niższa niż zawartość tego pierwiastka w płytkach fazy  $\beta$  oraz że jest ona zbliżona do zawartości Nb w płytkach fazy  $\alpha$  tworzących kolonie w materiale podłoża.





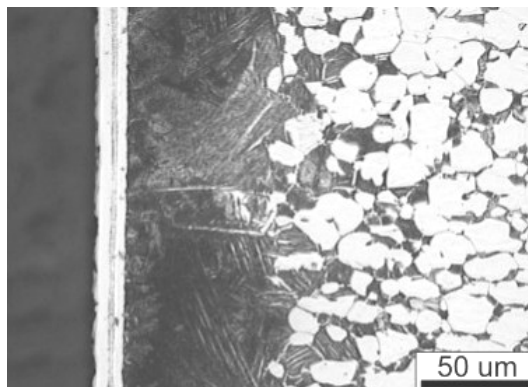
Rys. 69. Mikrostruktura strefy pośredniej obserwowanej w warstwie azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb, przekrój wzdłużny (a), oraz dyfraktogram elektronowy (c), TEM



Rys. 70. Mikrostruktura strefy pośredniej obserwowanej w warstwie azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb, przekrój poprzeczny (a), spektrum analizy punktowej EDS (b), SEM

c) warstwa niklowo-fosforowa wytworzona na stopie Ti6Al7Nb w temperaturze 800°C

Na rys. 71 przedstawiono mikrostrukturę warstwy niklowo-fosforowej wytworzoną na stopie Ti6Al7Nb w temperaturze 800°C obserwowaną na przekroju poprzecznym za pomocą LM. Grubość warstwy niklowo-fosforowej wynosi ok. 17  $\mu\text{m}$ . Pomiędzy warstwą niklowo-fosforową a materiałem podłoża znajduje się strefa pośrednia o morfologii płytkowej sięgająca do głębokość 70  $\mu\text{m}$ .



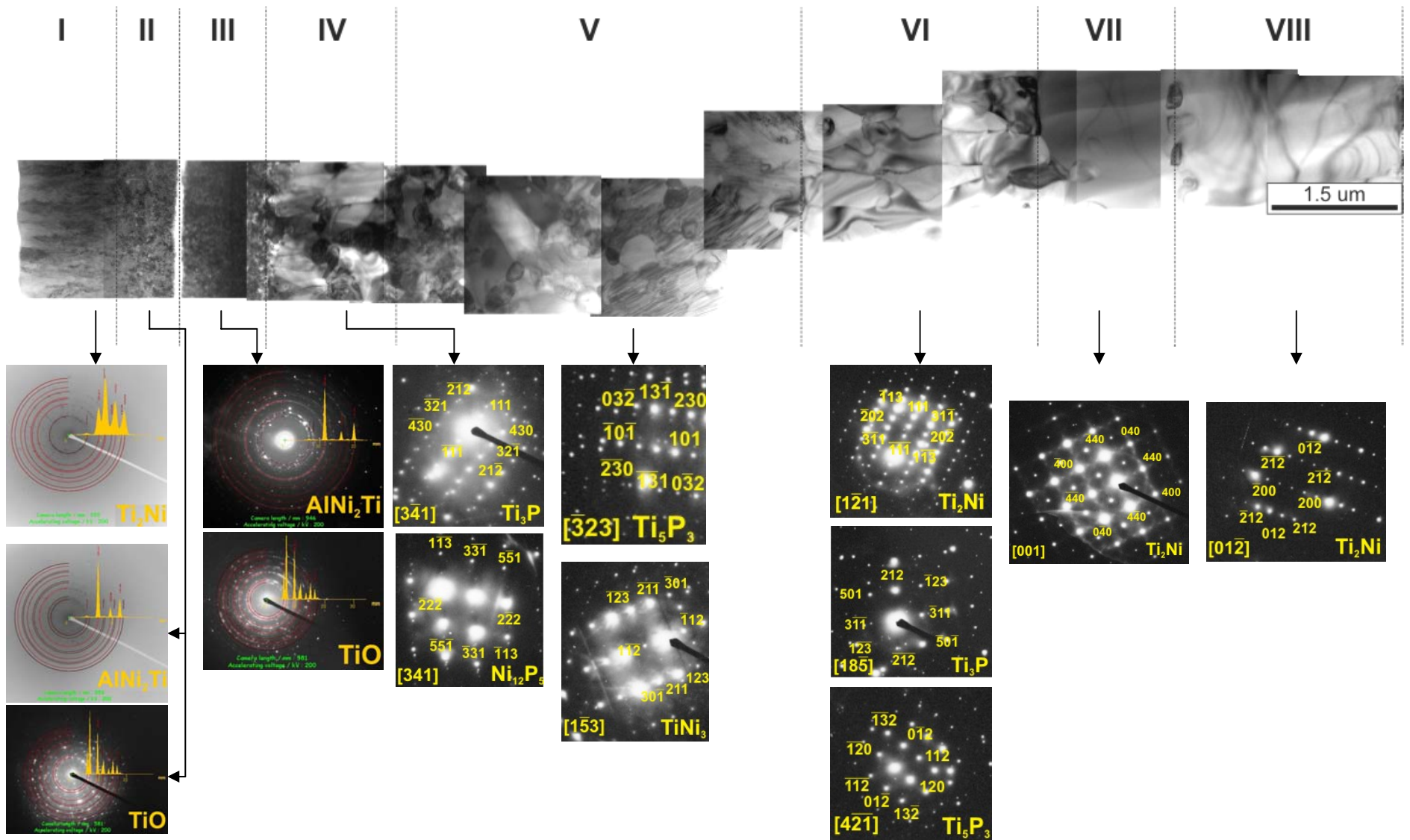
Rys. 71. Mikrostruktura warstwy niklowo-fosforowej wytworzonej na Ti6Al7Nb w temperaturze 800°C, przekrój poprzeczny, LM

Badania mikrostrukturalne przeprowadzone na cienkiej folii TEM z przekroju poprzecznego ujawniły złożoną budowę warstwy niklowo-fosforowej (rys. 72). Wyróżniono osiem stref różniących się morfologią. Większość z nich zbudowana jest z kilku faz (tabela 14). Identyfikację fazową poszczególnych stref przeprowadzono w oparciu o metodę SAED, a interpretacji dyfraktogramów elektronowych dokonano wykorzystując program komputerowy JEMS.

Tabela. 14. Fazy występujące w poszczególnych strefach warstwy niklowo-fosforowej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb

Faza	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ti <sub>2</sub> Ni	x					x	x	x
TiO		x	x					
AlNi <sub>2</sub> Ti		x	x					
Ti <sub>3</sub> P				x		x		
Ti <sub>5</sub> P <sub>3</sub>					x	x		
Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>				x				
TiNi <sub>3</sub>					x			

Pierwsza strefa zbudowana jest z drobnych, kolumnowych ziaren fazy Ti<sub>2</sub>Ni o strukturze regularnej ściennie centrowanej (rys. 73). Wielkość tych ziaren wynosi ok. 100 nm, a grubość strefy ok. 1  $\mu\text{m}$ . W strefie II i III zidentyfikowano nanokrystalność

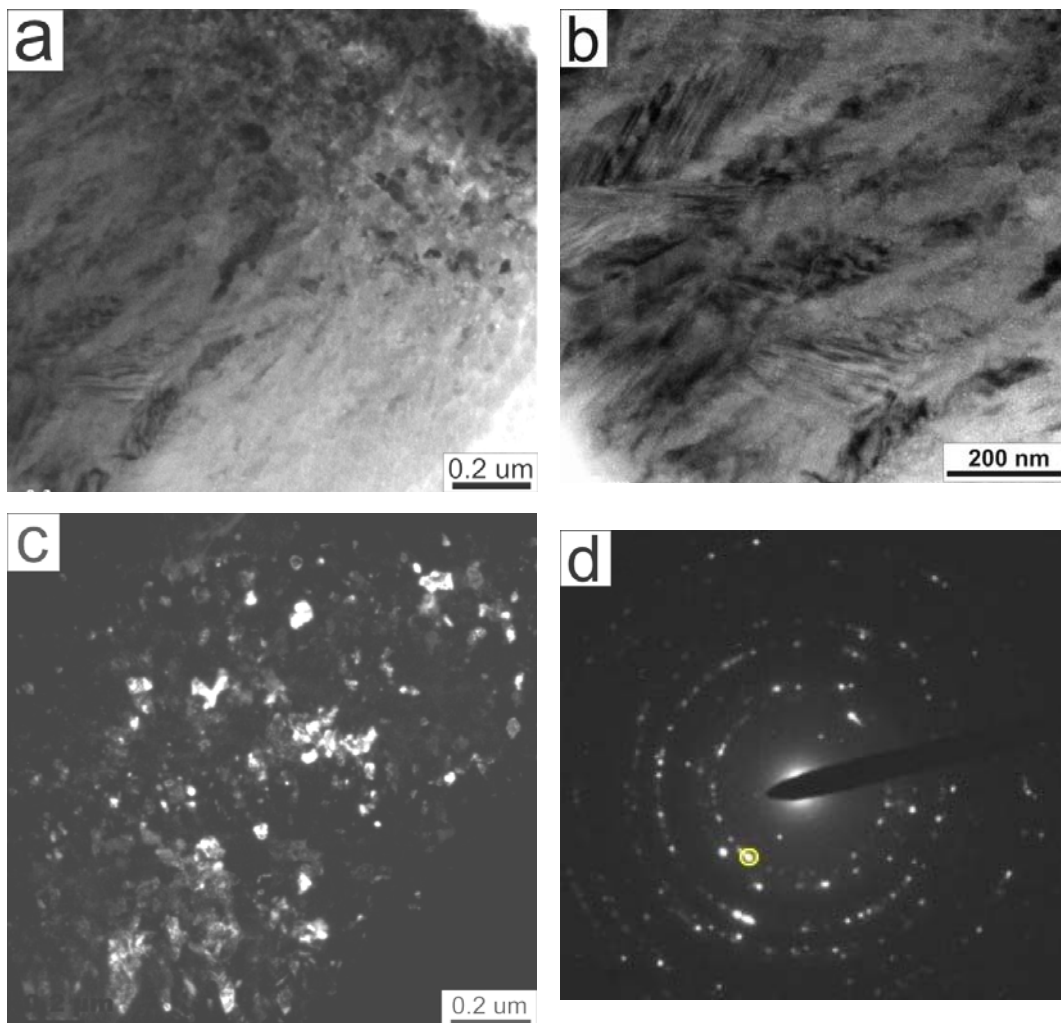


Rys. 72. Mikrostruktura warstwy niklowo-fosforowej wytworzonej na stopie  $Ti6Al7Nb$  w temperaturze  $800^{\circ}C$ , cienka folia TEM z przekroju poprzecznego i dyfraktogramy elektroniczne z poszczególnych stref

fazy  $\text{AlNi}_2\text{Ti}$  o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Wielkość nanokrystalitów wynosiła ok. 40 nm (rys. 73c). W strefach tych stwierdzono także obecność fazy  $\text{TiO}$  o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Łączna grubość obu stref wynosi ok. 2  $\mu\text{m}$ . Pierwsze trzy strefy mają charakter nanokrystaliczny, na co wskazuje wielkość ziarna (poniżej 100 nm) oraz rodzaj uzyskiwanych w tych obszarach dyfraktogramów elektronowych. Są to dyfraktogramy typu pierścieniowego.

Strefa IV zbudowana jest z dużych kolumnowych ziaren. W strefie tej zidentyfikowano fazę  $\text{Ti}_3\text{P}$  o strukturze tetragonalnej prymitywnej oraz fazę  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej. Grubość tej strefy wynosi ok. 1,5  $\mu\text{m}$ .

Strefa V zbudowana jest z ziaren faz  $\text{Ti}_5\text{P}_3$  i  $\text{TiNi}_3$  o strukturze heksagonalnej prymitywnej. Grubość strefy V wynosi ok. 5  $\mu\text{m}$ . Strefa ta charakteryzuje się dużą niejednorodnością pod względem morfologicznym.

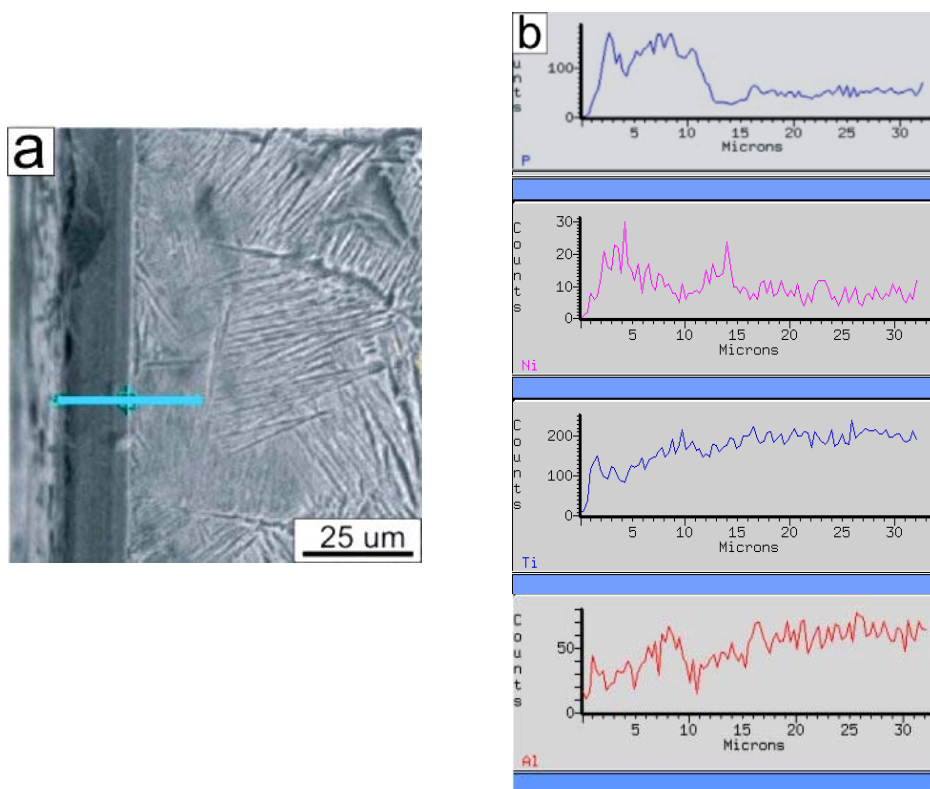


Rys. 73. Mikrostruktura zewnętrznej nanokrystalicznej strefy tworzonej przez fazę  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  obserwowana w jasnym (a,b) i ciemnym (c) polu widzenia z refleksem  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (d), TEM

W strefie VI zidentyfikowano fazę  $Ti_3P$  o strukturze tetragonalnej prymitywnej, fazę  $Ti_5P_3$  o strukturze heksagonalnej prymitywnej i fazę  $Ti_2Ni$  o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Grubość tej strefy wynosi ok. 3  $\mu m$ .

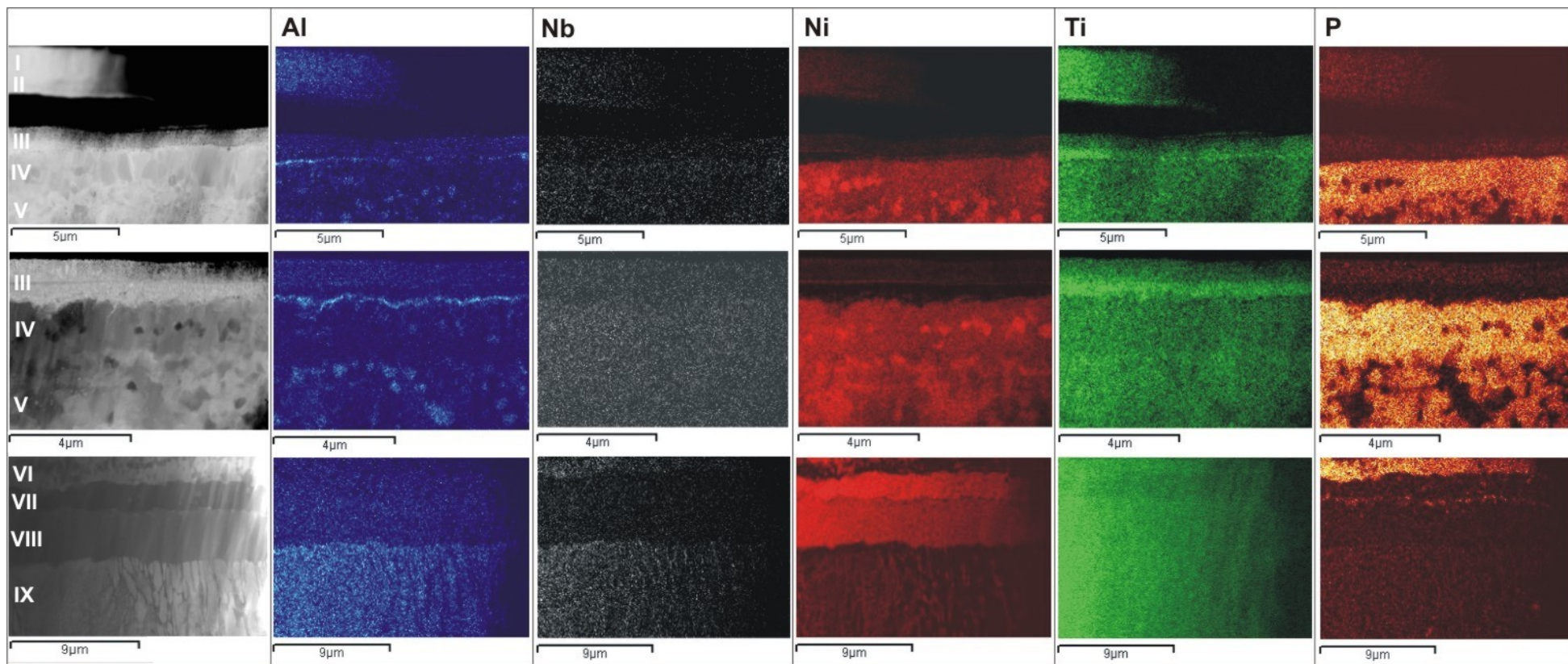
Strefa VII i VIII zbudowana jest dużych kolumnowych ziaren fazy  $Ti_2Ni$  o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Grubość strefy VII wynosi ok. 1,5  $\mu m$ , a grubość strefy VIII ok. 3  $\mu m$ .

Przeprowadzono liniową analizę składu chemicznego warstwy niklowo-fosforowej za pomocą SEM wykorzystując metodę EDS (rys. 74). Zaobserwowano podwyższoną zawartość fosforu i niklu w obszarze warstwy oraz mniejszą zawartość tytanu i aluminium w porównaniu z zawartością w/w pierwiastków w strefie znajdującej się bezpośrednio pod warstwą niklowo-fosforową.



Rys. 74. Mikrostruktura warstwy niklowo-fosforowej, przekrój poprzeczny (a), spektrum analizy liniowej EDS (b), SEM

W celu szczegółowego przedstawienia różnic w składzie chemicznym warstwy niklowo-fosforowej i strefy pośredniej wykonano powierzchniową (rys. 75) i punktową (tabela 15, rys. 76) analizę składu chemicznego za pomocą energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (STEM-EDS). Stwierdzono dużą niejednorodność



Rys. 75. Mapa rozkładu pierwiastków w poszczególnych strefach (oznaczonych cyframi rzymskim I-IX) w warstwie niklowo-fosforowej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w temperaturze 800°C, STEM-EDS

rozmieszczenia analizowanych pierwiastków w obrębie warstwy niklowo-fosforowej jak i w obrębie poszczególnych jej stref. Najbardziej niejednorodna pod względem zawartości aluminium, niklu i fosforu jest strefa V. W poszczególnych obszarach tej strefy zawartość niklu zmienia się od 29 at.% do 73 at.%, która jest maksymalną zawartością tego pierwiastka w warstwie niklowo-fosforowej. Zawartość niklu w danej strefie jest różna, jednakże strefy położone głębiej charakteryzują się większą zawartością tego pierwiastka niż strefy znajdujące się bliżej powierzchni. Największą zawartość fosforu w warstwie niklowo-fosforowej stwierdzono w strefie IV (26 at.%), a największą zawartość aluminium w strefie II (7 at.%).

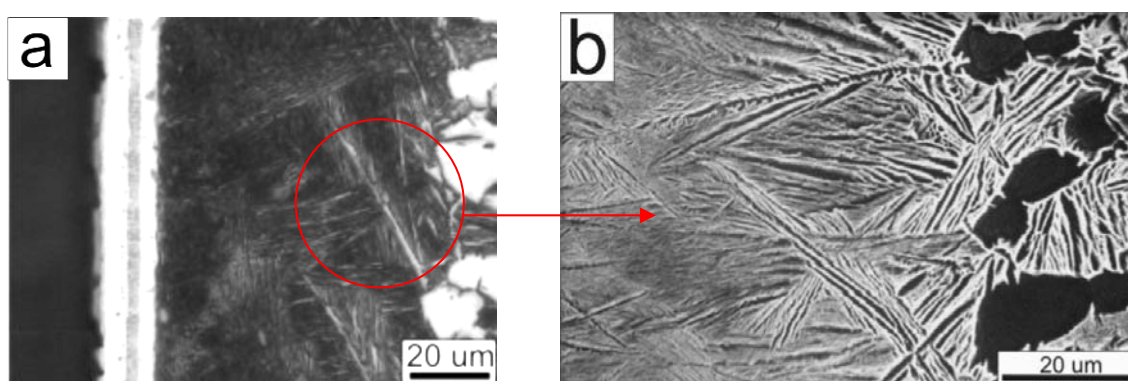


Rys. 76. Mikrostruktura warstwy niklowo-fosforowej, wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w temperaturze 800°C z zaznaczonymi miejscami, w których wykonano ilościową analizę punktową EDS, cienka folia TEM z przekroju poprzecznego

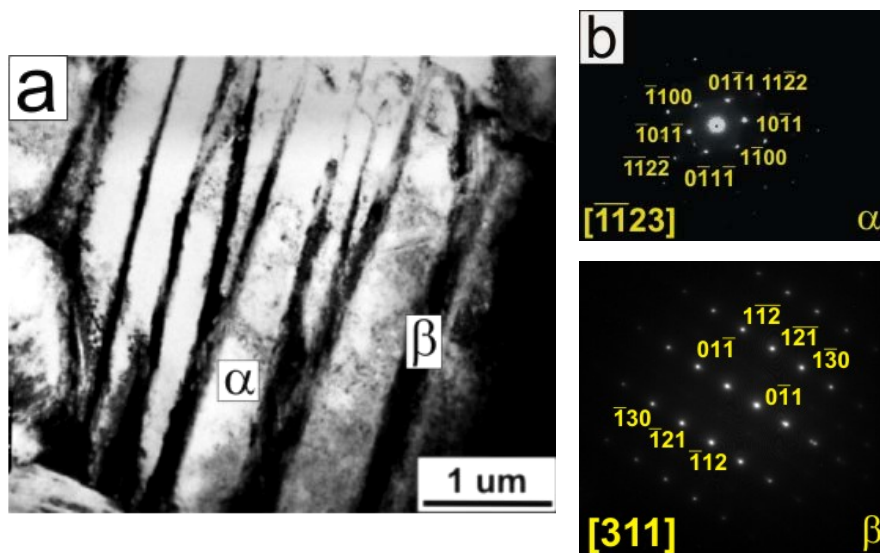
Tabela 15. Wyniki ilościowej analizy punktowej EDS warstwy niklowo-fosforowej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w temperaturze 800°C, (at.%)

miejsce analizy	Al	Ti	Nb	Ni	P	Ar
I	1,66	75,48	-	19,94	1,21	1,38
II	7,06	74,18	-	9,09	6,62	2,7
III	4,67	87,37	-	3,76	1,55	2,13
IV	1,19	34,42	1,31	36,5	26,58	-
Va	2,99	23,24	-	72,82	-	-
Vb	-	44,35	1,36	28,89	24,92	-
VIa	4,73	44,43	-	50,18	-	-
VIb	-	72,54	2,69	-	24,18	-
VII	2,83	45,08	-	51,31	-	-
VIII	3,96	60,88	-	34,52	-	-
IXa	4,89	66,58	10,56	17,97	-	-
IXb	12,85	83,59	3,2	-	-	-

Mikrostruktura warstwy pośredniej, znajdującej się pomiędzy warstwą niklowo-fosforową a materiałem podłoża została przedstawiona na rys. 77a,b i rys. 78. Obserwowano płytkowe wydzielenia fazy  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej i fazy  $\beta$  o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (rys. 78b). Punktowa i powierzchniowa analiza składu chemicznego tej strefy przeprowadzona za pomocą energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (STEM-EDS) wykazała zwiększoną zawartość aluminium w fazie  $\alpha$  oraz zwiększoną zawartość niobu w fazie  $\beta$ . W fazie  $\beta$  stwierdzono także obecność niklu, którego zawartość wynosiła ok. 18 at.% (tabela 15-IXa i IXb, rys. 75).



Rys. 77. Mikrostruktura strefy leżącej pomiędzy warstwą niklowo-fosforową a materiałem podłoża, przekrój porządkowy, LM (a), SEM (b)



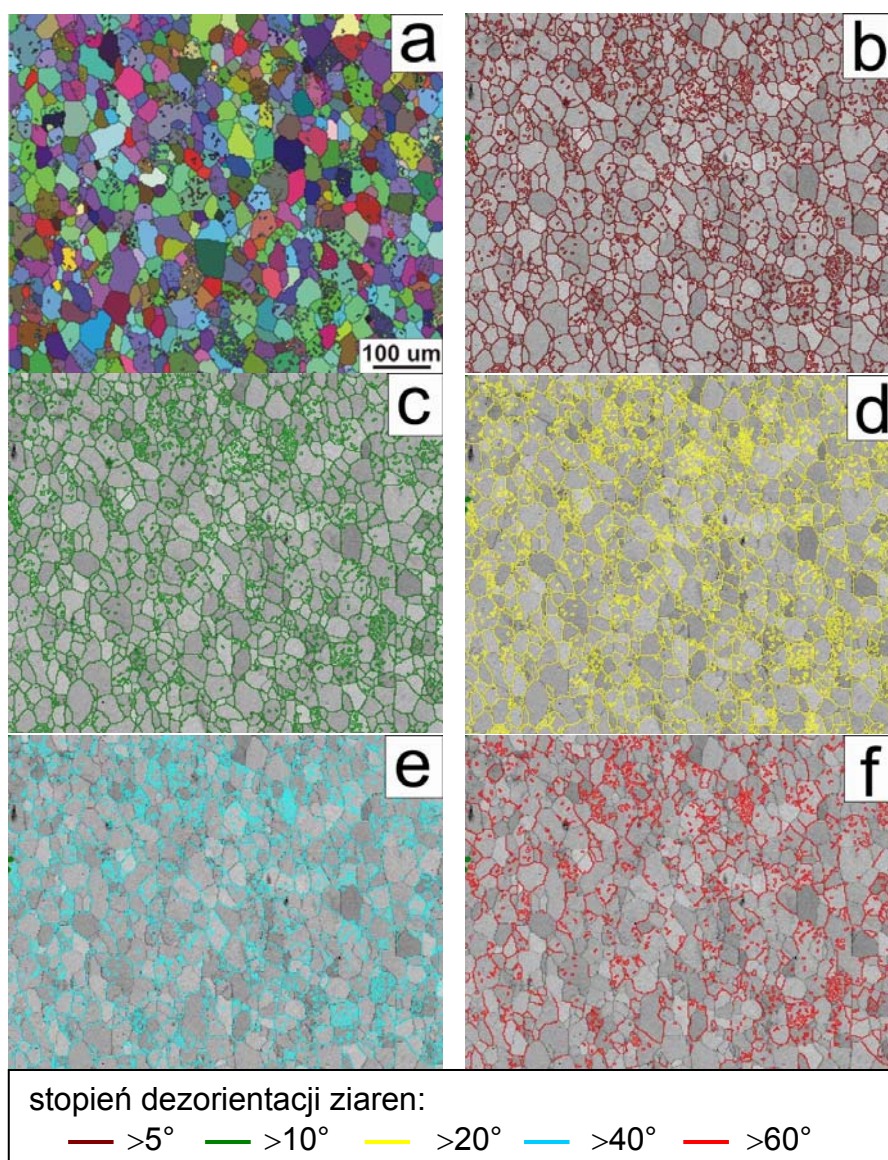
Rys. 78. Mikrostruktura strefy pośredniej leżącej pomiędzy warstwą niklowo-fosforową a materiałem podłoża, przekrój porządkowy, TEM (a) oraz dyfraktogram elektronowy z poszczególnych faz (b)



### 8.3.2. Badania za pomocą dyfrakcji elektronów rozproszonych wstecznie (EBSD)

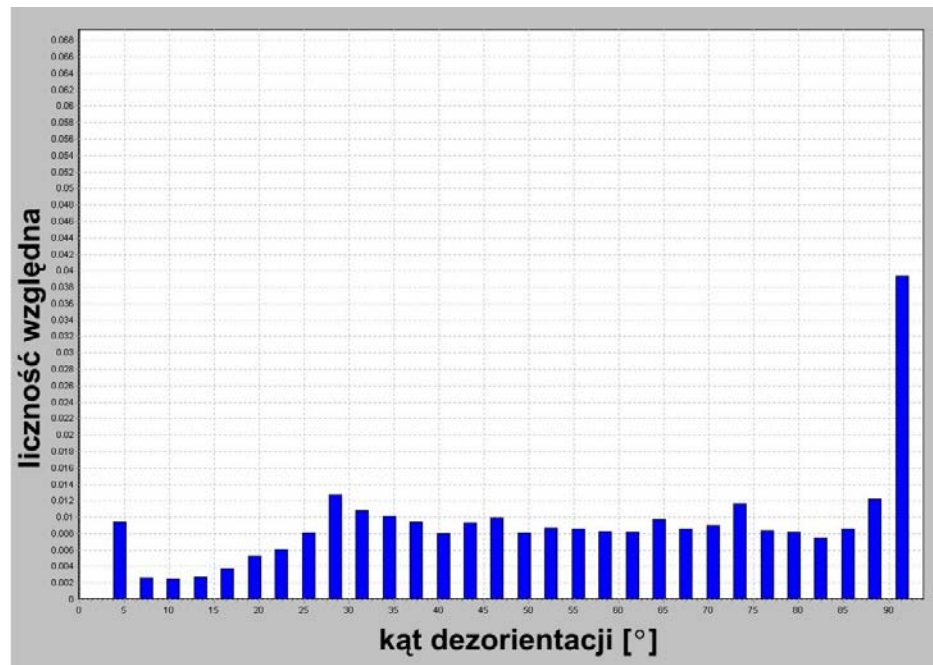
Za pomocą dyfrakcji elektronów rozproszonych wstecznie (EBSD) przeprowadzono analizę zależności krystalograficznych pomiędzy ziarnami fazy  $\alpha$  w tytanie technicznym w stanie dostawy oraz pomiędzy koloniami płytek fazy  $\alpha$  w tytanie technicznym i w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym. Analizie krystalograficznej poddano również strefę wzbogaconą w azot, znajdującą się bezpośrednio pod strefą azotowaną, wytworzoną na stopie Ti6Al7Nb (rys. 58).

#### 8.3.2.1. Tytan techniczny w stanie dostawy

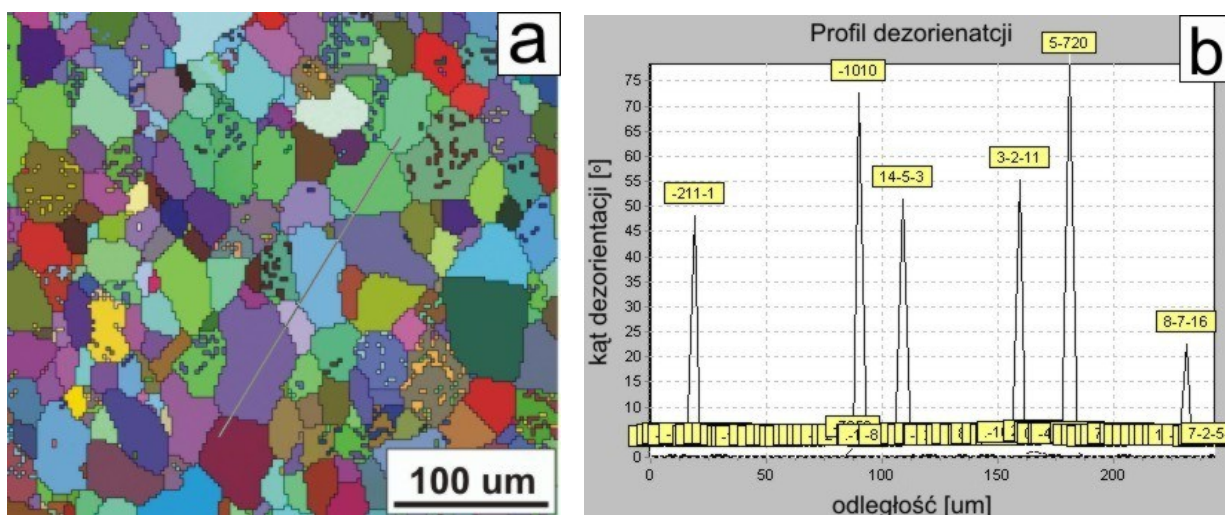


Rys. 79. Mapa EBSD tytanu technicznego w stanie dostawy (a), mapy przedstawiające dezorientację ziaren fazy  $\alpha$  (b-f)

Na rys. 79a przedstawiono mapę EBSD tytanu technicznego w stanie dostawy, na której widoczne są równoosiowe ziarna fazy  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej. Mapa EBSD została sporządzona na podstawie wartości trzech kątów Eulera:  $\varphi_1$ ,  $\Psi$ ,  $\varphi_2$ . Podobne kolory ziaren na mapie EBSD odpowiadają podobnym wartościom kątów Eulera, a to oznacza, że orientacja krystalograficzna tych ziaren jest zbliżona. Ziarna badanego materiału charakteryzują się różnym stopniem dezorientacji (rys. 79b-f). Stwierdzono obecność granic ziaren małego kąta ( $<20^\circ$ ) oraz znaczny udział granic ziaren dużego kąta ( $>40^\circ$ ). Rys. 80 przedstawia rozrzut wartości kąta dezorientacji ziaren tytanu technicznego w stanie dostawy. Kąt dezorientacji zmienia się w zakresie pomiędzy  $5^\circ$  a  $90^\circ$ . Średnia wartość kąta dezorientacji dla badanego materiału wynosi  $63^\circ$ .



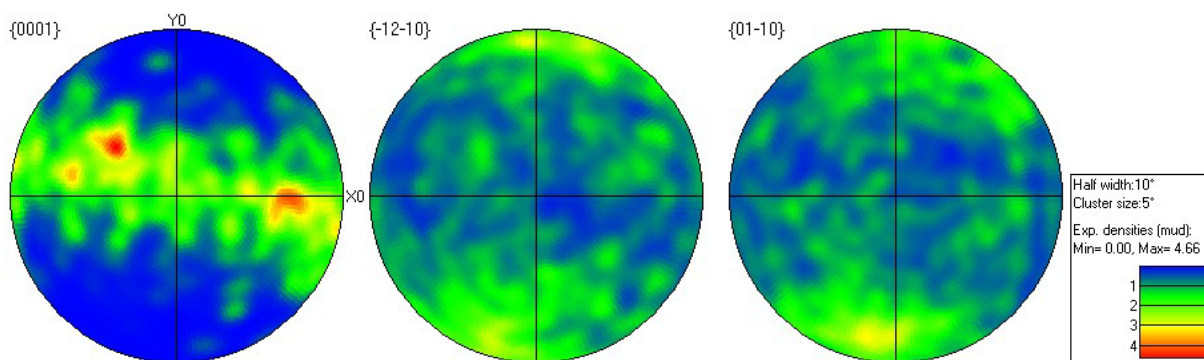
Rys. 80. Rozrzut wartości kąta dezorientacji ziaren fazy  $\alpha$  tytanu technicznego w stanie dostawy



Rys. 81. Mapa EBSD (a) oraz profil kąta dezorientacji (b) ziaren fazy  $\alpha$  tytanu technicznego w stanie dostawy

Na rys. 81 przedstawiono profil kąta dezorientacji dla wybranych ziaren fazy  $\alpha$  tytanu technicznego w stanie dostawy. Ziarna zostały obrócone względem siebie wzdłuż kierunków krystalograficznych o wskaźnikach przedstawionych na rys. 81b.

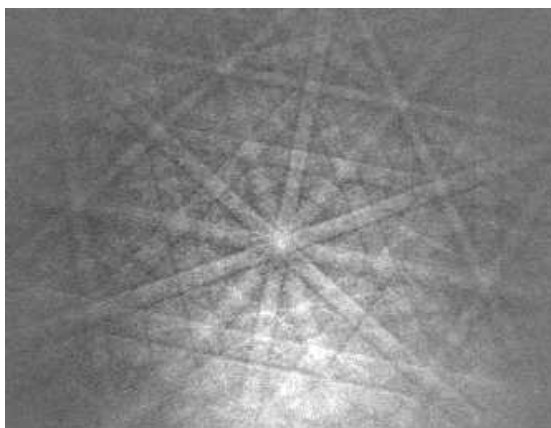
Uzyskany rozrzut orientacji krystalograficznych wskazuje na niewielki stopień stekstrowania ziaren tytanu technicznego w stanie dostawy (rys. 82).



Rys. 82. Figury biegunowe  $\{0001\}$ ,  $\{12\bar{1}0\}$  i  $\{01\bar{1}0\}$  tytanu technicznego w stanie dostawy

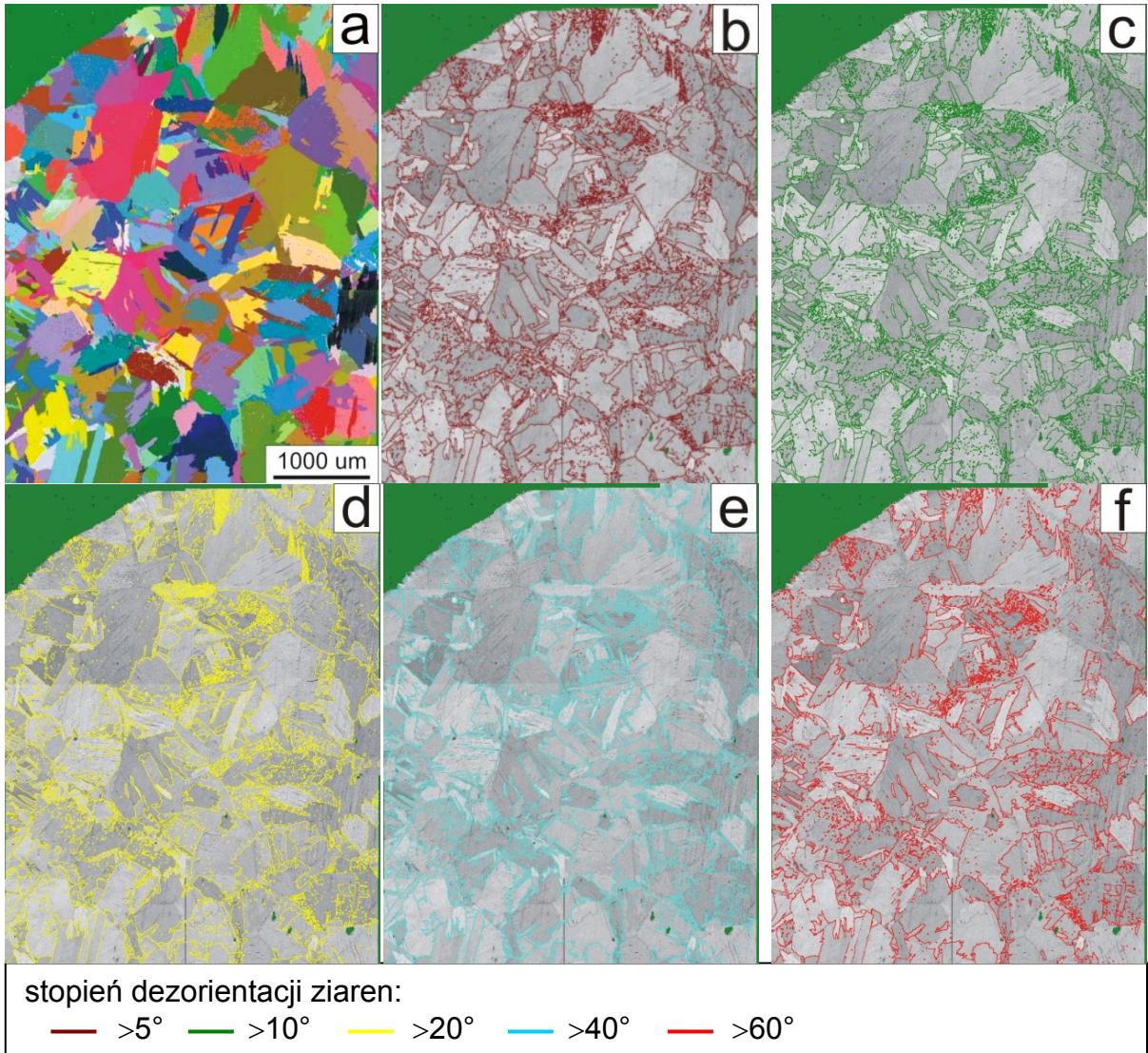
### 8.3.2.2. Tytan techniczny po azotowaniu jarzeniowym

Na rys. 83 został przedstawiony przykładowy dyfraktogram Kikuchi otrzymany za pomocą EBSD w tytanie technicznym po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C. Analiza fazowa przeprowadzona w oparciu o otrzymane dyfraktogramy potwierdziła występowanie fazy  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej.

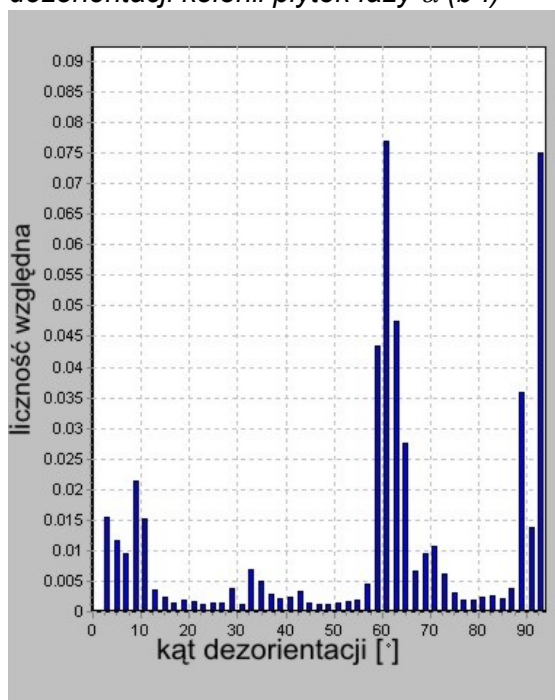


Rys. 83. Przykładowy dyfraktogram Kikuchi uzyskany za pomocą EBSD w tytanie technicznym po azotowaniu jarzeniowym, SEM-EBSD

Mapa EBSD tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym przedstawia jednofazową mikrostrukturę, z widocznymi koloniami płytek fazy  $\alpha$ , rosnącymi w różnych kierunkach (rys. 84). Wyznaczono średni kąt dezorientacji poszczególnych kolonii dla badanego obszaru. Kąt ten wyniósł 59° (rys.85). Otrzymany wynik oraz mapy dezorientacji poszczególnych kolonii (rys. 84b-f) wskazują na przewagę kolonii o dużym kącie dezorientacji, prawie trzykrotnie przekraczającym 20°.

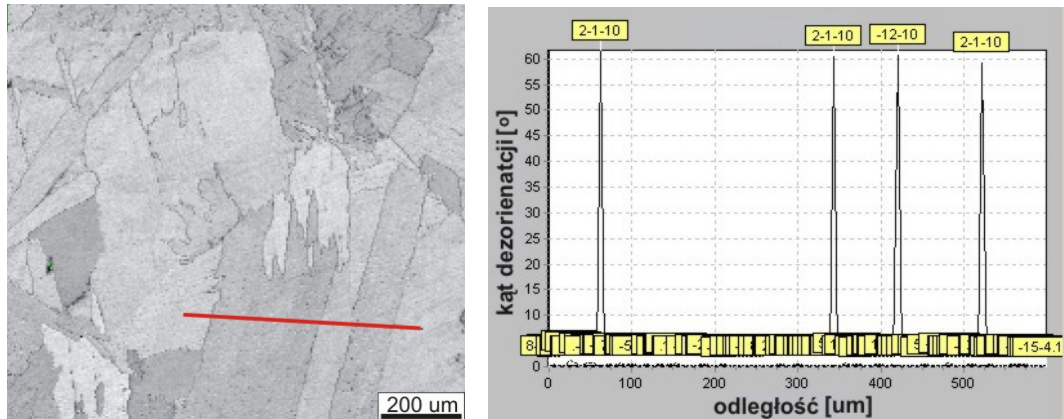


Rys. 84. Mapa EBSD tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym (a), mapy dezorientacji kolonii płytek fazy  $\alpha$  (b-f)



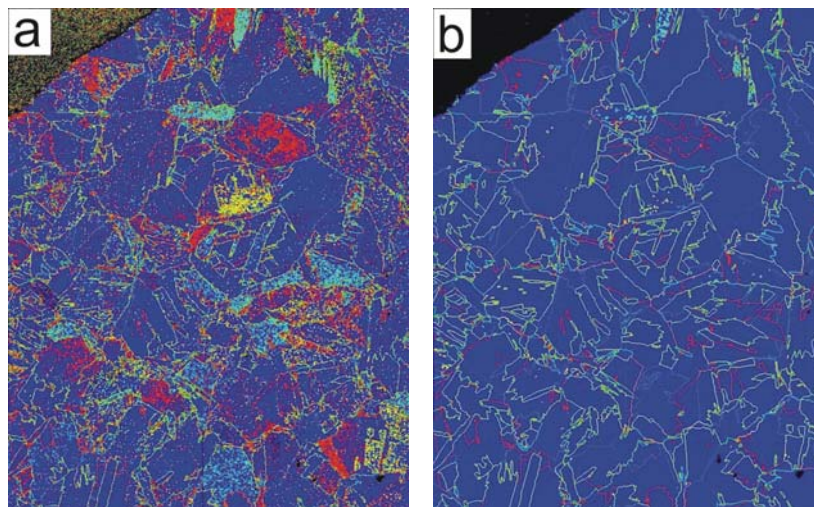
Rys. 85. Rozrzut wartości kąta dezorientacji kolonii płytek fazy  $\alpha$  w tytanie technicznym po azotowaniu jarzeniowym

Na rys. 86 przedstawiono mapę EBSD mikrostruktury tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym oraz profil dezorientacji analizowanego obszaru. Widoczne na rysunku składniki mikrostruktury zostały przemieszczone względem siebie o kąt  $60^\circ$  wzdłuż równoległych kierunków o wskaźnikach z rodziny  $\langle 2110 \rangle$ . Wartości kąta dezorientacji oraz wskaźniki kierunku, wzdłuż którego nastąpiło przemieszczenie wskazują na obecność bliźniaków w analizowanym obszarze.



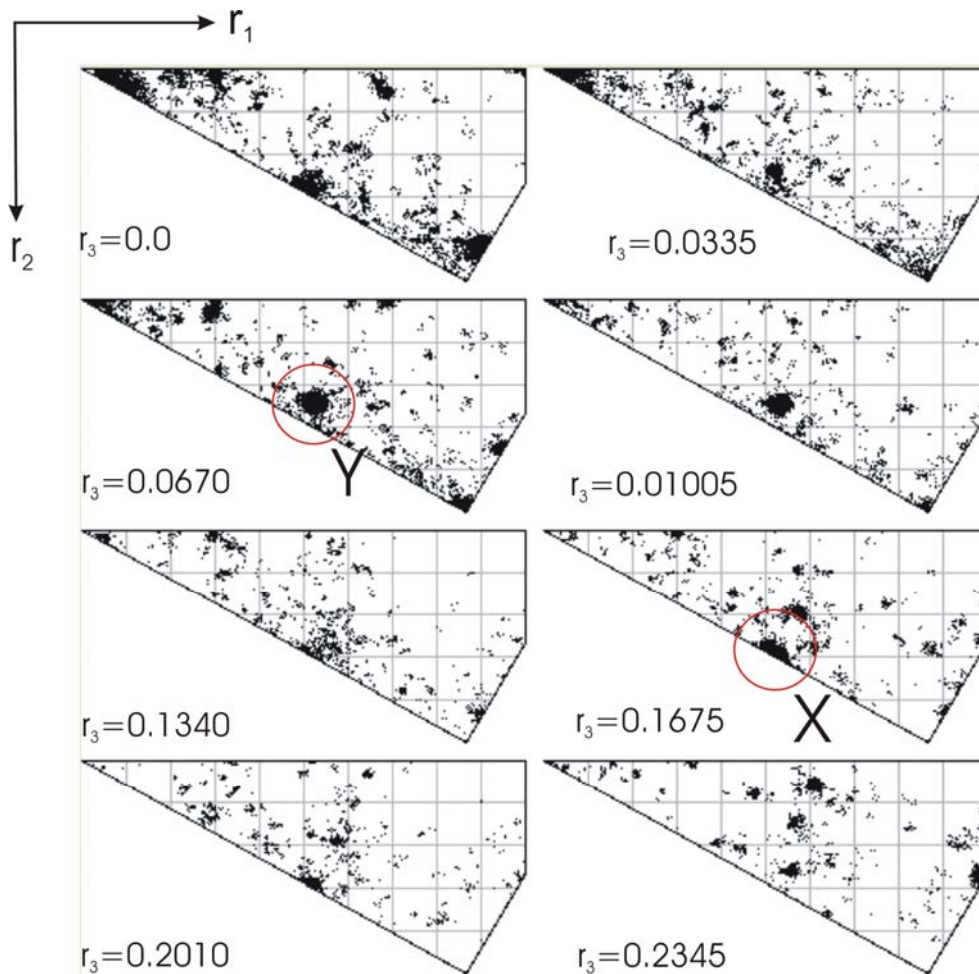
Rys. 86. Profil kąta dezorientacji bliźniaków w tytanie technicznym po azotowaniu jarzeniowym

W celu jednoznacznego potwierdzenia obecności bliźniaków w tytanie technicznym po azotowaniu, sporządzono funkcję rozkładu orientacji dla obszaru przedstawionego na rys. 87. W celu poprawnej identyfikacji granic ziaren widocznych na rys. 87a zastosowano filtr, który pozwolił na usunięcie błędnie wyliczonych orientacji i tym samym prawidłowe określenie przebiegu granic ziaren (rys. 87b).



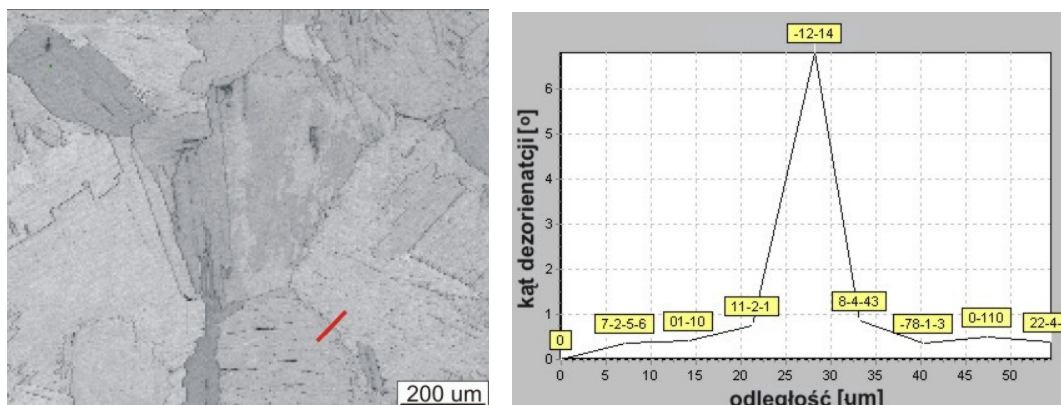
Rys. 87. Mapa przedstawiająca rozkład granic ziaren (kąt dezorientacji  $>5^\circ$ ), tytan techniczny po azotowaniu jarzeniowym; a) obraz pierwotny przed zastosowaniem filtra usuwającego błędnie określone orientacje [194], b) mapa po zastosowaniu filtra, EBSD-SEM.

Na rys. 88 przedstawiono funkcję rozkładu orientacji granic dla analizowanego obszaru. Na jej podstawie wyodrębniono dwa typy bliźniaków oznaczonych jako X i Y, odpowiednio. Bliźniaki typu X charakteryzuje różnica orientacji, którą można opisać obrotem o kąt  $\sim 64^\circ$  wokół kierunku  $[10\bar{1}0]$  (przypuszczalny system bliźniakowania  $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}123\rangle$ ), natomiast bliźniaki typu Y można opisać obrotem wokół kierunku  $[2\bar{1}10]$  o kąt  $\sim 57^\circ$  (przypuszczalny system bliźniakowania  $\{10\bar{1}1\}\langle\bar{1}012\rangle$ ). Udział granic bliźniaczych w stosunku do całkowitej długości wszystkich granic wynosił 5-7% w przypadku bliźniaków typu X oraz 2.5-10% w przypadku bliźniaków typu Y.



Rys. 88. Funkcja rozkładu różnic orientacji charakteryzująca granice ziaren w tytanie technicznym po azotowaniu; przestrzeń Rodrigues'a, przekrój poprzeczny,  $r_3 = \text{const.}$ . Zaznaczono położenia różnic orientacji odpowiadające relacjom bliźniaczym X i Y

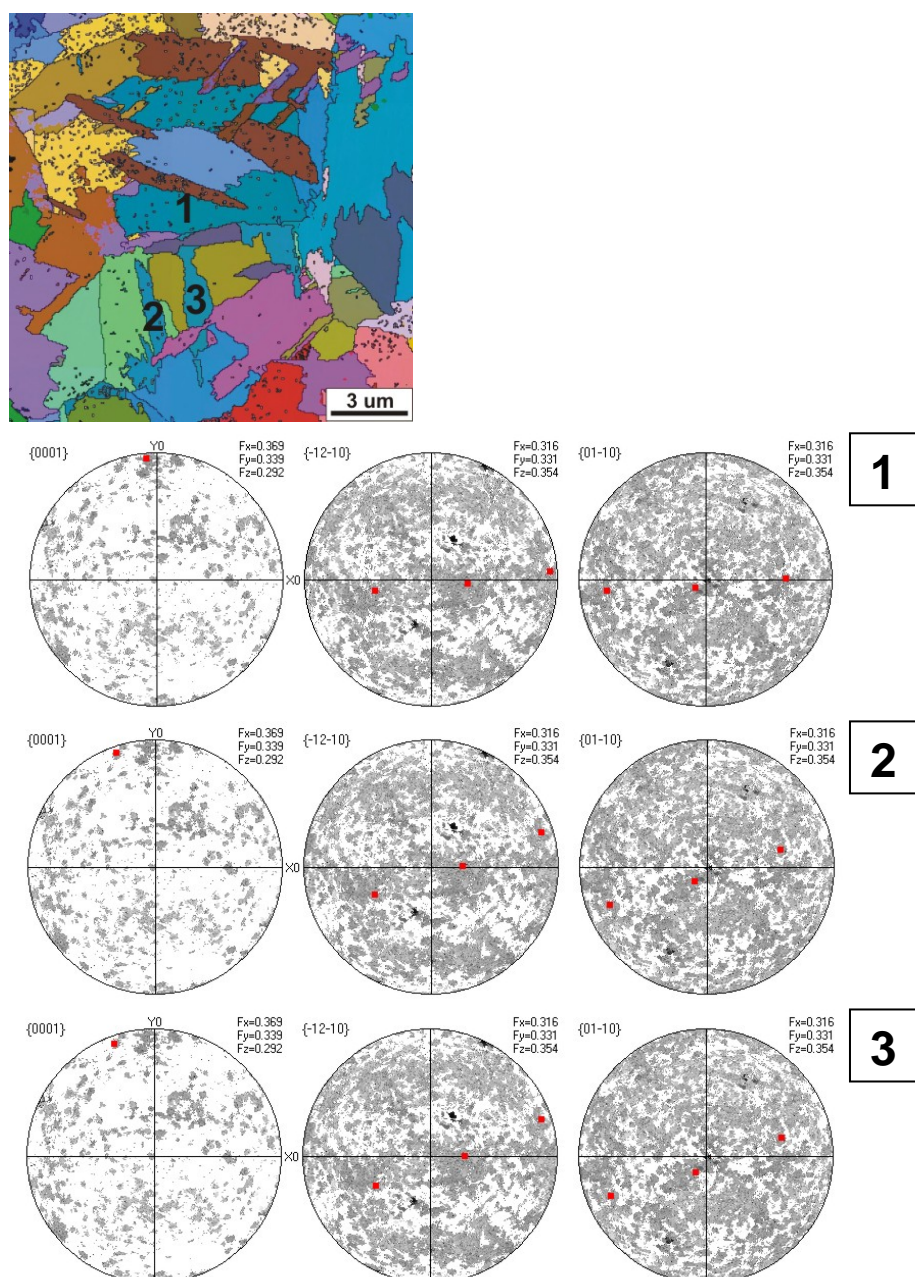
Rys. 89 przedstawia dwie sąsiadujące ze sobą kolonie, o dezorientacji  $7^\circ$ , przemieszczone względem siebie wzdłuż kierunku  $[\bar{1}2\bar{1}4]$ .



Rys. 89. Profil kąta dezorientacji dwóch kolonii płytek fazy  $\alpha$  w tytanie technicznym po azotowaniu jarzeniowym

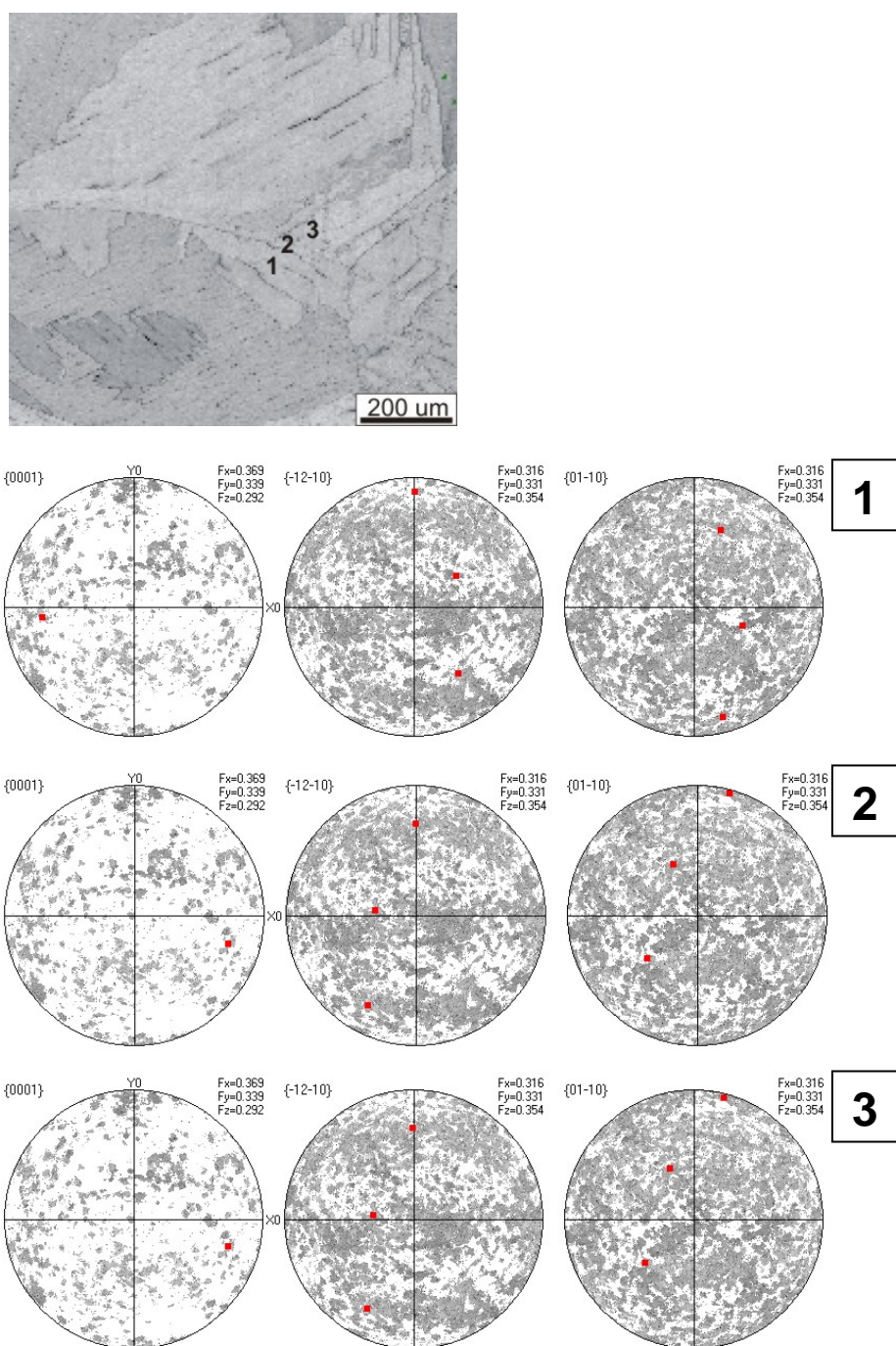
Na mapie EBSD otrzymanej dla tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym widoczne są kolonie płytek fazy  $\alpha$  rosnące w różnych kierunkach. Przykładowo kierunek wzrostu koloni nr 1 jest różny o ok.  $90^\circ$  od kierunku wzrostu kolonii nr 2 i 3 (rys. 90). Mapa EBSD została sporządzona w odniesieniu do wartości trzech kątów Eulera:  $\varphi_1$ ,  $\Psi$ ,  $\varphi_2$ . Orientacjom przedstawionym przy pomocy trzech kątów Eulera przyporządkowane są odpowiednie kolory. Kolonie oznaczone jako 1, 2 i 3 zostały przedstawione w tej samej tonacji, co oznacza, że ich orientacja krystalograficzna jest zbliżona. Dla analizowanych kolonii sporządzono figury biegunowe (rys. 90).





Rys. 90. Mapa EBSD tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym z zaznaczonymi koloniami płytek fazy  $\alpha$ , dla których przeprowadzono analizę orientacji krystalograficznej i odpowiadające im figury biegunowe

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że kolonia nr 1 posiada orientację  $(45\bar{9}1)[25\ \bar{2}3]$ , a kolonie nr 2 i 3 orientację  $(45\bar{9}1)[19\ \bar{17}\ \bar{2}9]$ . Oznacza to, że różnice w kierunku wzrostu kolonii nie odzwierciedlają różnic w orientacji krystalograficznej poszczególnych kolonii. Kolonie rosnące w dwóch różnych kierunkach mogą posiadać zbliżoną orientację krystalograficzną.

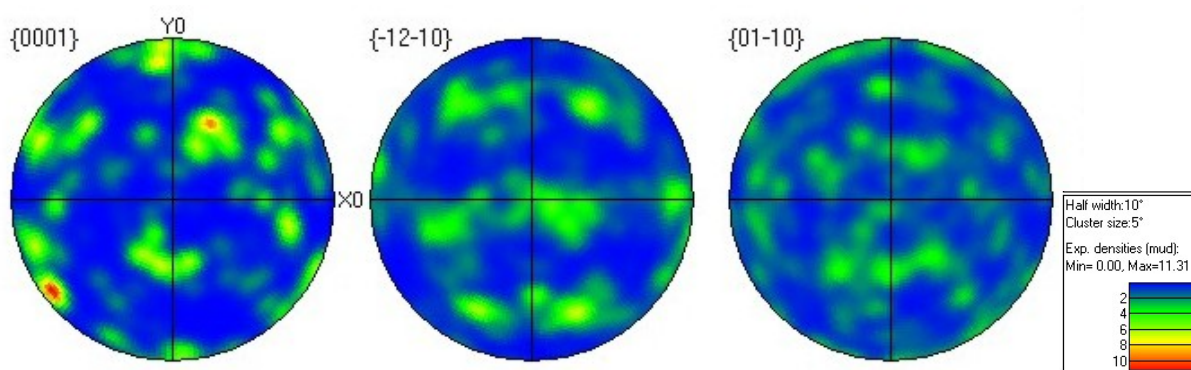


Rys. 91. Mapa EBSD tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym; figury biegunowe sporządzone dla miejsc oznaczonych jako 1, 2 i 3, SEM-EBSD

Przeprowadzono analizę zależności krystalograficznych pomiędzy sąsiadującymi ze sobą koloniami płytek fazy  $\alpha$  oraz fazą  $\alpha$  znajdującą się na granicy ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  (rys. 91). Analizowane kolonie oznaczono numerami 1 i 3, a obszar granicy ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  numerem 2. Dla wyselekcjonowanych miejsc sporządzono figury biegunowe (rys. 91). Stwierdzono, że obszar granicy nr 2 i kolonia nr 3

posiadają takie same bieguny  $\{0001\}$ ,  $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ ,  $\{01\bar{1}0\}$ . W przypadku koloni nr 1 obserwowano rotacje w/w biegunów w stosunku do ich położenia dla dwóch pozostałych obszarów. Orientacja krystalograficzna obszaru nr 2 i koloni nr 3 wynosi  $(02\bar{2}1)[4\bar{5}1\ 12]$ , natomiast kolonia nr 1 posiada orientację  $(6\bar{6}\bar{1}2\bar{5})[14\bar{5}18]$ .

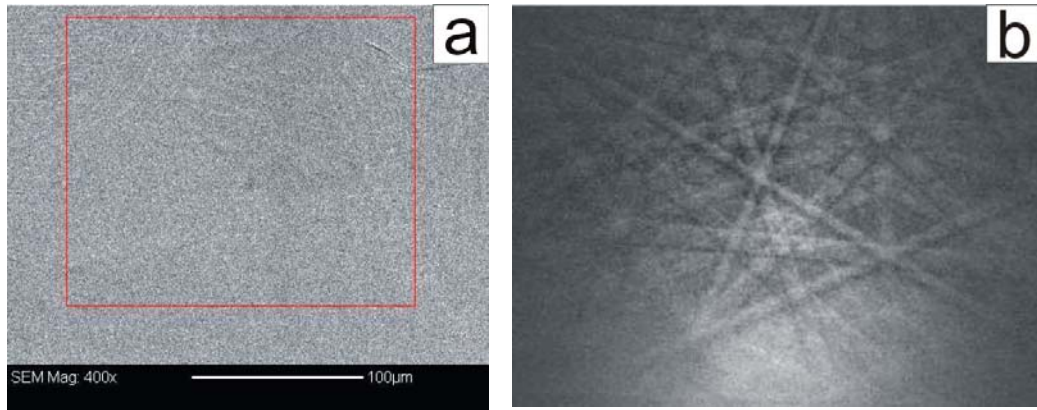
Na podstawie uzyskanego rozkładu orientacji krystalograficznych stwierdzono większy stopień stekstrowania płytek fazy  $\alpha$  w tytanie technicznym po azotowaniu jarzeniowym (rys.92) w porównaniu z materiałem w stanie dostawy (rys. 82).



Rys. 92. Figury biegunowe  $\{0001\}$ ,  $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$  i  $\{01\bar{1}0\}$  tytanu technicznego po azotowaniu jarzeniowym

### 8.3.2.3. Stop Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym

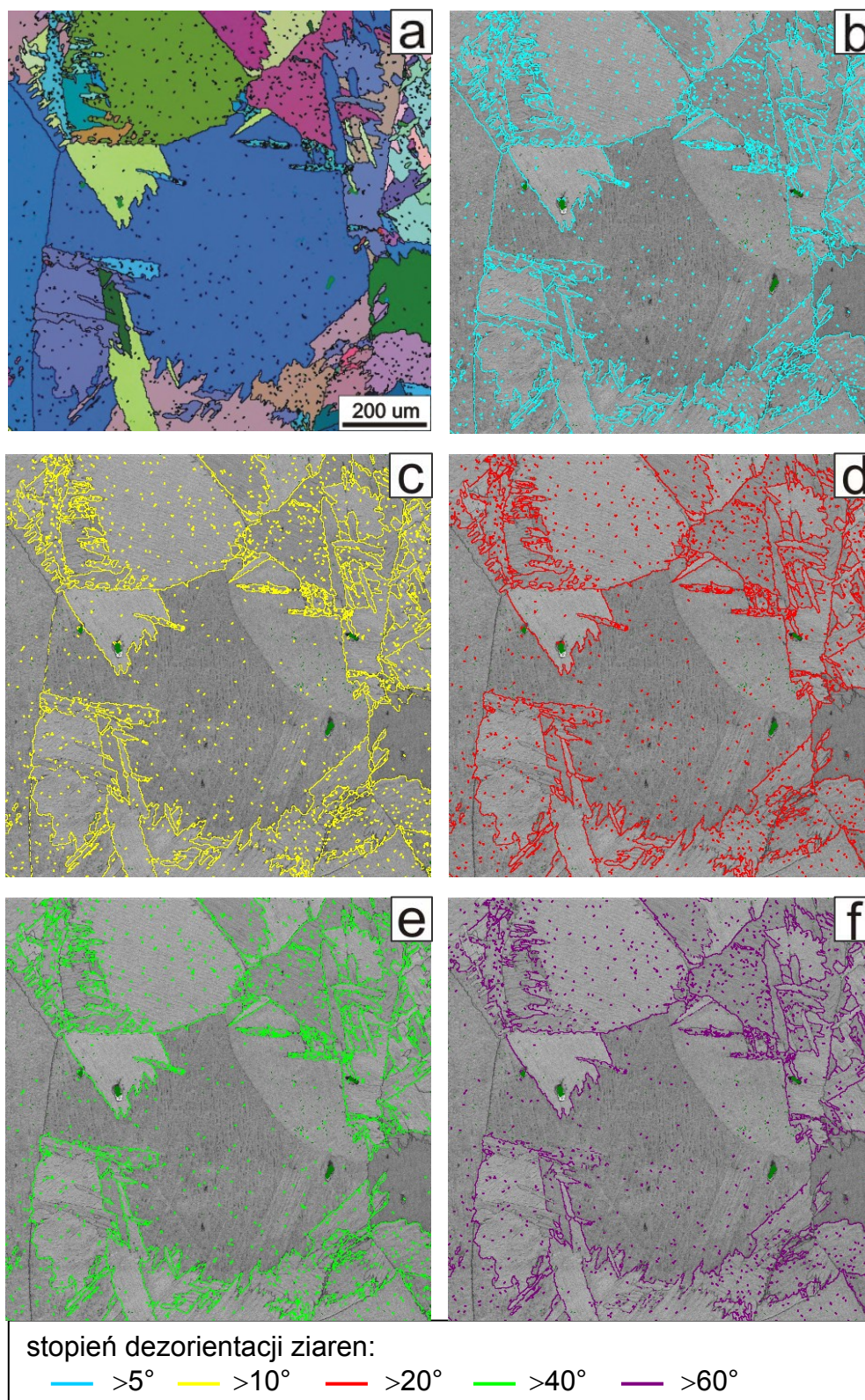
Rys. 93a przedstawia obraz SEM stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C z zaznaczonym obszarem, z którego została przeprowadzona analiza orientacji krystalograficznej. Obok załączono przykładowy dyfraktogram Kikuchi (rys.93b) fazy  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej wykonany w obrębie analizowanego obszaru ze zdjęcia 93a.



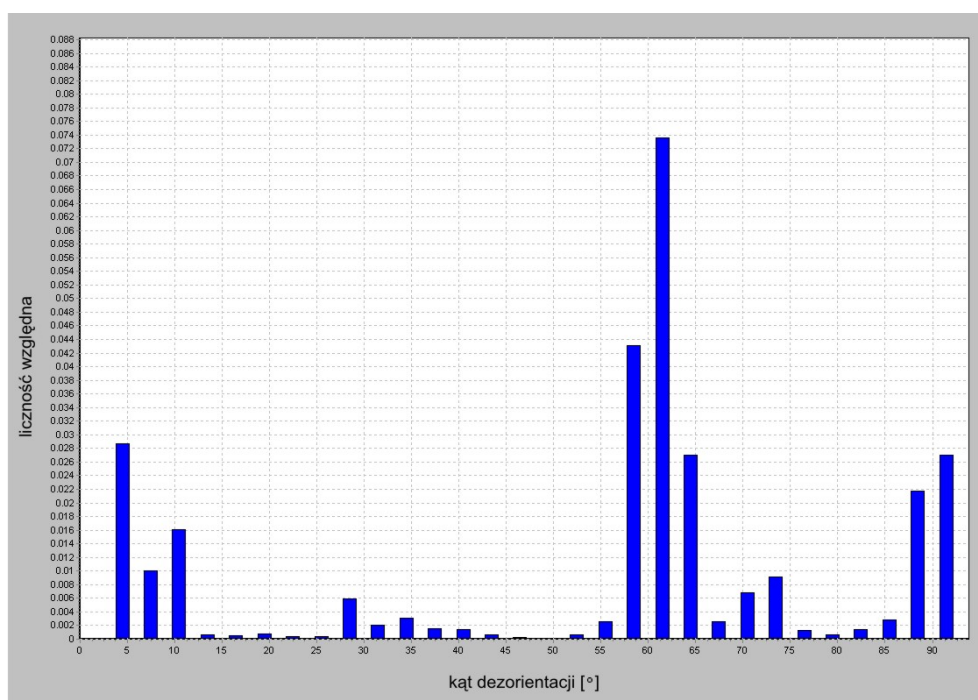
Rys. 93. Obraz SEM stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym (a), dyfraktogram Kikuchi uzyskany za pomocą EBSD w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym (b), SEM-EBSD

Na rys. 94 przedstawiono mapę EBSD stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C. Z uwagi na małą szerokość płytek fazy  $\beta$  (0,35-0,4  $\mu\text{m}$ ) nie udało się przeprowadzić jej identyfikacji metodą EBSD. Na zamieszczonej mapie EBSD zostały zidentyfikowane płytki fazy  $\alpha$ , tworzące kolonie wewnątrz ziaren pierwotnej fazy  $\beta$ .

Średni kąt dezorientacji kolonii w analizowanym obszarze wyniósł 60° (rys. 94, 95).

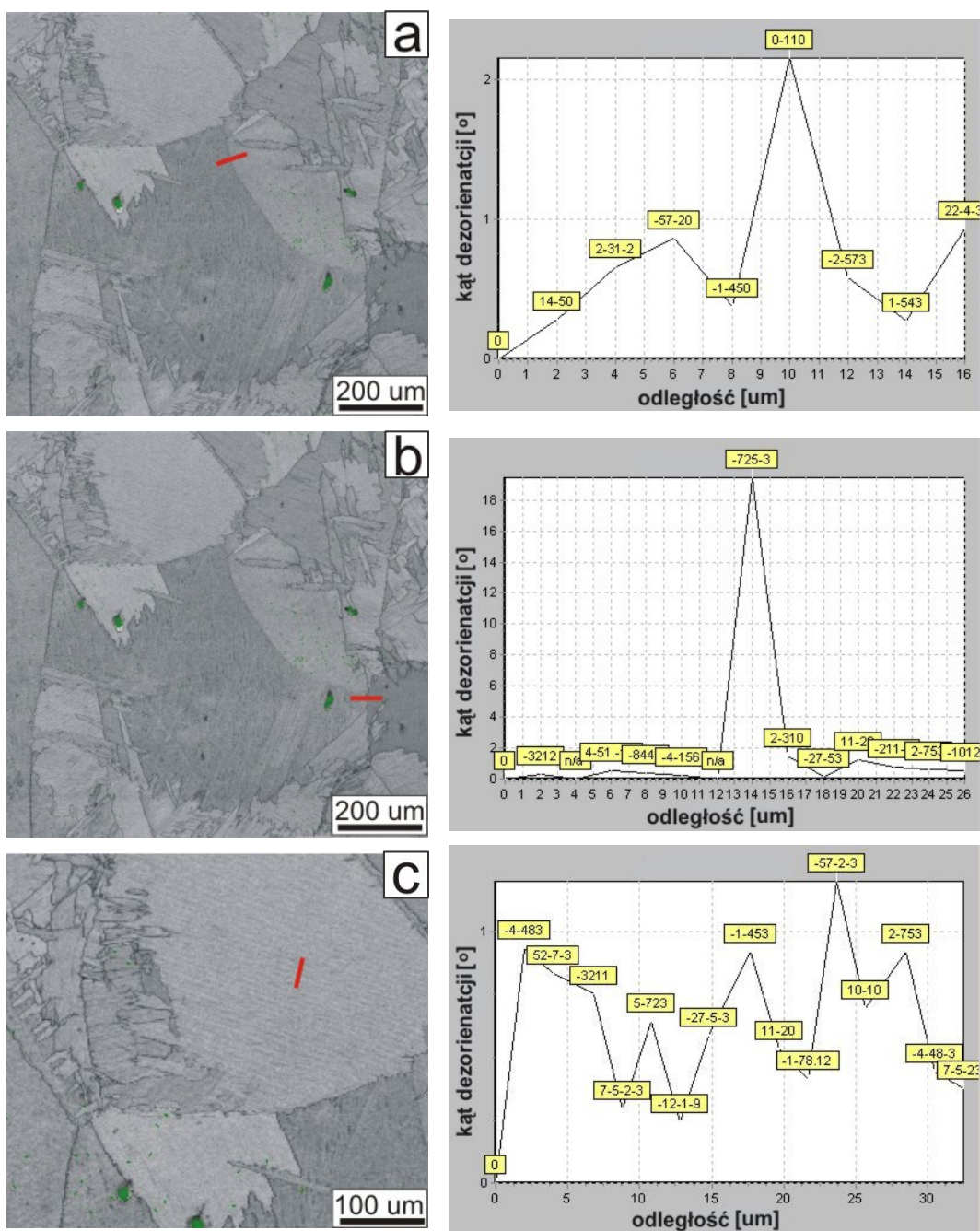


Rys. 94. Mapa EBSD stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym (a), mapy dezorientacji kolonii płytek fazy  $\alpha$  w obrębie ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  (b-f)



Rys. 95. Rozrzut wartości kąta dezorientacji kolonii płytek fazy  $\alpha$  w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym

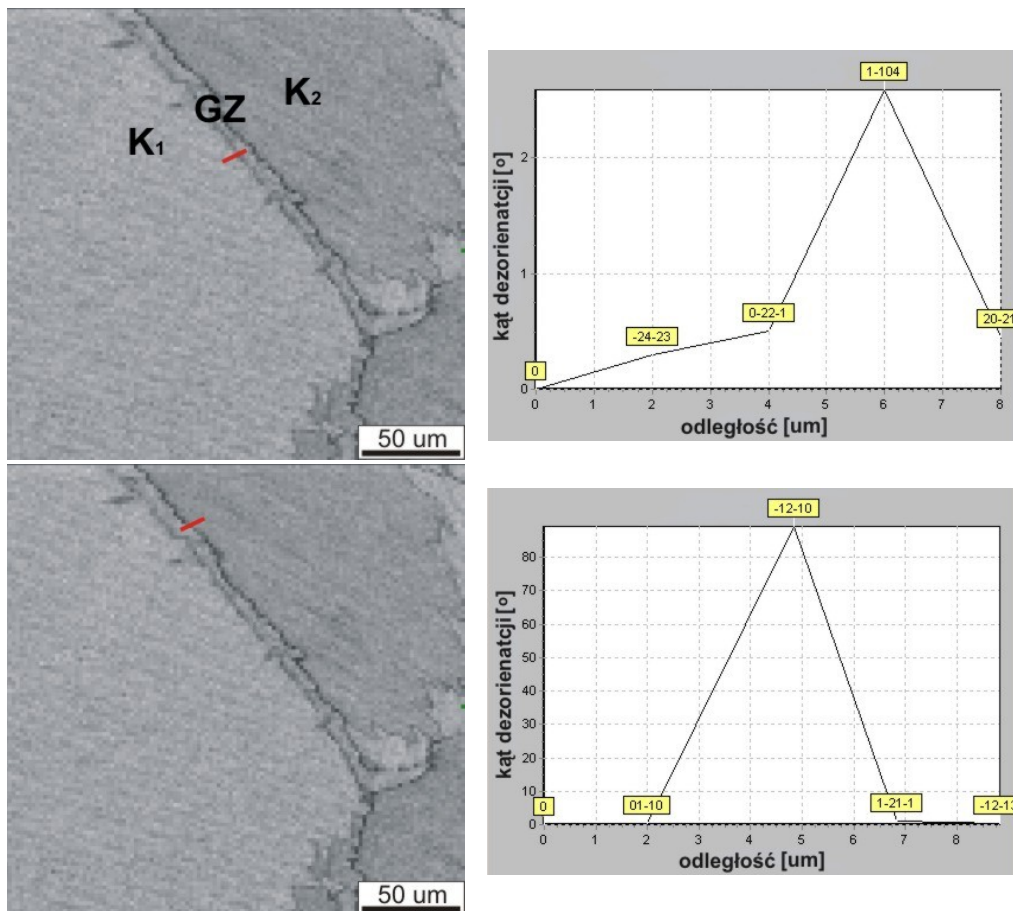
Na rys. 96 przedstawiono przykładowe profile kąta dezorientacji sąsiadujących ze sobą kolonii płytek fazy  $\alpha$  oraz płytek fazy  $\alpha$  w obrębie jednej kolonii. Na zamieszczonych przekrojach widoczne są wskaźniki kierunków krystalograficznych, wzdłuż których nastąpiło przemieszczenie względem siebie analizowanych kolonii oraz płytek fazy  $\alpha$ . Dezorientacja płytek fazy  $\alpha$  w obrębie jednej kolonii jest niewielka i nie przekracza  $2^\circ$ .



Rys. 96. Mapy EBSD i profile kąta dezorientacji sąsiadujących kolonii płytek fazy  $\alpha$  w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym (a,b) oraz płytek fazy  $\alpha$  w obrębie jednej kolonii (c), SEM-EBSD

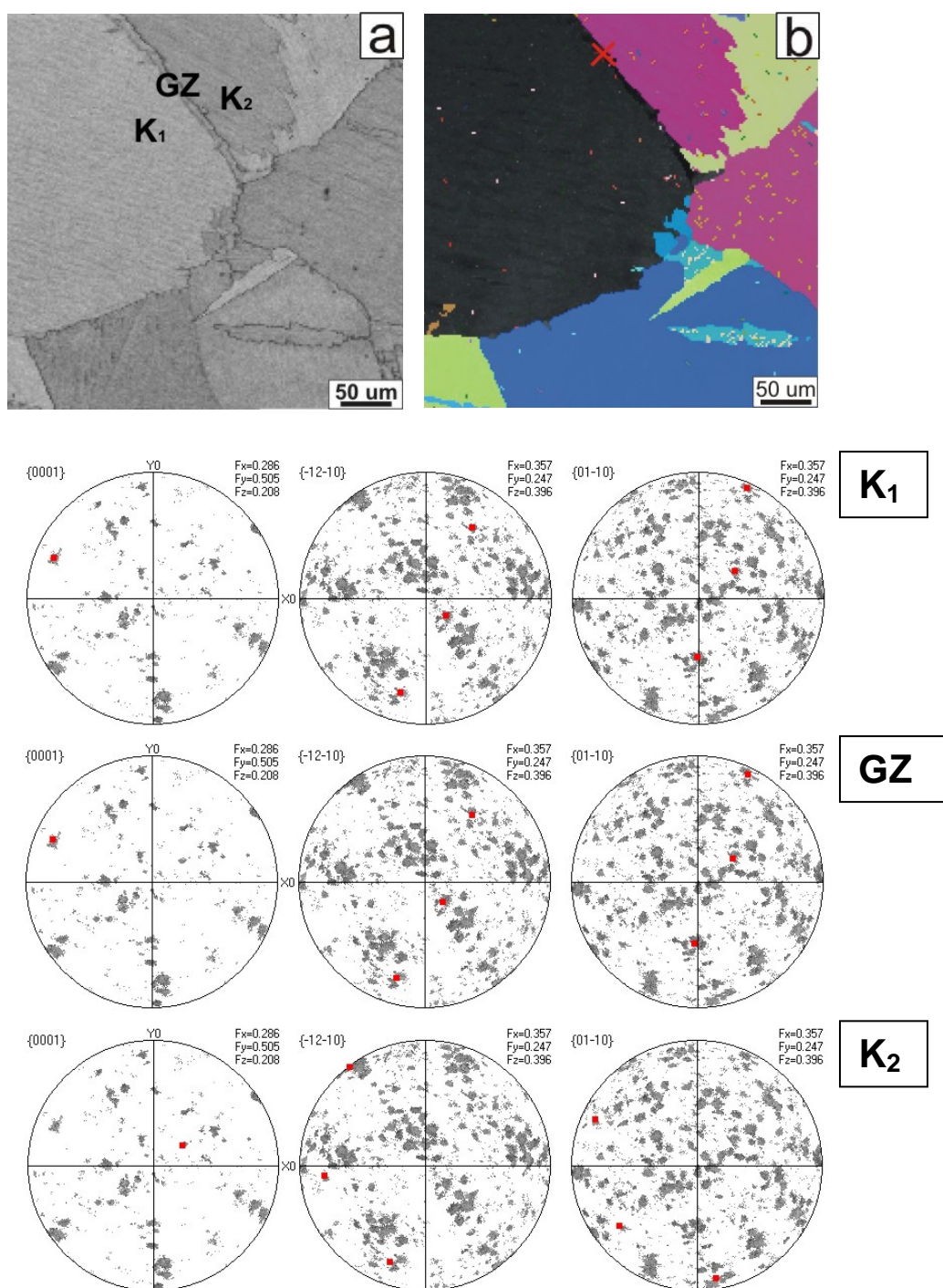
Rys. 97 przedstawia mapę EBSD dwóch sąsiadujących ze sobą kolonii płytek fazy  $\alpha$ , oznaczonych jako  $K_1$  i  $K_2$  oraz obszar granicy ziarna pierwotnej fazy  $\beta$ , oznaczony jako GZ. Na granicy ziaren (GZ) zidentyfikowano fazę  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej. Do mapy EBSD dołączono profile kąta dezorientacji sporządzone dla kolonii  $K_1$  i  $K_2$  oraz obszaru GZ. Z zamieszczonych profili wynika, że kąt dezorientacji kolonii  $K_1$  i obszaru GZ wynosi ok.  $3^\circ$  i nie odbiega znacznie od kąta dezorientacji płytek fazy  $\alpha$  w obrębie tej samej kolonii (rys. 96c, 97), natomiast kąt dezorientacji obszaru GZ i kolonii  $K_2$  przekracza  $80^\circ$  (rys. 97).

Przeprowadzono szczegółową analizę orientacji krystalograficznej kolonii  $K_1$  i  $K_2$  oraz obszaru GZ. Rys. 98a, b przedstawia mapy EBSD analizowanego obszaru. Kolory widoczne na mapie 98b odzwierciedlają wartości kątów Eulera ( $\varphi_1, \Psi, \varphi_2$ ). Podobne kolory poszczególnych obszarów odpowiadają podobnym wartościom kątów Eulera, a to oznacza, że orientacja krystalograficzna tych obszarów jest zbliżona. Poniżej zamieszczono figury biegunowe sporządzone dla kolonii  $K_1$  i  $K_2$  oraz obszaru GZ.



Rys. 97. Mapy EBSD i profile kąta dezorientacji granicy ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  (GZ) i kolonii płytek fazy  $\alpha$  ( $K_1$ ,  $K_2$ ) w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym, SEM-EBSD

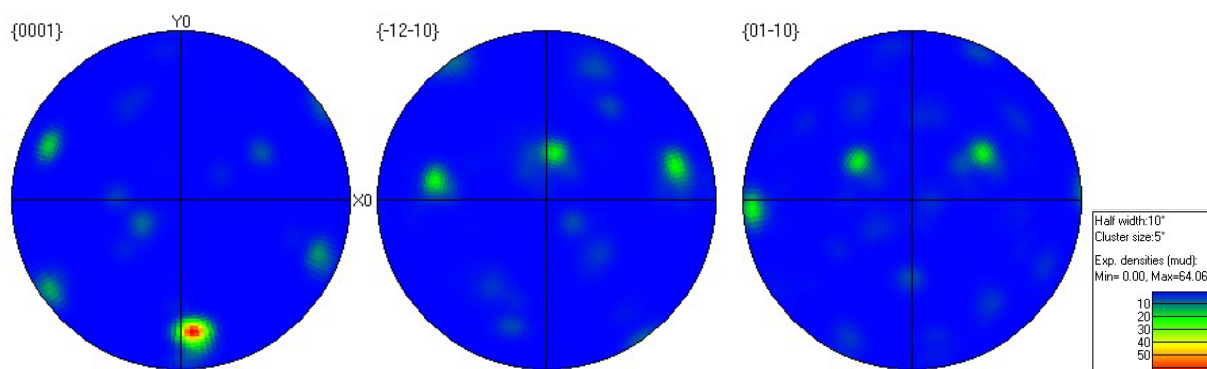




Rys. 98. Mapy EBSD granicy ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  (GZ) i kolonii płytek fazy  $\alpha$  ( $K_1$ ,  $K_2$ ) w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym (a, b), oraz odpowiadające miejscom analizy figury biegunowe, SEM-EBSD

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że kolonia  $K_1$  i obszar granicy GZ posiadają taką samą orientację krystalograficzną  $(17\bar{8}2)[20\bar{2}9]$ , podczas gdy dla koloni  $K_2$  uzyskano orientację  $(23\bar{5}9)[\bar{5}143]$ .

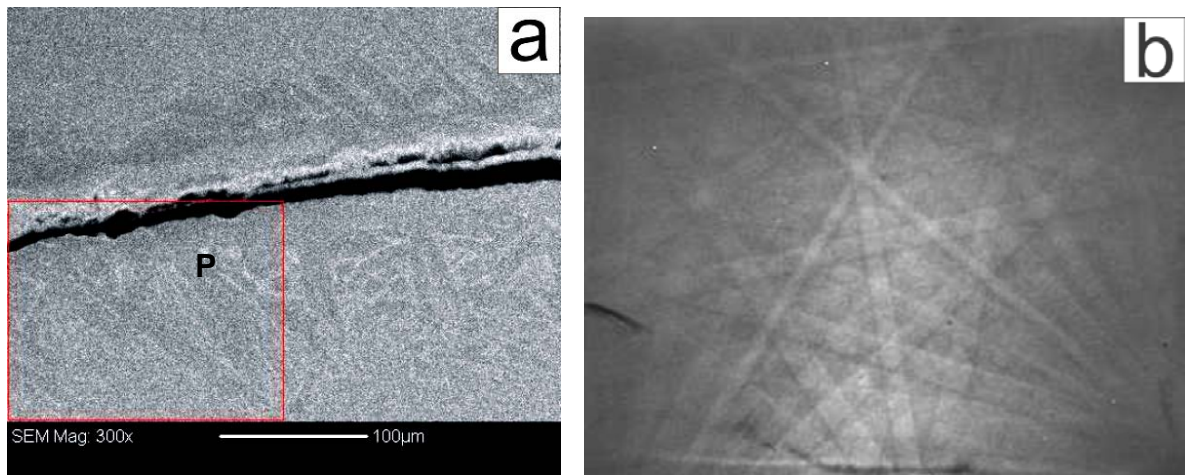
Uzyskany rozrzut orientacji krystalograficznych wskazuje na silne stekstrowanie kolonii płytek fazy  $\alpha$  w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym (rys. 99).



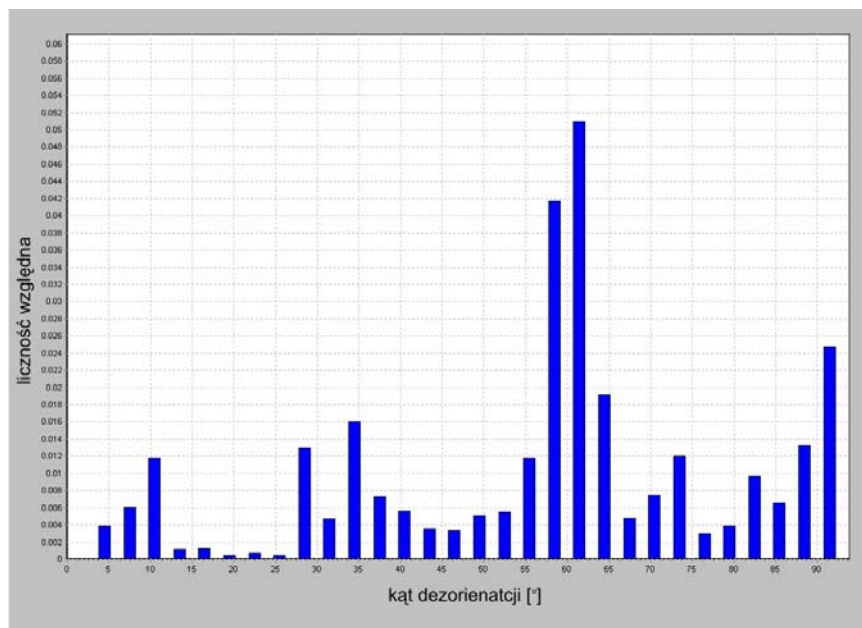
Rys. 99. Figury biegunowe  $\{0001\}$ ,  $\{-12-10\}$  i  $\{01-10\}$  stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym

### 8.3.2.4. Warstwa azotowana wytworzona na stopie Ti6Al7Nb

Na rys. 100a przedstawiono obraz SEM warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb w wyniku azotowania jarzeniowego. Pod strefą azotowaną znajduje się strefa pośrednia z widocznymi szerokimi płytkami, rosnącymi w różnych kierunkach. Na rys. 100b załączono przykładowy dyfraktogram Kikuchi z płytki oznaczonej literą P. Analiza fazowa przeprowadzona na podstawie otrzymanych dyfraktogramów potwierdziła występowanie w analizowanym obszarze fazy  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej.



Rys. 100. Obraz SEM warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb oraz strefy dyfuzji azotu (a), dyfraktogram Kikuchi uzyskany za pomocą EBSD z płytki zaznaczonej literą P (b), SEM-EBSD

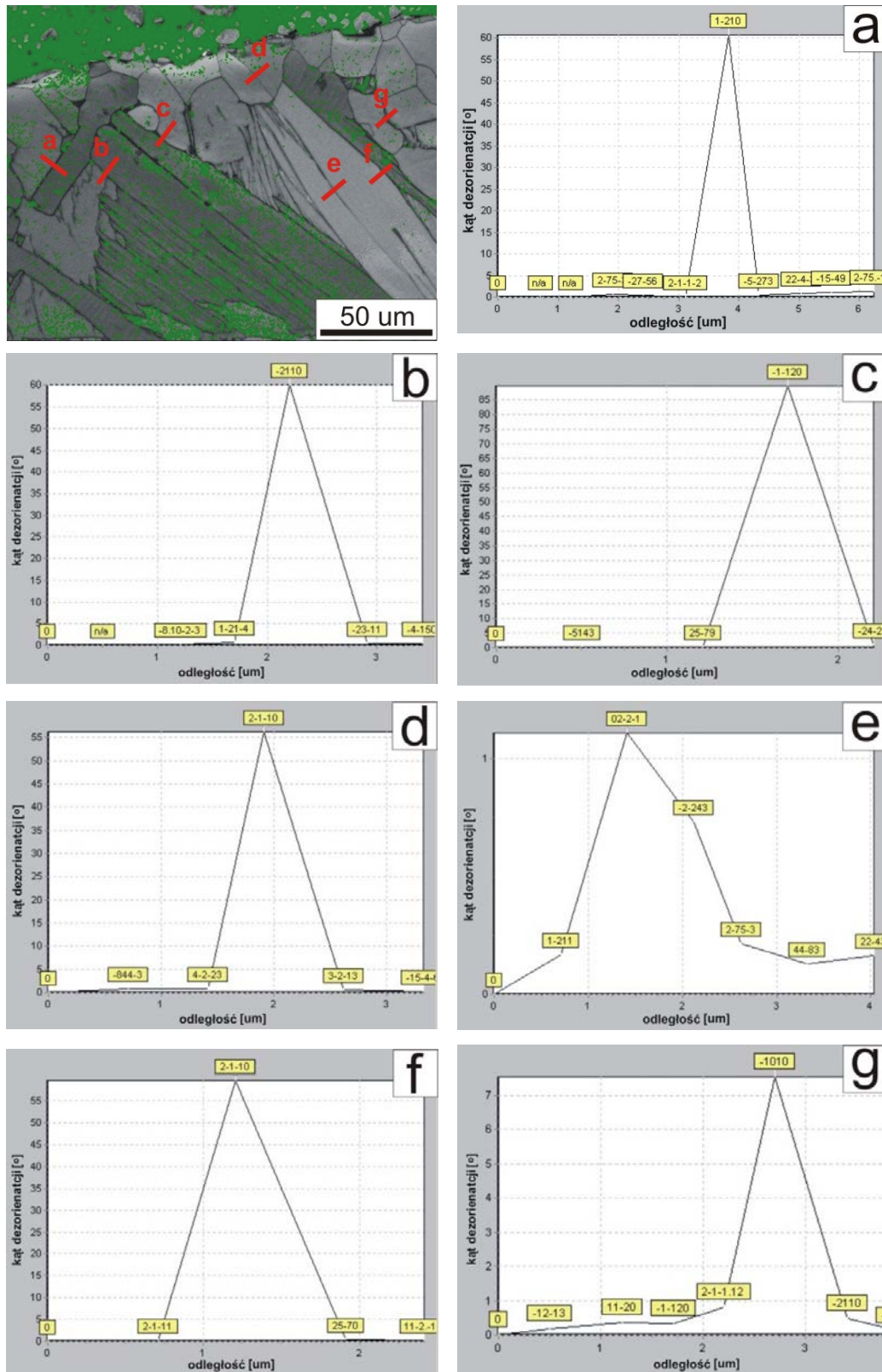


Rys. 101. Rozrzut wartości kąta dezorientacji płytek fazy  $\alpha$  w strefie dyfuzji azotu, znajdującej się bezpośrednio pod strefą azotowaną, wytworzoną na stopie Ti6Al7Nb

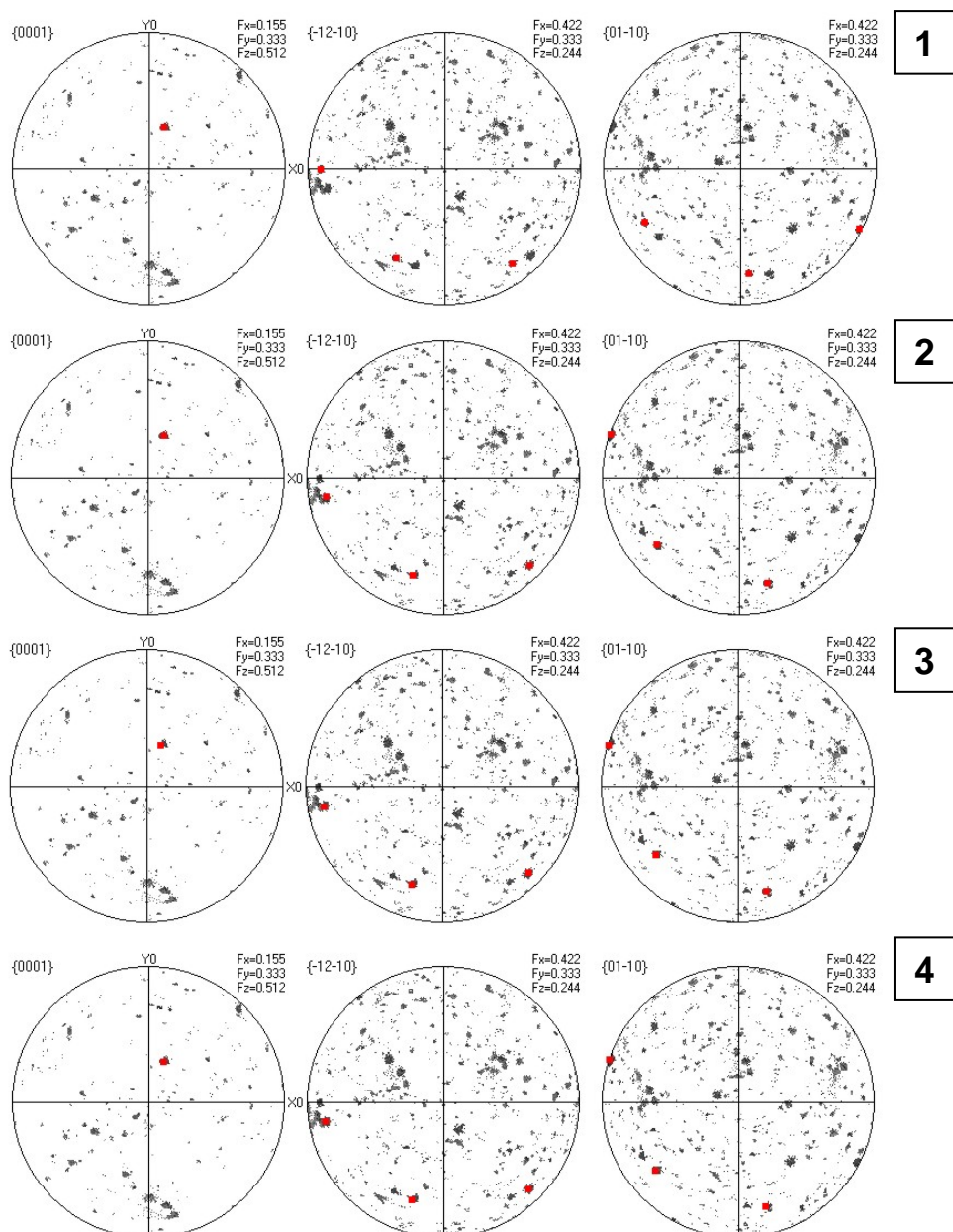
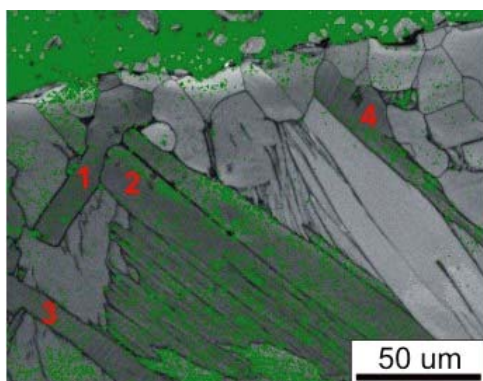
Wyznaczono średni kąt dezorientacji płytek fazy  $\alpha$  obserwowanych w strefie dyfuzji azotu, znajdującej się bezpośrednio pod strefą azotowaną (rys. 101). Kąt ten wyniósł  $61^\circ$ .

Na rys. 102 przedstawiono profile kąta dezorientacji wybranych płytek fazy  $\alpha$ , znajdujących się w strefie dyfuzji azotu. Większość analizowanych płytek była przemieszczona względem siebie wzdłuż kierunków krystalograficznych o wskaźnikach z rodziny  $\langle 2110 \rangle$ , a ich kąt dezorientacji wynosił ok.  $60^\circ$  (rys. 102a, 102b, 102d, 102f). Obserwowano także wydzielania fazy  $\alpha$  o bardziej nieregularnym, odbiegającym od płytkowego kształcie. Kąt dezorientacji tych wydzieleni był mały i wynosił ok.  $7,5^\circ$ . Wydzielania były przemieszczone względem siebie wzdłuż kierunku krystalograficznego o wskaźnikach  $[\bar{1}010]$  (rys. 102g).

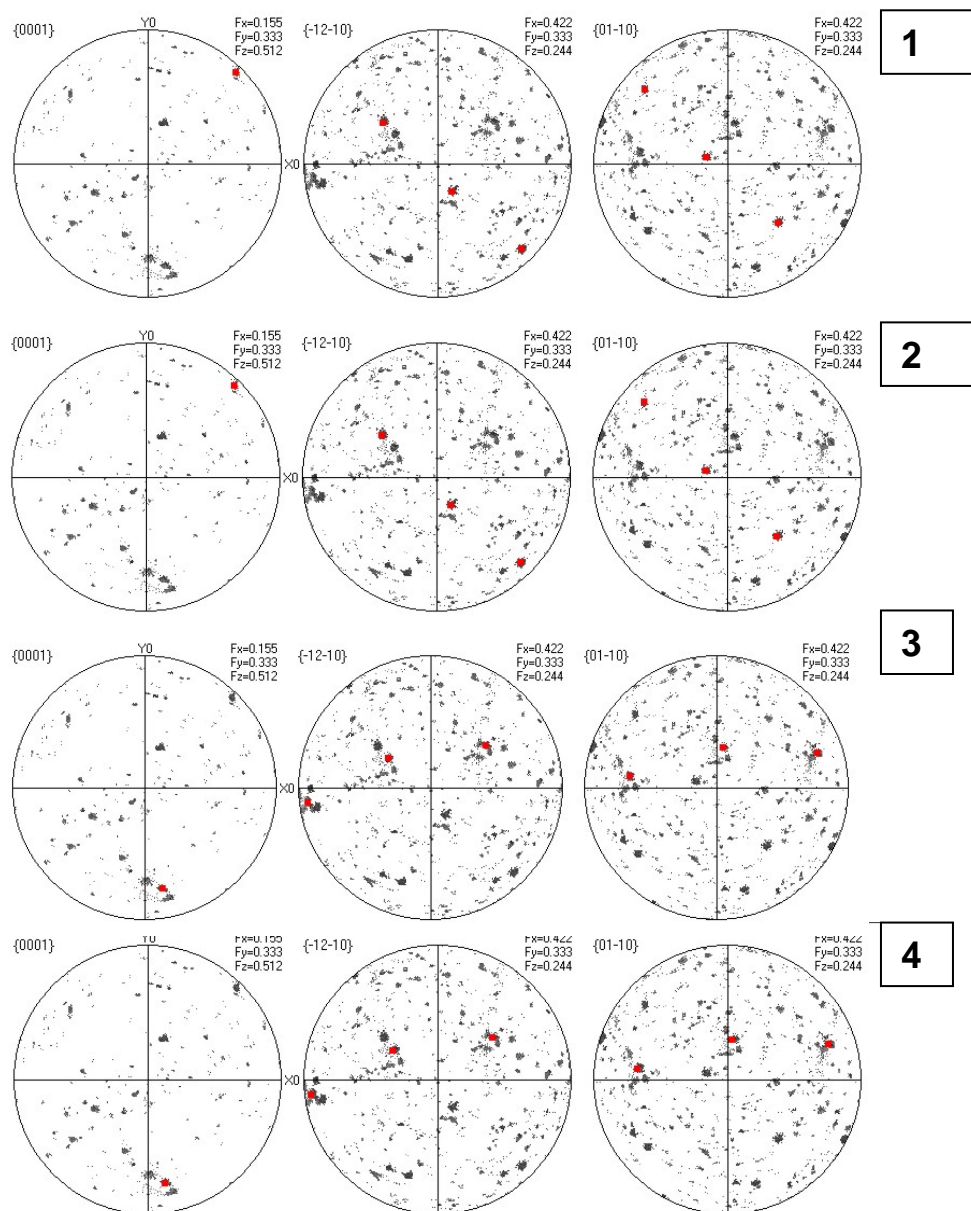
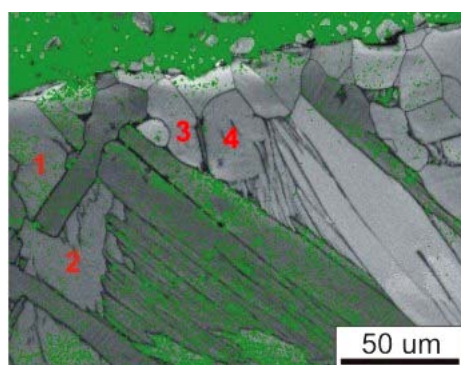
Przeprowadzono szczegółową analizę orientacji krystalograficznej wybranych płytek fazy  $\alpha$ , dla których sporządzono figury biegunowe (rys. 103). Wykazano, że płytki fazy  $\alpha$  rosnące w kierunku równoległym do siebie, oznaczone numerami 2,3,4 posiadają tę samą orientację krystalograficzną  $(01\bar{1}2)[\bar{4}131]$ . Płytką nr 1 rosnącą w kierunku prostopadłym do pozostałych płytek posiadała orientację  $(11\bar{2}3)[\bar{8}711]$ . Bieguny  $\{0001\}$  płytki nr 1 i płytek 2,3,4 pokrywały się ze sobą, natomiast bieguny  $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$  i  $\{0\bar{1}\bar{1}0\}$  płytki nr 1 wykazywały niewielką rotację w stosunku do położenia tych biegunów otrzymanego dla pozostałych płytek. Rys. 104 przedstawia figury biegunowe dużej płytki fazy  $\alpha$  oznaczonej numerami 1 i 2, rozdzielonej mniejszą płytką rosnącą pod kątem  $30^\circ$ . Analizowana płytka 1-2 posiada orientację  $(39\bar{1}21)[\bar{2}013727]$ . Widoczne na rys. 104, sąsiadujące ze sobą wydzielania fazy  $\alpha$  oznaczone jako 3 i 4 również posiadają taką samą orientację krystalograficzną  $(37\bar{1}03)[5\bar{4}\bar{1}1]$ .



Rys. 102. Mapa EBSD oraz profile kąta dezorientacji płytek fazy  $\alpha$  w strefie dyfuzji azotu, znajdującej się bezpośrednio pod strefą azotowaną, wytworzoną na stopie Ti6Al7Nb, SEM-EBSD

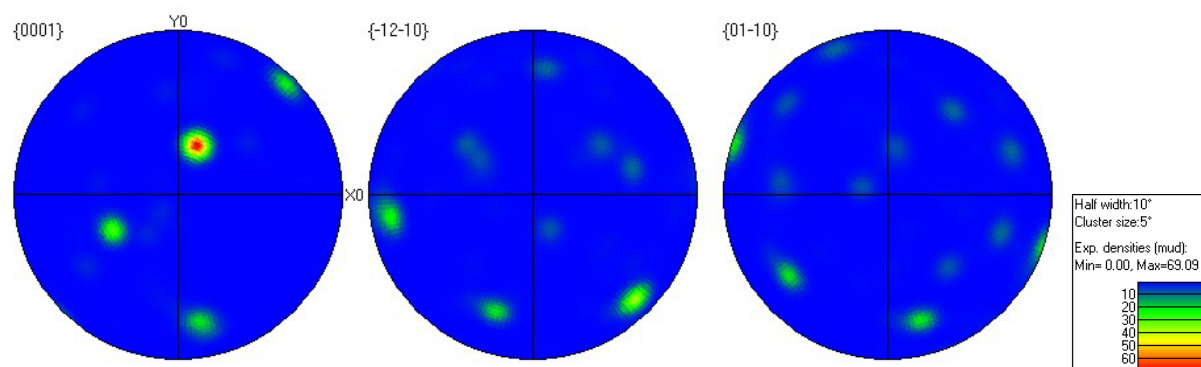


Rys. 103. Mapa EBSD płytek fazy  $\alpha$  w strefie dyfuzji azotu, znajdującej się bezpośrednio pod strefą azotowaną, wytworzoną na stopie Ti6Al7Nb oraz odpowiadające miejscom analizy figury biegunowe, SEM-EBSD



Rys. 104. Mapa EBSD płytek fazy  $\alpha$  w strefie dyfuzji azotu, znajdującej się bezpośrednio pod strefą azotowaną, wytworzoną na stopie Ti6Al7Nb oraz odpowiadające miejscom analizy figury biegunowe, SEM-EBSD

Rozkład orientacji krystalograficznych przedstawiony na figurach biegunowych wskazuje na silne stekstrowanie płytek fazy  $\alpha$  znajdujących się w strefie leżącej bezpośrednio pod strefą azotowaną wytworzoną na stopie Ti6Al7Nb (rys. 105).

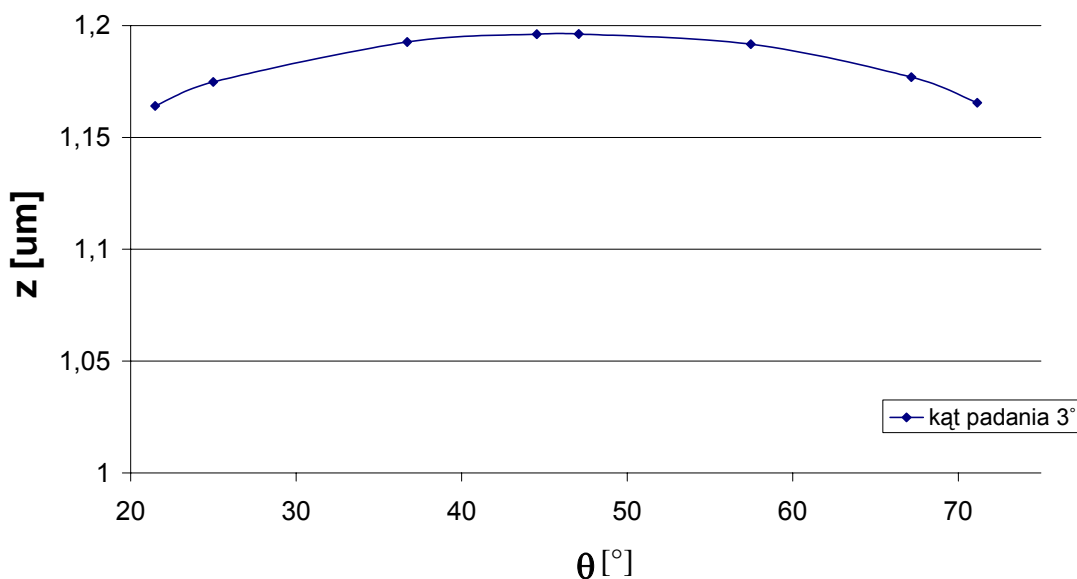


Rys. 105. Figury biegunowe  $\{0001\}$ ,  $\{-12-10\}$  i  $\{01-10\}$  ze strefy dyfuzji azotu, znajdującej się bezpośrednio pod warstwą azotowaną, wytworzoną na stopie Ti6Al7Nb

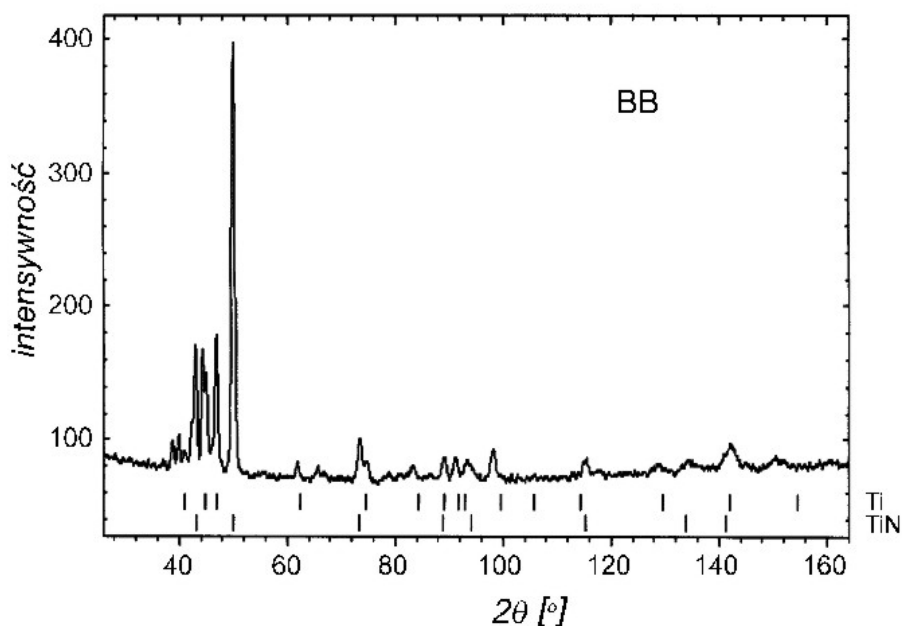


#### 8.4. Pomiar makroskopowych naprężeń własnych w warstwie azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb

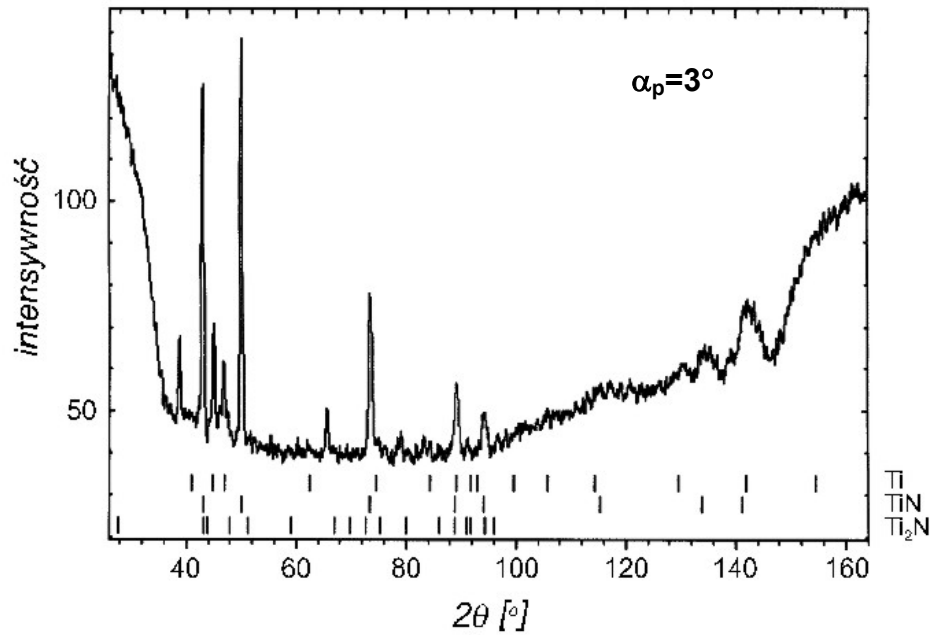
Pomiaru makronaprężeń własnych w warstwie azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb dokonano za pomocą metody  $g\text{-sin}^2\Psi$  w geometrii stałego kąta padania dla  $\alpha_p=3^\circ$ . Efektywna głębokość wnikania promieni X ( $z$ ) dla kąta  $\alpha_p=3^\circ$  wyniosła ok. 1,2  $\mu\text{m}$  (rys. 106). Zastosowanie metody  $g\text{-sin}^2\Psi$  pozwala na uzyskanie stałej,



Rys. 106. Efektywna głębokość wnikania (EWG) promieniowania X dla geometrii stałego kąta padania dla  $\alpha_p=3^\circ$ , warstwa azotowana wytworzona na stopie Ti6Al7Nb,  $\lambda\text{CoK}\alpha_1$ ,  $G_x=0,95$  [2]



Rys.107. Dyfraktogram promieniowania X otrzymany w geometrii Bargga-Brantana dla warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb i wyniki jakościowej analizy fazowej



Rys.108. Dyfraktogram promieniowania X otrzymany w geometrii stałego kąta padania  $\alpha_p=3^\circ$  dla warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb i wyniki jakościowej analizy fazowej

precyzyjne zdefiniowanej zależności efektywnej głębokości wnikania od kątów  $\Psi_{hkl}$  i  $\Theta$  oraz od kąta padania -  $\alpha_p$ . Ponadto, poprzez zmianę wartości kąta  $\alpha_p$  możliwa jest zmiana grubości warstwy pomiarowej. Umożliwia to otrzymanie obrazu dyfrakcyjnego z obszaru cienie warstwy, co nie jest możliwe przy dyfrakcji w geometrii Bragga-Brenatana. W asymetrycznej geometrii dyfrakcji Bragga-Brentana efektywna głębokość wnikania nie jest stała i maleje ze wzrostem kąta nachylenia płaszczyzn uginających  $\Psi_{hkl}$  [174]. Z tego powodu pomiar naprężeń własnych w cienkich warstwach możliwy jest tylko w oparciu o dyfraktogramy uzyskane dla dyfrakcji przy stałym kącie padania.

Wykonano dyfrakcyjną jakościową analizę fazową na podstawie dyfraktogramów uzyskanych w geometrii Bragga-Brentana i w geometrii stałego kąta padania dla  $\alpha_p=3^\circ$  (rys.107 i rys.108). Zidentyfikowano piki pochodzące od fazy TiN o strukturze regularnej ściennie centrowanej oraz od tytanu o strukturze heksagonalnej zwartej (rys.107 i rys. 108). Piki pochodzące od fazy  $\delta$ -TiN otrzymane dla dyfrakcji przy stałym kącie padania  $\alpha_p=3^\circ$ , charakteryzują się większą intensywnością niż piki tej samej fazy, widoczne na dyfraktogramie uzyskanym w geometrii Bragga-Brentana. Dodatkowo na dyfraktogramie otrzymanym dla kąta padania  $\alpha_p=3^\circ$  zidentyfikowano fazę  $\delta'$ -Ti<sub>2</sub>N o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej (rys.108). Wyniki

dyfrakcyjnej rentgenowskiej analizy fazowej zgodne są z wynikami analizy fazowej przeprowadzonej za pomocą TEM. Przeprowadzenie dyfrakcyjnej rentgenowskiej analizy fazowej jest konieczne i stanowi etap wstępny do pomiaru makronaprężeń własnych.

Z uwagi na trudności z dopasowaniem uzyskanych linii dyfrakcyjnych do wszystkich faz wchodzących w skład warstwy azotowanej, obliczenia makronaprężeń własnych przeprowadzono dla fazy TiN, zakładając izotropowość badanego materiału oraz płaski stan naprężeń. Zarejestrowano osiem linii dyfrakcyjnych od płaszczyzn {111}, {200}, {220}, {311}, {222}, {400}, {331}, {420} dla fazy TiN. Nie wszystkie linie dyfrakcyjne były brane pod uwagę podczas obliczeń z powodu ich niewystarczającego dopasowania z liniami wzorcowymi analizowanej fazy.

Dyfrakcyjne stałe sprężystości przyjęto jako:  $\frac{1}{2}S_2=2,7 \text{ TPa}^{-1}$  i  $S_1= - 0,4 \text{ TPa}^{-1}$ . Wartości te otrzymano na podstawie wzorów X i Y, przyjmując moduł Younga  $E= 434 \text{ GPa}$  i współczynnik Poissona  $\nu=0,175$  [174]. Obliczone makronaprężenia własne są naprężeniami ściskającymi o wartości  $\sigma = -351\pm 35 \text{ MPa}$ . Ściskający stan naprężeń własnych wstępnie potwierdzono także teoretyczną analizą zagadnień związanych z wpływem rozszerzalności cieplnej materiału warstwy i podłoża, gradientem temperatury oraz przemianami fazowymi na indukowanie naprężeń w badanym materiale.

## 9. Dyskusja wyników

### Mikrostruktura tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy

Tytan techniczny w stanie dostawy posiadał jednofazową, ziarnistą mikrostrukturę. Wielkość ziaren wynosiła ok. 20  $\mu\text{m}$ . Ziarna fazy  $\alpha$  miały strukturę heksagonalną zwartą (HZ). Strukturę taką otrzymuje się po przeróbce plastycznej na zimno i wyżarzaniu izotermicznym tytanu w temperaturze wyższej od temperatury rekrytalizacji [23,24]. Analiza orientacji krystalograficznej przeprowadzona za pomocą SEM-EBSD wykazała, że średni kąt dezorientacji ziaren wynosił 60°. Materiał był w niewielkim stopniu stekstrowany o czym świadczy rozmycie figur biegunowych.

Mikrostruktura stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy była drobnoziarnista, składająca się z fazy  $\alpha$  o strukturze HZ oraz z fazy  $\beta$  o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej. Udział objętościowy fazy  $\beta$  wyniósł 17%. Ziarna wydłużone były w kierunku równoległym do osi badanego pręta. Stop wyżarzany był w temperaturze 750°C i następnie chłodzony w powietrzu w celu usunięcia naprężeń wewnętrznych. Taka obróbka pozwala na poprawę plastyczności materiału, co ułatwia późniejsze zabiegi technologiczne [2].

Drobnoziarnista struktura stopów tytanu charakteryzuje się dobrymi właściwościami plastycznymi i wytrzymałościowymi, dobrą udarnością oraz wytrzymałością zmęczeniową [47, 195].

### Mikrostruktura tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb po obróbce powierzchniowej

Tytan techniczny oraz stop Ti6Al7Nb poddano azotowaniu jarzeniowemu oraz dwustopniowej obróbce powierzchniowej.

W wyniku azotowania jarzeniowego ziarnista struktura tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb uległa przekształceniu w strukturę płytkową na drodze zarodkowania i wzrostu płytek fazy  $\alpha$ . W przypadku tytanu technicznego powstały płytki fazy  $\alpha$ , a w przypadku stopu Ti6Al7Nb obserwowano naprzemiennie ułożone płytki faz  $\alpha$  i  $\beta$ , tworzące kolonie w obrębie ziaren pierwotnej fazy  $\beta$ . Struktura płytkowa powstająca podczas azotowania jarzeniowego tytanu i stopu Ti6Al7Nb, odpowiada strukturze tytanu  $\alpha$  oraz strukturze dwufazowych stopów tytanu

otrzymywanej podczas wyżarzania izotermicznego. Podczas wolnego chłodzenia z temperatury wyżarzania, na granicach ziaren fazy  $\beta$  tworzy się siatka wydzieleni fazy  $\alpha$  oraz płytkowe zarodki fazy  $\alpha$ , które następnie rosną w głąb ziaren. Proces ten prowadzi do przekształcenia struktury związanego ze zmianą objętości faz  $\alpha$  i  $\beta$  [47,196]. W przypadku stopu Ti6Al7Nb ilość fazy  $\beta$  wzrosła z 17% w stanie dostawy do 38% po azotowaniu jarzeniowym.

Ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu posiadały wielkość ok. 390  $\mu\text{m}$ , a w tytanie technicznym ich wielkość wynosiła ok. 610-770  $\mu\text{m}$ . Różnice dotyczyły także wielkości kolonii płytek fazy  $\alpha$ . W przypadku tytanu po azotowaniu wielkość kolonii płytek fazy  $\alpha$  wynosiła 180-220  $\mu\text{m}$ , a w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu wielkość kolonii wynosiła 55-60  $\mu\text{m}$ . Wynika z tego, że na rozmiary ziaren fazy  $\beta$  oraz kolonii płytek fazy  $\alpha$  ma wpływ zawartość pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ , która sprzyja rozdrobnieniu mikrostruktury [22].

Analiza orientacji krystalograficznej tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym przeprowadzona metodą SEM-EBSD wykazała stekstrowanie obu materiałów, przy czym było ono większe w przypadku stopu Ti6Al7Nb. Średni kąt dezorientacji kolonii płytek fazy  $\alpha$  w azotowanym tytanie oraz w stopie Ti6Al7Nb był podobny i wyniósł ok. 60°.

Na podstawie analizy orientacji krystalograficznej przeprowadzonej w azotowanym tytanie dla rosnących prostopadle do siebie kolonii płytek fazy  $\alpha$  stwierdzono, że różnice w kierunku wzrostu kolonii nie odzwierciedlają różnic w ich orientacji krystalograficznej. Analizowane kolonie pomimo różnych kierunków wzrostu posiadały zbliżoną orientację krystalograficzną. Podobne wyniki uzyskał w swojej pracy Bhattacharyya i wsp. [53] badający zależności krystalograficzne pomiędzy koloniami płytek fazy  $\alpha$  w dwufazowym ( $\alpha+\beta$ ) stopie Ti6Al2Sn4Zr6Mo po obróbce cieplnej.

Wykazano również, że zarówno w tytanie technicznym jak i w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu istnieje specyficzna zależność krystalograficzna pomiędzy wydzieleniami fazy  $\alpha$  na granicy ziaren pierwotnej fazy  $\beta$ , a sąsiadującymi z nimi koloniami płytek fazy  $\alpha$ , rosnącymi w dwóch różnych ziarnach fazy  $\beta$ . Stwierdzono, że orientacja krystalograficzna obszaru granicy ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  i jednej z sąsiadujących kolonii jest taka sama. Jest ona natomiast różna od orientacji drugiej kolonii.

Podobnie, kąt dezorientacji pomiędzy obszarem granicy a jedną z kolonii posiadającą wspólną orientację z obszarem granicy nie przekracza  $3^\circ$ , podczas gdy kąt dezorientacji analizowanego obszaru granicy i drugiej kolonii o innej orientacji wynosi  $90^\circ$ . Powyżej przedstawione zależności krystalograficzne pomiędzy koloniami płytek fazy  $\alpha$  a obszarem granicy ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  w stopach tytanu zostały stwierdzone także w pracach [53,54]. Wykazano w nich, że w większości obserwowanych przypadków wydzielenia fazy  $\alpha$  znajdujące się na granicy ziaren pierwotnej fazy  $\beta$  zachowują określoną orientację krystalograficzną z jednym z ziaren fazy  $\beta$ . Jest to znana z literatury zależność Burgersa występująca pomiędzy fazami  $\alpha$  i  $\beta$  w tytanie i w stopach tytanu :  $(0001)_\alpha \parallel (110)_\beta$ ;  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 111 \rangle_\beta$ .

Powyższa zależność oznacza, że system poślizgu działający w fazie  $\alpha$   $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$  jest równoległy do systemu poślizgu działającego w fazie  $\beta$   $(110) \langle 111 \rangle$ . Skutkuje to szybkim przeniesieniem poślizgu z jednej fazy do drugiej powodując szybszy rozwój pęknięć zmęczeniowych niż w strukturze równoosiowej [22,26,53,54].

Z danych literaturowych [47,57,106,107] wynika, że gruboziarnista struktura płytkowa charakteryzuje się mniejszą wytrzymałością zmęczeniową niż struktura drobnoziarnista oraz posiada niższe właściwości mechaniczne. Obniżenie właściwości mechanicznych  $R_m$  i  $R_{0,2}$  w stosunku do struktury drobnoziarnistej wynosi 10-20%. Znacznemu obniżeniu ulegają również właściwości plastyczne. Przewężenie zmniejsza się o 70-80%, a wydłużenie o 40-50% w porównaniu do struktury drobnoziarnistej. Struktura płytkowa posiada za to większą odporność na pękanie z uwagi na wydłużoną drogę propagacji pęknięcia, szczególnie, gdy wielkość ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  nie przekracza 300-500  $\mu\text{m}$ .

W stopie Ti6Al7Nb po dwustopniowej obróbce powierzchniowej nie obserwowano struktury płytkowej. W materiale podłoża widoczne były pierwotne ziarna fazy  $\alpha$  w osnowie fazy  $\beta$ . W ziarnach fazy  $\beta$  zarodkowały wtórne, płytkowe wydzielenia fazy  $\alpha$ . Spowodowane jest to tym, że temperatura procesu dwustopniowej obróbki powierzchniowej była niższa od temperatury przemiany fazowej  $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ . Strukturę opisaną powyżej uzyskuje się w przypadku wyżarzania izotermicznego w zakresie dwufazowym  $\alpha+\beta$  z następnym chłodzeniem w powietrzu. Proces ten prowadzi do zachowania wydzieleni pierwotnej fazy  $\alpha$  w osnowie fazy  $\beta$ . W fazie  $\beta$  podczas chłodzenia tworzą się płytkowe wtórne wydzielenia fazy  $\alpha$  [23,24].

Udział objętościowy fazy  $\beta$  w stopie Ti6Al7Nb po zastosowaniu dwustopniowej obróbki powierzchniowej nie uległ znaczącym zmianom w porównaniu do materiału wyjściowego i wyniósł 18%. Nie obserwowano dużego wzrostu objętości fazy  $\beta$ , tak jak w przypadku stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym, co wskazuje na brak dyfuzyjnego przekształcenia struktury skutkującego zmianą ilości poszczególnych faz.

### Mikrostruktura warstw wierzchnich

W wyniku azotowania jarzeniowego tytanu technicznego otrzymano warstwę azotowaną o grubości ok. 45  $\mu\text{m}$ . Szczegółowa analiza mikrostruktury wytworzonej warstwy ujawniła jej złożony charakter. Wyróżniono trzy strefy różniące się morfologią i budową krystalograficzną. Pierwsza strefa zbudowana była z nanokrystalicznej fazy  $\delta$ -TiN o strukturze regularnej ściennie centrowanej typu NaCl. W obrębie pierwszej strefy zidentyfikowano również fazę  $\delta'$ -Ti<sub>2</sub>N o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej. Kolejną strefę tworzyły ziarna fazy  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N o strukturze tetragonalnej prymitywnej. Strefa ta była oddzielona od materiału podłoża dyfuzyjną strefą  $\alpha$ Ti(N) wzbogaconą w azot.

Według uproszczonego modelu kinetyki wzrostu warstwy azotowanej zamieszczonego w pracy [66], na początku procesu azotowania tworzy się strefa wzbogacona w azot  $\alpha$ Ti(N), a następnie strefa azotków tytanu: Ti<sub>2</sub>N i TiN. Przy czym szybkość wzrostu azotków tytanu Ti<sub>2</sub>N jest większa niż fazy TiN [140].

Grubość uzyskanej warstwy azotowanej na tytanie technicznym, wynosząca 45  $\mu\text{m}$  jest o 28  $\mu\text{m}$  mniejsza od grubości warstwy, jaką otrzymali Rie i Lampe [143] w wyniku azotowania jarzeniowego tytanu technicznego w temperaturze 900°C. Różnica w grubości otrzymanych warstw związana jest z dłuższym czasem (14h) oraz wyższym ciśnieniem (6,67hPa), przy którym autorzy prowadzili proces azotowania jarzeniowego. W warstwie azotowanej wyodrębnili oni strefę azotków  $\delta$ -TiN i  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N oraz strefę wzbogaconą w azot  $\alpha$ Ti(N). Wzrost grubości warstw azotowanych wraz ze wzrostem ciśnienia i czasu procesu potwierdzili w swojej pracy Sadurski i Jeziorski [139], badający stop Ti1Al1Mn oraz stop Ti6Al5Mo5V1Cr1Fe po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 570°C.

Wpływ na grubość otrzymywanych warstw azotowanych ma również temperatura obróbki powierzchniowej. Z badań przeprowadzonych przez autorów prac [66,125,139,197] wynika, że ze wzrostem temperatury procesu wzrasta grubość warstw azotowanych, co związane jest z ich dyfuzyjnym charakterem.

Warstwa azotowana wytworzona na stopie Ti6Al7Nb posiadała grubość ok. 25  $\mu\text{m}$ , ale wpływ dyfuzji azotu obserwowano do głębokości ok. 165  $\mu\text{m}$  od powierzchni.

Warstwa azotowana składała się z czterech stref: zewnętrznej nanokrystalicznej strefy  $\delta$ -TiN o strukturze regularnej ściennie centrowanej, strefy kolumnowych ziaren fazy  $\delta'$ -Ti<sub>2</sub>N o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej (w strefie tej zidentyfikowano również fazę Ti<sub>3</sub>AlN o strukturze regularnej prymitywnej), strefy ziaren fazy  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N o strukturze tetragonalnej prymitywnej oraz dyfuzyjnej strefy  $\alpha$ Ti(N) o strukturze heksagonalnej zwartej. Podobne fazy występujące w warstwie azotowanej wytworzonej na dwufazowym stopie Ti6Al4V zidentyfikowano w pracy [11].

Przeprowadzono szczegółowe badania mikrostrukturalne strefy  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, w celu wyjaśnienia charakterystycznej mikrostruktury ziaren należących do tej strefy. Analizę fazową wykonano wykorzystując metody analitycznej mikroskopii elektronowej (SAED, STEM-EDS) oraz program komputerowy JEMS, co pozwoliło na precyzyjne i jednoznaczne zidentyfikowanie występujących w analizowanym obszarze faz. Badania przeprowadzono na cienkiej folii wykonanej metodą FIB, charakteryzującej się jednakową grubością na całym analizowanym obszarze próbki. Potwierdzono obecność fazy  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N o strukturze tetragonalnej prymitywnej. Stwierdzono, że obserwowana charakterystyczna mikrostruktura jest wynikiem efektu Moiré [198], pochodzącego z nałożenia się, zdeorientowanych względem siebie ziaren fazy  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, na granicy których tworzą się dyslokacje widoczne w ciemnym polu. W przypadku innego obszaru z analizowanej strefy, obecność charakterystycznej mikrostruktury wynika z nałożenia się ziaren pochodzących od dwóch różnych faz:  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N o strukturze tetragonalnej prymitywnej oraz fazy Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub> o strukturze heksagonalnej prymitywnej, dających ponadto na dyfraktogramie elektronowym efekt dyfrakcji podwójnej.



Efekt Moiré analogiczny pod względem mikrostrukturalnym do obserwowanego w niniejszej pracy, opisali Kranjc i wsp. [199], badający wielowarstwową powłokę składającą się z kryształów SnTe-Sn-SnTe, wytworzoną na podłożu NaCl w temperaturze 167°C.

W przypadku stopu Ti6Al7Nb grubość strefy azotków i strefy  $\alpha$ Ti(N) była mniejsza w porównaniu z grubością adekwatnych stref obserwowanych w warstwie wytworzonej na tytanie technicznym. Świadczy to o wpływie składu chemicznego materiału podłoża na grubość tworzących się azotków oraz strefy  $\alpha$ Ti(N).

W przypadku warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb obserwowano strefę pośrednią o charakterystycznej morfologii, znajdującą się bezpośrednio pod strefą azotków i międzywęzłowego roztworu  $\alpha$ Ti(N). Strefa ta występowała na głębokości od 25  $\mu$ m do 165  $\mu$ m od powierzchni. W obrębie strefy pośredniej widoczne były szerokie, różnie zorientowane płytki fazy  $\alpha$  o strukturze heksagonalnej zwartej, bogate w aluminium. Występowanie takiej strefy jest charakterystyczne dla warstw dyfuzyjnych i związane jest z dyfuzją azotu w tytanie  $\alpha$ . Obecność strefy dyfuzyjnej o tego typu morfologii zaobserwowano również w pracach [122,143,147,196]. Strefa dyfuzyjna składająca się z szerokich płytek fazy  $\alpha$ , nie powstała przy wytwarzaniu warstwy azotowanej na tytanie technicznym. Podobne wyniki otrzymał Rie i Lampe [143] oraz Roliński [144] badający tytan techniczny po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 900°C i 1030°C, odpowiednio. Również badania przeprowadzone przez Łuckiego [197], na warstwach azotowanych jarzeniowo, wytworzonych na stopie pseudo  $\alpha$  - Ti1Al1Mn w temperaturze 730°C, 850°C i 1000°C nie potwierdziły obecności strefy pośredniej. Stwierdzono natomiast obecność tej strefy w przypadku azotowania jarzeniowego stopu Ti6Al4V w temperaturze 900°C [11] oraz stopu Ti6Al2Mo3Cr [196]. Tworzenie się strefy pośredniej związane jest z większą zawartością aluminium w dwufazowych stopach tytanu, zwiększającego dyfuzję azotu w materiale podłoża [139,143].

Analiza orientacji krystalograficznej szerokich płytek fazy  $\alpha$  w strefie pośredniej przeprowadzona metodą SEM-EBSD wykazała ich stekstrowanie. Większość płytek w strefie pośredniej była przemieszczona względem siebie wzdłuż kierunków

krystalograficznych z rodziny  $\langle 2110 \rangle$ . Kąt dezorientacji płytek wynosił ok.  $60^\circ$ . Płytki rosnące w kierunku równoległym do siebie posiadały tą samą orientację krystalograficzną.

W wyniku dwustopniowej obróbki powierzchniowej stopu Ti6Al7Nb składającej się z procesu autokatalicznego nanoszenia niklu i fosforu oraz wygrzewania w warunkach wyładowania jarzeniowego, otrzymano warstwę niklowo-fosforową o grubości ok.  $17 \mu\text{m}$ . Wytworzona warstwa składała się z ośmiu różnych morfologicznie stref. Szczegółowa analiza fazowa przeprowadzona metodami analitycznej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem programu komputerowego JEMS pozwoliła na jednoznaczną identyfikację faz występujących w poszczególnych strefach. Biorąc pod uwagę skład chemiczny stopu oraz warunki wytwarzania warstwy należało rozważyć obecność kilkudziesięciu faz z układów: Ti-Ni-P, Ni-Al-Ti i Ni-Ti-O. Większość stref zbudowana była z kilku faz. W strefie pierwszej stwierdzono obecność fazy  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  o strukturze regularnej ściennie centrowanej, w strefie drugiej i trzeciej zidentyfikowano fazy  $\text{AlNi}_2\text{Ti}$  i  $\text{TiO}$  o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Trzy zewnętrzne strefy miały charakter nanokrystaliczny. W strefie czwartej stwierdzono obecność fazy  $\text{Ti}_3\text{P}$  o strukturze tetragonalnej prymitywnej i fazy  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej. Strefa piąta zbudowana była z faz:  $\text{Ti}_5\text{P}_3$  i  $\text{TiNi}_3$  o strukturze heksagonalnej prymitywnej, strefę szóstą tworzyły ziarna faz:  $\text{Ti}_3\text{P}$  o strukturze tetragonalnej prymitywnej,  $\text{Ti}_5\text{P}_3$  o strukturze heksagonalnej prymitywnej oraz  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Strefę szóstą i siódmą tworzyły ziarna fazy  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Podobne fazy (za wyjątkiem  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ) zidentyfikowano w warstwie niklowo-fosforowej otrzymanej w wyniku dwustopniowej obróbki powierzchniowej stopu Ti6Al4V [148]. W pracy zwrócono uwagę na możliwość wystąpienia fazy  $\text{Ti}_2\text{NiP}_5$ , jednakże analiza fazowa warstwy niklowo-fosforowej otrzymanej na stopie Ti6Al7Nb nie potwierdziła występowania tej fazy.

Wszystkie strefy warstwy niklowo-fosforowej otrzymanej na stopie Ti6Al7Nb charakteryzowały się zmienną zawartością pierwiastków: Al, Ti, Nb, Ni i P, przy czym zaznaczała się ogólna tendencja wzrostu zawartości Al i Ti oraz spadku zawartości P i Ni w miarę oddalania się od powierzchni warstwy.

Pod warstwą niklowo-fosforową obserwowano strefę pośrednią, sięgającą do głębokości ok. 70  $\mu\text{m}$ , składającą się z płytek fazy  $\alpha$  i fazy  $\beta$ . Obecność płytkowej, dwufazowej ( $\alpha+\beta$ ) mikrostruktury w strefie pośredniej może być związana z wysoką zawartością niklu w fazie  $\beta$  (ok. 18 at.%). Nikiel jest pierwiastkiem stabilizującym fazę  $\beta$  i silnie obniżającym temperaturę przemiany  $\beta\rightarrow\alpha+\beta$  [48]. Obecność strefy pośredniej występującej pomiędzy warstwą niklowo-fosforową a materiałem podłoża stwierdzono również w przypadku dwustopniowej obróbki powierzchniowej stopu Ti6Al4V [148].

### Wpływ obróbki powierzchniowej na właściwości użytkowe implantów tytanowych

Zastosowana obróbka powierzchniowa poprzez zmianę mikrostruktury tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb miała wpływ na zmianę właściwości użytkowych badanych materiałów.

Z przeprowadzonych wcześniej badań [11,139,200,201] wynikało, że na skutek azotowania jarzeniowego stopu Ti6Al4V, Ti1Al1Mn oraz Ti6Al5Mo5V1Cr1Fe następuje wzrost mikrotwardości i modułu Younga. W niniejszej pracy przeprowadzono pomiar mikrotwardości i modułu Younga na przekroju poprzecznym próbek z tytanu technicznego oraz z bezwanadowego stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym i dwustopniowej obróbce powierzchniowej. Pomiarów wykonano na głębokościach odpowiadających występowaniu poszczególnych stref w wytworzonych warstwach.

Obserwowano kilkakrotny wzrost mikrotwardości tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb po obróbkach powierzchniowych w porównaniu z twardością materiału w stanie dostawy. Mikrotwardość rosła wraz ze zmniejszaniem się odległości od powierzchni. Największy wzrost mikrotwardości na przekroju poprzecznym osiągnięto dla warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb, a najmniejszy przyrost twardości obserwowano dla warstwy niklowo-fosforowej. Tak duży, prawie siedmiokrotny wzrost twardości warstwy azotowanej otrzymanej na stopie Ti6Al7Nb w stosunku do stanu dostawy, związany jest z dyfuzją azotu w głąb materiału podłoża i powstawaniem twardych azotków tytanu (nanokrystalicznego TiN,  $\delta\text{-Ti}_2\text{N}$  i  $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ ). Również w przypadku warstwy azotowanej wytworzonej na tytanie

technicznym największy skokowy wzrost mikrotwardości obserwowano na głębokości odpowiadającej obecności strefy azotków tytanu.

Wzrost mikrotwardości w wyniku azotowania plazmowego stopu Ti6Al4V w temperaturze 650, 750 i 850°C oraz stopu CoCrMo azotowanego w temperaturze 400, 700 i 800°C stwierdzono także w pracy [202], przy czym większą twardością charakteryzowały się warstwy otrzymane w wyższej temperaturze. Podobne wyniki otrzymał Łucki, badający wpływ azotowania jarzeniowego na mikrostrukturę i właściwości stopu Ti1Al1Mn i Ti6Al4V [197] oraz Yilbas i wsp. [127], którzy badali właściwości stopu Ti6Al4V po azotowaniu plazmowym w zakresie temperatury 450-520°C. Wraz ze wzrostem temperatury procesu wzrastała mikrotwardość badanych warstw. Yilbas i wsp. [127] wskazali na związek wzrostu mikrotwardości ze wzrostem zawartości azotu na przekroju poprzecznym wytworzonych warstw, co potwierdziły również badania wykonane przez Łuckiego, który określił zawartość azotu w poszczególnych strefach warstwy azotowanej za pomocą EELS [197]. Yilbas i wsp. [127] efekt ten tłumaczyli wzrostem dyfuzji azotu towarzyszącego wzrostowi temperatury procesu, na skutek czego azot dyfundujący do materiału podłoża tworzy roztwór międzywęzłowy, umacniający materiał poprzez blokowanie ruchu dyslokacji.

W przypadku warstwy niklowo-fosforowej pomiary mikrotwardości wykonane na przekroju wzdłużnym próbki wykazały, że największy wpływ na wzrost mikrotwardości miały zewnętrzne nanokrystaliczne strefy faz: Ti<sub>2</sub>Ni, AlNi<sub>2</sub>Ti i TiO. Autorzy pracy [148] badający wpływ dwustopniowej obróbki powierzchniowej na mikrostrukturę i właściwości stopu Ti6Al4V również stwierdzili wzrost mikrotwardości w wyniku wytworzenia na stopie warstwy niklowo-fosforowej.

Wzrost mikrotwardości biomateriałów tytanowych po zastosowanych obróbkach powierzchniowych ma istotne znaczenie aplikacyjne, ponieważ z wysoką twardością materiału wiąże się lepsza odporność na zużycie przez tarcie.

Zastosowana obróbka powierzchniowa miała także wpływ na wartość modułu Younga. Stopy tytanu charakteryzują się niskim w porównaniu z innymi biomateriałami metalicznymi modułem Younga. Wysoki moduł Younga w przypadku materiału na endoprotezy jest niekorzystny, ponieważ im bardziej odbiega on od modułu sprężystości kości korowej (20-30 GPa), tym większym zmianom ulega naturalny rozkład naprężeń w tkance kostnej. Endoproteza o module Younga

większym niż moduł sprężystości kości, powoduje odciążenie kości, co prowadzi do jej resorpcji, a w konsekwencji do obłuzowania i przeciążenia implantu [36, 59].

Badane materiały po obróbce powierzchniowej charakteryzowały się większym modułem Younga niż w stanie dostawy, przy czym największy wzrost modułu Younga uzyskano dla warstwy azotowanej wytworzonej na tytanie technicznym. Dla wszystkich analizowanych próbek po obróbce powierzchniowej, moduł Younga malał wraz ze wzrostem odległości od powierzchni osiągając na głębokości 30  $\mu\text{m}$  wartości zbliżone (tytan techniczny po azotowaniu) lub mniejsze (stop Ti6Al7Nb po azotowaniu i dwustopniowej obróbce powierzchniowej) od wartości modułu Younga tych materiałów w stanie dostawy.

Istotną cechą świadczącą o przydatności implantów po obróbce powierzchniowej do zastosowań medycznych jest przyczepność wytworzonych warstw do podłoża. Przyczepność warstw azotowanych i warstwy niklowo-fosforowej określono za pomocą próby zarysowania (ang. *scratch-test*). Najmniejszą wartość obciążenia krytycznego, czyli takiego, dla którego obserwuje się pierwsze uszkodzenia warstwy, posiadała warstwa azotowana wytworzona na tytanie technicznym. W tym przypadku skoki wartości siły tarcia były spowodowane największą chropowatością tej warstwy w porównaniu z pozostałymi warstwami. Wgłębnik zarysowując powierzchnie ścinał mikronierówności i rozdrabniał kryształy z wierzchołków nierówności, co powodowało oscylacje wartości siły tarcia. Największą wartość obciążenia krytycznego miała warstwa niklowo-fosforowa. Posiadała ona także największą wartość obciążenia odpowiadającego maksymalnemu zużyciu badanych warstw, obserwowanego w czasie testu. Z kolei głębokość penetracji wgłębnika była najmniejsza dla warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb, co związane jest z dużą mikrotwardością tej warstwy. W miarę narastania obciążenia szerokość rys powiększała się, przy czym była ona największa dla warstwy niklowo fosforowej, co należy tłumaczyć najmniejszą chropowatością i mikrotwardością tej warstwy. W czasie wykonywanej próby obserwowano odpryskiwanie warstw w strefach przypowierzchniowych, bez delaminacji międzywarstwowej i odspajania całej warstwy od materiału podłoża. Otrzymane wyniki wskazują na dobrą przyczepność wytworzonych warstw, co związane jest z ich dyfuzyjnym charakterem. Dobrą przyczepnością do podłoża charakteryzowały się także warstwy azotowane otrzymane na stopie Ti1Al1Mn i Ti6Al4V, na co wskazują badania przeprowadzone

przez Łuckiego [197]. Wpływ obróbek dyfuzyjnych na przyczepność otrzymanych warstw do podłoża ilustrują badania Kagiyama i wsp. [203]. Autorzy pracy badali wpływ azotowania jonowego i plazmowego oraz powłok TiN nanoszonych metodą PVD na właściwości stali narzędziowej AISI D2. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że lepszą przyczepnością do podłoża charakteryzowały się warstwy uzyskane w wyniku połączenia obróbek dyfuzyjnych z procesem PVD niż same powłoki TiN.

Czynnikiem ograniczającym zastosowanie biomateriałów tytanowych jest ich niewystarczająca odporność na zużycie przez tarcie. Niewystarczająca odporność na zużycie przez tarcie może w wyniku ubytku masy i deformacji protezy wpływać na skrócenie czasu użytkowania implantu, a gromadzenie się produktów zużycia może przyczyniać się do powstawania odczynów alergicznych i stanów zapalnych [9,124,139].

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że na skutek obróbki powierzchniowej, nastąpił kilkakrotny wzrost odporności na zużycie przez tarcie tytanu i stopu Ti6Al7Nb w porównaniu z materiałem w stanie dostawy. Związane jest to z obecnością warstw azotowanych i warstwy niklowo-fosforowej o mikrotwardości znacznie przewyższającej twardość tytanu i stopu Ti6Al7Nb w stanie dostawy. Odporność na zużycie przez tarcie warstw azotowanych wytworzonych na tytanie i stopie Ti6Al7Nb była większa niż warstwy niklowo-fosforowej. Ma to odniesienie do uzyskanych wyników mikrotwardości, na podstawie których stwierdzono, że warstwa niklowo-fosforowa posiadała najmniejszą twardość. Wiadomo natomiast, że wzrost odporności na ścieranie związany jest ze wzrostem twardości. Warstwa niklowo-fosforowa posiadała również najmniejszy współczynnik tarcia, co wynika z grubości nanokrystalicznej strefy, która w przypadku tej warstwy była największa (ok. 3 $\mu$ m). Otrzymane wyniki zgodne są z wynikami badań odporności na zużycie przez tarcie stopów tytanu po azotowaniu jarzeniowym [11,122,204] oraz dwustopniowej obróbce powierzchniowej [12,148], przeprowadzonych zarówno za pomocą tribotestera typu kula-tarcza, jak i metody „trzy wałeczki+stożek”. W cytowanych pracach obserwowano znaczący wzrost odporności na zużycie przez tarcie stopów tytanu w wyniku zastosowanych obróbek powierzchniowych. Wzrost odporności na zużycie przez tarcie stwierdzili także w swojej pracy Yilbas i wsp. [127] badający wpływ azotowania plazmowego przeprowadzonego w zakresie temperatury 450-520°C na

właściwości stopu Ti6Al4V. W wyniku azotowania nastąpił wzrost odporności na zużycie przez tarcie badanego stopu, przy czym był on większy w przypadku wyższej temperatury azotowania, co autorzy tłumaczą wzrostem współczynnika dyfuzji azotu. Uzyskanie dobrej odporności na zużycie przez tarcie wpływa na poprawę odporności na korozję cierną, występującą zwłaszcza w przypadku protez stawów. Korozja cierna jest zjawiskiem niekorzystnym, prowadzącym do reakcji zapalnej otaczających implant tkanek, osteolizy i obłuzowania implantu [103].

Na reakcje zachodzące na granicy implant – biosystem istotny wpływ ma topografia powierzchni implantów. W zależności od funkcji, jaka ma pełnić implant dąży się do otrzymania warstwy wierzchniej o określonym stopniu chropowatości. W przypadku implantów ortopedycznych i stomatologicznych celowym będzie wytworzenie powierzchni o stopniu chropowatości ułatwiającym integrację implantu z tkanką kostną, tak aby w optymalny sposób oddziaływać na adhezję, proliferację i różnicowanie komórek [85,159]. Z badań osteointegracji przeprowadzonych przez Suzuki i innych [160] na implantach tytanowych wynika, że tworzeniu się tkanki kostnej oraz uzyskaniu lepszego kontaktu z implantem sprzyjają powierzchnie o pewnym stopniu chropowatości w porównaniu z powierzchniami gładkimi. Niemniej jednak przy otrzymywaniu warstw o określonej topografii powierzchni należy wziąć pod uwagę, że powierzchnie o dużej chropowatości przyspieszają korozję implantu z uwagi na rozbudowany charakter takiej powierzchni, prowadzący do powstawania ognisk korozyjnych. Duża chropowatość powoduje także obniżenie odporności na zużycie przez tarcie [43, 137].

W wyniku obróbki powierzchniowej tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb nastąpił wzrost chropowatości tych materiałów w stosunku do ich chropowatości w stanie dostawy. Wszystkie warstwy charakteryzowały się większym stopniem rozwinięcia powierzchni niż materiały w stanie dostawy. Największą chropowatość posiadała warstwa azotowana wytworzona na tytanie technicznym w temperaturze 900°C. W przypadku tej warstwy uzyskano również największy kąt nachylenia stycznej do krzywej nośności profilu, co świadczy o dużym stopniu rozwinięcia powierzchni. Duży kąt nachylenia stycznej do krzywej nośności profilu sugeruje słabą odporność na ścieranie danego materiału z uwagi na obecność ostrych wierzchołków [137]. Pomimo tej charakterystyki warstwa azotowana otrzymana na tytanie technicznym

wykazuje bardzo dobrą odporność na ścieranie, co związane jest z obecnością twardych azotków tytanu oraz strefy  $\alpha\text{Ti(N)}$  wzbogaconej w azot, sięgającej do głębokości ok. 45  $\mu\text{m}$  w głąb materiału.

Z kolei najmniejszą chropowatością spośród otrzymanych warstw charakteryzowała się warstwa niklowo-fosforowa.

Znaczny wzrost chropowatości obserwowany w przypadku warstw azotowanych związany jest z bombardowaniem powierzchni obrabianych elementów jonami o wysokiej energii i procesami dyfuzyjnymi zachodzącymi w ciele stałym [109,139,140]. Niższy wzrost chropowatości warstwy azotowanej wytworzonej na stopie  $\text{Ti6Al7Nb}$  wynika z obecności fazy  $\beta$ , która jest bardziej podatna na bombardowanie jonami gazu niż faza  $\alpha$ . Faza  $\beta$  charakteryzuje się też większym współczynnikiem dyfuzji azotu [139]. Oprócz składu chemicznego na chropowatość powierzchni wpływa także temperatura i czas procesu. Z badań topografii powierzchni warstw azotowanych wytworzonych na stopie  $\text{Ti1Al1Mn}$  w różnej temperaturze (730°C, 850°C i 1000°C) przeprowadzonych przez Łuckiego [197] wynika, że chropowatość powierzchni maleje wraz z obniżeniem się temperatury azotowania jarzeniowego. Wei i wsp. [202] badający wpływ azotowania plazmowego na właściwości stopu  $\text{Ti6Al4V}$  wykazali natomiast, że wydłużenie czasu azotowania zwiększa chropowatość powierzchni. Wzrasta wówczas parametr  $R_t$ , a maleje liczba wierzchołków na powierzchni.

Istotną rolę topografii i mikrostruktury zewnętrznej warstwy azotku tytanu  $\delta\text{-TiN}$  na proces przylegania komórek do powierzchni implantu, ich żywotność oraz proliferację stwierdzono w badaniach *in vitro* [134,146,147]. Wykazano w nich, że warstwy azotowane otrzymane na stopach tytanu charakteryzują się dobrą biogodnością, co zostało również potwierdzone przez badania *in vivo* [10,125]. Stwierdzono również wzrost odporności korozyjnej stopów tytanu po azotowaniu jarzeniowym w porównaniu z materiałem wyjściowym [138,205]. Za wzrost odporności korozyjnej stopów tytanu po azotowaniu odpowiedzialne są azotki tytanu  $\text{Ti}_2\text{N}$ . Większą odporność korozyjną będą więc posiadać warstwy azotowane o grubszej strefie azotków  $\text{Ti}_2\text{N}$  [206].

Dobrą odporność korozyjną w medium hodowlanym Dulbecco i w roztworze Singera wykazywały również warstwy niklowo-fosforowe wytworzone na stopie  $\text{Ti6Al4V}$



w wyniku dwustopniowej obróbki powierzchniowej. Charakteryzowały się one również biozgodnością w testach *in vitro*, w których ludzkie osteoblasty wykazywały wysoką żywotność i aktywność biologiczną [151].

W oparciu o rentgenowską analizę dyfrakcyjną (metodę  $g\text{-sin}^2\Psi$ ) przeprowadzono pomiar makronaprężeń własnych w warstwie azotowanej otrzymanej na stopie Ti6Al7Nb. Na podstawie wykonanych obliczeń stwierdzono obecność naprężeń ściskających ( $\sigma = -351\text{MPa}$ ) w nanokrystalicznej strefie  $\delta\text{-TiN}$ . Występowanie naprężeń ściskających w warstwach wytworzonych na stopach Ti1Al1Mn oraz Ti6Al3Mo2Cr w wyniku izotermicznego i cyklicznego azotowania jarzeniowego stwierdzono także w pracach [181,182], w których pomiaru naprężeń dokonano wykorzystując klasyczną metodę  $\text{sin}^2\Psi$ . We wszystkich wariantach obróbki wielkość naprężeń ściskających była większa w strefie azotku  $\text{Ti}_2\text{N}$  niż w strefie nanokrystalicznej fazy TiN.

Wytworzenie naprężeń ściskających w warstwie wierzchniej pozwala na poprawę odporności na pękanie, odporności korozyjnej a poprzez wzrost twardości umożliwia poprawę odporności na zużycie przez tarcie [103,173,175,207]. Valvoda [207] zwrócił uwagę na zależność pomiędzy wartością naprężeń i twardością warstw azotków tytanu otrzymanych w wyniku rozpraszania magnetronowego. Im większa wartość naprężeń ściskających, tym większa była twardość uzyskanej warstwy. Obecność naprężeń ściskających w warstwach wierzchnich poprawia także wytrzymałość na zmęczenie. Badania przeprowadzone przez Sobieckiego i innych [110] wykazały, że stop Ti1Al1Mn po azotowaniu, tlenoazotowaniu i węgloazotowaniu jarzeniowym w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  posiadał większą wytrzymałość zmęczeniową niż w stanie dostawy, przy czym największy wzrost wytrzymałości zmęczeniowej uzyskano w przypadku węgloazotowania. Podobne wyniki otrzymali autorzy pracy [70] dla stopu Ti6Al2Cr2Mo po tlenoazotowaniu. W wyniku obróbki powierzchniowej nastąpił wzrost wytrzymałości zmęczeniowej stopu. Menthe i wsp. [208] badający wpływ azotowania plazmowego na właściwości stali austenitycznej AISI 304L wzrost wytrzymałości zmęczeniowej tłumaczyli wytworzeniem podczas azotowania naprężeń ściskających w warstwie wierzchniej. Ściskające naprężenia wewnętrzne oddziałując z naprężeniami zewnętrznymi

powodowały znaczną redukcję naprężeń rozciągających odpowiedzialnych za powstawanie pęknięć zmęczeniowych i ich propagację podnosząc tym samym wytrzymałość zmęczeniową.

Podsumowując otrzymane wyniki można stwierdzić, że mikrostruktura warstw powierzchniowych wytwarzanych na tytanie technicznym i stopie Ti6Al7Nb, jak również ich skład chemiczny i topografia powierzchni istotnie wpływają na właściwości użytkowe badanych materiałów. W wyniku zastosowanej obróbki powierzchniowej można uzyskać dyfuzyjne warstwy znacząco podnoszące twardość i odporność na zużycie przez tarcie biomateriałów tytanowych.

## 10. Wnioski

1. W wyniku azotowania jarzeniowego ziarnista struktura tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb uległa przekształceniu w strukturę płytkową, składającą się z koloni płytek fazy  $\alpha$  (titan techniczny) oraz kolonii płytek fazy  $\alpha$  i  $\beta$  (stop Ti6Al7Nb) w obrębie ziarna pierwotnej fazy  $\beta$ .
2. Zastosowanie dwustopniowej obróbki powierzchniowej spowodowało przekształcenie drobnoziarnistej struktury stopu Ti6Al7Nb w strukturę bimodalną, składającą się z pierwotnych ziaren fazy  $\alpha$  i fazy  $\beta$ , w której zarodkowały wtórne, płytkowe wydzielenia fazy  $\alpha$ .
3. W wyniku azotowania jarzeniowego oraz dwustopniowej obróbki powierzchniowej tytanu technicznego i stopu Ti6Al7Nb wytworzone zostały dyfuzyjne warstwy o różnej topografii powierzchni, grubości, mikrostrukturze oraz składzie fazowym.
4. Warstwy azotowane wytworzone na tytanie technicznym i stopie Ti6Al7Nb zbudowane były z różnych morfologicznie i krystalograficznie stref. Najbardziej zewnętrzną strefę tworzył nanokrystaliczny azotek tytanu  $\delta$ -TiN. Kolejne strefy zbudowane były z faz:  $\delta'$ -Ti<sub>2</sub>N,  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N oraz fazy  $\alpha$ Ti(N) wzbogaconej w azot.
5. W warstwie azotowanej otrzymanej na stopie Ti6Al7Nb obserwowano efekt Moiré wynikający z nałożenia zdeorientowanych względem siebie, ziaren fazy  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N. Stwierdzono również obecność fazy Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub> o strukturze heksagonalnej prymitywnej.
6. W przypadku warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb obserwowano strefę pośrednią, sięgającą do głębokości ok. 165  $\mu$ m, gdzie widoczne były różnie zorientowane, szerokie płytki fazy  $\alpha$ .
7. Warstwa niklowo-fosforowa charakteryzowała się złożoną budową. Wyróżniono osiem stref o różnej morfologii, z których większość zbudowana była z kilku faz. Zidentyfikowano następujące fazy: Ti<sub>2</sub>Ni, TiO, AlNi<sub>2</sub>Ti, Ti<sub>3</sub>P, Ti<sub>5</sub>P<sub>3</sub>, Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> i TiNi<sub>3</sub>. Fazy Ti<sub>2</sub>Ni, TiO i AlNi<sub>2</sub>Ti wchodziły w skład trzech zewnętrznych nanokrystalicznych stref.
8. Korelacja właściwości mechanicznych i tribologicznych z wynikami badań mikrostruktury otrzymanych warstw wykazała, że obecność nanokrystalicznej strefy azotku tytanu  $\delta$ -TiN oraz stref Ti<sub>2</sub>N w warstwie azotowanej, jak również obecność nanokrystalicznych stref Ti<sub>2</sub>Ni, TiO, AlNi<sub>2</sub>Ti w warstwie niklowo-

fosforowej, prowadzi do wzrostu mikrotwardości i modułu Younga badanych materiałów. Dyfuzyjne warstwy charakteryzowały się dobrą przyczepnością do podłoża, a ich obecność znacząco poprawia odporność materiału na zużycie przez tarcie.

9. Wytworzone warstwy posiadały powierzchnię o dużym stopniu rozwinięcia oraz chropowatość większą niż materiały w stanie dostawy, co ma korzystny wpływ na uzyskanie trwałego połączenia implantu z tkanką.
10. Na podstawie otrzymanych figur biegunowych stwierdzono, że stekstrowanie tytanu technicznego zarówno w stanie dostawy jak i po azotowaniu jarzeniowym było mniejsze niż stopu Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym. W tytanie technicznym po azotowaniu stwierdzono obecność bliźniaków.
11. Wydzielenia fazy  $\alpha$  na granicy ziaren pierwotnej fazy  $\beta$  w tytanie technicznym i w stopie Ti6Al7Nb po azotowaniu jarzeniowym posiadały taką samą orientację krystalograficzną jak jedna z sąsiadujących z obszarem granicy kolonii, podczas gdy orientacja krystalograficzna drugiej z sąsiadujących kolonii była inna.
12. W wyniku azotowania jarzeniowego stopu Ti6Al7Nb, w zewnętrznej strefie azotku tytanu  $\delta$ -TiN powstały naprężenia ściskające o wartości  $\sigma = -351$  [MPa].

Z otrzymanych wyników oraz przedstawionych wniosków wynika, że cel pracy został osiągnięty i została wykazana słuszność stawianej tezy badawczej.

**Literatura:**

1. Nałęcz M.: Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000: Biomateriały, t. 4, Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2003.
2. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P.: Titanium in medicine, Springer, Germany 2001.
3. Łaskawiec J., Michalik R.: Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
4. Choubey A., Balasubramaniam R., Basu B.: Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment, Journal of Alloys and Compounds, 381 (2004) 288-294.
5. Wang K.: The use of titanium for medical applications in the USA, Materials Science and Engineering A, 213 (1996) 134-137.
6. Okazaki Y., Ito Y., Kyo K., Tateishi T.: Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al, Materials Science and Engineering A, 213 (1996) 138-147.
7. Long M., Rack H.J.: Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, Biomaterials, 19 (1998) 1621-1639.
8. Informacja o wynikach kontroli realizacji świadczeń zdrowotnych w zakresie wszczepiania endoprotez stawu biodrowego, raport NIK, Kraków 2004 (<http://bip.nik.gov.pl/>).
9. Gierzyńska-Dolna M.: Problemy tribologiczne w endoprotezoplastyce stawów, Materiały IV Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej "Biomechanika'99", Acta of Bioengineering and Biomechanics, tom 1 (1999) 169-172.
10. Czarnowska E., Wierzchoń T., Sikorska E., Sowińska A., Syczewska M., Modification of titanium alloys surface by combining electroless chemical nickel deposition with plasma treatment under glow discharge conditions, Materiały 7th European Conference on Advanced Materials and Processes, Euromat 2001, Rimini, Włochy 2001.
11. Czyrska-Filemonowicz A., Buffat P.A., Łucki M., Moskalewicz T., Rakowski W., Lekki J., Wierzchoń T.: Transmission electron microscopy and atomic force microscopy characterization of titanium-base alloys nitrided under glow discharge, Acta Materialia, 53 (2005) 4367-4377.
12. Wierzchoń T.: Surface engineering of titanium alloys: new prospective applications, Materials Science Forum, 426-432(2003) 2563-2568.
13. Wise D.L.: Biomaterials and bioengineering handbook, Marcel Dekker, Inc., USA 2000.
14. Burny F., Donkerwolcke M., Muster D.: Biomaterials education: a challenge for medical and industry in the late 1990s, Materials Science and Engineering A, 199 (1995) 53-59.
15. Azevedo C.R.F.: Failure analysis of a commercially pure titanium plate for osteosynthesis, Engineering Failure Analysis, 10 (2003) 153-164.
16. Eisenbarth E., Velten D., Müller M., Thull R., Breme J.: Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys, Biomaterials, 25 (2004) 5705-5713.

17. Semlitsch M.F., Weber H., Streicher R.M., Schön R.: Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy, *Biomaterials*, 11 (1992) 781-788.
18. Bordji K., Jouzeau J.Y., Mainard D., Payan E., Netter P., Rie K.T., Stucky T., Hage-Ali M.: Cytocompatibility of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblasts and osteoblasts, *Biomaterials*, 17 (1996) 929-940.
19. Marciniak J.: *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
20. Dobrzański L.A.: *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały Inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Gliwice-Warszawa 2002.
21. Sittig C., Textor M., Spencer N.D., Wieland M., Vallotton P.H.: Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10 (1999) 35-46.
22. Bylica A.: Sieniawski J.: *Tytan i jego stopy*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1985.
23. Smith W.F.: *Structure and properties of engineering alloys*, McGraw-Hill, Inc., USA 1993.
24. Boyer R.: *ASM Handbook, Metallography and Microstructures, Titanium and Titanium Alloys*, ASM International, The Materials Information Society, vol. 9, 1995.
25. Marciniak J.: *Biomateriały w chirurgii kostnej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
26. Henkel D.: *Structure and properties of engineering materials*, McGraw-Hill, Inc., USA 2002.
27. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J.: *Materials Science and Technology*, VCH, New York-Tokyo, vol. 8, 1992.
28. Zhu X., Chen J., Scheideler L., Reichl R., Geis-Gerstorfer.: Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses, *Biomaterials*, 25 (2004) 4087-4103.
29. Kubiak K., Sieniawski J.: *Podstawy obróbki cieplnej dwufazowych stopów tytanu*, Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, Seria Mechanika, Zeszyt 58, Opole 1999, s. 83-89.
30. Sieniawski J., Filip R., Ziąja W.: The effect of microstructure on mechanical properties of two-phase titanium alloys, *Materials & Design*, 18 (1997) 361-363.
31. Kubiak K., Sieniawski J.: Mikrostruktura i właściwości dwufazowego stopu Ti6Al4V odkształconego plastycznie na gorąco, *Polska Metalurgia w latach 1998-2002*, Świątkowski K. (red.), Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2002, s. 308-314
32. Niinomi M.: Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Science and Technology of Advanced Materials*, 4 (2003) 445-454.
33. Niinomi M.: Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, 243 (1998) 231-236.
34. Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M., Kato Y., Yashiro T.: Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials, *Materials Science and Engineering A*, 243 (1998) 244-249.

35. Kusz D.: Rys historyczny i uwarunkowania rozwoju endoprotezoplastyk stawu biodrowego, *Inżynieria Materiałowa*, 2 (1998) 36-38.
36. Kusz D.: Biomechaniczne aspekty endoprotezoplastyk stawu biodrowego, *Inżynieria Materiałowa*, 2 (1997) 39-43.
37. Balin A.: Mechaniczne i materiałowe uwarunkowania stabilności trwałości endoprotezy stawu biodrowego – studium zagadnienia, *Inżynieria Materiałowa*, 2 (1997) 44-51.
38. Thair L., Mudali U.K., Bhuvaneshwaran N., Nair K.G.M., Asokamani R., Raj B.: Nitrogen ion implantation and *in vitro* corrosion behavior of as-cast Ti-6Al-7Nb alloy, *Corrosion Science*, 44 (2002) 2439-2457.
39. Caram R., Chares R.R.: Influence of the Nb and Al content on the mechanical properties of Ti-Al-Nb alloys, *Materials for Medical Engineering*, 2 (2000) 119-125.
40. Oliveira V., Chaves R.R., Bertazzoli R.: Caram R., *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 15 (1998) 326-333.
41. Khan M.A., Williams R.L., Williams D.F.: The corrosion behavior of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions, *Biomaterials*, 20 (1999) 631-637.
42. Contu F., Elsener B., Böhni H.: Serum effect on the electrochemical behavior of titanium, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys in sulphuric acid and sodium hydroxide, *Corrosion Science*, 46 (2004) 2241-2254.
43. Marciniak J.: Stopy tytanu nowej generacji do zastosowań medycznych, Stopy tytanu nowej generacji do zastosowań medycznych, *Materiały VII Ogólnopolskiego Seminarium Tytan i jego stopy*, Częstochowa-Podlesice, 14-16.10.2002, Gierzyńska-Dolna M. (red.), Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002, s. 97-105.
44. Taddei E.B., Henriques V.A.R., Silva C.R.M., Cairo C.A.A.: Production of new titanium alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering C*, 24 (2004) 683-687.
45. Disegi J.A.: Titanium alloys for fracture fixation implants, *Injury, International Journal of the Care of the Injured*, 31 (2000) S-D14-17.
46. Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: *Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
47. Szkliniarz W.: Możliwości zastosowania obróbki cieplnej do rozdrabniania ziarn tytanu I jego stopów, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo*, Zeszyt 57, Gliwice 2000.
48. Sieniawski J.: Przemiany fazowe i ocena możliwości kształtowania struktury w wieloskładnikowych stopach tytanu z zawartością Al, Mo, V i Cr, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej*, Nr 17, Rzeszów 1985.
49. Glavicic M.G., Kobryn P.A., Bieler T.R., Semiatin S.L.: A method to determine the orientation of the high-temperature beta phase from measured EBSD data for the low-temperature alpha phase in Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering A*, 346 (2003) 50-59.
50. Szkliniarz W.: Efekt kumulacji zgniotu fazowego podczas cyklicznej obróbki cieplnej stopów tytanu, *Inżynieria Materiałowa*, 3 (2002) 96-102
51. Gil F.J., Ginebra M.P., Manero J.M. i in.: Formation of  $\alpha$ -Widmanstätten structure: effects of grain size and cooling rate on the Widmanstätten morphologies and on the mechanical properties in Ti6Al4V alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 329 (2001) 142-152.

52. Hu D., Huang A.J., Wu X.: TEM characterization of Widmanstätten microstructures in TiAl-based alloys, *Intermetallics*, 13 (2005) 211-216.
53. Bhattacharyya D., Viswanathan G.B., Denkenberger R., Furrer D., Fraser H.L.: The role of crystallographic and geometrical relationships between  $\alpha$  and  $\beta$  phases in an  $\alpha/\beta$  titanium alloy, *Acta Materialia*, 51 (2003) 4679-4691.
54. Banerjee R., Bhattacharyya D., Collins P.C., Viswanathan G.B., Fraser H.L.: Precipitation of grain boundary  $\alpha$  in a laser deposited compositionally graded Ti-8Al-xV alloy – an orientation microscopy study, *Acta Materialia*, 52 (2004) 377-385.
55. Zaffe D., Bertoldi C., Consolo U.: Element release from titanium devices used in oral and maxillofacial surgery, *Biomaterials*, 24 (2003) 1093-1099.
56. Liu X., Chu P.K., Ding Ch.: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering R*, 47(2004) 49-121.
57. Niinomi M., Saga A., Fukunaga K.: Long crack growth behaviour of implant material Ti-5Al-2.5Fe in air and simulated body environment to microstructure, *International Journal of Fatigue*, 22 (2000) 887-897.
58. Michalik R., Łaskawiec J., Marciniak J.: Badania odporności korozyjnej stopów tytanu o przeznaczeniu biomedycznym, *Inżynieria Materiałowa*, 2 (1997) 53-56.
59. Gierzyńska-Dolna M., Krzesiński G., Rajcher B.: Kryteria doboru rodzaju materiału i obróbki powierzchniowej na endoprotezy stawu biodrowego, *Inżynieria Materiałowa*, 5 (1999) 553-557.
60. Pohler O.E.M.: Unalloyed titanium for implants in bone surgery, *Injury*, *International Journal of the Care of the Injured*, 31 (2000) S-D7-13.
61. Zinelis S., Annousaki O., Eliades T., Makou M.: Metallographische Struktur und Härte von orthodontischen Titanbrackets, *Fortschritte der Kieferorthopädie*, 6(2003) 426-433.
62. Schwager K.: Titanium as biomaterial for ossicular replacement: results after implantation in the middle ear of the rabbit, *European Archives of Oto-Rhino-Laryngology*, 225 (1998) 396-401.
63. Langford L.J., Frame J.W.: Tissue changes adjacent to titanium plates in patients, *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, 30 (2002) 103-107.
64. Shenhar A., Gotman I., Radin S., Ducheyne P., Gutmanas E.Y.: Titanium nitride coatings on surgical titanium alloys produced by a power immersion reaction assisted coating method: residual stress and fretting behavior, *Surface and Coatings Technology*, 126 (2000) 210-218.
65. Cai Z., Nakajima H., Woldu M., Berglund A., Bergman M., Okabe T.: *In vitro* corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods, *Biomaterials*, 20 (1999) 183-190.
66. Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A.: Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 2192-2207.



- 
67. Cai Z., Shafer T., Watanabe I., Nunn M., Okabe T.: Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials*, 24 (2003) 213-218.
  68. Beznoska s.r.o. – materiały promocyjne firmy (<http://www.beznoska.cz>)
  69. [www.dentonet.pl](http://www.dentonet.pl)
  70. Sobiecki J.R., Wierzchoń T.: Glow discharge assisted oxynitriding of the binary Ti6Al12Cr2Mo titanium alloy, *Vacuum*, 79 (2005) 203-208.
  71. Ninomi M., Akahori T., Takeuchi T., Katsura S., Fukui H., Toda H.: Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications, *Materials Science and Engineering C*, 25 (2005) 417-425.
  72. Ijima D., Yoneyama T., Doi H., Hamanaka H., Kurosaki N.: Wear properties of Ti and Ti6Al7Nb castings for dental prostheses, *Biomaterials*, 24 (2003) 1519-1524.
  73. Kobayashi E., Wang T.J., Doi H., Yoneyama T., Hamanaka H.: Mechanical properties and corrosion resistance of Ti6Al7Nb alloy dental castings, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9 (1998) 567-574.
  74. Kaszuwara W.: Stopy z pamięcią kształtu, *Inżynieria Materiałowa*, 2 (2004) 61-64.
  75. Morawiec H., Lelątko J., Gigla M. i inni: Stopy metali wykazujące pamięć kształtu i ich zastosowanie, *Inżynieria Materiałowa*, 2 (2004) 87-93.
  76. Morawiec H.: Application of shape memory alloys in medicine, *Inżynieria Biomateriałów*, 9 (2001) 3-7.
  77. Yokoyama K., Hamada K., Moriyama K., Asaoka K.: Degradation and fracture of Ni-Ti superelastic wire in an oral cavity, *Biomaterials*, 22 (2001) 2257-2262.
  78. Bogdański D., Köller M., Müller D., Muhr G., Bram M., Buchkremer H.P., Stöver D., Choi J., Epple M.: Easy assessment of the biocompatibility of Ni-Ti alloys by *in vitro* cell culture experiments on a functionality graded Ni-NiTi-Ti material, *Biomaterials*, 23 (2002) 4549-4555.
  79. Kapanen A., Ryhänen J., Danilov A., Tuukkanen J.: Effect of nickel-titanium shape memory metal alloy on bone formation, *Biomaterials*, 22 (2001) 2475-2480.
  80. Kim H.M., Takamada H., Miyaji F., Koubo T., Nishiguchi S., Nakamura T.: Formation of bioactive functionally graded structure on Ti-6Al-4V alloy by chemical surface treatment, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 11 (2000) 555-559.
  81. Henriques V.A.R., Sandim H.R.Z., Coelho G.C., Silva C.R.M.: Microstructural evolution during hot pressing of the blended elemental Ti-6%Al-7%Nb alloy, *Materials Science and Engineering A*, 347 (2003) 315-324.

82. Ivasishin O.M., Savvakina D.G., Froes F., Mokson V.C., Bondareva K.A.: Synthesis of alloy Ti-6Al-4V with low residual porosity by a powder metallurgy method, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 41 (2002) 382-390.
83. Henriques V.A.R., Bellinati C.E., Cosme R.M., Silva C.R.M.: Production of Ti-6%Al-7%Nb alloy by powder metallurgy (P/M), *Journal of Materials Processing Technology*, 118 (2001) 212-215.
84. Błażewicz M.: Węgiel jako biomateriał. Badania nad biozgodnością włókien węglowych, *Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny*, tom 63, Kraków 2001.
85. Przybyszewska-Doroś I., Okrój W., Walkowiak B.: Modyfikacje powierzchni implantów metalicznych, *Inżynieria Biomateriałów*, 1-3 (2005) 54-62.
86. Cordey J.: Biofunctionality and biomechanics of implants, *Biomaterials-Hard Tissue Repair and Replacement*, Muster D. (red.), Elsevier Science Publishers B.V., Holandia 1992, s. 236-245.
87. Metikoš-Huković M., Kwokal A., Piljac J.: The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium based implants in physiological solutions, *Biomaterials*, 24 (2003) 3765-3775.
88. Scales J.T., Black J.: Staining around titanium alloy prosthesis-an orthopedic enigma, *Journal of Bone Joint Surgery* 73B (1991) 534-536.
89. Uo M., Watari F., Yokoyama A. i inni: Tissue reaction around metal implants observed by X-ray scanning analytical microscopy, *Biomaterials*, 22 (2001) 677-685.
90. Krischak G.D., Gebhard F., Mohr W. i inni: Difference in metallic wear distribution released from commercially pure titanium compared with stainless steel plates, *Arch. Orthop. Trauma Surg.*, 124 (2004) 104-113.
91. Chang B.S., Brown P.R., Sieber A. i inni: Evaluation of the biological response of wear debris, *The Spine Journal*, 4 (2004) 239S-244S.
92. Seńczuk W. (red.): Toksykologia, Podręcznik dla studentów, lekarzy i farmaceutów, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1999.
93. Matsuno H., Yokoyama A., Watari F. i inni: Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium, *Biomaterials*, 22 (2001) 1253-1262.
94. Steinemann S.G.: Corrosion of surgical implants-*in vivo* and *in vitro* tests, Winter G.D., Leray J.L. i inni (red.), *Evaluation of Biomaterials*, Wiley, Nowy Jork, 1980.
95. Kumazawa R., Watari F., Takashi N. i inni: Effects of Ti ions and particles on neutrophil function and morphology, *Biomaterials*, 23 (2002) 3757-3764.
96. Wever D.J., Veldhuizen A.G., Anders M.M. i inni: Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy, *Biomaterials*, 18 (1997) 1115-1120.
97. Uo M., Watari F., Yokoyama A. i inni: Dissolution of nickel and tissue response observed by X-ray scanning analytical microscopy, *Biomaterials*, 20 (1999) 747-755.
98. McKay G.C., Macnair R., MacDonald C., Grant M.H.: Interactions of orthopedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line, *Biomaterials*, 179 (1996) 1339-1344.
99. Arndt M., Brück A., Scully T. i inni: Nickel ion release from orthodontic NiTi wires under simulation of realistic in-situ conditions, *Journal of Materials Science*, 40 (2005) 3659-3667.
101. Okazaki Y., Gotoh E.: Comparison of metal release from various metallic biomaterials *in vitro*, *Biomaterials*, 26 (2005) 11-21.

102. Rao S., Okazaki Y., Tateishi T.: Cytocompatibility of new Ti alloy without Al and V by evaluating the relative growth ratios of fibroblasts L929 and osteoblasts MC3T3-E1 cells, *Materials Science and Engineering C*, 4 (1997) 311-314.
103. Teoh S.H.: Fatigue of biomaterials: a review, *International Journal of Fatigue*, 22 (2000) 825-837.
104. Tritschler B., Forest B., Rieu J.: Fretting corrosion of materials for orthopaedic implants: a study of a metal/polymer contact in an artificial physiological medium, *Tribology International*, 32 (1999) 587-596.
105. Chrapoński J., Szkliniarz W.: Quantitative metallography of two-phase titanium alloys, *Materials Characterization*, 46 (2001) 149-154.
106. Hernas A., Sieniawski J.: Analiza wpływu mikrostruktury na propagację pęknięć zmęczeniowych w stopach niklu oraz w jedno- i dwufazowych stopach tytanu, *Materiały IV Ogólnopolskiego Sympozjum, Tytan i jego stopy. Przetwórstwo i zastosowanie w technice. Rzeszów-Łańcut 1995*, 145-154.
107. Filip R., Sieniawski J.: Kształtowanie mikrostruktury i badania wytrzymałości dwufazowych, martenzytycznych stopów tytanu, *Materiały IV Ogólnopolskiego Sympozjum, Tytan i jego stopy. Przetwórstwo i zastosowanie w technice. Rzeszów-Łańcut 1995*, s. 126-138.
108. Niinomi M., Kobayashi T.: Fracture characteristic analysis related to the microstructures in titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, 213 (1996) 16-24.
109. Kula P.: *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Monografie, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000.
110. Sobiecki J.R., Wierzchoń T., Rudnicki J.: The influence of glow discharge nitriding, oxynitriding and carbonitriding on surface modification of Ti1Al1Mn titanium alloy, *Vacuum*, 64 (2002) 41-46.
111. Yokoyama K., Ogawa T., Asaoka K., Sakai J.: Hydrogen absorption of titanium in acidic fluoride solutions, *Materials Science and Engineering A*, 384 (2004) 19-25.
112. Grosman F., Hetmańczyk M., Balin A., Toborek J.: Mechaniczne i materiałowe uwarunkowania rozwoju endoprotezoplastyki, *Inżynieria Materiałowa*, 3-4 (1994) 73-76.
113. Dąbrowski J.R.: Biomateriały dla endoprotezoplastyki stawów, *Inżynieria Biomateriałów*, 22 (2002) 3-12.
114. [www.stjohnmercy.org](http://www.stjohnmercy.org)
115. Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R., Modyfikacja charakterystyk tribologicznych implantacyjnych stopów tytanu, *Stopy tytanu nowej generacji do zastosowań medycznych, Materiały VII Ogólnopolskiego Seminarium Tytan i jego stopy, Częstochowa-Podlesice, 14-16.10.2002*, Gierzyńska-Dolna M. (red.), Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002, s. 31-37.
116. McGee M.A., Howie D.W., Costi K. i inni, Implant retrieval studies of the wear and loosening of prosthetic joints: a review, *Wear*, 241(2000) 158-165.
117. Gierzyńska-Dolna M., Adamus J., Lacki P., Mechanical and tribological selection aspects of materials applied in biomedical engineering, *Materiały 9<sup>th</sup> International Scientific Conference, Achievements in Mechanical & Materials Engineering, Gliwice-Sopot-Gdańsk, 11-14.10.2000*, Dobrzański L. (red.), Gliwice 2000, s. 203-206.
118. Unsworth A.: Recent developments in the tribology of artificial joint, *Tribology International*, 28 (1995) 485-495.

119. Shi B., Ajayi O.O., Fenske G. i inni: Tribological performance of some alternative bearing materials for artificial joints, *Wear*, 255 (2003) 1015-1021.
120. Otfinowski J., Kowal J., Czajkowska B. i inni: Zmiany struktury chemicznej wysoko-cząsteczkowego polietylenu (UHMWPE) w implantowanych endoprotezach stawu biodrowego, *Inżynieria Biomateriałów*, 6 (2001) 7-10.
121. Balcerowiak W., Otfinowski J., Pawelec A.: Analiza przyczyn przedwczesnego zużycia polietylenowych panewek endoprotez stawu biodrowego, *Inżynieria Biomateriałów*, 9 (2000) 14-17.
122. Fleszar A., Wierzchoń T.: Właściwości warstw powierzchniowych wytwarzanych na stopie tytanu Ti-6Al-3Mo-2Cr w warunkach wyładowania jarzeniowego, *Inżynieria Materiałowa*, 5 (1999) 285-287.
123. Lakshmi S.G., Arivuoli D.: Tribological behaviour of plasma Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy against UHMWPE, *Tribology International*, 37 (2004) 627-631.
124. Gierzyńska-Dolna M.: Problemy tribologiczne w naturalnych i zastępczych stawach człowieka, *Inżynieria Biomateriałów*, 12 (1997) 8-12.
125. Wierzchoń T., Czarnowska E., Maranda-Niedbała A., Zegadło-Mylik M.: Obróbki jarzeniowe tytanu i jego stopów w aspekcie zastosowań w medycynie, *Inżynieria Materiałowa*, 2 (1999) 57-61.
126. Dong H., Bell T.: Enhanced wear resistance of titanium surfaces by new thermal oxidation treatment, *Wear*, 238 (2000) 131-137.
127. Yilbas B., Sahin A., Al-Garni A.Z.: Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy to improve some tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, 80 (1996) 87-292.
128. Wierzchoń T., Fleszar A.: Properties of surface layers on titanium alloy produced by thermo-chemical treatment under glow discharge conditions, *Surface and Coatings Technology*, 96 (1997) 205-209.
129. Ingot-Siemaszko M., Modelowanie wpływu pól elektromagnetycznych na żywe organizmy, *Materiały IV Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej "Biomechanika'99"*, *Acta of Bioengineering and Biomechanics* vol. 1, suppl. 1 (1999) 189-192.
130. [www.radiologia.co.bydgoszcz.pl/mr.htm](http://www.radiologia.co.bydgoszcz.pl/mr.htm)
131. [www.fizjoterapia.com/fizykoterapia/index1.htm](http://www.fizjoterapia.com/fizykoterapia/index1.htm)
132. Barton J., Marciniak J., Trzcionka J.: Krajowe niemagnetyczne stale austenityczne, *Wiadomości Hutnicze*, 4 (1980) 97-101.
133. Marciniak J.: Zagadnienia optymalizacji i strategii rozwoju biomateriałów dla chirurgii kostnej, *Inżynieria Materiałowa* 4 (1991) 94-97.
134. Czarnowska E., Wierzchoń T., Maranda-Niedbała A., Kaczmarkiewicz E.: Improvement of titanium alloy for biomedical application by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions, *Journal of Materials Science*, 11 (2000) 73-81.
135. Wierzchoń T., Fleszar A. i inni: Plasma diffusion treatments of titanium alloys under glow discharge conditions. *Materiały 4th ASM Heat Treatment and Surface Engineering Conf.*, Florence, 3 (1998) 1-6.
136. Bigerelle M., Anselme K., Noël B. i inni: Improvement in the morphology of Ti-based surfaces: a new process to increase *in vitro* human osteoblast response, *Biomaterials*, 23 (2002) 1563-1577.

137. Wieczorowski M., Cellary A., Chajda J.: Charakterystyka chropowatości powierzchni, Poznań 1996.
138. Sobiecki J.R., Karpiński T., Wierzchoń T., Rudnicki J.: Zmiany mikrostruktury i właściwości stopu tytanu Ti-1Al-1Mn poddanego azotowaniu i tlenoazotowaniu w warunkach wyładowania jarzeniowego, *Inżynieria Materiałowa*, 6 (2000) 438-441
139. Sadurski K., Jeziorski L., Warstwa wierzchnia stopów tytanu OT4-1 i WT22 po azotowaniu w wyładowaniu jarzeniowym, *Inżynieria Materiałowa*, 5 (2002) 230-234.
140. Muraleedharan T.M., Meletis E.I.: Surface modification of pure titanium and Ti-6Al-4V, *Thin Solid Films*, 221 (1992) 104-113.
141. Wierzchoń T. i inni: Ćwiczenia laboratoryjne z inżynierii powierzchni, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996.
142. Massalski T. (red.): Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, The Materials Information Society, USA, 1990.
143. Rie K.T., Lampe T.: Thermochemical surface treatment of titanium and titanium alloy Ti-6Al-4V by low energy nitrogen ion bombardment, *Materials Science and Engineering*, 69 (1985) 473-481.
144. Roliński E.: Mechanism of high-temperature plasma nitriding of titanium, *Materials Science and Engineering*, 100 (1988) 193-199.
145. Major B., Gołębiewski M., Wierzchoń T.: Multiplex heat treatment with glow discharge nitriding of  $\alpha+\beta$  titanium alloys, *Journal of Mat. Sci.Lett.*, 21 (2002) 1289-1293.
146. Sowińska A., Zajączkowska A., Cukrowska B. i inni: Wpływ TiN na tworzenie filmu i aktywność biologiczną komórek w warunkach *in vitro*, *Inżynieria biomateriałów*, 38-42 (2004) 120-122.
147. Czyrska-Filemonowicz A., Buffat P.A., Czarnowska E., Wierzchoń T.: Microstructure, properties and biocompatibility of the nitrided Ti6Al4V alloy for medical application, *Materials Science Forum* 513 (2006) 15-24.
148. Czyrska-Filemonowicz A., Buffat P.A., Wierzchoń T.: Microstructure and properties of hard layers formed by duplex surface treatment containing nickel and phosphorus on a titanium-base alloy, *Scripta Materialia*, 53 (2005) 1439-1442.
149. Rudnicki J., Wierzchoń T., Sikorski K., Mikoś M.: Wytwarzanie i właściwości warstw wieloskładnikowych na bazie niklu, *Inżynieria Materiałowa*, 5 (1999) 282-284
150. Wierzchoń T., Czarnowska E., Sikorska E. i inni: Structure and properties of the multicomponent surface layers produced by combined methods under glow discharge conditions. *Materiały 15<sup>th</sup> Inter. Symp. On Plasma Chemistry*, A. Bouchoule, J.M. Pouvesle i inni (red.). Gremi, University of Orleans, France, 5 (2001) 2001-2006.
151. Czarnowska E., Zajączkowska A., Sowińska A. i inni: Właściwości kompozytowej warstwy  $Ti_3P$  wytworzonej na stopie tytanu w aspekcie zastosowania na implanty kostne, *Inżynieria Biomateriałów*, 12 (2005) 1-2.
152. Zajączkowska A., Sowińska A., Sikorska E. i inni: Biozgodność w warunkach *in vitro* dyfuzyjnej warstwy typu  $Ti_3P$  wytworzonej na stopie tytanu, *Inżynieria Biomateriałów*, 10-12 (2004) 139-141.
153. Jayaraman M., Meyer U., Bühner M. i inni: Influence of titanium surfaces on attachment of osteoblast-like cells *in vitro*, *Biomaterials*, 25 (2004) 625-631.
154. Mustafa K., Odén A., Wennerberg A. i inni: The influence of surface topography of ceramics abutments on the attachment and proliferation of human oral fibroblasts, *Biomaterials*, 26 (2005) 373-381.

155. Zhu X., Chen J., Scheideler L. i inni: Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses, *Biomaterials*, 25 (2004) 4087-4103.
156. Larsson C., Thomsen P., Aronsson B.O. i inni: Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses, *Biomaterials*, 17 (1996) 605-616.
157. Wennerberg A.: The role of surface roughness for implant incorporation in bone, *Cells and Materials*, 9 (1999) 1-19.
158. Anselme K., Bigerelle M., Noël B. i inni: Effect of grooved titanium substratum on human osteoblastic cell growth, *Journal of Biomedical Materials Research*, 60 (2002) 529-540.
159. Götz H.E., Müller M., Emmel A. i inni: Effect of surface finish on the osseointegration of laser-treated titanium implants, *Biomaterials*, 25 (2004) 4057-4064.
160. Suzuki K., Aoki K., Ohya K.: Effects of surface roughness of titanium implants on bone remodeling activity of femur in rabbits, *Bone*, 21 (1997) 507-514.
161. Dearnley P.A., Dahm K.L., Çimenoğlu H.: The corrosion-wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V, *Wear*, 256 (2004) 469-479.
162. Eisenbarth E., Meyle J., Nachtigall W., Breme J.: Influence of the surface structure of titanium materials on the adhesion of fibroblasts, *Biomaterials*, 17 (1996) 1399-1403.
163. Schmidt C., Kaspar D., Sarkar M. i inni: A scanning electron microscopy study of human osteoblast morphology on five orthopedic metals, *Journal of Biomedical Materials Research*, 63 (2002) 252-261.
164. Lausmaa J., Ask M., Rolander U. i inni: Preparation and analysis of Ti and alloyed Ti surfaces used in the evaluation of biological response, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 110 (1989) 647-653.
165. Eriksson C., Lausmaa J., Nygren H.: Interactions between human whole blood and modified TiO<sub>2</sub>-surfaces: influence of surface topography and oxide thickness on leukocyte adhesion and activation, *Biomaterials*, 22 (2001) 1987-1996.
166. Met C., Vandenbulcke L., Sainte Catherine M.C.: Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy, *Wear*, 255 (2003) 1022-1029.
167. Uo M., Watari F., Yokoyama A.: Visualization and detectability of elements rarely contained in soft tissue by X-ray scanning analytical microscopy and electron-probe micro analysis, *Biomaterials*, 22 (2001) 1787-1794.
168. Haynes D.R., Rogers S.D., Hay S.: The differences in toxicity and release of bone-resorbing mediators induced by titanium and cobalt-chromium alloy wear particles, *Journal of Bone Joint Surgery (Am)*, 74A (1993) 825-831.
169. Przybyłowicz K.: *Metaloznawstwo*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
170. Barbosa M.A.: Surface layers and the reactivity of metallic implants, *Biomaterials-Hard Tissue Repair and Replacement*, Muster D. (red.), Elsevier Science Publishers B.V., Holandia 1992, 257-283.
171. Khan M.A., Williams R.L., Williams D.F.: *In-vitro* corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment, *Biomaterials*, 17 (1996) 2117-2126.
172. Leitão E., Sá C., Silva R.A. i inni: Electrochemical and surface modifications on N<sup>+</sup>-ion implanted Ti-6Al-4V immersed in HBSS, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1861-1866.

- 
173. Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
174. Skrzypek S.J.: Nowe Możliwości pomiaru makronaprężeń własnych materiałów przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania, Rozprawy Monograficzne, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2002.
175. Perry A., Sue J.A., Martin P.J.: Practical measurement of the residual stress in coatings, *Surface and Coatings Technology*, 81 (1996) 17-28.
176. Keckes J.: Simultaneous determination of experimental elastic and thermal strains in thin films, *Applied Crystallography*, 38 (2005) 311-318.
177. Wendler B.: Estymacja naprężeń w powłokach węglików oraz w podłożu metodą elementów skończonych, *Inżynieria Materiałowa*, 3 (2000) 129-131.
178. Welzel U., Ligot J., Lamparter P. i inni: Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction, *Applied Crystallography*, 38 (2005) 1-29.
179. Ahlgren M., Blomqvist H.: Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 157-160.
180. Major B., Wierzchoń T., Ebner R. i inni: Materiały gradientowe na osnowie tytanu, *Inżynieria Materiałowa*, 6 (2000) 340-343.
181. Fleszar A., Mizera J., Fillit R.Y., Wierzchoń T.: The influence of the residual stress on the corrosion and wear resistance of nitrided layers produced isothermally and cyclically on Ti-1Al-1Mn titanium alloy under glow discharge conditions, *Vacuum*, 57 (2000) 405-411.
182. Mizera J., Fillit R., Wierzchoń T.: Residual stresses and texture development in the nitrided layers produced in titanium alloys under glow discharge conditions, *Materiały 12<sup>th</sup> International Colloquium on plasma processes*, 6-10.06.1999, France, s. 345-348.
183. Gołębiowski M., Krużel G., Major R. i inni: Morphology of titanium nitride produced using glow discharge nitriding, laser remelting and pulsed laser deposition, *Materials Chemistry and Physics*, 81(2003) 315-318.
184. Major B., Wierzchoń T., Ebner R. i inni: Structure and properties of titanium based layers produced using advanced methods, *Inżynieria Materiałowa*, 5 (2001) 611-616.
185. ASTM G99-04a: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.
186. DIN 50324: Measuring Friction and Wear: Model Experiments on Sliding Friction in Solids (Ball on Disc System).
187. Lekki J., Lekka M., Romano H., Cleff B., Stachura Z.: Scanning force microscopy studies of implanted silicon crystals, *Acta Physica Polonica*, 89 (1996) 315-322.
188. Program komputerowy Atomic Force Microscope 5.03 – opracowany w Laboratorium AFM i pomiaru magnetooporu, Zakład Spektroskopii Stosowanej, Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie.
189. <http://www.ebsd.com>
190. Stadelman P., <http://cimewww.epfl.ch>
191. Skrzypek S.J.: Nowe możliwości metod dyfrakcyjnych w badaniach cienkich warstw, *Zeszyty Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej, Mechanika 75*, Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2001, s. 91-99

192. Skrzypek S.J., Baczmański A., Ratuszek W., Kusior E.: New approach to stress analysis based on grazing-incidence X-ray diffraction, *Journal of Applied Crystallography*, 34 (2001) 427-435.
193. Program komputerowy G-SIGMA – opracowany w Pracowni Krystalografii i Rentgenografii, Zakład Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, AGH-UST, Kraków
194. Sawina G., Bozollo N., Sztwiertnia K., Wagner F.: Preparation of data from EBSD measurements for cellular automaton modeling of annealing phenomena in hexagonal materials, *Arch. Metall. Mater.*, 51 (2006) 63-68.
195. Lindemann J., Wagner L.: Microtextural effects on mechanical properties of duplex microstructures in ( $\alpha+\beta$ ) titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, 263 (1999) 137-141.
196. Jeleńkowski J., Gołębiowski M., Wierzchoń T.: Wpływ procesu azotowania jarzeniowego na strukturę warstwy dyfuzyjnej w stopie Ti6Al2Mo3Cr, *Inżynieria Materiałowa*, 5 (2002) 327-329.
197. Łucki M.: Wpływ mikrostruktury na właściwości mechaniczne azotowanych jarzeniowo stopów tytanu przeznaczonych na endoprotezy, *Rozprawa Doktorska*, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2004.
198. Williams D.B., Carter C.B.: *Transmission electron microscopy, Diffraction t.II*, Plenum Press, Nowy Jork-Londyn, 1996.
199. Kranjc K., Kunstelj D., Marinkovic V.: Parallel Moiré effect in electron micrographs of crystal sandwiches, *Phys. Stat. Sol.* 68 (1981) 363-372.
200. Biel M., Łucki M., Moskalewicz T., Lekki J., Wierzchoń T., Czyrska-Filemonowicz A.: TEM and SFM investigation of nitrated Ti-1Al-1Mn alloy for medical applications, *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003) 430-433.
201. Czyrska-Filemonowicz A., Łucki M., Biel M., Dubiel B., Spiradek-Hahn K., Czarnowska E., Wierzchoń T.: Microstructural characterisation of nitrated and carbonitrated titanium biomaterials, *Proc. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Achievements in Mechanical & Material Engineering*, Gliwice-Kraków-Zakopane, 9-13.12.2001, Dobrzański L. (red.), Gliwice 2001, 89-94.
202. Wei R., Booker T., Rincon C., Arps J.: High-intensity ion nitriding of orthopedic materials, Part I.: Tribological study, *Surface & Coatings Technology* 186 (2004) 305-313.
203. Kagiya A., Terakado K., Urao R.: Effect on nitriding and TiN coating temperatures on the corrosion resistance of the combined surface modification layer, *Surface & Coating Technology* 169-170 (2003) 397-400.
204. Moskalewicz T., Zimowski S., Rakowski W., Czyrska-Filemonowicz A.: Mikrostruktura i właściwości stopu TIMETAL 834 po obróbce jarzeniowej, *Journal of Microscopy*, 2006 (w druku).
205. Fleszar A., Wierzchoń T., Kim S.K., Sobiecki J.R.: Properties of surface layers produced in the Ti6Al3Mo2Cr alloy under glow discharge conditions, *Surface and Coatings Technology*, 131 (2000) 62-65.
206. Maranda-Niedbała A.: Właściwości warstw powierzchniowych wytwarzanych na stopie tytanu Ti1Al1Mn w aspekcie zastosowań jako biomateriały, *Rozprawa Doktorska*, Politechnika Warszawska, Warszawa 2001.
207. Valvoda V.: Structure of thin films of titanium nitride, *Journal of Alloys and Compounds* 219 (1995) 83-87.



208. Menthe E., Bulak A., Olfe J. i inn.: Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, *Surface & Coatings Technology* 133-134 (2000) 259-263.