



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**



**WYDZIAŁ MECHANICZNY  
KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I SPAJANIA  
ZESPÓŁ BIOMATERIAŁÓW**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**mgr inż. Katarzyna Zasińska**

Dyscyplina naukowa: Inżynieria Materiałowa

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim:  
**WPLÝW IMPLANTACJI JONOWEJ NA WYBRANE  
WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE STOPU Ti-13Nb-13Zr  
W ASPEKCIE ZASTOSOWANIA NA ELEMENTY TRĄCE  
W ENDOPROTEZACH STAWU BIODROWEGO**

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku angielskim:  
**The influence of ion implantation on the selected utility properties  
of the Ti-13Nb-13Zr alloy in aspect of application on a friction elements in a hip  
joint endoprosthesis**

**Promotor pracy:  
*prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński***

*podpis*

**Promotor pomocniczy pracy:  
*dr inż. Tomasz Seramak***

*podpis*



**GDAŃSK UNIVERSITY  
OF TECHNOLOGY**  
Faculty of Mechanical Engineering



## OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: KATARZYNA ZASIŃSKA

Ja, niżej podpisana, wyrażam zgodę na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

WPŁYW IMPLANTACJI JONOWEJ NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE STOPU Ti-13Nb-13Zr W ASPEKCIE ZASTOSOWANIA NA ELEMENTY TRĄCZE W ENDOPROTEZACH STAWU BIODROWEGO

do celów naukowych lub dydaktycznych.<sup>1</sup>

Gdańsk, dnia .....

.....  
*podpis doktoranta*

Świadoma odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),<sup>2</sup> a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem prof. dr hab. inż. Andrzejem Zielińskim, promotorem pomocniczym dr inż. Tomaszem Seramak.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia .....

.....  
*podpis doktoranta*

Ja, niżej podpisana, wyrażam zgodę na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia .....

.....  
*podpis doktoranta*

<sup>1</sup> Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

<sup>2</sup> Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.





**GDAŃSK UNIVERSITY  
OF TECHNOLOGY**

Faculty of Mechanical Engineering



## **OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Autor rozprawy doktorskiej:** KATARZYNA ZASIŃSKA

**Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim:** WPŁYW IMPLANTACJI JONOWEJ NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE STOPU Ti-13Nb-13Zr W ASPEKCIE ZASTOSOWANIA NA ELEMENTY TRĄCE W ENDOPROTEZACH STAWU BIODROWEGO

**Tytuł rozprawy w języku angielskim:** THE INFLUENCE OF ION IMPLANTATION ON THE SELECTED UTILITY PROPERTIES OF THE Ti-13Nb-13Zr ALLOY IN ASPECT OF APPLICATION ON A FRICTION ELEMENTS IN A HIP JOINT ENDOPROSTHESES

**Język rozprawy doktorskiej:** POLSKI

**Promotor rozprawy doktorskiej:** prof. dr hab. inż. ANDRZEJ ZIELIŃSKI

**Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej:** dr inż. TOMASZ SERAMAK

**Data obrony:** .....

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polski:** IMPLANTACJA JONOWA, STOPY TYTANU, ZUŻYCIE ŚCIERNE, ENDOPROTEZY STAWU BIODROWEGO, TRIBOLOGIA, BIOMATERIAŁY, AZOTOWANIE

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim:** ION IMPLANTATION, TITANIUM ALLOYS, ABRASIVE WEAR, HIP JOINT ENDOPROSTHESES, TRIBOLOGY, BIOMATERIALS, NITRIDING



## Streszczenie

Ograniczeniem stosowania stopów tytanu na implanty długookresowe, które podlegają obciążeniom zmiennym jest, oprócz zjawiska metalozy, ich stosunkowo niska odporność na zużycie poprzez tarcie. Zachodzące procesy zużycia tribologicznego na powierzchniach współpracujących elementów pary trącej ograniczają żywotność sztucznych stawów, co najczęściej jest przyczyną operacji rewizyjnych, wskutek obluźowania się elementów nośnych endoprotezy oraz niszczenia implantu w efekcie zjawisk tarcia współpracujących ze sobą jej ruchomych elementów.

Stop Ti-13Nb-13Zr jest jednym z najbardziej obiecujących stopów tytanu nowej generacji, w swoim składzie zawiera pierwiastki dobrze tolerowane przez organizm żywy, posiada niższy moduł Younga w porównaniu do innych biomateriałów metalicznych oraz charakteryzuje się o wiele wyższą biokompatybilnością i odpornością na korozję niż stop tytanu Ti-6Al-4V.

Na podstawie analizy dotychczas przeprowadzonych badań sformułowano następującą tezę niniejszej rozprawy doktorskiej: modyfikacja warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr metodą implantacji jonowej wpłynie na poprawę wybranych właściwości użytkowych (odporności na zużycie poprzez tarcie, twardości, chropowatości powierzchni oraz modułu Younga), a w efekcie na zmniejszenie jego intensywności zużycia poprzez tarcie w badanym układzie biotribologicznym. Celem naukowym niniejszej pracy było określenie wpływu parametrów procesu implantacji jonowej na mikrostrukturę oraz wybrane właściwości użytkowe stopu Ti-13Nb-13Zr, a ponadto określenie wpływu implantacji jonów azotu do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr na odporność na zużycie poprzez tarcie oraz model zużycia badanego biomateriału. Celem użytkowym niniejszej pracy było określenie wpływu procesu implantacji jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr na jego trwałość eksploatacyjną oraz określenie możliwości zastosowania stopu Ti-13Nb-13Zr na pary trące w endoprotezach stawu biodrowego po procesie implantacji jonami azotu do jego warstwy wierzchniej.

Przeprowadzone badania mikrostruktury oraz właściwości użytkowych warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonami węgla (C) oraz azotu (N) potwierdziły pozytywny wpływ implantacji jonami węgla (C) oraz azotu (N) na jego mikrostrukturę, chropowatość powierzchni, moduł Younga, podwyższenie odporności na zatarcie oraz zaobserwowano wzrost nanotwardości warstwy wierzchniej i odporności na zużycie poprzez tarcie. Proces implantacji jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr powoduje powstawanie nanokrystalicznych wydzieleni TiN w warstwie wierzchniej badanego stopu. Z kolei implantacja jonami węgla do stopu Ti-13Nb-13Zr dla przyjętych parametrów procesu implantacji jonowej nie powoduje powstawania wydzieleni typu TiC. Zmodyfikowana warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu oraz węgla przy najwyższych zastosowanych dawkach implantacji jonów/cm<sup>2</sup> charakteryzuje się wysoką nanotwardością. Warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr charakteryzuje się niższym modułem Younga w porównaniu do stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy, co jest korzystnym efektem implantacji jonowej. Zmodyfikowana warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr wykazuje zmniejszanie się wartości modułu Younga wraz ze wzrostem dawki implantacji zarówno dla jonów azotu, jak i węgla. Na podstawie uzyskanych wyników badań odporności na zatarcie w styku skoncentrowanym zmodyfikowanej warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr zauważono, że próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej z zastosowaniem dawek jonów:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  mają wysoką odporność na zatarcie zaimplantowanej warstwy wierzchniej w porównaniu do próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz do próbek po implantacji jonowej przy zastosowaniu niższych dawkach jonów/cm<sup>2</sup>. Potwierdziły to obserwacje makroskopowe i mikroskopowe powierzchni badanych próbek po testach tribologicznych, na których zaobserwowano prawie niewidoczne ślady tarcia. Istotną właściwością użytkową biomateriałów stosowanych na pary trące jest ich odporność na zużycie poprzez tarcie. Implantacja jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr wpływa na wzrost jego odporności na zużycie poprzez tarcie w badanych węzłach tarcia, a tym samym na trwałość badanego układu biotribologicznego.



## Summary

The limitation of use of titanium alloys for long-term implants subjected to variable loads is, in addition to the phenomenon of metallosis, their relatively low friction wear resistance. The process of tribological wear on the surfaces of the co-operating elements of the cooperating pair reduces the service life of the artificial joints, which is most often the cause of the revision surgery, as a result of the loosening of the prosthetic support elements and the destruction of the implant as a result of the friction phenomenon of the co-operating elements of the implant.

The Ti-13Nb-13Zr alloy is one of the most promising new-generation titanium alloys, its composition includes elements well tolerated by the living organism, has a lower Young's modulus compared to other metallic biomaterials, and is characterized by much higher biocompatibility and corrosion resistance than the Ti-6Al-4V titanium alloy.

Based on the analysis of previous studies, the following thesis of this thesis was formulated: the modification of the Ti-13Nb-13Zr surface layer by ion implantation will improve the selected usability (wear resistance by friction, hardness, surface roughness and Young's modulus) Its intensity of wear through friction in the studied biotribological system. The scientific purpose of this work was to determine the influence of applied parameters of ion implantation process on microstructure and selected properties of Ti-13Nb-13Zr alloy. In addition, the influence of the use of nitrogen ions on the Ti-13Nb-13Zr alloy layer on wear resistance by friction and wear pattern of the biomaterial studied. The purpose of this work was to determine the influence of the implantation process with nitrogen ions to the Ti-13Nb-13Zr alloy on its durability and to determine the possibility of applying Ti-13Nb-13Zr alloy to the steam vapors

In the hip endoprosthesis after implantation with nitrogen ions into its top layer the microstructure and performance characteristics of the Ti-13Nb-13Zr surface layer after carbon implantation (C) and nitrogen (N) implantation confirmed positive effects of carbon implantation (C) and nitrogen (N) on its microstructure, surface roughness, Young's modulus, an increase in seizure resistance, and an increase in surface hardness and wear resistance by friction. The process of implantation with nitrogen ions into the Ti-13Nb-13Zr alloy affects the formation of nanocrystalline TiC in the surface layer of the melt tested. In contrast, implantation with carbon ions to Ti-13Nb-13Zr alloy using ion implantation parameters did not influence the formation of TiC type precipitates. The modified Ti-13Nb-13Zr alloy surface layer after ion implantation with nitrogen and carbon at the highest ion implantation application rates /  $\text{cm}^2$  is characterized by high nanohardness. The Ti-13Nb-13Zr alloy layer is characterized by a lower Young module compared to the Ti-13Nb-13Zr alloy in delivery, which is a beneficial effect of ion implantation. The modified Ti-13Nb-13Zr alloy layer showed a decrease in Young's modulus value with increased implantation rates for both nitrogen and carbon ions. On the basis of the obtained results of resistance tests on the concentrated contact of the modified Ti-13Nb-13Zr alloy surface, it was noted that Ti-13Nb-13Zr alloy samples after ion implantation using ionic doses:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  and  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  showed high seizing resistance of the implanted surface layer compared to the Ti-13Nb-13Zr alloy sample in delivery condition and ion implantation samples at lower ionic strengths/ $\text{cm}^2$ , as confirmed by macroscopic and microscopic observations Samples after tribological tests where almost invisible traces of friction were observed. The significant utility of biomaterials for the steam vapor is their wear resistance through friction. Implantation with nitrogen ions to Ti-13Nb-13Zr alloy increased the wear resistance through friction in the examined friction nodes, and also the durability of the tested biotribology system.



Składam serdecznie podziękowania:  
Promotorowi, prof. dr hab. inż. Andrzejowi Zielińskiemu,  
Promotorowi pomocniczemu, dr inż. Tomaszowi Seramak,  
za pomoc, opiekę naukową oraz życzliwość  
podczas realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.  
Wielkie i serdeczne podziękowania składam  
Profesorowi dr hab. inż. Jackowi Jagielskiemu,  
kierownikowi Pracowni Modyfikacji i Analizy Powierzchni  
w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych,  
Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie,  
za umożliwienie mi wykonania badań w Instytucie  
oraz  
za cenne wskazówki i dyskusje.  
Dziękuję bardzo  
Kolegom z Katedry Konstrukcji Maszyn i Pojazdów,  
Wydziału Mechanicznego, Politechniki Gdańskiej,  
szczególnie dr inż. Jackowi Łubińskiemu  
oraz  
pracownikom Zakładu Badań Mikrostrukturalnych,  
Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie,  
a zwłaszcza Pani dr inż. Annie Piątkowskiej  
za okazaną życzliwość, wyrozumiałość oraz pomoc w realizacji badań.



Spis treści	
Streszczenie .....	
Summary .....	
Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów.....	1
1. Wstęp .....	3
PRZEGLĄD LITERATURY.....	5
2. Staw biodrowy .....	5
2.1. Anatomia stawu biodrowego .....	5
2.2. Biomechanika stawu biodrowego.....	6
3. Alloplastyka stawu biodrowego .....	8
4. Biomateriały stosowane na elementy endoprotez stawu biodrowego .....	11
5. Biomateriały tytanowe .....	15
5.1. Tytan.....	16
5.2. Stopy tytanu .....	17
5.2.1. Mikrostruktura i właściwości stopów tytanu.....	17
5.2.2. Bezwanadowe stopy tytanu.....	21
6. Zagadnienia tribologiczne występujące w naturalnych i sztucznych stawach biodrowych.....	24
6.1. Procesy tribologiczne występujące w naturalnych stawach człowieka .....	24
6.2. Zagadnienia tribologiczne występujące w endoprotezach stawu biodrowego.....	26
6.3. Badania tribologiczne endoprotez .....	29
7. Sposoby modyfikowania powierzchni biomateriałów tytanowych .....	35
7.1. Implantacja jonowa.....	36
7.2. Wpływ implantacji jonowej na właściwości użytkowe biomateriałów tytanowych .....	43
7.3. Inne metody obróbki stopu Ti-13Nb-13Zr .....	54
8. Podsumowanie i wnioski .....	58
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	59
9. Teza, cel i zakres badań własnych .....	59
10. Materiały i metodyka badań własnych .....	62
10.1. Stop Ti-13Nb-13Zr.....	62
10.2. Preparatyka próbek do badań .....	63
10.3. Implantacja jonowa stopu Ti-13Nb-13Zr .....	63
10.3.1. Stanowisko do implantacji jonowej.....	63
10.3.2. Dobór pierwiastków do implantacji jonowej.....	65
10.3.3. Dobór parametrów do implantacji jonowej oraz zasięg implantowanych jonów .....	65
10.4. Obserwacje mikroskopowe .....	68
10.4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa i mikroskopia świetlna .....	68
10.4.2. Ilościowa analiza składu chemicznego .....	69
10.4.3. Rentgenowska analiza składu fazowego stopu Ti-13Nb-13Zr.....	69
10.5. Badania nanotwardości i modułu Younga stopu Ti-13Nb-13Zr .....	70
10.5.1. Badania tribologiczne stopu Ti-13Nb-13Zr w styku skoncentrowanym .....	71
10.5.2. Badania tribologiczne stopu Ti-13Nb-13Zr w styku konforemnym .....	73
10.6. Badania struktury geometrycznej powierzchni metodą profilografowania .....	75
11. Wyniki badań .....	77
11.1. Badania mikrostrukturalne.....	77
11.1.1. Stop Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy .....	77
11.1.2. Stop Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej .....	80
11.1.3. Ilościowa analiza składu chemicznego stopu Ti-13Nb-13Zr.....	84
11.2. Rentgenowska analiza składu fazowego stopu Ti-13Nb-13Zr.....	87
11.3. Wyniki badań nanotwardości i modułu Younga stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy i po implantacji jonowej .....	92

11.4. Wyniki badań tribologicznych .....	97
11.4.1. Wyniki badań odporności na zatarcie stopu Ti13Nb13Zr w styku skoncentrowanym .....	97
11.4.1.1. Obserwacje mikroskopowe śladów tarcia na powierzchni próbek stopu Ti-13Nb-13Zr ..	101
11.4.1.2. Ilościowa analiza składu chemicznego w obszarze śladów tarcia .....	107
11.4.1.3. Badania struktury geometrycznej powierzchni stopu Ti13Nb13Zr .....	110
11.4.2. Wyniki badań tribologicznych stopu Ti-13Nb-13Zr w styku konforemnym .....	114
11.4.2.1. Obserwacje mikroskopowe śladów tarcia na powierzchni badanej pary trącej .....	117
11.4.2.2. Ilościowa analiza składu chemicznego w obszarze śladów tarcia .....	121
11.4.2.3. Badania struktury geometrycznej powierzchni badanej pary trącej .....	122
11.4.2.4. Ilościowa ocena zużycia poprzez tarcie badanych par trących .....	124
12. Dyskusja wyników .....	131
13. Wnioski .....	138
Literatura i bibliografia .....	139
Spis rysunków .....	148
Spis tabel .....	152

## Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

- a, c – stała sieciowa [Å];  
A – wydłużenie, [%];  
BCC – kubiczna, przestrzennie centrowana struktura kryształu (z ang. *Body Centered Cubic*);  
BW – ciężar ciała człowieka (z ang. *Body weight*);  
CVD - Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (z ang. *Chemical Vapour Deposition*);  
D – dawka jonów, [jonów/cm<sup>2</sup>];  
DLC – powłoka diamentopodobna (z ang. *Diamond-Like Carbon*);  
E – moduł Younga, [GPa];  
EBSD – detektor do badania struktury materiałów metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (z ang. *Electron Backscatter Diffraction Analysis*);  
E<sub>cor</sub> – potencjał korozyjny, [V];  
E<sub>j</sub> – energia jonów, [eV];  
f – częstotliwość, [Hz];  
F – siła, [N];  
FIB – skaningowy mikroskop jonowy (z ang. *Focused Ion Beam*);  
HAp – hydroksyapatyt o wzorze chemicznym Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>;  
HCP – heksagonalna, gęsto upakowana struktura kryształu (z ang. *Hexagonal Close Packed*);  
l – odcinek pomiarowy, [mm];  
LM – mikroskop świetlny (z ang. *Light Microscope*);  
M – masa atomowa, [g/mol];  
M<sub>A</sub> – względna masa atomowa, [u];  
p – ciśnienie, [MPa];  
PE-UHMW – polietylen o ultra wysokiej masie cząsteczkowej;  
p<sub>oh</sub> – naciski stykowe, [N/mm<sup>2</sup>];  
PVD – fizyczne osadzanie z fazy gazowej (z ang. *Physical Vapour Deposition*);  
R<sub>a</sub> – parametr chropowatości - średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej, [μm];  
R<sub>e</sub> – granica plastyczności, [MPa];  
R<sub>m</sub> – wytrzymałość na rozciąganie, [MPa];  
R<sub>p</sub> – opór polaryzacyjny, [Ω·cm<sup>2</sup>];  
R<sub>z</sub> – parametr chropowatości - największa wysokość profilu, [μm];  
S – sztywność kontaktowa, [-];  
S<sub>a</sub> – średnia arytmetyczna rzędnych profilu 3D, [μm];  
SBF – sztuczny płyn ustrojowy (z ang. *Simulated Body Fluid*);  
SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (z ang. *Scanning Electron Microscope*);  
S<sub>q</sub> - średnia kwadratowa rzędnych profilu 3D, [μm];  
t – czas, [s];  
T – temperatura, [°C];  
v – prędkość, [mm/s];  
Z – liczba atomowa, [-];  
Z – przewężenie procentowe, [%];  
α – współczynnik rozszerzalności liniowej, [K<sup>-1</sup>];  
λ – współczynnik przewodności cieplnej, [W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>];



$\mu$  – współczynnik tarcia, [-];

$\gamma$  – współczynnik Poissona, [-];

$\rho$  – gęstość, [g/cm<sup>3</sup>];

$\rho$  – oporność właściwa, [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ].

## 1. Wstęp

Choroba zwyrodnieniowa stawów jest powszechnie uważana za najczęstszą przewlekłą chorobę układu kostnego oraz główną przyczynę dolegliwości bólowych w układzie mięśniowo-szkieletowym u ludzi w krajach rozwiniętych. Choroba zwyrodnieniowa stawów sprawia, że jakość życia cierpiących na nią osób jest znacznie obniżona w porównaniu z populacją osób zdrowych [1]. Z roku na rok wzrasta zapotrzebowanie na operacje wszczepiania implantów ortopedycznych zarówno dla pacjentów w każdym przedziale wiekowym, jak i na każdym poziomie życia. Całkowita wymiana stawu biodrowego na endoprotezę stała się jedną z najlepiej przewidywalnych i niezawodnych dostępnych procedur medycznych. Całkowita endoprotezoplastyka stawu biodrowego przynosi spektakularne rezultaty, zarówno w zakresie zniesienia bólu, jak również poprawy funkcji stawu, przyczyniając się tym samym do poprawy jakości życia osób chorych [1, 2].

Rosnące zapotrzebowanie rynku i społeczeństwa na różnego rodzaju implanty spowodowało, że biomateriały w ostatnich kilku latach są jedną z najczęściej badanych grup materiałów. Wyższy poziom i wydłużający się czas życia skłania do coraz powszechniejszego stosowania implantów, zarówno estetycznych, jak i biomechanicznych. Zastępowanie uszkodzonych żywych tkanek biomateriałami wymaga spełnienia przez te ostatnie surowych wymagań co do składu chemicznego, czystości, odporności korozyjnej, wytrzymałości, jakości powierzchni i biogodności z organizmem ludzkim [3]. Implant wszczepiony do organizmu powinien charakteryzować się wysoką trwałością oraz biofunkcjonalnością, aby jak najdłużej, bezawaryjnie funkcjonować w organizmie człowieka, co przełoży się na wyższy komfort życia pacjenta oraz wydłuży czas pomiędzy operacjami niezbędnymi do wymiany implantu [4].

Wiodącą grupę materiałów stosowanych na implanty stanowią biomateriały metaliczne. Z grupy materiałów metalicznych do najczęściej stosowanych należą: stal 316L, stop Co-Cr-Mo i stop tytanu Ti-6Al-4V. Specyficzne wymagania stawiane tej grupie materiałów powodują, że liczba gatunków proponowanych stopów metali jest bardzo ograniczona [5]. Tytan i jego stopy ze względu na swoje korzystne właściwości znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, a w szczególności w medycynie. Stopy tytanu charakteryzują się niską gęstością, dużą wytrzymałością względną (stosunek wytrzymałości na rozciąganie do gęstości), dobrą odpornością korozyjną oraz dobrą biogodnością w środowisku ludzkich komórek i tkanek [6, 7].

Jednym z ważnych kryteriów doboru biomateriałów metalicznych na implanty podlegające obciążeniom zmiennym jest wartość modułu sprężystości wzdłużnej, który powinien być zbliżony do modułu sprężystości kości korowej. Stopy tytanu posiadają najniższy moduł sprężystości wzdłużnej spośród biomateriałów metalicznych.

Pomimo wielu korzystnych właściwości w obecnie stosowanych stopach tytanu w implantologii występuje zjawisko metalozy – migracji składników stopowych do otaczających tkanek, w tym cytotoksycznych pierwiastków, takich jak Al czy V, które wchodzi w skład chemiczny powszechnie stosowanego stopu Ti-6Al-4V [8–10]. Jednak należy podkreślić, że w stopach tytanu zjawisko metalozy zachodzi mniej intensywnie niż w innych powszechnie stosowanych biomateriałach metalicznych.

Stąd też nowym kierunkiem badań naukowych jest opracowanie i wprowadzenie stopów tytanu nowej generacji, np. Ti-Nb-Zr, Ti-Al-Nb, Ti-Al-Nb-Ta, charakteryzujących się niską wartością modułu sprężystości wzdłużnej oraz zastąpieniem pierwiastków cytotoksycznych - biogodnymi dodatkami stopowymi (Ta, Nb, Zr).



Ograniczeniem stosowania stopów tytanu na implanty długookresowe, które podlegają obciążeniom zmiennym jest, oprócz zjawiska metalozy, ich stosunkowo niska odporność na zużycie poprzez tarcie [11]. Procesy zużycia tribologicznego zachodzące na powierzchniach współpracujących elementów pary trącej ograniczają żywotność sztucznych stawów, co najczęściej jest przyczyną operacji rewizyjnych, wskutek obłuzowania się elementów nośnych endoprotezy oraz niszczenia implantu w efekcie zjawiska tarcia współpracujących ze sobą jej ruchomych elementów.

Mankamenty te mogą być eliminowane poprzez dobór właściwych biomateriałów na elementy trące endoprotez (głowa/panewka w przypadku stawu biodrowego) oraz zastosowanie odpowiedniej obróbki powierzchniowej tych biomateriałów: implantacji jonowej, metod PVD i CVD, natryskiwania cieplnego, obróbki laserowej, utleniania anodowego oraz obróbki w warunkach wyładowania jarzeniowego [3, 8, 12].

Prowadzone na szeroką skalę badania mające na celu modyfikację powierzchni biomateriałów stosowanych w chirurgii kostnej dotyczą przede wszystkim poprawy właściwości eksploatacyjnych tych materiałów. Poprzez dobór i wykonanie właściwej techniki konstytuowania warstw wierzchnich można polepszyć właściwości użytkowe stopów tytanu. Spośród dostępnych metod inżynierii powierzchni perspektywną metodą modyfikacji powierzchni biomateriałów tytanowych wydaje się implantacja jonowa, która umożliwia zwiększenie aktywności biologicznej i odporności korozyjnej, a również gwarantuje uzyskanie dużej odporności na zużycie poprzez tarcie bez pogorszenia właściwości mechanicznych oraz jest procesem w pełni kontrolowanym i powtarzalnym o wysokiej dokładności, co odgrywa znaczącą rolę w aspekcie zastosowań na implanty długookresowe.

## PRZEGLĄD LITERATURY

### 2. Staw biodrowy

#### 2.1. Anatomia stawu biodrowego

Staw biodrowy jest utworzony z głowy kości udowej oraz panewki stawu biodrowego. Obie te powierzchnie pokryte są chrząstką szklistą. Jest ona miękka i gładka, zapewnia elastyczny ruch w biodrze. Resztę stawu wyściela błona maziowa – maziówka [13, 14]. Warstwa wewnętrzna maziowa produkuje maź stawową. Jej lepkość zmniejsza tarcie, a proporcje zawartych w niej składników decydują o jakości odżywiania zewnętrznej warstwy chrząstki. Dodatkowym elementem jest więzadło głowy kości udowej łączące je z panewką, w którym przebiegają ważne dla ukrwienia głowy kości udowej naczynia [15]. Dodatkowo położenie głowy kości udowej w panewce wzmacnia warstwa okrężna. Jest to warstwa włókien oplatająca i obejmująca dookoła głowę kości udowej. Głowa kości udowej unaczyniona jest przez trzy tętnice. Zaburzenia pracy naczyń tętniczych mogą przyczyniać się do zmian zwyrodnieniowych stawów biodrowych (np. jałowej martwicy głowy kości udowej). Cały staw jest otoczony ściśle torebką stawową [14]. Na rys. 1 przedstawiono budowę stawu biodrowego.

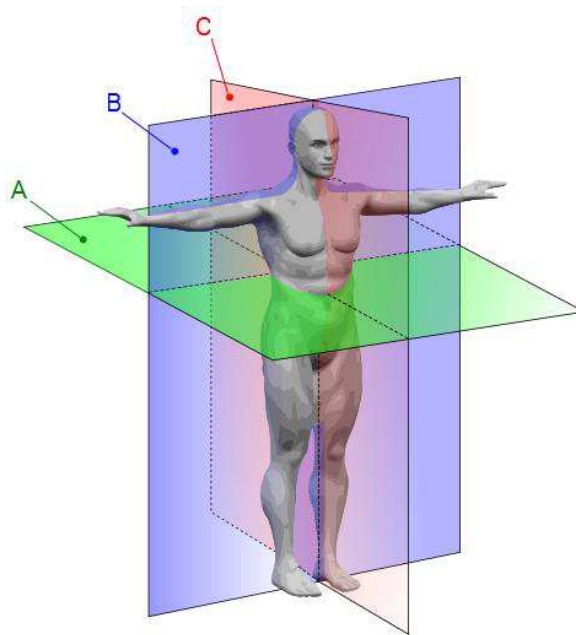


Rys. 1. Budowa stawu biodrowego [16]

Staw biodrowy posiada budowę zbliżoną do łożyska kulisto-panewkowego i spełnia rolę pewnego rodzaju przegubu kulistego, zapewniając duży zakres ruchów: zgięcia, wyprost, odwodzenia i przywodzenia, rotacji wewnętrznej, zewnętrznej oraz kombinacji wszystkich ruchów równocześnie [13].

Zakres ruchów stawu biodrowego można rozpatrywać w odniesieniu do trzech płaszczyzn:

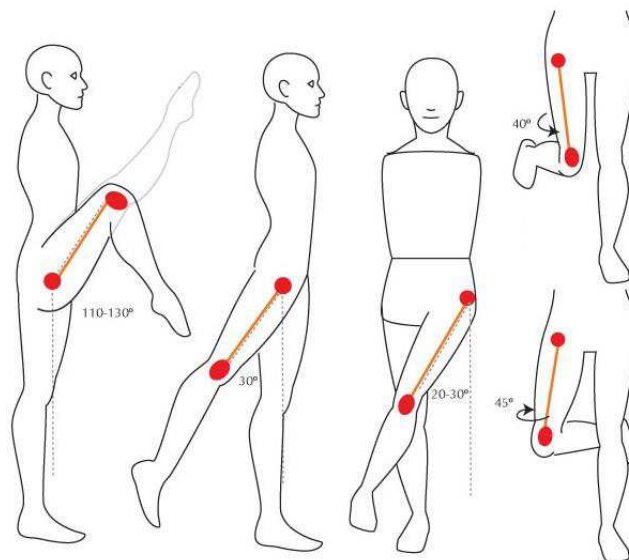
- w płaszczyźnie czołowej – odwodzenie i przywodzenie,
- w płaszczyźnie strzałkowej – zgięcie i prostowanie,
- w płaszczyźnie poziomej – obrót uda na zewnątrz i do wewnątrz (rys. 2) [17–19].



Rys. 2. Płaszczyzny anatomiczne ciała człowieka: A – płaszczyzna poprzeczna (pozioma), B – płaszczyzna czołowa (boczna), C – płaszczyzna strzałkowa (pośrodkowa) [20]

Staw biodrowy umożliwia wykonywanie następujących ruchów:

- w płaszczyźnie czołowej umożliwia ruchy: zgięcia i wyprostu o kąty  $30^\circ - 0^\circ - 110^\circ$ ,
- w płaszczyźnie strzałkowej przednio-tylnej umożliwia odwodzenie i przywodzenie kończyny o kąty  $30^\circ - 0^\circ - 20^\circ$ ,
- w osi pionowej umożliwia wykonanie ruchu obrotowego (obrót na zewnątrz, obrót do wewnątrz o kąty  $45^\circ - 0^\circ - 40^\circ$ ) (rys. 3) [18, 19, 21].



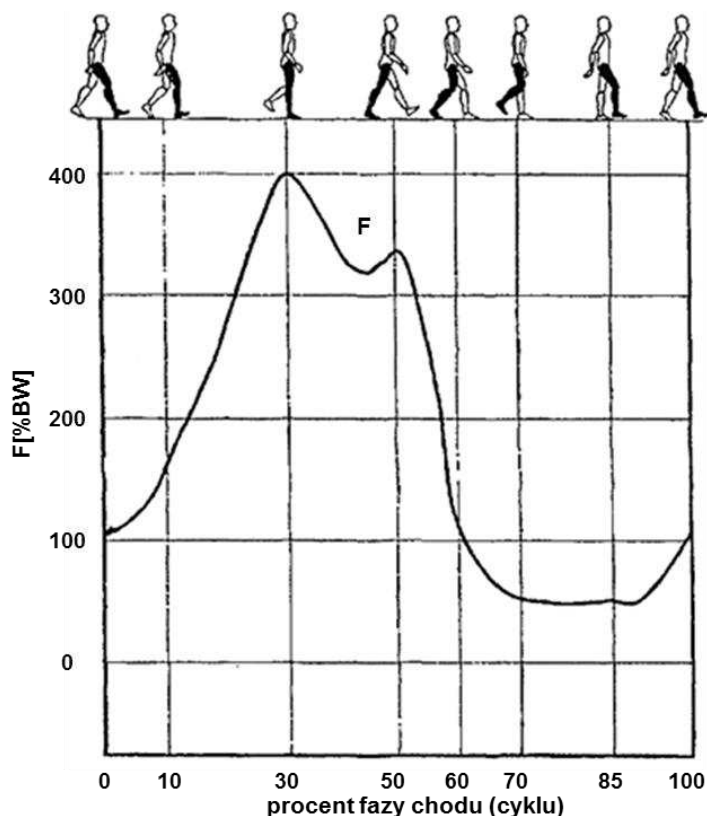
Rys. 3. Zakres ruchów w stawie biodrowym [22]

## 2.2. Biomechanika stawu biodrowego

Staw biodrowy jest jednym z najbardziej narażonych na zmiany przeciążeniowo-zwyrodnieniowe elementów układu kostnego człowieka [23]. Staw biodrowy odgrywa ważną rolę w przenoszeniu obciążeń całego ciała na kończyny dolne podczas wykonywania wszystkich czynności związanych ze stanem lub lokomocją. Budowa anatomiczna stawu biodrowego pozwala na przenoszenie dużych

i długotrwałych obciążeń statycznych i dynamicznych, jakim poddawana jest kończyna dolna podczas różnych ruchów [24]. Obciążenia przenoszone przez staw biodrowy podczas normalnego chodu mogą wynosić u mężczyzn od 4-krotnej do 7-krotnej wartości masy ciała. U kobiet obciążenia te są mniejsze i mogą wynosić od 2,5-krotnej do 4-krotnej wartości masy ciała [17, 23, 25]. Obciążenia udarowe stawu biodrowego podczas ekstremalnej aktywności fizycznej (skoki, bieg) mogą wynosić 8-krotność masy ciała [26].

Zgodnie z teorią prof. Bergmanna z Free University of Berlin, wartość obciążenia stawu biodrowego oraz jego kierunek zmienia się w zależności od fazy styku stopy z podłożem (rys. 4). Pojawiają się wtedy ruchy w innych płaszczyznach: skłon/przeprost, odwodzenie/przywodzenie nogi, a także ruchy rotacyjne. Zmianie położenia ulega również środek ciężkości ciała, który przemieszcza się w stronę przeciwną do kończyny obciążonej [23].

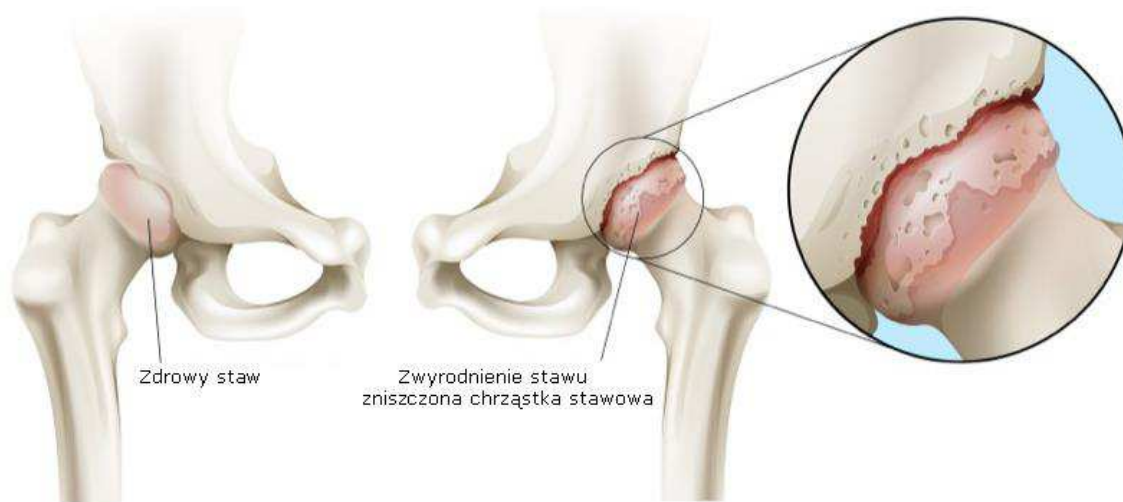


Rys. 4. Udział procentowy masy ciała w obciążeniach występujących w stawie biodrowym w różnych fazach chodu, gdzie: F – siła, BW – ciężar ciała człowieka [19]

Obciążenia stawu biodrowego są wynikiem oddziaływań sił zewnętrznych i wewnętrznych. Do sił zewnętrznych zalicza się siłę przyciągania ziemskiego wynikającą z masy ciała, oddziaływania podporowe oraz siły wynikające z oddziaływań innych ciał na ciało człowieka. Siły wewnętrzne to reakcje pochodzące od współdziałania elementów układów kostno-stawowego, więzadłowego i mięśniowego. Rozważania nad siłami działającymi na staw biodrowy doprowadziły do powstania wielu modeli obciążeń stawu biodrowego m.in. Pauwels'a, Maqueta, Bombelego, Huiskes'a czy też Będzińskiego, które w sposób uproszczony opisują zarówno kierunki, jak i wartości sił obciążających poszczególne elementy stawu biodrowego [17, 23, 25].

### 3. Alloplastyka stawu biodrowego

Chrzątka stawowa sprawia, że kości mogą swobodnie poruszać się w stawie. W wyniku starzenia się organizmu człowieka następuje oprócz stopniowego osłabienia mięśni także zanik chrząstki stawowej, co w konsekwencji doprowadza do zużywania elementów układu kostnego, w tym stawów narządu ruchu, powodując silny ból i unieruchomienie stawu. Choroba zwyrodnieniowa stawu biodrowego jest uważana za chorobę wieku starczego, która wynika z naturalnego, biologicznego procesu starzenia się tkanek. Jednak coraz częściej choroba ta dotyka ludzi młodych oraz w średnim wieku, czyli grupy społeczne aktywne zawodowo [27, 28]. Na rys. 5 przedstawiono zdrowy staw biodrowy oraz zmiany patologiczne w obrębie chrząstki stawowej.



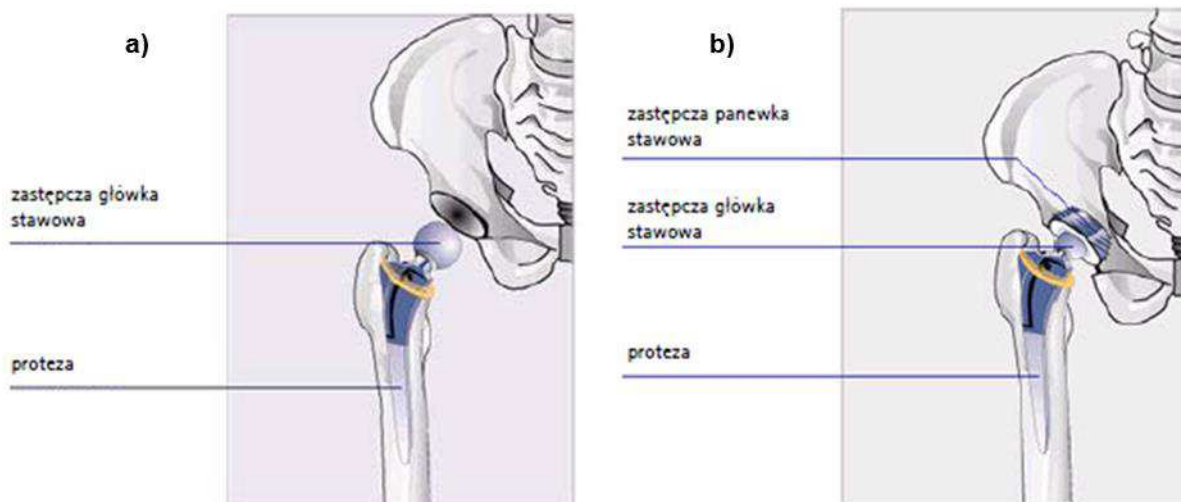
Rys. 5. Staw biodrowy: a) zdrowy; b) uszkodzony (zwyrodnienie) [29]

Nadmierne zużycie stawów wynikające z wieku człowieka lub z przebytych chorób i wypadków może powodować ograniczenie lub wykluczenie chorego z aktywnego życia. Niekiedy jedynym sposobem przywrócenia choremu możliwości swobodnego poruszania się oraz powrotu do aktywnego życia jest zastąpienie niesprawnego stawu endoprotezą [27, 30].

Pierwsza wymiana stawu biodrowego została przeprowadzona w 1960 roku. Od tego wydarzenia wprowadzono wiele ulepszeń w technice chirurgicznej, co znacznie zwiększyło skuteczność przeprowadzonych operacji [31, 32]. Zastąpienie zmienionych chorobą, bądź też uszkodzonych mechanicznie stawów człowieka przez endoprotezy stanowi jedno ze znaczących osiągnięć techniki i medycyny XX wieku. Konstruktorom endoprotez przyświecało naczelne zadanie polegające na tym, aby zaimplantowana endoproteza mogła spełniać funkcje naturalnego stawu, czyli umożliwić człowiekowi wykonywanie podstawowych ruchów kończyny, pozwolić na swobodne poruszanie się oraz umożliwić powrót do aktywnego życia [13, 33].

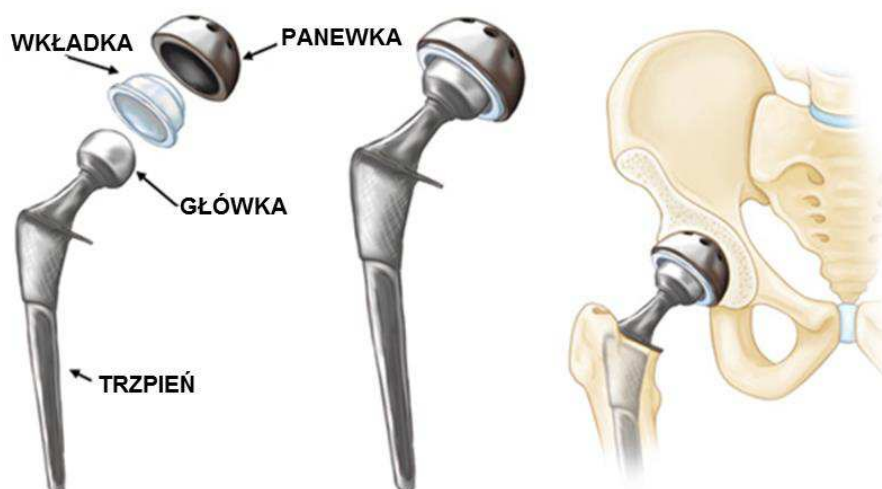
Autorzy [19, 25] przedstawili w swojej literaturze najbardziej obszerny i szczegółowy przegląd rozwiązań konstrukcyjnych endoprotez stawu biodrowego. W zależności od przyczyn, rodzaju dysfunkcji i wskazań do operacji stawu biodrowego, wymagających wszczepienia sztucznych elementów, jak też ze względu na złożoność konstrukcji endoprotez stawu biodrowego rozróżnia się totalną (całkowitą) oraz częściową alloplastykę stawu biodrowego (rys. 6).





Rys. 6. Alloplastyka stawu biodrowego: a) częściowa, b) totalna (całkowita) [34]

Całkowita alloplastyka stawu biodrowego jest dzisiaj metodą wysoce skuteczną i efektywną pod względem przywracania funkcjonowania stawów wielu pacjentów [35]. Stosowane obecnie endoprotezy stawu biodrowego składają się z następujących elementów: trzpienia, główki, panewki oraz wkładki polimerowej (rys. 7) [36]. Wszczepiony implant ortopedyczny zapewnia możliwość poruszania się oraz likwiduje ból. Odtworzony system biotribologiczny pozwala na przywrócenie podstawowych czynności mechanicznych, ale nie wymagań biologicznych stawów. Obecnie każdego roku na całym świecie wszczepia się około 800 000 sztucznych stawów biodrowych [24].



Rys. 7. Budowa endoprotezy stawu biodrowego [37]

Na właściwe funkcjonowanie i trwałość endoprotezy mają wpływ następujące czynniki: cechy geometryczne i materiałowe konstrukcji endoprotezy, technika operacyjna, przebieg rehabilitacji oraz styl życia pacjenta po zabiegu operacyjnym [38].

Wprowadzenie nowych technologii oraz zmian konstrukcyjnych we wszystkich elementach endoprotezy przybliżają lekarzy do momentu, w którym sposób przenoszenia obciążeń będzie coraz bardziej fizjologiczny, a ruch spełni wymogi prawidłowej biomechaniki stawu. Z drugiej strony procesy tarcia i zużycia występujące w węzle kinematycznym sztucznego stawu biodrowego głowa/panewka znacząco ograniczają trwałość eksploatacyjną endoprotezy [1, 30]. Ponadto uwalniane do jamy stawu podczas tarcia jony metali czy drobiny polietylenu stanowią materiał alergizujący, a wywołane odczynny

również mają znaczący wpływ na skrócenie żywotności endoprotezy [15]. Czynniki te powodują wzrost zapotrzebowania na operacje wymiany endoprotez. Przeciętna długość funkcjonowania implantów stawu biodrowego i kolanowego wynosi 10–15 lat. Jednak przy obecnym wzroście przeciętnej długości życia człowieka czas ten jest za krótki w szczególności, gdy wymagana jest re-operacja, która wiąże się często z komplikacjami i długim okresem rekonwalescencji [1]. Pomimo pewnych niedoskonałości implantów ortopedycznych należy podkreślić, że endoprotezoplastyka jest jedyną skuteczną formą leczenia zaawansowanych zmian zwyrodnieniowych m.in. stawu biodrowego [39]. Szacunkowe dane wskazują, że obecnie w Polsce wykonuje się kilkanaście tysięcy operacji wszczepiania endoprotezy stawu biodrowego i kolanowego rocznie, a potrzeby są znacznie większe. Tym samym rośnie liczba chorych wymagających leczenia [15].

Wzrost zapotrzebowania na różnego rodzaju implanty wynikający z wydłużającego się czasu życia człowieka, rosnącej liczby wypadków komunikacyjnych i związanej z tym dużej liczby urazów układu kostno-stawowego oraz dużej liczby operacji rewizyjnych stawów biodrowych i kolanowych uzasadnia potrzebę i celowość intensyfikacji prac w dziedzinie biomateriałów i biotribologii [39, 40]. Z uwagi na społeczny aspekt zagadnienia istotne jest dalsze prowadzenie badań i prac, które uwzględniają tworzenie nowych biomateriałów i typów endoprotez, jak i doskonalenie obecnie stosowanych materiałów alloplastycznych [39]. Do najważniejszych kierunków rozwoju endoprotezoplastyki należy poprawa stabilności mocowania endoprotezy i trwałości materiału, z którego jest ona wykonana [38].



#### 4. Biomateriały stosowane na elementy endoprotez stawu biodrowego

Biomateriał (materiał biomedyczny) jest to każda inna substancja niż lek albo kombinacja substancji syntetycznych lub naturalnych, która może być użyta w dowolnym czasie, a której zadaniem jest uzupełnienie lub zastąpienie tkanek narządu lub jego części w celu spełnienia ich funkcji [41, 42]. W medycynie biomateriały są coraz liczniej stosowaną i rozwijaną grupą materiałów. Z biomateriałów wykonuje się implanty, protezy, sprzęt i aparaturę medyczną [39, 43].

Dokonując przeglądu historycznego rozwoju materiałów metalicznych używanych na implanty ortopedyczne stwierdzić można, że próbowano stosować praktycznie większość metali i stopów, które cechowały się dobrą odpornością na korozję oraz odpowiednimi właściwościami mechanicznymi. Tworzywa sztuczne również w chirurgii narządu ruchu mają już długą historię sięgającą lat trzydziestych obecnego stulecia. Różnicowanie gatunkowe tworzyw o ściśle określonych właściwościach zdecydowały o dużym zainteresowaniu tą grupą materiałów w chirurgii kostnej. Natomiast od 1976 r. podjęto próby kliniczne wprowadzenia endoprotezy biodrowej z elementami bioceramicznymi. W chwili obecnej już liczne firmy produkują typoszeregi różnych endoprotez stawowych z elementami ceramicznymi [42].

Postęp technologiczny oraz badania prowadzone nad doskonaleniem struktury i właściwości użytkowych protez, w szczególności w odniesieniu do potrzeb chirurgii narządu ruchu, połączone z ich bieżącą weryfikacją kliniczną i laboratoryjną, pozwoliły na sformułowanie rygorystycznych wymagań stawianym tym materiałom. Muszą one wykazywać:

- biotolerancję (nietoksyczność),
- odporność na korozję,
- odporność na ścieranie,
- odpowiednie właściwości mechaniczne, m.in. wysoką wytrzymałość na rozciąganie, ściskanie, zginanie i skręcanie, wysoką wytrzymałość zmęczeniową, odporność na pękanie,
- zdolność tłumienia drgań,
- bioaktywność,
- niską gęstość [3, 39, 43–45].

Biomateriały, aby zastąpić kość, która jest odpowiednio trwała i twarda, muszą sprostać w/w wymaganiom [25]. Biomateriały stosowane w implantologii są klasyfikowane w czterech zasadniczych grupach:

- metaliczne,
- ceramiczne,
- polimerowe,
- węglowe [4, 5].

Najszerze zastosowanie do wytwarzania elementów endoprotez ortopedycznych znajdują:

- stopy tytanu, np. Ti-6Al-4V,
- stopy Co-Cr-Mo, np. Biodur CCM Plus, Endocast,
- stal nierdzewna 316L, 316LVM,
- ceramika, np.  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,
- polietylen o ultra wysokiej masie cząsteczkowej (PE-UHMW).

Trzpienie endoprotez wykonywane były początkowo ze stopu Co-Cr-Mo w postaci odlewanej, a następnie w postaci kutej. Ponadto na bazie odlewniczych i przerabianych plastycznie stopów kobaltu typu Co-Cr-Mo oraz stali austenitycznych (316L, 316LVM) mogą być wykonywane wszystkie

elementy sztucznego stawu [46]. Ze stopów tytanu, głównie Ti-6Al-4V, wykonuje się trzpienie oraz pokrycia (koszyczki) polietylenowych panewek. Dodatkowo na głowy endoprotez wykorzystuje się ceramikę korundową i cyrkonową. Natomiast od wielu lat panewki endoprotez są wykonywane z polietylenu o ultra-wysokiej masie cząsteczkowej (PE-UHMW) [10, 13, 19, 47].

Układ ruchowy „głowa endoprotezy-panewka” stanowi podstawowy węzeł tarcia endoprotezy stawu biodrowego - tzw. parę trącą. Od doboru materiałów na parę trącą zależą zarówno opory tarcia, jak też odporność na zużycie, co z kolei przekłada się na trwałość endoprotezy. Najczęściej stosowaną parą trącą w endoprotezach stawu biodrowego jest metaliczna, bądź ceramiczna głowa oraz panewka z polietylenu (PE-UHMW).

Poniżej przedstawiono najczęściej stosowane skojarzenia materiałowe w alloplastyce stawów:

- stal nierdzewna 316L / PE-UHMW,
- stop Co-Cr-Mo / PE-UHMW,
- stop Ti-6Al-4V / PE-UHMW,
- ceramika  $ZrO_2$  / PE-UHMW,
- ceramika  $Al_2O_3$  / PE-UHMW.

Takie zestawienie materiałów pary trącej „polietylen-metal” lub „polietylen-ceramika” zapewnia stosunkowo niskie opory tarcia, pomimo tego iż w węźle tarcia nie ma substancji smarującej, jaką jest ciecz synowialna.

Polietylen jest jednym z głównych biomateriałów, który znalazł zastosowanie w chirurgii ortopedycznej [38, 48]. Polietylen, z którego wykonane są panewki, charakteryzuje się małą gęstością, niskim współczynnikiem tarcia, odpornością na korozję oraz zdolnością do tłumienia drgań. Jednocześnie polimery węglowodorowe posiadają dodatkowo bardzo ważną cechę, jaką jest obojętność dla organizmu, co odgrywa decydującą rolę w przypadku zastosowania ich jako biomateriałów na implanty [13, 38, 49, 50]. Dużą zaletą polietylenu, podobnie jak niektórych tworzyw polimerowych jest to, iż podczas tarcia może działać on jak pewnego rodzaju substancja smarująca, która przyczynia się do zmniejszenia oporów tarcia (podobnie jak ciecz synowialna w zdrowym stawie biodrowym). Obok swoich zalet posiada on wady, do których należą: starzenie, niska granica plastyczności, skłonność do pełzania oraz stosunkowo niska odporność na zużycie ściernie.

W tabeli 1 zestawiono właściwości mechaniczne materiałów stosowanych na elementy endoprotez stawu biodrowego oraz właściwości mechaniczne tkanki kostnej.

Tabela 1. Właściwości mechaniczne materiałów stosowanych na endoprotezy stawu biodrowego oraz tkanki kostnej człowieka wg [51]

Materiał	Moduł Younga, E [GPa]	Wytrzymałość na rozciąganie, $R_m$ min [MPa]	Granica plastyczności, $R_e$ ( $R_{p0.2}$ )min [MPa]	Wydłużenie, A [%]	Twardość, max [HRC]
316L	190	520	240	40	35
316LVM	193	740	230	30	32
Co-Cr-Mo	230	940	640	15	37
Ti-6Al-4V	110	860	758	10-15	30
PE-UHMW	0,5	46	21	20	-
$Al_2O_3$	370	-	-	-	81
$ZrO_2$	200	-	-	-	77
Kość korowa	10-30	130-150	30-70		

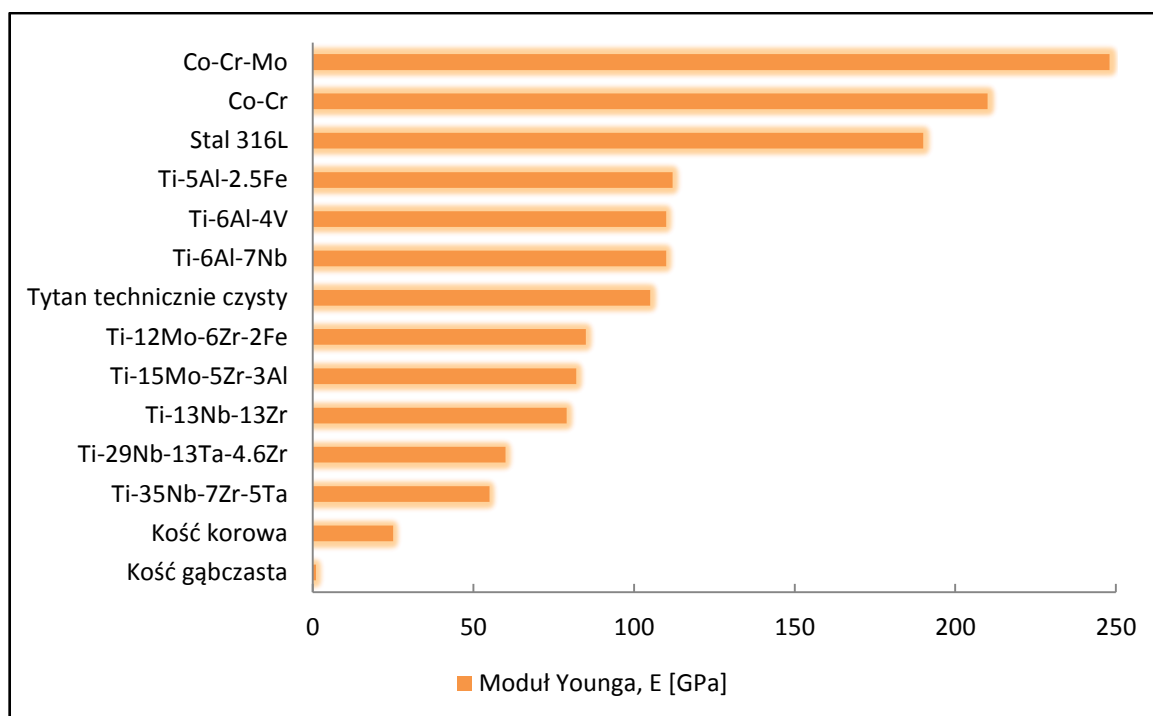
Porównując właściwości mechaniczne materiałów stosowanych na elementy endoprotez z właściwościami tkanki kostnej można wysunąć wniosek, że endoproteza zazwyczaj ma dużo większą wytrzymałość oraz znacznie wyższy moduł sprężystości wzdłużnej niż tkanka kostna.

Spośród wszystkich biomateriałów stosowanych na komponenty endoprotez ortopedycznych, ceramika  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oraz stop Co-Cr-Mo charakteryzują się najwyższym modułem Younga, co może wpływać na pogorszenie elastycznego zespolenia w styku trzpień-kość oraz panewka-kość, a przez to może destabilizować prawidłową strukturę i właściwości kości. Staw biodrowy charakteryzuje się dobrą zdolnością tłumienia drgań, natomiast wprowadzenie komponentów endoprotezy do organizmu ludzkiego o niewielkich zdolnościach tłumienia drgań powoduje zaburzenia w układzie nośnym oraz w przebiegu procesów biologicznych, w szczególności w przebudowie i funkcjonalnej adaptacji kości.

Ceramika cechuje się najwyższą twardością spośród wszystkich materiałów alloplastycznych, wysoką biogodnością z organizmem ludzkim, dobrymi właściwościami tribologicznymi (wysoką odpornością na ścieranie), wysoką odpornością na korozję w środowisku tkankowym. Ponadto jej porowatość umożliwia szybki przerost tkanki oraz uzyskanie trwałego i stabilnego zespolenia wszczepu lub wypełnienia z żywą tkanką kostną. Materiały bioceramiczne również posiadają poważne wady: niska wytrzymałość na zginanie, niska odporność na obciążenia dynamiczne oraz duża podatność na powstawanie pęknięć zmęczeniowych (kruche pękanie), co znacznie obniża trwałość użytkową ceramiki jako biomateriału w zastosowaniach do endoprotez długookresowych.

Stopy Co-Cr-Mo są jednymi z najpopularniejszych materiałów stosowanych na implanty medyczne ze względu na połączenie dobrych właściwości mechanicznych, odporności na korozję i biokompatybilności oraz korzystną cenę i łatwość obróbki [1]. Niestety, duża gęstość tego stopu znacznie obniża komfort użytkowania endoprotezy, co skłoniło do poszukiwania nowego materiału o wysokiej biotolerancji przez organizm ludzki i dużej odporności na korozję. Stopem tym okazał się stop tytanu Ti-6Al-4V. Stop tytanu ma dwukrotnie mniejszą gęstość niż stop Co-Cr-Mo i znacznie niższy moduł sprężystości (moduł Younga) o ok. 50%, a także wyższą wytrzymałość zmęczeniową [13, 52]. Wymienione materiały podlegają ciągłej transformacji i ulepszaniu poprzez zmianę parametrów produkcji oraz modyfikację warstwy wierzchniej różnymi dodatkami [24].

W podsumowaniu właściwości użytkowych biomateriałów można stwierdzić, że najliczniejszą grupę materiałów stosowanych na elementy endoprotez ortopedycznych stanowią biomateriały metaliczne. Grupa biomateriałów metalicznych jest ciągle popularna ze względu na swoje unikatowe właściwości: zdolność do przenoszenia znacznych obciążeń, lepszą zdolność do odkształceń plastycznych w warunkach ekstremalnych oraz wysoką odporność na kruche pękanie [25, 53]. Jednym z najważniejszych kryteriów doboru biomateriałów metalicznych na implanty jest wartość modułu sprężystości (modułu Younga), który powinien być zbliżony do modułu sprężystości kości [5, 52, 54]. Na rys. 8 przedstawiono porównanie wartości modułu Younga różnych biomateriałów metalicznych stosowanych na implanty do wartości modułu Younga kości ludzkiej.



Rys. 8. Moduł Younga różnych biomateriałów metalicznych stosowanych na implanty w porównaniu z modułem Younga kości wg [55]

Wadą wielu stosowanych obecnie endoprotez są niedoskonałości materiałów alloplastycznych stosowanych do ich produkcji, zwłaszcza pod względem tolerancji biologicznej oraz występującej zbyt dużej różnicy pomiędzy wartościami modułu sprężystości biomateriału metalicznego a kością, co wywołuje w różnych jej strefach niefizjologiczne obciążenia i przeciążenia [39].

Zastosowanie biomateriału metalicznego o module Younga zbliżonym do modułu Younga kości korowej (20÷30 GPa) zapewnia naturalny rozkład naprężeń na granicy styku implant – tkanka kostna, co pozwala uniknąć przeciążenia, które mogłyby prowadzić do resorpcji kości, a w konsekwencji do obłuzowania endoprotezy [36, 44, 46, 54, 56]. Również zastosowanie materiałów o niskich wartościach modułu Younga w przypadku pary trącej „głowa endoprotezy-panewka” ma pozytywny wpływ na funkcjonowanie endoprotezy. Takie rozwiązanie zmniejsza i amortyzuje naprężenia, które pojawiają się w elementach trących.

Stąd też w grupie materiałów metalowych stosowanych na implanty badania koncentrują się na poszukiwaniu materiałów o niskim module Younga zbliżonym do modułu sprężystości kości i niskiej gęstości [25, 57, 58]. Spośród biomateriałów metalicznych stopy tytanu mają najniższy moduł Younga oraz gęstość, są więc najczęściej badaną i rozwijaną grupą biomateriałów [59]. Dodatkowo wprowadzenie znacznej ilości fazy  $\beta$  do mikrostruktury stopów tytanu wpływa na to, że stopy tytanu o strukturze  $\beta$  oraz pseudo  $\beta$  charakteryzują się niższym modułem Younga (modułem sprężystości wzdłużnej) niż stopy tytanu o strukturze  $\alpha$  oraz  $\alpha + \beta$  [60, 61]. Fakt, że stopy tytanu mają moduł Younga niższy w porównaniu do stali nierdzewnej 316L, stopów Co-Cr-Mo oraz bioceramiki, jest ważnym czynnikiem zwiększenia ich wykorzystania jako materiałów przeznaczonych na implanty ortopedyczne [33, 62–64].

## 5. Biomateriały tytanowe

Tytan i jego stopy znajdują zastosowanie jako materiał konstrukcyjny w różnych gałęziach przemysłu m.in. w aeronautyce, motoryzacji, okrętownictwie oraz medycynie [12].

W przemyśle motoryzacyjnym ze stopów tytanu wykonuje się m.in. elementy układu wydechowego, korbowody, wały napędowe, sprężyny, wahacze i inne części zawieszenia podlegające obciążeniom. Z kolei w przemyśle okrętowym stopy tytanu stosuje się np. na śruby okrętowe oraz na elementy kadłubów statków i okrętów [65]. W przemyśle chemicznym, petrochemicznym i energetyce ze stopów tytanu wytwarza się m.in. wymienniki ciepła i kondensatory, instalacje odsalania wody morskiej, instalacje odsiarczania, reaktory, turbiny i inne elementy aparatury. W lotnictwie ze stopów tytanu wytwarza się np. łopatki i tarcze sprężarek i turbin, podwozia samolotów, podpory konstrukcji, tarcze i łopatki silnika [66, 67].

Na przestrzeni ostatnich kilku dziesięcioleci znacznie wzrosło zainteresowanie stopami tytanu w medycynie, przede wszystkim stosowane są one na różnego rodzaju implanty (m.in. elementy endoprotez stawu biodrowego i kolanowego podlegające obciążeniom) oraz instrumentarium medyczne (rys. 9) [25, 45, 68].

To rosnące zastosowanie w medycynie wiąże się z ich unikatowymi właściwościami, takimi jak doskonała zgodność biologiczna, wysoka wytrzymałość mechaniczna, doskonała odporność w środowisku tkanek oraz płynów ustrojowych, niski moduł sprężystości [58, 69–72]. Ponadto gęstość tytanu jest znacząco mniejsza niż stali nierdzewnych i stopów kobaltowo-chromowych [73]. Jest to ważna zaleta, ponieważ endoproteza o mniejszym ciężarze poprawia komfort życia pacjenta [71].

Tytan i jego stopy dominują w biomedycynie i stomatologii nad innymi materiałami metalicznymi ze względu na lepszą biogodność w środowisku żywego organizmu, która wpływa na zdolność stymulowania procesów osteointegracji (zrost powierzchni tytanowego implantu z tkanką kostną) [72, 74, 75].

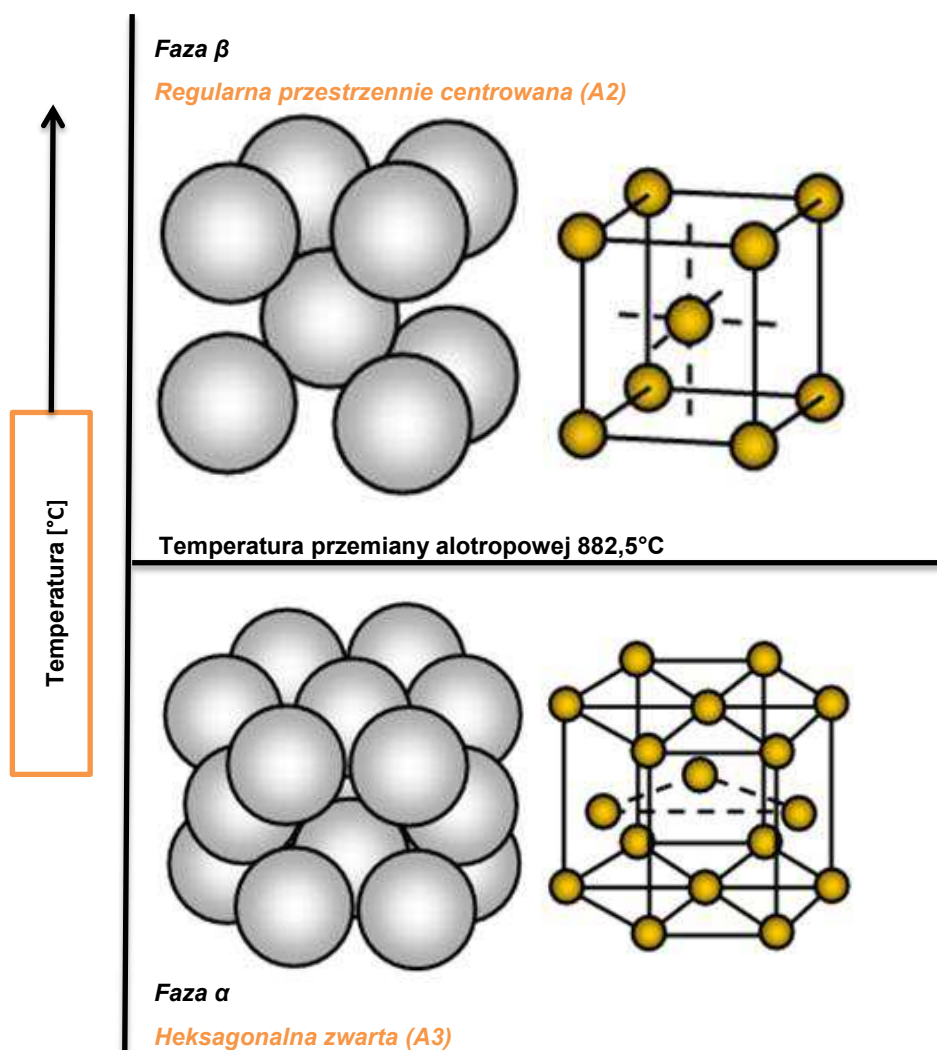


Rys. 9. Zastosowanie tytanu i stopów tytanu w medycynie: a) implanty dentystyczne [76], b) implanty stawów [77], c) płytki, klamry zespalające kości [78, 79], d) narzędzia chirurgiczne [80]

## 5.1. Tytan

Tytan posiada dwie odmiany alotropowe: niskotemperaturową alfa ( $\alpha$ ) i wysokotemperaturową beta ( $\beta$ ).

W temperaturze  $825,5^{\circ}\text{C}$  następuje przemiana odmiany niskotemperaturowej  $\text{Ti}\alpha$ , trwałej w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$  i krystalizującej w układzie heksagonalnym o sieci zwartej (A3), na odmianę wysokotemperaturową  $\text{Ti}\beta$ , krystalizującą w układzie regularnym o sieci przestrzennie centrowanej (A2) i trwałą do temperatury topnienia tytanu ( $1688^{\circ}\text{C}$ ) (rys. 10) [25, 36]. Temperatura przemiany alotropowej  $\alpha \rightarrow \beta$  i odwrotnie zależy od stopnia czystości tytanu. Struktura tytanu w temperaturze otoczenia składa się tylko z fazy alfa [81]. Natomiast w stopach tytanu temperatura przemiany fazowej  $\alpha \rightarrow \beta$  zależy od pierwiastków stopowych [61, 82].



Rys. 10. Budowa komórki elementarnej faz  $\alpha$  i  $\beta$  w tytanie [36]

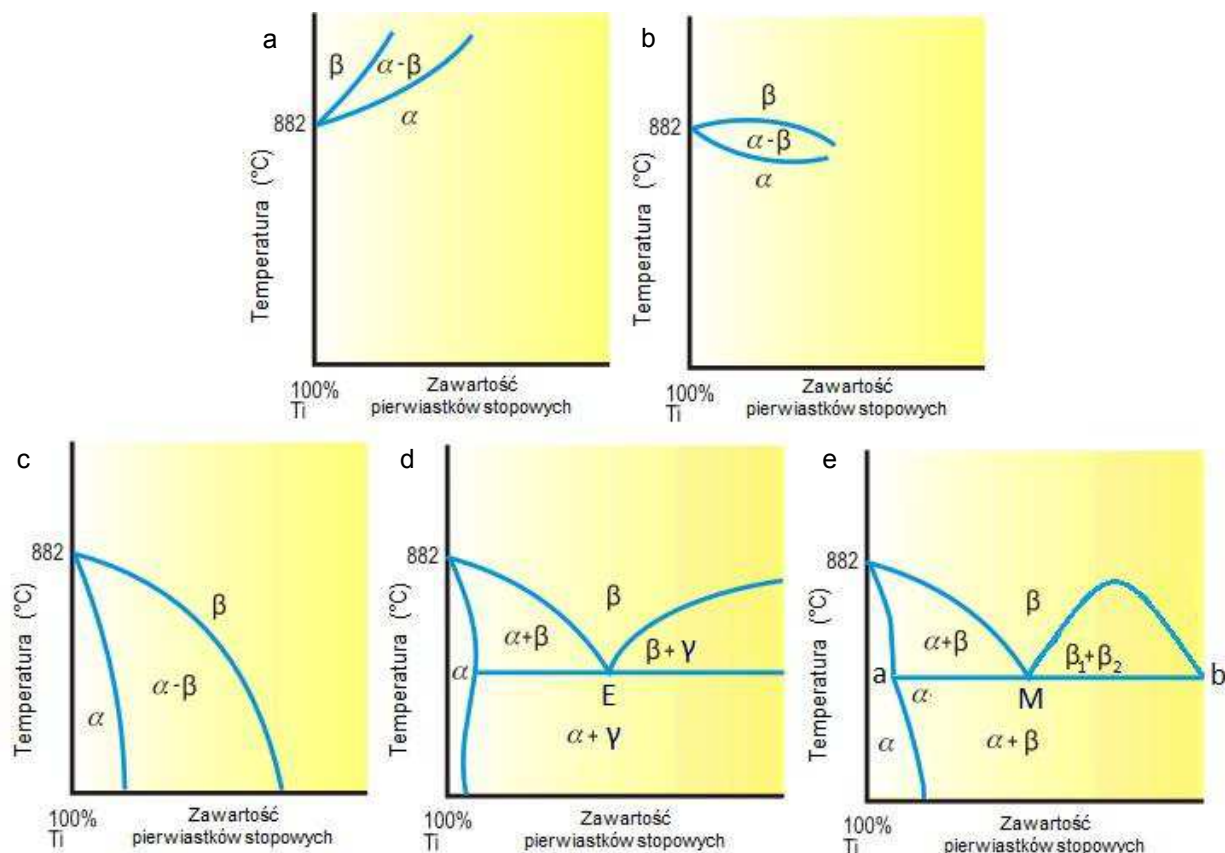
Tytan ma gęstość zależną od odmiany alotropowej i czystości, jego gęstość wynosi od  $4,3 \text{ g/cm}^3$  do  $4,5 \text{ g/cm}^3$  [47]. Wyróżnia się cztery gatunki tytanu w zależności od stężenia takich pierwiastków, jak: żelazo, tlen, wodór, azot i węgiel. Niewielka domieszka tlenu poprawia twardość oraz wpływa na wytrzymałość tytanu, natomiast wodór obniża właściwości tytanu, gdyż zwiększa jego kruchość [81].







Przedstawiona powyżej klasyfikacja stopów tytanu została opracowana w oparciu o wpływ pierwiastków stopowych na przemianę alotropową tytanu  $Ti_{\alpha} \leftrightarrow Ti_{\beta}$  oraz typ układu równowagi (rys. 11).



Rys. 11. Wpływ pierwiastków stopowych na przemianę alotropową tytanu  $Ti_{\alpha} \leftrightarrow Ti_{\beta}$  oraz typ układu równowagi: a) pierwiastki stabilizujące fazę  $\alpha$ , b) pierwiastki neutralne, c) pierwiastki izomorficzne stabilizujące fazę  $\beta$ , d) pierwiastki eutektoidalne stabilizujące fazę  $\beta$ , e) pierwiastki pseudo-izomorficzne stabilizujące fazę  $\beta$  [82, 87]

Pierwiastki stopowe w stopach tytanu można podzielić na trzy grupy:

- pierwiastki stabilizujące fazę  $\alpha$ : O, N, C, Al, Ga i In - tworzą one z tytanem międzywęzłowe i różnowęzłowe roztwory oraz podwyższają temperaturę przemiany alotropowej tytanu  $Ti_{\alpha} \leftrightarrow Ti_{\beta}$  (rys. 11 a) [25, 82, 88],
- pierwiastki neutralne: Zr, Sn, Hf, Ge i Th - nie stabilizują żadnej z faz oraz mają nieznaczny wpływ na temperaturę przemiany alotropowej tytanu  $Ti_{\alpha} \leftrightarrow Ti_{\beta}$  (rys. 11 b),
- pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$  - obniżają temperaturę przemiany alotropowej tytanu  $Ti_{\alpha} \leftrightarrow Ti_{\beta}$ . Ponadto pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$  mogą być klasyfikowane na trzy kategorie: pierwiastki izomorficzne (Mo, Nb, Ta i V – rys. 11 c), pierwiastki eutektoidalne (Fe, W, Ni, Cr, Si, Co, Mn, Cu, Ag i H – rys. 11 d) oraz pierwiastki pseudo-izomorficzne (Ru, Rh, Re, Os, Ir i W – rys. 11 e) [83]. W stopach tytanu z pierwiastkami izomorficznymi przy dostatecznej ich zawartości faza  $\beta$  jest trwała w temperaturze 25°C. Natomiast w stopach tytanu z pierwiastkami eutektoidalnymi w dostatecznie niskiej temperaturze następuje przemiana eutektoidalna  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ . W przypadku stopów tytanu zawierających pierwiastki pseudo-izomorficzne przy ich dużej zawartości faza  $\beta$  jest trwała w temperaturze 25 °C, natomiast w szerokim zakresie zawartości pierwiastków stopowych dokonuje się przemiana eutektoidalna  $\beta_M \rightarrow \alpha_a + \beta_b$  [82, 89].

Po przekroczeniu przez dany pierwiastek granicznej rozpuszczalności w roztworach stałych oprócz fazy  $\alpha$  i  $\beta$  powstają fazy międzymetaliczne [4].

W szczególności, pierwiastki izomorficzne stabilizujące fazę  $\beta$  w stopach tytanu, które są nietoksyczne i nie wywołują alergii, okazują się być obiecujące ze względu na swój niski moduł Younga porównywalny do modułu kości [25]. Dodatki te zwiększają biokompatybilność stopów tytanu [60, 61].

### **Stopy jednofazowe $\alpha$ i pseudo $\alpha$**

Struktura stopów tytanu jednofazowych  $\alpha$  składa się z ponad 95% roztworu stałego  $\alpha$  po przeróbce plastycznej i wyżarzaniu. Stopy o strukturze  $\alpha$  nie podlegają obróbce cieplnej, a ich umocnienie uzyskuje się wyłącznie drogą przeróbki plastycznej na zimno. Przeróbka plastyczna na zimno powoduje obniżenie plastyczności stopów tytanu. Stopy o strukturze  $\alpha$  zawierają głównie składniki stopowe takie jak: Al, Sn i Zr. Stopy jednofazowe tytanu charakteryzują się dobrymi właściwościami odlewniczymi, spawalnością, wysoką udarnością w niskich temperaturach, dobrą wytrzymałością na pełzanie oraz znaczącą stabilnością cieplną [82, 86, 88]. Odporność na korozję stopów tytanu o strukturze  $\alpha$  jest dobra, lecz gorsza od czystego tytanu. Wadą tych stopów jest natomiast duża wrażliwość na kruchość wodorową oraz – przy większych zawartościach aluminium – mniejsza zdolność do odkształceń plastycznych, spowodowana możliwością tworzenia się nadstruktur typu  $Ti_3Al$  [25, 82, 86, 90].

Stopy tytanu pseudo  $\alpha$  po normalizowaniu w swojej strukturze zawierają fazę  $\alpha$  oraz 2-6% fazy  $\beta$ , natomiast po hartowaniu powyżej temperatury przemiany  $\alpha \rightarrow \beta$  zawierają fazę  $\alpha$  oraz 8-15% fazy  $\beta$ . Wprowadzenie niewielkiej ilości pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  prowadzi do nieznacznego wzrostu wytrzymałości i żaroodporności w niskiej temperaturze w stosunku do stopów  $\alpha$  [82].

Do tej pory stopy jednofazowe  $\alpha$  i pseudo  $\alpha$  nie znalazły zastosowania w implantologii, również ich użyteczność na urządzenia medyczne jest ograniczona ze względu na niską wytrzymałość w warunkach otoczenia w porównaniu ze stopami dwufazowymi tytanu  $\alpha+\beta$  oraz stopami jednofazowymi  $\beta$  i pseudo  $\beta$  [25].

### **Stopy dwufazowe $\alpha+\beta$**

Struktura stopów tytanu dwufazowych  $\alpha+\beta$  jest złożona z mieszaniny umocnionego roztworu stałego  $\alpha$  i roztworu stałego  $\beta$ . Otrzymuje się je przy określonej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę  $\alpha$  i pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  [36, 48]. Roztwór stały  $\alpha$  w stopach  $\alpha+\beta$  umacnia się przez wprowadzenie pierwiastków, które dobrze rozpuszczają się w nim i powodują wzrost wytrzymałości. Aluminium znajduje się w składzie chemicznym większości stopów  $\alpha+\beta$ , a jego zawartość znacząco wpływa na umocnienie fazy  $\alpha$ , jak również poprawia stabilność cieplną fazy  $\beta$  oraz zmniejsza gęstość stopu. Właściwości wytrzymałościowe stopów dwufazowych wzrastają wraz z ilością fazy  $\beta$  w osnowie fazy  $\alpha$ , aż do 50% udziału tej fazy w strukturze stopu [42, 82].

Stopy  $\alpha+\beta$  charakteryzują się dużą podatnością na obróbkę cieplną, co umożliwia kształtowanie ich właściwości mechanicznych i mikrostruktury w szerokim zakresie [91].

Stopy dwufazowe w celu umocnienia poddaje się obróbce cieplnej poprzez przesycanie i starzenie [25]. Przesycanie polega na nagraniu stopu do temperatury istnienia fazy  $\beta$ , bądź do obszaru dwufazowego  $\alpha+\beta$ , ujednorodnieniu oraz szybkim chłodzeniu. W wyniku przeprowadzonego zabiegu otrzymuje się mieszaninę faz  $\alpha+\beta$  – gdy zawartość składników stopowych będzie utrzymywana w granicach obszaru dwufazowego, bądź jednorodną fazę  $\beta$  – gdy zawartość składników stopowych będzie w granicach obszaru dwufazowego, lecz bliżej granicy  $\beta/(\alpha+\beta)$  [41, 47,

92, 93]. Starzenie polega na nagraniu przesyconego stopu do obszaru dwufazowego  $\alpha+\beta$  w zakresie temperatur 400-650°C. Podczas starzenia zachodzi częściowa przemiana metastabilnej fazy  $\beta$ . Właściwości stopów  $\alpha+\beta$  po starzeniu zależą od stosunku ilościowego między fazami  $\alpha$  i  $\beta$ , od wielkości i postaci wydzielań oraz temperatury starzenia [41, 42, 46]. Przez przesykanie i starzenie można zwiększyć wytrzymałość stopów o 30-50%, podczas gdy wartość modułu Younga nie ulega zmianie [25].

Stopy dwufazowe podlegają umocnieniu przez zgniot, ponadto poddaje się je wyżarzaniu rekrytalizującemu i odprężającemu [90].

W stanie równowagi dwufazowe stopy tytanu  $\alpha+\beta$  zawierają w strukturze fazę  $\beta$  w ilości 5-50%. Pod względem zawartości pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  oraz struktury wyróżnić można martenzytyczne stopy  $\alpha+\beta$  i przejściowe stopy  $\alpha+\beta$ . Dwufazowe stopy martenzytyczne  $\alpha+\beta$  mają większą zawartość pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ . W tych stopach mogą występować następujące rodzaje struktur:

- struktura złożona z mieszaniny faz  $\alpha$  i  $\beta$  po wygrzewaniu w temperaturze niższej niż temperatura przemiany fazowej  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$  i wolnym chłodzeniu,
- struktura złożona z fazy martenzytycznej  $\alpha'$  po hartowaniu z temperatury stabilności fazy  $\beta$ .

Temperatura hartowania i zawartość pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  wpływa na tworzenie się w strukturze:

- fazy martenzytycznej  $\alpha'$ ,
- fazy  $\alpha$  i fazy martenzytycznej  $\alpha'$ ,
- fazy martenzytycznej  $\alpha'$  i fazy  $\beta_M$  [27, 92].

W wyniku hartowania z temperatury stabilnej fazy  $\beta$  powstaje struktura martenzytyczna – przesyconego roztworu – zwana fazą  $\alpha'$ . Stopy te najczęściej mają po hartowaniu strukturę  $\alpha'$ , gdy w temperaturze hartowania istniała struktura jednofazowa  $\beta$  lub też strukturę mieszaną  $\alpha'+\beta$ , gdy w temperaturze hartowania obecne były dwa roztwory stałe oparte na obu odmianach alotropowych tytanu [86].

W stanie równowagi dwufazowe stopy przejściowe  $\alpha+\beta$  zawierają w strukturze fazę  $\beta$  w ilości 25-50%. W wyniku szybkiego chłodzenia z zakresu temperatury stabilności fazy  $\beta$  tworzy się struktura złożona całkowicie z fazy  $\beta$ , w której może wydzielać się jedynie w określonych warunkach faza  $\omega$  (heksagonalna) w postaci wydzielań dyspersyjnych [94].

### Stopy jednofazowe $\beta$ i pseudo $\beta$

Stopy te zawierają w swoim składzie chemicznym powyżej 20% pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ . W strukturze stopów  $\beta$  może występować metastabilna faza  $\beta_M$  lub termodynamicznie stabilna faza  $\beta_{TS}$ , co wpływa na zmianę właściwości stopów. Po wygrzewaniu w temperaturze powyżej przemiany  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$  i chłodzeniu w powietrzu struktura stopów  $\beta$  złożona jest wyłącznie ze stabilnej fazy  $\beta_M$  [82].

Stopy pseudo  $\beta$  po hartowaniu w swojej strukturze zawierają niestabilną fazę  $\beta$  i charakteryzują się dobrą plastycznością w temperaturze 25°C, porównywalną z plastycznością czystego tytanu [88]. Podczas obróbki cieplnej stopy pseudo  $\beta$  ulegają umocnieniu i charakteryzują się wysoką wytrzymałością również w podwyższonej temperaturze oraz niższą odpornością na pełzanie i mniejszą stabilnością cieplną w porównaniu ze stopami jednofazowymi  $\alpha$  [82, 94, 95].

Stabilne stopy  $\beta$  w swoim składzie zawierają głównie pierwiastki rozpuszczające się w roztworze stałym  $\beta$ , które wpływają na obniżenie temperatury przemiany fazowej  $\beta\rightarrow\alpha$ . Stopy jednofazowe  $\beta$  o strukturze krystalicznej RPC są bardziej podatne na przeróbkę plastyczną na zimno

niż stopy  $\alpha$  lub stopy  $\alpha+\beta$ , które posiadają składniki struktury krystalizujące w układzie heksagonalnym [82, 96].

W stopach tytanu  $\beta$  i pseudo  $\beta$ , faza  $\beta$  może być trwała w temperaturze pokojowej po przeprowadzeniu zabiegu przesycania z szybkim chłodzeniem. Po starzeniu w temperaturze 450-650°C struktura stopów  $\beta$  i pseudo  $\beta$  złożona jest z fazy  $\alpha'$  w osnowie fazy  $\beta$ . Starzone stopy pseudo  $\beta$  charakteryzują się wyższą granicą plastyczności, wytrzymałością zmęczeniową oraz odpornością na pękanie w porównaniu do stopów  $\alpha+\beta$  [11, 25, 88, 96].

Właściwości stopów tytanu zależą od struktury oraz względnego udziału ilościowego faz  $\alpha$  i  $\beta$  w stopie. Stopy tytanu o strukturze  $\alpha$  i pseudo- $\alpha$  wykazują doskonałą odporność na korozję, ale również małą wytrzymałość. W porównaniu z nimi, stopy tytanu o strukturze  $\alpha+\beta$  wykazują wyższą wytrzymałość ze względu na obecność zarówno fazy  $\alpha$ , jak i  $\beta$  [11, 36, 93]. Stopy tytanu o strukturze  $\beta$  i pseudo  $\beta$  posiadają unikalne właściwości: niski moduł Younga, bardzo dobrą odporność na korozję oraz wysoką biogodność [25, 97].

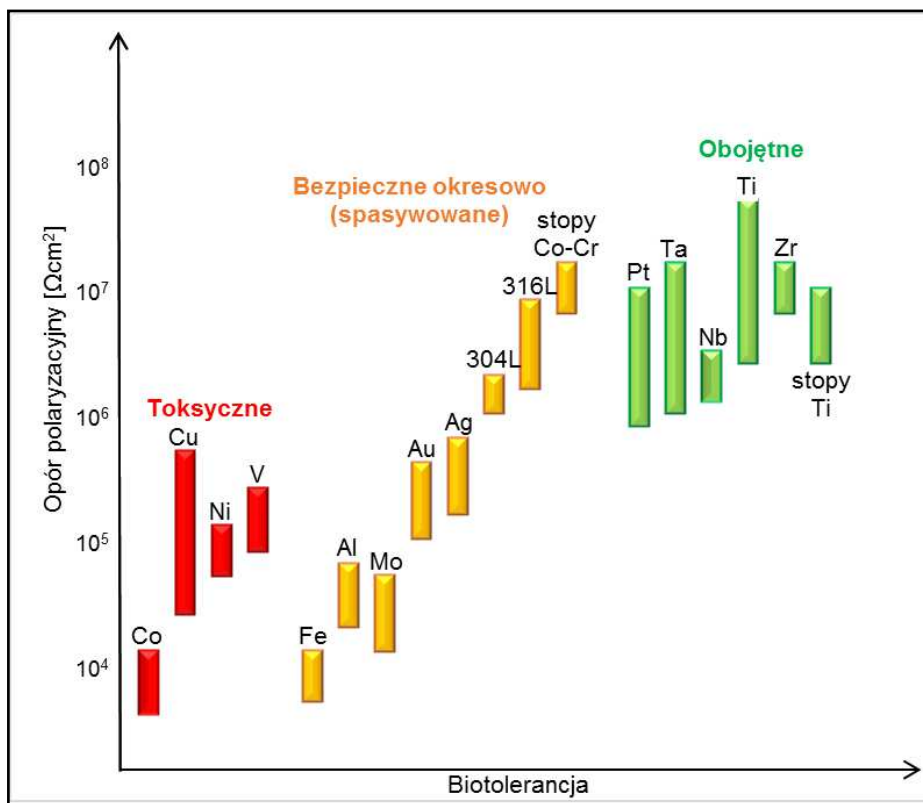
Stopy tytanu stosowane w medycynie zawierają dodatki Al, V, Nb, Ta, Zr, Mo, Hf i posiadają strukturę  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  lub  $\beta$  [4]. W tabeli 3 przedstawiono właściwości mechaniczne biomedycznych stopów tytanu.

Tabela 3. Właściwości mechaniczne stopów tytanu wg [41, 96, 98]

Stop	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>e</sub> [MPa]	A [%]	Z [%]	E [GPa]	Struktura
Ti, gatunek 1	240	170	24	30	102,7	$\alpha$
Ti, gatunek 2	345	275	20	30	102,7	$\alpha$
Ti, gatunek 3	450	380	18	30	103,4	$\alpha$
Ti, gatunek 4	550	485	15	25	104,1	$\alpha$
Ti-6Al-4V ELI	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8-15	25-45	114	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha+\beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pb (p)	860	790	21	64	89	$\alpha+\beta$
(s)	1109	1020	10	39	103	$\alpha+\beta$
Ti-15Sn-4Nb-4Ta-0,2Pb (p)	715	693	28	67	94	$\alpha+\beta$
(s)	919	806	18	72	99	$\alpha+\beta$
Ti-13Nb-13Zr (s)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	pseudo $\beta$
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (p)	1060-1100	900-1060	18-22	64-73	74-85	$\beta$
Ti-15Mo (p)	874	544	21	82	78	$\beta$
Ti-15Mo-5Zr-3Al (s)	1060-1100	1000-1060	18-22	64-73	-	$\beta$
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si (p)	979-999	945-987	16-18	60	83	$\beta$
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	597	547	19	68	55	$\beta$
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (s)	911	864	13	-	80	$\beta$

### 5.2.2. Bezwanadowe stopy tytanu

Z tytanowego implantu wprowadzonego do żywego organizmu mogą być uwalniane do tkanek okołowszczepowych szkodliwe jony metalu. Część pierwiastków metalicznych jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmu (np. magnez, żelazo), jednakże przekroczenie wartości granicznych stężenia danego pierwiastka jest szkodliwe i powoduje zatrucie. Na rys. 12 przedstawiono biotolerancję metali i stopów biomedycznych w zależności od ich odporności korozyjnej.



Rys. 12. Biotolerancja metali i stopów biomedycznych w zależności od ich odporności korozyjnej [25, 41, 47]

Zużycie powierzchniowe tytanowych komponentów endoprotez ortopedycznych sukcesywnie prowadzi do uwalniania jonów metali, związków metalicznych, jak i produktów zużycia, które przedostają się do otaczających implant tkanek [45, 59]. Migracja tych produktów do tkanek okołowszczepowych może powodować niekorzystne reakcje związane z obecnością ciała obcego oraz reakcje zapalne tkanek lub narządów. Zjawisko to w ortopedii klinicznej nazywane metalozą, powoduje łagodne reakcje, np. zmianę zabarwienia otaczającej tkanki, bądź wywołuje ciężkie reakcje, np. reakcje zapalne powodujące ból [8, 63], co w konsekwencji prowadzi do aseptycznego obłuzowania implantu [25, 58].

Spośród stopów tytanu najczęściej stosowanym w chirurgii kostnej i ortopedycznej na komponenty endoprotez stawu biodrowego i kolanowego jest dwufazowy stop  $\alpha+\beta$ : Ti-6Al-4V [4, 33, 99, 100].

W latach 80-tych pojawiły się zastrzeżenia środowiska medycznego odnośnie składu chemicznego stopu Ti-6Al-4V, głównie aluminium oraz wanadu i ich negatywnego wpływu na organizm ludzki [25, 70]. Obserwacje kliniczne dotyczące biotolerancji endoprotez wykonanych z tego stopu wykazały, że obecność jonów wanadu (V) wywołuje reakcje cytotoksyczne i zaburzenia neurogenne. Natomiast obecność aluminium (Al) wpływa na rozmiękczenie kości, wywołuje schorzenia mózgu i naczyń krwionośnych oraz zwiększa możliwość rozwoju choroby Alzheimera [47, 73, 101]. W latach 90-tych ubiegłego stulecia pojawiły się zamienniki stopu Ti-6Al-4V, m.in. stop Ti-6Al-7Nb zwany stopem II generacji, w którym wanad zastąpiono niobem. Stopy Ti-Al-Nb mają korzystniejsze właściwości mechaniczne (zarówno wytrzymałość jak i plastyczność) w porównaniu do właściwości mechanicznych stopu Ti-6Al-4V [99].

Dalsza potrzeba wyeliminowania aluminium ze składu chemicznego stopów tytanu spowodowała zastąpienie go pierwiastkami o większej biotolerancji w środowisku tkankowym, takimi jak Nb, Zr, Ta

lub Sn [45, 84, 102–104]. W rezultacie nastąpił rozwój stopów tytanu tzw. III generacji (stopów  $\beta$  i pseudo  $\beta$ ), do których należy zaliczyć m.in. stopy:

- Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr,
- Ti-15Zr-4Nb-4Ta,
- Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd,
- Ti-12Mo-6Zr-2Fe,
- Ti-15Mo-5Zr,
- Ti-4Zr-4Nb-2Ta-0.2Pa,
- Ti-13Nb-13Zr [45, 47, 99, 105].

Rozpoczęcie prac w zakresie wytwarzania nowych stopów tytanu dla chirurgii kostnej również zostało uwarunkowane potrzebą obniżenia wartości modułu Younga w celu zapewnienia połączenia o mniejszej sztywności na granicy implant-kość. Wartość modułu Younga w stopach tytanu  $\beta$  oraz pseudo  $\beta$  jest zależna od ilości fazy  $\beta$  w mikrostrukturze stopu. Nb, Ta jako stabilizatory fazy  $\beta$ , tak jak V w stopie Ti-6Al-4V dodawane do stopów w odpowiedniej ilości powodują zmniejszenie modułu sprężystości bez pogorszenia wytrzymałości stopów tytanu [102–104, 106, 107].

Stopy tytanu nowej generacji zawierające  $\beta$ -stabilizatory takie jak Nb i Zr (m.in. stop Ti-13Nb-13Zr) przyciągają szczególną uwagę w zastosowaniu na implanty długookresowe ze względu na unikalne właściwości: połączenie dobrych właściwości mechanicznych z niskim modułem sprężystości, większą odpornością na korozję w środowisku biologicznym, wysoką biogodność z uwagi na obecność nietoksycznych dodatków stopowych [30, 64, 107, 108].



## 6. Zagadnienia tribologiczne występujące w naturalnych i sztucznych stawach biodrowych

Biotribologia jest jedną z najnowszych dziedzin nauki z pogranicza medycyny i techniki. Biotribologia zajmuje się badaniem oraz modelowaniem oporów ruchu w naturalnych i sztucznych stawach człowieka oraz badaniem i opisem procesów smarowania, jak też zużycia elementów ruchowych endoprotez, a w szczególności analizą negatywnych skutków zachodzących procesów tribologicznych, w tym oddziaływania produktów zużycia na obszar okołowszczepowy. W zakres zainteresowań biotribologii znajdują się również badania właściwości tribologicznych i wytrzymałościowych biomateriałów stosowanych na elementy endoprotezy ortopedycznych oraz opracowywanie metodyki badań i konstrukcja stanowisk badawczych (symulatorów) modelujących obciążenie różnych elementów układu kostnego człowieka [26, 64].

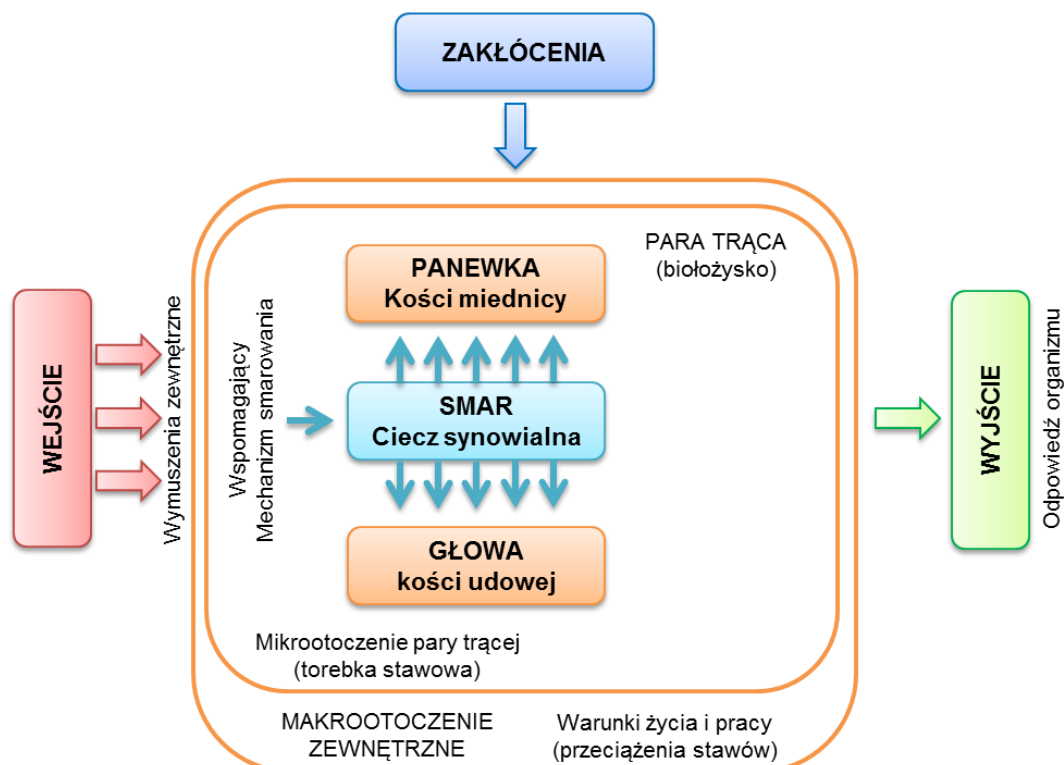
### 6.1. Procesy tribologiczne występujące w naturalnych stawach człowieka

Procesy tribologiczne zachodzące w stawach zdrowego człowieka, czyli w naturalnych biołożyskach, są niewyczuwalne przez organizm ludzki - pomimo wykonywania wielu złożonych ruchów oraz znacznego przeciążenia stawu np. poprzez bieg, bądź skoki [109]. Jest to wynikiem specyficznej budowy naturalnych biołożysk, która pomimo wieloletnich prac prowadzonych nad optymalizacją „sztucznych biołożysk”, czyli endoprotez ortopedycznych, nie może być w pełni odtworzona w rzeczywistości. Regeneracja współpracujących elementów stawu jest ograniczona, a wraz z ukończeniem wieku młodzieńczego jej zakres zmniejsza się znacząco [110, 111].

Specyficzny charakter zjawiska tarcia oraz procesów smarowania i mechanizmów zużycia tribologicznego, zachodzących w naturalnych biołożyskach, podlega przede wszystkim prawom biologii i nie znajduje odzwierciedlenia w rozwiązaniach technicznych [24].

System tribologiczny stawu biodrowego stanowi węzeł tarcia głowa-panewka, który zamknięty jest w torebce stawowej oraz smarowany mazią stawową. Staw biodrowy podczas chodu przenosi ciężar ciała, przy czym wartość tego wymuszenia zależy od masy ciała oraz fazy chodu. Proces zużycia stawu biodrowego zależy od wielu czynników: wieku, aktywności, fizjologii i warunków życia danego człowieka [31]. Specyficzna budowa naturalnego biołożyska, na którą składają się powierzchnie trące, pokryte elastycznym materiałem (chrząstką stawową) oraz torebka stawowa, która wypełniona jest substancją smarującą (cieczą synowialną), stanowi niedościgniony wzór idealnego węzła tarcia. Doskonałe właściwości mazi stawowej jako substancji smarującej, którą stanowi płyn lepkością o właściwościach cieczy nienewtonowskiej, nie ma obecnie swojego odpowiednika w technice. Maź stawowa charakteryzuje się dużą lepkością, która zmienia się liniowo wraz ze stężeniem kwasu hialuronowego. Dzięki doskonałym właściwościom mazi stawowej współczynnik tarcia w zdrowym stawie jest najniższy z występujących w przyrodzie [24, 112, 113]. Stawy synowialne przenoszą znaczne obciążenia, zazwyczaj w warunkach tarcia płynnego przy zmiennych warunkach obciążenia [114, 115]. Na rys. 13 przedstawiono schemat systemu tribologicznego, jakim jest staw biodrowy oraz wskazano współzależności występujące w tym systemie.





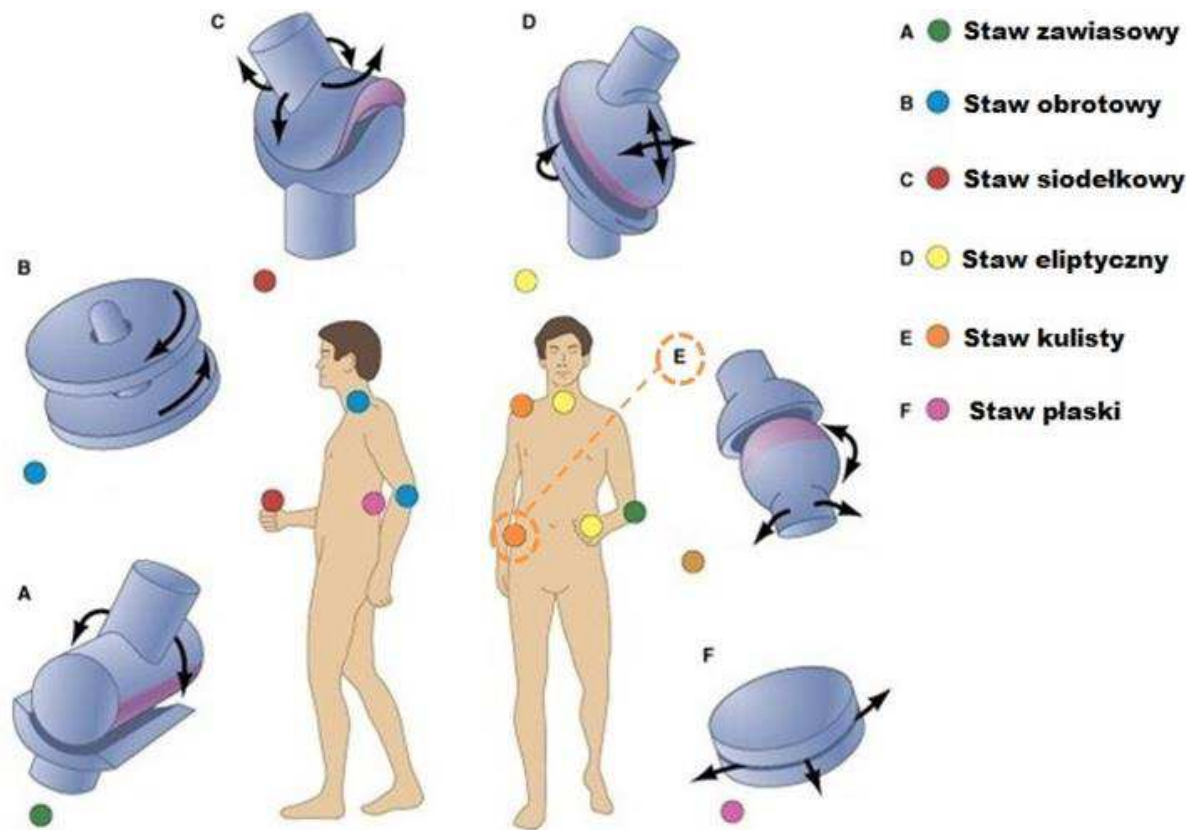
Rys. 13. Schemat stawu biodrowego jako systemu tribologicznego [13]

W stawie biodrowym występuje tarcie ślizgowe ze smarowaniem. Natura wyposażyła staw biodrowy we „wspomagający” mechanizm smarowania, który nie jest do końca poznany [13]. Zakłada się, że mechanizm smarowania w naturalnym stawie biodrowym zapewnia warunki smarowania hydrodynamicznego, które powoduje niski współczynnik tarcia [116]. Niskie opory tarcia występujące w stawach człowieka, pomimo znacznych obciążeń stawu, można wyjaśnić powstawaniem hydrodynamicznego klina smarnego tworzonego przez ciecz synowialną: kiedy powierzchnie są ze sobą ściskane, dochodzi do wyciskania cieczy smarującej ze szczeliny w dwóch przeciwnych kierunkach. Powoduje to utworzenie się cienkiej warstwy filmu smarującego powstałego z cząsteczek kwasu hialuronowego. Utworzony klin smarny nie pozwala na bezpośredni kontakt współpracujących powierzchni. Lepkość cieczy, geometria szczeliny oraz wzajemna prędkość ślizgania się powierzchni determinują nośność warstwy smaru [109, 114, 115]. W chwili wzrostu obciążenia dochodzi do zmniejszenia szczeliny pomiędzy głową a panewką, jak też wzrostu ciśnienia cieczy synowialnej. W tym czasie w stawie człowieka rozpoczyna oddziaływać mechanizm smarowania „weeping lubrication”, polegający na wciskaniu do porowatej powierzchni chrząstki stawowej drobniejszych składników mazi stawowej, która przenosi część obciążenia. Natomiast większe cząstki mazi stawowej pozostają na powierzchni chrząstki stawowej, tworząc żelowaty i lepki film poprawiający warunki smarowania oraz przenoszący większe naciski. Następnie po odciążeniu układu płyn jest wyciskany z chrząstki i wchłaniany do układu [26, 39, 109, 117].

Pomimo intensywnych prac badawczych nad endoprotezami ortopedycznymi oraz opracowania różnorodnych rozwiązań konstrukcyjnych sztucznych stawów przez wielu naukowców i firm zajmujących się ich produkcją, nie osiągnięto takich warunków tarcia, jakie występują w naturalnym biolożysku [13].

## 6.2. Zagadnienia tribologiczne występujące w endoprotezach stawu biodrowego

Z punktu widzenia mechaniki i medycyny staw biodrowy jest przykładem stawu kulisto-panewkowego, który umożliwia dowolne ruchy: zginania i prostowania, odwodzenia i przywodzenia oraz obrót na zewnątrz i do wewnątrz (rys. 14e) [31, 118]. Na rys.14 przedstawiono rodzaje połączeń stawowych występujących w ciele człowieka.



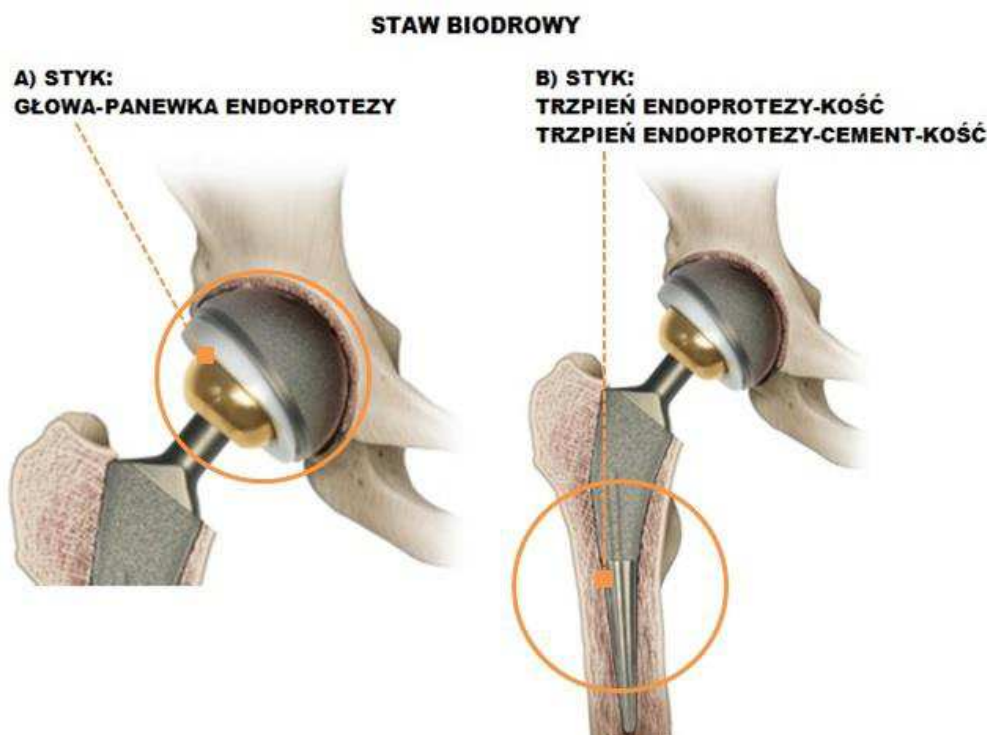
Rys. 14. Rodzaje połączeń stawowych [119]

Endoproteza stawu biodrowego ma spełniać funkcję zbliżoną do funkcji naturalnego stawu biodrowego, czyli ma pozwolić człowiekowi na wykonywanie podstawowych ruchów kończyny oraz swobodne poruszanie się.

Endoproteza stawu biodrowego posiada dwa węzły tribologiczne (rys. 15):

- styk ruchowy głowa endoprotezy-panewka (rys. 15a),
- styk trzpień endoprotezy-cement-kość (rys. 15b) [111].

Układ ruchowy „głowa endoprotezy–panewka” stanowi główny węzeł tarcia, tzw. parę trącą endoprotezy stawu biodrowego [13, 64]. Dobór materiałów na parę trącą wpływa na intensywność oporów tarcia pomiędzy współpracującymi powierzchniami, odporność na zużycie tribologiczne zastosowanych materiałów oraz ilość i charakter wytwarzanych cząstek produktów zużycia implantu, co w konsekwencji determinuje trwałość endoprotezy.



Rys. 15. Węzły tribologiczne występujące w endoprotezie stawu biodrowego [120]

W styku ruchowym „głowa endoprotezy-panewka” stawu biodrowego występuje tarcie ślizgowe przy małych prędkościach względnych, a styk tarciowy obejmuje stosunkowo dużą powierzchnię. Występujący rodzaj styku - powierzchniowy (konforemny), sprzyja powstawaniu znacznej ilości produktów zużycia.

Żywotność sztucznych stawów jest ograniczona głównie z uwagi na procesy zużycia tribologicznego współpracujących elementów pary trącej [2, 64]. Czynniki wpływającymi na proces zużycia elementów trących endoprotez oprócz zastosowanego skojarzenia materiałowego są: nacisk jednostkowy, chropowatość powierzchni komponentów współpracujących, kinematyka węzła tarcia oraz aktywność ruchowa pacjenta [24]. Na podstawie wieloletnich badań klinicznych oraz badań laboratoryjnych można stwierdzić, że trwałość eksploatacyjna polimerowo-metalowych par trących zależna jest od trwałości elementów polietylenowych, które stanowią obecnie „słabe ogniwo” [121–123].

Po pewnym okresie eksploatacji w endoprotezie stawu biodrowego zachodzą następujące procesy destrukcyjne:

- nadmierne zużycie komponentów ślizgowych endoprotezy, a w szczególności wykonanych z PE-UHMW,
- obłuzowanie komponentów endoprotezy,
- przemieszczenia pionowe i poziome panewki,
- aseptyczne obłuzowanie i pęknięcie endoprotezy,
- migracja i negatywne oddziaływanie produktów zużycia na obszar okołowszczepowy,
- metaloza,
- inne procesy destrukcyjne np. reakcje zapalne [13].

Procesy zużycia tribologicznego są bardzo złożonymi mechanizmami, które są wzajemnie powiązane. Kierując się zachodzącymi procesami destrukcyjnymi komponentów endoprotezy stawu

biodrowego, można wyróżnić kilka różnych rodzajów ich zużycia. Do głównych rodzajów zużycia, zachodzących w węzłach tarcia endoprotezy stawu biodrowego, zalicza się:

- zużycie ściernie,
- zużycie zmęczeniowe (szczególnie pitting),
- odkształcenia plastyczne i pełzanie,
- degradacja tworzywa [124–126].

### **Zużycie ściernie**

Obecnie zużycie ściernie jest dominującym procesem niszczenia endoprotez, który powoduje wytwarzanie się produktów zużycia poprzez wycieranie, a następnie odrywanie cząstek polietylenu i/lub drobin metali pod wpływem obciążania i pracy powierzchni ślizgowych elementów endoprotezy. W przypadku małej ilości produktów zużycia, zachodzi równowaga pomiędzy ilością powstałych produktów zużycia a ich zdolnością wchłaniania przez organizm. Inaczej jest w przypadku powstawania dużej ilości produktów zużycia, gdzie następuje ich gromadzenie lub migracja w obrębie całego organizmu, a w konsekwencji przenikanie do otaczających tkanek [24, 27, 35, 39, 106, 123, 127]. Uwolnione cząstki polietylenu, cementu oraz biomateriałów metalicznych dostają się do tkanek otaczających staw, co wpływa niekorzystnie na stabilność mocowania endoprotezy. Obronna odpowiedź komórek prowadzi do resorpcji tkanki kostnej doprowadzając do osteolizy, a w konsekwencji do aseptycznego obłuzowania i pęknięcia endoprotezy [27, 64, 128]. Ponadto migracja produktów zużycia biomateriałów metalicznych do otaczających tkanek może powodować odczyny toksyczne i uczuleniowe, czyli zjawisko metalozy, szerzej omówione w podrozdziale 5.2.2.

### **Zużycie zmęczeniowe**

Proces niszczenia polietylenowych panewek zachodzi w wyniku wielu zjawisk, a czynnikiem, który odgrywa najważniejszą rolę podczas ich użytkowania, jest czas [38]. Podczas chodu powierzchnie nośne panewki podlegają cyklicznym obciążeniom, co wywołuje koncentrację nacisków w obszarze styku współpracujących materiałów. Może to być przyczyną m.in. skłonności materiału do kruchego pęknięcia, deformacji, odkształcenia, a w rezultacie oddzielania znacznych kawałków polietylenu, przyczyniających się do obłuzowania całej panewki [10, 38, 129].



Rys. 16. Panewka wykonana z PE-UHMW z fragmentami cementu kostnego po 10 latach eksploatacji w organizmie ludzkim z widocznymi efektami zużycia tribologicznego, odkształcenia plastycznego i pęknięcia [38]

### Odształcenia plastyczne i pełzanie

W trakcie eksploatacji endoprotezy stawu biodrowego, w wyniku jej przeciążenia może dojść do niszczenia polietylenowych panewek poprzez ich odkształcenie plastyczne, spowodowane niską granicą plastyczności tego materiału (rys. 16). Również w wyniku spiętrzenia naprężeń oraz lokalnego wzrostu odkształcenia materiału polimerowego podczas wielokrotnych, cyklicznych obciążeń pojawić się może perforacja i pęknięcia wywołane pełzaniem polietylenu. Podatność na pełzanie polietylenu zależy od temperatury i czasu [111].

### Degradacja tworzywa

W wyniku długotrwałej eksploatacji panewki w organizmie człowieka zachodzi zmiana składu chemicznego polietylenu, co obserwuje się w postaci zmiany zabarwienia powierzchni, zaś w wyniku trwałych odkształceń dochodzi do zmiany kształtu panewki [35, 122, 123].

Na obłuzowanie panewek duży wpływ ma struktura polimeru, która wraz ze zwiększeniem czasu użytkowania implantu ulega zmianie. Pod wpływem obciążeń kontaktowych dochodzi stopniowo do zmiany stopnia krystaliczności polietylenu, co powoduje zmianę jego właściwości mechanicznych (wzrost twardości), a zwłaszcza większą kruchość i podatność na pęknięcia materiału [122, 123]. Zmiana struktury krystalicznej polietylenu następuje również pod wpływem działania promieni RTG podczas wielokrotnych prześwietleń człowieka [13].

## 6.3. Badania tribologiczne endoprotez

Z uwagi na to, że procesy tribologiczne odgrywają wiodącą rolę w procesie utraty stabilności endoprotez ortopedycznych i decydują o ich trwałości, ważne jest, aby prowadzić badania tribologiczne w celu określenia zużycia biomateriałów. Również wprowadzenie nowego biomateriału na elementy trące endoprotez ortopedycznych powinno być poprzedzone kompleksowymi badaniami tribologicznymi [106]. Konieczne wydaje się również prowadzenie bardziej szczegółowej analizy zjawisk zachodzących w węźle tarcia w celu opracowania modelu zużycia badanych biomateriałów. Zrozumienie zachodzących mechanizmów zużycia może pozwolić na kontrolowanie tarcia i zużycia badanych par trących [2].

Wstępne badania tribologiczne biomateriałów zwykle prowadzone są na stanowiskach tarcio-zużyciowych różnymi metodami (rys. 17):

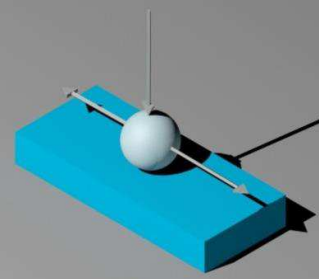
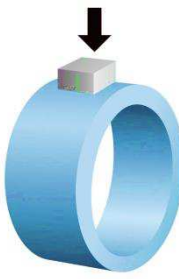
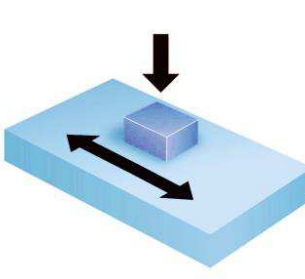
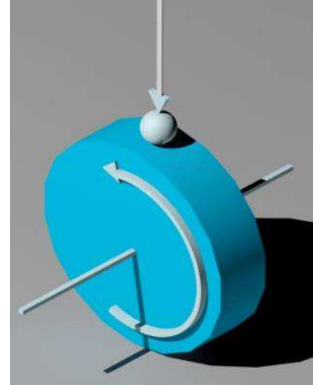
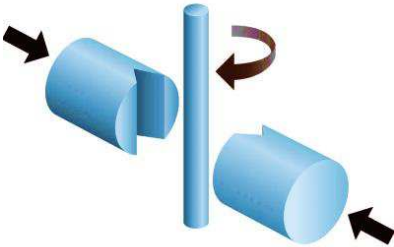
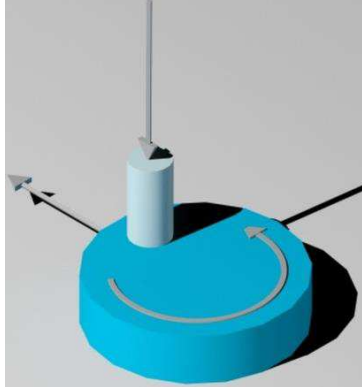
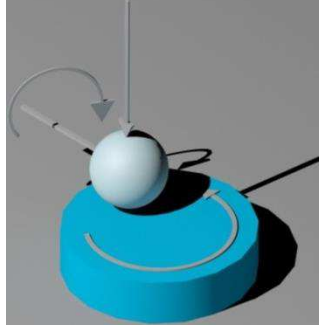
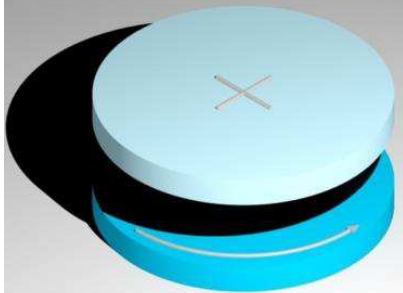
- kula-tarcza (ball on plate) - (rys. 17a),
- kula-dysk (ball on disc) - (rys. 17b, c),
- klocek-pierścień (block on ring) - (rys. 17d),
- pryzma-trzpień (v-blocks on pin) - (rys. 17e),
- klocek-tarcza (block on plate) - (rys. 17f),
- trzpień-tarcza (pin on disc) - (rys. 17g),
- cylinder-cylinder (parallel cylinders) - (rys. 17h).

W badaniach tribologicznych podstawowa klasyfikacja węzłów tarcia jest oparta o tzw. geometrię styku (rys. 17), gdzie wyróżnia się:

- styk punktowy (skoncentrowany),
- styk liniowy,
- styk powierzchniowy (konforemny).



Od rodzaju styku zależą naciski jednostkowe. Gdy jednakowe siły oddziałują prostopadle na dwa współpracujące elementy, to największe siły jednostkowe występują w styku punktowym (skoncentrowanym), natomiast najmniejsze w styku powierzchniowym (konforemny).

Styk Punktowy (Point Contact)	Styk liniowy (Linear Contact)	Styk powierzchniowy (Plane Contact)
 <p>a) kula-tarcza (ball on plate)</p>	 <p>d) klocek-pierścień (block on ring)</p>	 <p>f) klocek-tarcza (block on plate)</p>
 <p>b) kula-dysk (ball on disc)</p>	 <p>e) pryzma – trzpień (v-blocks on pin)</p>	 <p>g) trzpień-tarcza (pin on plate)</p>
 <p>c) kula-dysk (ball on disc)</p>		 <p>h) cylinder-cylinder (parallel cylinders)</p>

Rys. 17. Badania tarcziowo-żużyciowe z wyszczególnieniem różnych metod [106, 130, 131]

Końcową weryfikacją przydatności biomateriałów na pary trące w endoprotezach są badania prowadzone na symulatorach. Symulatory są przystosowane do badań określonego rodzaju endoprotezy i pozwalają na modelowanie określonej kinematyki ruchu, jak i odwzorowanie obciążenia występującego w badanym połączeniu trącym.

Liczni autorzy [1, 10, 30, 50, 58, 59, 62, 63, 68, 106, 132–136] przedstawiali wyniki badań tribologicznych biomateriałów ceramicznych, metalicznych i polimerowych w różnych skojarzeniach materiałowych, dla których starano się ustalić przyczyny zużycia badanych par trących. W tabeli 4 przedstawiono przegląd parametrów badań tribologicznych oraz uzyskanych wartości współczynników tarcia dla różnych skojarzeń materiałowych.



Tabela 4. Badania tribologiczne oraz wartości współczynników tarcia różnych skojarzeń materiałowych

Badana para trąca	Współczynnik tarcia $\mu$ [-]	Warunki badań tribologicznych	Obróbka cieplna	Literatura
Ti-13Nb-13Zr / stal 30H2N2M	0,34-0,50		Stop Ti-13Nb-13Zr ST 900°C/30 min. + WQ	
Ti-6Al-4V / stal 30H2N2M	0,69-0,77	Obciążenie: 20-60 N Prędkość ślizgania: 0,26-1,0 m/s Rodzaj styku: styk powierzchniowy (klocek-tarcza) Środek smarujący: roztwór Ringera	Stop Ti-6Al-4V ST 1000°C/1 h + FC	[62, 106]
	0,65-0,77		Stop Ti-6Al-4V ST 1000°C/1 h + WQ	
	0,33-0,38		Stop Ti-6Al-4V ST 750°C/1 h + FC	
	0,32-0,38		Stop Ti-6Al-4V ST 750°C/1 h + WQ	
Ti-13Nb-13Zr / stal ŁH15	≈0,5	Obciążenie: 6 N Częstotliwość: 20 Hz Rodzaj styku: styk punktowy (kula-tarcza) Środek smarujący: roztwór Hank'a		[58, 132]
Ti-15Mo-xNb / stal ŁH15	0,65-0,85	Obciążenie: 1 N, 2 N Prędkość obrotowa: 100 obr/min Rodzaj styku: styk punktowy (kula-dysk) Środek smarujący: tarcie suche		[68]
Ti-6Al-7Nb / stal ŁH15	0,35-0,41	Obciążenie: 3 N, 6 N, 10 N Prędkość poślizgu: 1 mm/s, 15 mm/s, 25 mm/s Rodzaj styku: styk punktowy (kula-dysk) Środek smarujący: tarcie suche		[136]
Stal 316L / stal ŁH15	0,10-0,50			
Ti-Nb-Ta-Zr / stal 321 Ti-6Al-4V / stal 321		Obciążenie: 3 N Prędkość: 45 obr/min Rodzaj styku: styk powierzchniowy (trzcień-tarcza) Środek smarujący: roztwór 0,9% NaCl Droga tarcia: 30 km		[59]
techniczny Tytan / Stal 52100	0,55			
Ti-13Nb-13Zr / Stal 52100	0,48	Obciążenie: 10 N Prędkość: 45 obr/min Rodzaj styku: styk punktowy (kula-tarcza) Środek smarujący: roztwór Hank'a		[63]
Ti-6Al-4V / Stal 52100	0,46			
Stop Co-28Cr-6Mo / Stal 52100	0,40		Częstotliwość: 10 Hz Czas testu / liczba cykli: 10000	
Ti-5Al-2,5Fe / Stal 52100	0,30			
Ti-13Nb-3Zr / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50-0,55	Obciążenie: 3N, 5N, 10 N Długość skoku: 10 mm Rodzaj styku: styk punktowy (kula-tarcza) Środek smarujący: roztwór Hank'a Częstotliwość: 100 Hz/min Czas testu: 20 min.	Stop Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej wspomaganą plazmą (Plasma Immersion Ion Implantation PIII)	[50]
Ti-13Nb-3Zr / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15-0,20			
Stal XC06/Ti6Al4V	0,356-0,489 0,297-0,565 0,374-0,476	Obciążenie: 3 N, 6 N, 10 N Prędkość poślizgu: 1 mm/s, 15 mm/s, 25 mm/s Rodzaj styku: styk punktowy (kula-dysk) Środek smarujący: tarcie suche		[133]
Stal XC06 / Ti6Al7Nb	0,339-0,419 0,36-0,418 0,357-0,407			
Ti-6Al-4V / PE-UHMW	0,2	Obciążenie: 39 N (2 MPa) Prędkość poślizgu: 0,01 m/s Rodzaj styku: styk powierzchniowy		[134]

		(trzcień-tarcza) Środek smarujący: woda destylowana		
<b>Ti-6Al-4V / PE-UHMW</b>	0,050-0,1	Nacisk: 5 MPa Prędkość poślizgu: 0,25 m/s Rodzaj styku: styk powierzchniowy (trzcień-tarcza)		[10]
<b>316L / PE-UHMW</b>	0,03-0,05	Środek smarujący: woda destylowana		
<b>316LVM / PE-UHMW</b>	0,037	Obciążenie: 3,0 kN Prędkość: 10 obr/min		
<b>Co-Cr-Mo / PE-UHMW</b>	0,085	Rodzaj styku: styk powierzchniowy		[1, 30]
<b>Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW</b>	0,051	(cylinder-cylinder) Czas testu: 6h 43 min.		
<b>Ti-6Al-4V / PE-UHMW</b>	0,093	Środek smarujący: roztwór Ringera		
<b>Co-Cr-Mo / PE-UHMW</b>	0,06	Obciążenie: 600 kN Droga tarcia: 10 000 m Rodzaj styku: styk punktowy (klocek-pierścień) Środek smarujący: woda destylowana		[31]
<b>Co-Cr-Mo / PE-UHMW</b>	0,27			[24]
<b>Co-Cr-Mo / PE-UHMW</b>	0,20	Obciążenie: 225 N Prędkość poślizgu: 50 mm/s	Stop Co-Cr-Mo z powłoką TiN, otrzymaną techniką PVD	[113]
<b>Co-Cr-Mo / PE-UHMW</b>	0,207	Amplituda: 12,5 mm Częstotliwość: 1 Hz Rodzaj styku: styk powierzchniowy (trzcień-tarcza)	Stop Co-Cr-Mo z powłoką DLC, otrzymaną metodą CVD wspomaganą plazmą	[137, 138]
<b>Co-Cr-Mo / PE-UHMW</b>	0,198	Środek smarujący: roztwór Ringera Czas testu / liczba cykli: 1000000	Stop Co-Cr-Mo z powłoką CrN	[128]
	0,196		Stop Co-Cr-Mo z wielowarstwową powłoką TiN/a:C:H:W	
	0,372		Stop Co-Cr-Mo z wielowarstwową powłoką CrN/a:C:H:W	

W pracach [62, 106] porównano właściwości tribologiczne stopu Ti-13Nb-13Zr oraz stopu Ti-6Al-4V po procesie starzenia w różnych temperaturach. Wyniki wskazują, że odporność na ścieranie stopu Ti-6Al-4V jest większa niż stopu Ti-13Nb-13Zr po wszystkich przeprowadzonych zabiegach cieplnych. Różnica w odporności na ścieranie badanych stopów jest zależna od twardości oraz mikrostruktury, a główne mechanizmy zużycia stopów to zużycie ścierne oraz adhezyjne.

Autorzy [68] badali odporność na zużycie stopu Ti-15Mo-xNb o różnej zawartości Nb w stopie: 5%, 10%, 15% i 20%. Badania tribologiczne przeprowadzono w warunkach tarcia suchego. Na podstawie przeprowadzonych badań zauważono wzrost wartości współczynnika tarcia wraz ze zwiększeniem udziału Nb w stopie. Ponadto obniżała się twardość stopu, co znacząco wpłynęło na zmniejszenie odporności na zużycie. Stwierdzono, że zużycie adhezyjne jest głównym mechanizmem zużycia badanego stopu. Natomiast inni [59] na podstawie przeprowadzonych badań tribologicznych na parze trącej złożonej ze stopu Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr oraz stali gatunku 321 stwierdzili, że dodanie Nb do stopów Ti w ilości 29% zwiększa odporność na ścieranie tych stopów ze względu na tworzenie się cząstek Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, co prowadzi do wzrostu twardości stopu, a zatem zwiększenia wartości współczynnika tarcia pary trącej.

Przeprowadzone przez Fellah i in. [136] badania odporności na zużycie stopu Ti-6Al-7Nb oraz stali 316L wykazały zależność wzrostu współczynnika tarcia od prędkości poślizgu dla obu badanych materiałów. W przypadku stopu Ti-6Al-7V prędkość poślizgu nie miała wpływu na jego szybkość zużycia. Dla obu badanych materiałów zauważono takie same mechanizmy zużycia: odkształcenie plastyczne oraz zużycie adhezyjne.

Choubey i inni [63] badali właściwości tribologiczne czystego Ti oraz stopów tytanu: Ti-6Al-4V, Ti-13Nb-13Zr oraz Ti-5Al-2,5Fe w roztworze Hanks'a. Najmniejszą wartość współczynnika tarcia zaobserwowano dla pary trącej stop Ti-5Al-2,5Fe/stal 52100, co przełożyło się na najmniejsze zużycie stopu Ti-5Al-2,5Fe spośród badanych stopów tytanu. Dominującym zużyciem stopów tytanu było ścieranie, pękanie, utlenianie oraz odkształcenia plastyczne. W parach trących stopy tytanu ulegają zużyciu tribochemicznemu poprzez utlenianie. Autorzy wykazali, że podczas procesu tarcia na powierzchni stopów tytanu tworzy się warstwa pasywna, zbudowana głównie z  $TiO_2$ . Pękanie warstwy tlenkowej oraz odpryski warstwy powstające w wyniku drgań uważa się za główny mechanizm zużycia badanych stopów tytanu. Podobne wyniki uzyskali autorzy prac [135, 139] podczas badań tribologicznych pary trącej stop Ti-6Al-4V/stal316L: zaobserwowali oni ścierne niszczenie warstewki tlenkowej, co w środowisku płynów ustrojowych powoduje szybszą tribokorozyję. Korozja stopu tytanu może być przyspieszona ze względu na mechaniczne usunięcie warstwy pasywnej, a w konsekwencji odsłonięcie materiału rodzimego. Z kolei w pracy [10] badano parę trącą stop Ti-6Al-4V/PE-UHMW w wodzie destylowanej. Zauważono, że tworzenie się wodorku tytanu  $TiH_x$  jest głównym czynnikiem powodującym zużycie stopu tytanu. Stopy tytanu są podatne na kruchość wodorową, co wynika głównie z silnego powinowactwa tytanu do wodoru i tworzenia kruchych faz wodorokowych, a w efekcie obniżenia odporność na pękanie o ok. 20% i wzrostu zużycia stopu.

Autorzy [1, 30] badali biomateriały metaliczne: stop Ti-13Nb-13Zr, stal nierdzewną 316LVM, stop Co-Cr-Mo oraz stop Ti-6Al-4V w parach trących z PE-UHMW. Na podstawie analizy otrzymanych wartości współczynnika tarcia stwierdzono, że istotny wpływ na opory tarcia występujące w parze trącej mają dobór materiału metalicznego oraz jego właściwości mechaniczne, m.in. twardość. Spośród badanych biomateriałów metalicznych największą odporność na zużycie ścierne wykazał stop Co-Cr-Mo, co można tłumaczyć jego najwyższą twardością. Duże opory ruchu w badanej parze trącej spowodowały delaminację warstwy wierzchniej oraz powstanie rozwarstwień polimeru. Natomiast zastosowanie stopu Ti-13Nb-13Zr pozwala na uzyskanie niskich oporów tarcia w parze trącej z PE-UHMW, a chęć polepszenia jego trwałości w badanym układzie biotribologicznym skłania do poszukiwań metody modyfikacji jego powierzchni.

Madej i inni [24, 113] przeprowadzili badania odporności na zużycie PE-UHMW w parze trącej ze stopem Co-Cr-Mo oraz ze stopem Co-Cr-Mo z powłoką TiN, otrzymaną techniką PVD. Dla skojarzenia materiałowego złożonego ze stopu Co-Cr-Mo z powłoką TiN oraz PE-UHMW uzyskano niższe wartości współczynnika tarcia niż dla pary trącej złożonej ze stopu Co-Cr-Mo przed jego obróbką powierzchniową i PE-UHMW. Ponadto na podstawie przeprowadzonych badań zauważono mniejsze zużycie próbki polimerowej oraz lepsze warunki pracy podczas tarcia badanego układu tribologicznego w wyniku zastosowania powłoki TiN na próbkach ze stopu Co-Cr-Mo.

Różne skojarzenia materiałowe są przedmiotem wielu badań tribologicznych. Powyższy przegląd literaturowy wykazał, że badania tribologiczne biomateriałów zostały przeprowadzone w zróżnicowanych warunkach przez różnych autorów. Ze względu na dużą różnicę parametrów i warunków prowadzenia testów (m.in. zastosowanych środków smarowych) oraz zastosowanie

różnych metod badawczych, w literaturze można znaleźć dość rozbieżne wyniki wartości współczynników tarcia.

Na podstawie przeglądu literatury wysunięto następujące wnioski:

- Najniższe wartości współczynnika tarcia obserwuje się dla stali 316L niezależnie od materiału przeciwpróbki, natomiast najwyższą wartość współczynnika tarcia dla pary trącej stop Ti/ceramika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Spośród badanych stopów tytanu najniższe wartości współczynnika tarcia uzyskuje się dla stopu Ti-13Nb-13Zr oraz innych stopów tytanu z dodatkiem Nb. Dodatek Nb w ilości powyżej 29% do stopów Ti w układzie Ti-Nb-Ta-Zr, bądź w układzie Ti-Nb-Zr zwiększa odporność na ścieranie tych stopów, lecz zarazem lekko zwiększa współczynnik tarcia, przede wszystkim ze względu na wyższą twardość stopu.
- Dominującym mechanizmem zużycia stopów tytanu jest zużycie ścierne oraz zużycie adhezyjne.

Właściwy dobór biomateriałów na komponenty endoprotezy, jej konstrukcja oraz jakość warstwy wierzchniej elementów trących mają istotny wpływ na długotrwałość okresu jej użytkowania [140]. Stopy tytanu spośród biomateriałów metalicznych stanowią perspektywiczny materiał do zastosowania na komponenty implantów ortopedycznych, pomimo zbyt niskich właściwości tribologicznych. W konsekwencji należy poszukiwać możliwości poprawy właściwości tribologicznych tych stopów poprzez wykorzystanie metod inżynierii powierzchni.

## 7. Sposoby modyfikowania powierzchni biomateriałów tytanowych

W medycynie materiałem szeroko stosowanym na implanty są stopy tytanu, przede wszystkim ze względu na ich wysoką wytrzymałość mechaniczną, dużą odporność na korozję oraz dobrą biogodność ze środowiskiem ludzkich komórek i tkanek [116]. Ograniczenie zastosowania stopów tytanu na implanty długookresowe wynika z ich stosunkowo niskiej odporności na zużycie ścierne oraz z zachodzącego zjawiska metalozy [12]. Całkowite lub przynajmniej częściowe wyeliminowanie wyżej wymienionych mankamentów jest możliwe poprzez zastosowanie różnych zabiegów obróbki powierzchniowej.

Metody inżynierii powierzchni odgrywają ważną rolę w kształtowaniu mikrostruktury, składu fazowego i chemicznego biomateriałów tytanowych poprzez zmianę ich właściwości fizycznych i mechanicznych [4, 141], umożliwiając wytwarzanie warstw powierzchniowych o bardzo dobrej biotolerancji, wysokiej odporności na zużycie, większej twardości i odporności korozyjnej, jak też eliminację przechodzenia składników stopu do otaczających tkanek oraz uzyskanie lepszego połączenia implant-kość [142, 143]. Wiele metod (m.in. PVD) umożliwia konstytuowanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych. Ewolucja tych metod zmierza w kierunku przyczepności powłok, czego efektem jest szybki rozwój technik gwarantujących połączenia dyfuzyjno-adhezyjne. Stosowanie powłok gradientowych umożliwia redukcję naprężeń na granicach warstwa/podłoże oraz pomiędzy warstwami powłoki wielowarstwowej. Prowadzi to do polepszenia mechanicznych właściwości powłok, w tym np. zwiększenia adhezji powłoki do podłoża oraz twardości modyfikowanego materiału [144–146].

Do popularnych metod obróbki powierzchniowej tytanu i jego stopów zalicza się:

- utlenianie anodowe,
- azotowanie (m.in. azotowanie gazowe),
- borowanie,
- nawęglanie,
- obróbki jarzeniowe,
- procesy natryskiwania cieplnego,
- procesy hybrydowe,
- metody PVD i CVD,
- techniki laserowe,
- implantacja jonowa [69, 147, 148].

Te wszystkie zabiegi pozwalają efektywnie poprawić trwałość eksploatacyjną materiałów inżynierskich, w tym biomateriałów tytanowych. Spośród nich, najczęściej stosowanym do tej pory sposobem modyfikacji powierzchni biomateriałów tytanowych jest implantacja jonowa [25].

Implantacja jonowa stopów tytanu pierwiastkami takimi jak azot, węgiel i tlen odgrywa coraz większą rolę wśród metod inżynierii powierzchni, szczególnie w aspekcie zastosowań w medycynie, ponieważ gwarantuje uzyskanie dobrych właściwości biologicznych i wysokiej odporności na zużycie poprzez tarcie, umożliwiając zastosowanie tych stopów na implanty ortopedyczne długookresowe [142]. Implantacja jonowa jest również metodą modyfikacji warstwy wierzchniej stopów tytanu, która wywołuje pozytywną odpowiedź tkanek - przyspiesza proces osteointegracji, ogranicza ryzyko uwalniania szkodliwych związków z implantu do organizmu i wystąpienia stanu zapalnego [4], dlatego z powodzeniem może być stosowana do zwiększenia przydatności implantów tytanowych. Ponadto

implantacja jonowa umożliwia modyfikowanie warstwy wierzchniej stopów tytanu oraz innych biomateriałów metalicznych w temperaturze pokojowej, co stanowi jej ogromną zaletę.

Szerszy przegląd zalet oraz efektów implantacji jonowej jako sposobu modyfikacji warstwy wierzchniej tytanu i stopów tytanu został przedstawiony w podrozdziałach 7.1. oraz 7.2.

## 7.1. Implantacja jonowa

W inżynierii powierzchni implantacja jonowa jest metodą szeroko stosowaną do modyfikacji powierzchni różnych materiałów w celu poprawy ich właściwości eksploatacyjnych.

O ogromnym zainteresowaniu implantacją jonową jako metodą modyfikacji powierzchni różnych materiałów świadczy duża liczba prowadzonych badań na świecie oraz publikacji. Publikacje opisujące wyniki badań zastosowania implantacji jonowej, skupiają się na dwóch głównych nurtach badawczych:

- zastosowaniu implantacji jonowej w celu poprawy właściwości użytkowych implantowanych materiałów,
- opisie procesów i zjawisk zachodzących w wyniku oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki jonowej z ciałem stałym.

Implantacja jonów wywodzi się z fizyki atomowej ciała stałego. Od innych procesów napromieniowania radiacyjnego odróżnia się głównie rodzajem oddziaływania na sieć krystaliczną napromieniowanych materiałów, dużą rozpiętością mas implantowanych jonów i ich niejednorodną koncentracją wzdłuż głębokości implantacji oraz powstającymi w jej wyniku defektami radiacyjnymi w bardzo cienkiej warstwie wierzchniej implantowanego materiału [149].

Początkowo wysokoenergetyczne wiązki jonów wykorzystywano wyłącznie w fizyce jądrowej jako narzędzie służące do badania oddziaływań jądrowych. Z upływem czasu implantacja jonowa znalazła zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, np. w elektronice, inżynierii materiałowej, a także w medycynie, przede wszystkim do modyfikacji powierzchni półprzewodników, metali i ceramiki, polimerów i gumy [150, 151].

W wyniku intensywnie prowadzonych prac badawczych, na początku lat siedemdziesiątych zastosowano metodę implantacji jonów do domieszkowania materiałów półprzewodnikowych, co istotnie wpłynęło na zmianę ich właściwości elektrycznych. Od początku lat siedemdziesiątych implantację jonów stosuje się przemysłowo w mikroelektronice jako najdoskonalszą technologię precyzyjnego domieszkowania materiałów półprzewodnikowych i przy produkcji układów scalonych o dużej integracji [141, 149, 152, 153].

W połowie lat 70. XX wieku znacząco wzrosło zainteresowanie możliwością wykorzystania wysokoenergetycznych wiązek jonów do modyfikacji właściwości użytkowych różnych materiałów [150]. Większość prac badawczych była skoncentrowana na problemie właściwości mechanicznych metali, głównie na poprawie właściwości zużyciowych stali [83, 151].

Implantacja jonowa stosowana jest również z wielkim powodzeniem w medycynie do modyfikacji właściwości użytkowych biomateriałów m.in. metali i ich stopów, polimerów i ceramiki.

Charakterystyczną cechą większości metali jest ich zdolność do reagowania z zaimplantowanymi pierwiastkami, co skutkuje powstawaniem w warstwie wierzchniej nowych faz międzymetalicznych [3]. W przypadku metali i ich stopów implantacja jonowa wykorzystywana jest do poprawy ich właściwości tribologicznych, mechanicznych (m.in. wytrzymałościowych, zmęczeniowych, mikrotwardości, plastyczności, żarowytrzymałości, modułu Younga) oraz odporności korozyjnej.



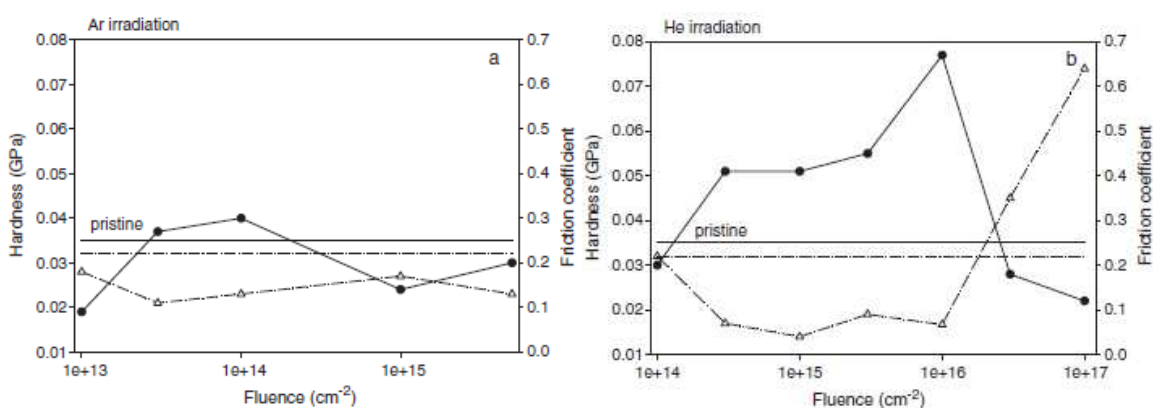
Implantacja jonów jest zabiegiem szeroko stosowanym do modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów w celu poprawy ich właściwości użytkowych, co zostało szerzej omówione w rozdziale 8.

Używany w biomedycynie stop Co-Cr-Mo, ma doskonałą odporność na ścieranie w porównaniu do stopu tytanu i stali nierdzewnej. Mankamentem endoprotez wykonanych ze stopu Co-Cr-Mo jest przyspieszone zużywanie się elementu wykonanego z PE-UHMW. Implantacja jonowa azotu do stopu Co-Cr-Mo umożliwia zwiększenie adhezji płynów ustrojowych do metalowej powierzchni, a tym samym retencji warstwy smarnej (cieczy synowialnej) pomiędzy stopem Co-Cr-Mo a PE-UHMW, co powoduje mniejsze zużycie polimerowej części endoprotezy [3, 154].

Efektom implantacji jonami azotu do stali 316L jest wzrost o rząd wielkości odporności na ścieranie w porównaniu do próbek nieimplantowanych [3].

Implantację jonową przeprowadza się również dla ceramicznych elementów endoprotez. Typowym produktem końcowym implantacji takich elementów atomami metali lekkich (np. indu) jest zniszczona struktura warstwy wierzchniej wzbogacona o małe wtrącenia, zazwyczaj o wielkościach nanometrycznych. Przy zastosowaniu większej energii implantacji ceramika może stać się całkowicie amorficzna. Typowym przykładem wpływu implantacji na właściwości mechaniczne ceramiki jest implantowana jonami argonu ceramika korundowa. Główną zaletą takiej obróbki jest znacząca redukcja sił tarcia bez zmian obojętności chemicznej ceramiki korundowej dzięki formowaniu się cienkiej, miękkiej warstwy na powierzchni twardego materiału [3, 155, 156].

W ostatnich latach, w obszarze inżynierii biomedycznej prowadzone są badania nad modyfikacją powierzchni polimerów za pomocą implantacji jonowej. Proces sieciowania polimerów w wyniku implantacji jonowej jest perspektywiczny dla zastosowań w mechanice, ponieważ transformuje dwuwymiarowe, liniowe łańcuchy polimerowe w trójwymiarową matrycę, która ma większą twardość w stosunku do polimeru niemodyfikowanego. Biorąc pod uwagę, że proces sieciowania zachodzi w wyniku jonizacji można oczekiwać, że proces ten będzie bardziej efektywny dla jonów lekkich [3, 49]. Turos, Jagielski i in. [157] na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzili postawioną hipotezę. Na rys. 18 zaprezentowano zależność nanotwardości oraz współczynnika tarcia do dawki jonów  $\text{He}^+$  oraz  $\text{Ar}^+$  implantowanych do PE-UHMW.

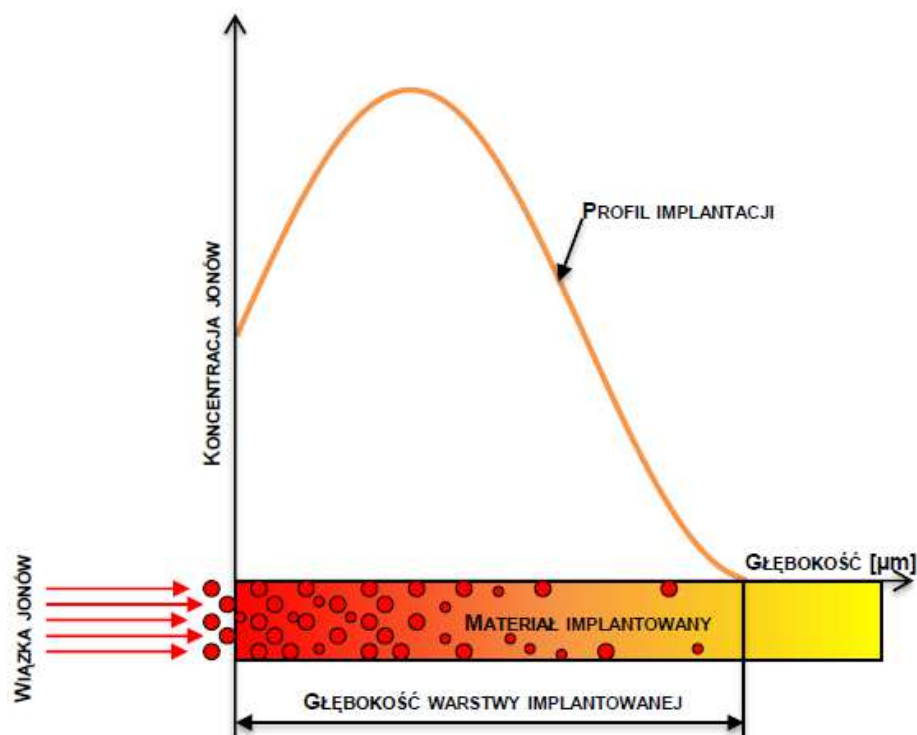


Rys. 18. Nanotwardość oraz współczynnik tarcia dla PE-UHMW implantowanego jonami  $\text{He}^+$  oraz  $\text{Ar}^+$  w zależności od zastosowanej dawki jonów

Znaczący wzrost twardości zaobserwowano dla próbki implantowanej jonami He. Warty podkreślenia jest fakt, że dodatkowo przeprowadzone badania odporności na zarysowanie próbek zaimplantowanych wykazały bardzo dobrą adhezję warstwy zmodyfikowanej do podłoża. Dobra adhezja jest bardzo ważna dla mechanicznych układów składających się z twardej warstwy

i miękkiego podłoża, którymi są usieciowana warstwa wierzchnia polimeru na miękkim podłożu polimeru niemodyfikowanego. Sieciowanie polimeru spowodowane przez implantację jonami helu pozwala na zwiększenie twardości PE-UHMW oraz obniżenie wartości współczynnika tarcia [3, 157].

Implantacja jonowa polega na wbijaniu rozprężonych w polu elektrycznym jonów do warstwy wierzchniej implantowanego materiału. Energia jonów zwykle wynosi od kilku keV do kilku MeV w zależności od pożądanej głębokości implantacji [43]. Proces implantacji może być prowadzony w dowolnej temperaturze, co stanowi niewątpliwą jego zaletę. Implantacja jonowa daje możliwość wprowadzenia jednego, bądź kilku pierwiastków bez względu na równowagę termodynamiczną, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie pożądanego stężenia oraz rozkładu domieszki [36, 153]. Schemat procesu implantacji jonowej przedstawiono na rys. 19. Implantacja jonowa innych pierwiastków do materiału o określonym składzie chemicznym (powstawanie stopu) lub zaistnienie reakcji chemicznej pomiędzy nimi powoduje zmianę właściwości mechanicznych (twardości, odporności na ścieranie), elektrycznych (rezystywności materiału, zdolności inicjowania i zanikania łuku elektrycznego pomiędzy elektrodami), chemicznych (podatność na korozję) oraz tribologicznych materiału jako całości lub jego powierzchni [158].



Rys. 19. Schemat przebiegu implantacji jonowej

Do ważnych parametrów implantacji jonowej należą: rodzaj implantowanych jonów (masa, reaktywność chemiczna oraz krotność jonizacji), energia wiązki, dawka jonów, gęstość prądu wiązki oraz temperatura procesu. W implantacji jonowej nie ma żadnych ograniczeń w doborze implantowanych jonów oraz rodzaju modyfikowanych materiałów [83, 154].

W zależności od wymagań dotyczących modyfikowanego materiału poprzez właściwy dobór rodzaju jonów i warunków prowadzenia procesu obróbki, dla określonego materiału można uzyskać pożądaną efekt w postaci polepszenia jego właściwości użytkowych bez ingerencji w budowę oraz strukturę wewnętrzną.

### Zalety i wady implantacji jonowej

Proces implantacji jonów posiada wiele zalet, które wymieniono poniżej:

1. Możliwość implantowania dowolnego pierwiastka z układu okresowego do warstwy wierzchniej każdego materiału, w krótkim czasie i dowolnej temperaturze.
2. Możliwość uzyskania koncentracji implantowanych pierwiastków przekraczających ich rozpuszczalność w stosowanym materiale.
3. Jest to proces w pełni kontrolowany i powtarzalny o wysokiej dokładności – istnieje możliwość precyzyjnej kontroli koncentracji i rozkładu implantowanych pierwiastków.
4. Możliwość prowadzenia procesu w dowolnej, niezależnie regulowanej temperaturze (zwykle poniżej 200°C), co nie wpływa na zmianę kształtu i wymiarów modyfikowanych wyrobów.
5. Implantacja jonowa może być stosowana jako ostatni proces obróbki detalu, po którym nie ma konieczności dodatkowego szlifowania, polerowania czy toczenia.
6. Oszczędność materiału.
7. Zjawisko adhezji nie odgrywa znaczącej roli, ponieważ warstwa implantowana jest warstwą wierzchnią – integralną z podłożem, przy braku ostrej granicy rozdziału.
8. Bombardowanie jonowe pozwala na uniknięcie zmian właściwości rdzenia materiału, powodując jedynie zmiany w warstwie wierzchniej materiału. Implantacja jonowa również może zostać przeprowadzona dla określonej strefy powierzchni detalu.
9. Implantację jonów przeprowadza się w wysokiej próżni, a zatem jest to proces bardzo czysty.
10. Niskie zużycie energii elektrycznej [3, 49, 83, 141, 149, 154].

W wyniku implantacji otrzymuje się zmodyfikowaną warstwę wierzchnią o grubości 0,1-1  $\mu\text{m}$ , integralnie związaną z podłożem, ale o innych właściwościach [138, 142]. Zmodyfikowana warstwa wierzchnia jest zazwyczaj warstwą gradientową, zawierającą wydzielenia faz międzymetalicznych powstających w wyniku reakcji składników podłoża z wbijanymi jonami o innych właściwościach niż podłoże. Ponadto implantacja jonowa jest procesem nierównowagowym, a zatem jest możliwe wytwarzanie struktur metastabilnych np. niestechiometrycznych, drobnodispersyjnych wydzieleni typu azotki, węgliki, jak również struktur amorficznych [83, 141, 149, 154].

Ogromnymi zaletami implantacji jonowej są możliwość kontrolowania zasięgu jonów oraz niezmienność wymiarów, właściwości objętościowych oraz kształtu gotowego wyrobu. Ponadto implantacja jonowa może być również wykorzystana jako dodatkowa obróbka powłok o dużej twardości, które charakteryzują się dużym współczynnikiem tarcia. Stosowanie materiałów o niskim współczynniku tarcia jest ważne ze względów mechanicznych, biomedycznych, ekologicznych i oszczędności energii. Dzięki implantacji jonowej można zwiększyć odporność na zużycie różnych materiałów: metali, ceramik i polimerów [151].

W przypadku procesów dyfuzji można domieszkować materiał na znacznie większej głębokości, natomiast w przypadku implantacji modyfikacji ulega warstwa wierzchnia na głębokości do 1  $\mu\text{m}$  [83, 150]. Powszechnie uważa się, że mała głębokość wnikania jonów stanowi główną wadę implantacji jonowej, ale w przypadku stosowania implantacji jonowej w celu polepszenia właściwości tribologicznych może to stanowić zaletę z uwagi na to, że tarcie jest zjawiskiem związanym z powierzchnią. W niektórych przypadkach mała głębokość wnikania jonów może być warunkiem koniecznym do zmniejszenia tarcia [151]. Kolejne ograniczenie bombardowania jonowego wynika z możliwości wykorzystania tej metody tylko do obróbki zewnętrznych powierzchni wyrobów ze względu na poruszanie się jonów tylko po liniach prostych [150].

Implantacja jonów jest jedną z metod inżynierii powierzchni i należy do grupy technologii modyfikacji warstwy wierzchniej ciał stałych za pomocą jonów. Jony mogą być wytwarzane przez wyrzutnię jonów, wtedy są to technologie jonowe (np. implantacja jonów, trawienie jonowe, rozpylanie jonowe) lub też jony mogą pochodzić z plazmy wytworzonej w obszarze obrabianego detalu i wtedy są to technologie plazmowe (trawienie plazmowe, rozpylanie plazmowe, nanoszenie plazmowe). Niekiedy wymienione grupy technologii są błędnie identyfikowane. Różnica dotyczy podstaw fizycznych omawianych metod, gdyż przeprowadzane są w innych zakresach ciśnienia (próżni), energii, masy, koncentracji jonów, co przekłada się na odmienne oddziaływanie na modyfikowany materiał [141, 149, 154].

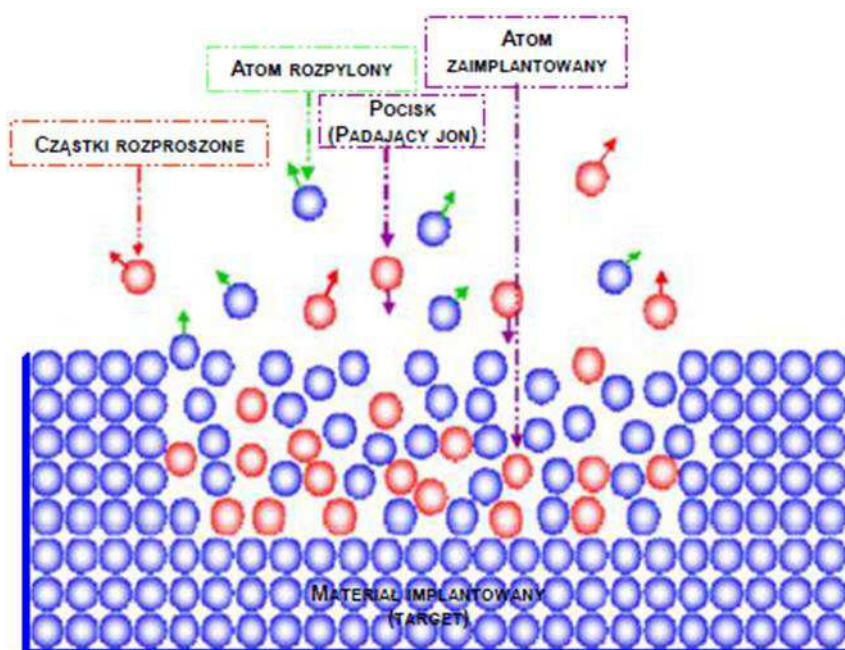
Cechą charakterystyczną implantacji jonowej jest silne skupienie jonów w wiązkę i większa energia jonów w porównaniu do innych technologii jonowych. Natomiast różnice pomiędzy implantacją jonową, a technologiami plazmowymi wymieniono poniżej:

- wiązkę tworzą jony dodatnie o energii zwykle większej niż 1 keV (zazwyczaj do kilku MeV), zaś plazmę tworzy zbiór jonów i elektronów, zwykle o energii poniżej 1 keV (najczęściej 100 eV), który posiada cechy gazu;
- otrzymywanie plazmy i wiązki jest osiąganę przy innych podciśnieniach w komorach roboczych: w obróbkach plazmowych plazmę otrzymuje się w zakresie ciśnień  $30\text{--}1,5 \times 10^{-5}$  Pa, natomiast w procesie implantacji jonów wiązkę otrzymuje się przy ciśnieniu  $6 \times 10^{-5}$  Pa;
- w efekcie otrzymuje się inny rodzaj warstwy modyfikowanej: w technologiach plazmowych warstwy są nanoszone na podłoże i są związane z nim adhezyjnie, dyfuzyjnie lub adhezyjno-dyfuzyjnie, zaś w przypadku procesu implantacji jonów modyfikacji podlegają warstwy podłoża, co pozwala otrzymać zmodyfikowaną warstwę wierzchnią materiału z wbudowanymi nierównowagowo atomami implantowanych pierwiastków;
- w technologiach plazmowych warstwy modyfikowane nanoszone są jednocześnie na całą powierzchnię wyrobu o grubości od  $0,3\text{--}5$   $\mu\text{m}$ , podczas implantacji jonowej otrzymuje się warstwę modyfikowaną tylko w obszarze padania wiązki o grubości do  $1$   $\mu\text{m}$  [43, 83, 141, 149, 152, 154].

Z analizy zalet i wad procesu implantacji jonowej wynika, że wady procesu implantacji jonowej są nieliczne i mało znaczące, natomiast z uwagi na unikalne zalety procesu można zaliczyć implantację jonową do najbardziej perspektywicznych metod modyfikacji powierzchni biomateriałów spośród wielu metod obróbki powierzchniowej [3]. Wszystkie przedstawione cechy wpływają na uniwersalność procesu implantacji jonowej, a fakt że zabieg ten może być ostatnim etapem procesu obróbki detalu, bez dodatkowego szlifowania, toczenia lub polerowania, stanowi duży atut tej technologii w przypadku komponentów na pary trące w endoprotezach ortopedycznych, które objęte są rygorystycznymi wymaganiami pod względem jakości przygotowania ich powierzchni.

#### **Zjawiska zachodzące podczas procesu implantacji jonowej**

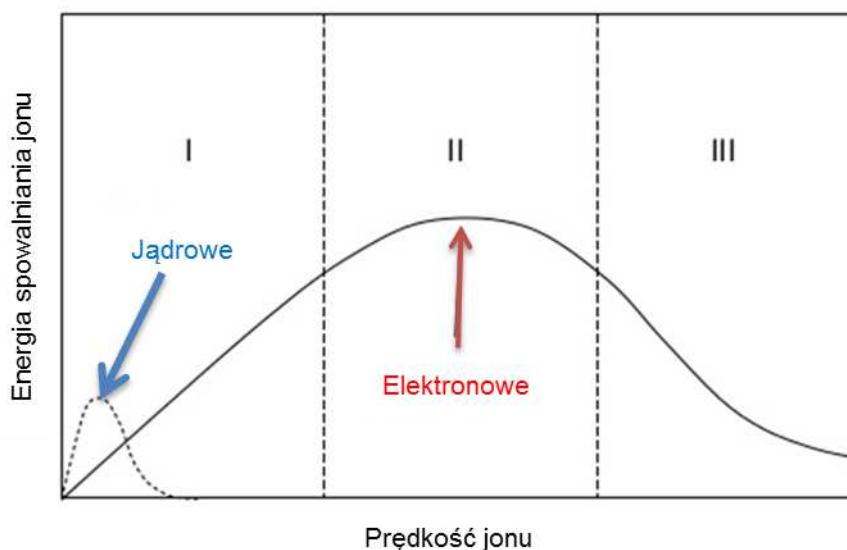
Ilość wprowadzonych domieszek oraz głębokość ich wnikania (implantacji) zależą od właściwości (masy atomowej) materiału domieszkowanego i domieszkującego, energii jonów, gęstości prądu jonowego, czasu trwania procesu domieszkowania oraz zdolności jonowego rozpylania materiału [158]. W wyniku przenikania jonów do materiału zachodzą znaczące zmiany w jego warstwie wierzchniej (rys. 20).



Rys. 20. Oddziaływanie jonu z ciałem stałym [83]

Implantacja jonowa jest procesem, w którym jony rozpędzone do dużych prędkości, rzędu setek do tysięcy kilometrów na sekundę, wnikają w podłoże tarczy. Jony wnikające w podłoże tracą swoją energię w wyniku sprężystych zderzeń z jądrami atomów tarczy oraz nieelastycznych zderzeń z elektronami, po czym zatrzymują się w warstwie wierzchniej tarczy [83, 150].

Implantowany jon traci swoją energię kinetyczną w wyniku oddziaływań elektronowych i jądrowych. Gdy energia jonu jest wysoka, jony tracą energię z powodu oddziaływań elektronowych. Kiedy energia jonu jest mniejsza, wydłuża się czas oddziaływania, co wpływa na przewagę elastycznych oddziaływań z jądrami atomów tarczy (rys. 21) [159].



Rys. 21. Jądrowe i elektronowe spowalnianie jonów w zależności od prędkości jonu [159]

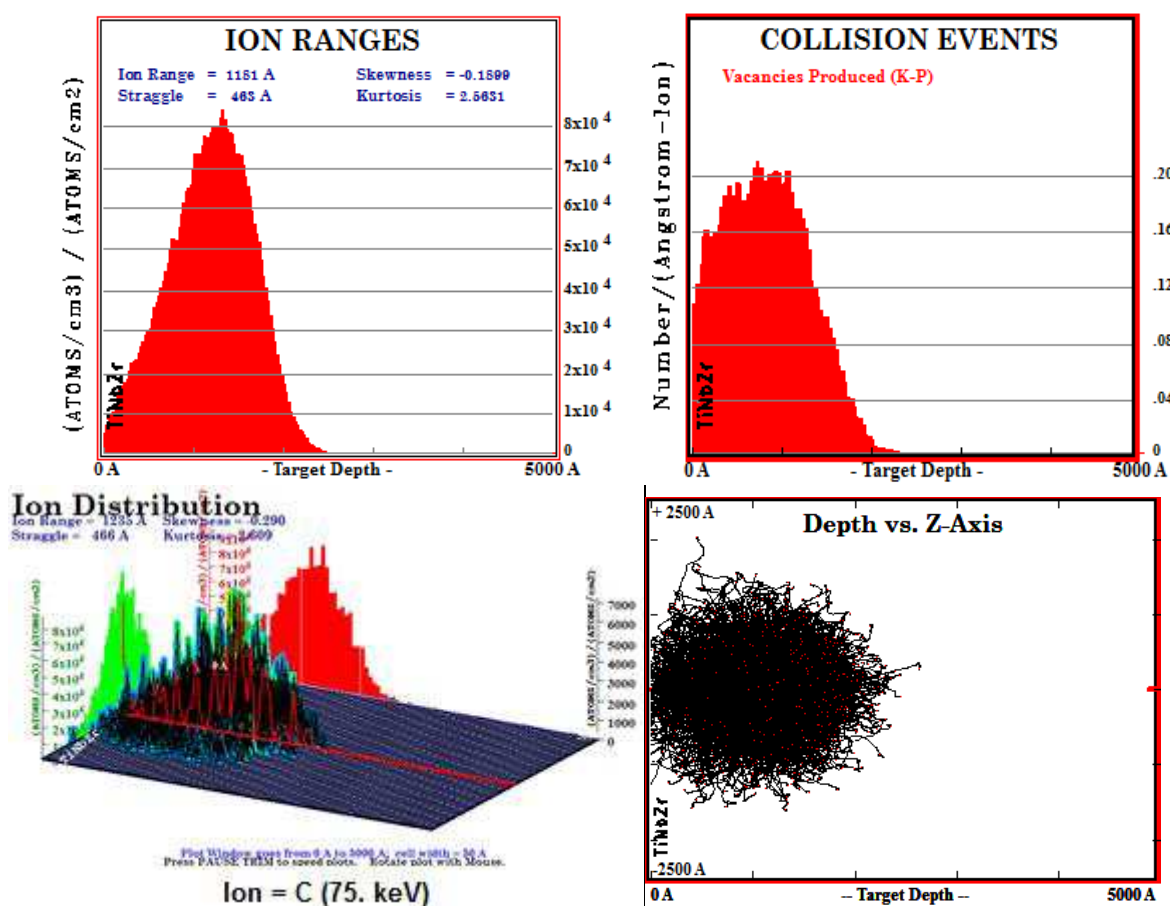
Nieelastyczne zderzenia z elektronami prowadzą do jonizacji atomów implantowanego materiału. Proces ten jest mniej inwazyjny w przypadku metali, gdzie elektrony, znajdujące się w paśmie przewodzenia powodują zanik stanu zjonizowanego implantowanych atomów. W przypadku



materiałów o małej gęstości, takich jak polimery, jonizacja może spowodować znaczące zmiany ich struktur [3].

Natomiast oddziaływania jądrowe prowadzą do zderzeń elastycznych, w wyniku których wnikające jony przekazują znaczną energię do atomów tarczy. Wartość przekazanej energii może znacznie przekraczać energię progową  $E_d$  (*displacement energy*), która jest niezbędna do przemieszczenia atomu tarczy z położenia węzłowego. Z tego powodu kluczowym zagadnieniem uszkodzeń radiacyjnych jest koncentracja defektów (liczba przemieszczonych atomów) generowanych przez padający jon. Stopień zdefektowania radiacyjnego materiału jest określany przez parametr  $d_{pa}$  (*displacement per atom*), który określa, ile razy atom tarczy został wybity z pozycji węzłowej [83].

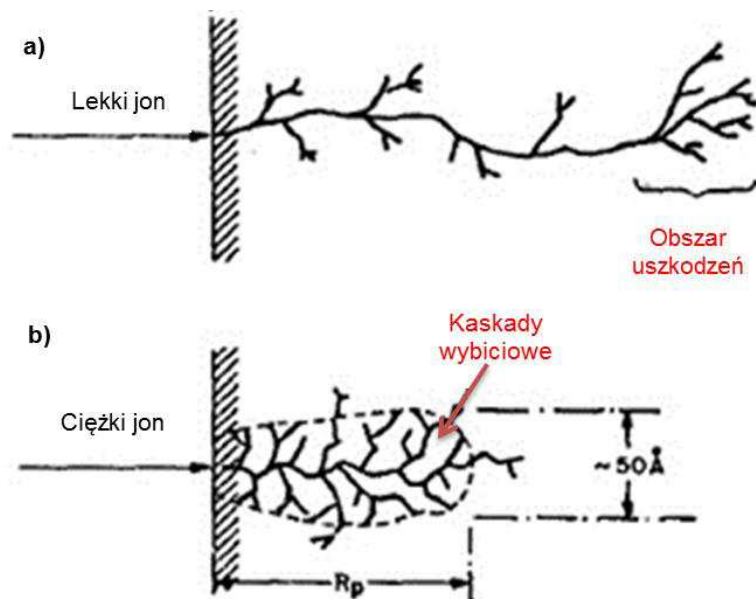
Oprogramowanie SRIM, opracowane przez Biersacka i Haggmarka [160], umożliwia symulację rozkładu implantowanych jonów oraz defektów radiacyjnych powstałych podczas procesu implantacji jonowej. Na rys. 22 przedstawiono przykładowy rozkład implantowanych jonów i defektów radiacyjnych dla stopu Ti.



Rys. 22. Rozkład implantowanych jonów i defektów radiacyjnych dla stopu Ti-13Nb-13Zr

Przemieszczenie atomu związane jest z przekazaniem mu tak znacznych energii, że powoduje to z kolei przemieszczenie sąsiednich atomów, co prowadzi do tzw. kaskady wybićowej (*damage clusters*) [153, 161]. W zależności od masy jonu kaskada wybićowa będzie miała różny kształt, co przedstawiono na rys. 23.





Rys. 23. Model kaskady wybiciowej wywołany implantacją: a) lekkiego jonu np. boru w krzemie, b) ciężkiego jonu np. arsenu w krzemie [162]

Jeżeli kaskada wybiciowa jest zorientowana blisko powierzchni czołowej próbki, może to doprowadzić do wybicia atomów z powierzchni implantowanego materiału (rys. 20 - atom rozpylony). Również możliwość uzyskania maksymalnej głębokości oraz koncentracji implantowanej domieszki poprzez zastosowanie większej energii oraz dawki implantowanych jonów jest ograniczona ze względu na zachodzące zjawisko, nazywane rozpylaniem jonowym (trawieniem jonowym) [3]. Jeden padający jon może spowodować wybicie z powierzchni kilkunastu atomów. Zjawisko trawienia jonowego wpływa na zmianę profilu rozkładu implantowanych jonów, a maksymalna koncentracja implantowanych jonów znajduje się przy powierzchni implantowanego materiału [163].

## 7.2. Wpływ implantacji jonowej na właściwości użytkowe biomateriałów tytanowych

Implantacja jonowa jest efektywną metodą wykorzystywaną do modyfikacji właściwości użytkowych tytanu i jego stopów używanych w inżynierii biomedycznej [150]. Przez odpowiedni dobór rodzaju implantowanego pierwiastka oraz parametrów procesu implantacji jonowej (m.in. dawki jonów oraz energii) można zmienić właściwości warstwy wierzchniej biomateriałów w zależności od indywidualnych potrzeb.

Implantacja jonami azotu (N), węgla (C) oraz tlenu (O) jest użyteczną metodą modyfikacji warstwy wierzchniej w celu poprawy właściwości mechanicznych, tribologicznych, odporności na korozję, jak również podwyższenia biokompatybilności stopów tytanu. W celu podwyższenia ich odporności na korozję również stosowano bombardowanie jonami metali szlachetnych. Implantacja jonowa jest jedną z metod inżynierii powierzchni, wykorzystywaną do zwiększania biogodności i bioaktywności stopów tytanu. Na poprawę ich bioaktywności oraz procesu osteointegracji wpływa implantacja pierwiastków, takich jak: wapń (Ca), fosfor (P) oraz wapń (Ca) + fosfor (P). Dodatkowo do polepszenia bioaktywności stopów tytanu wykorzystuje się implantację jonów sodu (Na), magnezu (Mg) oraz srebra (Ag). Ponadto implantacja jonami srebra (Ag) lub fluoru (F) wykazuje silne działanie antybakteryjne.

Implantacja jonowa rozszerza możliwości wykorzystania tytanu i stopów tytanu w dziedzinie biomedycznej.

### **Implantacja jonami węgla (C), azotu (N) oraz tlenu (O)**

Bardzo dobre właściwości powłok węglowych (m.in. TiC), powłok diamentopodobnych DLC oraz powłok diamentowych, takie jak: wysoka twardość, niski współczynnik tarcia oraz wysoka odporność na zużycie tribologiczne sprawiły, że znalazły one szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu oraz medycynie [128, 164]. Węgiel jest pierwiastkiem powszechnie stosowanym na powierzchni implantów metalicznych, a przeprowadzone badania dowodzą, że nie wpływa on na pogorszenie biokompatybilności biomateriałów (m.in. stopów tytanu). W doniesieniach literaturowych pokazano implantację jonami węgla (C) stopów tytanu w celu poprawy właściwości mechanicznych, tribologicznych, odporności na korozję oraz wzrostu biokompatybilności.

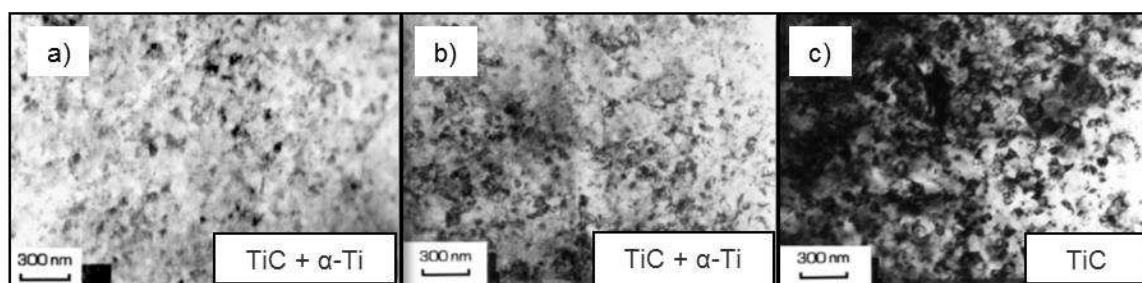
W procesie implantacji stopów tytanu jonami węgla zazwyczaj tworzy się warstwa ciągła węglków tytanu, wydzielenia TiC w matrycy Ti $\alpha$ , bądź wiązania C-C w warstwie wierzchniej, co może wpływać na poprawę właściwości mechanicznych, jak również biokompatybilności stopów tytanu [43]. Wielkość oraz liczba powstających wydzielań jest zależna od zastosowanej dawki jonów węgla i zazwyczaj obserwuje się tendencję: im wyższa dawka, tym więcej wydzielań.

Autorzy badań [165] przeprowadzili implantację jonami węgla do stopu Ti-6Al-4V stosując bardzo wysokie dawki:  $1 \times 10^{18}$ ,  $4 \times 10^{18}$ ,  $8 \times 10^{18}$  jonów/cm<sup>2</sup>. Przy najmniejszej dawce jonów próbki wykazały niewielką widoczną zmianę barwy na powierzchni w porównaniu z próbkami nieimplantowanymi, natomiast przy dwóch wyższych dawkach obserwowano zmianę barwy powierzchni na kolor ciemno-niebieski. Po implantacji przy najniższej dawce próbki wykazywały taką samą wartość parametru chropowatości powierzchni Ra, jak próbki przed implantacją, niemniej jednak po implantacji wyższymi dawkami nastąpił nieznaczny wzrost parametru chropowatości Ra, z wartości 0,01 na 0,05  $\mu\text{m}$  przy dawce  $4 \times 10^{18}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, zaś przy zastosowanej dawce  $8 \times 10^{18}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> parametr chropowatości Ra wzrósł znacząco do wartości 0,6  $\mu\text{m}$ . Autorzy otrzymali zaimplantowaną warstwę o grubości od 0,17  $\mu\text{m}$  do 0,86  $\mu\text{m}$ . W procesie implantacji jonami węgla przy najniższej dawce tworzą się wydzielenia TiC z niewielkim udziałem czystych wiązań C-C, bądź wydzielenia grafitu w warstwie wierzchniej materiału implantowanego. Wraz ze wzrostem dawki ilość wiązań C-C oraz wydzielań grafitu do ilości wydzielań TiC znacząco rośnie.

W publikacjach innych autorów [43, 83, 165–167] również można znaleźć potwierdzenie, że udział ilościowy powstających wydzielań po implantacji C<sup>+</sup> zmienia się wraz ze wzrostem dawki implantacji. Po implantacji dawką  $1 \times 10^{18}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> nastąpił największy wzrost twardości w porównaniu z próbkami nieimplantowanymi, natomiast przy zastosowaniu najwyższej dawki rzędu  $8 \times 10^{18}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> nastąpił nieznaczny wzrost twardości. Obniżenie twardości przy zastosowaniu wysokich dawek tłumaczono nadmiarem węgla, który nie wiąże się z tytanem i nie tworzy twardych wydzielań TiC. Znaczny udział ilościowy grafitu (wydzielań C-C) o niskiej twardości w warstwie wierzchniej materiału ma wpływ na niską twardość stopu Ti-6Al-4V.

Wiele doniesień literaturowych opisuje wpływ implantacji jonowej na odporność korozyjną stopów tytanu. Do poprawy odporności korozyjnej stopu Ti-0,7Mn-0,7Al (OT4-0) o strukturze pseudo- $\alpha$  wykorzystano implantację jonów węgla [36, 71]. Do implantacji jonowej zastosowano następujące dawki jonów/cm<sup>2</sup>:  $5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$ ,  $2 \times 10^{17}$  oraz energię 100 keV. Grubość zaimplantowanej warstwy zmieniała się w zakresie 0,17 do 0,86  $\mu\text{m}$ . Na podstawie badań mikrostrukturalnych po implantacji dawkami  $5 \times 10^{15}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz  $1 \times 10^{16}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> zidentyfikowano cienką warstwę składającą

się z nanokrystalicznych węglików tytanu (TiC) o sieci krystalicznej RPC i podłoża  $\alpha$ -Ti (rys. 24a i 24b). Natomiast przy najwyższej zastosowanej dawce jonów warstwę zaimplantowaną tworzą nanokrystaliczne wydzielania węglików tytanu (TiC), które nie są osadzone w podłożu, a zatem tworzą ciągłą, litą warstwę nanokrystalicznych wydzielań węglików tytanu (TiC) (rys. 24c). Badania odporności na korozję przeprowadzono w środowisku NaCl, w temperaturze 37°C. Wykazano, że zastosowane dawki  $5 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  oraz  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  nie wpływają znacząco na poprawę odporności korozyjnej stopu Ti-0,7Mn-0,7Al (OT4-0), pomimo wzrostu potencjału korozyjnego ( $E_{\text{cor}}$ ) oraz oporności polaryzacyjnej ( $R_p$ ) o współczynnik 2,5 w porównaniu do próbek nieimplantowanych. Istotne zmiany zaobserwowano dla próbek po implantacji dawkami:  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  i  $2 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  - nastąpił 20-krotny wzrost potencjału korozyjnego ( $E_{\text{cor}}$ ) oraz oporu polaryzacji ( $R_p$ ) w stosunku do próbek nieimplantowanych. Zauważono również tendencję wzrostu mikrotwardości wraz ze wzrostem zastosowanej dawki implantacji węgla. Wzrost twardości spowodowany jest tworzeniem się wydzielań TiC, których wymiary zwiększają się wraz ze wzrostem implantowanej dawki, co prowadzi do tworzenia się ciągłej warstwy TiC [43, 71].



Rys. 24. Mikrostruktura stopu tytanu OT-4-0 po implantacji  $\text{C}^+$  od zastosowanej dawki: a)  $5 \times 10^{15}$  jonów/ $\text{cm}^2$ , b)  $1 \times 10^{16}$  jonów/ $\text{cm}^2$ , c)  $1 \times 10^{17}$  jonów/ $\text{cm}^2$  [71]

Autorzy [168] badali odporność na korozję stopu Ti-6Al-4V po implantacji jonami węgla (dawka  $3 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 80 keV). Badania przeprowadzono z wykorzystaniem metody elektrochemicznej w dwóch różnych środowiskach. Próbki implantowane wykazały wyższy potencjał korozji oraz natężenie prądu korozji niższe w porównaniu do próbek nieimplantowanych. Wzrost odporności na korozję przypisany został zmianom w składzie chemicznym oraz powstaniu nowych faz w warstwie wierzchniej po procesie implantacji, co ułatwiło tworzenie się trwałej warstwy pasywnej na powierzchni stopu Ti-6Al-4V.

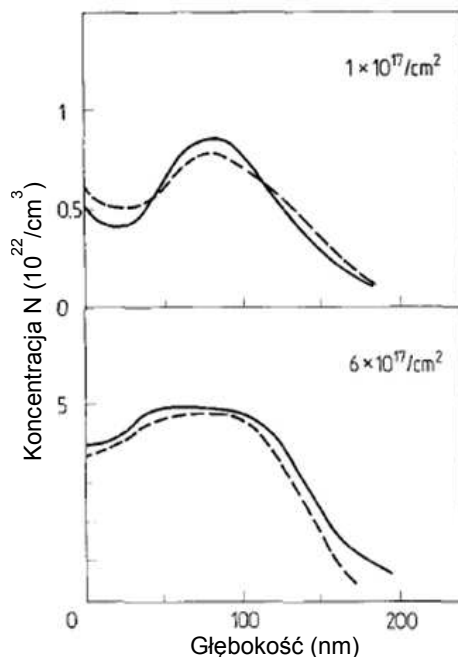
Zmiany odporności korozyjnej stopu Ti-6Al-4V w efekcie przeprowadzonej dwustopniowej implantacji jonami węgla opisano w [43, 169]. Proces dwustopniowej implantacji jonowej przeprowadzono przy następujących parametrach: (1)  $2,5 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  i 35 keV, (2)  $1,6 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  i 50 keV. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że próbki po implantacji wykazują znacznie mniejszy o dwa rzędy wielkości prąd korozyjny w porównaniu z próbkami nieimplantowanymi.

Doniesienia literaturowe [36, 170] wskazują, że zastosowanie odpowiedniej dawki jonów C:  $4 \times 10^{17}$ ,  $1 \times 10^{18}$  wpływa na poprawę odporności na zużycie stopu Ti-6Al-4V oraz obniża współczynnik tarcia do wartości 0,2-0,3. Intensywne zużycie badanego stopu powoduje warstwa pasywna powstająca na próbkach nieimplantowanych podczas procesu tarcia. Zastosowanie w/w dawek  $\text{C}^+/\text{cm}^2$  wpływa na wydłużenie czasu eksploatacji materiału oraz ogranicza nadmierne zużycie ściernie. Zastosowanie niższych dawek  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  nie wpływa na odporność na zużycie badanego materiału. Według innych autorów [170] zastosowanie niższej dawki  $2 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  wywołuje tworzenie się twardych wydzielań węglika tytanu TiC oraz miękkich wydzielań grafitu. Zdaniem autorów dawka

$2 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  ma korzystny wpływ na odporność na zużycie, ponieważ podczas procesu tarcia wiązania C-C w warstwie wierzchniej pełnią funkcję smaru, co znacząco poprawia odporność na ścieranie stopu tytanu.

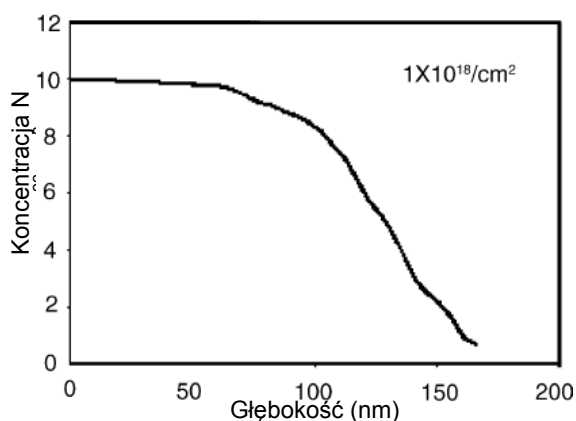
Powłoki z azotków metali przejściowych formowane różnymi metodami inżynierii powierzchni, charakteryzują się m.in. dobrymi właściwościami tribologicznymi, wysoką odpornością na korozję oraz twardością, dlatego znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach życia [171]. W biomedycynie zastosowanie znalazł azotek tytanu, który charakteryzuje się wysoką twardością, odpornością na korozję i ścieranie oraz biokompatybilnością z organizmem człowieka. Natomiast implantacja jonowa azotu została z powodzeniem zastosowana przez wielu autorów jako metoda modyfikacji warstwy wierzchniej stopów tytanu.

Krupa i in. [172] za pomocą implantacji jonowej wprowadzali jony azotu do stopu Ti-0,7Mn-0,7Al (OT4-0) i badali zmiany mikrostruktury warstwy wierzchniej oraz wpływ implantacji jonów azotu na odporność na korozję. Badania mikrostrukturalne wykazały, że zaimplantowana warstwa wierzchnia składa się z drobnych wydzieliń TiN rozproszonych w matrycy Ti $\alpha$  przy zastosowaniu dawki  $\text{N}^+/\text{cm}^2$ :  $1 \times 10^{17}$  i  $6 \times 10^{17}$  oraz energii 100 keV. W wyniku implantacji dawką  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  warstwa zaimplantowana była jednorodna, szczelna i charakteryzowała się dobrą przyczepnością do podłoża. Analiza morfologii powstałych wydzieliń po zastosowaniu dawki  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  wykazała, niejednorodność morfologiczną kształtu i wielkości cząstek TiN oraz niejednorodność rozmieszczenia powstałych wydzieliń, jak i również głębokości wnikania azotu do podłoża. Profile stężenia azotu w warstwie wierzchniej stopu zostały przedstawione na rys. 25a dla dawki  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz dla dawki  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  na rys. 25b. Dla wyższej dawki zaobserwowano stałe stężenie azotu w szerokim zakresie głębokości. Najwyższą odporność korozyjną stopu Ti-0,7Mn-0,7Al uzyskano przy zastosowaniu dawki  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  z uwagi na utworzenie się jednorodnej i szczelnej warstwy wydzieliń TiN w matrycy Ti $\alpha$ .



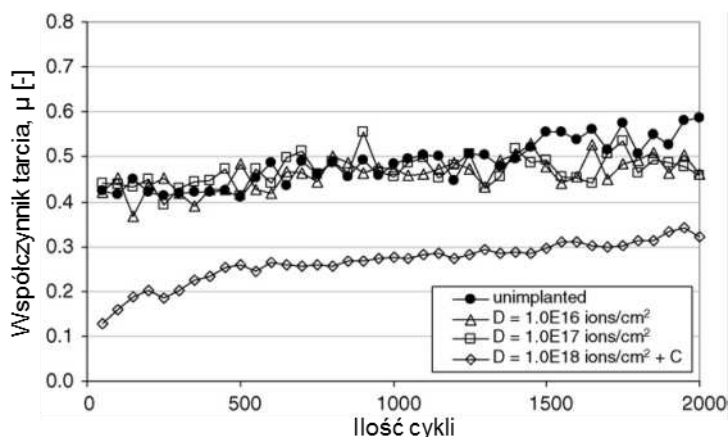
Rys. 25. Koncentracja oraz głębokość wnikania jonów azotu do podłoża stopu Ti-0,7Mn-0,7Al dla dawki: a)  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , b)  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  [172]

Przy zastosowaniu dawki implantacji  $1 \times 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  do stopu tytanu w [36, 173] mikrostruktura utworzonej warstwy była podobna do mikrostruktury uzyskanej przez innych autorów przy niższych dawkach:  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ . Warstwa zawierała nanokrystaliczne wydzielania TiN rozproszone w matrycy  $\text{Ti}\alpha$ , które były niejednorodne pod względem kształtu i rozmiaru jak i głębokości wnikania w porównaniu do uzyskanych przy niższych dawkach. Ponadto duża koncentracja naprężeń własnych spowodowała słabszą spójność z podłożem oraz pękanie warstwy. Profil głębokościowy wnikania azotu wykonany za pomocą spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) ujawnił ich nie-gaussowski rozkład na głębokości do 50 nm (rys. 26). Autorzy twierdzą, że mechanizm rozkładu głębokościowego azotu wynika z zachodzącego zjawiska kaskady wybiciowej, która wywołuje największą koncentrację azotu w pobliżu powierzchni czołowej próbki, a nie z powodu zachodzących procesów nierównowagowych wpływających na powstawanie drobnodispersyjnych wydzielań TiN.



Rys. 26. Koncentracja oraz głębokość wnikania jonów azotu do podłoża stopu tytanu dla dawki  $1 \times 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  [36]

Odmienne wyniki uzyskano dla stopu tytanu Ti-6Al-4V [174] przy zastosowaniu dawki  $1 \times 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz energii 120 keV, co znacznie poprawiło odporność na zużycie badanej pary trącej (rys. 27). Wzrost odporności na ścieranie oraz mikrotwardości przy najwyższej dawce autorzy tłumaczą powstaniem nowych wydzielań TiN oraz defektami radiacyjnymi powstałymi w cienie warstwie wierzchniej implantowanego materiału.

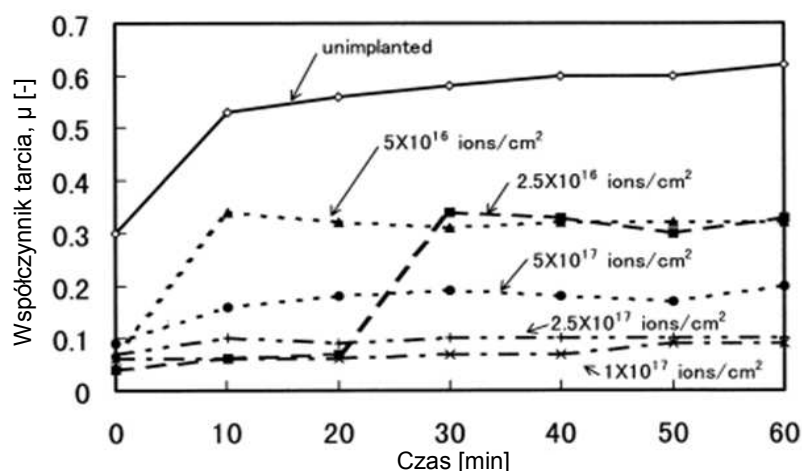


Rys. 27. Współczynnik tarcia badanej pary trącej przy zastosowaniu różnych dawek implantacji jonów  $\text{N}^+/\text{cm}^2$  do stopu Ti-6Al-4V [174]

Implantacja jonów azotu poprawia właściwości tribologiczne tytanu i jego stopów poprzez powstające wydzielania TiN,  $\text{TiN}_2$ , wzrost twardości powierzchni implantowanych biomateriałów oraz zmianę zachodzącego mechanizmu zużycia. Autorzy [175] zastosowali różne dawki  $\text{N}^+/\text{cm}^2$ :



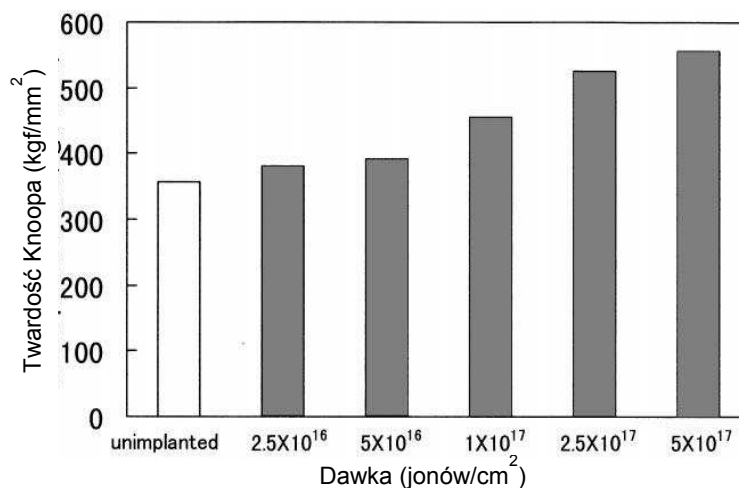
$2,5 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$ ,  $2,5 \times 10^{17}$ ,  $5 \times 10^{17}$  oraz energii 200 keV wykazując, że podczas testów tribologicznych współczynnik tarcia był znacznie niższy dla próbek ze stopu Ti-6Al-4V po implantacji jonami azotu w porównaniu do próbek nieimplantowanych (rys. 28). Istotną poprawę właściwości tribologicznych zarówno stopu tytanu, jak i polimeru uzyskano przy dawce  $1 \times 10^{17}$   $N^+/cm^2$ , co przypisano powstałym wydzieleniom w postaci  $Ti_2N$  oraz  $TiN$  w stopie Ti-6Al-4V po procesie implantacji. Ponadto implantacja jonowa zmniejszyła objętościowe zużycie zarówno stopu Ti-6Al-4V, jak i przeciwpróbki ze stali 52100. Przy małych dawkach implantacji  $2,5 \times 10^{16}$   $N^+/cm^2$ ,  $5 \times 10^{16}$   $N^+/cm^2$  odporność stopu Ti-6Al-4V na zużycie była znacznie niższa w porównaniu do innych zastosowanych dawek jonów. Stwierdzono, że warstwa wierzchnia zawierała oprócz wydzieleni  $TiN$ , także wydzielenia  $TiO_2$ , których obecność w strefie tarcia spowodowała intensywne zużycie pary trącej.



Rys. 28. Współczynnik tarcia pary trącej stop Ti-6Al-4V/stali 52100 [175]

Podobne rezultaty przy takiej samej dawce jonów azotu opisano w [176, 177] obserwując, że poprawa właściwości tribologicznych jest niezależna od twardości stopu Ti-6Al-4V. Pomimo najwyższej twardości powierzchni stopu Ti-6Al-4V, którą uzyskano dla dawki  $5 \times 10^{17}$   $N^+/cm^2$ , odporność na zużycie badanej pary trącej była niższa niż przy zastosowanej dawce  $1 \times 10^{17}$   $N^+/cm^2$ .

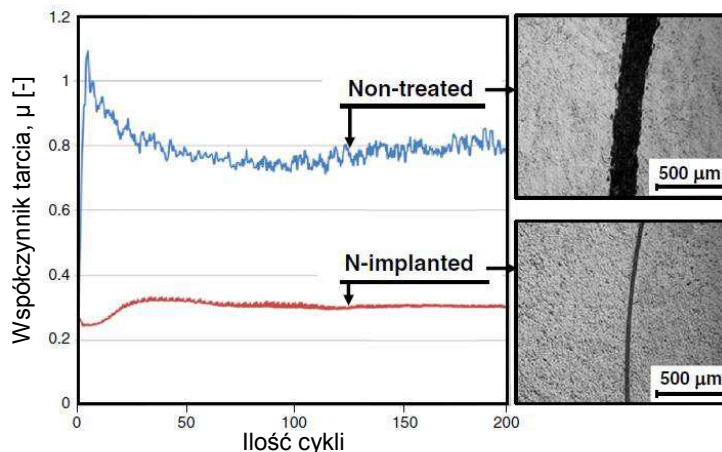
W przypadku implantacji azotu do stopu Ti-6Al-4V zaobserwowano zależność wzrostu twardości wraz ze wzrostem zastosowanej dawki jonów (rys. 29). Podobną zależność wzrostu twardości stopu Ti-2Al-2.5Zr wraz ze wzrostem zastosowanej dawki  $N^+/cm^2$  oraz ilości powstających wydzieleni  $TiN$  zauważono podczas innych badań [178].



Rys. 29. Twardość Knoopa stopu Ti-6Al-4V przy zastosowaniu różnych dawek implantacji jonów  $N^+/cm^2$  [175]

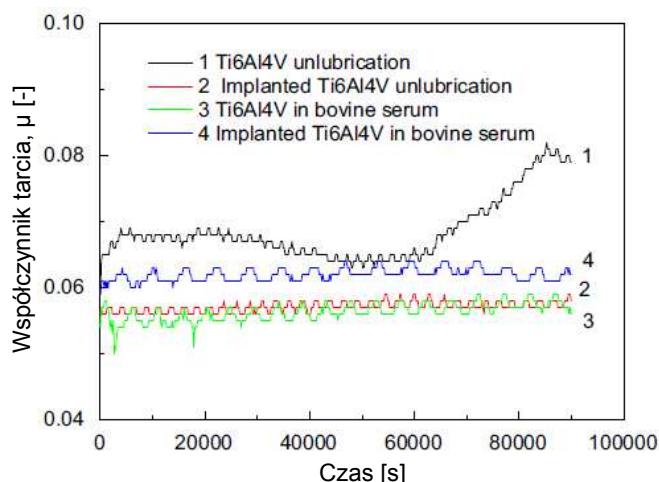


Gordin i in. [179] przeprowadzili bombardowanie stopu Ti-25Ta-25Nb wiązką jonów azotu, stosując dawkę  $5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz energię 100 keV. Stwierdzono, że zastosowana dawka  $\text{N}^+/\text{cm}^2$  znacznie modyfikuje właściwości użytkowe warstwy wierzchniej stopu Ti-25Ta-25Nb. Obecność wydzielań TiN po bombardowaniu jonowym powoduje wzrost twardości powierzchni stopu tytanu z 4 GPa do 8,5 GPa oraz zmniejszenie wartości współczynnika tarcia i śladów tarcia (rys. 30).



Rys. 30. Współczynnik tarcia badanej pary trącej przy zastosowaniu dawki implantacji  $5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  do stopu Ti-25Ta-25Nb oraz ślady tarcia [179]

Zbliżone efekty w postaci wzrostu twardości oraz obniżenia wartości współczynnika tarcia stopu Ti-6Al-4V obserwowano [180] przy dawce  $2,1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz energii 40 keV. Ponadto autorzy pracy [180] podjęli próbę wyjaśnienia mechanizmu zużycia stopu Ti-6Al-4V po implantacji jonami azotu w warunkach tarcia suchego oraz ze smarowaniem. Wartość współczynnika tarcia próbki implantowanej podczas testów tribologicznych w surowicy bydlęcej była wyższa niż próbki nieimplantowanej (rys. 31). Takie wyniki sugerują osadzanie się białek na powierzchniach trących w wyniku zmiany zwilżalności stopu Ti w roztworach biologicznych zwiększonej po implantacji jonami azotu, a zatem większą adhezję białek do powierzchni biomateriału tytanowego. Natomiast podczas testów tribologicznych w warunkach tarcia suchego, nagły wzrost wartości współczynnika tarcia próbki nieimplantowanej spowodowany jest tworzeniem się warstwy tlenków na powierzchni Ti, które prowadzą do intensywnego zużycia. Implantacja jonami azotu może skutecznie poprawić odporność na ścieranie stopu Ti6Al4V w warunkach tarcia suchego oraz ze smarowaniem.



Rys. 31. Współczynnik tarcia badanej pary trącej przy zastosowaniu dawki implantacji jonów  $2,1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  do stopu Ti-6Al-4V [180]

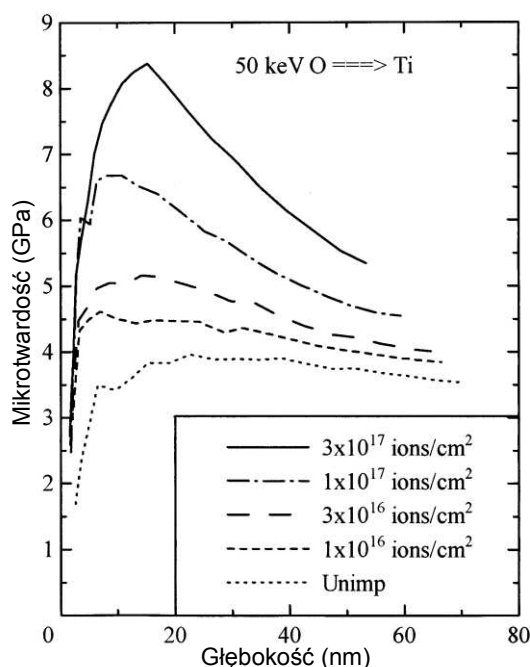
W [134] podjęto próbę dwustopniowej implantacji jonami azotu oraz tlenu do stopu Ti-6Al-4V. W procesie dwustopniowej implantacji zastosowano dawkę jonów azotu wynoszącą  $5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz dawkę jonów tlenu w zakresie:  $1 \times 10^{18} \div 5 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ . Badania wykazały utworzenie nowych wydzielań:  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$  oraz  $\text{Ti}_2\text{N}$ , wzrost zwilżalności oraz mikrotwardości stopu Ti-6Al-4V. Przeprowadzone testy tribologiczne ze smarowaniem wodą wykazały wzrost odporności na zużycie stopu tytanu, jak też przeciwpróbki wykonanej z PE-UHMW.

Odporność na korozję biomedycznych stopów tytanu można również poprawić przez implantację jonami azotu. Istotną poprawę odporności na korozję stwierdzono po zastosowaniu dawki jonów  $5 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  dla stopu Ti-0,7Mn-0,7Al (OT4-0) [181] oraz dla czystego tytanu po zastosowaniu dawki  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  [172] spośród wszystkich testowanych dawek implantacji jonów  $\text{N}^+/\text{cm}^2$ :  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$ ,  $3 \times 10^{17}$ ,  $6 \times 10^{17}$ ,  $8 \times 10^{17}$ .

Gordin i in. [179] badali odporność na korozję oraz szybkość uwalniania jonów ze stopu tytanu, wskazując na korzystny wpływ implantacji jonowej na badany stop Ti. W próbach in vitro przeprowadzonych na ludzkich osteoblastach zarówno próbki implantowane, jak i nieimplantowane wykazały wysoki poziom biokompatybilności w środowisku tkanek.

Tlen jest pierwiastkiem często wprowadzanym do tytanu i jego stopów w celu zmiany właściwości mechanicznych, fizycznych, chemicznych oraz biologicznych. Znane są doniesienia literaturowe o wzroście odporności na ścieranie, korozję oraz polepszeniu biouzgodności stopów tytanu implantowanych jonami tlenu (O).

Autorzy pracy [182] badali wpływ implantacji jonów tlenu na twardość powierzchni tytanu stosując dawki jonów: od  $1 \times 10^{16}$  do  $3 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  oraz energię 50 keV. Zastosowanie najwyższej dawki powoduje największy wzrost twardości powierzchni tytanu do wartości 8,3 GPa. Ze wzrostem dawki jonów twardość tytanu również wzrasta (rys. 32).



Rys. 32. Mikrotwardość czystego tytanu przy zastosowaniu różnych dawek implantacji jonów  $\text{O}^+/\text{cm}^2$  [182]

W wyniku przeprowadzonej implantacji jonowej tlenu do stopu Ti-0,7Mn-0,7Al (OT4-0) [183] (dawka jonów tlenu:  $5 \times 10^{16}$  i  $1 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  oraz energia 50 keV) zaobserwowano warstwę tlenkową

złożoną z nanokrystalicznych wydzielań rutylu ( $\text{TiO}_2$ ), co znacząco wpłynęło na wzrost twardości stopu Ti. Ponadto wyniki wskazują, że implantacja tlenem zwiększa odporność badanego stopu na korozję.

Z danych literaturowych [184, 185] wynika, że zastosowanie wyższej dawki od  $1 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  powoduje tworzenie się cienkiej, stabilnej warstwy  $\text{TiO}_2$  (rutylu).

Wzrost odporności na zużycie ścierne stopów tytanu związany jest ze wzrostem twardości warstwy wierzchniej przez powstanie twardych wydzielań typu TiN, TiC, TiO lub na skutek utwardzenia poprzez wprowadzenie dużych naprężeń ściskających, bądź zanikania dyslokacji. W przypadku implantacji jonów azotu obserwowano również wzrost twardości tytanu i jego stopów w wyniku powierzchniowego zdefektowania sieci krystalicznej [186, 187], a podobne zjawisko zauważono w przypadku implantacji jonami węgla do tytanu [188].

### Implantacja jonami metali szlachetnych

Poprawę właściwości tribologicznych tytanu i jego stopów próbowano również uzyskać poprzez implantację jonami pierwiastków takich jak: platyna (Pt), złoto (Au), hafn (Hf) oraz itr (Y) (tabela 5) [189]. Implantacja jonów metali szlachetnych do stopu Ti-6Al-4V powoduje poprawę odporności na zużycie oraz nieznaczny wzrost twardości.

Tabela 5. Współczynnik tarcia badanej pary trącej Ti-6Al-4V / PE-UHMW oraz mikrotwardość stopu Ti-6Al-4V po implantacji jonami metali szlachetnych przy różnych parametrach procesu [189, 190]

Para trąca	Implantowany pierwiastek	Energia, E [keV]	Dawka, D [jonów/cm <sup>2</sup> ]	Współczynnik tarcia, $\mu$ [-]	Mikrotwardość, [GPa]
Ti-6Al-4V / PE-UHMW	Y	220	$0,5 \times 10^{17}$	1,6	-
Ti-6Al-4V / PE-UHMW	Hf	400	$0,5 \times 10^{17}$	1,2	-
Ti-6Al-4V / PE-UHMW	Pt	200	$0,1 \times 10^{17}$	1,1	3,7
Ti-6Al-4V / PE-UHMW	Au	200	$0,05-0,5 \times 10^{17}$	-	3,5
Ti-6Al-4V przed implantacją / PE-UHMW	-	-	-	2,2	3,0

Podobnie jak w przypadku implantacji jonami węgla, azotu oraz tlenu, do poprawy odporności korozyjnej stopu Ti-6Al-4V wykorzystano również implantację jonów metali szlachetnych takich jak: pallad (Pd) [191], platyna (Pt) oraz iryd (Ir). Przy zastosowaniu wysokich dawek jonów podczas implantacji jonowej do tytanu mogą tworzyć się fazy międzymetaliczne ( $\text{Ti}_4\text{Pd}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Pd}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Ir}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Pt}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Au}$ ) [192]. Implantacja irydu powoduje przybliżenie właściwości elektrochemicznych stopu Ti-6Al-4V do właściwości irydu, który charakteryzuje się najwyższą spośród metali odpornością na korozję [193].

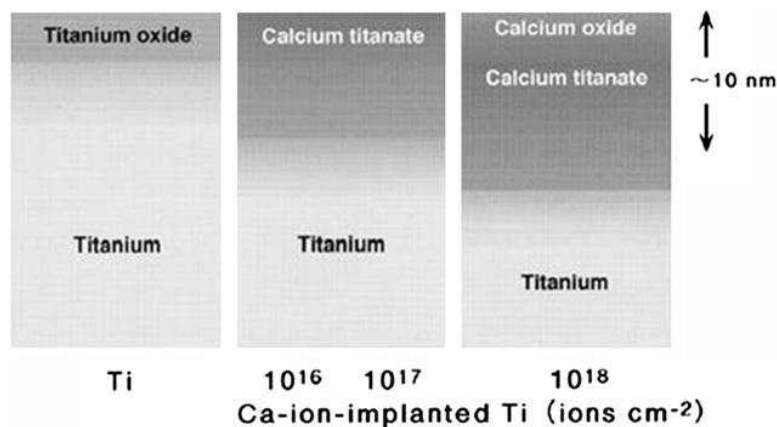
Obserwowano również korzystny wpływ implantacji jonami srebra (Ag) do czystego tytanu klasy II na ekspresję komórek kościotwórczych, który mógłby wpłynąć na lepsze mocowanie implantów z otaczającą tkanką. Ponadto w wyniku implantacji jonami srebra badania wykazały silne działanie przeciwbakteryjne tytanu [194].

### Implantacja jonami fosforu (P), wapnia (Ca), sodu (Na) oraz magnezu (Mg)

Warunkiem powodzenia alloplastyki stawów ortopedycznych jest trwałe połączenie powierzchni implantu z żywą kością [178]. Niezbędnym warunkiem dla uzyskania osteointegracji implantu jest jego pierwotna stabilizacja, która zależy m.in. od kształtu i wymiaru implantu, gęstości kości w miejscu implantacji oraz rodzaju powierzchni implantu [178]. Utworzenie dodatkowej warstwy pośredniej na powierzchni biomateriałów tytanowych w formie hydroksyapatytu o strukturze podobnej do struktury kości lub fosforanu wapnia, podstawowego budulca kości, wpływa pozytywnie na proces osteointegracji oraz znacząco polepsza stabilizację wszczepu [141].

Badano wpływ implantacji jonów wapnia i/lub fosforu do tytanu i jego stopów na ich skład chemiczny, osteointegrację oraz bioaktywność w badaniach *in vitro* i *in vivo* [195].

Fosfor oraz wapń są ważnymi pierwiastkami w procesie formowania i tworzenia się hydroksyapatytu. Autorzy [196] implantowali wapń do tytanu otrzymując różne wydzielenia: TiO, CaTi oraz CaTiO<sub>3</sub>, zależne od zastosowanej dawki, przy czym grubość zaimplantowanej warstwy wzrastała wraz ze wzrostem dawki (rys. 33). Przy najwyższej dawce  $1 \times 10^{18}$  Ca<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz energii 18 keV otrzymano zmodyfikowaną warstwę o grubości 10 nm, bogatą w wydzielenia CaTiO<sub>3</sub>. Inną zaletą zastosowania dużej dawki implantacji wapnia ( $1 \times 10^{17}$  Ca<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> i energii 25 keV) jest wzrost odporności na korozję stopu tytanu [197].

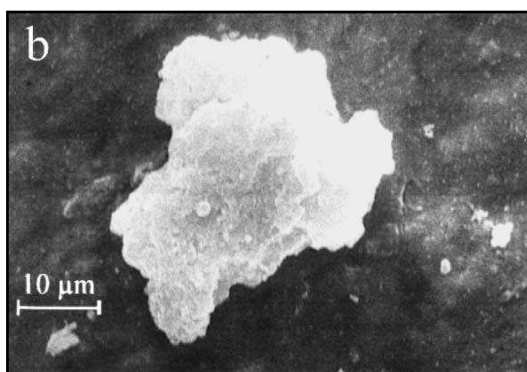


Rys. 33. Zmodyfikowana warstwa wierzchnia tytanu w zależności od zastosowanej dawki implantacji jonowej Ca<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> [196]

Przeprowadzone badania [198] potwierdzają, że implantacja jonami Ca wpływa na lepszą osteointegrację trzpienia wykonanego ze stopu Ti-6Al-4V.

Ferdjani i in. [199] badali wpływ implantacji jonów fosforu na skład chemiczny oraz mikrostrukturę warstwy wierzchniej utworzonej po procesie implantacji. Rozkład stężenia fosforu w warstwie wierzchniej tytanu przy dawce  $5 \times 10^{17}$  P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz energii 130 keV ujawnił największą koncentrację fosforu w połowie grubości zaimplantowanej warstwy. Zmodyfikowana warstwa wierzchnia stopu tytanu Ti-6Al-4V również omówiona została w [200]. Na podstawie badań mikrostrukturalnych stwierdzono, że przy dawce poniżej  $1 \times 10^{16}$  P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> i energii 20 keV fosfor nie wchodzi w wiązania chemiczne z tytanem, natomiast przy dawce równej i powyżej  $1 \times 10^{17}$  P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> pojawiają się nowe wydzielenia w postaci TiP. Ilość wydzielań TiP wzrasta wraz ze wzrostem dawki implantacji jonów. Z kolei w pracy [201] przeprowadzono implantację jonami fosforu do tytanu przy następujących parametrach:  $3 \times 10^{17}$  P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> i energii 30keV oraz  $5 \times 10^{17}$  P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> i energii 195keV. Grubość warstwy zmodyfikowanej wynosiła 60 nm dla energii 30 keV oraz 250 nm dla energii 195 keV. Badania dyfrakcyjne nie wykazały obecności fosforków tytanu, natomiast zidentyfikowano uformowanie się w pewnych obszarach warstwy amorficznej. Krupa i in. [202] ocenili wpływ implantacji fosforu na odporność korozyjną tytanu klasy II. Wykazano, że implantacja jonowa przy zastosowaniu dawki jonów  $1 \times 10^{17}$  P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz energii 25keV zwiększa odporność korozyjną tytanu po krótkoterminowej, jak i długoterminowej ekspozycji w roztworach fizjologicznych. Zastosowana dawka oraz energia powoduje częściową amorfizację powierzchni oraz tworzenie się wydzielań TiP. Samorzutnie tworząca się warstwa fosforanu wapnia jest niewielkiej grubości - po 30 dniach ekspozycji grubość warstwy wynosi kilka nanometrów.

Próby podwójnej implantacji jonów Ca i P podjęły grupy badawcze [203–205]. Implantacja jonami Ca oraz P stopu Ti-6Al-4V powoduje częściową amorfizację powierzchni i wytwarzanie się CaO oraz TiP, natomiast przy wyższych dawkach prowadzi głównie do amorfizacji powierzchni, co utrudnia reakcje z tlenem podczas implantacji jonowej oraz powstawanie nowych faz z Ca i P [206]. Korzystny wpływ dwustopniowej implantacji jonowej do tytanu - w pierwszym etapie jonami Ca, w drugim P - w dawce  $1 \times 10^{17}$  jonów/cm<sup>2</sup> oraz dla energii 25keV przedstawiono w pracy [205]. Dwustopniowa implantacja powoduje wzrost odporności na korozję zarówno podczas krótkiej, jak i długiej ekspozycji próbek w symulowanym płynie fizjologicznym (*Simulated Body Fluid – SBF*), zaś biokompatybilność tytanu po dwustopniowej implantacji była porównywalna z próbkami przed implantacją. W badaniu [207] przeprowadzono implantację czystego tytanu z zastosowaniem energii implantacji jonowej 30 keV dla Ca i 23 keV dla P oraz dodatkowo wyżarzanie w temperaturze 500°C przez 40 minut. W wyniku implantacji oraz dodatkowej obróbki cieplnej po krótkoterminowej ekspozycji w SBF nastąpiło formowanie się hydroksyapatytu (HAp) (rys. 34).

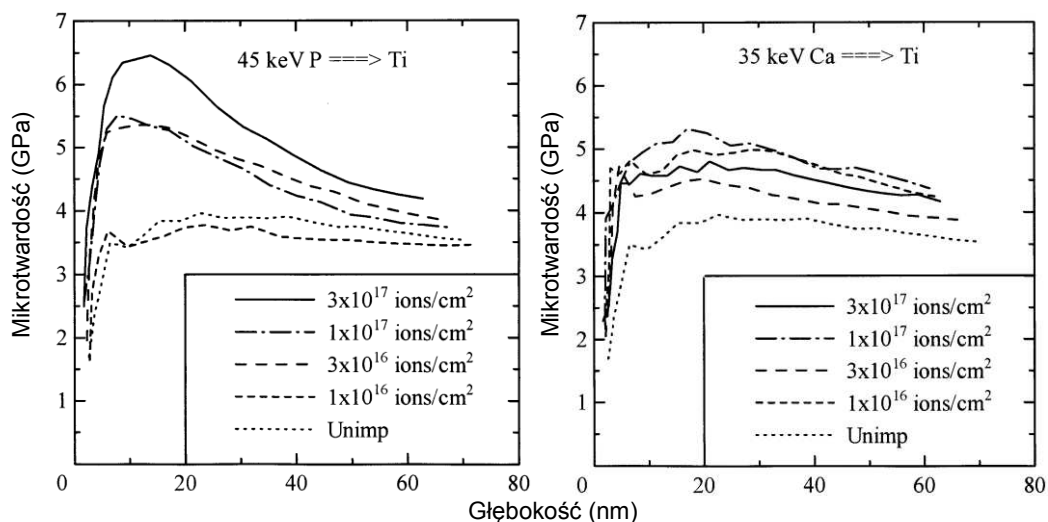


Rys. 34. Widok uformowanej warstwy HAp na podłożu tytanu po dwustopniowej implantacji jonami:  $1 \times 10^{17}$  Ca<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz  $1 \times 10^{17}$  P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> [207]

Jony sodu (Na) oraz jony magnezu (Mg), jak również jony Ca i P implantowano do tytanu i jego stopów w celu polepszenia ich osteointegracji oraz bioaktywności. Z doniesień literaturowych [208] wynika, że zastosowanie implantacji jonami Na oraz dodatkowej obróbki cieplnej tytanu powoduje tworzenie się w warstwie wierzchniej wydzieleń Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. Natomiast w pracy [209] przeprowadzono implantację jonami Na stosując dawkę  $1 \times 10^{17}$  Na<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz energię 25 keV, co spowodowało wzrost odporności na korozję tytanu po krótkoterminowej ekspozycji w SBF. Uzyskane wyniki wskazują na wytrącanie się fosforanów wapnia na powierzchni badanych próbek podczas ekspozycji w SBF, jednakże nie tworzą one ciągłej warstwy. Tytan bombardowano jonami magnezu w zakresie dawek Mg<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>:  $1 \times 10^{17}$  do  $3 \times 10^{17}$  z energią 40 keV [210]. Po procesie implantacji jonowej próbki zostały zanurzone w SBF na 7 dni. Obserwacje mikrostruktury potwierdziły formowanie się kulistych cząstek hydroksyapatytu na powierzchni tytanu.

Wpływ implantacji jonów Ca oraz P na twardość tytanu przedstawili w swojej pracy także inni badacze [182]. Implantacja jonowa fosforu z zastosowaniem energii 45 keV wyraźnie wskazuje na tendencję wzrostu twardości wraz ze wzrostem dawki jonów. Twardość tytanu przy najwyższej dawce  $3 \times 10^{17}$  P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> jest o około 1,8 razy wyższa w porównaniu do tytanu nieimplantowanego. W przypadku implantacji jonami wapnia przy energii 35 keV wzrost twardości jest niewielki (rys. 35).





Rys. 35. Mikrotwardość czystego tytanu przy zastosowaniu różnych dawek implantacji jonów P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz Ca<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> [182]

Podjęto również próbę implantacji jonami fluoru (F) do tytanu [211, 212]. Wyniki przedstawiają tworzenie się kompleksu fluorku metalu o silnym działaniu antybakteryjnym na powierzchni tytanu.

### 7.3. Inne metody obróbki stopu Ti-13Nb-13Zr

Na podstawie analizy literatury stwierdzono, że kształtowanie właściwości mechanicznych oraz mikrostruktury stopu tytanu Ti-13Nb-13Zr można wykonać za pomocą różnych obróbek cieplnych.

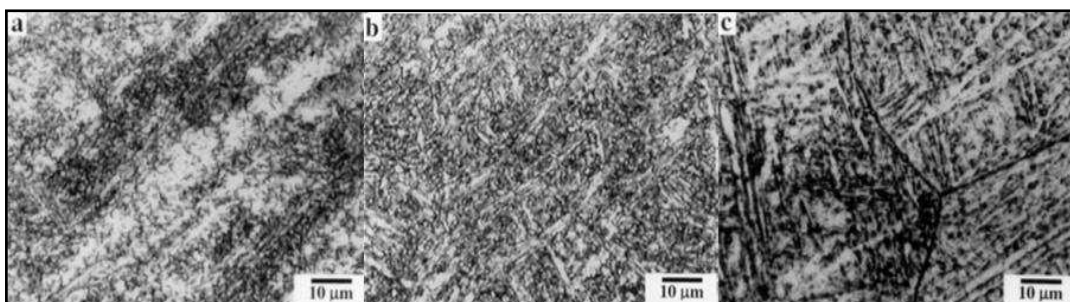
Autorzy publikacji [70, 73, 108, 213, 214] przeprowadzali wyżarzanie, przesycaanie i starzenie stopu Ti-13Nb-13Zr w różnej temperaturze oraz przy różnych warunkach chłodzenia. Parametry procesu oraz rodzaj zastosowanej obróbki cieplnej mają istotny wpływ na mikrostrukturę stopu, a także na jego twardość (tab. 6 oraz rys. 36).

Tabela 6. Mikrostruktura i twardość stopu Ti-13Nb-13Zr w zależności od zastosowanej obróbki cieplnej [70, 73, 108, 213, 214]

Obróbka cieplna	Przesycaanie przeprowadzone z zakresu temperatur	Mikrostruktura po obróbce cieplnej	Twardość HV
A 760°C / 1h +WQ	obszaru fazy β	α`	235
A 760°C / 1 h +AC	obszaru fazy β	α, β	288
A 760°C / 1h + FC	obszaru fazy β	α, β	250
ST WQ + S 500°C / 4h + AC	obszaru fazy β	α, β	284
ST WQ + S 550°C / 4h + AC	obszaru fazy β	α, β	274
ST WQ + S 600°C / 4h + AC	obszaru fazy β	α, β	267
ST AC + S 550°C / 4h + AC	obszaru fazy β	α, β	275
ST FC + S 550°C / 4h + AC	obszaru fazy β	α, β	243
A 680°C / 1h +WQ	obszaru dwufazowego α+β	α`, α, β	230
A 680°C / 1 h +AC	obszaru dwufazowego α+β	α`, α, β	265
A 680°C / 1h + FC	obszaru dwufazowego α+β	α, β	251
ST WQ + S 500°C / 4h + AC	obszaru dwufazowego α+β	α, β	298
ST WQ + S 550°C / 4h + AC	obszaru dwufazowego α+β	α, β	274
ST WQ + S 600°C / 4h + AC	obszaru dwufazowego α+β	α, β	272
ST AC + S 550°C / 4h + AC	obszaru dwufazowego α+β	α, β	281
ST FC + S 550°C / 4h + AC	obszaru dwufazowego α+β	α, β	242

A – wyżarzanie, ST – przesycaanie, S – starzenie, WQ – chłodzenie w wodzie, AC – chłodzenie na powietrzu, FC – chłodzenie w piecu





Rys. 36. Mikrostruktura stopu Ti-13Nb-13Zr chłodzonego w wodzie po przesycaniu i chłodzonego na powietrzu po starzeniu przez 4h w temp.: a) 500°C, b) 550°C, c) 600°C [73]

Twardość stopu wynosiła od 230 do 288 HV. Autorzy uzyskali najwyższą twardość 288 HV dla stopu Ti-13Nb-13Zr chłodzonego w wodzie po przesycaniu, po czym starzonego w temp. 500°C przez 4 h i chłodzonego na powietrzu. Jednak wartości twardości stopów są dość niskie, a obróbka cieplna zwiększa twardość jedynie marginalnie [73].

W pracy [213] określono wpływ obróbki cieplnej stopu Ti-13Nb-13Zr na jego właściwości mechaniczne tj. wytrzymałość na rozciąganie, twardość, moduł Younga oraz wydłużenie. Dla wszystkich zastosowanych temperatur przesycania stopu przy tej samej szybkości chłodzenia twardość i wytrzymałość na rozciąganie była podobna. Próbkę chłodzone na powietrzu wykazały większą twardość i wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do próbek chłodzonych w wodzie, bądź w piecu. Próbkę po starzeniu i chłodzeniu w wodzie charakteryzowały się większą wytrzymałością na rozciąganie, większą twardością i niższą plastycznością.

Ponadto rodzaj zastosowanej obróbki cieplnej stopu Ti-13Nb-13Zr ma wpływ na wartość modułu Younga. Najniższy moduł Younga (64÷77GPa) autorzy [97, 213] uzyskali po przesycaniu i chłodzeniu w wodzie stopu Ti-13Nb-13Zr (tabela 7), co wiąże się z obecnością w jego mikrostrukturze fazy  $\alpha$  oraz fazy  $\beta$ , które obniżają wartość modułu Younga tego stopu.

Tabela 7. Wartość modułu Younga stopu Ti-13Nb-13Zr w zależności od zastosowanej obróbki cieplnej [213]

Materiał	Mikrostruktura	Moduł Younga [GPa]
Ti-13Nb-13Zr	Pseudo $\beta$	79
WQ		64-77
WQ + S		81
AC		83

WQ – przesycanie i chłodzenie w wodzie, S – starzenie, AC – przesycanie z chłodzeniem na powietrzu

W celu zwiększenia aktywności biologicznej oraz odporności na korozję stopu Ti-13Nb-13Zr poddawano go różnym metodom uszlachetniania, aby wytworzyć jednorodną, szczelną warstwę tlenkową: polerowaniu [215], pasywacji, elektrochemicznemu utlenianiu (anodowaniu), utlenianiu gazowemu [216–219], nakładaniu powłok diamentopodobnych i hydroksyapatytowych [107]. W [107, 216] wykazano, że utlenianie termiczne, chemiczne i/lub elektrochemiczne stopu Ti-13Nb-13Zr spowodowało otrzymanie krystalicznych lub nanorurkowych warstw tlenkowych, składających się z nanorurek o długości do 2  $\mu\text{m}$  i średnicy 80÷120 nm, co wpłynęło na zwiększenie odporności na korozję badanego stopu. Nanorurkowe warstwy tlenkowe zostały następnie pokryte hydroksyapatytem metodą biomimetyczną lub chemiczną. Reasumując, zastosowane techniki obróbki powierzchniowej pozwalają na znaczną poprawę stabilności chemicznej, odporności korozyjnej, biogodności i aktywności biologicznej biomateriałów o osnowie tytanu. Inni autorzy [217–219] modyfikowali powierzchnię stopu Ti-13Nb-13Zr metodą utleniania anodowego w celu wytworzenia jednorodnej warstwy tlenkowej, wzbogaconej o pierwiastki biogodne (tj. wapń, fosfor i krzem).

Wyniki wskazują na powstanie warstwy tlenkowej o znacznym stopniu porowatości, dzięki czemu połączenie implant-kość może stać się mocniejsze. Zaobserwowano także wzrost odporności korozyjnej stopu tytanu pokrytego warstwą tlenkową oraz ułatwienie krystalizacji HAp.

Do popularnych metod obróbki powierzchniowej tytanu i jego stopów oprócz metody utleniania zalicza się m.in.: azotowanie i jego pochodne, nawęglanie, metody PVD i CVD oraz implantację jonów. Również takie próby modyfikacji powierzchni podjęto dla stopu Ti-13Nb-13Zr.

Johansson i in. [220] poddali stop Ti-13Nb-13Zr azotowaniu w piecu próżniowym w temperaturze: 500°C, 650°C, 720°C, 790°C oraz 820°C przez 6 h dla każdej temperatury. Badania mikrostrukturalne próbek po azotowaniu w temperaturze 790°C wykazały, że warstwa zewnętrzna złożona jest z cienkiej warstwy o grubości 2÷3 µm bogatej w TiN oraz warstwy o grubości 5÷10 µm z niewielką ilością azotków. Poniżej tych warstw dyfuzyjnych nie zidentyfikowano wydzielań azotków, lecz zmianę mikrostruktury i orientacji wydzielań iglastych. Najwyższą twardość wynoszącą 310HV otrzymano po azotowaniu w temperaturze 500°C. Wzrost temperatury azotowania powodował gwałtowne obniżenie twardości stopu Ti. Ponadto po azotowaniu w temperaturze 650°C i wyższej dochodziło do znacznego wzrostu parametru chropowatości Ra. Zarówno w wysokich, jak i niskich temperaturach azotowania nastąpił wzrost odporności na ścieranie stopu Ti-13Nb-13Zr, a wartość współczynnika tarcia wynosiła 0,15÷0,20.

Autorzy [50] przeprowadzili implantację jonową ze wspomaganie plazmą, wprowadzając jony O do powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr przy ciśnieniu  $1,4 \times 10^{-4}$  mbar, mocy 50 W oraz w temperaturze 600°C w celu zwiększenia jego odporności na korozję oraz bioaktywności. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że implantacja jonami tlenu wszczepionego do stopu tytanu Ti-13Nb-13Zr powoduje pogrubienie warstewki pasywnej oraz jej ujednorodnienie. Badania stopu tytanu w roztworze Hanks'a wykazują wyższą odporność na korozję. Zauważono również, że implantacja jonami tlenu spowodowała obniżenie współczynnika tarcia badanej pary trącej, co zostało przedstawione w tabeli 8.

Tabela 8. Średnia wartość współczynnika tarcia [50]

Badane próbki	$\mu_{SR}$		
	3N	5N	10N
Stop Ti-13Nb-13Zr	0,43	0,38	0,37
Stop Ti-13Nb-13Zr po implantacji O	0,15	0,16	0,15

Powłoki diamentopodobne DLC oraz warstwy TiN znajdują szerokie zastosowanie również w medycynie, dzięki m.in. zwiększeniu odporności na ścieranie, twardości, odporności na korozję oraz biogodności biomateriałów. W pracy [221] badano powłoki wielowarstwowe TiN/Ti naniesione na stop Ti-13Nb-13Zr za pomocą metody próżniowego filtrowanego łuku katodowego, jak też powłoki monolityczne TiN oraz powłoki monolityczne TiN z uprzednio przeprowadzoną obróbką cieplną: 25°C 25 min. → 550°C 10 min. → 760°C 60 min. → 760°C 20 min. → 550°C → chłodzenie na powietrzu do temperatury pokojowej. Wykazano, że powłoka wielowarstwowa wykazuje większą odporność na zużycie oraz przyczepność do podłoża niż powłoka monolityczna. Powłoki wielowarstwowe charakteryzują się większą odpornością na odkształcenia poprzez rozpraszanie większej ilości energii sprężystej w wyniku poślizgu, co jest równoznaczne ze wzrostem zdolności tłumiących materiału, a zarazem z większą przyczepnością powłoki do podłoża. Zastosowanie dodatkowej obróbki cieplnej wpływa na wzrost twardości stopu Ti-13Nb-13Zr oraz obniża adhezję powłoki z podłożem. Podczas zastosowanej obróbki cieplnej w stopie Ti-13Nb-13Zr zachodzi przemiana fazowa  $\beta \rightarrow \alpha''$ , która powoduje wzrost jego twardości.

Natomiast autorzy [222] przeprowadzili badania odporności na zużycie oraz na korozję powłok diamentopodobnych (DLC) domieszkowanych cyrkonem (Zr) otrzymanych na stopie Ti-13Nb-13Zr. Powłoki DLC nanoszono za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą. Powłoki DLC niedomieszkowane po pewnym czasie ulegały oderwaniu podczas procesu tarcia. Jednakże domieszkowanie Zr wpłynęło na poprawę ich przyczepności do podłoża Ti-13Nb-13Zr. W zależności od zawartości Zr otrzymano powłoki domieszkowane o grubości od 200 do 500 nm. Twardość wynosiła 15 GPa przy różnych stężeniach Zr w powłoce DLC. Przeprowadzone badania potencjodynamiczne i potencjostatyczne wykazały, że próbki z powłoką DLC domieszkowaną cyrkonem mają podobne właściwości antykorozyjne, jak niemodyfikowane próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr. Podczas testów tribologicznych przy niższym obciążeniu (1 N, 2 N) współczynnik tarcia dla próbek z powłoką DLC domieszkowaną Zr był niższy w porównaniu do próbek referencyjnych, natomiast przy wyższym obciążeniu wynoszącym 5 N wartości współczynników tarcia były porównywalne dla wszystkich badanych materiałów.

## 8. Podsumowanie i wnioski

Dążenie do zwiększenia trwałości endoprotez ortopedycznych jest jednym z głównych wyzwań inżynierii biomedycznej XXI wieku. Stąd też wiele prac poświęconych jest minimalizowaniu procesów tribologicznych występujących w węzłach trących oraz negatywnych skutków oddziaływania produktów zużycia poprzez odpowiedni dobór materiałów na pary trące oraz zastosowanie metod modyfikacji ich powierzchni w celu poprawy odporności na zużycie.

Głównym ograniczeniem zastosowania stopów tytanu (m.in. stopu Ti-13Nb-13Zr) na elementy trące w endoprotezach stawu biodrowego jest niska twardość oraz stosunkowo niska odporność na zużycie poprzez tarcie, co wpływa na powstawanie dużej ilości produktów zużycia, a w konsekwencji może intensyfikować zachodzące zjawisko metalozy. W celu ograniczenia ilości produktów zużycia stopów tytanu stosuje się różne metody inżynierii powierzchni, które zazwyczaj doprowadzają do utwardzenia tej powierzchni na różnej głębokości.

Metody inżynierii powierzchni np. implantacja jonowa, PVD i CVD, metody natryskiwania cieplnego, obróbki laserowej, azotowanie, węglazotowanie i tlenoazotowanie (obróbki jarzeniowe), oraz procesy hybrydowe umożliwiają utwardzenie powierzchni poprzez uzyskanie warstwy o różnych cechach tribologicznych i właściwości mechanicznych [12].

Z przeprowadzonej analizy literatury wynika, że modyfikacja warstwy wierzchniej tytanu i jego stopów metodą implantacji jonowej ma korzystny wpływ na właściwości tribologiczne, mechaniczne, odporność korozyjną oraz biogodność i bioaktywność. Większość przeprowadzonych badań i przedstawionych ich wyników dotyczy powszechnie stosowanego stopu Ti-6Al-4V, a także stopu Ti-0,7Mn-0,7Al i stopu Ti-25Ta-25Nb oraz tytanu.

W odniesieniu do stopu Ti-13Nb-13Zr próbowano zwiększyć jego odporność na zużycie za pomocą: azotowania, nanoszenia warstw TiN metodą łuku próżniowego, chemicznego osadzania powłok DLC z fazy gazowej (CVD) oraz implantacji jonowej tlenem wspomaganą plazmą (PIII). Po przeprowadzonych modyfikacjach powierzchni nastąpił wzrost twardości i wzrost odporności na zużycie w wyniku zmiany mikrostruktury badanego stopu tytanu. Po różnych zabiegach obróbki cieplnej stopu Ti-13Nb-13Zr również obserwowano wzrost jego twardości oraz wzrost wartości modułu Younga. Jednakże w wyniku modyfikacji powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr poprzez nanoszenie powłok TiN i DLC oraz azotowanie w piecu próżniowym nastąpił wzrost parametru chropowatości powierzchni Ra, co wpłynęło na pogorszenie stanu powierzchni biomateriału. Większość wymienionych obróbek stopu Ti-13Nb-13Zr przeprowadza się w temperaturze 600-850°C, która sprzyja zajściu martenzytycznej przemiany fazowej  $\beta \rightarrow \alpha'$ , bądź dyfuzyjnej przemiany fazowej  $\beta \rightarrow \alpha$ , co skutkuje zmianą mikrostruktury stopu. Powstałe zmiany wywołują obniżenie właściwości mechanicznych stopu Ti-13Nb-13Zr oraz zwiększenie wartości modułu Younga poprzez wzrost udziału fazy  $\alpha$  w mikrostrukturze stopu.

Obecnie brak jest doniesień naukowych dotyczących modyfikacji warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr metodą implantacji jonowej.

Implantacja jonowa umożliwia poprawę właściwości użytkowych stopu Ti-13Nb-13Zr (m.in. właściwości tribologicznych, odporności na zużycie poprzez tarcie, twardości) bez zmiany właściwości mechanicznych oraz mikrostruktury rdzenia materiału. W efekcie otrzymuje się biomateriał charakteryzujący się utwardzoną warstwą wierzchnią oraz ciągliwym rdzeniem, co stanowi perspektywiczny biomateriał dla chirurgii kostnej.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 9. Teza, cel i zakres badań własnych

Stopy tytanu są najczęściej stosowane na trzpienie endoprotez i obejmują panewki ze względu na ich małą gęstość oraz dobre właściwości wytrzymałościowe. Z tytanu wytwarzane są warstwy porowate nanoszone przede wszystkim na trzpienie endoprotez mocowanych bezcementowo [5]. Obecnie stopy tytanu nie są stosowane na elementy trące stawów ortopedycznych z powodu ich niskiej odporności na ścieranie.

Stop Ti-13Nb-13Zr jest jednym z najbardziej obiecujących stopów tytanu nowej generacji. W swoim składzie zawiera pierwiastki dobrze tolerowane przez organizm żywy, posiada niższy od innych stopów moduł Younga (79 GPa) oraz charakteryzuje się o wiele wyższą biokompatybilnością i odpornością na korozję niż stop tytanu zawierający wanad i aluminium (Ti-6Al-4V).

Liczne badania dotyczące modyfikacji powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr skoncentrowane są przede wszystkim na podwyższeniu biogodności z organizmem ludzkim i zwiększaniu jego odporności korozyjnej, ale dotychczas nie zaproponowano metody modyfikacji powierzchni polepszającej właściwości użytkowe stopu Ti-13Nb-13Zr, która mogłaby być zastosowana z powodzeniem w praktyce w aspekcie zastosowania tego stopu na pary trące endoprotez ortopedycznych. Jedynie w nielicznych pracach podejmowana jest dyskusja dotycząca szczegółowego wyjaśnienia mechanizmu zużycia stopów tytanu, a w szczególności stopu Ti-13Nb-13Zr.

Uwzględniając rosnące zapotrzebowanie na endoprotezy ortopedyczne, krótki okres ich żywotności w organizmie ludzkim wynoszący 10–15 lat oraz biorąc pod uwagę unikatowe właściwości stopu Ti-13Nb-13Zr poniżej postawiono cele pracy.

Na podstawie analizy dotychczas przeprowadzonych badań sformułowano następującą **TEZĘ NINIEJSZEJ PRACY**:

• **MODYFIKACJA WARSTWY WIERZCHNIEJ STOPU Ti-13Nb-13Zr METODĄ IMPLANTACJI JONOWEJ WPŁYNIE NA POPRAWĘ WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH (ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE POPRZEC TARCIE, TWARDOŚCI, CHROPOWATOŚCI POWIERZCHNI ORAZ MODUŁU YOUNGA), A W EFEKCIE NA ZMNIENIENIE INTENSYWNOŚCI JEGO ZUŻYCIA POPRZEC TARCIE W BADANYM UKŁADZIE BIOTRIBOLOGICZNYM. OCZEKIWANYM EFEKTEM BADAŃ JEST WZROST TRWAŁOŚCI ENDOPROTEZ ORTOPEDYCZNYCH ORAZ ICH NIEZAWODNOŚCI, CO WYDŁUŻY ICH CZAS FUNKCJONOWANIA W ORGANIZMIE CZŁOWIEKA.**

**CELEM NAUKOWYM** niniejszej pracy jest:

- OKREŚLENIE WPŁYWU ZASTOSOWANYCH PARAMETRÓW PROCESU IMPLANTACJI JONOWEJ NA MIKROSTRUKTURĘ ORAZ WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE STOPU Ti-13Nb-13Zr.
- OKREŚLENIE WPŁYWU IMPLANTACJI JONÓW AZOTU DO WARSTWY WIERZCHNIEJ STOPU Ti-13Nb-13Zr NA ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE POPRZEC TARCIE ORAZ MODEL ZUŻYCIA BADANEGO BIOMATERIAŁU.

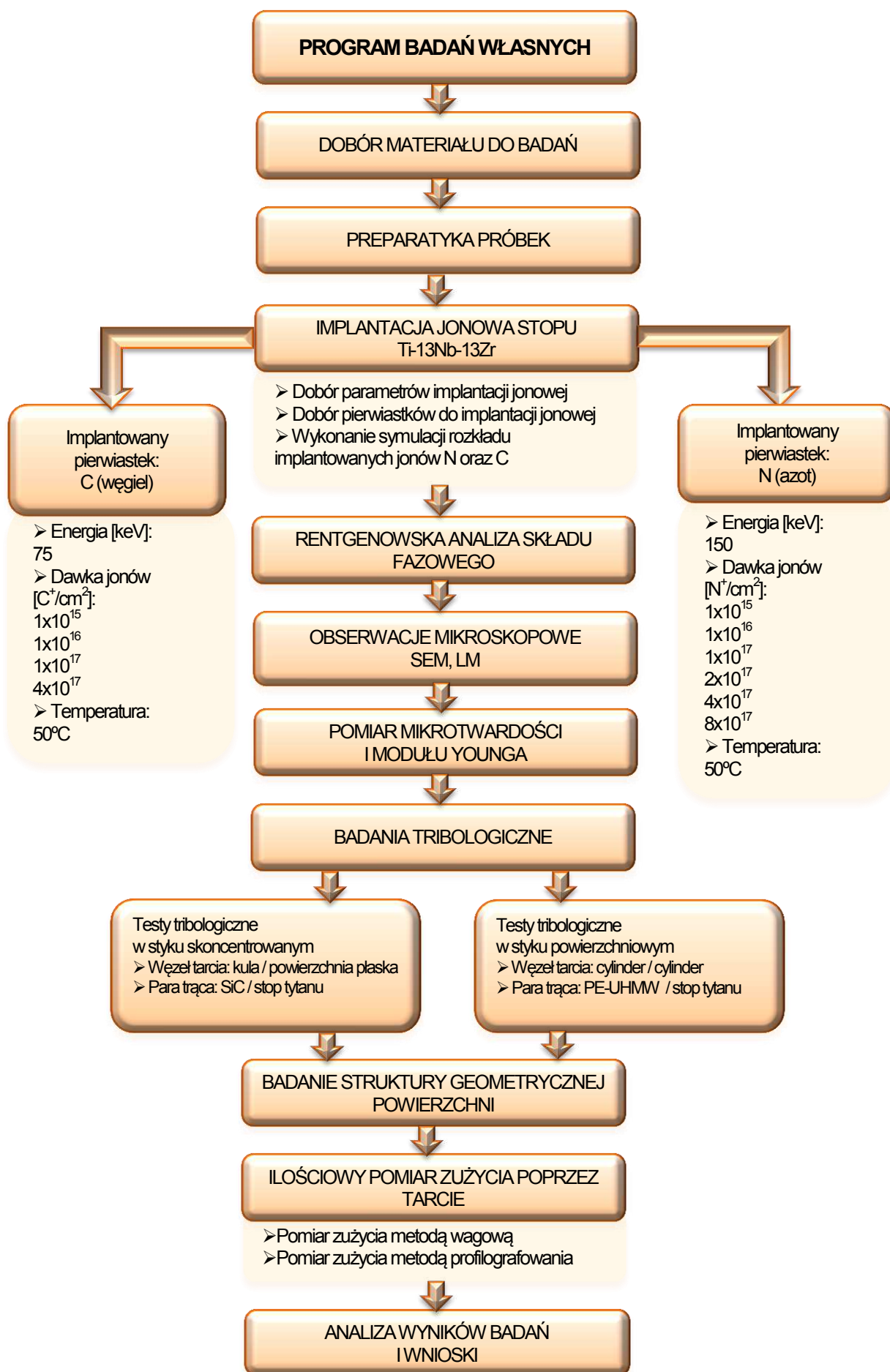
**CELEM UŻYTKOWYM** niniejszej pracy jest:

- OKREŚLENIE WPŁYWU PROCESU IMPLANTACJI JONAMI AZOTU DO STOPU Ti-13Nb-13Zr NA JEGO TRWAŁOŚĆ EKSPLOATACYJNĄ ORAZ OKREŚLENIE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA STOPU Ti-13Nb-13Zr NA PARY TRĄCE W ENDOPROTEZACH STAWU BIODROWEGO PO PROCESIE IMPLANTACJI JONAMI AZOTU DO JEGO WARSTWY WIERZCHNIEJ.

NA POTRZEBY REALIZACJI ZAŁOŻONYCH CELÓW ORAZ POTWIERDZENIA POSTAWIONEJ TEZY, POSTAWIONO NASTĘPUJĄCE **ZADANIA BADAWCZE**:

- Przegląd i analiza literatury.
  - Wykonanie implantacji jonami azotu oraz węgla do powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr przy zmiennych parametrach procesu implantacji.
  - Wykonanie badań odporności na zużycie stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po procesie implantacji jonowej w styku skoncentrowanym oraz w styku powierzchniowym.
  - Badania wpływu implantacji jonowej na mikrotwardość i moduł Younga stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po procesie implantacji jonowej.
  - Ocena chropowatości powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po implantacji jonowej.
  - Analiza wpływu implantacji jonowej na mikrostrukturę warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr.
  - Analiza mechanizmu zużycia stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po procesie implantacji jonowej.
- Program badań własnych przedstawiono na rys. 37.





Rys. 37. Program badań własnych

## 10. Materiały i metodyka badań własnych

### 10.1. Stop Ti-13Nb-13Zr

Badania przeprowadzono na stopie tytanu nowej generacji Ti-13Nb-13Zr, zakupionym od firmy WOLFTEN (Polska). Materiał do badań został dostarczony w formie pręta o średnicy 40 mm i długości 650 mm w stanie po przeróbce plastycznej oraz po obróbce cieplnej polegającej na przesycaniu (600°C z chłodzeniem w wodzie) i starzeniu (490°C przez 6 h z chłodzeniem na powietrzu). Obróbka cieplna stopu Ti-13Nb-13Zr została przeprowadzona z obszaru dwufazowego  $\alpha+\beta$ , poniżej przemiany  $\alpha\rightarrow\beta$  (temperatura końca przemiany 735°C). Skład chemiczny stopu podano w tabeli 9 wg normy ASTM F1713-03, wg certyfikatu producenta oraz wg wykonanej analizy składu chemicznego za pomocą spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES) zgodnie z normą ASTM E2371-13. Przeprowadzone badanie składu chemicznego stopu Ti-13Nb-13Zr oraz otrzymany atest od producenta wykazały zgodność składu chemicznego z wymaganiami normy materiałowej dla stopu Ti-13Nb-13Zr.

Tabela 9. Skład chemiczny stopu Ti-13Nb-13Zr

Stop Ti-13Nb-13Zr	Zawartość pierwiastków stopowych, [%] masowy							
	C	H	O	N	Fe	Nb	Zr	Ti
ASTM F1713-03	≤0,08	≤0,012	≤0,15	≤0,05	≤0,25	12,5-14	12,5-14	reszta
certyfikat	0,006	0,001	0,075	0,011	0,028	13,13	13,85	reszta
wg analizy składu chemicznego (ASTM E2371-13)	0,006	0,002	0,061	0,008	0,033	13,03	13,6	reszta

Właściwości mechaniczne stopu określono na podstawie statycznej próby rozciągania, zgodnie z normą ASTM E8/E8M-15a. Do badań użyto próbek o średnicy 6,25 mm i długości 25 mm, które wycięto z pręta. Próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy rozciągano z prędkością 0,5 mm/min w temperaturze pokojowej. Właściwości mechaniczne stopu tytanu wyznaczone na podstawie przeprowadzonej próby rozciągania oraz wg normy ASTM F1713-03 przedstawiono w tabeli 10. Wykonane badanie właściwości mechanicznych stopu Ti-13Nb-13Zr potwierdziło zgodność z wymaganiami określonymi w normie ASTM F1713-03.

Tabela 10. Właściwości mechaniczne stopu Ti-13Nb-13Zr

Stop Ti-13Nb-13Zr	Właściwości mechaniczne			
	Wytrzymałość na rozciąganie, $R_m$ [MPa]	Granica plastyczności, $R_e$ ( $R_{p0,2}$ ) [MPa]	Wydłużenie, A [%]	Przewężenie, Z [%]
ASTM F1713-03 po przesycaniu i starzeniu	min. 550	min. 345	min. 15	min. 30
na podstawie próby rozciągania	795	685	18,8	75

Stop Ti-13Nb-13Zr jest stopem tytanu pseudo- $\beta$ , opracowanym w przeznaczeniu na implanty w późnych latach dziewięćdziesiątych XX wieku. Stop Ti-13Nb-13Zr charakteryzuje się dobrą odpornością korozyjną, dobrymi właściwościami mechanicznymi, niską gęstością, wysoką biogodnością i biokompatybilnością z organizmem ludzkim oraz modułem Younga bardziej zbliżonym

do modułu sprężystości kości (30 GPa) w porównaniu z innymi biomateriałami metalicznymi. Opis mikrostruktury stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy opisano w podrozdziale 11.1.

## 10.2. Preparatyka próbek do badań

Do procesu implantacji jonowej wykonano próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w kształcie ćwiartki walca o promieniu 15 mm i wysokości 4 mm oraz próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w kształcie walca o średnicy 22 mm i wysokości 15 mm z przelotowymi otworami osiowymi o średnicy 8 mm. Na powierzchniach czołowych wszystkich próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr w kształcie cylindra wykonano rowki obwodowe w kształcie litery V. Dodatkowo do badań tribologicznych w styku konforemnym (powierzchniowym) wykonano próbki z PE-UHMW w kształcie walca o średnicy 22 mm i wysokości 15 mm z przelotowymi otworami osiowymi o średnicy 2 mm. Ponadto na powierzchniach czołowych wszystkich próbek z PE-UHMW wykonano rowki obwodowe oraz rowki poprzeczne. Otwory osiowe oraz rowki obwodowe i poprzeczne miały zapewnić skuteczne doprowadzenie płynu smarującego (roztworu Ringera) do strefy tarcia. Dodatkowo rowki obwodowe wykonane na powierzchniach czołowych próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr oraz z PE-UHMW służyły jako baza odniesienia, względem której oceniano ilościowe zużycie poprzez tarcie badanej pary trącej. Próbki z PE-UHMW przed badaniami poddano kondycjonowaniu w wodzie destylowanej przez 48 h, aby uzyskać stan równowagi ich nasycenia wodą, zgodnie z normą PN-EN ISO 11542-2 oraz ASTM nr F732-00.

Od doboru parametrów obróbki próbek, zarówno w procesie obróbki wstępnej, jak też obróbki wykończeniowej, zależą osiągane efekty i walory użytkowe otrzymywanych powierzchni. Dlatego jednym z kluczowych etapów przygotowania próbek do badań było szlifowanie i polerowanie ich powierzchni czołowych do wartości chropowatości zgodnej z wytycznymi zawartymi w normie ASTM nr F732-00 i F2033-05. Według normy ASTM nr F732-00 i F2033-05 powierzchnie głów endoprotez metalowych lub ceramicznych przeznaczonych do współpracy z polietylenową panewką, powinny charakteryzować się wartością chropowatości  $R_a \leq 0,05 \mu\text{m}$ . W normach określono również wymagania odnoszące się do panewki polietylenowej współpracującej z metalową lub ceramiczną głową. Panewka polietylenowa powinna charakteryzować się wartością chropowatości  $R_a \leq 2 \mu\text{m}$ .

Próbki szlifowano za pomocą dwutalerzowej szlifierko-polerki metalograficznej. Proces szlifowania rozpoczęto od papieru ściernego o gradacji 600, kolejno używając papier o coraz drobniejszym ziarnie, kończąc zabieg na papierze ściernym o gradacji 2500. Tarczę szlifierki z papierem ściernym podczas szlifowania zwilżano wodą. Polerowanie próbek wykonano na tarczy roboczej polerki, na której umieszczono filc, który zwilżano zawiesiną tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oraz pastą diamentową. Po procesie szlifowania i polerowania uzyskano wartości chropowatości powierzchni próbek w zakresie  $R_a = 0,02-0,05$ .

Przed procesem implantacji jonowej próbki odtuszczane w alkoholu etylowym w myjce ultradźwiękowej.

## 10.3. Implantacja jonowa stopu Ti-13Nb-13Zr

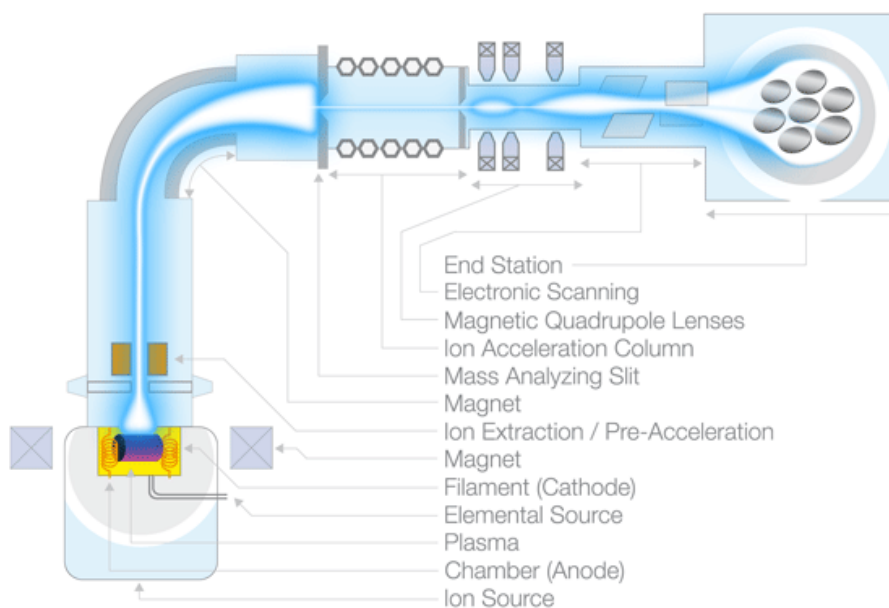
### 10.3.1. Stanowisko do implantacji jonowej

Próbki wykonane ze stopu Ti-13Nb-13Zr poddano procesowi implantacji jonowej w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie z wykorzystaniem implantatora firmy Balzers typu MPB 202 RP (rys. 38).



Rys. 38. Widok komory implantatora Balzers typu MPB 202 RP

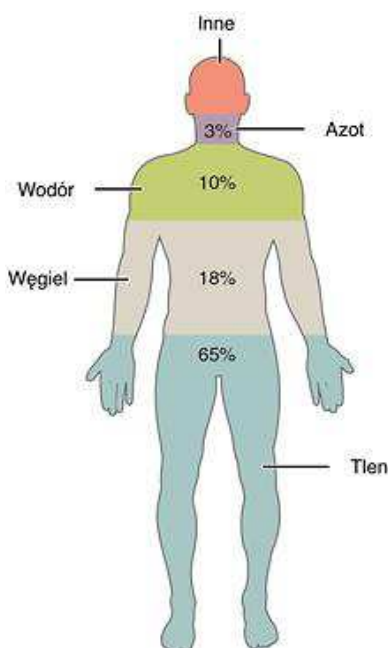
Proces implantacji jonów przeprowadza się za pomocą implantatora, którego poglądowy schemat budowy przedstawiono na rys. 39. Do głównych elementów budowy implantatora należą: źródło jonów, akcelerator (stanowiący wraz ze wstępnym układem przyspieszającym separator mas) oraz komora targetowa [161]. W komorze targetowej umieszczany jest materiał poddawany implantacji jonowej. Źródło jonów generuje wiązkę jonów przyspieszaną w akceleratorze. Przyspieszone jony przechodzą przez separator magnetyczny, dzięki któremu do targetu zostaje dostarczony jon określonego rodzaju. Następnie wiązka jonów przechodzi przez układ skanera, w celu uzyskania jednolitego zaimplantowania odpowiednio dużego obszaru. Skaner odchyła wiązkę umożliwiając „przemiatanie” modyfikowanej powierzchni. Ładunek elektryczny dopływający do próbki informuje nas o zaimplantowanej dawce jonów. Cały ten proces prowadzi się w wysokiej próżni [83, 150].



Rys. 39. Schemat budowy implantatora [223]

### 10.3.2. Dobór pierwiastków do implantacji jonowej

W organizmie ludzkim występuje 11 pierwiastków o podstawowym znaczeniu biologicznym, do których należą: węgiel, wodór, tlen, azot, siarka, wapń, fosfor, potas, sód, chlor i magnez. Węgiel oraz azot są makroelementami występującymi w większych ilościach w organizmie. Rozwój biomedycznych stopów tytanu koncentruje się na doborze nietoksycznych dodatków stopowych. Również w przypadku doboru technik konstituowania warstw wierzchnich, które wpływają na zmianę składu fazowego i morfologii powierzchni biomateriałów poprzez wprowadzanie innych pierwiastków do składu chemicznego stopów, powinno wymagać się zastosowania pierwiastków obojętnych lub tych, które występują w ilościach śladowych w organizmie [106].



Rys. 40. Udział procentowy pierwiastków w ciele człowieka

Implantacja jonów azotu oraz węgla pozytywnie wpływa na poprawę właściwości użytkowych stopów tytanu, co zostało omówione w podrozdziale 7.2. Węgiel oraz azot są częścią składową organizmów żywych, a zatem są powszechnie stosowane do nakładania powłok na biomateriały metaliczne. Ponadto tytan i jego stopy charakteryzują się dużym powinowactwem chemicznym do azotu, węgla i tlenu, a z kolei azotki, tlenki, węgliki tytanu i węgloazotki charakteryzują się dużą biogodnością z organizmem ludzkim.

Determinantą wyboru pierwiastków do implantacji jonowej w warstwę wierzchnią stopu Ti-13Nb-13Zr była biogodność z organizmem ludzkim oraz uzyskane wcześniej pozytywne efekty poprawy odporności na zużycie poprzez tarcie innych stopów tytanu. Do procesu implantacji jonowej wybrano azot oraz węgiel, które również znajdują się naturalnie w organizmie ludzkim.

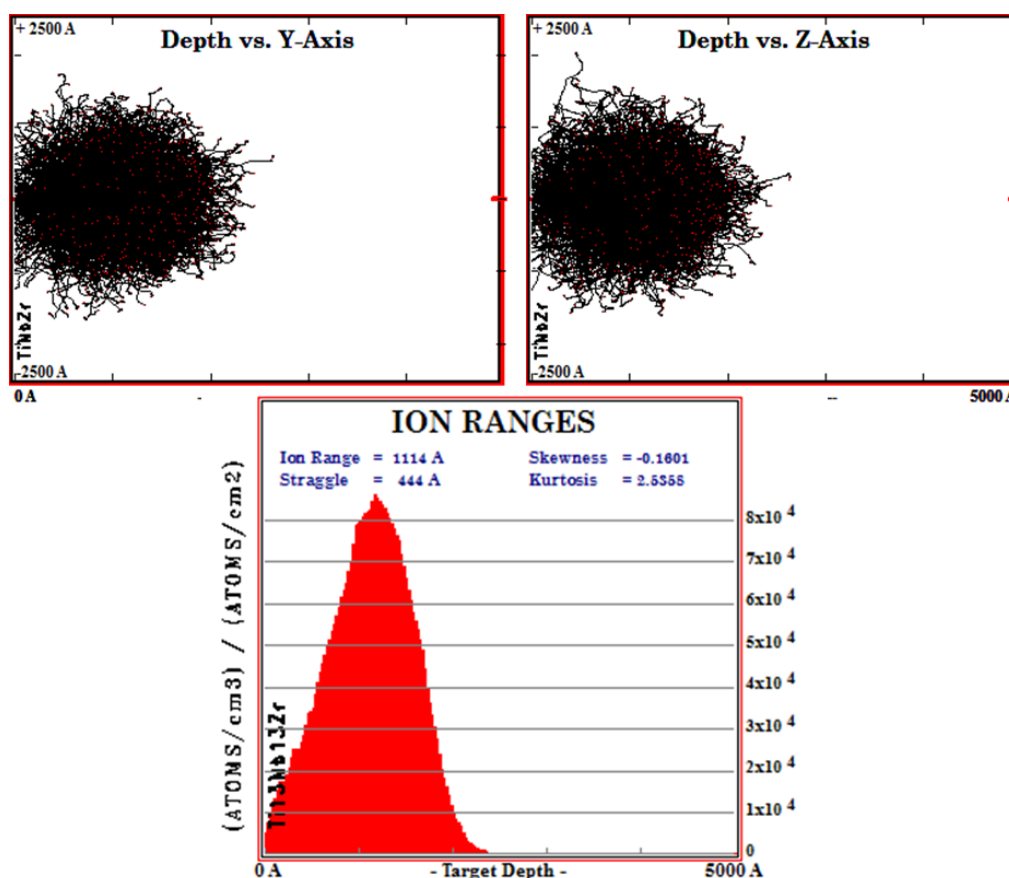
### 10.3.3. Dobór parametrów do implantacji jonowej oraz zasięg implantowanych jonów

Implantację jonową do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr przeprowadzono stosując dawki jonów azotu:  $1 \times 10^{15}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>,  $2 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>,  $4 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>,  $8 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz energię wiązki jonów wynoszącą 150 keV. Podczas implantacji jonów węgla zastosowano następujące dawki jonów/cm<sup>2</sup>:  $1 \times 10^{15}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^{16}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^{17}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>,



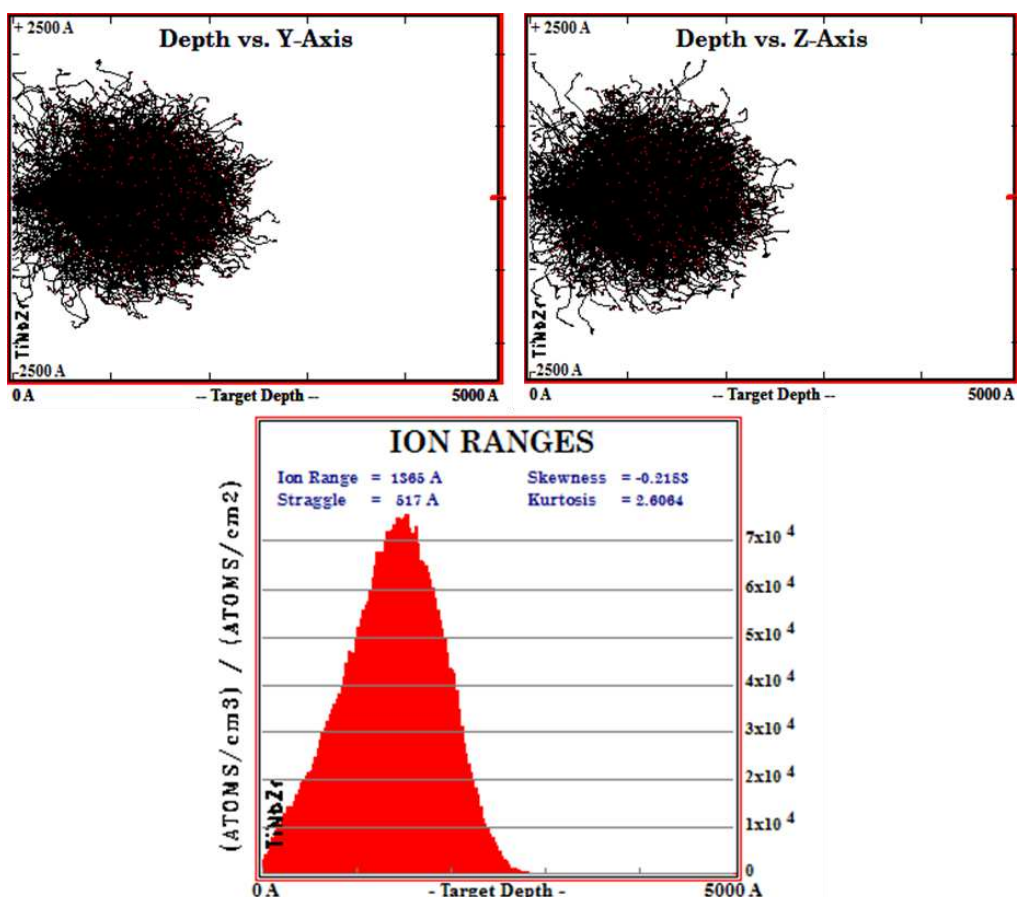
$4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  oraz energie wiązki jonów równą 75 keV. Energie jonów azotu oraz węgla dobrano tak, aby uzyskać zbliżony zasięg ich wnikania w warstwę wierzchnią implantowanego stopu Ti-13Nb-13Zr. Ciśnienie w komorze podczas procesu implantacji jonowej wynosiło  $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ . Proces prowadzono w sposób gwarantujący utrzymanie w czasie implantacji temperatury próbek nie przekraczającej  $50^\circ\text{C}$ . W celu uniknięcia efektów kanałowania w czasie procesu implantacji jonowej powierzchnie czołowe próbek były tak ustawione, aby ich powierzchnia i kierunek wiązki jonów tworzyły kąt  $90^\circ$ . Jony N do procesu implantacji jonowej uzyskano w wyniku podania do źródła amoniaku ( $\text{NH}_3$ ), natomiast w przypadku jonów węgla do źródła podany był  $\text{CO}_2$ . W celu uzyskania większej czystości procesu implantacji jonami azotu do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr pompę dyfuzyjną wymrażano ciekłym azotem. Natomiast podczas implantacji jonami węgla do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr nie wymrażano komory ciekłym azotem, co miało skrócić całkowity czas trwania procesu implantacji jonowej.

Symulację rozkładu implantowanych jonów azotu oraz węgla do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr przeprowadzono za pomocą oprogramowania SRIM. Na rys. 41 przedstawiono rozkład implantowanych jonów azotu dla energii 150 keV, natomiast na rys. 42 przedstawiono rozkład implantowanych jonów węgla dla energii 75 keV do stopu Ti-13Nb-13Zr. Wynik symulacji wskazywał na możliwość otrzymania warstwy modyfikowanej jonami azotu oraz jonami węgla o grubości  $0,25 \mu\text{m}$ . Na podstawie otrzymanych wyników symulacji rozkładu implantowanych jonów azotu oraz węgla do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr sporządzono wykresy rozkładu koncentracji jonów azotu (rys. 43) oraz jonów węgla (rys. 44) w funkcji głębokości w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr i w zależności od zastosowanej dawki jonów/ $\text{cm}^2$ .



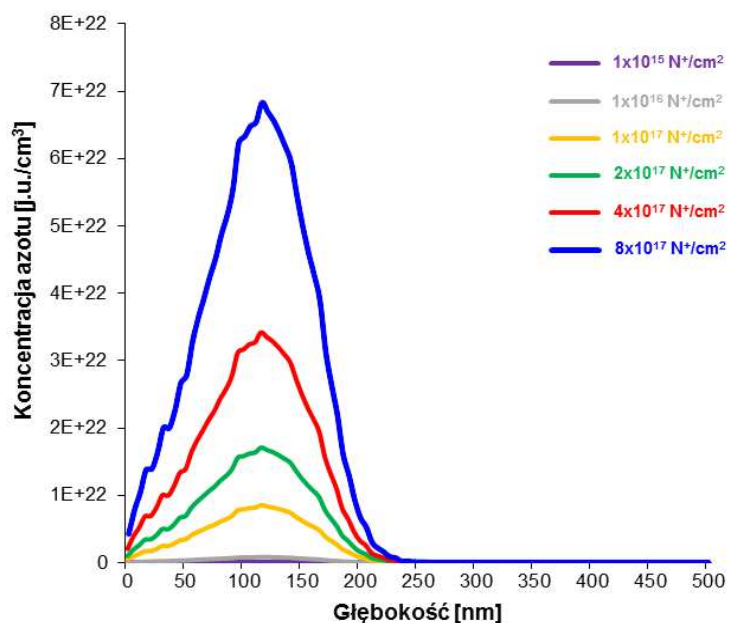
Rys. 41. Wynik symulacji rozkładu implantowanych jonów azotu do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr dla energii 150 keV



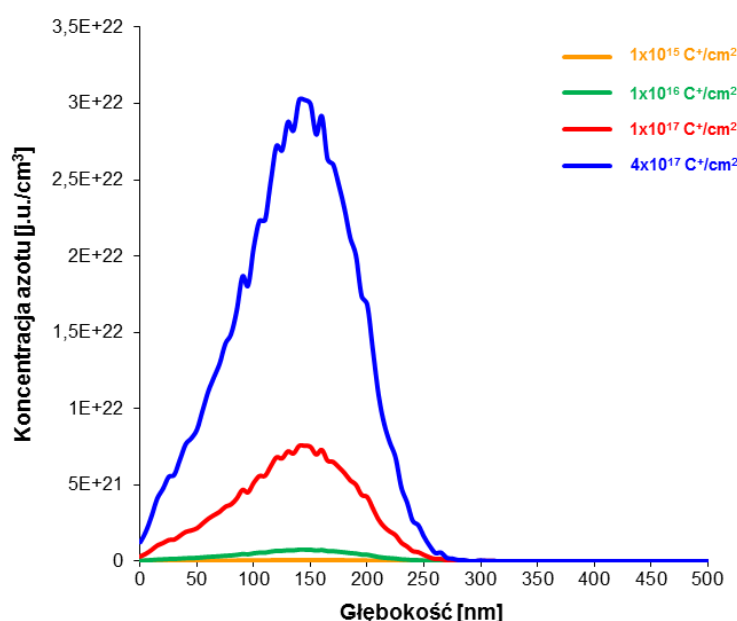


Rys. 42. Wynik symulacji rozkładu implantowanych jonów węgla do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr dla energii 75 keV

Energia oraz dawka jonów została dobrana odpowiednio do implantowanego pierwiastka oraz targetu. Zastosowanie za małej, bądź zbyt dużej energii może nie doprowadzić do powstania wydzielań typu TiN czy TiC, a wzrost twardości biomateriału może nastąpić w następstwie zdefektowania sieci krystalicznej targetu.



Rys. 43. Głębokościowy rozkład koncentracji jonów azotu w stopie Ti-13Nb-13Zr dla energii 150 keV w zależności od zastosowanych dawek implantacji jonowej



Rys. 44. Głębokościowy rozkład koncentracji jonów węgla w stopie Ti-13Nb-13Zr dla energii 75 keV w zależności od zastosowanych dawek implantacji jonowej

## 10.4. Obserwacje mikroskopowe

### 10.4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa i mikroskopia świetlna

Obserwacje mikroskopowe powierzchni badanych biomateriałów przeprowadzono za pomocą mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Powierzchnie badanych biomateriałów podczas badań tribologicznych w styku konforemnym (powierzchniowym) obserwowano za pomocą mikroskopu świetlnego (LM) typu Zeiss Neophot 2.

Obserwacje mikrostruktury stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po implantacji jonowej przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta FEG 250 firmy FEI na Politechnice Gdańskiej, na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej. Podczas obserwacji powierzchni stosowano powiększenia: x500, x1000, x2000 przy użyciu niskiego napięcia przyspieszającego wynoszącego 5 kV.

Ponadto przeprowadzono badania mikrostruktury stopu Ti-13Nb-13Zr za pomocą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD (*Electron Backscatter Diffraction Analysis*) oraz z wykorzystaniem metody FIB (*Focused Ion Beam*) za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) AURIGA CrossBeam Workstation firmy Carl Zeiss w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

Detektor EBSD (z ang. *Electron Backscatter Diffraction*), w który może być wyposażony elektronowy mikroskop skaningowy (SEM), wykorzystywany jest do analizy orientacji ziarn i tekstury. Próbka musi być nachylona pod bardzo małym kątem względem wiązki pierwotnej i detektora (najczęściej pod kątem  $70^\circ$  względem dna komory pomiarowej). Wiązka pierwotna jest chaotycznie rozpraszana na badanej próbce, jednakże część elektronów wstecznie rozproszonych zostaje sprężyste odbita zgodnie z prawem Bragga. Odbite elektrony ulegające dyfrakcji tworzą pary mocno rozwartych stożków, które odpowiadają konkretnym płaszczyznom krystalograficznym w badanej próbce. Na pokrytym luminoforem ekranie detektora EBSD stożki te są odwzorowane w postaci tzw. linii Kikuchiego. Ocena ich położenia pozwala wyznaczyć orientację kryształu lub wykonać mapy orientacji krystalograficznych.

Skaningowy mikroskop jonowy FIB (z ang. *Focused Ion Beam*) jest stosowany głównie w przemyśle półprzewodników, inżynierii materiałowej i biologii. FIB jest instrumentem naukowym, który ma kilka cech wspólnych ze skaningowym mikroskopem elektronowym. W SEM skupioną wiązkę elektronów wykorzystuje do obrazowania badanej próbki umieszczonej w jego komorze [224]. W metodzie FIB skupioną wiązkę elektronów (jonów galu) o regulowanej szerokości i energii (w zależności od obrabianego materiału) wykorzystuje się do wycinania próbek bardzo małej grubości (folii, lametek). Jony uderzając w próbkę powodują rozpylanie i usunięcie materiału w wybranym miejscu. Ze względu na bardzo małe rozmiary preparowanej próbki urządzenie jest wyposażone w mikroskop skaningowy, który umożliwia obserwację i kontrolę procesu wycinania próbki. Pozwala to na wycinanie z powierzchni wybranych obszarów dowolnych kształtów. Obraz w urządzeniu FIB powstaje dzięki sygnałom emitowanym przez elektrony wtórne wybite z badanej próbki.

#### 10.4.2. Ilościowa analiza składu chemicznego

Ilościowa analiza składu chemicznego powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po procesie implantacji jonowej na wybranych obszarach wykonana została na Politechnice Gdańskiej, na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta FEG 250 firmy FEI z detektorem EDS/EDX. Ponadto ilościową analizę składu chemicznego w obszarze śladów tarcia po przeprowadzonych testach tribologicznych w styku skoncentrowanym (punktowym) wykonano w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta FEG 250 firmy FEI z detektorem EDS/EDX.

Detektor EDS nazywany także detektorem EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer* - Spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego) to system analityczny instalowany w skaningowych (SEM) i transmisyjnych (TEM) mikroskopach elektronowych. Spektrometr ten rozszerza możliwości badawcze mikroskopów o dokładną i szybką analizę chemiczną (jakościową i ilościową) obserwowanych powierzchni.

Spektrometr wykorzystuje jeden z fizycznych efektów oddziaływania wiązki elektronów z próbką w mikroskopie skaningowym (lub transmisyjnym), który polega na tym, że atomy próbki wzbudzone elektronami emitują promieniowanie rentgenowskie. Obok promieniowania rentgenowskiego ciągłego, które nie jest wykorzystywane do analizy (stanowi ono tło pomiaru), wzbudzone jest również promieniowanie charakterystyczne. Cechuje je ściśle określona długość fali i wielkość energii, których wartości zależą tylko od rodzaju pierwiastków zawartych w badanej próbce. Wykorzystując energetyczny spektrometr z detektorem półprzewodnikowym można w sposób elektroniczny, na podstawie wielkości energii promieniowania charakterystycznego, dokonać identyfikacji pierwiastka i pomiaru jego ilości w próbce. Pozwala to z kolei na określenie składu chemicznego analizowanej próbki.

#### 10.4.3. Rentgenowska analiza składu fazowego stopu Ti-13Nb-13Zr

Dyfrakcja rentgenowska XRD (ang. *X-ray diffraction*) jest to metoda badawcza stosowana w wielu dziedzinach fizyki ciała stałego, krytalografii oraz badań materiałowych. Metoda badawcza umożliwia: określanie składu fazowego materiałów, jakościową analizę fazową, ilościową analizę fazową, pomiar naprężeń czy badanie tekstury materiałów polikrystalicznych [225, 226]. Metoda ta oparta jest na rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieni rentgenowskich, powstających wskutek

subtelnych interakcji tego promieniowania z chmurami elektronowymi atomów, tworzących analizowany kryształ. Na podstawie rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieniowania X przechodzącego przez kryształ pod różnymi kątami wyznacza się, korzystając z prawa Bragga, trójwymiarową mapę gęstości elektronowej w komórce elementarnej kryształu. Dalsza, matematyczna analiza tej mapy umożliwia między innymi: wyznaczenie pozycji i odległości cząsteczek względem siebie w sieci krystalicznej, położenia poszczególnych atomów względem siebie, ustalenie kątów i długości wiązań między atomami, ustalenie rozkładu gęstości chmur elektronowych wokół poszczególnych atomów. Wynikiem tej analizy są ślady (refleksy lub linie) dyfrakcyjne na tzw. dyfraktogramie, które tworzą odmienną sekwencję dla każdej substancji krystalicznej. Porównując otrzymany układ z katalogiem można zidentyfikować badane ciało. Wnikliwa analiza śladów dyfrakcyjnych pozwala nawet na uzyskanie tak szczegółowych informacji jak współrzędne atomów (lub jonów) w strukturze, czy dokładny opis budowy krystalicznej lub jej zmian powstałych w wyniku eksperymentów. W badaniach wykorzystywane są głównie dyfrakcyjne metody rentgenowskie związane z rozpraszaniem pod dużymi kątami WAXS (*Wide Angle X-ray Scattering*) i rozpraszaniem pod małymi kątami SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*). To ostatnie, czyli niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego pozwala także na badanie struktur złożonych z nanoobjektów, w tym obserwacji dynamiki tworzenia się takich struktur na powierzchni [227].

Badania składu fazowego próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr wykonano w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w Warszawie za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego SmartLab firmy Rigaku z goniometrem pionowym typu theta/theta, wyposażonego w lampę rentgenowską z anodą miedzianą (wytwarzającą promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ ). Pomiary przeprowadzono dla wybranych próbek w centralnym miejscu na płaskiej powierzchni w temperaturze pokojowej w geometrii ślizgowej dla wiązki równoległej, przy stałym kącie padania wiązki na powierzchnię próbki równym  $\omega = 2^\circ$ . Przyjęto następujące parametry pracy lampy rentgenowskiej: napięcie 40 kV, natężenie prądu 30mA. Dobór parametrów umożliwił, uzyskanie informacji na dyfraktogramach, które pochodzą głównie od warstwy blisko powierzchni próbki, a nie od podłoża.

## 10.5. Badania nanotwardości i modułu Younga stopu Ti-13Nb-13Zr

Właściwości nanometryczne materiału, jak na przykład nanotwardość i moduł Younga zmierzono metodą nanoindencji z zastosowaniem systemu NanoTest Vantage® firmy Micro Materials. Przed badaniami urządzenie zostało skalibrowane, a DAF (Diamond Area Function) wgłębnika określono dla każdego zastosowanego obciążenia. Ta procedura była stosowana na każdym etapie badań.

Pomiary nanotwardości i modułu Younga wykonano w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Świerku za pomocą nanoindentera NanoTest Vantage firmy Micro Materials. Powtórzenia pomiarów nanotwardości i modułu Younga wykonano na identycznym nanoindenterze NanoTest Vantage firmy Micro Materials w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Spajania na Politechnice Gdańskiej.

Do badań twardości oraz modułu Younga wykorzystano diamentowy wgłębnik Berkovicha stosując maksymalne obciążenie 6 mN. Badania prowadzone dla zakresu obciążenia 1-6 mN (6 indentów). Po każdym pełnym cyklu składającym się z obciążenia i odciążenia, obciążenie było zwiększane o 1 mN. Badanie polegało na wykonaniu sześciu zagłębień wgłębnika w sposób ciągły w zadanym obszarze na przekroju poprzecznym próbki. Dobór zakresu obciążeń umożliwił

uzyskanie penetracji węgelnika na głębokość od 40 do 240 nm w zależności od dawki jonów w celu zapewnienia pomiarów w strefie warstwy zaimplantowanej. Dla przyjętych parametrów pomiary nanotwardości oraz modułu Younga zostały powtórzone czterokrotnie.

Po każdym pełnym cyklu składającym się z obciążenia i odciążenia próbki, kreślony jest wykres obciążenia węgelnika w funkcji jego przemieszczenia będącego głębokością penetracji. Analiza właściwości mechanicznych oparta jest na metodzie Olivera i Parra. Metoda ta umożliwia obliczenie modułu sprężystości badanego materiału bezpośrednio z powstałej krzywej obciążenia. Dzięki badaniom nanoindentacyjnym uzyskuje się zredukowane wartości modułu Younga ( $E_r$ ), natomiast moduł Younga ( $E$ ) badanego materiału można obliczyć z wykorzystaniem zależności [228]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \sqrt{A}}$$

gdzie:

$$E_r - \text{zredukowany moduł sprężystości równy } \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

$E_i$  – moduł Younga badanego materiału,

$\nu$  – współczynnik Poissona badanego materiału,

$\nu_i$  – współczynnik Poissona materiału węgelnika (dla diamentu  $\nu = 0,07$ ),

$E$  – moduł Younga materiału węgelnika (dla diamentu  $E = 1141$ ),

$S$  – sztywność kontaktowa (tangens kąta nachylenia krzywej odciążania),

$A$  – powierzchnia kontaktu przy uwzględnieniu odkształcenia trwałego.

Pomiar nanotwardości:

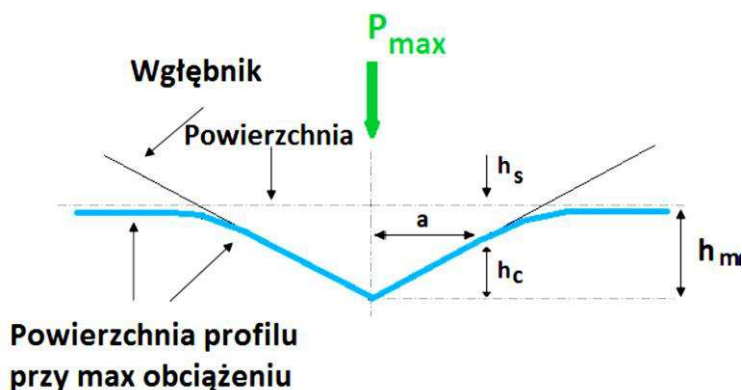
Mikrotwardość oznaczaną  $\mu HV$  określa się jako iloraz maksymalnej siły obciążającej węgelnik do powierzchni odcisku po odciążeniu badanego materiału [228]:

$$\mu HV = \frac{P_{max}}{A}$$

gdzie:

$P_{max}$  – siły obciążające węgelnik;

$A$  – powierzchnia odcisku wyznaczona jako funkcja głębokości  $h_c$ ,  $A = A(h_c)$ , gdzie  $h_c = h_{max} - h_s$



Rys. 45. Schemat zagłębienia węgelnika o idealnym stożkowym kształcie wierzchołka [228]

### 10.5.1. Badania tribologiczne stopu Ti-13Nb-13Zr w styku skoncentrowanym

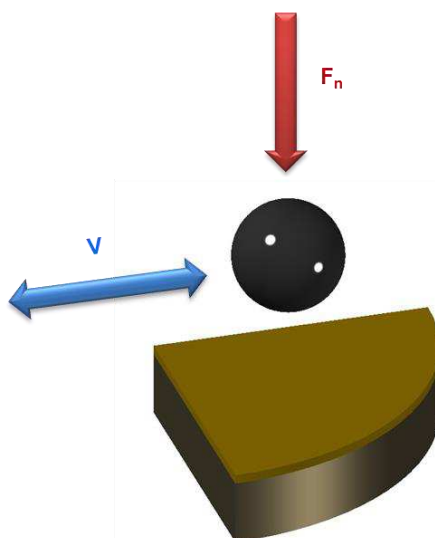
W celu określenia odporności na zatarcie warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonami azotu oraz węgla przeprowadzono badania tribologiczne w styku skoncentrowanym



na triboteście DUCOM TR-28M w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. W celu porównawczym wykonano badanie odporności na zatarcie nieimplantowanego stopu Ti-13Nb-13Zr w skojarzeniu z SiC. Badania tribologiczne przeprowadzono w węzle tarcia kula/powierzchnia płaska w ruchu posuwisto-zwrotnym bez środka smarującego. Do badań wykorzystano kulkę wykonaną z SiC o średnicy 5 mm, obciążoną siłą normalną 5 N, która ślizgała się po powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr z prędkością 0,01 m/s ruchem posuwisto-zwrotnym z częstotliwością 1 Hz. Współczynnik tarcia wyliczono dzieląc średnią wartość siły tarcia w przeciągu trwania testu przez wartość siły normalnej. Czas trwania testu wynosił 15 min. Na rys. 46 przedstawiono widok głowicy badawczej tribotestera DUCOM TR-28M. Natomiast widok 3D badanego węzła tarcia stop Ti-13Nb-13Zr / SiC przedstawiono na rys. 47.



Rys. 46. Widok głowicy badawczej tribotestera Ducom TR-28M (ITME)



Rys. 47. Widok 3D badanego modelu węzła tarcia: stop Ti-13Nb-13Zr / SiC



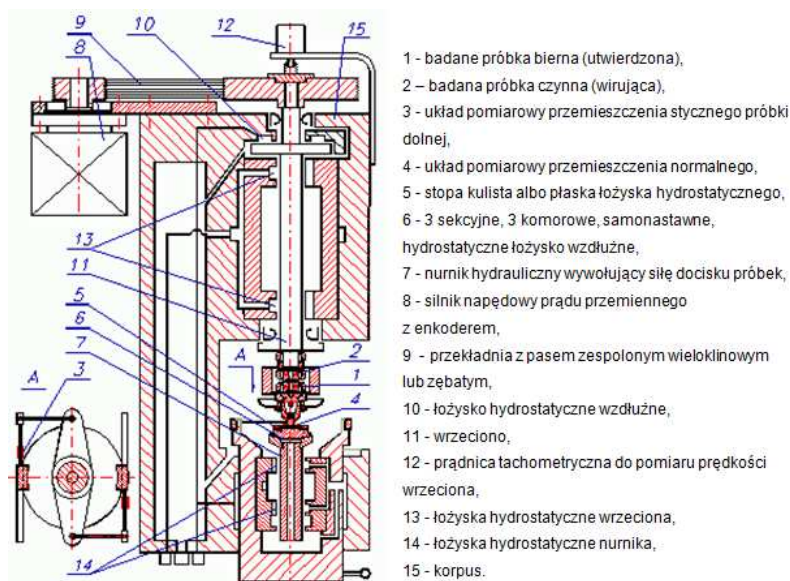
### 10.5.2. Badania tribologiczne stopu Ti-13Nb-13Zr w styku konforemnym

Do badań tribologicznych wykorzystano parę trącą złożoną ze stopu tytanu Ti-13Nb-13Zr oraz polietylenu o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej (PE-UHMW) firmy Poly Hi Solidur Deutschland GmbH. Próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr poddano badaniom tribologicznym przed i po implantacji jonowej.

Badania tribologiczne badanych par trących przeprowadzono za pomocą tribometru PT-3 w Katedrze Konstrukcji Maszyn i Pojazdów Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej. Tribometr PT-3 jest uniwersalną maszyną do badania tarcia ślizgowego i tocznego w warunkach ruchu obrotowego. Charakteryzuje się możliwością łatwej modyfikacji układu badawczego, przy dużej swobodzie kształtowania wymiennych części bez ingerencji w inne układy maszyny. Głównymi podzespołami tribometru są: głowica z układem badawczym, hydrauliczne układy zasilające, układ napędowy wrzeciona oraz komputerowy system sterujący – pomiarowy. Widok ogólny tribometru PT-3 zaprezentowano na rys. 48. Głowica badawcza stanowi podparcie dla wrzeciona (11) z kołem pasowym (9), napędzanego silnikiem elektrycznym za pośrednictwem przekładni pasowej (8). Do wrzeciona przymocowana jest próbka czynna (2), od której dociskana jest od dołu próbka bierna (1) za pomocą siłownika hydraulicznego ze sferycznym łożyskiem hydrostatycznym w koronie tłoka (14) [229]. Schemat głowicy tribometru PT-3 przedstawiono na rys. 49. Układ pomiarowy tribometru PT-3 pozwala na bardzo dokładny pomiar i rejestrację momentu tarcia, obciążenia, prędkości obrotowej, przyspieszeń stycznych i normalnych badanych próbek [19].

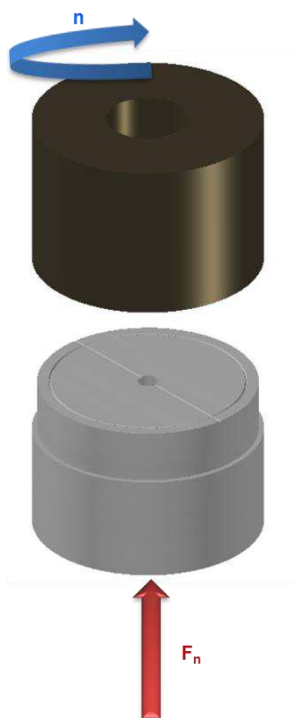


Rys. 48. Widok ogólny tribometru PT-3 [230]



Rys. 49. Schemat głowicy tribometru PT-3 [230]

Badany węzeł tarcia stanowi układ dwóch próbek w styku konforemnym. W górnym uchwycie tribometru mocowana była próbka czynna ze stopu Ti13Nb13Zr (wprawiana w ruch obrotowy - 2), natomiast w uchwycie dolnym mocowana była próbka bierna z PE-UHMW (utwardzona - 1). Widok 3D badanego modelu węzła tarcia przedstawiono na rys. 50.



Rys. 50. Widok 3D badanego modelu węzła tarcia: stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW

W oparciu o wcześniej przeprowadzone rozpoznawcze badania tribologiczne, dobrano następujące parametry do badań tribologicznych:

- obciążenie: 3,0 kN,
- prędkość obrotowa metalowej próbki: 10 obr/min,

- czas trwania testu: 6 h 43 min.

Badania tribologiczne powtórzone trzykrotnie przy zadanym obciążeniu. Całkowity czas trwania testu tribologicznego danego skojarzenia materiałowego został podzielony na interwały czasowe: 3, 10, 30, 60, 120 i 180 min. Badania prowadzono w środowisku cieczy symulującej płyn ustrojowy (roztwór Ringera). Skład chemiczny roztworu Ringera wykorzystanego do badań tribologicznych przedstawiono w tabeli 11. Temperatura płynu smarującego w trakcie badania wynosiła ok. 37°C.

Tabela 11. Skład chemiczny roztworu Ringera wykorzystanego do badań tribologicznych

Składnik	Stężenie [g/dm <sup>3</sup> ]
NaCl	8,6
KCl	0,3
CaCl	0,48

## 10.6. Badania struktury geometrycznej powierzchni metodą profilografowania

Badania topografii powierzchni 2D oraz 3D próbek przed i po badaniach tribologicznych w styku skoncentrowanym (punktowym) wykonano za pomocą profilometru stykowego Dektak 150 firmy Veeco w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

Analizie podano parametr chropowatości powierzchni 2D:

- Ra - średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej.

Pomiary chropowatości powierzchni Ra wykonano przed i po procesie implantacji jonowej na odcinku 2 mm, które powtórzone 6 razy dla wszystkich badanych powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr.

Ocenę topografii powierzchni (3D) dokonano na podstawie wyznaczonych parametrów chropowatości powierzchni badanego biomateriału:

- Sa - średnia arytmetyczna rzędnych profilu 3D,
- Sq - średnia kwadratowa rzędnych profilu 3D.

Długość obszaru skanowania próbki była w zakresie 2 mm do 3,7 mm, natomiast szerokość obszaru skanowania wynosiła 1 mm. Obszar skanowania zawsze obejmował 3 ślady wytarcia na powierzchni badanej próbki. Na podstawie otrzymanych wyników topografii powierzchni 3D wyznaczono profile przekroju poprzecznego śladów wytarcia badanych próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po testach tribologicznych oraz obliczono pole powierzchni przekroju poprzecznego śladów wytarcia badanych próbek za pomocą oprogramowania Vision.

W celu oceny struktury geometrycznej powierzchni badanych próbek przed i po testach tribologicznych w styku konforemnym (powierzchniowym) zmierzono profile falistości oraz chropowatości ich powierzchni za pomocą profilometru stykowego Hommel Etamic T8000 firmy Jenoptik w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Spajania Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej. Ocenę struktury geometrycznej powierzchni badanych biomateriałów przeprowadzono na podstawie zmierzonych profili chropowatości Ra (średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej) oraz obliczonego parametru chropowatości Rz (maksymalna wysokość profilu chropowatości). Do pomiarów zastosowano końcówkę pomiarową o promieniu 2 μm.

Pomiary chropowatości powierzchni badanych próbek wykonano przed i po testach tribologicznych, każdorazowo na odcinku 1,25 mm. Natomiast pomiar profili falistości Wt (maksymalna wysokość profilu falistości) wykonano na odcinku o długości 4 mm, który obejmował specjalnie w tym celu wykonany rowek obwodowy na powierzchni czołowej próbki. Pomiary chropowatości i falistości

powierzchni badanych materiałów powtórzono 6-krotnie. Profile te, otrzymane przed badaniami tribologicznymi posłużyły jako baza odniesienia, względem której oceniano wartość zużycia poprzez tarcie badanych biomateriałów. Ponadto w celu ilościowej oceny zużycia poprzez tarcie badanych biomateriałów obliczono pole powierzchni rowka obwodowego na powierzchni czołowej próbki przed i po testach tribologicznych za pomocą oprogramowania Hommel Map.

## 11. Wyniki badań

### 11.1. Badania mikrostrukturalne

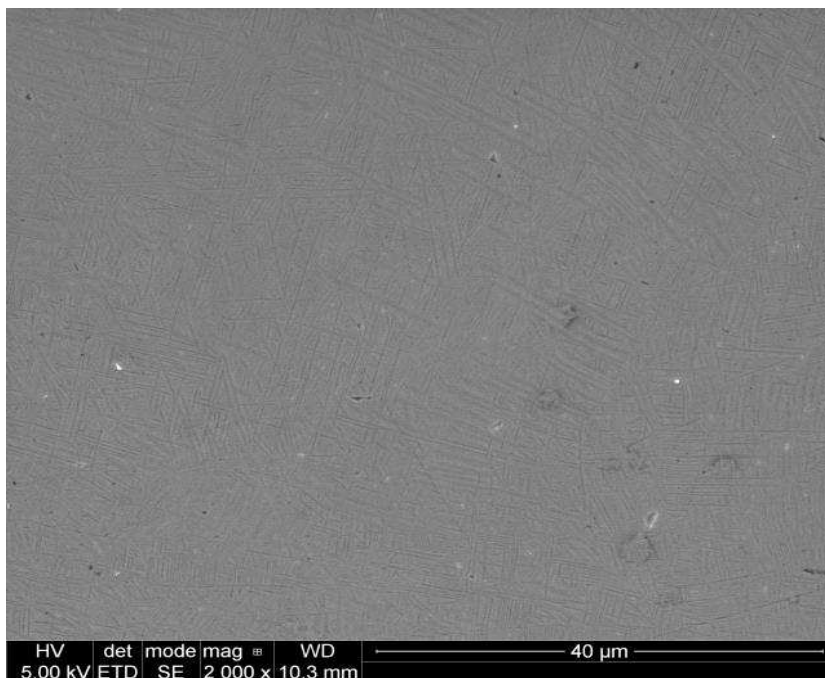
#### 11.1.1. Stop Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy

W stopie Ti-13Nb-13Zr następuje przemiana  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ , dla której temperatura końca przemiany wynosi  $735^{\circ}\text{C}$  [70, 108]. W mikrostrukturze stopu poniżej temperatury przemiany występuje niewielka ilość fazy  $\alpha$ , natomiast po przekroczeniu temperatury końca przemiany fazowej stop Ti-13Nb-13Zr ma strukturę jednofazową  $\beta$ .

W stopach Ti-Nb-Zr można zaobserwować dwa różne typy struktury martenzytycznej:  $\alpha'$  (heksagonalną) oraz  $\alpha''$  (ortorombową), których występowanie jest zależne od zawartości pierwiastków stopowych stabilizujące fazę  $\beta$  oraz przeprowadzonej obróbki cieplnej. Wyższa zawartość dodatków stopowych stabilizujących fazę  $\beta$  sprzyja formowaniu się fazy  $\alpha''$ , a nie fazy  $\alpha'$ . Na podstawie analizy dwuskładnikowego układu równowagi fazowej Ti-Nb, można wnioskować, że granica występowania fazy  $\alpha'$  wynika z udziału Nb w ilości do 11% masowych. Powyżej 11% masowych Nb formuje się faza  $\alpha''$ . Natomiast tworzenie się fazy  $\alpha'$  w stopie Ti-13Nb-13Zr sugeruje, że obecność Zr prawdopodobnie przesunęła granicę występowania fazy  $\alpha'$  do wyższych zawartości Nb w ilości 13-16% mas. [70, 108].

Badania mikrostruktury wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta FEG 250 firmy FEI. Badania mikrostrukturalne oraz ilościową analizę składu chemicznego stopu Ti-13Nb-13Zr przeprowadzono na zglądach metalograficznych, wykonanych na przekrojach wzdłużnych (równoległych do osi pręta).

Na rys. 51 przedstawiono mikrostrukturę stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy. W mikrostrukturze stopu Ti-13Nb-13Zr zaobserwowano drobne, iglaste wydzielenia fazy  $\alpha'$  o strukturze martenzytycznej w osnowie fazy  $\beta$  z ledwo widocznymi granicami ziaren. Długość iglastych wydzieleni fazy  $\alpha'$  na przekroju poprzecznym oraz wzdłużnym wynosiła ok.  $3\div 4\ \mu\text{m}$ , natomiast ich szerokość ok.  $250\div 400\ \text{nm}$ .

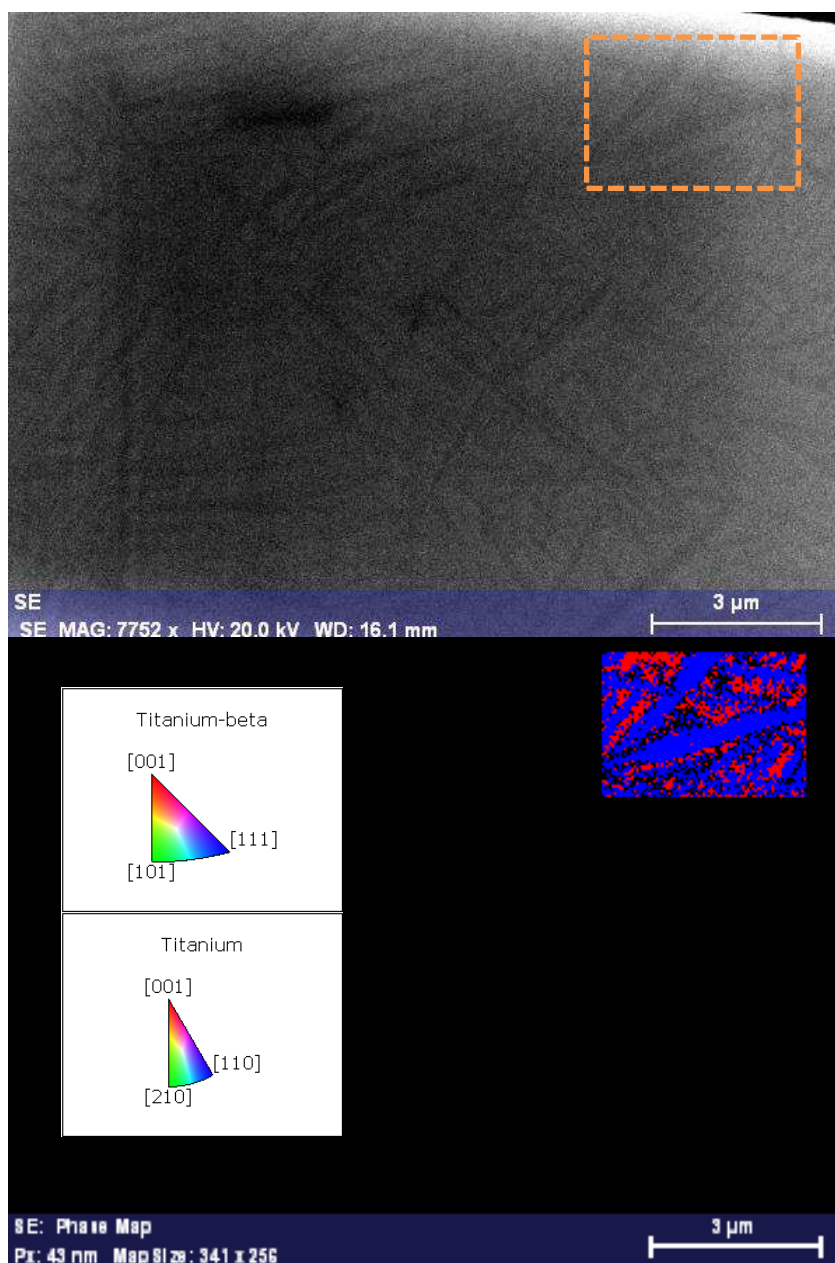


Rys. 51. (SEM) Widok mikrostruktury powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy, pow.: 2000x



Ponadto przeprowadzono badania mikrostruktury stopu Ti-13Nb-13Zr za pomocą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD oraz z wykorzystaniem metody FIB z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) AURIGA CrossBeam Workstation firmy Carl Zeiss.

Analiza orientacji ziaren i tekstury w stopie Ti-13Nb-13Zr wykonana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w detektor EBSD wykazała obecność fazy  $\alpha'$  o strukturze heksagonalnej gęsto upakowanej (HCP, *hexagonal close packed*) w postaci iglastych wydzieli oraz fazy  $\beta$  o strukturze kubicznej przestrzennie centrowanej (BCC, *body centered cubic*) jako osnowy. Wyniki analizy za pomocą detektora EBSD przedstawiono na rys. 52.

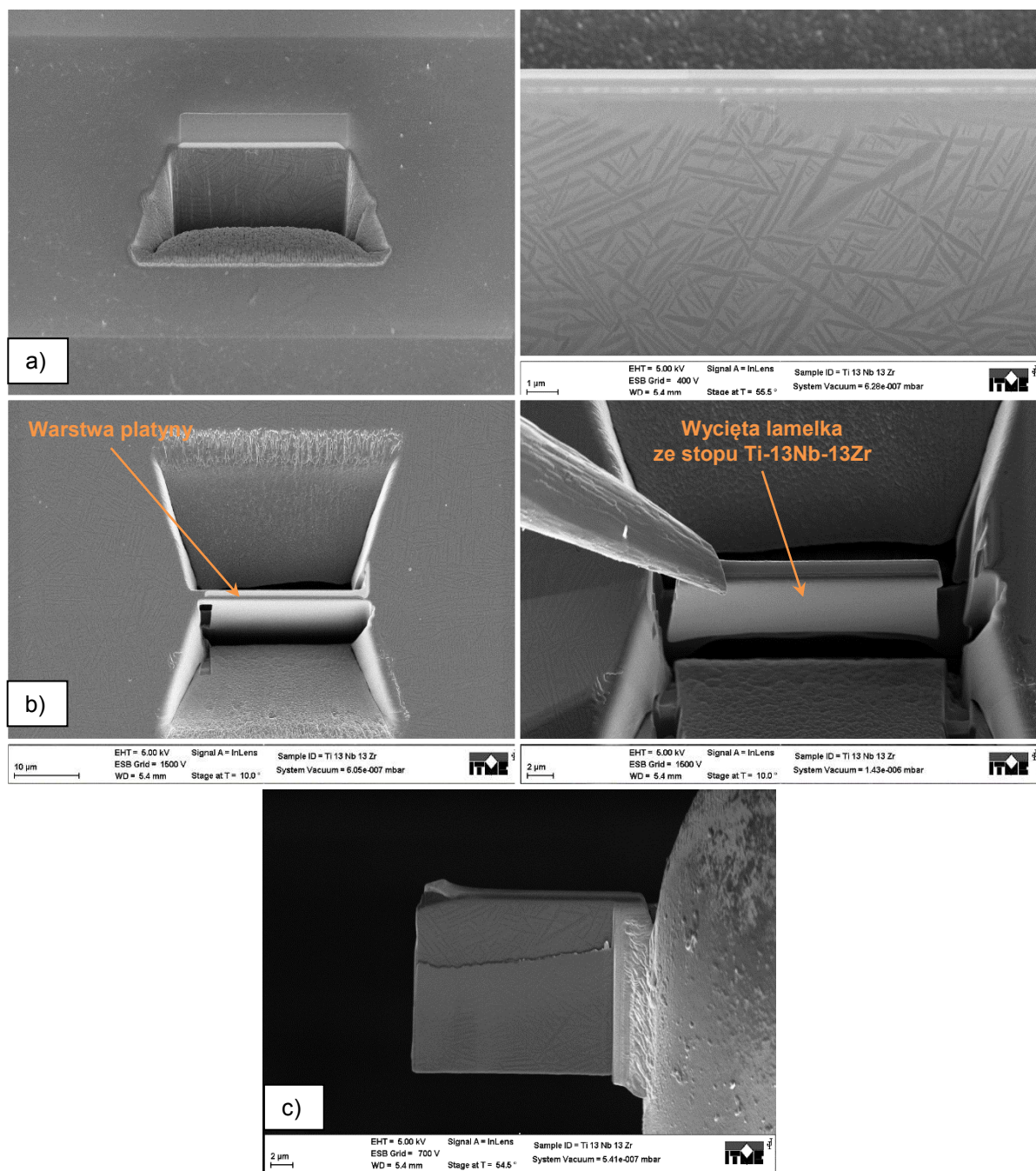


Rys. 52. Wynik analizy orientacji ziaren i tekstury w stopie Ti-13Nb-13Zr

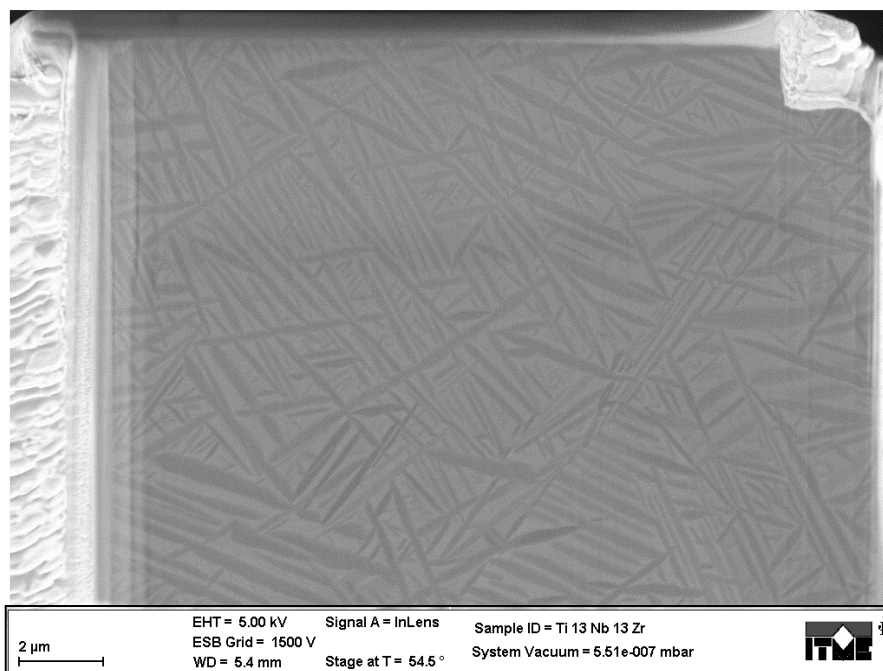
Do obserwacji mikrostruktury stopu Ti-13Nb-13Zr za pomocą metody FIB pobrano próbkę w postaci lamelki o wymiarach 20x20  $\mu\text{m}$  z przekroju poprzecznego zglądu metalograficznego stopu Ti-13Nb-13Zr. Etapy wykonania lamelki metodą FIB przedstawiono na rys. 53, natomiast widok mikrostruktury stopu Ti-13Nb-13Zr w przekroju poprzecznym na rys. 54.



Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe nie wykazały różnic w mikrostrukturze stopu Ti-13Nb-13Zr w zależności od badanego przekroju próbki.



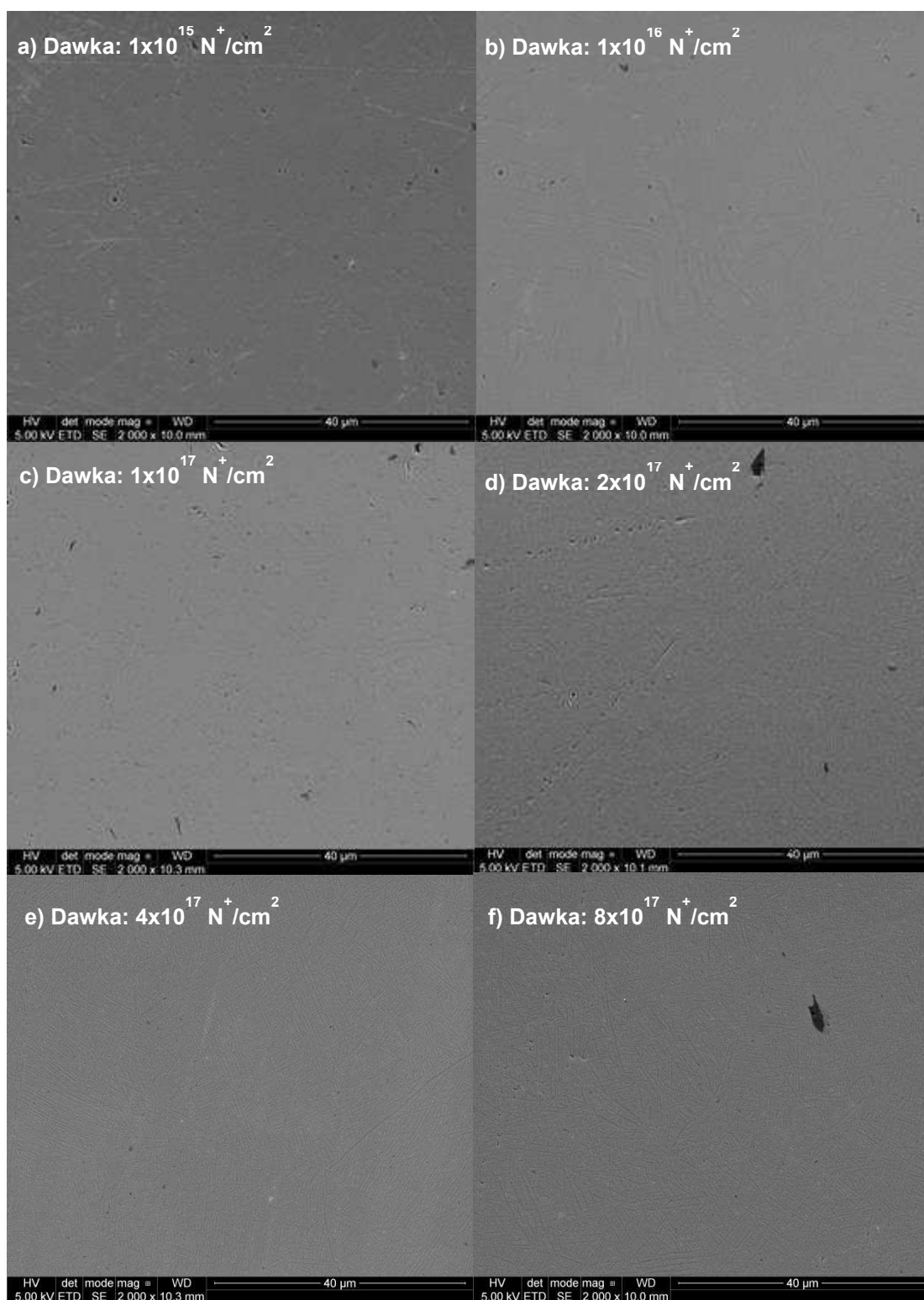
Rys. 53. Etapy przygotowania lamelki ze stopu Ti-13Nb-13Zr z wykorzystaniem metody FIB (Focused ion beam): a) wytypowany obszar do badań pokryty warstwą platyny, b) wycinanie lamelki oraz przeniesienie jej z materiału rodzimego na siateczkę za pomocą igły, c) pocienianie lamelki



Rys. 54. (FIB-SEM) Widok mikrostruktury powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy – przekrój poprzeczny

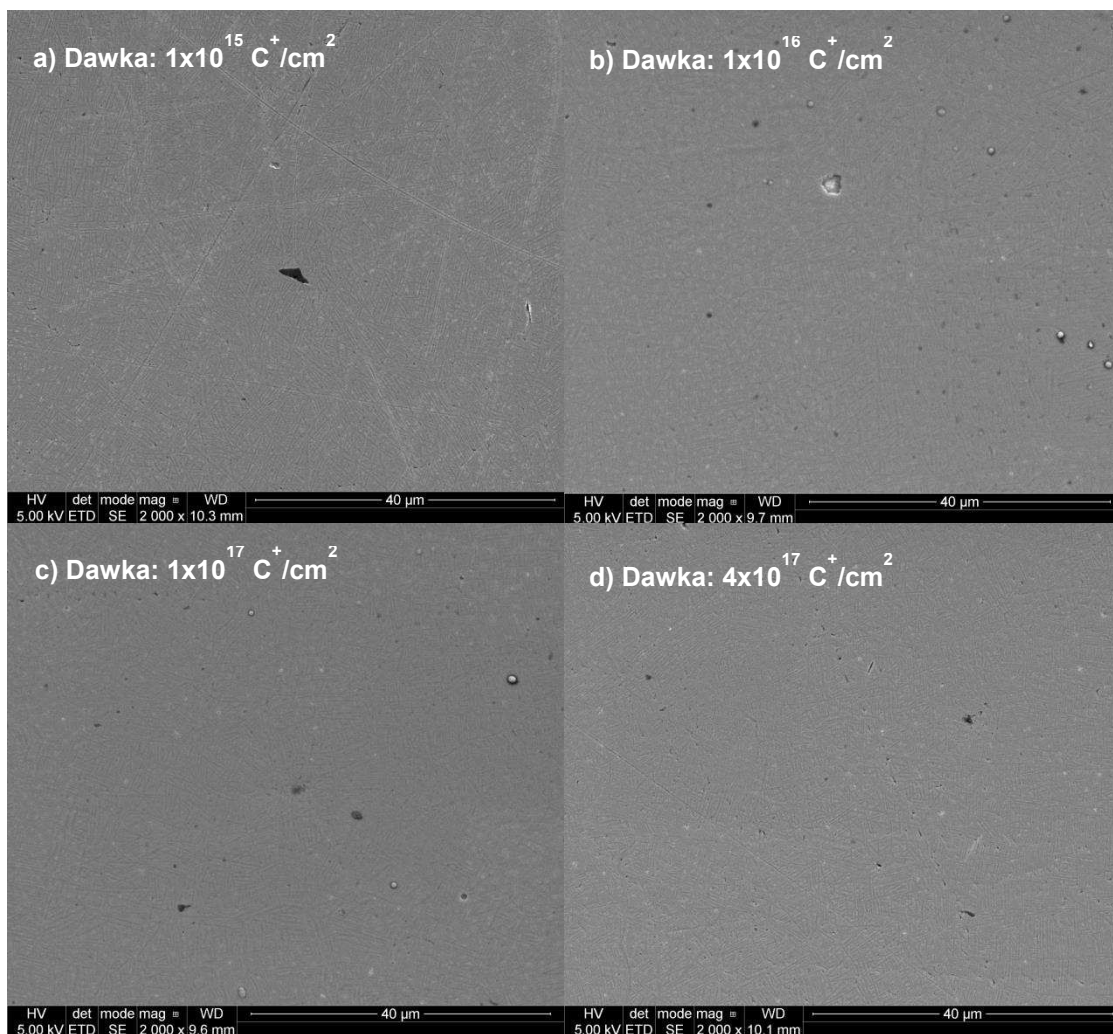
### 11.1.2. Stop Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej

Badania mikrostruktury powierzchni próbek po procesie implantacji jonowej wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przy użyciu niskiego napięcia przyspieszającego wynoszącego 5 kV, w celu uzyskania największej ilości szczegółów obserwowanej powierzchni oraz jak najmniejszej głębokości penetracji elektronów w badaną próbkę. Przeprowadzono obserwacje mikrostruktury powierzchni próbek stopu tytanu na przekrojach wzdłużnych po procesie implantacji jonowej dla wszystkich zastosowanych parametrów procesu. Widok mikrostruktury próbek po implantacji jonami azotu dla wszystkich zastosowanych dawek jonów/cm<sup>2</sup> przedstawiono na rysunkach 55a-f, zaś na rysunkach 56a-d zaprezentowano mikrostrukturę próbek po implantacji jonami węgla dla wszystkich zastosowanych dawek jonów/cm<sup>2</sup>. Po wykonaniu implantacji jonowej nie zaobserwowano istotnych zmian w mikrostrukturze dla żadnej z badanych próbek. Na powierzchniach czołowych próbek widoczne są niewielkie rysy, które powstały podczas szlifowania oraz polerowania. Ponadto na powierzchniach próbek po implantacji jonami C<sup>+</sup> zauważono bardzo drobne, białe, kuliste wydzielenia, które mogą świadczyć o wytworzeniu tlenku tytanu na ich powierzchni.



Rys. 55. (SEM) Widok mikrostruktury powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej przy zastosowanych dawkach jonów/cm<sup>2</sup>: a)  $1 \times 10^{15} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ , b)  $1 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ , c)  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ , d)  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ , e)  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ , f)  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ , pow.: 2000x





Rys. 56. (SEM) Widok mikrostruktury powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej przy zastosowanych dawkach jonów/cm<sup>2</sup>: a) 1x10<sup>15</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, b) 1x10<sup>16</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, c) 1x10<sup>17</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, d) 4x10<sup>17</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, pow.: 2000x

Strefa oddziaływania wiązki elektronów z powierzchnią badanej próbki ma kształt gruszki, której szerokość i głębokość zależy od energii wiązki oraz gęstości badanego podłoża. Najważniejszymi typami sygnałów emitowanych przez badaną próbkę są elektrony wtórne oraz elektrony wstecznie rozproszone. Sygnały te są generowane z określonej głębokości materiału. Zakres penetracji elektronów w badaną próbkę można obliczyć z zależności Kanaya i Okayama [231]:

$$R = \frac{0,0276 \cdot M}{Z^{0,89} \cdot \rho} \cdot E^{1,67} [\mu m]$$

gdzie: M – masa atomowa [g/mol],  
E – energia wiązki pierwotnej [kv],  
Z – liczba atomowa,  
P – gęstość [g/cm<sup>3</sup>].

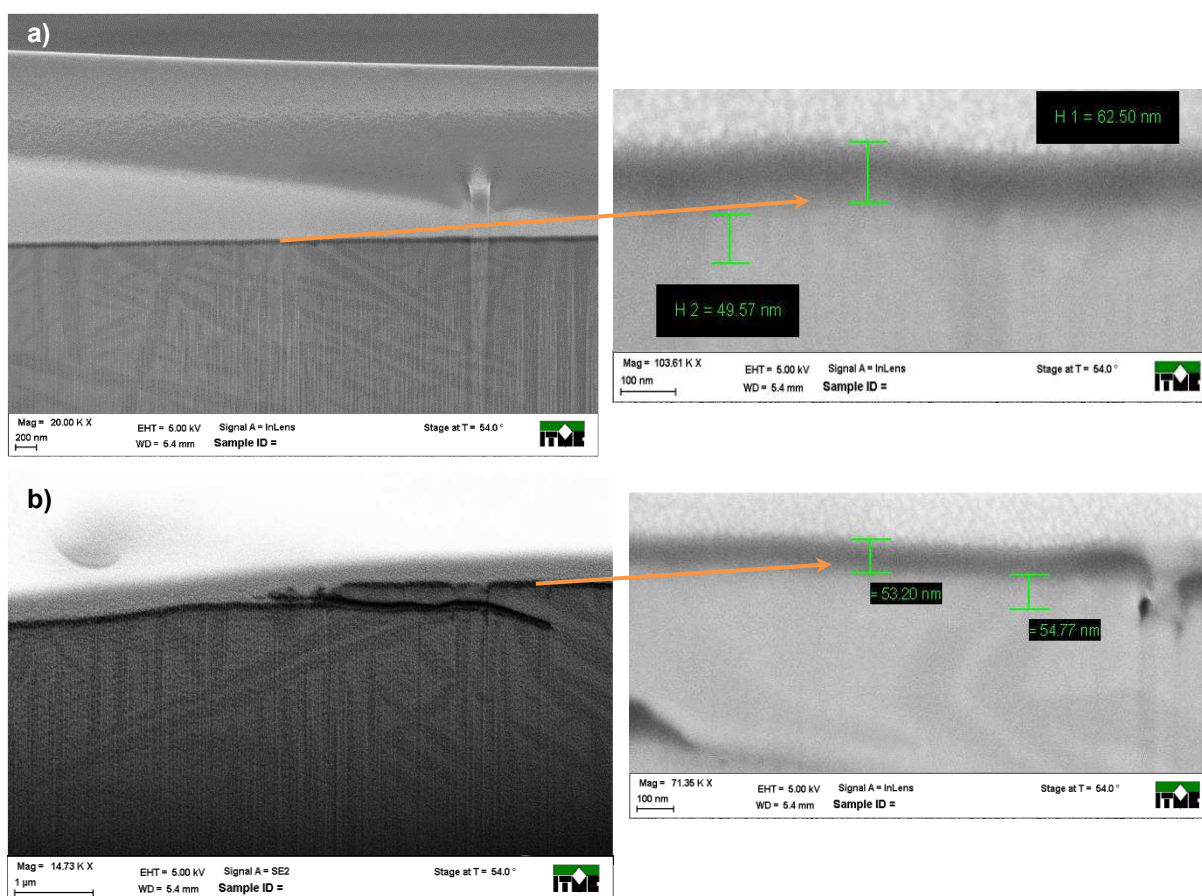
Głębokość penetracji elektronów w materiale tarczy tytanowej przy użyciu niskiego napięcia przyspieszającego rzędu 5 kV z zależności Kanaya i Okayama wynosi R = 0,27 μm (270 nm), natomiast sygnał elektronów wtórnych (SE – secondary electron) pochodzi z płaszczyzny próbki w odległości 15-50 nm od jej powierzchni.

Brak identyfikacji zmian w obrazie mikrostruktury stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej może być spowodowane sygnałem pochodzącym z pogranicza warstwy zaimplantowanej i podłoża

lub z powstaniem nonkrystalicznych wydzielań typu: TiN, TiC w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr, poniżej zdolności rozdzielczej mikroskopu.

Ponadto przeprowadzono obserwacje mikrostruktury przekroju warstwy wierzchniej za pomocą skaningowej mikroskopii jonowej (FIB) dla próbek otrzymanych przy najwyższej zastosowanej dawce implantacji jonów:  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (rys. 57a) oraz  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  (rys. 57b).

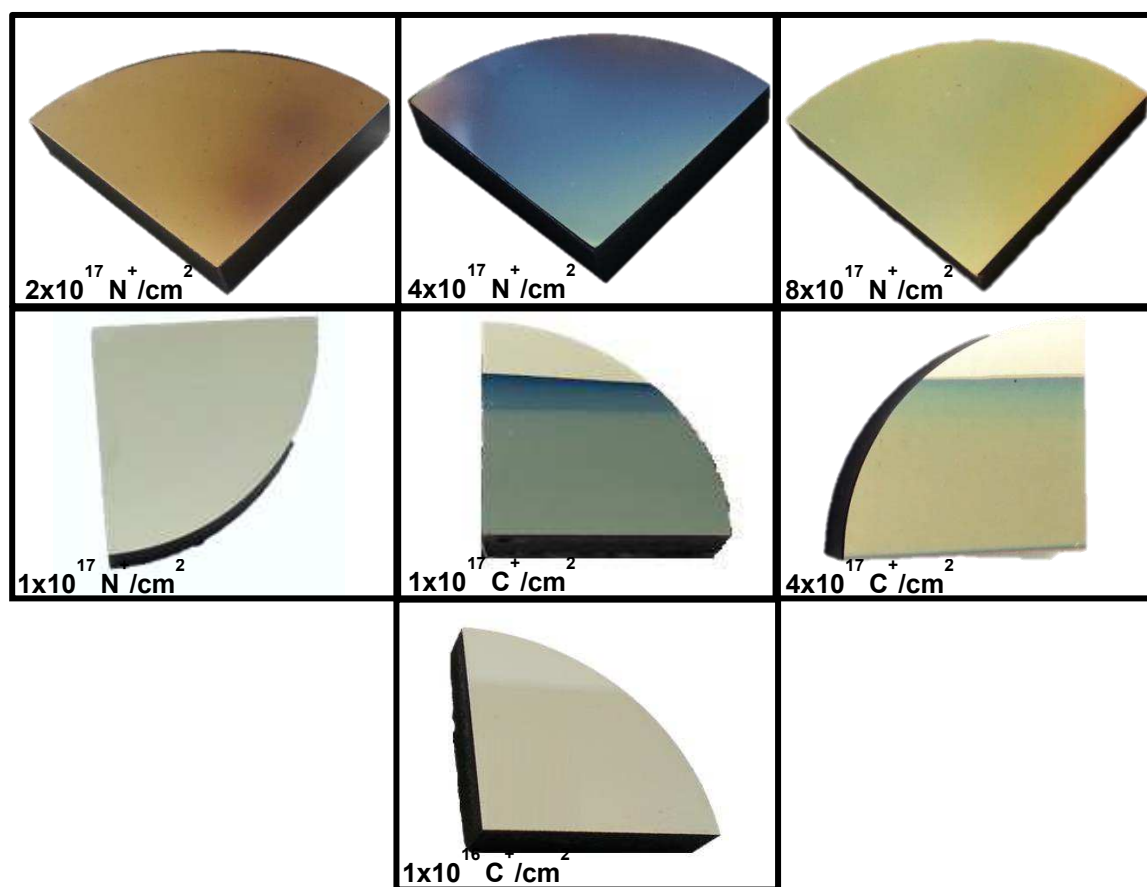
Grubość strefy zaimplantowanej w obydwu badanych próbkach była trudna do oceny ze względu na brak wyraźnej granicy pomiędzy nią a podłożem. Na przekroju poprzecznym obu badanych próbek zauważono niewyraźny podział na zewnętrzną, ciemniejszą strefę o grubości ok. 50 nm oraz wewnętrzną, jaśniejszą strefę również o grubości ok. 50 nm. Ponadto w próbce po zastosowaniu najwyższej dawki jonów węgla rzędu  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  zaobserwowano mikropęknięcia zainicjowane w warstwie wierzchniej.



Rys. 57. (FIB-SEM) Widok mikrostruktury powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej – przekrój poprzeczny: a)  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , b)  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$

Po procesie implantacji jonowej wykonano zdjęcia makrostruktury powierzchni wybranych próbek stopu Ti-13Nb-13Zr, które przedstawiono na rys. 58. Warstwy zaimplantowane mają zróżnicowany kolor w zależności od rodzaju pierwiastka implantowanego oraz zastosowanej dawki implantacji jonowej. Na powierzchniach próbek po implantacji jonami azotu przy zastosowanych dawkach:  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  zaobserwowano barwę złotą, niebieską oraz pomarańczowo-brązową, która wskazuje na powstanie warstwy TiN w wyniku procesu implantacji jonowej. Właściwości optyczne warstw TiN zależą od stosunku atomów azotu i tytanu w różnych fazach TiN. W przypadku implantacji jonami węgla uzyskano warstwę w kolorze brązowym oraz niebiesko-zieloną dla dawek:  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $2 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ . Zabarwienie brązowe

powierzchni czołowej próbki wskazuje na uzyskanie warstwy węglowej podczas procesu implantacji jonowej, natomiast barwa niebiesko-zielona może wskazywać na utlenienie się stopu Ti-13Nb-13Zr podczas procesu implantacji jonowej.



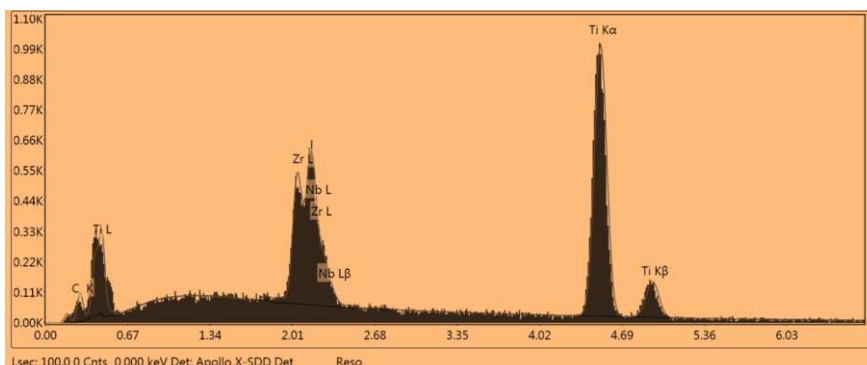
Rys. 58. Widok powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej dla wybranych dawek implantacji jonowej

### 11.1.3. Ilościowa analiza składu chemicznego stopu Ti-13Nb-13Zr

Ilościową analizę składu chemicznego stopu Ti-13Nb-13Zr przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta FEG 250 firmy FEI, wyposażonego w detektor EDS. Badanie składu chemicznego wykonano dla wszystkich badanych próbek w celu określenia wpływu implantacji jonowej na mikrostrukturę stopu Ti-13Nb-13Zr. W celach porównawczych wykonano ilościową analizę składu chemicznego stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy. Na rysunkach 59÷67 przedstawiono uzyskane wyniki.

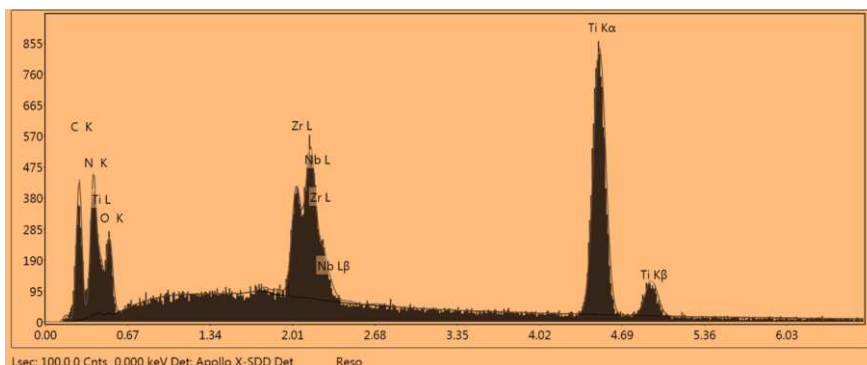
Po analizie wyników zauważono, że wraz ze wzrostem dawki implantacji jonów  $C^+/cm^2$  wzrasta stężenie węgla w warstwie wierzchniej badanego stopu, taką samą tendencję zauważono dla próbek po implantacji jonami azotu. Ponadto przy najniższej dawce  $1 \times 10^{15} C^+/cm^2$  zaobserwowano ilość węgla porównywalną, jak w próbce ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy. Dla dawki  $1 \times 10^{15} C^+/cm^2$  zarejestrowano wzrost stężenia tlenu w warstwie wierzchniej badanej próbki.





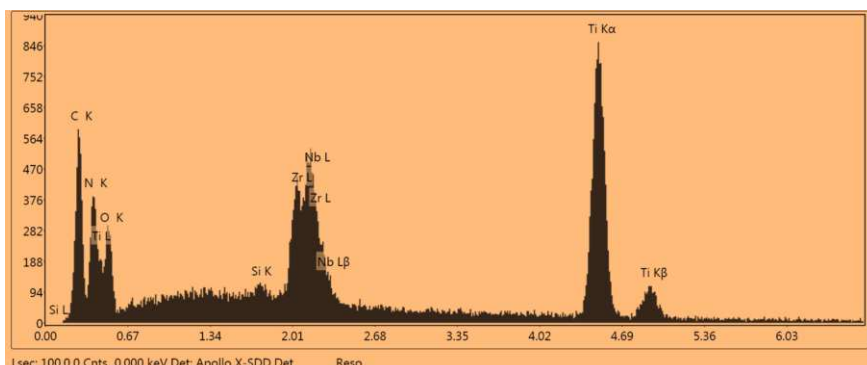
Pierwiastek	[%] masowy
C K	2,46
ZrL	12,58
NbL	11,79
TiK	73,17

Rys. 59. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy



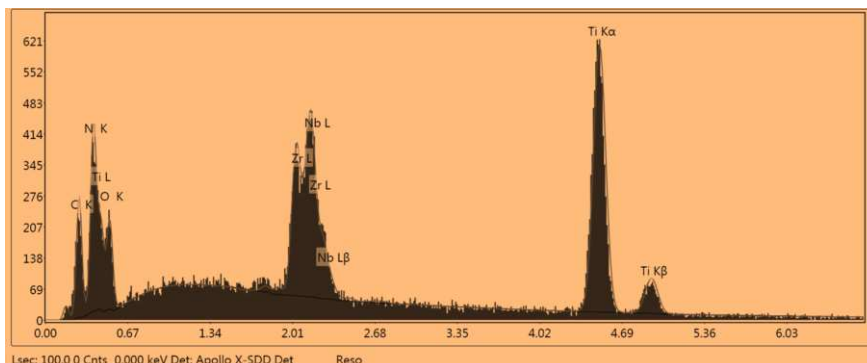
Pierwiastek	[%] masowy
C K	7,62
N K	11,35
O K	2,77
ZrL	10,34
NbL	11,71
TiK	56,21

Rys. 60. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV



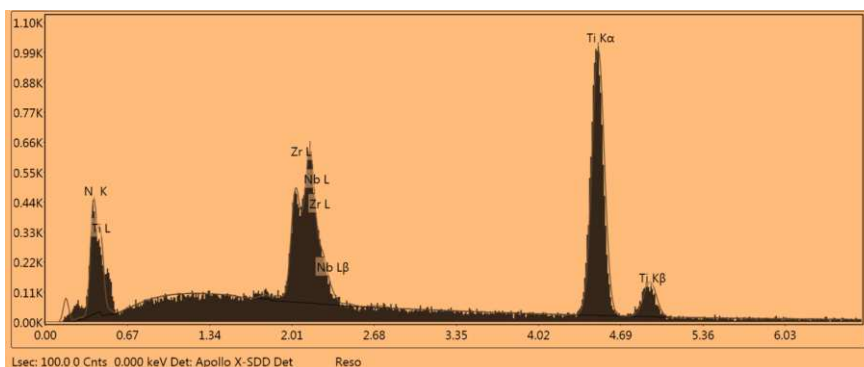
Pierwiastek	[%] masowy
C K	11,79
N K	9,57
O K	3,08
ZrL	10,83
NbL	10,92
TiK	53,81

Rys. 61. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV



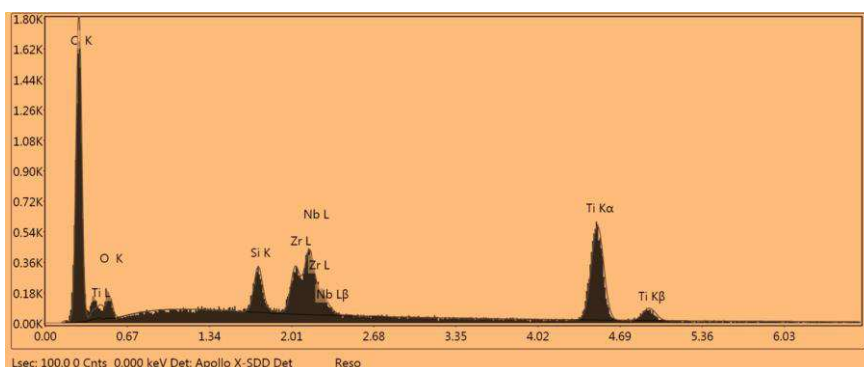
Pierwiastek	[%] masowy
C K	8,24
N K	9,94
O K	3,42
ZrL	10,89
NbL	11,47
TiK	56,04

Rys. 62. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV



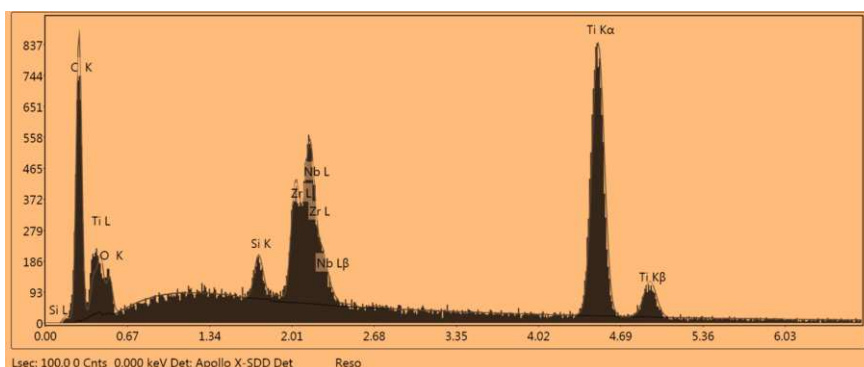
Pierwiastek	[%] masowy
N K	5,63
ZrL	10,78
NbL	12,07
TiK	71,52

Rys. 63. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV



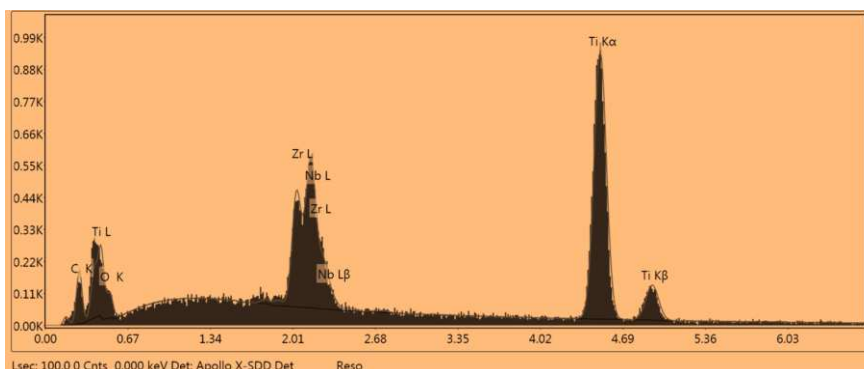
Pierwiastek	[%] masowy
C K	36,62
O K	3,77
SiK	2,77
ZrL	7,24
NbL	8,26
TiK	41,34

Rys. 64. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV



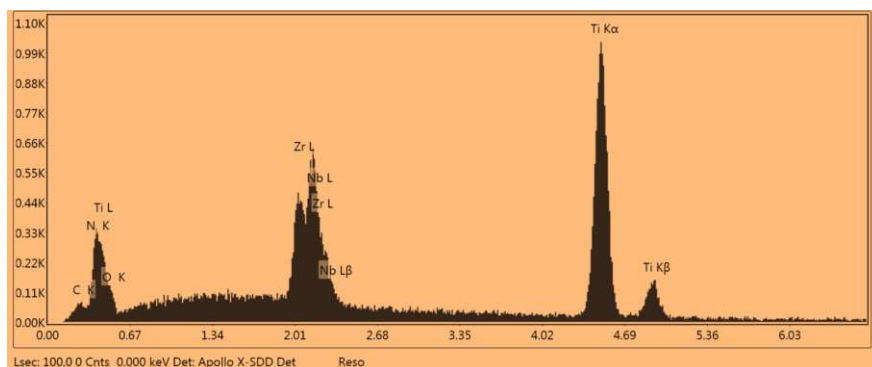
Pierwiastek	[%] masowy
C K	18,34
O K	6,13
SiK	1,29
ZrL	9,13
NbL	9,1
TiK	56,01

Rys. 65. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV



Pierwiastek	[%] masowy
C K	4,43
O K	2,7
ZrL	10,81
NbL	11,64
TiK	70,42

Rys. 66. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV



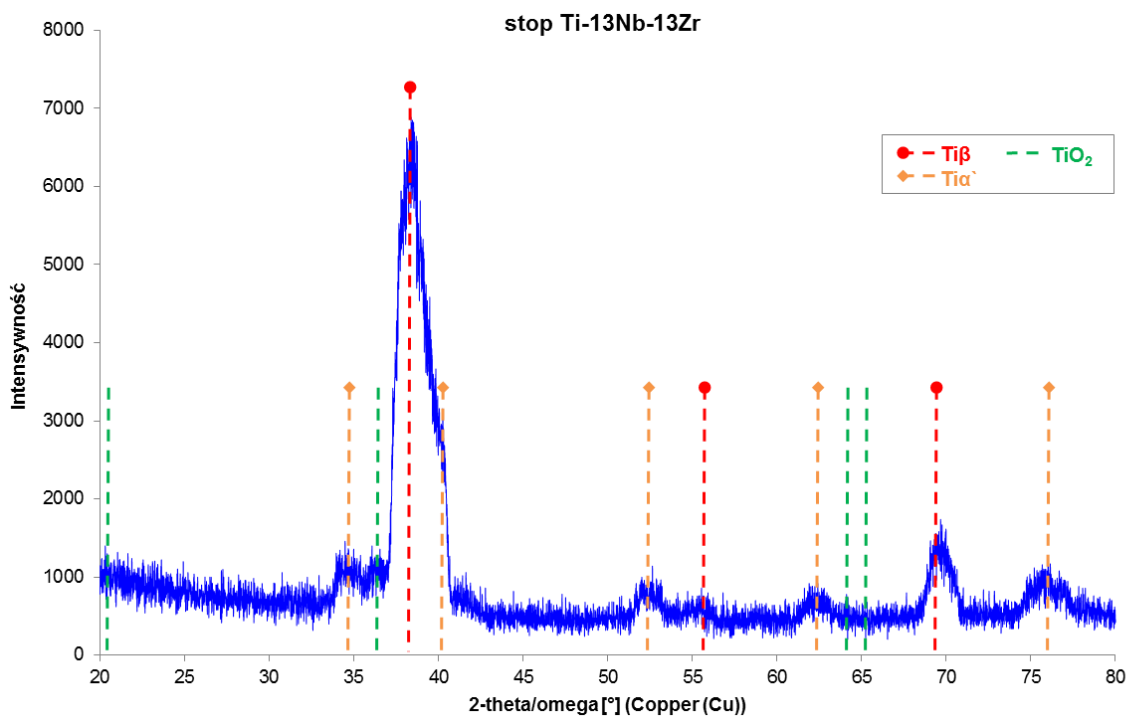
Pierwiastek	[%] masowy
C K	2,16
N K	4,32
O K	2,64
ZrL	10,54
NbL	11,29
TiK	69,05

Rys. 67. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV

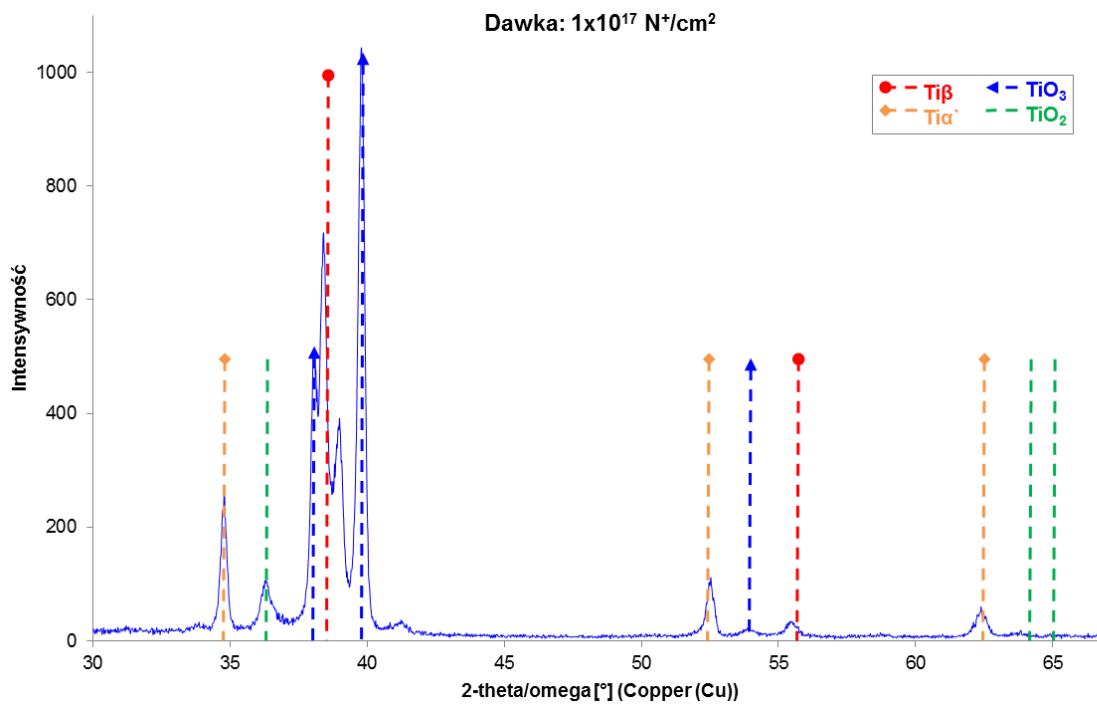
## 11.2. Rentgenowska analiza składu fazowego stopu Ti-13Nb-13Zr

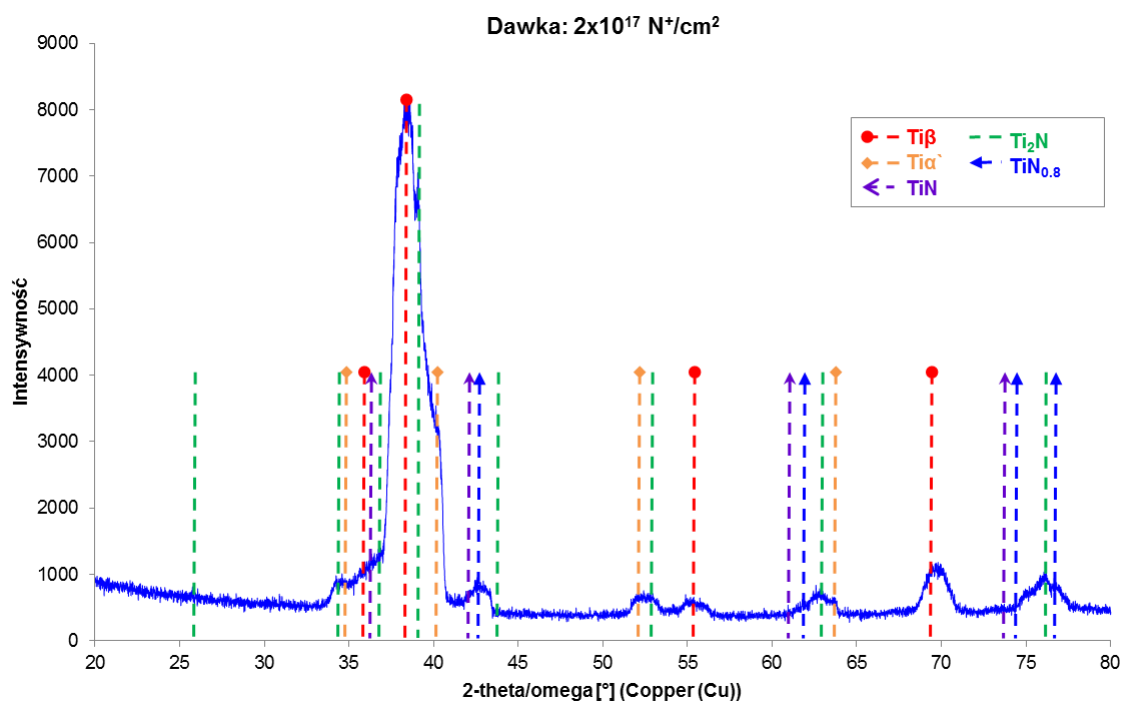
Warstwę wierzchnią stopu tytanu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz po implantacji jonami węgla oraz azotu poddano analizie składu fazowego. Badanie składu fazowego przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego SmartLab firmy Rigaku z goniometrem pionowym theta/theta z lampą rentgenowską z anodą miedzianą (stosując promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ ). Otrzymane profile dyfrakcyjne przedstawiono na rysunkach 68÷76.

Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazały obecność faz:  $\text{Ti}\alpha'$ , która krystalizuje w układzie HCP oraz  $\text{Ti}\beta$ , która krystalizuje w układzie BCC we wszystkich badanych próbkach. Ponadto w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy zarejestrowano również piki tlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ). Z przeprowadzonej analizy fazowej dla próbek po implantacji jonami węgla zauważono obecność pików charakterystycznych dla:  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , nie zaobserwowano jednak fazy  $\text{TiC}$ . Intensywność pików  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  jest porównywalna dla zastosowanych dawek jonów/ $\text{cm}^2$ :  $1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  (rys. 73–75). W przypadku największej zastosowanej dawki  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  następuje osłabienie intensywności piku  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (rys. 76). Słaby pik charakterystyczny dla  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  zaobserwowano dla wszystkich zastosowanych dawek implantacji  $\text{C}^+/\text{cm}^2$ , jego intensywność nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem zastosowanej dawki jonów  $\text{C}^+/\text{cm}^2$ . Widma dyfrakcyjne dla próbek po implantacji jonami azotu przy najniższych dawkach:  $1 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  były porównywalne do widma dyfrakcyjnego warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy. Ponadto przy zastosowaniu najmniejszych dawek jonów  $\text{N}^+/\text{cm}^2$  do stopu Ti-13Nb-13Zr nie zarejestrowano pików od fazy  $\text{TiN}$ . W próbce stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji dawką  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  również ukazał się silny pik charakterystyczny dla  $\text{TiO}_3$ . Obecność pików pochodzących od faz:  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$  oraz  $\text{TiN}_{0,8}$  zaobserwowano po implantacji jonami azotu po zastosowaniu dawek:  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , również dla dawek  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  zarejestrowano pik  $\text{Ti}_{0,88}\text{N}_{0,88}$ . Dodatkowo widmo XRD dla stopu Ti-13Nb-13Zr po zastosowaniu największej dawki jonów  $\text{N}^+/\text{cm}^2$  wykazało pojawienie się słabego piku dla  $\text{Ti}_3\text{N}_{1,29}$ . Udział objętościowy faz charakterystycznych dla azotków tytanu dla dawek  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  był zależny od zastosowanej dawki implantacji jonowej. Wraz ze wzrostem zastosowanej dawki  $\text{N}^+/\text{cm}^2$  zauważono tendencję wzrostu intensywności pików dla faz:  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$  oraz  $\text{TiN}_{0,8}$ .

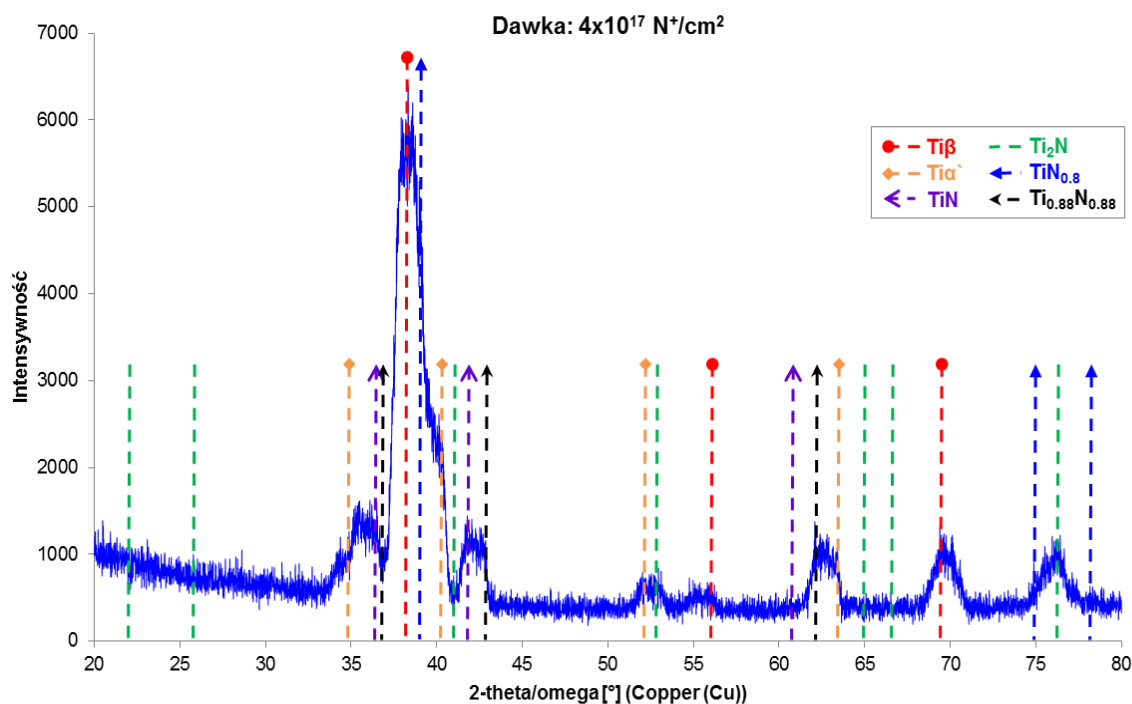


Rys. 68. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy

Rys. 69. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV

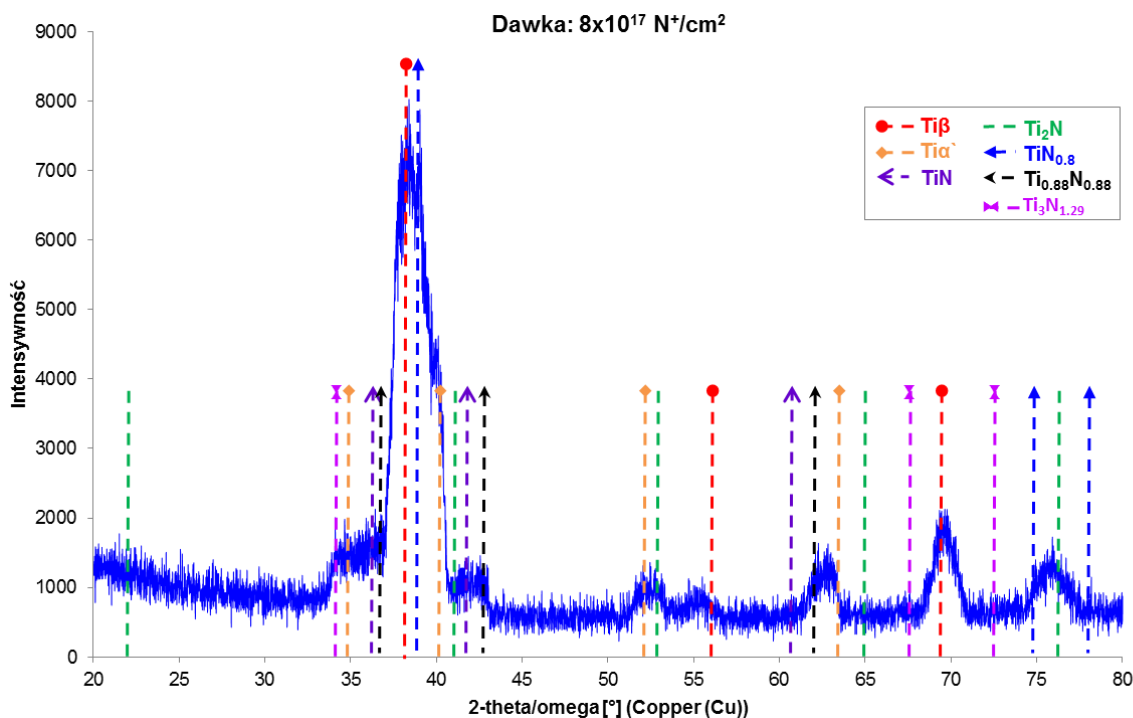


Rys. 70. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV

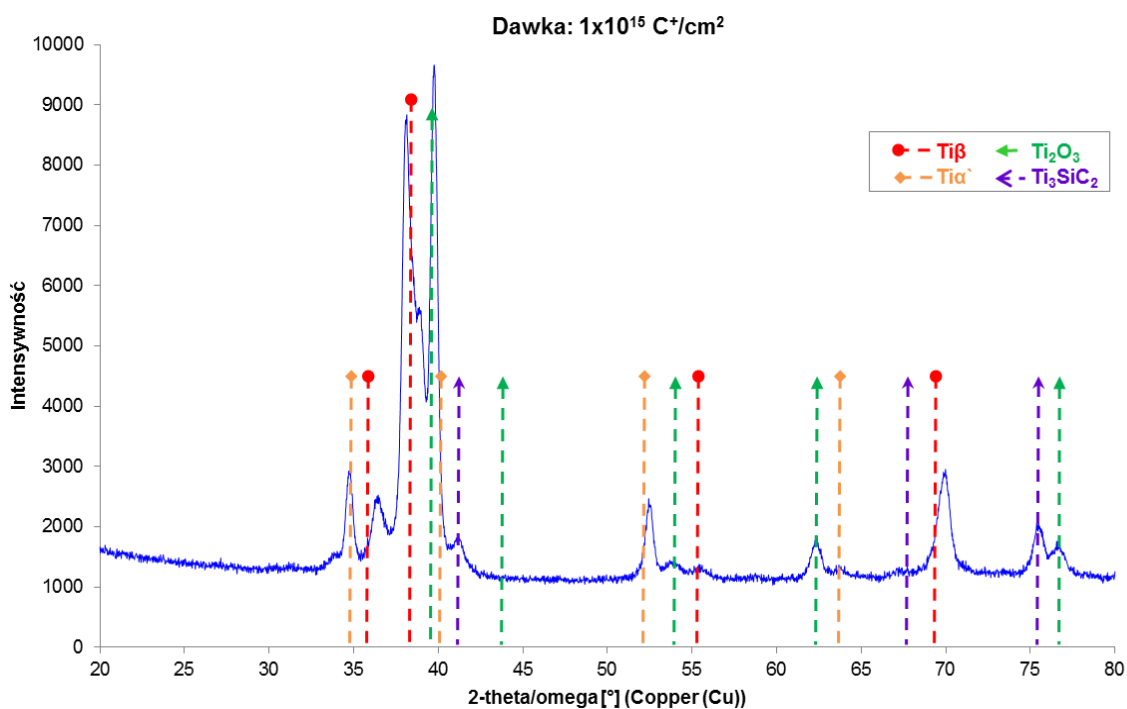


Rys. 71. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV

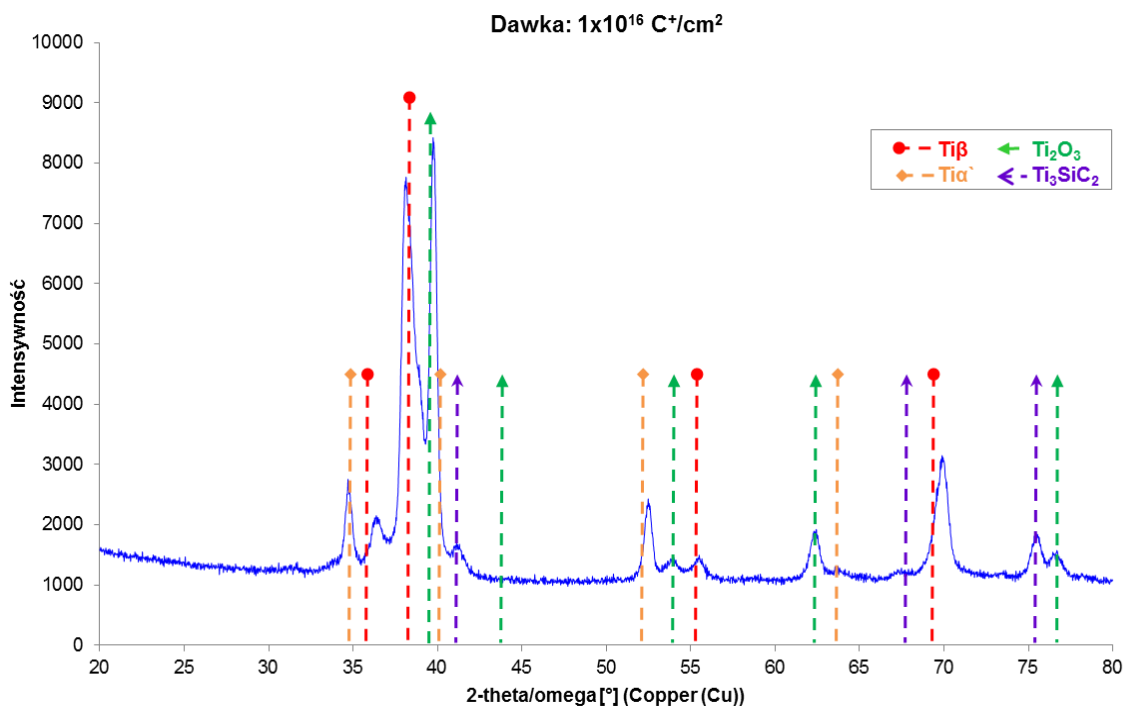




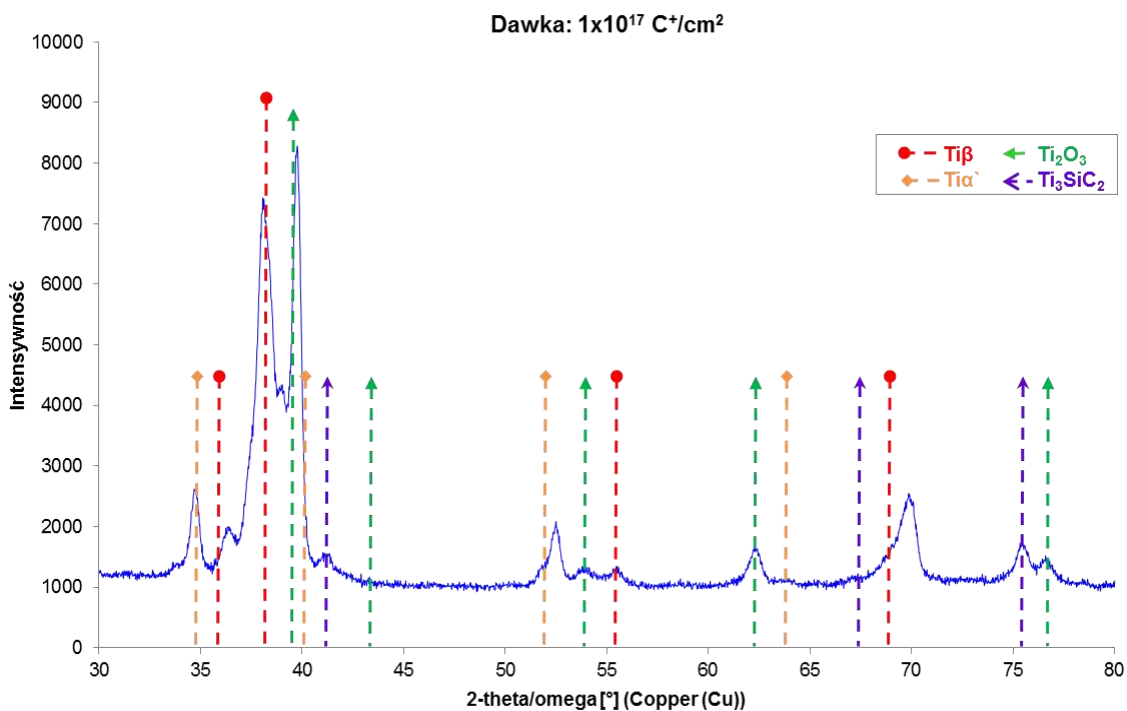
Rys. 72. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV



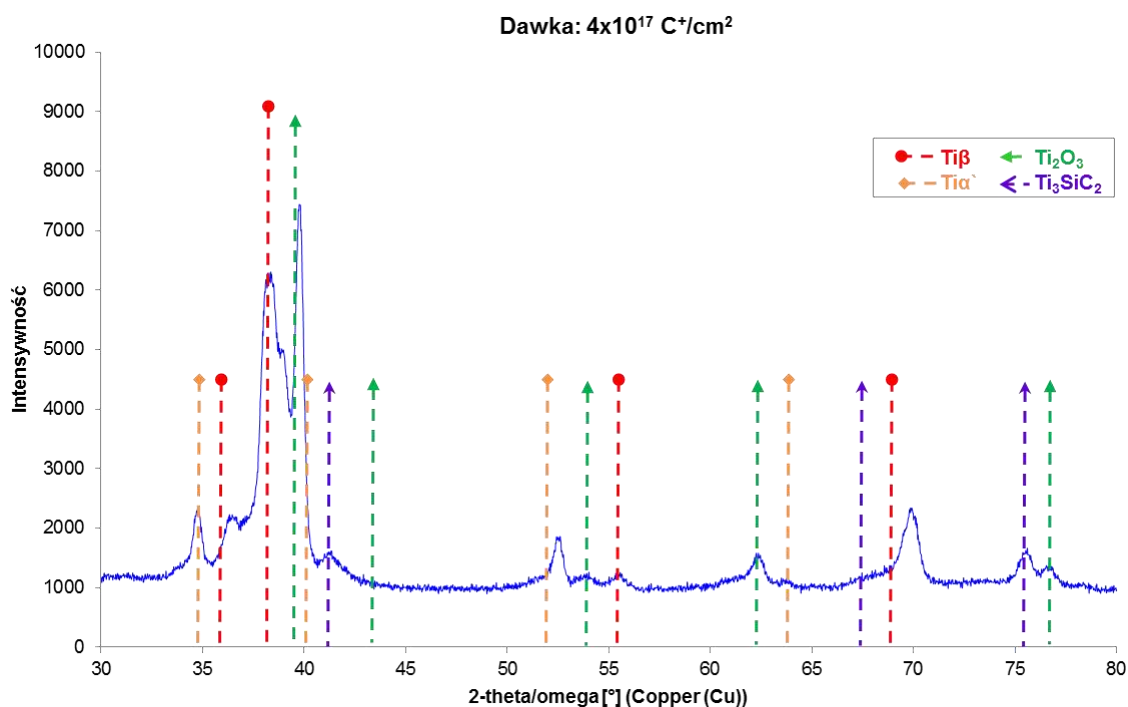
Rys. 73. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV



Rys. 74. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV



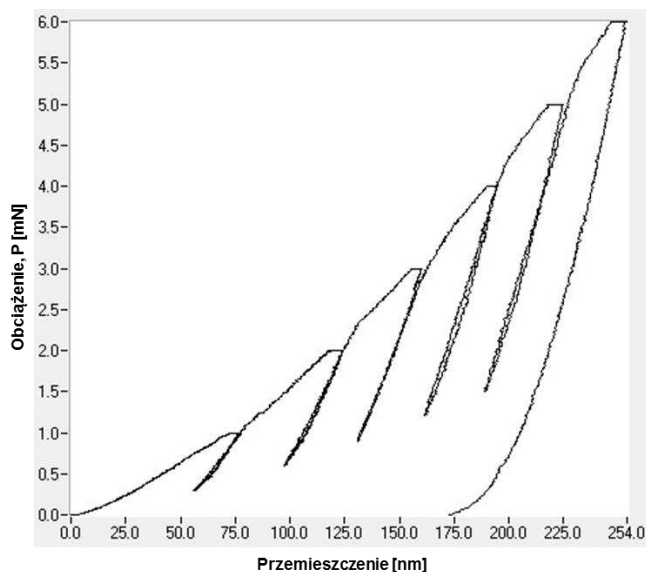
Rys. 75. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV



Rys. 76. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV

### 11.3. Wyniki badań nanotwardości i modułu Younga stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy i po implantacji jonowej

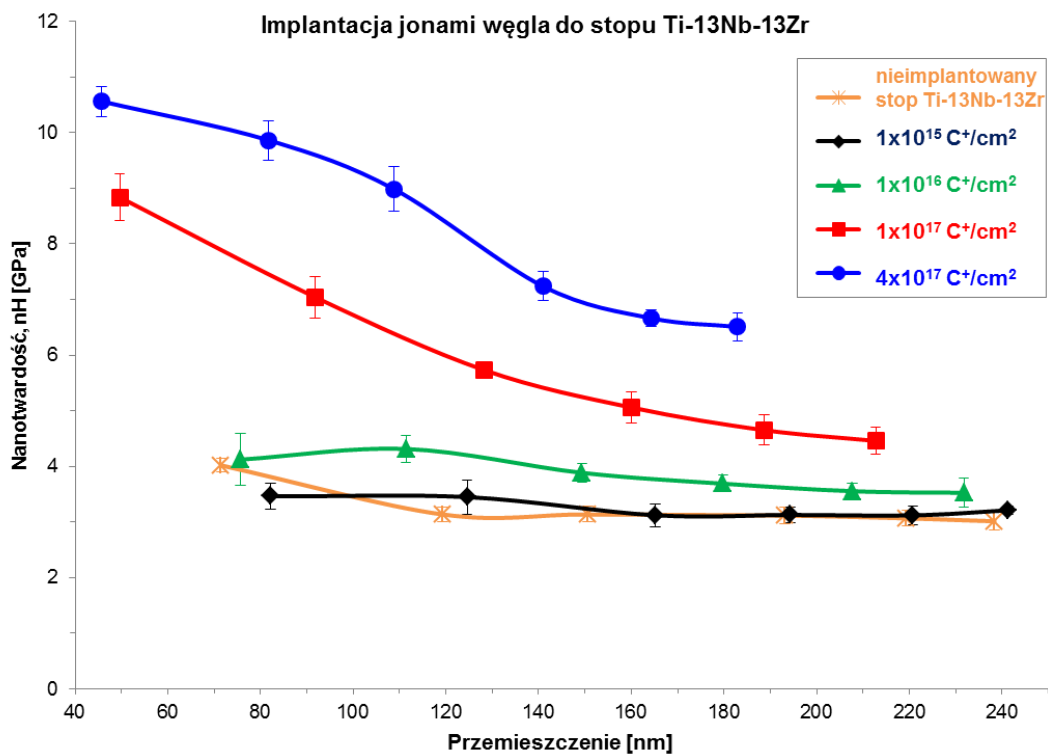
Pomiary nanotwardości i modułu Younga wykonano za pomocą nanoindentera NanoTest Vantage. Po każdym wykonywanym odcisku zwiększano obciążenie o 1 mN. Dla każdego cyklu pomiaru obciążenia-odciążenia sporządzono wykresy obciążenia wgłębniaka (P) w funkcji jego przemieszczenia – będącego głębokością penetracji. Na rys. 77 przedstawiono przykładową krzywą wgłębniakowania dla próbki po implantacji  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ .



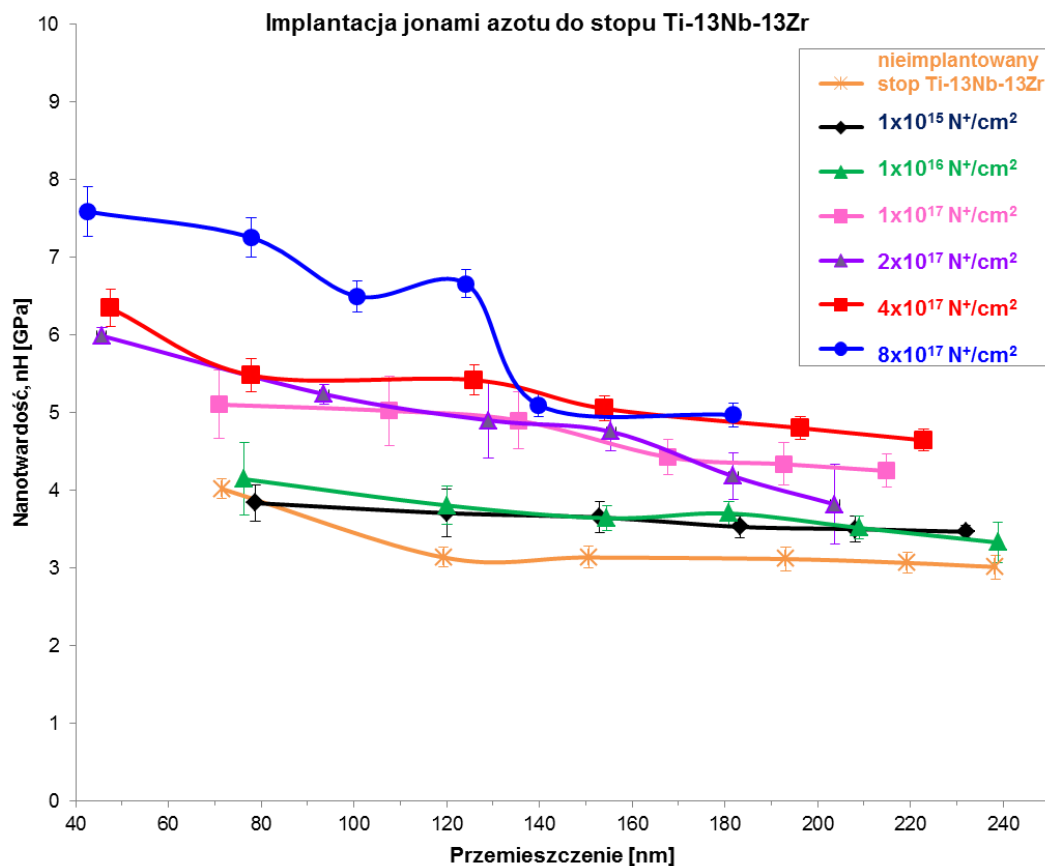
Rys. 77. Krzywa wgłębniakowania – obciążenie w funkcji przemieszczenia dla próbki po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV

Wyniki badań przedstawiono w postaci wykresów rozkład nanotwardości w funkcji przemieszczenia dla próbki w stanie dostawy oraz wszystkich próbek po implantacji jonami C<sup>+</sup> (rysunek 78) oraz dla wszystkich próbek po implantacji jonami N<sup>+</sup> (rysunek 79). Na rys. 80 pokazano zależność modułu Younga od przemieszczenia dla próbek po wszystkich zastosowanych dawkach implantacji C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, natomiast na rys. 81 dla próbek po wszystkich zastosowanych dawkach implantacji N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. W tabeli 12 podano wartości średnie nanotwardości oraz w tabeli 13 wartości średnie modułu Younga z czterech serii pomiarowych dla wszystkich badanych próbek. Średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe obliczono z wykonanych 4 pomiarów. Dla przyjętego zakresu obciążeń, głębokość penetracji w zależności od dawki wynosiła od 40 do 240 nm, zapewniając wykonanie pomiarów w strefie warstwy zaimplantowanej. Głębokości pomiaru dobrano na podstawie wykonanych symulacji w programie SRIM, aby korespondowały z głębokością warstwy zaimplantowanej.

Modyfikacja stopu Ti-13Nb-13Zr za pomocą implantacji jonami azotu oraz węgla znacząco oddziałuje na wzrost nanotwardości badanego materiału. Zauważono tendencję wzrostu nanotwardości wraz ze zmniejszaniem się odległości od powierzchni czołowej badanej próbki. W odniesieniu do próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr implantowanych jonami azotu zaobserwowano największą wartość nanotwardości wynoszącą  $nH = 7,58$  GPa w odległości 42,6 nm od powierzchni czołowej próbki dla dawki  $8 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. W przypadku próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr implantowanych jonami węgla otrzymano największą wartość nanotwardości wynoszącą  $nH = 10,56$  GPa w odległości 45,69 nm od powierzchni czołowej próbki po zastosowaniu dawki  $4 \times 10^{17}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Przy zastosowaniu dawek implantacji jonowej rzędu:  $1 \times 10^{15}$  jonów/cm<sup>2</sup> oraz  $1 \times 10^{16}$  jonów/cm<sup>2</sup> zarówno dla jonów węgla, jak i azotu zaobserwowano niewielki wzrost nanotwardości. Po implantacji jonowej z zastosowaniem dawki  $4 \times 10^{17}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> otrzymano wartość średnią nanotwardości wynoszącą  $nH_{sr} = 8,30$  GPa, co zapewniło około 3-krotny wzrost nanotwardości w porównaniu do próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy. Natomiast po implantacji jonowej z zastosowaniem dawki  $8 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> uzyskano wartość średnią nanotwardości wynoszącą  $nH_{sr} = 6,34$  GPa, co spowodowało 2-krotny wzrost nanotwardości w porównaniu do próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr przed implantacją jonową.



Rys. 78. Rozkład nanotwardości w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami węgla (C) w zależności od odległości od jej powierzchni czołowej



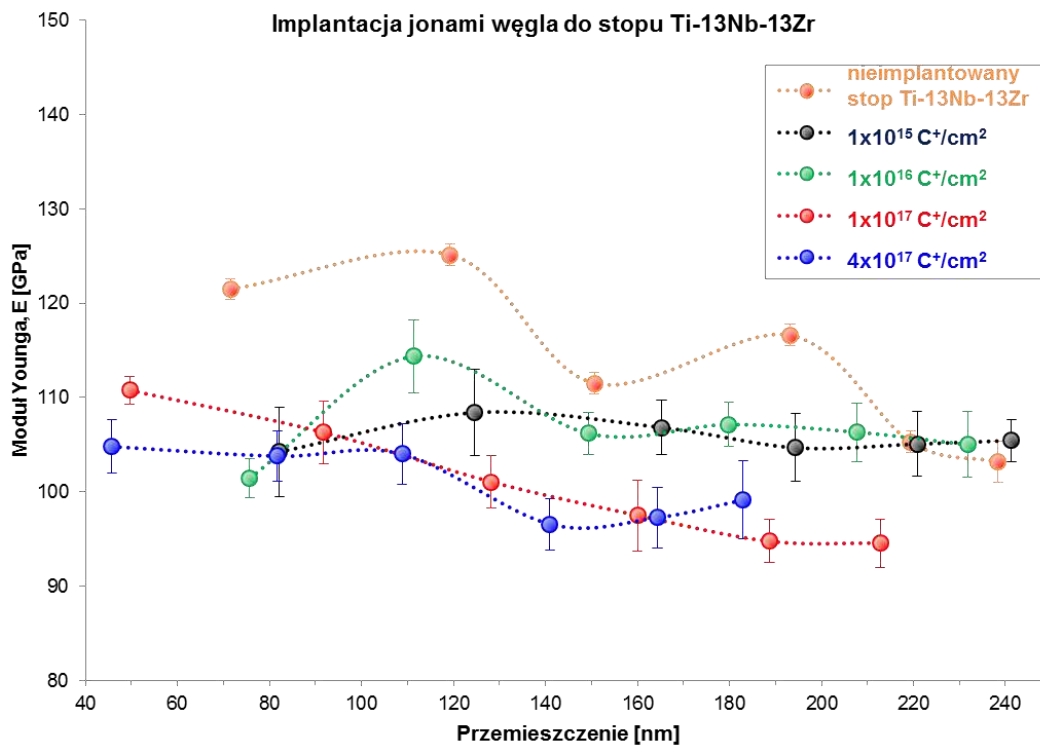
Rys. 79. Rozkład nanotwardości w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu (N) w zależności od odległości od jej powierzchni czołowej



Tabela 12. Wartość średnia nanotwardości,  $nH_{sr}$  [GPa] stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz dla stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu (N) oraz węgla (C)

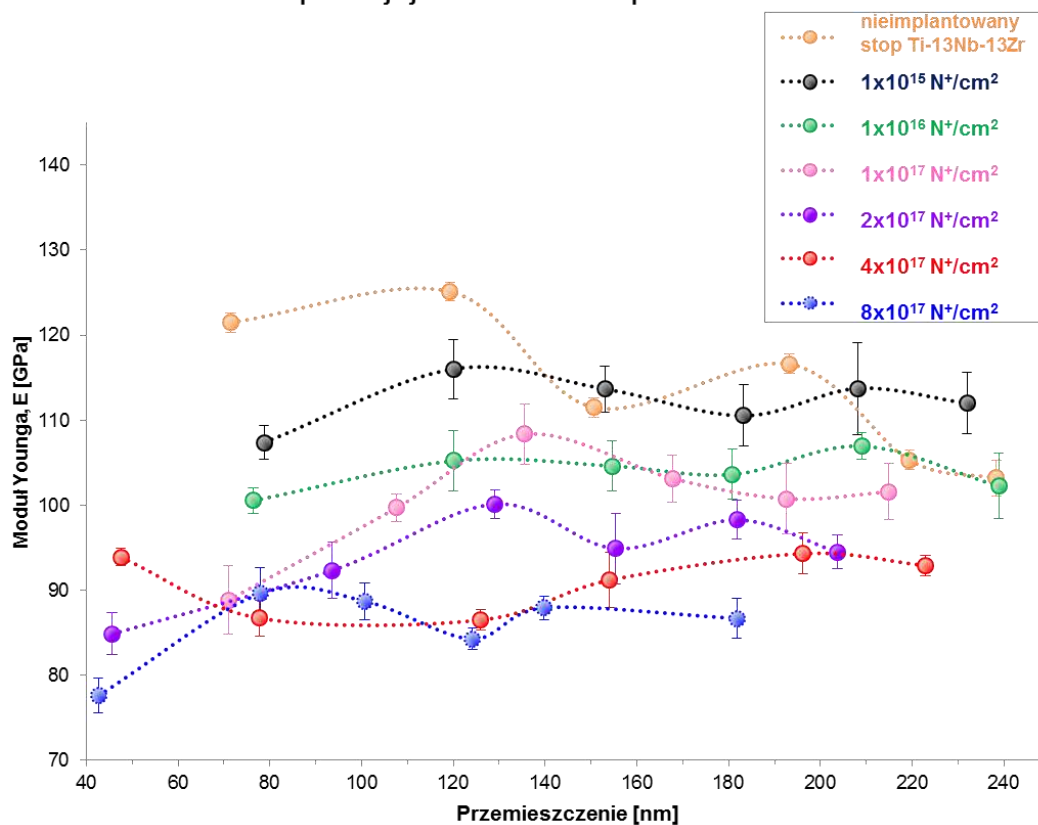
Nanotwardość – wartość średnia, $nH_{sr}$ [GPa]	
Nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr	3,24
<b>Dawka [jonów/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Implantacja jonowa azotem (N)</b>
$1 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	3,61
$1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	3,68
$1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	4,67
$2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	4,81
$4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	5,28
$8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	6,34
<b>Dawka [jonów/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Implantacja jonowa węglem (C)</b>
$1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$	3,26
$1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$	3,84
$1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$	5,96
$4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$	8,30

Zaobserwowano zmniejszanie się wartości modułu Younga wraz ze zwiększaniem dawki implantacji zarówno dla jonów azotu, jak i węgla. Ponadto zauważono tendencję do zmniejszania się wartości modułu Younga wraz ze zmniejszaniem się odległości od powierzchni czołowej próbki. Moduł Younga próbek po implantacji jonowej był znacznie niższy niż dla próbek wykonanych z materiału w stanie dostawy. Najniższą średnią wartość modułu Younga  $E_{sr} = 85,78$  GPa osiągnięto dla próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej z zastosowaniem dawki  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ .



Rys. 80. Moduł Younga w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami węgla (C) w zależności od odległości od jej powierzchni czołowej

## Implantacja jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr



Rys. 81. Moduł Younga w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu (N) w zależności od odległości od jej powierzchni czołowej

 Tabela 13. Wartość średnia Modułu Younga,  $E_{sr}$  [GPa] stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu (N) oraz węgla (C)

Moduł Younga – wartość średnia, $E_{sr}$ [GPa]	
Nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr	113,86
<b>Dawka [jonów/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Implantacja jonowa azotem (N)</b>
$1 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	112,22
$1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	103,85
$1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	100,38
$2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	94,15
$4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	90,90
$8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	85,78
<b>Dawka [jonów/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Implantacja jonowa węglem (C)</b>
$1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$	105,77
$1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$	106,74
$1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$	100,82
$4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$	100,92

## 11.4. Wyniki badań tribologicznych

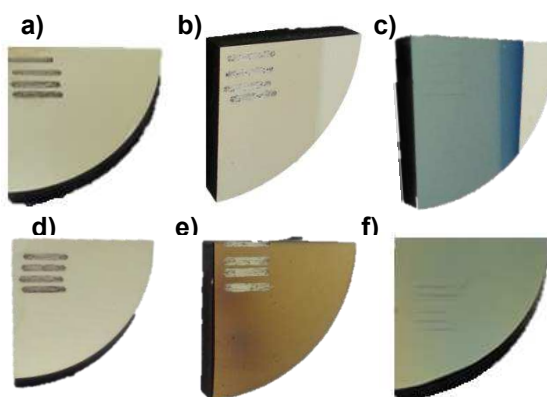
### 11.4.1. Wyniki badań odporności na zatarcie stopu Ti13Nb13Zr w styku skoncentrowanym

W pierwszym etapie badań, w celu określenia efektów przeprowadzonej modyfikacji powierzchni za pomocą implantacji jonami azotu (N) oraz węgla (C) przeprowadzono badania tribologiczne próbek wykonanych ze stopu Ti-13Nb-13Zr za pomocą tribotestera DUCOM TR-28M. Badania miały na celu określenie odporności na zatarcie warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej. W celu porównawczym przeprowadzono badania odporności na zatarcie stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy. Badania tribologiczne przeprowadzono w styku skoncentrowanym (punktowym) w węźle tarcia kula / płaska powierzchnia w ruchu posuwisto-zwrotnym bez środka smarującego. Do badań użyto kulki wykonanej z SiC o średnicy 5 mm, która została obciążona siłą normalną 5 N. Kulka z SiC ślizgała się po powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr z prędkością 0,01 m/s przez 15 min. trwania testu. Podczas testów tribologicznych obliczano współczynnik tarcia, dzieląc zarejestrowaną średnią wartość siły tarcia przez wartość siły normalnej w czasie 15 min. trwania testu. Testy tribologiczne zostały 6-krotnie powtórzone dla każdej pary trącej przy zadanych parametrach.

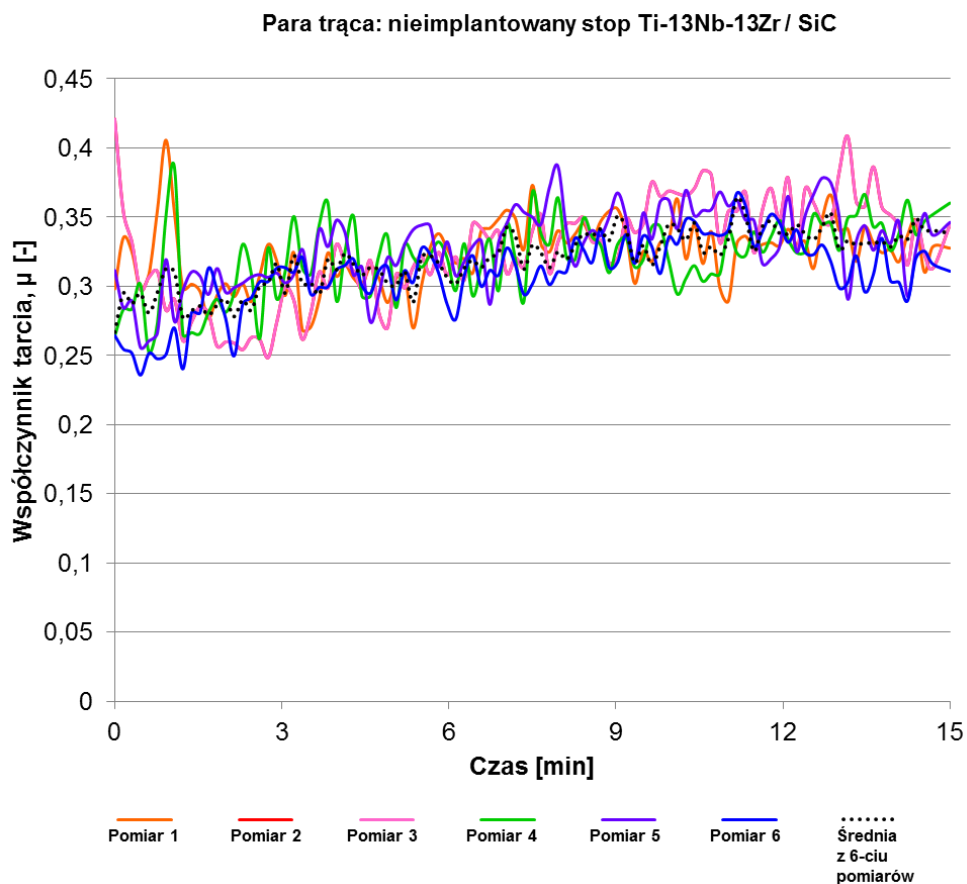
Na rys. 82 przedstawiono widok powierzchni czołowych wybranych próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr podczas badań tribologicznych. Na powierzchniach próbek po implantacji jonami azotu przy zastosowaniu dawki  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (rys. 82f) zaobserwowano prawie niewidoczne ślady tarcia, podobnie na powierzchniach próbek po implantacji jonami węgla przy zastosowaniu dawki  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  również zaobserwowano prawie niezauważalne ślady tarcia. Na pozostałych badanych próbkach ze stopu Ti-13Nb-13Zr zauważono wyraźne, głębokie ślady zużycia. Przykład przebiegu współczynnika tarcia  $\mu$  w funkcji czasu dla wszystkich 6 pomiarów oraz wartości średniej współczynnika tarcia z wykonanych pomiarów przedstawiono na rysunkach 78÷80 dla wybranych trzech par trących:

- nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / SiC (rys. 83),
- stop Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (rys. 84),
- stop Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  (rys. 85).

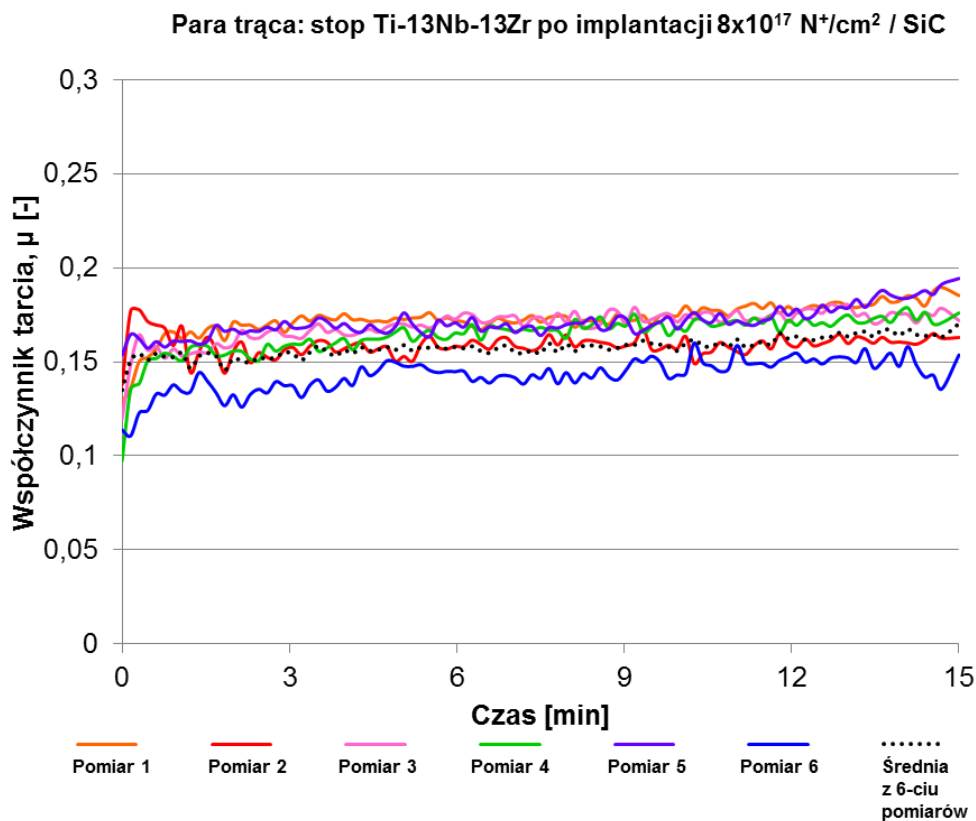
Ponadto w tabeli 14 zestawiono wartości średniej współczynnika tarcia  $\mu$  z wykonanych sześciu pomiarów dla wyżej wymienionych par trących.

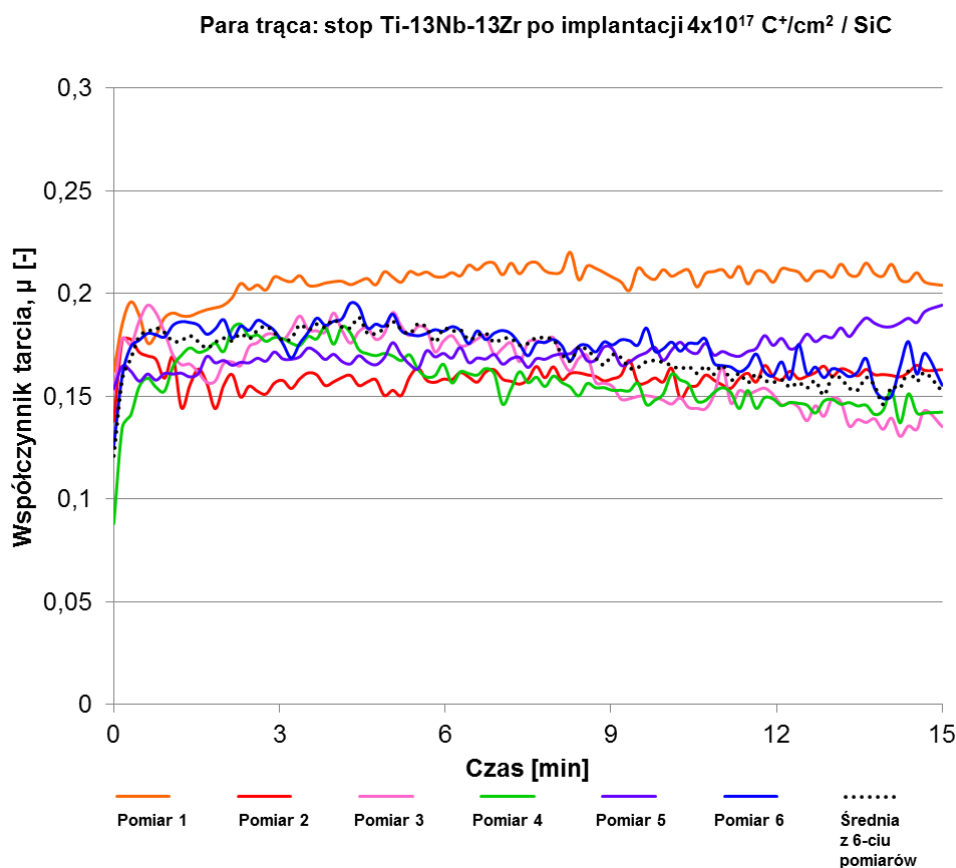


Rys. 82. Widok powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr w trakcie badań tribologicznych: a) stop Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy, b)  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , c)  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , d)  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , e)  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , f)  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$



Rys. 83 Współczynnik tarcia pary trącej: nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / SiC

Rys. 84. Współczynnik tarcia pary trącej: stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC



Rys. 85. Współczynnik tarcia pary trącej: stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC

Tabela 14. Wartość średnia współczynnika tarcia z sześciu pomiarów wybranych par trących

Para trąca	Współczynnik tarcia – wartość średnia, $\mu_{\text{sr}}$ [-]						
	$\mu_{\text{sr}1}$	$\mu_{\text{sr}2}$	$\mu_{\text{sr}3}$	$\mu_{\text{sr}4}$	$\mu_{\text{sr}5}$	$\mu_{\text{sr}6}$	$\mu_{\text{sr}}$
Nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / SiC	0,32	0,32	0,32	0,31	0,32	0,30	0,32
Stop Ti-13Nb-13Zr $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,17	0,15	0,16	0,16	0,16	0,14	0,16
Stop Ti-13Nb-13Zr $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,20	0,21	0,16	0,16	0,17	0,17	0,18

Na rys. 86 przedstawiono wyniki przebiegu współczynnika tarcia  $\mu$  w funkcji czasu dla wszystkich badanych par trących. Przedstawiony przebieg wartości współczynnika tarcia  $\mu$  sporządzono w oparciu o średnie arytmetyczne wyników sześciu pomiarów dla każdej pary trącej. W tabeli 15 podano wartości średnie współczynnika tarcia z sześciu serii pomiarowych z całego cyklu trwania testu dla wszystkich badanych par trących.

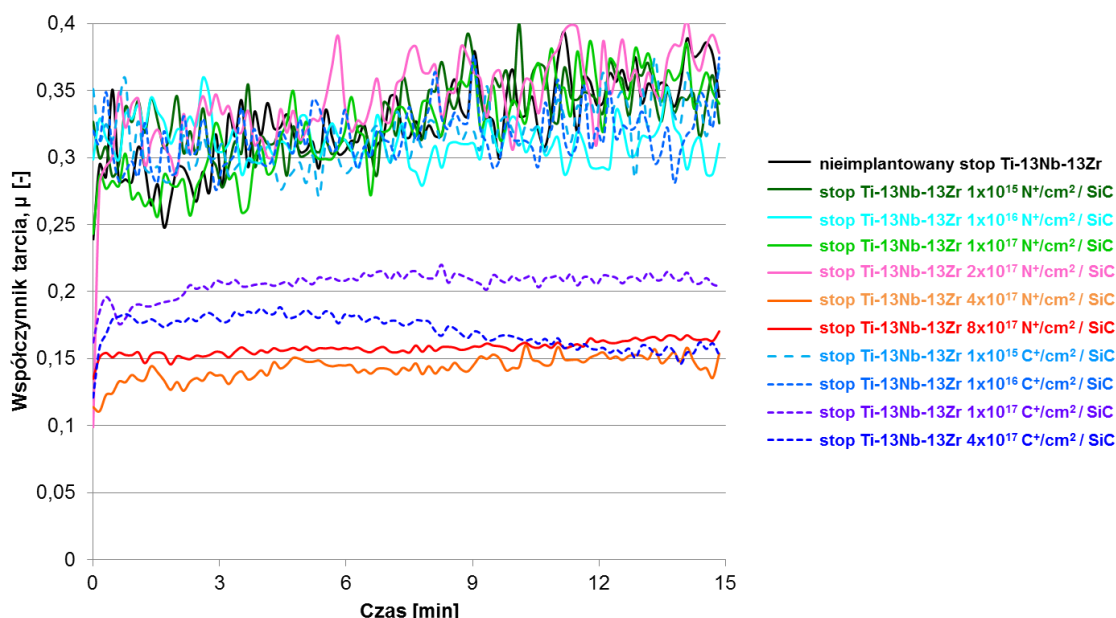
Próbka ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz próbki po procesie implantacji jonowej przy dawkach jonów/cm<sup>2</sup>:  $1 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz  $1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  ulegają zatarciu po 1 min. trwania testu oraz wykazują niską odporność na zatarcie. Natomiast próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej z zastosowaniem dawek:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  wykazały wysoką odporność na zatarcie zaimplantowanej warstwy wierzchniej w porównaniu do próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz próbek po implantacji jonowej przy niższych dawkach jonów/cm<sup>2</sup>.

Najniższą wartość współczynnika tarcia  $\mu_{\text{sr}} = 0,15$  wykazała para trąca złożona ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) oraz SiC. Podobne wyniki uzyskano dla pary trącej Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC, której współczynnik tarcia wynosił  $\mu_{\text{sr}} = 0,16$  oraz dla pary trącej



stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC dla której otrzymano współczynnik tarcia  $\mu_{sr} = 0,17$ . Nieznacznie wyższą wartość współczynnika tarcia  $\mu_{sr} = 0,21$  zanotowano dla pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC. Dla wszystkich wyżej wymienionych par trących zaobserwowano stabilny przebieg współczynnika tarcia podczas trwania testu, co stanowi istotną różnicę w charakterze przebiegu współczynnika tarcia w porównaniu do pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy / SiC, gdzie po krótkim okresie współpracy staje się on niestabilny i gwałtownie wzrasta. Najniższe zaimplantowane dawki jonów węgla oraz azotu nie przyniosły oczekiwanego polepszenia właściwości tribologicznych badanego stopu Ti-13Nb-13Zr i wykazały zbliżoną wartość współczynnika tarcia par trących wynoszącą  $\mu_{sr} = 0,31 \div 0,34$ , w odniesieniu do próbki nieimplantowanej dla której współczynnik tarcia wynosił  $\mu_{sr} = 0,32$ . Ponadto obserwowano skokowy przebieg współczynnika tarcia oraz jego stały wzrost w czasie trwania testu. Po testach tribologicznych widać było znaczne, głębokie ślady tarcia.

Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć istotny wzrost odporności na zatarcie warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej przy najwyższych zastosowanych dawkach  $\text{N}^+/\text{cm}^2$  oraz  $\text{C}^+/\text{cm}^2$  w porównaniu do stopu tytanu w stanie dostawy.



Rys. 86 . Współczynnik tarcia wszystkich badanych par trących w styku skoncentrowanym (punktowym)

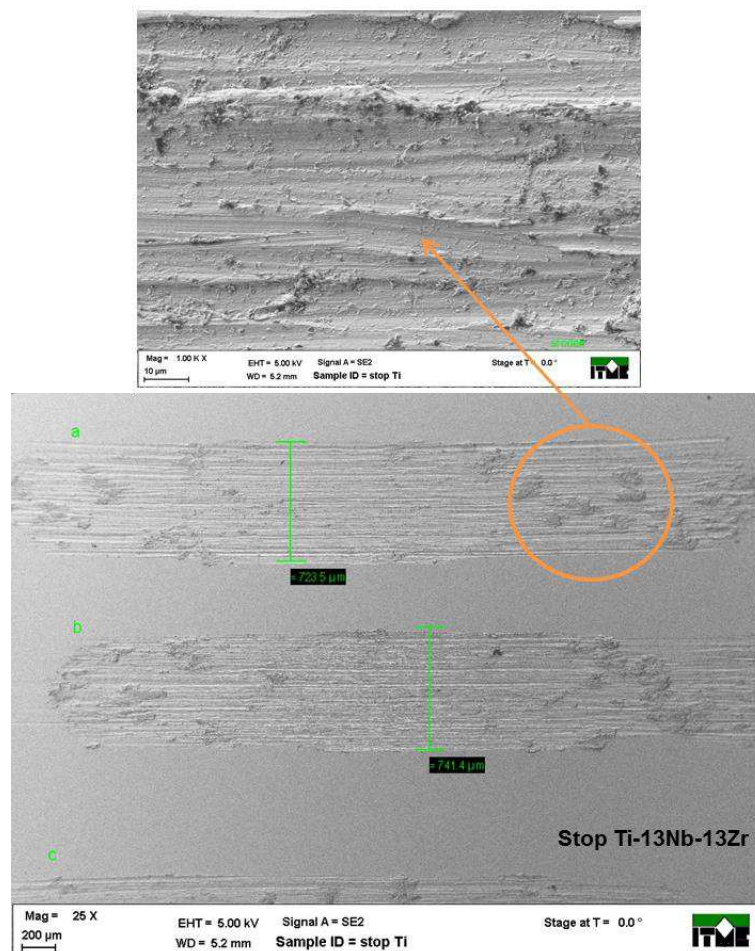
Tabela 15. Wartość średnia współczynnika tarcia z sześciu pomiarów wszystkich badanych par trących

Para trąca	Współczynnik tarcia – wartość średnia, $\mu_{sr}$ [-]
<b>Nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / SiC</b>	0,32
<b>Para trąca</b>	<b>Implantacja jonowa azotem (N)</b>
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,33
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,31
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,32
Stop Ti-13Nb-13Zr $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,34
Stop Ti-13Nb-13Zr $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,15
Stop Ti-13Nb-13Zr $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,16
<b>Para trąca</b>	<b>Implantacja jonowa węglem (C)</b>
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,32
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,31
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,21
Stop Ti-13Nb-13Zr $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ / SiC	0,17

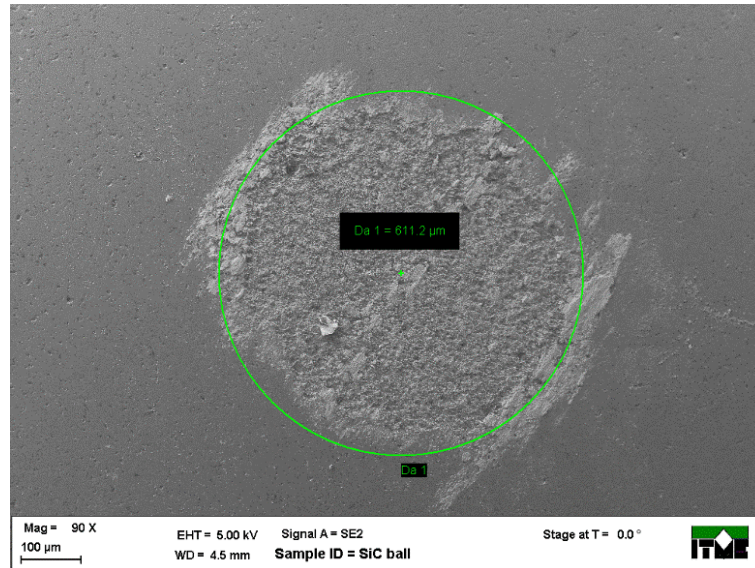
### 11.4.1.1. Obserwacje mikroskopowe śladów tarcia na powierzchni próbek stopu Ti-13Nb-13Zr

Po przeprowadzonych badaniach odporności na zatarcie warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po procesie implantacji jonowej dokonano obserwacji mikroskopowych śladów tarcia z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) AURIGA CrossBeam Workstation.

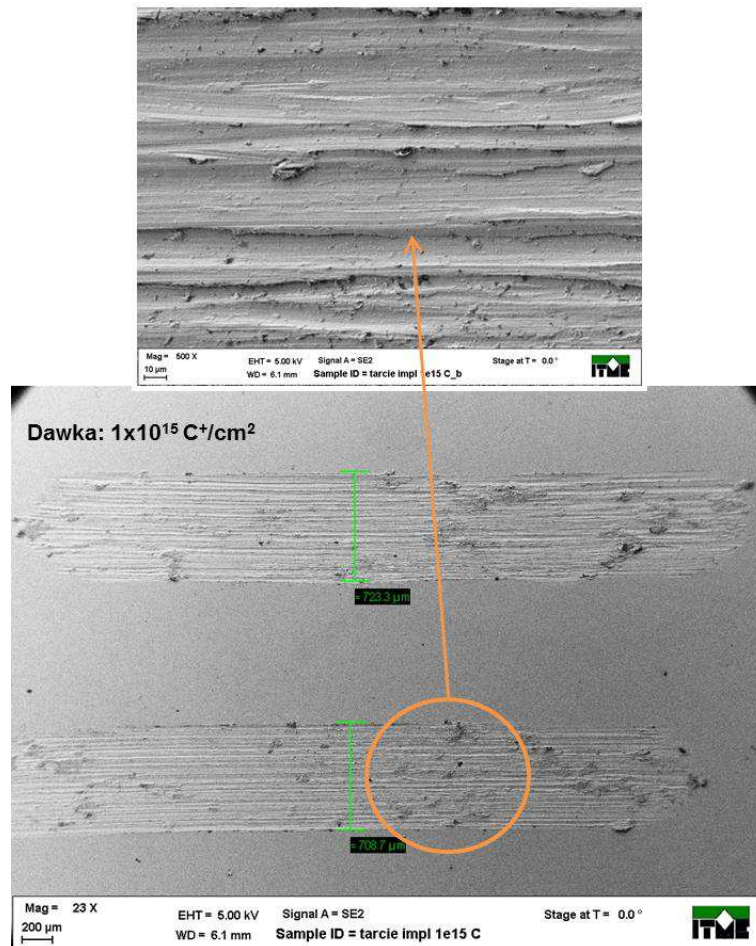
Przykładowe wyniki obserwacji mikroskopowych przedstawiono na rysunkach 87÷96. Dla stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy (rys. 87) oraz po implantacji jonami węgla (C) z zastosowaniem dawek  $1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  (rys. 89),  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  (rys. 90), jak również po implantacji jonami azotu (N) w zakresie zastosowanych dawek  $1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (rys. 93),  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (rys. 94) zaobserwowano zbliżone topografie śladów tarcia. Zmodyfikowane warstwy wierzchnie w przypadku wyżej opisanych próbek po implantacji jonowej zostały całkowicie zniszczone i usunięte podczas procesu tarcia, na co wskazują głębokie i szerokie ślady tarcia. W obszarze śladów tarcia zauważono widoczne, sprasowane aglomeraty produktów zużycia oraz drobne wyrwane cząstki badanych materiałów wbite w podłoże stopu tytanu, co może być spowodowane znaczną adhezją współpracujących materiałów. Szerokość śladów tarcia wynosi  $590 \div 730 \mu\text{m}$ .



Rys. 87. (SEM) Widok śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy po testach tribologicznych, pow.: 25x

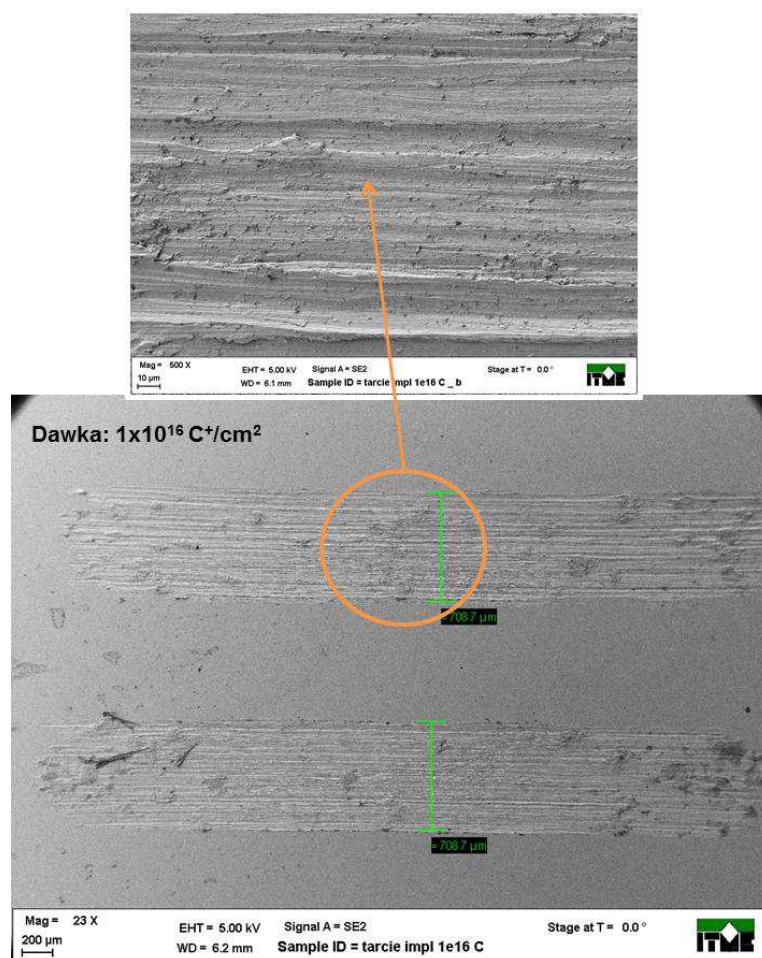


Rys. 88. (SEM) Widok śladu zużycia na powierzchni kulki z SiC po testach tribologicznych w parze trącej z nieimplantowanym stopem Ti-13Nb-13Zr, pow.: 90x



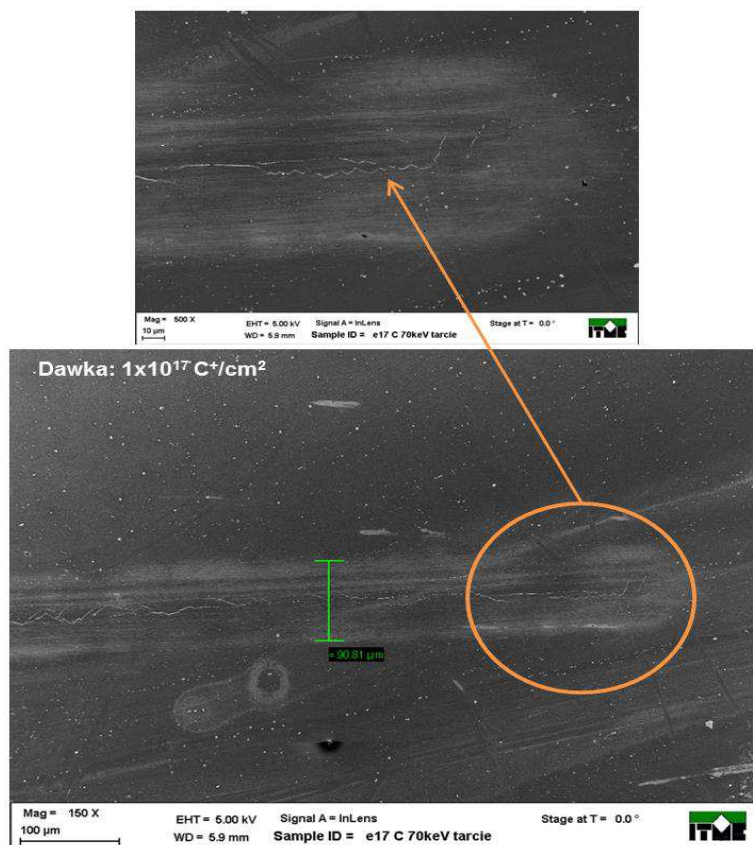
Rys. 89. (SEM) Widok śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych, pow.: 23x



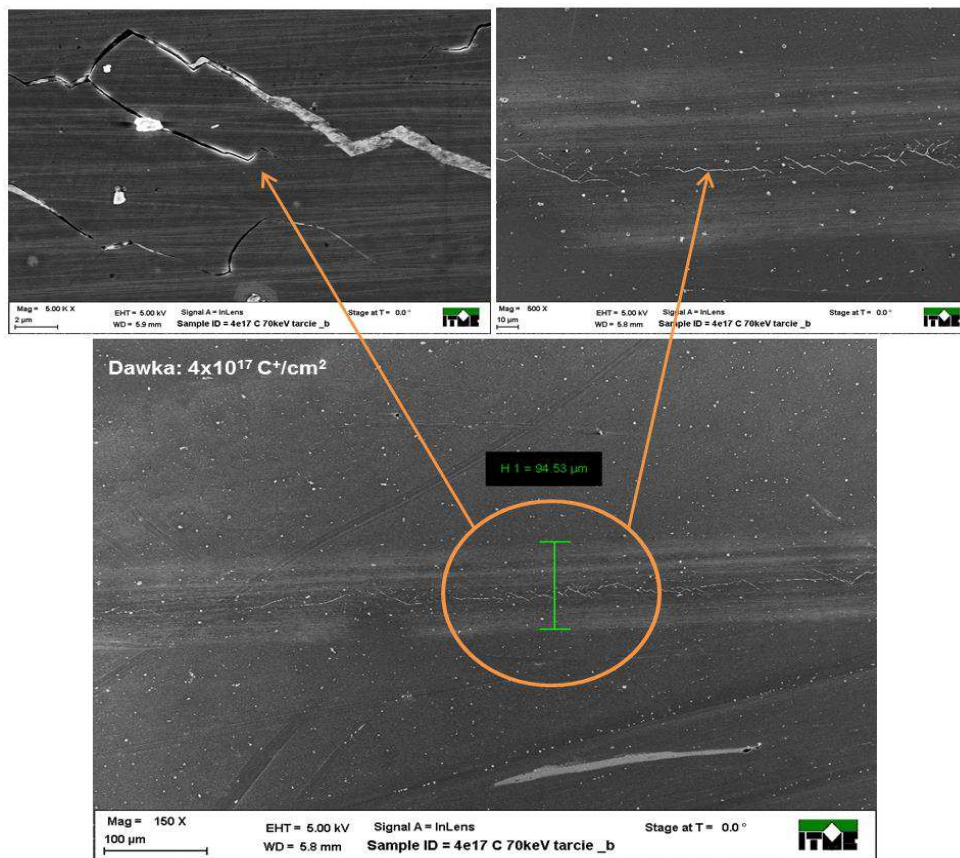


Rys. 90. (SEM) Widok śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych, pow.: 23x

Po implantacji jonami węgla (C) dla dwóch najwyższych zastosowanych dawek implantacji jonowej:  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  zaobserwowano prawie niewidoczne ślady tarcia o szerokości  $90 \div 95 \mu\text{m}$  w postaci mikryś zgodnych z kierunkiem tarcia kulki wykonanej z SiC. Ponadto w środku śladów tarcia zauważono znaczne zniszczenia warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w postaci licznych mikropęknięć (rys. 91 oraz 92). Pojedyncze mikropęknięcia również zauważono na przekroju wzdłużnym stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonami węgla (C) przed badaniami tribologicznymi, co omówiono w podrozdziale 11.1.2. W strefie śladów tarcia również zaobserwowano bardzo drobne odpryski zmodyfikowanej warstwy wierzchniej.

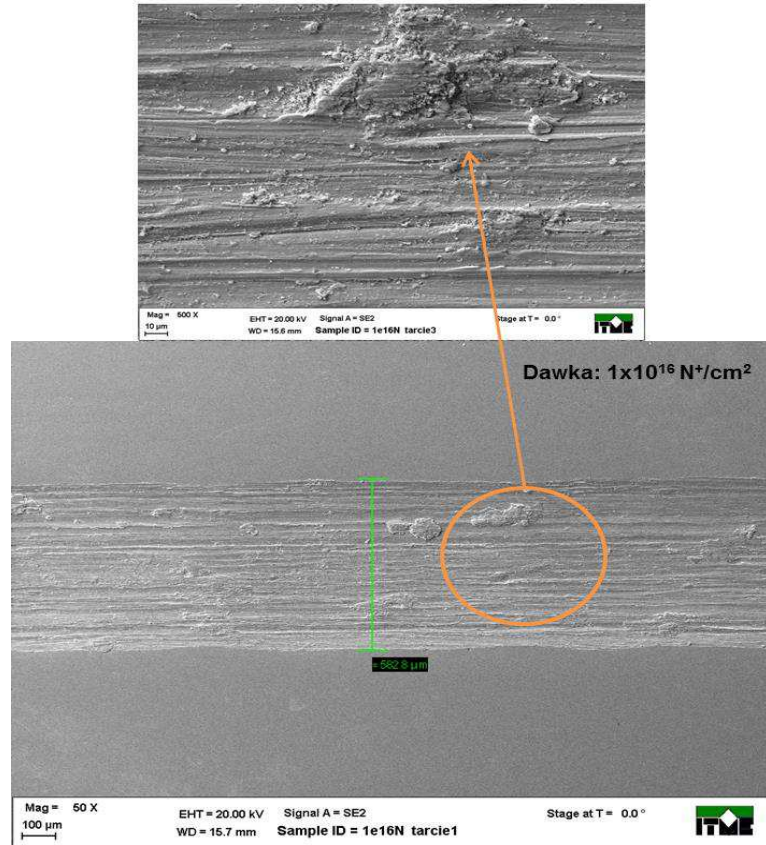


Rys. 91. (SEM) Widok śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych, pow.: 150x

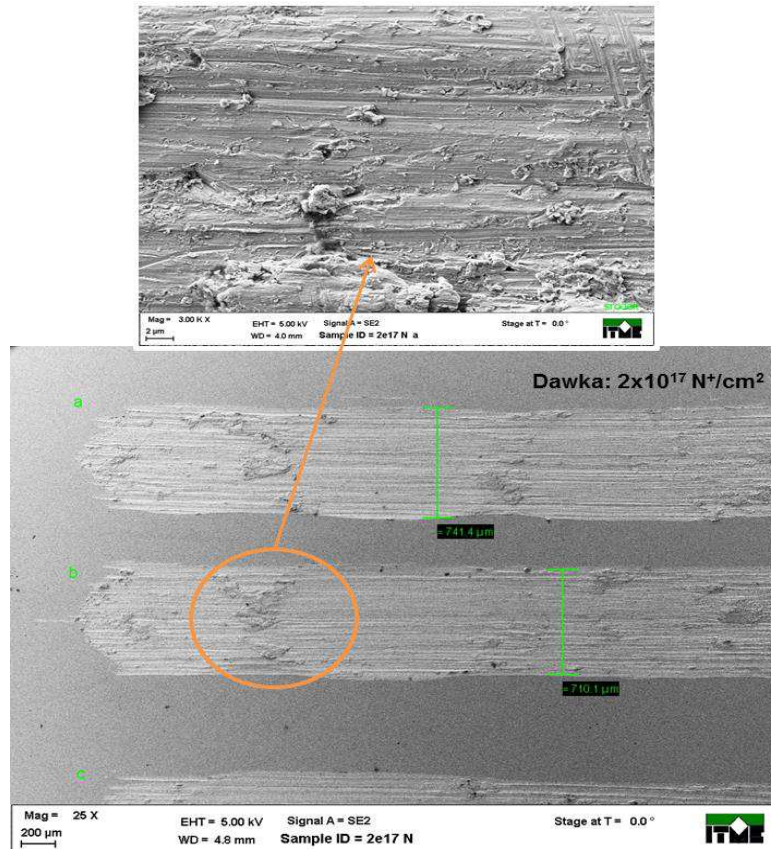


Rys. 92. (SEM) Widok śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych, pow.: 150x





Rys. 93. (SEM) Widok śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych, pow.: 50x

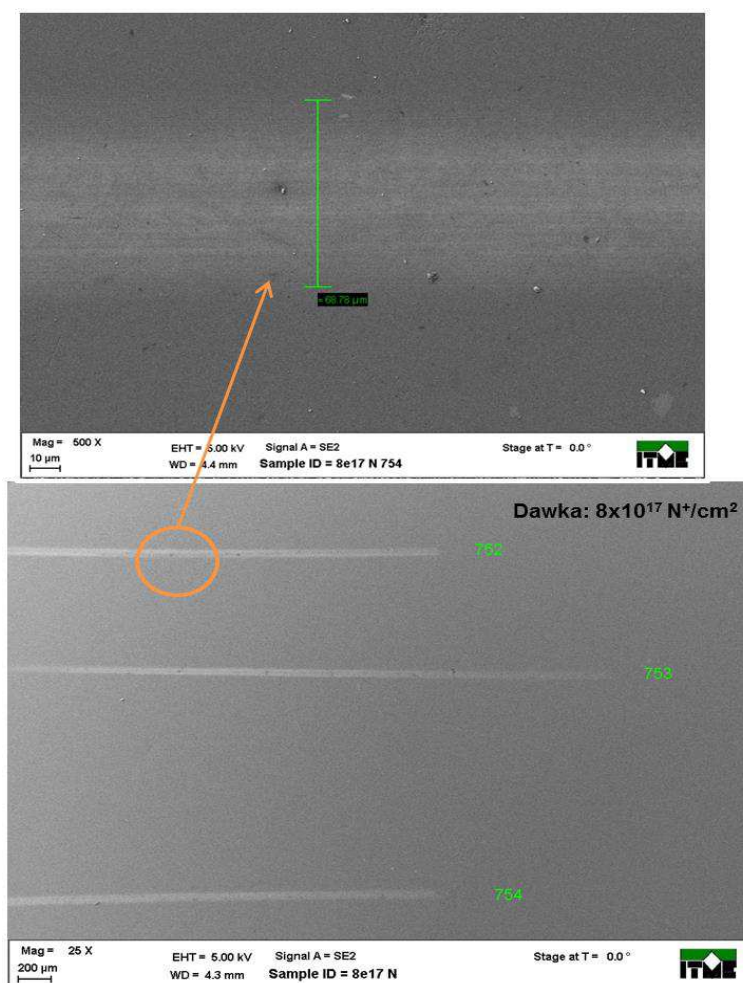


Rys. 94. (SEM) Widok śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych, pow.: 25x

Obserwacje mikroskopowe powierzchni próbek po implantacji jonami azotu (N) przy zastosowanych dwóch najwyższych dawkach implantacji jonowej:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (rys. 95) oraz  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (rys. 96) spośród wszystkich badanych próbek wykazały prawie niewidoczne ślady tarcia o najmniejszej szerokości wynoszącej  $70 \pm 90 \mu\text{m}$ . Liczba powstałych mikrorys, zgodnych z kierunkiem posuwu kulki wykonanej z SiC jest znacznie mniejsza w porównaniu z liczbą powstałych mikrorys w strefie tarcia pary trącej złożonej ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC oraz pary ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC.



Rys. 95. (SEM) Widok śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych, pow.: 50x



Rys. 96. (SEM) Widok śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych, pow.: 25x

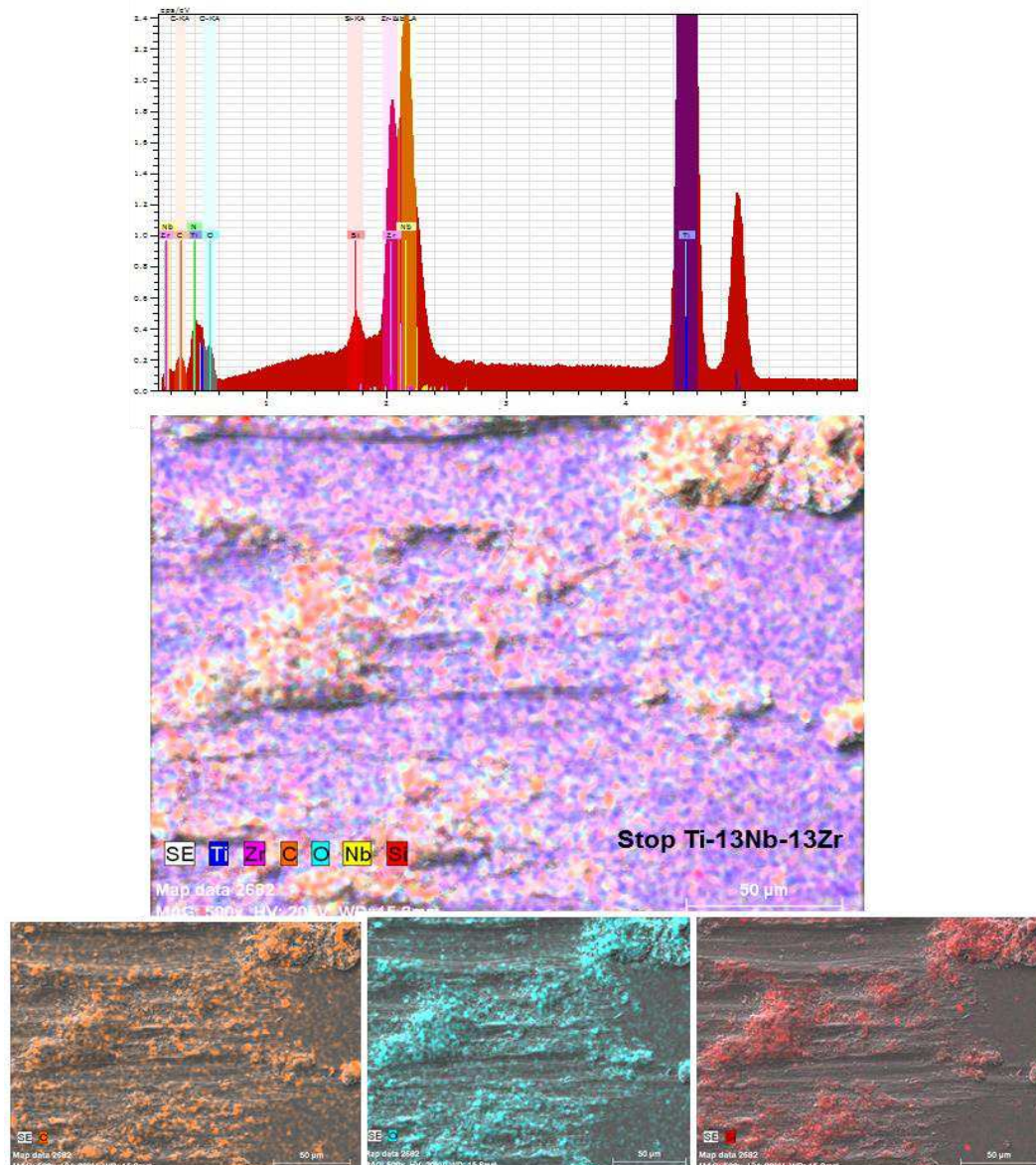
#### 11.4.1.2. Ilościowa analiza składu chemicznego w obszarze śladów tarcia

Analizę ilościową składu chemicznego w obszarze śladów tarcia po przeprowadzonych testach tribologicznych wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) AURIGA CrossBeam Workstation w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

Analiza ilościowa składu chemicznego obszaru tarcia zawierającego sprasowane aglomeraty produktów zużycia na podłożu stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy wykazała obecność: tytanu, niobu, cyrkonu, tlenu, węgla, krzemu oraz niewielkiej ilości azotu (rys. 97). Na aglomeratach produktów zużycia zauważono równomiernie rozłożone pierwiastki: węgiel, krzem oraz tlen. Obecność krzemu i węgla wskazuje na wyrwane podczas procesu tarcia fragmenty przeciwpróbki wykonanej z SiC. W przypadku tlenu zauważono porównywalny jego rozkład na powierzchni aglomeratów zużycia jak i całej powierzchni śladu tarcia, co prawdopodobnie spowodowane było procesem utleniania się stopu Ti-13Nb-13Zr podczas tarcia. Takie same wyniki analizy składu chemicznego, jak dla próbki Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy, uzyskano dla stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  oraz  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (rys. 98). Przeprowadzona analiza składu chemicznego stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej:  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  oraz  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (rys. 99) ujawniła obecność pierwiastków: Ti, Zr, Nb, C, N, O oraz ich równomierny rozkład na całym badanym obszarze. Zarejestrowany pik tlenu dla próbki po implantacji jonami azotu (N) jest o znacznie

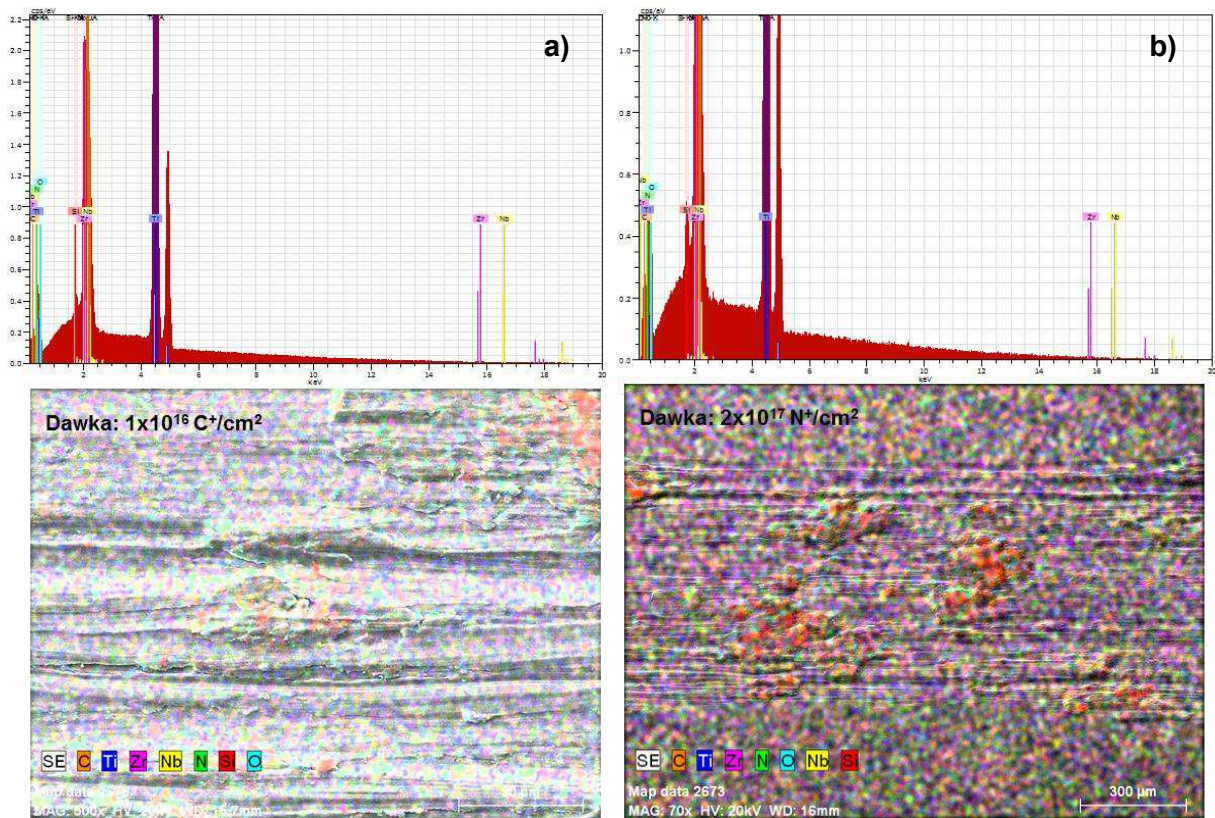


mniejszej intensywności w porównaniu do innych badanych próbek. Pozostałe zidentyfikowane pierwiastki są zgodne ze składem chemicznym badanego stopu w stanie dostawy, jak i rodzajem implantowanego pierwiastka w powierzchnie stopu Ti-13Nb-13Zr.

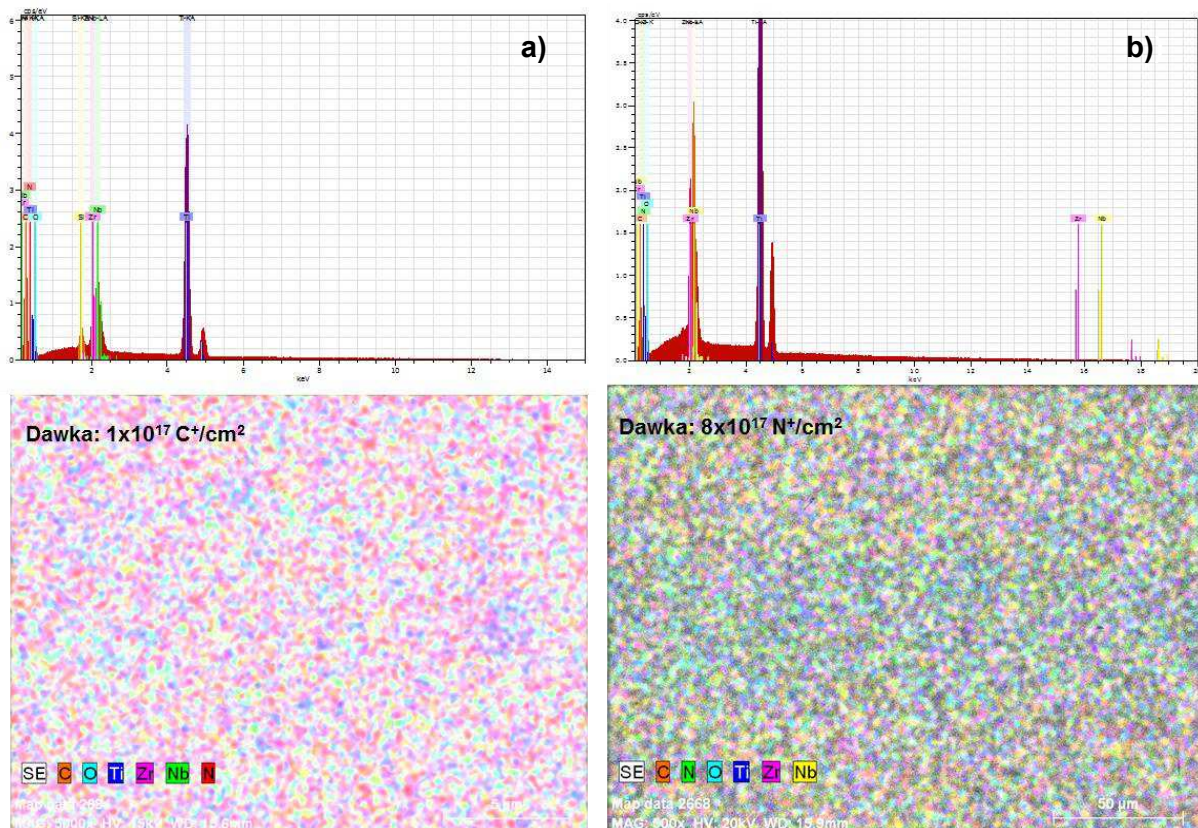


Rys. 97. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w obszarze śladu tarcia na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy





Rys. 98. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w obszarze śladu tarcia na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej: a)  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , b)  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$



Rys. 99. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w obszarze śladu tarcia na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej: a)  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , b)  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$



### 11.4.1.3. Badania struktury geometrycznej powierzchni stopu Ti13Nb13Zr

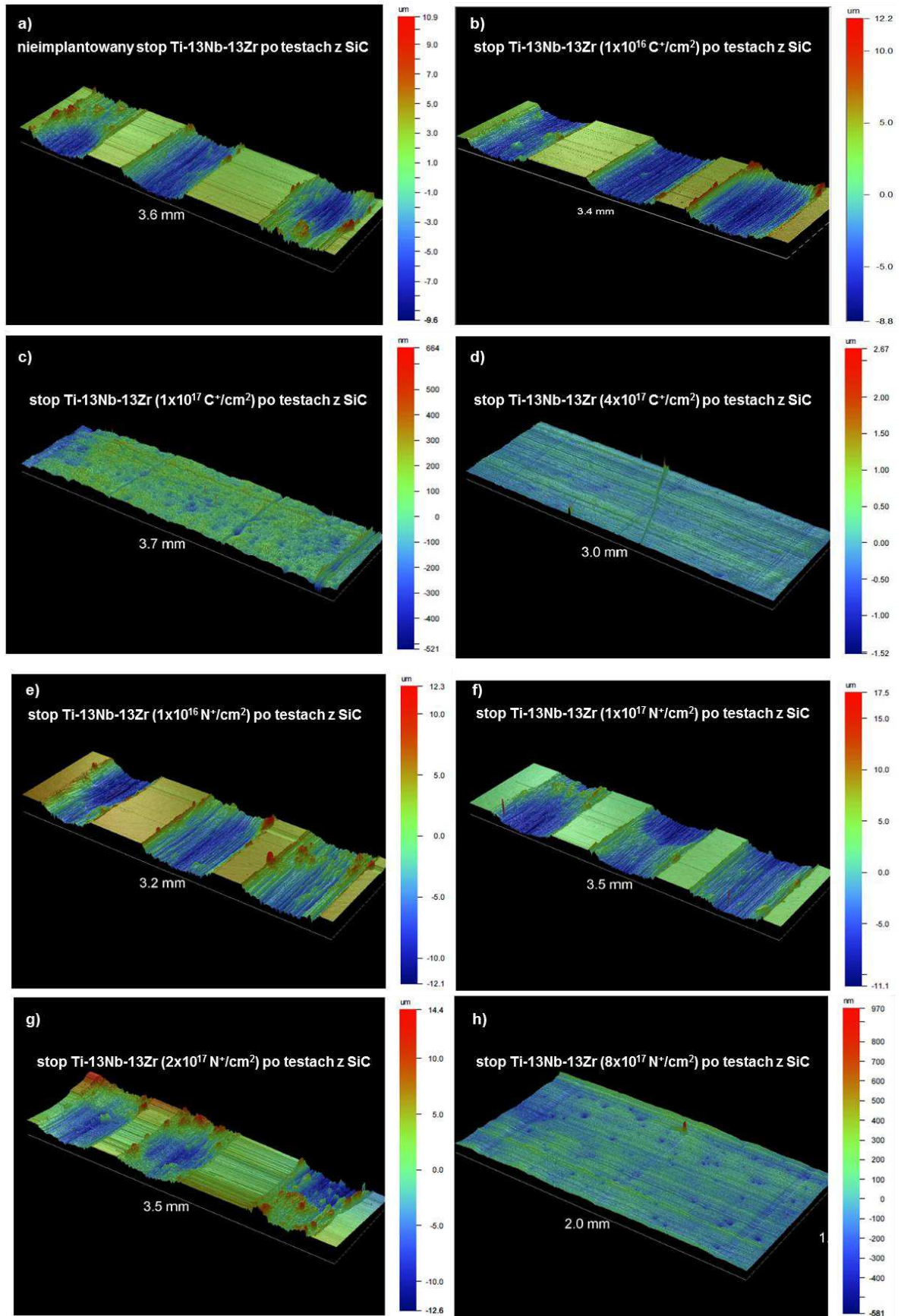
Analizę struktury geometrycznej powierzchni badanego stopu Ti-13Nb-13Zr dokonano na podstawie zmierzonych profili chropowatości Ra. Pomiarom poddano próbki przed i po procesie implantacji jonowej, każdorazowo na odcinku 2 mm, co umożliwiło określenie wpływu procesu implantacji jonowej na chropowatość powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr. W tabeli 16 przedstawiono średnie wartości parametru chropowatości powierzchni Ra badanego stopu tytanu z 6 pomiarów dla wszystkich zastosowanych dawek implantacji jonów/cm<sup>2</sup>. Uzyskane średnie wartości parametru chropowatości Ra powierzchni badanych próbek są porównywalne przed, jak i zarówno po procesie implantacji jonowej (Ra = 0,02±0,04).

Wykonanie topografii (3D) powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr umożliwiło oszacowanie odporności na zatarcie zmodyfikowanej warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr, a zarazem ocenę doboru parametrów procesu implantacji jonowej jako skutecznej metody modyfikacji warstwy wierzchniej stopu tytanu. Na rys. 100 zaprezentowano wybrane topografie śladów wytarcia stopu Ti-13Nb-13Zr po 15 min. tarcia kulką z SiC, natomiast w tabeli 17 zestawiono zmierzone parametry chropowatości 3D: Sa oraz Sq. Dla najniższych dawek implantacji jonami węgla 1x10<sup>15</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz 1x10<sup>16</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (rys. 100b), jak również azotu: 1x10<sup>15</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (rys. 100e), 1x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (rys.100f), 2x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (rys. 100g) – zaobserwowano wyraźne uszkodzenia powierzchni, których skutkiem było usunięcie znacznej objętości materiału badanej próbki, co potwierdza znaczny wzrost wartości parametru chropowatości Sa oraz Sq dla każdej badanej próbki ze stopu tytanu. Głębokość śladów wytarcia znacząco przekracza grubość warstwy zmodyfikowanej, a ich wymiary i kształt są porównywalne. Ponadto można zauważyć wypchnięty materiał na brzegi śladów tarcia oraz wzniesienia w obszarze śladów tarcia, co wskazuje na rozprasowane i przyklejone aglomeraty produktów zużycia.

Przy zastosowaniu najwyższych dawek implantacji jonami węgla (rys. 100d), jak i azotu (rys. 100h), ślady tarcia na badanych powierzchniach są prawie niezauważalne. Ponadto nie zaobserwowano wypchniętego materiału na brzegi śladów tarcia, co by wskazywało na zniszczenie warstwy zmodyfikowanej.

Tabela 16. Wartość średnia parametru chropowatości powierzchni Ra badanych par trących przed i po procesie implantacji jonowej

Para trąca	Materiał	Parametry chropowatości powierzchni Ra – wartość średnia	
		Ra przed implantacją jonową [μm]	Ra po implantacji jonowej [μm]
Nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,02	0,02
Para trąca		Implantacja jonowa azotem (N)	
Stop Ti-13Nb-13Zr 1x10 <sup>15</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,03	0,03
Stop Ti-13Nb-13Zr 1x10 <sup>16</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,03	0,03
Stop Ti-13Nb-13Zr 1x10 <sup>17</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,02	0,02
Stop Ti-13Nb-13Zr 2x10 <sup>17</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,04	0,04
Stop Ti-13Nb-13Zr 4x10 <sup>17</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,02	0,02
Stop Ti-13Nb-13Zr 8x10 <sup>17</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,02	0,02
Para trąca		Implantacja jonowa węglem (C)	
Stop Ti-13Nb-13Zr 1x10 <sup>15</sup> C <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,02	0,02
Stop Ti-13Nb-13Zr 1x10 <sup>16</sup> C <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,03	0,03
Stop Ti-13Nb-13Zr 1x10 <sup>17</sup> C <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,02	0,02
Stop Ti-13Nb-13Zr 4x10 <sup>17</sup> C <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,02	0,02

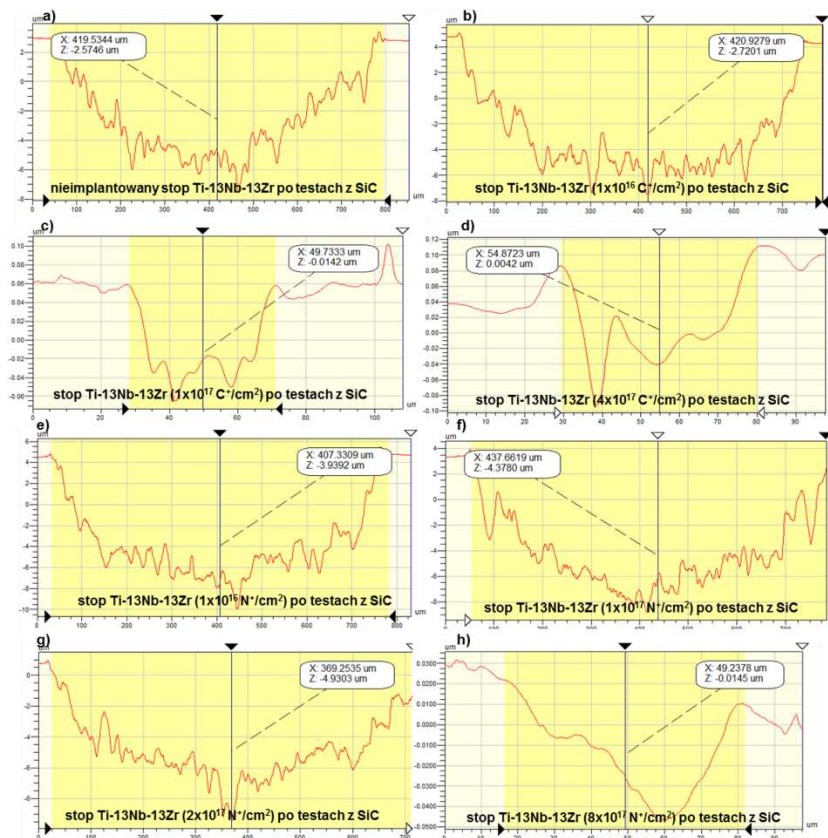


Rys. 100. Widoki 3D topografii powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr po testach tribologicznych w styku skoncentrowanym: a) nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr, b)  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , c)  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , d)  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , e)  $1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , f)  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , g)  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , h)  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$

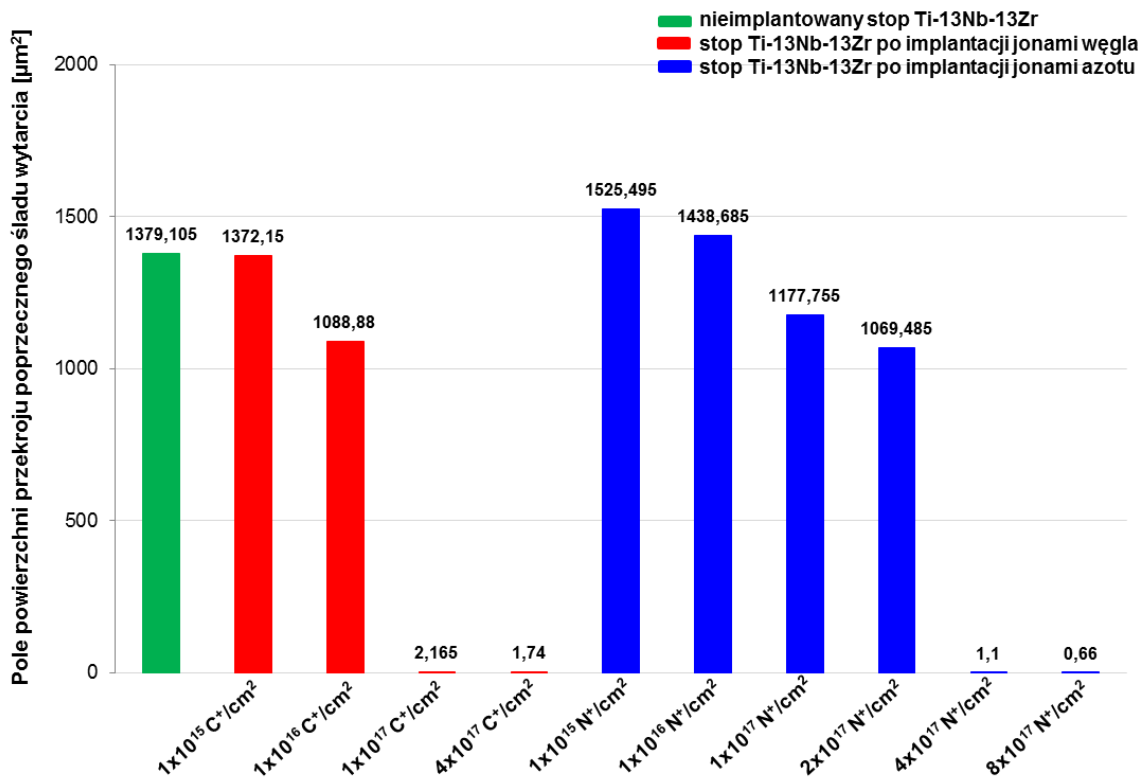
Tabela 17. Parametry chropowatości powierzchni 3D badanych par trących przed i po testach tribologicznych w styku skoncentrowanym

Para trąca	Materiał	Parametry chropowatości powierzchni 3D			
		Sa przed testami [ $\mu\text{m}$ ]	Sq przed testami [ $\mu\text{m}$ ]	Sa po testach [ $\mu\text{m}$ ]	Sq po testach [ $\mu\text{m}$ ]
Nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,13	0,16	2,80	3,17
Para trąca		Implantacja jonowa azotem (N)			
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{15}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,17	0,19	4,11	4,36
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{16}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,11	0,13	4,02	4,45
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,07	0,09	3,16	3,60
Stop Ti-13Nb-13Zr $2 \times 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,17	0,20	2,98	3,78
Stop Ti-13Nb-13Zr $4 \times 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,03	0,05	0,04	0,07
Stop Ti-13Nb-13Zr $8 \times 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,03	0,04	0,05	0,07
Para trąca		Implantacja jonowa węglem (C)			
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{15}$ C <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,20	0,24	3,62	3,96
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{16}$ C <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,10	0,12	3,98	4,36
Stop Ti-13Nb-13Zr $1 \times 10^{17}$ C <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,08	0,12	0,08	0,11
Stop Ti-13Nb-13Zr $4 \times 10^{17}$ C <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	Ti-13Nb-13Zr	0,04	0,06	0,05	0,06

Na podstawie otrzymanych topografii powierzchni 3D wyznaczono przekroje poprzeczne śladów wytarcia badanych próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr. Przykłady przekrojów poprzecznych śladów wytarcia przedstawiono na rys. 101. Z wyznaczonych sześciu profili przekrojów poprzecznych dla każdego ze śladów tarcia obliczono średnią wartość pola powierzchni przekroju poprzecznego śladu wytarcia dla danej próbki, co zaprezentowano na rys. 102. Na podstawie otrzymanych wyników zauważono, że pole powierzchni przekroju śladu wytarcia zmniejsza się wraz z zastosowaniem większej dawki implantacji jonów węgla, jak również jonów azotu. Po zastosowaniu najniższych dawek implantacji jonów azotu oraz jonów węgla pole przekroju poprzecznego śladu wytarcia jest porównywalna z polem przekroju próbki nieimplantowanej.



Rys. 101. Profile przekroju poprzecznego śladów wytarcia badanych próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po testach tribologicznych w styku skoncentrowanym: a) nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr, b)  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , c)  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , d)  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , e)  $1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , f)  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , g)  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , h)  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$



Rys. 102. Pole powierzchni przekroju poprzecznego śladów wytarcia badanych próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po testach tribologicznych w styku skoncentrowanym



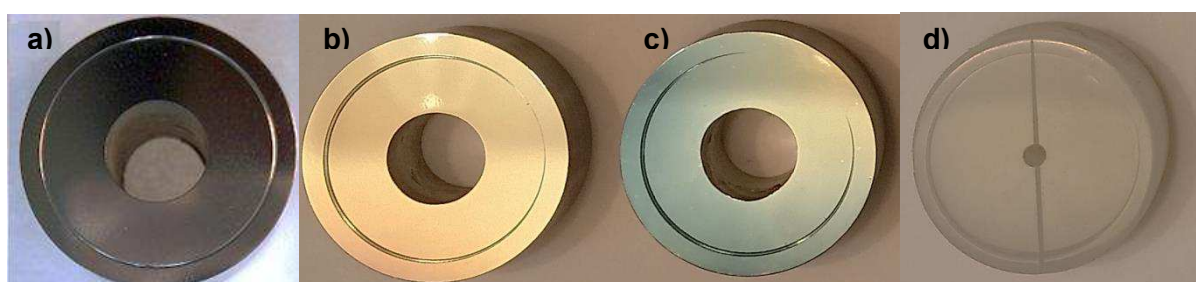
### 11.4.2. Wyniki badań tribologicznych stopu Ti-13Nb-13Zr w styku konforemnym

Wyniki przedstawione w rozdziałach 11.1.2. ÷ 11.4.1.3. były determinantą wyboru par trących do dalszego etapu badań tribologicznych. Implantacja jonowa do stopu Ti-13Nb-13Zr w zakresie zastosowanych dawek jonów/cm<sup>2</sup>: 1x10<sup>15</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 2x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz 1x10<sup>15</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>16</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> nie przyniosła oczekiwanego efektu w postaci polepszenia właściwości użytkowych stopu Ti-13Nb-13Zr. Warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr modyfikowana za pomocą implantacji jonowej przy wyżej wymienionych dawkach charakteryzowała się zbliżonymi właściwościami do właściwości stopu tytanu w stanie dostawy. Pomimo uzyskanego wzrostu odporności na zatarcie, wyższej nanotwardości warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr oraz niskich wartości współczynnika tarcia podczas badań tribologicznych w styku skoncentrowanym dla próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami węgla przy dwóch wyższych zastosowanych dawkach: 1x10<sup>17</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 4x10<sup>17</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> zaimplantowana warstwa wierzchnia wykazała tendencję do powstawania mikropęknięć, co zostało opisane w podrozdziałach 11.4.1.2. Liczne wzdłużne i poprzeczne mikropęknięcia warstwy wierzchniej usytuowane w środku śladów tarcia oraz jej wykruszenia zaobserwowano na powierzchniach próbek dla obydwu zastosowanych najwyższych dawek implantacji jonami węgla. W dłuższym czasie eksploatacji powstające mikropęknięcia mogą powodować większe wykruszenia materiału, które będą intensyfikować zużycie badanej pary trącej oraz powodować powstanie nadmiernej ilości aglomeratów produktów zużycia, co w przypadku materiałów przeznaczonych na pary trące jest niepożądanym zjawiskiem.

Do drugiego etapu badań tribologicznych, na podstawie analizy otrzymanych wyników badań, wybrano próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu dla dwóch najwyższych dawek: 4x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz 8x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Badania tribologiczne przeprowadzono na trzech parach trących:

- nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW,
- stop Ti-13Nb-13Zr 4x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> / PE-UHMW,
- stop Ti-13Nb-13Zr 8x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> / PE-UHMW.

Na rys. 103 przedstawiono widok powierzchni czołowych próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr oraz PE-UHMW przed badaniami tribologicznymi.



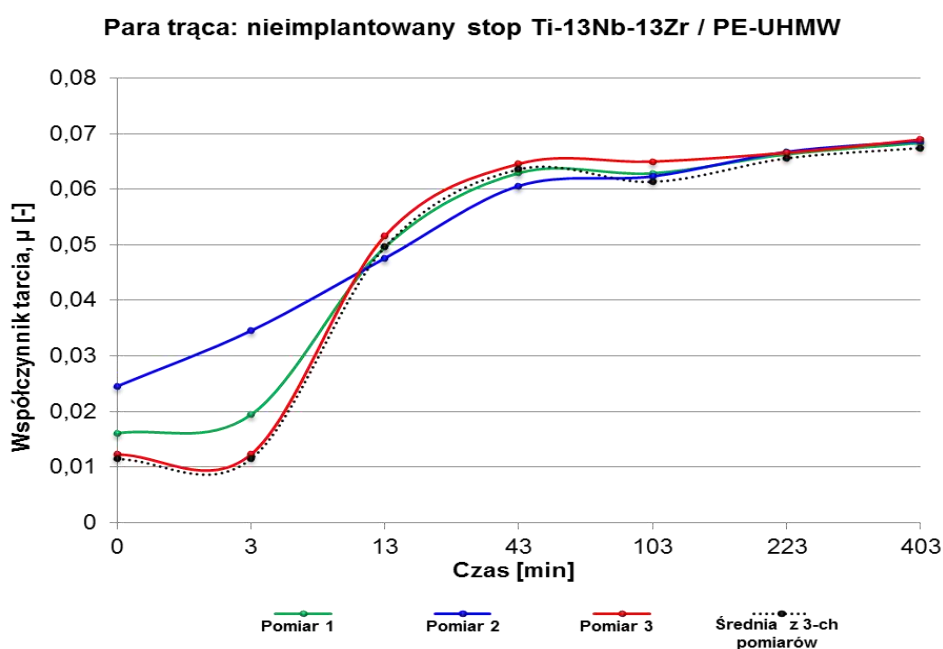
Rys. 103. Widok powierzchni próbek przed badaniami tribologicznymi: a) nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy, b) stop Ti-13Nb-13Zr (8x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>), c) stop Ti-13Nb-13Zr (8x10<sup>17</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>), d) PE-UHMW

Badania tribologiczne wybranych skojarzeń materiałowych przeprowadzono w styku konforemnym (powierzchniowym) z wykorzystaniem tribometru PT-3 przy przyjętym obciążeniu wynoszącym 3 kN oraz prędkości obrotowej równej 10 obr/min. Całkowity czas trwania testu tribologicznego danego skojarzenia materiałowego wynoszący 403 min. został podzielony na interwały czasowe: 3, 10, 30, 60, 120 i 180 min. Badania tribologiczne powtórzono trzykrotnie dla przyjętych parametrów. Węzły tarcia badane były w środowisku płynu Ringera, którego obecność miała na celu odwzorowanie naturalnych warunków tribologicznych występujących w ciele człowieka.

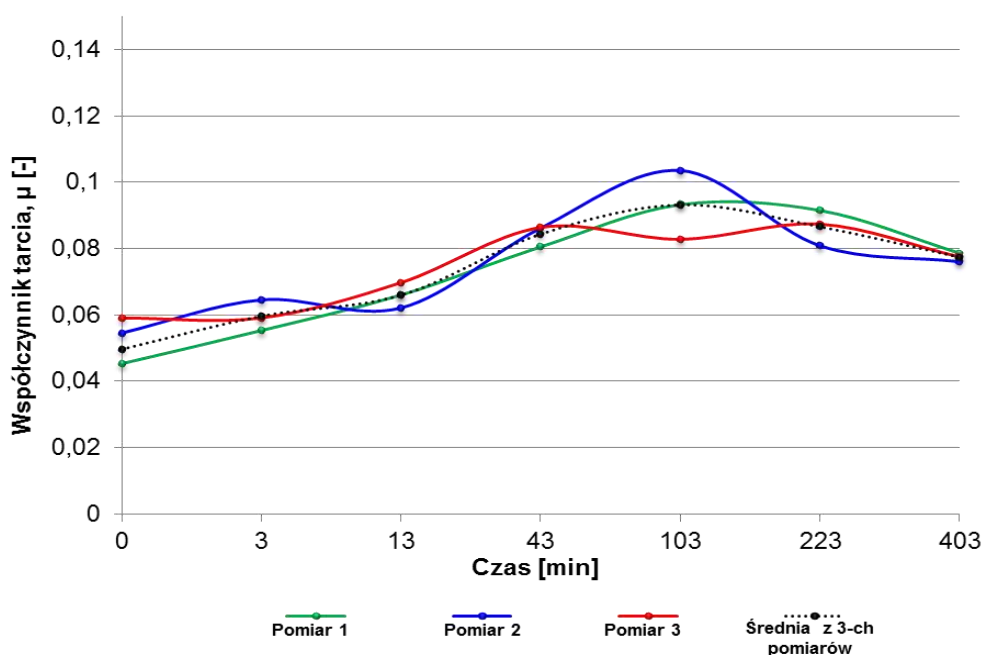
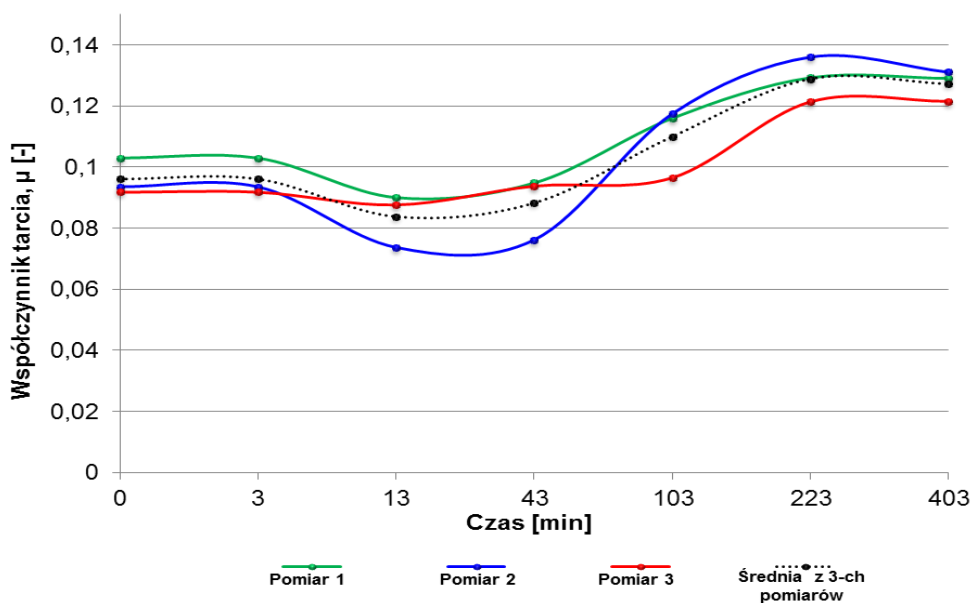


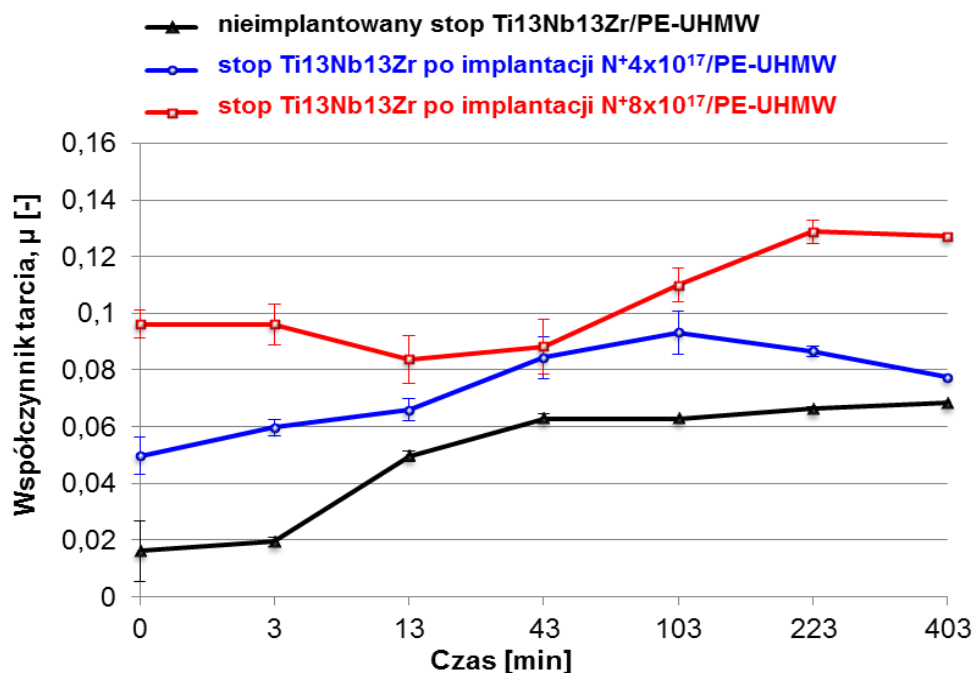
Układ pomiarowy tribometru PT-3 umożliwia rejestrowanie wartości momentu tarcia w trakcie badań tribologicznych. W oparciu o uzyskane wartości momentu tarcia wyznaczono wartości współczynnika tarcia dla badanych par trących. Przebieg współczynników tarcia  $\mu$  w funkcji czasu dla wszystkich 3 pomiarów oraz wartości średnie współczynnika tarcia dla badanych skojarzeń materiałowych przedstawiono na rysunkach 104÷106. Ponadto na rys. 107 przedstawiono przebieg współczynnika tarcia  $\mu$  w funkcji czasu z obliczonym odchyleniem standardowym dla wszystkich badanych par trących. Przedstawiony przebieg współczynnika tarcia  $\mu$  sporządzono w oparciu o średnią arytmetyczną z trzech pomiarów. Dodatkowo w tabeli 18 pokazano wartości średnie współczynnika tarcia z trzech serii pomiarowych i z całego cyklu testu dla wszystkich badanych par trących.

Na podstawie analizy uzyskanych przebiegów współczynnika tarcia, zauważono nieznaczny wzrost średniej wartości współczynnika tarcia dla par trących złożonych z PE-UHMW oraz ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu dla obu zastosowanych dawek implantacji jonowej. Na podstawie otrzymanego przebiegu współczynnika tarcia (rys. 107) dla pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr/PE-UHMW oraz stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / PE-UHMW zaobserwowano wzrost wartości współczynnika tarcia do 43 min. trwania testu, co jest charakterystyczne dla procesu docierania współpracujących elementów. Po 43 min. trwania testu następuje stabilizacja przebiegu współczynnika tarcia. Średnia wartość współczynnika tarcia dla pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / PE-UHMW jest nieznacznie większa ( $\mu = 0,07$ ) od średniej wartości współczynnika tarcia dla pary trącej: nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW ( $\mu = 0,05$ ). W przypadku pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / PE-UHMW zauważono, że faza docierania trwała dłużej do 223 min. trwania testu (rys. 107). Stabilizacja współczynnika tarcia następuje po upływie 223 min. trwania testu, natomiast średnia wartość współczynnika tarcia badanej pary trącej wynosi  $\mu = 0,10$ . Pomimo najmniejszej wartości współczynnika tarcia dla pary trącej złożonej ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz PE-UHMW dochodzi do intensywnego zużycia obu badanych materiałów. Implantacja jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr spowodowała zasadniczy wzrost odporności na zużycie poprzez tarcie w badanych węzłach tarcia.



Rys. 104. Współczynnik tarcia pary trącej: nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW

**Para trąca: stop Ti-13Nb-13Zr po implantacji  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  / PE-UHMW**Rys. 105. Współczynnik tarcia pary trącej: stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / PE-UHMW**Para trąca: stop Ti-13Nb-13Zr po implantacji  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  / PE-UHMW**Rys. 106. Współczynnik tarcia pary trącej: stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / PE-UHMW



Rys. 107. Współczynnik tarcia wszystkich badanych par trących w styku konforemnym (powierzchniowym)

Tabela 18. Wartość średnia współczynnika tarcia z trzech pomiarów wszystkich badanych par trących

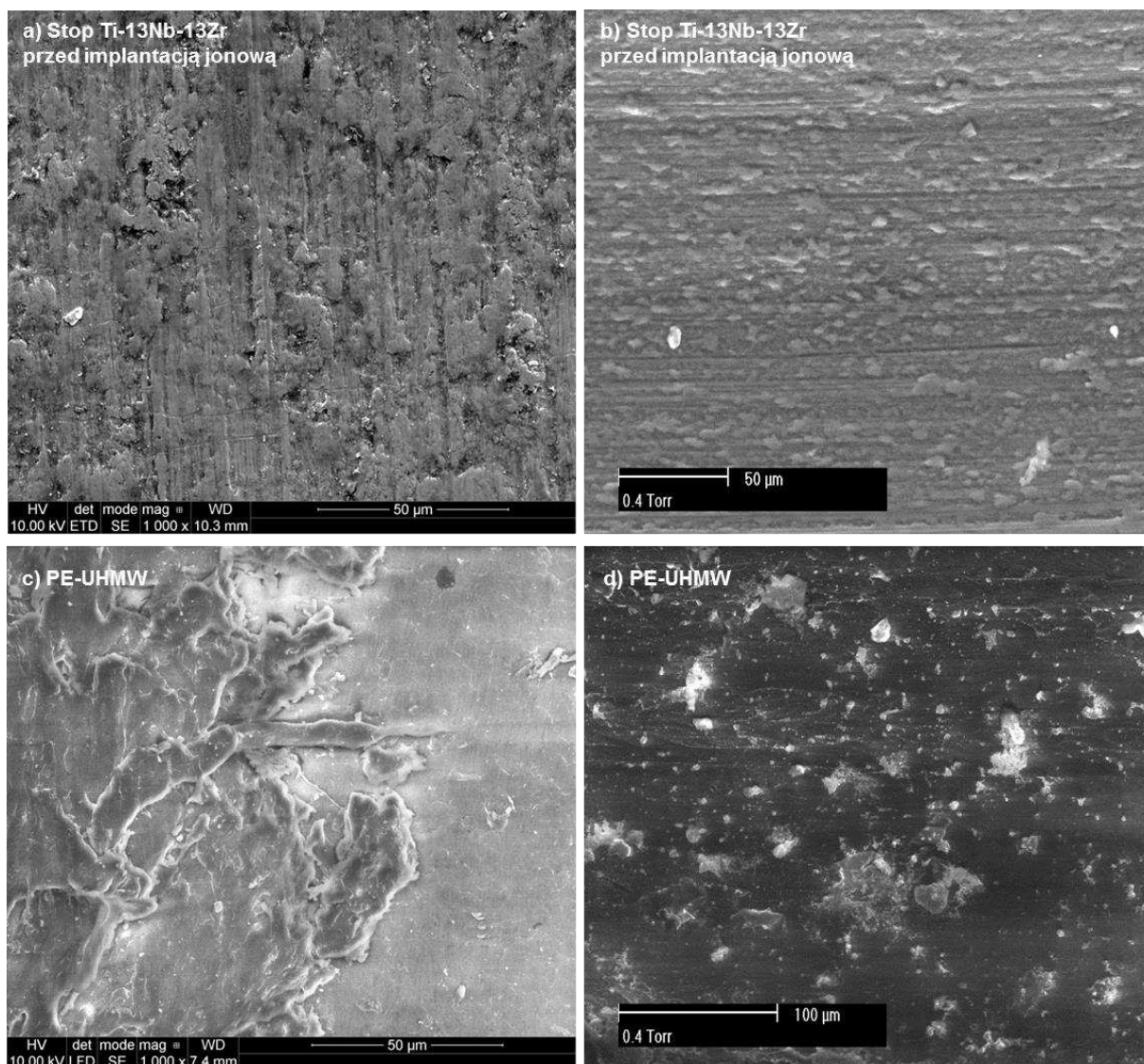
Para trąca	Współczynnik tarcia – wartość średnia, $\mu_{sr}$ [-]
	$\mu_{sr}$
Nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW	0,05
Stop Ti-13Nb-13Zr 8x10 <sup>17</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	0,10
Stop Ti-13Nb-13Zr 4x10 <sup>17</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / SiC	0,07

#### 11.4.2.1. Obserwacje mikroskopowe śladów tarcia na powierzchni badanej pary trącej

Po badaniach tribologicznych przeprowadzono obserwacje powierzchni badanych próbek z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) AURIGA CrossBeam Workstation oraz mikroskopu świetlnego (LM) typu Zeiss Neophot 2.

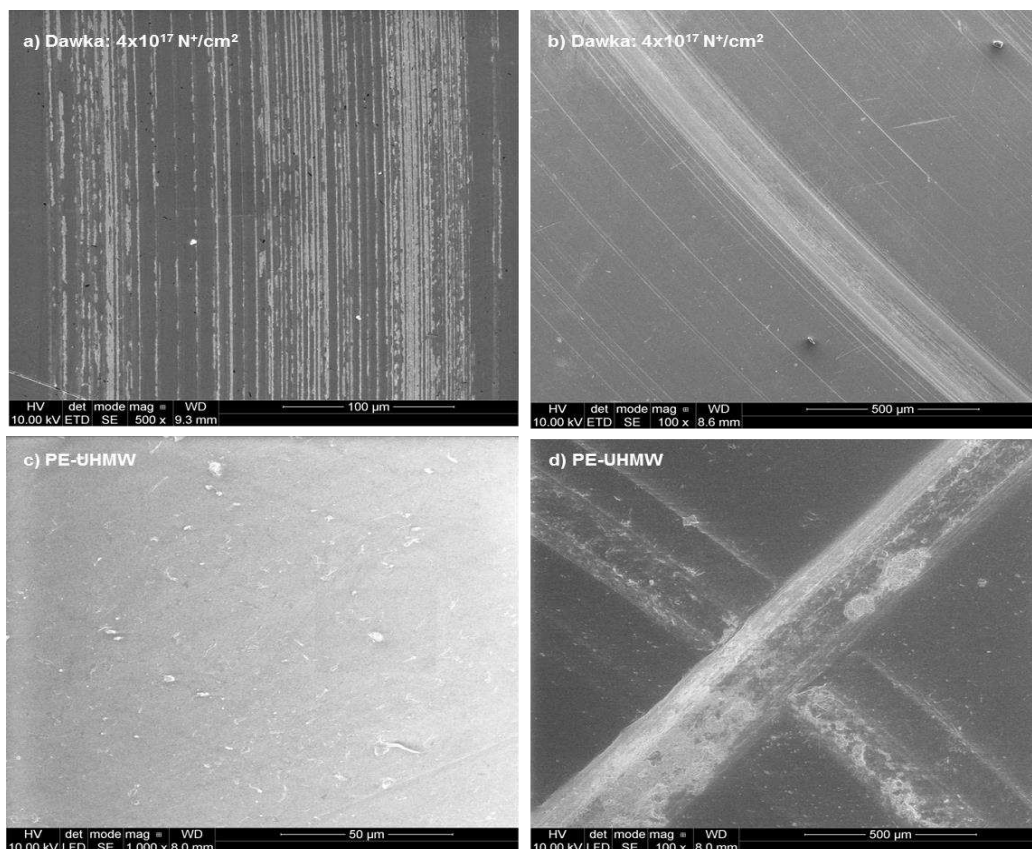
Przykładowe wyniki dokonanych obserwacji mikroskopowych (SEM) przedstawiono na rysunkach 108÷110, natomiast wybrane wyniki obserwacji mikroskopowych (LM) zaprezentowano na rysunkach 111÷112. Na wszystkich powierzchniach czołowych próbek zauważono mniej lub bardziej intensywne rysy obwodowe, które są typowe dla jednokierunkowego ślizgania przy stałym obciążeniu i prędkości po testach tribologicznych. Na uzyskanych obrazach mikroskopowych zauważono oderwane cząstki metalu oraz jednocześnie rozprasowane i przyklejone do powierzchni próbki stopu Ti-13Nb-13Zr aglomeraty produktów zużycia (rys. 108a oraz 108b). Ponadto na rys. 111d zaobserwowano delaminację (rozwarstwienie) polietylenu zachodzącą podczas tarcia oraz oderwane i poszarpane jego cząstki. Dodatkowo na rys. 108c zaobserwowano ślady powstałe po procesie tarcia, które mogą wskazywać na proces odkształcenia plastycznego w postaci pelzania materiału polimerowego wzdłuż kierunku poślizgu. Na podstawie dokonanych za pomocą mikroskopu świetlnego (LM) obserwacji powierzchni próbek po badaniach tribologicznych, zaobserwowano znaczny spadek jakości powierzchni dla pary trącej nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW (rys. 111 a, b, c, d) oraz znacznie lepszy stan powierzchni próbek pary trącej złożonej z PE-UHMW i stopu

Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami  $N^+$  (rys. 112). Ponadto na powierzchni roboczej próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy (rys. 111 a, b) zaobserwowano głębokie obwodowe bruzdy, wyraźny wzrost chropowatości powierzchni oraz zmianę zabarwienia jej powierzchni czołowej. Pojawienie się niebieskiej warstwy na powierzchni stopu tytanu wskazuje na tworzenie się warstwy tlenku tytanu, której grubość wzrasta wraz z czasem trwania testu tribologicznego. W przypadku par trących złożonych z PE-UHMW oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu zaobserwowano niewielką ilość wąskich a zarazem płytkich, obwodowych rys na powierzchniach badanych par trących.

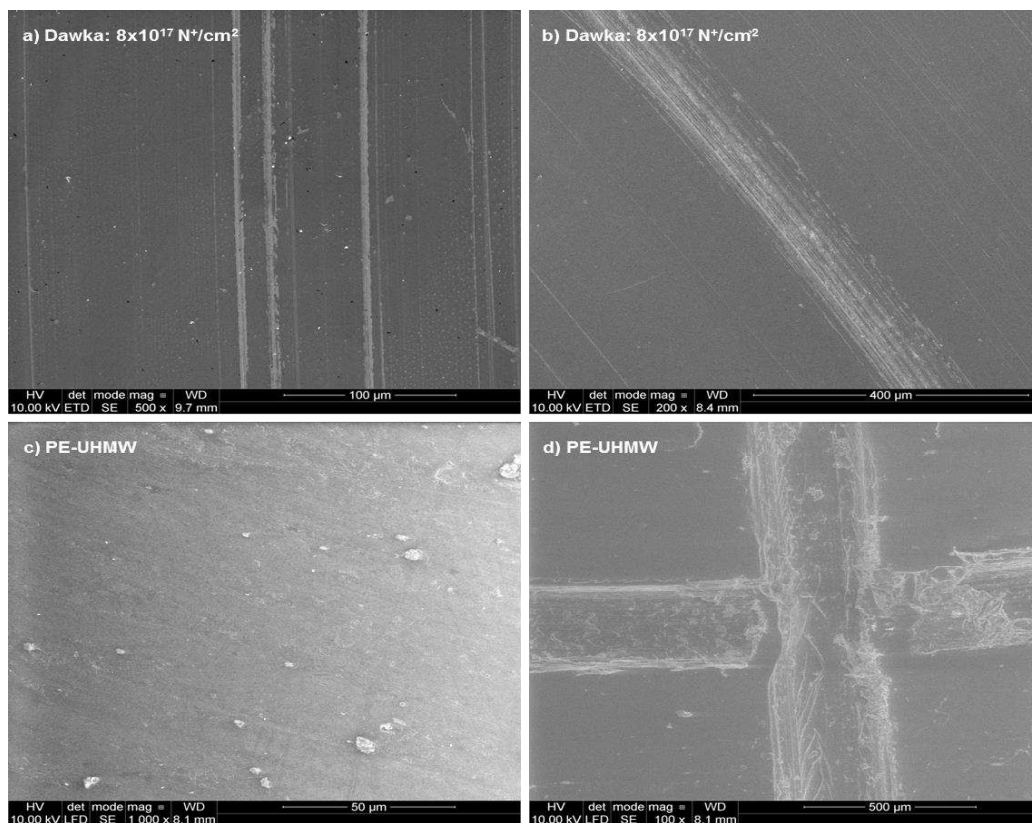


Rys. 108. (SEM) Widok powierzchni próbek pary trącej nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW po testach tribologicznych: a, b) nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr, pow.: 1000x, c, d) PE-UHMW, pow.: 1000x



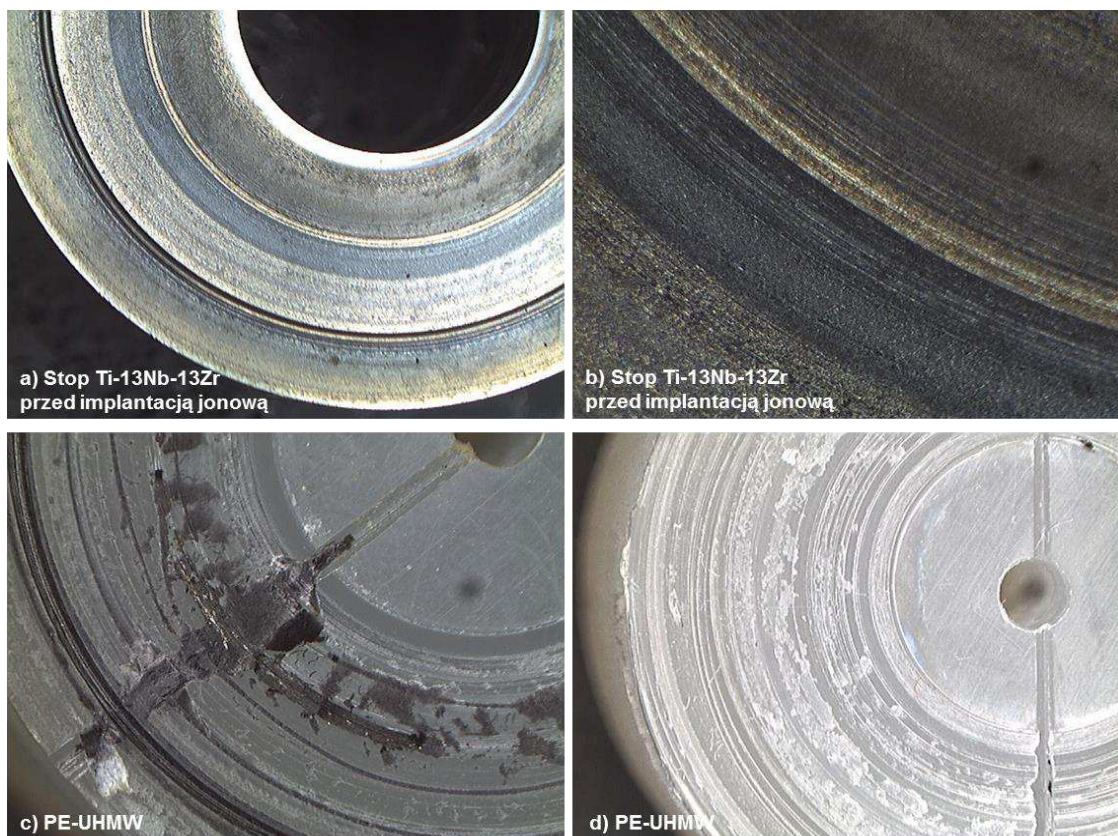


Rys. 109. (SEM) Widok powierzchni próbek pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / PE-UHMW po testach tribologicznych: a, b) stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ), pow.: 500x, 100x, c, d) PE-UHMW, pow.: 1000x, 100x

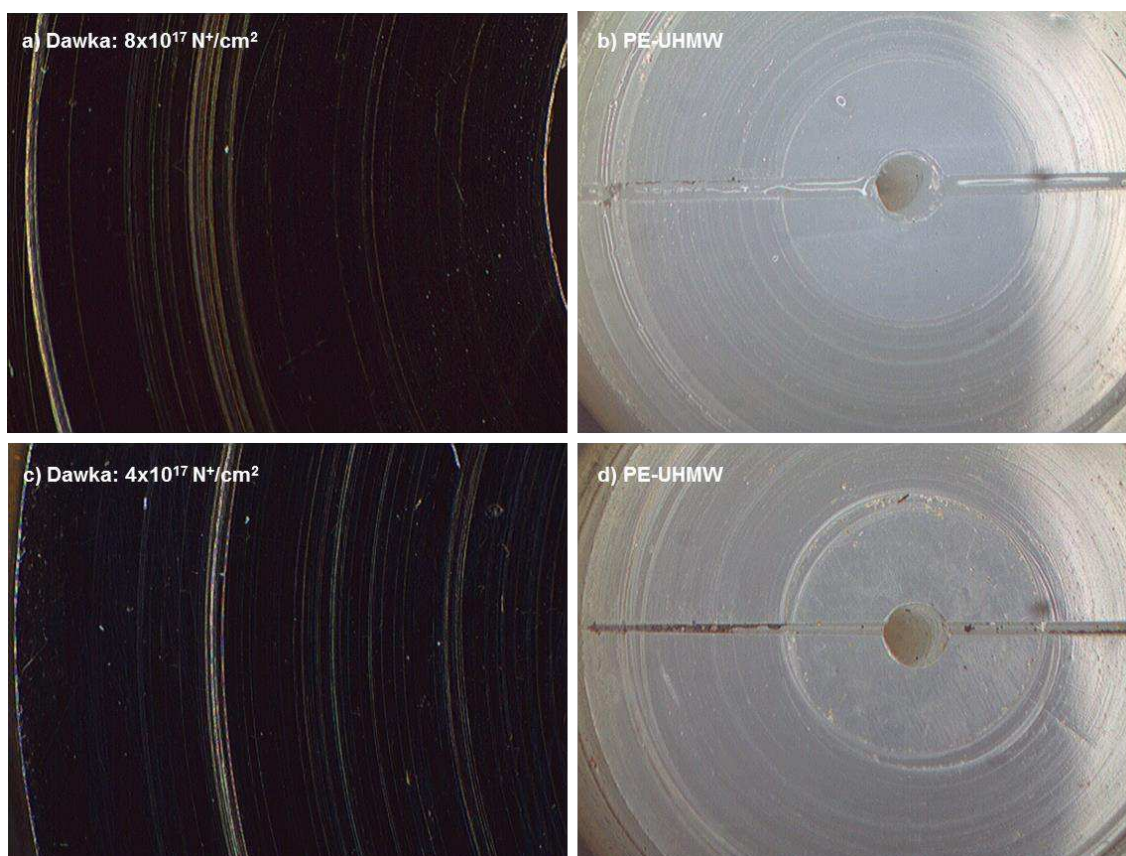


Rys. 110. (SEM) Widok powierzchni próbek pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / PE-UHMW po testach tribologicznych: a, b) stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ), pow.: 500x, 200x, c, d) PE-UHMW, pow.: 1000x, 100x





Rys. 111. (LM) Widok powierzchni badanych próbek pary trącej nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW po testach tribologicznych: a, b) nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr, c, d) PE-UHMW

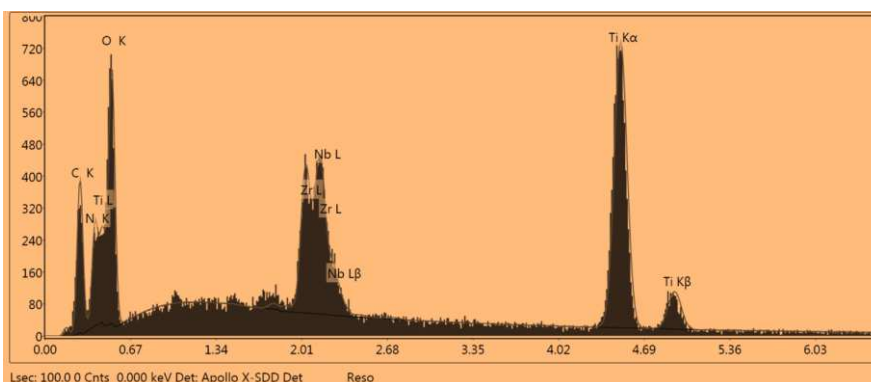


Rys. 112. (LM) Widok powierzchni badanych próbek po testach tribologicznych: a) stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ), b) PE-UHMW współpracujący ze stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ), c) stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ), d) PE-UHMW współpracujący ze stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ )

### 11.4.2.2. Ilościowa analiza składu chemicznego w obszarze śladów tarcia

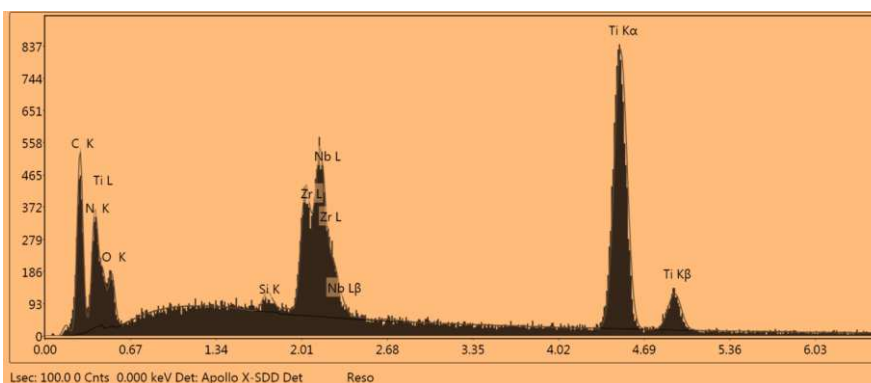
Po badaniach tribologicznych, za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta FEG 250 firmy FEI, wyposażonego w detektor EDS wykonano analizę ilościową składu chemicznego w obszarach śladów tarcia badanego stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po procesie implantacji jonowej.

Analiza ilościowa składu chemicznego przeprowadzona na powierzchni roboczej próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr wykazała obecność: tytanu, niobu, cyrkonu, azotu, tlenu oraz węgla (rys. 113). Zarejestrowany pik azotu dla próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu (N) ma znacznie większą intensywność w porównaniu do próbki ze stopu tytanu w stanie dostawy. Ponadto zaobserwowano bardzo silny pik tlenu dla próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy, co wskazuje na obecność warstwy tlenkowej na powierzchni biomateriału metalicznego. Pik węgla jest znacznie słabszy w próbce ze stopu Ti-13Nb-13Zr przed procesem implantacji jonowej. Natomiast w próbkach ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu zaobserwowano tendencję intensyfikacji pików węgla wraz ze wzrostem zastosowanej dawki implantacji jonowej, co można tłumaczyć obecnością rozsmarowanej, cienkiej warstwy polietylenu na powierzchniach próbek tytanowych po procesie implantacji jonowej.



Pierwiastek	[%] masowy
C K	6,00
N K	3,22
O K	18,18
ZrL	10,15
NbL	7,77
TiK	54,68

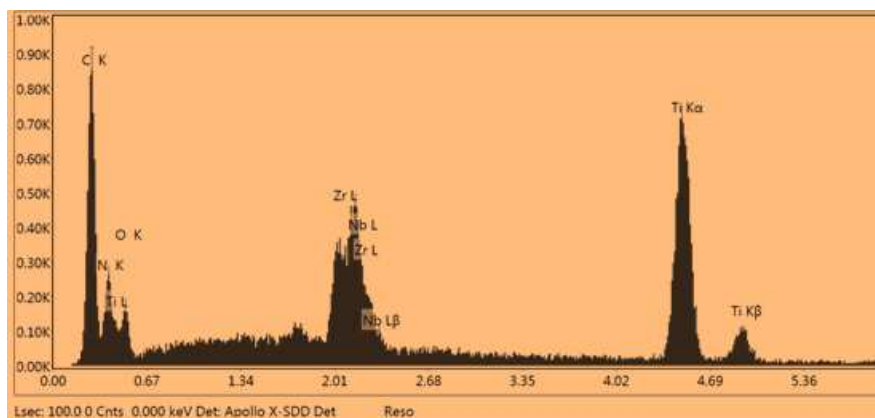
Rys. 113. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków na powierzchni czołowej nieimplantowanego stopu Ti-13Nb-13Zr po testach tribologicznych



Pierwiastek	[%] masowy
C K	11,16
N K	7,37
O K	4,62
ZrL	9,38
NbL	9,96
TiK	57,51

Rys. 114. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków na powierzchni czołowej stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV) po testach tribologicznych



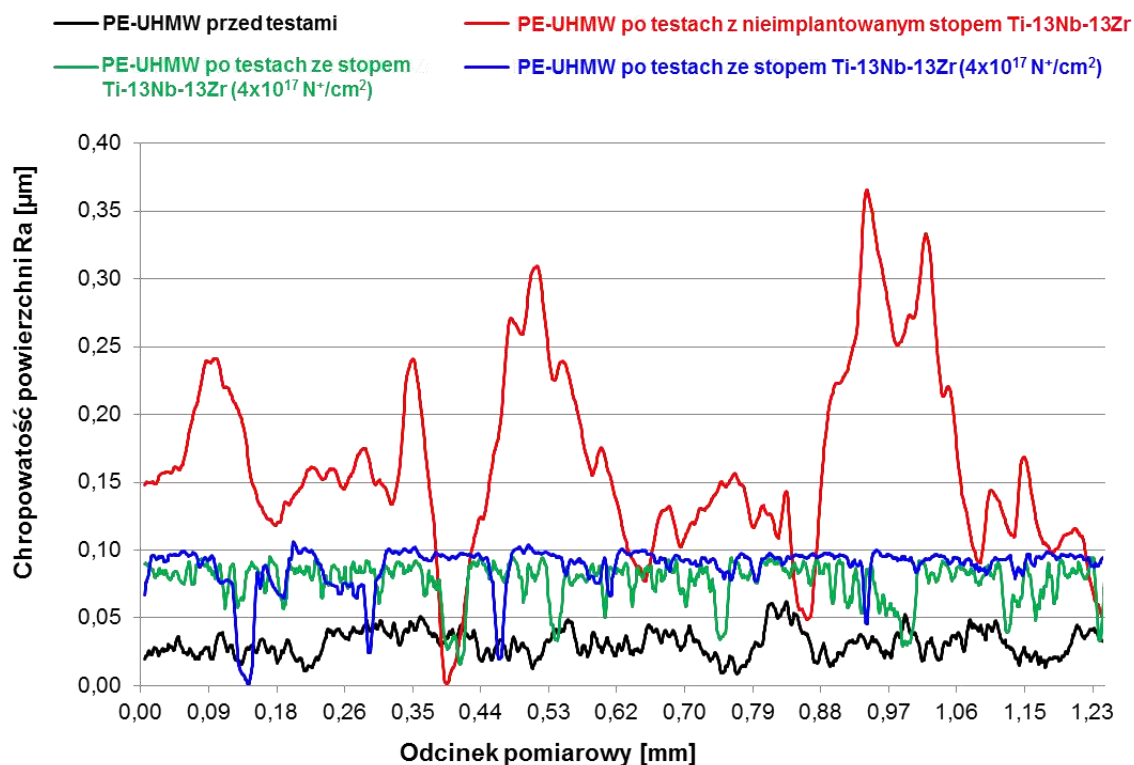


Pierwiastek	[%] masowy
C K	19,88
N K	8,16
O K	3,41
ZrL	8,14
NbL	8,64
TiK	51,77

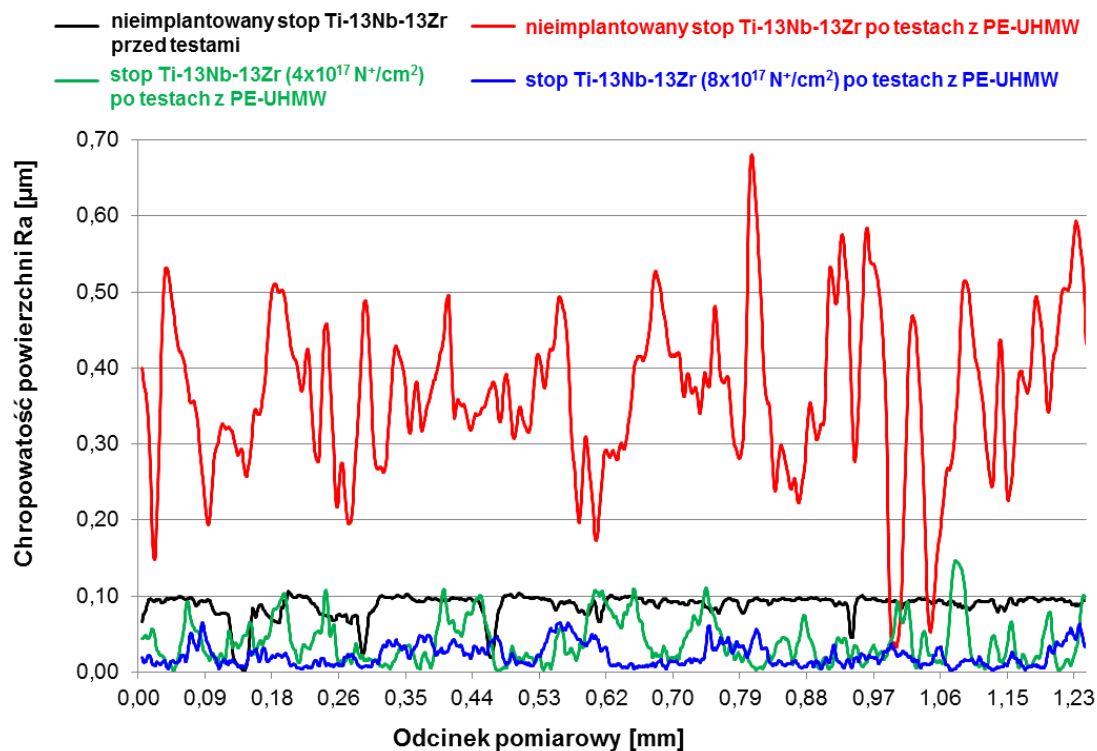
Rys. 115. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków na powierzchni czołowej stopu Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV) po testach tribologicznych

### 11.4.2.3. Badania struktury geometrycznej powierzchni badanej pary trącej

Ocenę struktury geometrycznej powierzchni badanych biomateriałów dokonano na podstawie zmierzonych profili chropowatości Ra oraz obliczonego parametru chropowatości Rz. Pomiary wykonano przed i po testach tribologicznych, każdorazowo na odcinku 1,25 mm, co pozwoliło na oszacowanie zmian wartości parametru chropowatości Ra oraz Rz. Na rys. 116 oraz 117 przedstawiono wybrane profile chropowatości powierzchni badanych materiałów dla zobrazowania zmian profili chropowatości powierzchni zachodzących w zależności od zastosowanego stopu Ti-13Nb-13Zr. Obliczone wartości średnie parametrów chropowatości powierzchni Ra i Rz z 6 pomiarów dla wszystkich badanych par trących przedstawiono w tabeli 19. Na podstawie analizy uzyskanych wartości parametrów chropowatości powierzchni badanych próbek po badaniach tribologicznych zanotowano największy wzrost parametru chropowatości Ra (o  $0,3 \mu\text{m}$ ) oraz Rz (o  $4,76 \mu\text{m}$ ) dla próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy. Spośród badanych biomateriałów polimerowych, największy wzrost wartości chropowatości Ra o wartość  $0,13 \mu\text{m}$  oraz Rz o wartość  $2,43 \mu\text{m}$  zaobserwowano dla próbki z PE-UHMW w parze trącej ze stopem Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy. Tak znaczny wzrost parametrów chropowatości powierzchni Ra oraz Rz jest objawem znacznego pogorszenia stanu powierzchni biomateriału polimerowego i metalowego oraz coraz intensywniejszego procesu zużycia badanej pary trącej. Na podstawie otrzymanych średnich wartości parametru chropowatości powierzchni Ra zaobserwowano stałą wartość parametru Ra =  $0,02 \mu\text{m}$  powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu przed i po testach tribologicznych. Zarejestrowano natomiast nieznaczny wzrost parametru chropowatości powierzchni Ra dla próbek z PE-UHMW współpracujących ze stopem Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami  $\text{N}^+$ , o identyczną wartość, równą  $0,04 \mu\text{m}$ .



Rys. 116. Profile chropowości powierzchni Ra próbek z PE-UHMW przed i po testach tribologicznych we współpracy ze stopem Ti-13Nb-13Zr przed i po procesie implantacji jonowej po testach tribologicznych: a, b) nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr, c, d) PE-UHMW



Rys. 117. Profile chropowości powierzchni Ra próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po testach tribologicznych we współpracy z PE-UHMW

Tabela 19. Wartość średnia parametrów chropowatości powierzchni Ra i Rz badanych par trących przed i po testach tribologicznych

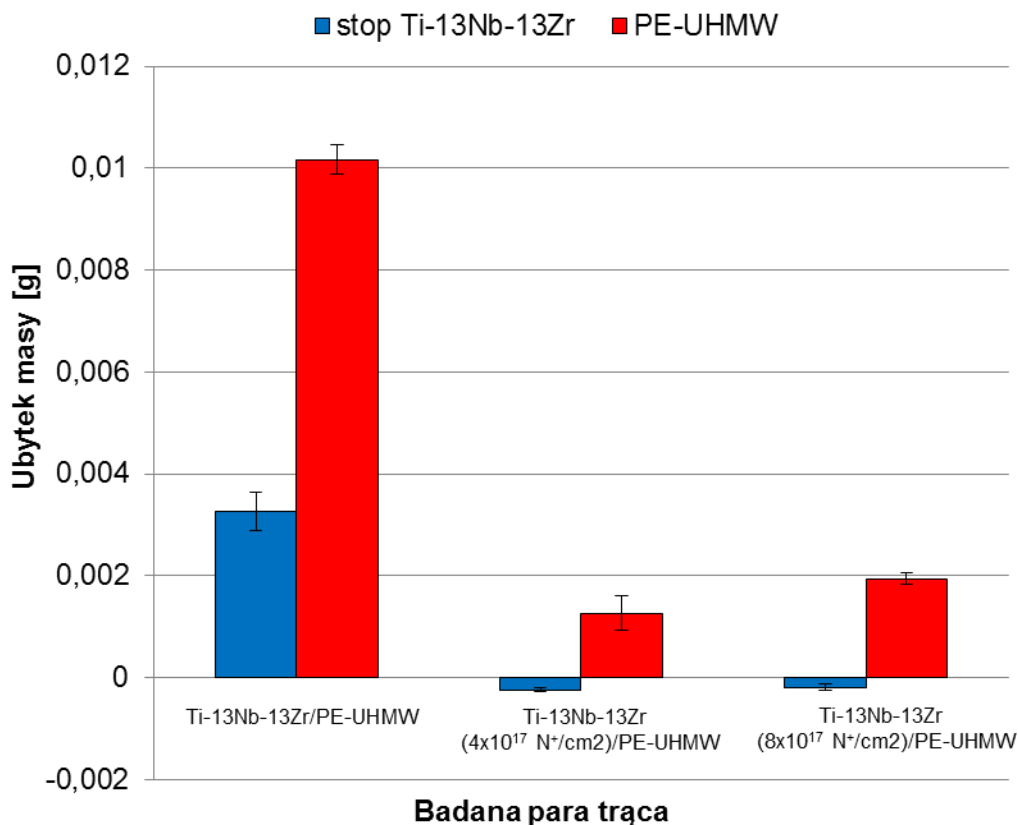
Para trąca	Materiał	Parametry chropowatości powierzchni – wartość średnia			
		Ra przed testami [μm]	Rz przed testami [μm]	Ra po testach [μm]	Rz po testach [μm]
Nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW	Ti-13Nb-13Zr	0,04	0,36	0,34	5,12
	PE-UHMW	0,03	0,24	0,16	2,67
Stop Ti-13Nb-13Zr $4 \times 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / PE-UHMW	Ti-13Nb-13Zr	0,02	0,14	0,02	0,17
	PE-UHMW	0,04	0,41	0,08	1,64
Stop Ti-13Nb-13Zr $8 \times 10^{17}$ C <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> / PW-UHMW	Ti-13Nb-13Zr	0,02	0,12	0,02	0,16
	PE-UHMW	0,05	0,51	0,09	1,33

#### 11.4.2.4. Ilościowa ocena zużycia poprzez tarcie badanych par trących

Ilościową ocenę zużycia poprzez tarcie badanych biomateriałów w styku konforemnym przeprowadzono z wykorzystaniem metody wagowej oraz metody profilografowania.

Po testach tribologicznych obliczono średnią wielkość ubytku masy wraz z odchyleniem standardowym badanych biomateriałów, który przedstawiono na rys. 118. Największą intensywność zużycia poprzez tarcie wykazała para trąca złożona ze stopu Ti-13Nb-13Zr przed implantacją jonową i PE-UHMW, dla której ubytek masy wynosił 0,01 g dla PE-UHMW oraz 0,003 g dla stopu tytanu. Dla próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotem nie zaobserwowano ubytku masy, a wręcz przeciwnie - zauważono przyrost masy próbek po badaniach tribologicznych, o czym świadczą ujemne wartości na rys. 118. Również dla próbek z PE-UHMW współpracujących ze stopem Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej zauważono znacznie ich mniejsze zużycie poprzez tarcie. Ubytek masy próbki PE-UHMW w parze trącej ze stopem tytanu po implantacji jonowej dla najwyższej dawki N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> wyniósł 0,002 g, natomiast dla najniższej dawki implantacji jonowej N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> wyniósł 0,0015 g.



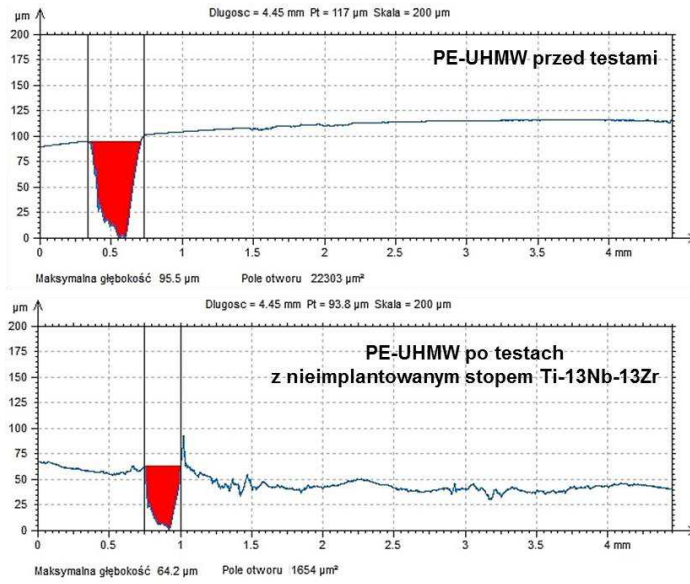


Rys. 118. Ubytek masy badanych par trących

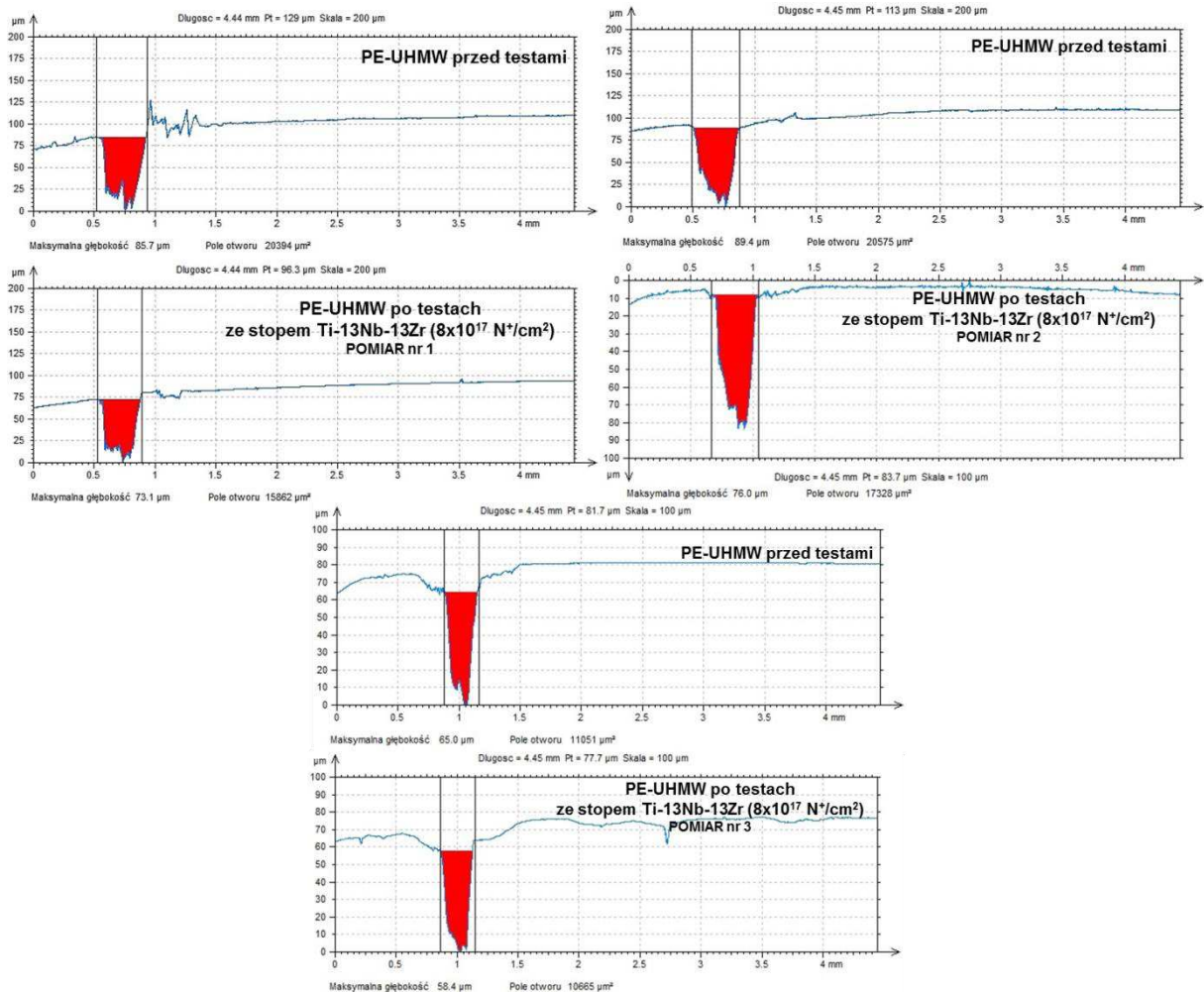
Wykorzystując metodę profilografowania, za pomocą oprogramowania Hommel Map oceniono zmianę głębokości rowka obwodowego oraz obliczono pole powierzchni rowka obwodowego na powierzchni czołowej próbki przed i po testach tribologicznych. Umożliwiło to ocenę zużycia badanych par trących poprzez tarcie. Na rysunkach 119÷124 przedstawiono wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola ich powierzchni przed i po testach tribologicznych dla każdego badanego biomateriału. Zmiany głębokości rowków obwodowych przedstawiono na rys. 125. Ponadto na rys. 126 oraz 127 przedstawiono zmiany pola powierzchni rowka obwodowego próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr i PE-UHMW przed i po badaniach tribologicznych. Na podstawie analizy przedstawionych wyników zaobserwowano najintensywniejsze zużycie poprzez tarcie dla pary trącej nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW. Głębokość rowka obwodowego na powierzchni próbki z PE-UHMW uległa zmniejszeniu o około 47  $\mu\text{m}$ , a w przypadku próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy o około 16  $\mu\text{m}$ . Znacznie mniejszą zmianę głębokości rowków obwodowych zauważono dla próbek z PE-UHMW w parze trącej ze stopem Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu. Dla próbki z PE-UHMW współpracującej ze stopem tytanu po implantacji jonowej  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  nastąpiło nieznaczne zmniejszenie głębokości rowka obwodowego wynoszące około 4  $\mu\text{m}$ , natomiast dla próbki z PE-UHMW współpracującej ze stopem tytanu po implantacji jonowej  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  o 11  $\mu\text{m}$ .

Próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu miały większą głębokość rowków obwodowych o około 1  $\mu\text{m}$  po testach tribologicznych, na co wskazują ujemne wartości na rys. 117. Zwiększenie głębokości rowków obwodowych na powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej można tłumaczyć cienką warstwą polietylenu

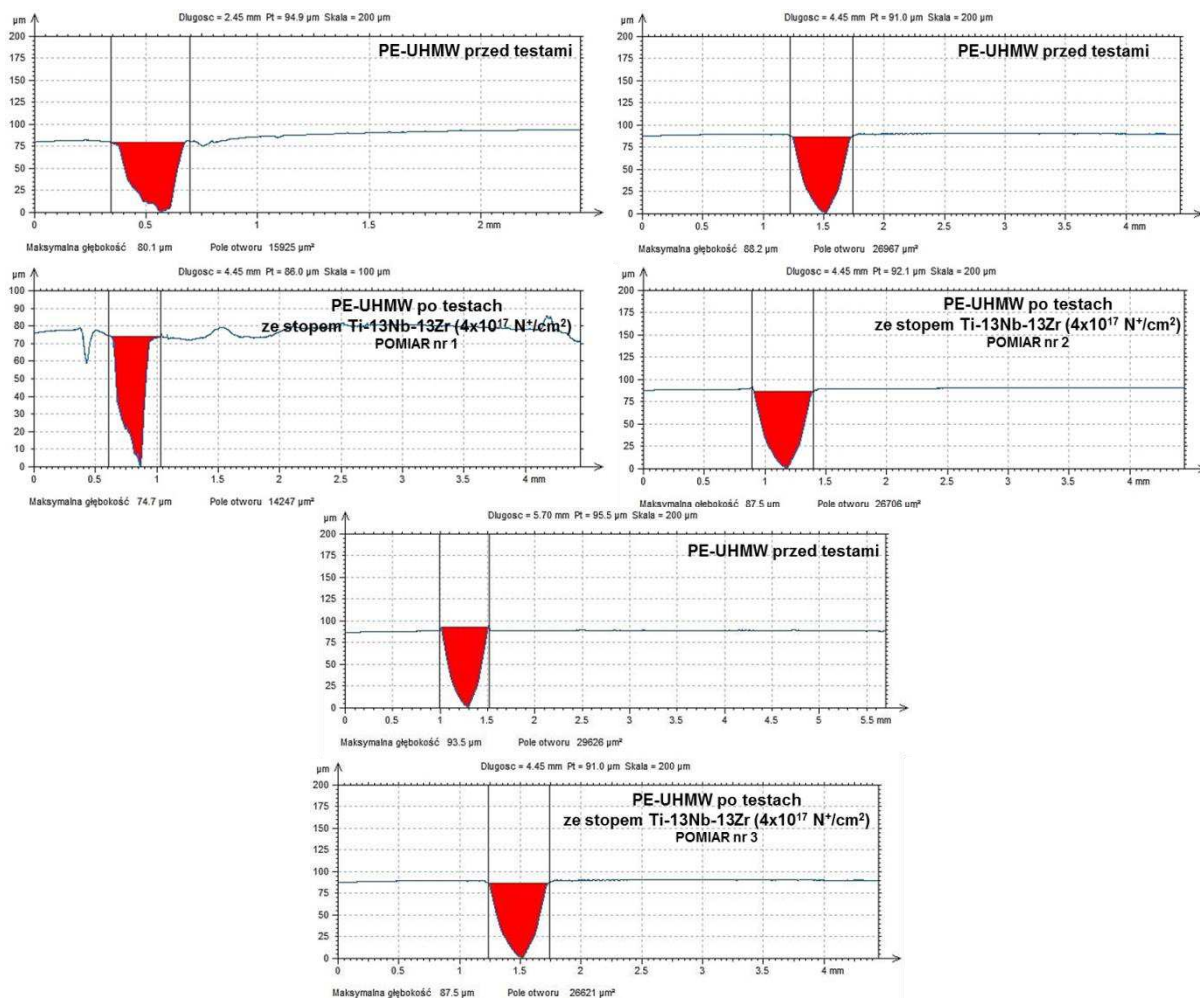
rozsmarowaną na powierzchniach próbek ze stopu Ti, na co wskazywały wyniki ilościowej analizy składu chemicznego w podrozdziale 11.4.2.2.



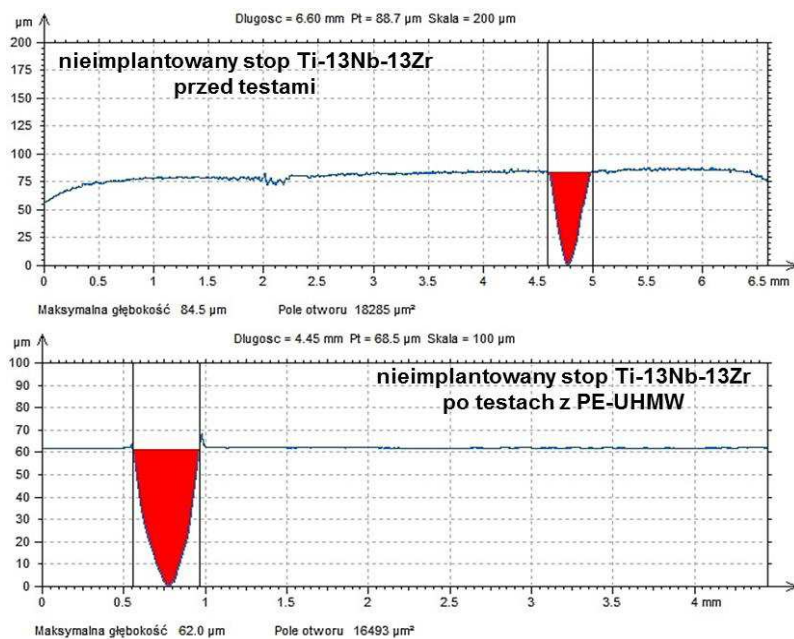
Rys. 119. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki z PE-UHMW współpracującej z nieimplantowanym stopem Ti-13Nb-13Zr



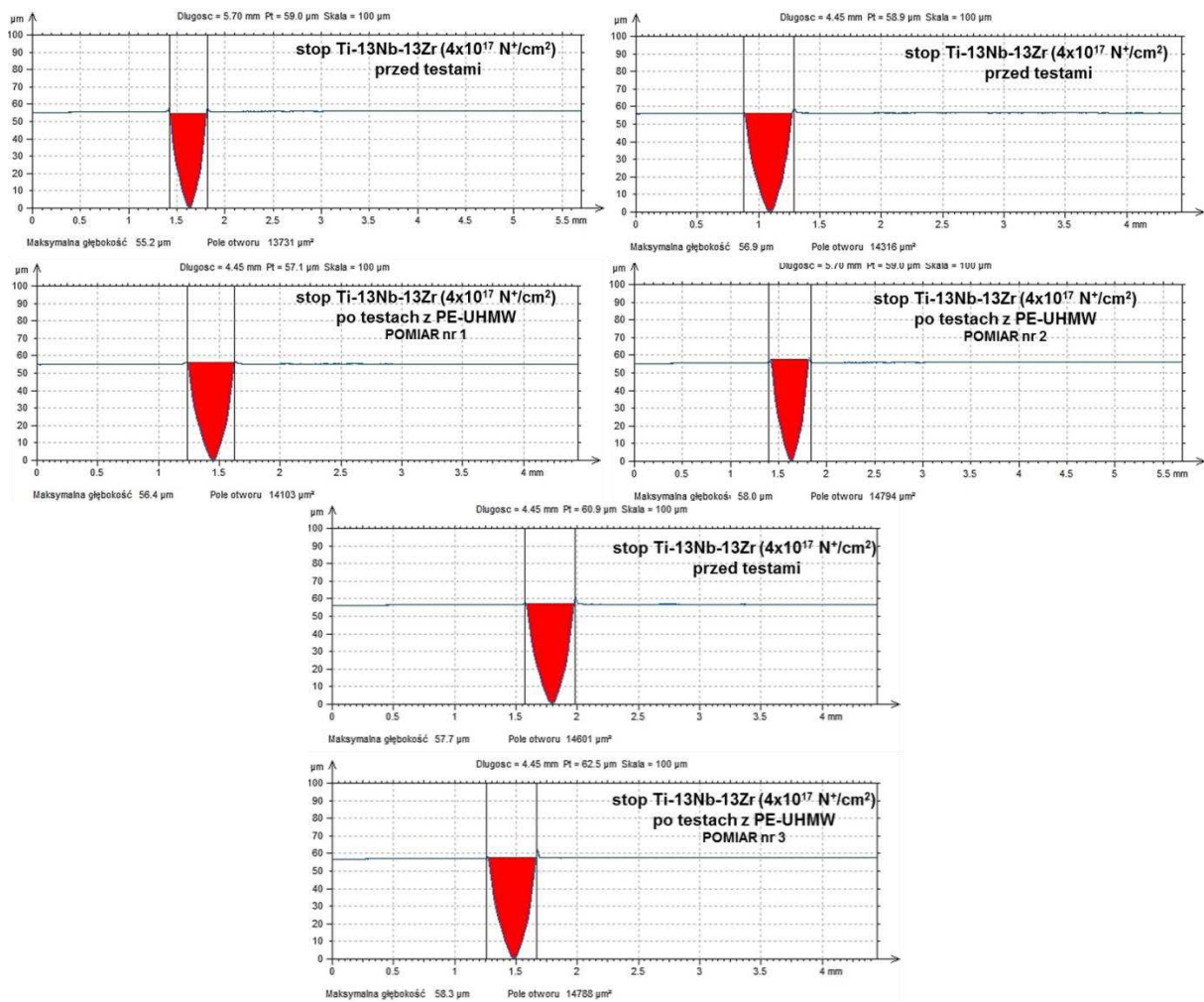
Rys. 120. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki z PE-UHMW współpracującej ze stopem Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^2/\text{cm}^2$ )



Rys. 121. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki z PE-UHMW współpracującej ze stopem Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ )

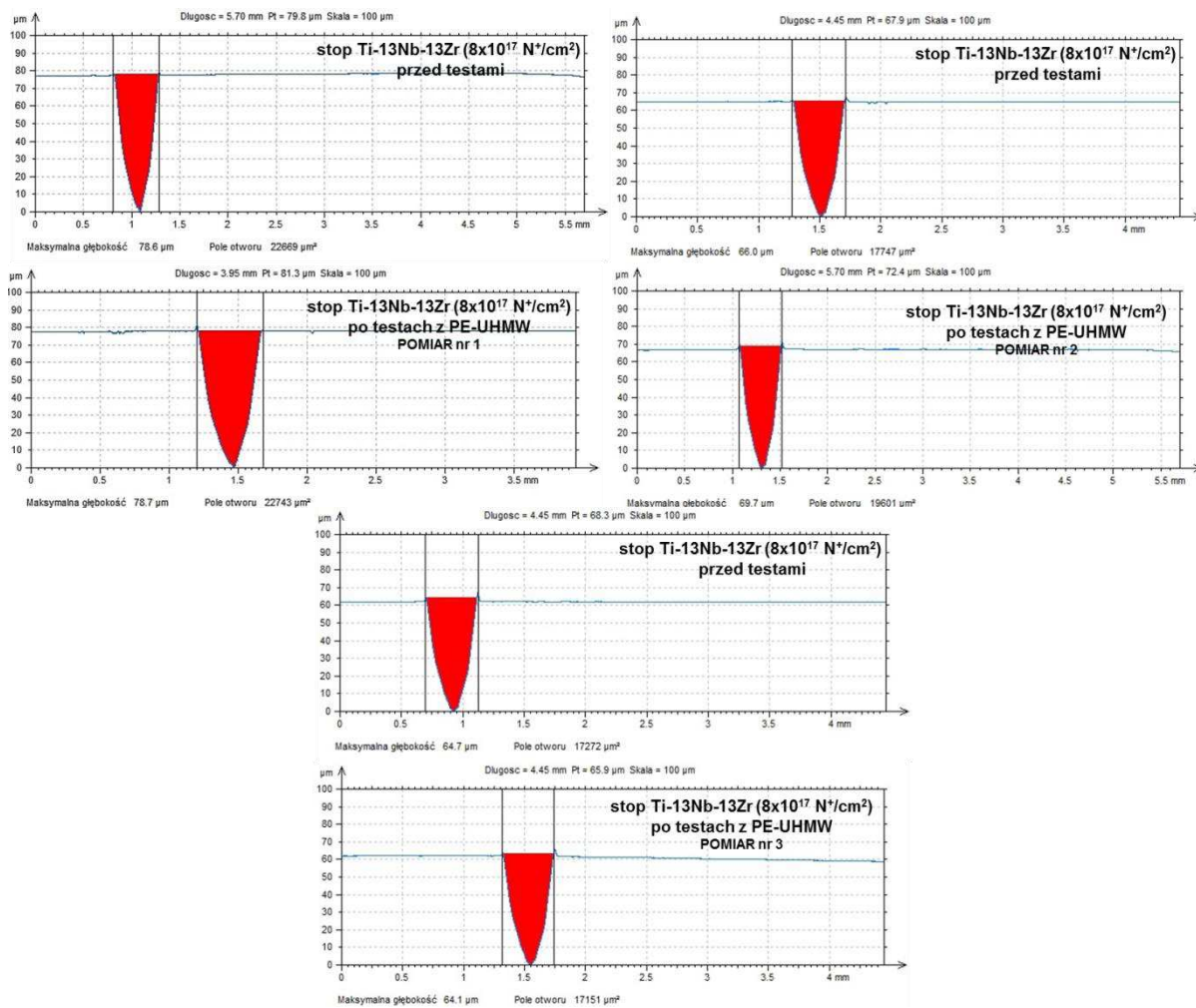


Rys. 122. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki z nieimplantowanym stopem Ti-13Nb-13Zr współpracującego z PE-UHMW

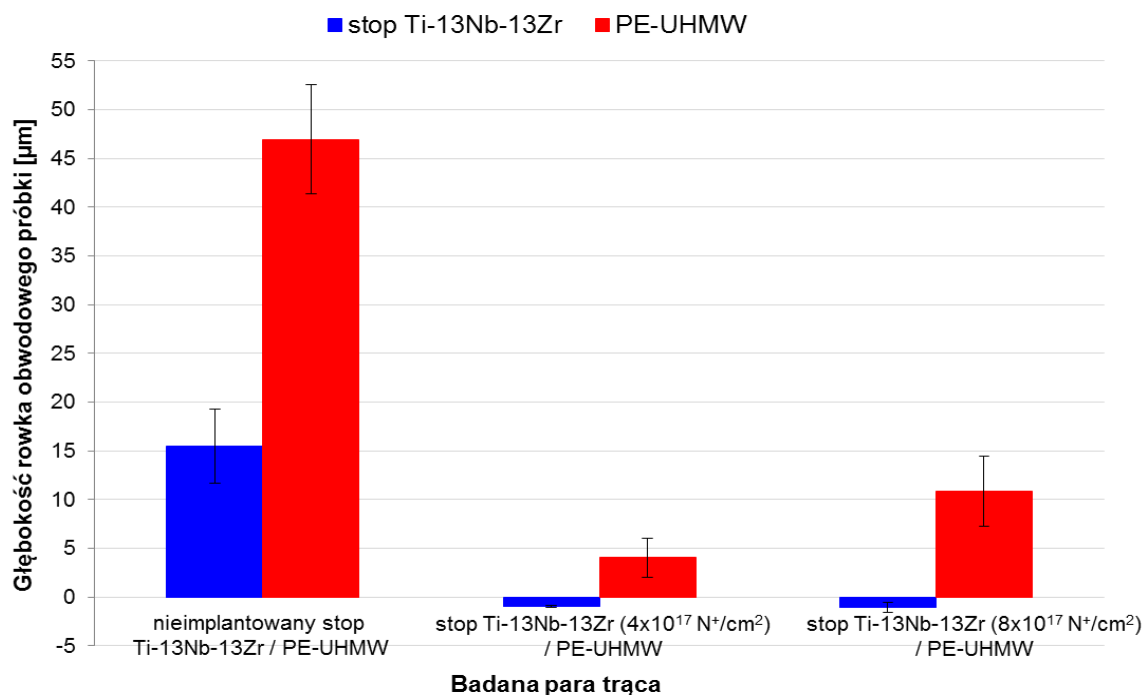


Rys. 123. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) współpracującego z PE-UHMW



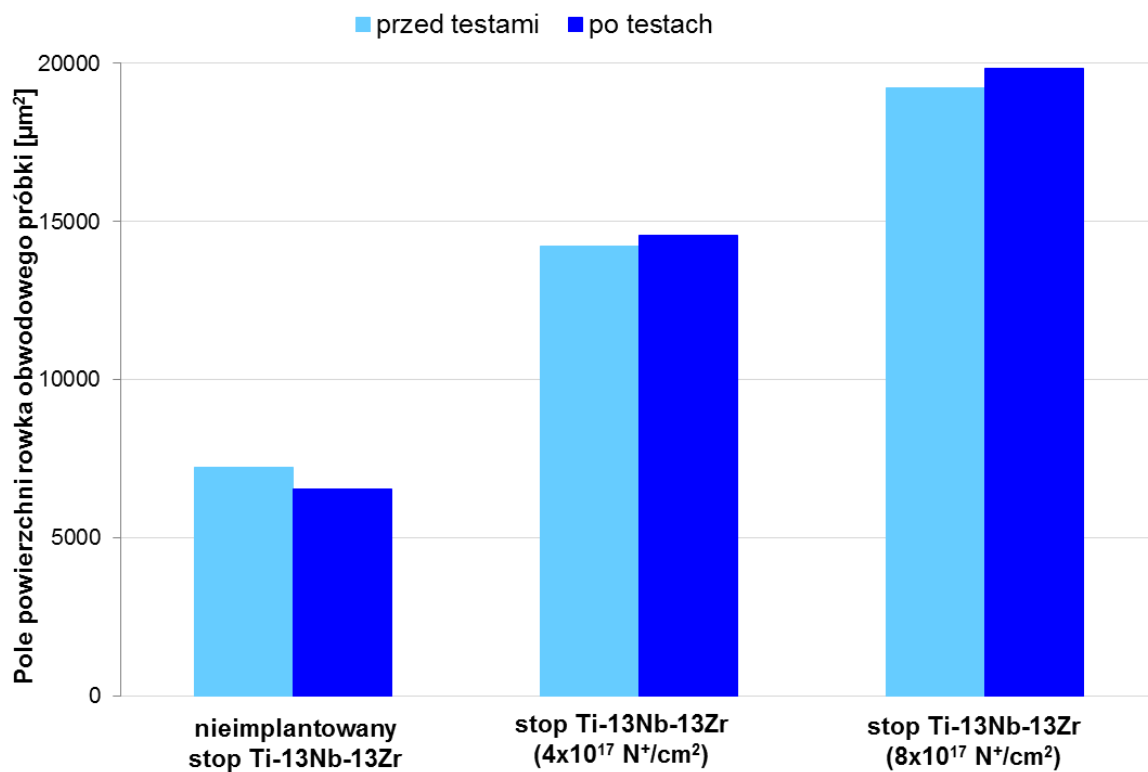


Rys. 124. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ze stopem Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) współpracującego z PE-UHMW

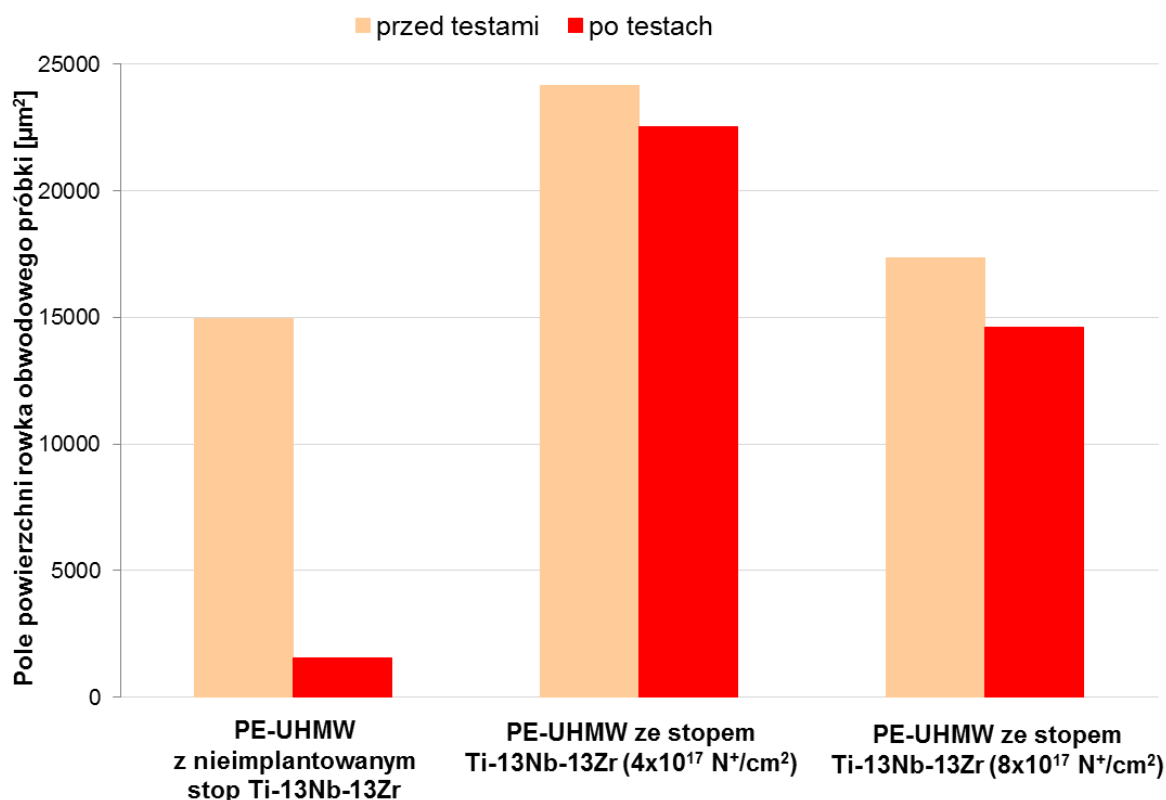


Rys. 125. Zmiana głębokości rowków obwodowych badanych próbek po testach tribologicznych





Rys. 126. Zmiana pola powierzchni rowka obwodowego próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po badaniach tribologicznych



Rys. 127. Zmiana pola powierzchni rowka obwodowego próbek z PE-UHMW przed i po badaniach tribologicznych

## 12. Dyskusja wyników

### *Mikrostruktura warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej*

Proces implantacji jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr wpływa na powstawanie nanokrystalicznych wydzielań TiN w warstwie wierzchniej badanego stopu w wyniku zachodzących procesów nierównowagowych. Ilość wydzielań TiN oraz głębokość warstwy zaimplantowanej bogatej w wydzielenia typu TiN ściśle zależy od zastosowanych parametrów implantacji jonowej: dawki jonów/cm<sup>2</sup> oraz energii.

Przeprowadzona analiza rentgenowska składu fazowego stopu Ti-13Nb-13Zr nie pozwoliła na zidentyfikowanie pików charakterystycznych dla faz typu TiN dla zastosowanych najniższych dawek jonów N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>: 1x10<sup>15</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Ponadto w stopie Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy, jak i po implantacji jonami azotu oraz węgla dla najniższych dawek zarejestrowano piki charakterystyczne dla tlenków tytanu, co wskazuje na zachodzący proces utleniania powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr. Widma dyfrakcyjne dla próbek po implantacji jonami azotu przy zastosowaniu dawek: 2x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 4x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> oraz 8x10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> wykazały obecność pików pochodzących od faz: TiN, Ti<sub>2</sub>N oraz TiN<sub>0,8</sub>, Ti<sub>0,88</sub>N<sub>0,88</sub>. Intensywność zarejestrowanych pików rośnie wraz ze wzrostem dawki jonów azotu/cm<sup>2</sup>, co prawdopodobnie również związane jest ze wzrostem grubości zaimplantowanej warstwy. Ponadto analiza składu chemicznego przeprowadzona za pomocą SEM z detektorem EDX wykazała obecność piku azotu pochodzącego z procesu implantacji jonami azotu w warstwie wierzchniej badanego stopu,.

Implantacja jonami węgla do stopu Ti-13Nb-13Zr nie wpłynęła na powstawanie wydzielań typu TiC, co zostało potwierdzone rentgenowską analizą składu fazowego badanego stopu tytanu. Na podstawie przeprowadzonej analizy fazowej dla próbek po implantacji jonami węgla zauważono obecność pików charakterystycznych dla: Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. W przypadku próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej z zastosowaniem dawki: 4x10<sup>17</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> następuje obniżenie intensywności piku Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Natomiast pik o słabej intensywności charakterystyczny dla Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> zaobserwowano przy wszystkich zastosowanych dawkach implantacji C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, a jego intensywność nieznacznie wzrastała wraz ze wzrostem dawki jonów C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Również analiza składu chemicznego potwierdziła obecność piku krzemu na powierzchni próbki po implantacji jonami węgla dla dwóch najwyższych zastosowanych dawek. Na rysunkach zamieszczonych w podrozdziale 11.4.1. przedstawiających powierzchnię czołową próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji C<sup>+</sup>, zaobserwowano warstwę o brązowo-granatowym kolorze, która wskazuje na utworzenie warstwy węgla na powierzchni próbki tytanowej po implantacji z zastosowaniem najwyższej dawki. Natomiast warstwa w kolorze granatowo-fioletowym na próbce po zastosowaniu dawki 1x10<sup>17</sup> C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> wskazuje na warstwę tlenkową, co potwierdza analiza składu fazowego przeprowadzona za pomocą dyfraktometru. Wynik analizy wykazał najintensywniejszy pik Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Proces implantacji jonami węgla do stopu Ti-13Nb-13Zr przeprowadzono bez wymrażania komory ciekłym azotem, co miało wpłynąć na skrócenie czasu procesu implantacji jonowej. Prawdopodobnie nie przeprowadzenie wymrażania komory ciekłym azotem spowodowało zanieczyszczenie komory parami oleju pochodzącymi z pompy dyfuzyjnej, co spowodowało pojawienie się krzemu w komorze i powstanie niewielkiej ilości wydzielań typu Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonami węgla.

Powstałe po procesie implantacji jonowej zmodyfikowane warstwy nie wykazały wyraźnej granicy rozdziału w warstwie wierzchniej podczas obserwacji mikrostruktury. Prawdopodobnie jest

to spowodowane małą grubością warstwy zaimplantowanej oraz powstaniem nanokrystalicznych wydzieleni poniżej zdolności rozdzielczej mikroskopu. Ponadto przeprowadzony proces implantacji jonowej nie przyczynił się do powstania nowych faz międzymetalicznych.

W mikrostrukturze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy zaobserwowano drobne, iglaste wydzielenia fazy  $\alpha'$  o strukturze martenzytycznej w osnowie fazy  $\beta$  z ledwo widocznymi granicami ziaren. Zidentyfikowane fazy w stopie Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy stanowią roztwory stałe. Po procesie implantacji jonowej nie zaobserwowano zmian w mikrostrukturze stopu Ti-13Nb-13Zr poniżej zmodyfikowanej warstwy wierzchniej, co potwierdza przeprowadzenie procesu implantacji jonowej w niskich temperaturach oraz braku warunków do zajścia przemian fazowych.

### ***Determinanty zmian właściwości użytkowych stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej***

Celem naukowym niniejszej pracy było określenie wpływu zastosowanych parametrów procesu implantacji jonowej na mikrostrukturę oraz wybrane właściwości użytkowe stopu Ti-13Nb-13Zr.

Zastosowana metoda modyfikacji warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr za pomocą implantacji jonowej nie miała wpływu na zmianę mikrostruktury rdzenia badanego stopu tytanu.

Twardość biomateriałów metalicznych jest jedną z najważniejszych właściwości, która determinuje przydatność biomateriałów na pary trące w endoprotezach ortopedycznych. Zmodyfikowana warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu oraz węgla dla najwyższych zastosowanych dawek implantacji jonów/cm<sup>2</sup> charakteryzuje się dużą nanotwardością. Dla dawki implantacji jonów  $8 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> do stopu Ti-13Nb-13Zr uzyskano największą wartość nanotwardości nH = 7,58 GPa w odległości 42,6 nm od powierzchni czołowej próbki, co stanowi ponad dwukrotny wzrost nanotwardości w porównaniu do próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy (nH<sub>sr</sub> = 3,24 GPa). Po implantacji jonowej z zastosowaniem dawki  $4 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> uzyskano wartość średnią nanotwardości warstwy wierzchniej nH<sub>sr</sub> = 5,28 GPa, natomiast dla dawki  $2 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> uzyskano wartość średnią nanotwardości warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr wynoszącą nH<sub>sr</sub> = 4,81 GPa. Wzrost nanotwardości warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami można przypisać obecności zidentyfikowanych faz: TiN, Ti<sub>2</sub>N oraz TiN<sub>0,8</sub>, Ti<sub>0,88</sub>N<sub>0,88</sub>. Największa zastosowana dawka implantacji jonów węgla:  $4 \times 10^{17}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> do stopu Ti-13Nb-13Zr umożliwiła uzyskanie około 3-krotnego wzrostu nanotwardości w porównaniu do próbki ze stopu Ti w stanie dostawy, nH = 10,56 GPa w odległości 45,69 nm od powierzchni czołowej próbki, natomiast po zastosowaniu dawki  $1 \times 10^{17}$  C<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> otrzymano wartość średnią nanotwardości warstwy wierzchniej nH<sub>sr</sub> = 5,96 GPa. Uzyskany wzrost nanotwardości warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami węgla spowodowany jest w mniejszym stopniu obecnością nielicznych wydzieleni Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Głównym powodem wzrostu nanotwardości jest powierzchniowe zdefektowanie sieci krystalicznej [188] o czym mogą świadczyć poszerzone piki na otrzymanych widmach dyfrakcyjnych.

Zastosowana metoda modyfikacji warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr za pomocą implantacji jonami węgla (C) oraz azotu (N) ma duży wpływ na wartość modułu Younga. Warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr charakteryzuje się niższym modułem Younga w porównaniu do stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy, co jest korzystnym efektem implantacji jonowej. Zmodyfikowana warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr miała tym mniejszą wartość modułu Younga im większa była dawka implantacji zarówno jonów azotu jak i węgla. Ponadto zauważono, że na głębokości ok. 240 nm wartość modułu Younga warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr ma porównywalną wartość do wartości modułu Younga nieimplantowanego stopu Ti-13Nb-13Zr. Zastosowanie

biomateriału metalicznego o module Younga zbliżonym do modułu Younga kości korowej (20÷30 GPa) zapewnia naturalny rozkład naprężeń na granicy styku implant – tkanka kostna, co pozwala uniknąć przeciążenia, które mogłoby prowadzić do resorpcji kości, a w konsekwencji do obluźowania endoprotezy [36, 44, 46, 54, 56]. Również zastosowanie materiałów o niskich wartościach modułu Younga w przypadku pary trącej „głowa endoprotezy-panewka” ma pozytywny wpływ na funkcjonowanie endoprotezy - takie rozwiązanie zmniejsza i amortyzuje naprężenia, które pojawiają się w elementach trących.

Dużym ograniczeniem stosowania stopów tytanu na implanty długookresowe, które podlegają obciążeniom zmiennym, jest ich stosunkowo niska odporność na zużycie poprzez tarcie [11]. Na podstawie uzyskanych wyników badań odporności na zatarcie w styku skoncentrowanym zmodyfikowanej warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr zauważono, że próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej z zastosowaniem dawek jonów:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  wykazały wysoką odporność na zatarcie zaimplantowanej warstwy wierzchniej w porównaniu do próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz próbek po implantacji jonowej przy niższych dawkach jonów/cm<sup>2</sup>. Potwierdzają to obserwacje makroskopowe i mikroskopowe powierzchni badanych próbek po testach tribologicznych, na których zaobserwowano prawie niewidoczne ślady tarcia. Najniższą wartość współczynnika tarcia wynoszącą  $\mu_{sr} = 0,15$  uzyskano dla pary trącej złożonej ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) oraz SiC. Podobne niskie wartości współczynników tarcia zarejestrowano dla pary trącej Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC ( $\mu_{sr} = 0,16$ ) oraz dla pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC, dla której otrzymano współczynnik tarcia  $\mu_{sr} = 0,17$ . Nieznacznie wyższą wartość współczynnika tarcia  $\mu_{sr} = 0,21$  zanotowano dla pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC. Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe ujawniły mikropęknięcia w obszarach śladów tarcia w próbkach po implantacji jonami węgla do stopu Ti-13Nb-13Zr dla dwóch najwyższych zastosowanych dawek jonów:  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  oraz  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ . Propagacja pęknięć wpływa znacznie na ograniczenie trwałości badanego materiału, a tym samym dyskwalifikuje zastosowanie takiego biomateriału na pary trące w endoprotezach stawów ortopedycznych. Powstające mikropęknięcia warstwy implantowanej jonami węgla mogą wynikać ze zmęczenia materiału pod wpływem cyklicznie zmieniających się oraz narastających naprężeń. Proces inicjacji mikropęknięć wymaga dalszych analiz.

Bardzo ważnym czynnikiem w ocenie przydatności danej metody modyfikacji warstwy wierzchniej stopów Ti-13Nb-13Zr jest jej wpływ na strukturę geometryczną powierzchni. Zastosowana modyfikacja warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr nie wpływa na zmianę chropowatości powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej, co znacząco podwyższa uniwersalność tego procesu. Implantacja jonowa może być ostatnim etapem procesu obróbki elementu, który nie wymaga dodatkowego szlifowania, toczenia lub polerowania. W przypadku elementów na pary trące w endoprotezach ortopedycznych, które są objęte rygorystycznymi wymaganiami pod względem jakości przygotowania ich powierzchni, stanowi to ogromny atut zastosowanej technologii modyfikacji warstwy wierzchniej stopu tytanu. Ponadto chropowatość powierzchni należy do głównych czynników mających ogromny wpływ na proces zużycia elementów trących endoprotez. Na podstawie uzyskanych średnich wartości parametru chropowatości powierzchni zauważono, że po przeprowadzonych testach tribologicznych parametr chropowatości Ra nie ulega zmianie i wynosi  $Ra = 0,02 \mu\text{m}$ . Natomiast dla próbek z PE-UHMW współpracujących ze stopem Ti-13Nb-13Zr

po implantacji jonami N<sup>+</sup> zarejestrowano nieznaczny wzrost parametru chropowatości powierzchni Ra o wartość 0,04  $\mu\text{m}$ .

Innym celem naukowym niniejszej pracy było określenie wpływu implantacji jonów azotu do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr na odporność na zużycie poprzez tarcie. Na podstawie uzyskanych przebiegów zmian współczynnika tarcia, zauważono nieznaczny wzrost średniej wartości współczynnika tarcia dla par trących złożonych z PE-UHMW oraz ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu dla obu zastosowanych dawek implantacji jonowej w porównaniu do pary trącej złożonej ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz PE-UHMW. Ponadto zaobserwowano stabilny przebieg współczynnika tarcia w funkcji czasu po okresie docierania powierzchni par trących: stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) / PE-UHMW oraz stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) / PE-UHMW. Pomimo najmniejszej wartości współczynnika tarcia dla pary trącej złożonej ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz PE-UHMW dochodzi w niej do intensywnego zużycia obu badanych materiałów. Implantacja jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr spowodowała wzrost odporności na zużycie poprzez tarcie w badanych węzłach tarcia, a tym samym wzrost trwałości badanego układu biotribologicznego.

### **Model mechanizmu zużycia stopu Ti-13Nb-13Zr**

Istotną właściwością użytkową biomateriałów stosowanych na pary trące jest ich odporność na zużycie poprzez tarcie. Odporność na zużycie poprzez tarcie biomateriałów zastosowanych na elementy ruchowe endoprotez determinuje ich trwałość w układach biotribologicznych oraz ma istotny wpływ na negatywne skutki zachodzących procesów tribologicznych, w tym ilość i rodzaj powstających produktów zużycia w strefie tarcia, których migracja niekorzystnie oddziałuje na obszar okołowszczepowy. Zachodzące procesy zużycia tribologicznego są bardzo złożonymi mechanizmami, ale dokładna analiza oraz próba wyjaśnienia zachodzącego mechanizmu zużycia może pozwolić na kontrolowanie tarcia oraz zużycia par trących.

Na podstawie uzyskanych wyników badań podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu zużycia zachodzącego w parze trącej: nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW oraz określenia wpływu implantacji jonów azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr na zmianę intensywności jego zużycia poprzez tarcie.

Dominującym procesem intensywnego niszczenia nieimplantowanego stopu Ti-13Nb-13Zr w parze trącej z PE-UHMW jest zużycie tribochemiczne poprzez utlenianie. Silne powinowactwo tytanu do tlenu powoduje wytwarzanie się cienkiej warstwy pasywnej złożonej głównie z TiO<sub>2</sub> na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr podczas badań tribologicznych w roztworze Ringera. Obecność warstwy tlenkowej na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr, potwierdzono w wyniku przeprowadzonej analizy składu fazowego badanego stopu, co zostało opisane w podrozdziale 11.2. Ponadto zaobserwowano zmianę zabarwienia powierzchni czołowej próbki tytanowej na kolor niebieski, co przedstawiono w podrozdziale 11.4.2.1. Warstwa tlenkowa powstająca na stopie Ti-13Nb-13Zr podczas tarcia ulega pękaniu oraz kruszeniu, co w konsekwencji doprowadza do jego silnego zużycia. Zdolność repasywacji tej warstwy podczas procesu tarcia odgrywa ogromną rolę w procesie zużycia. Stop Ti-13Nb-13Zr podczas badań tribologicznych wykazuje niedostateczną szybkość regeneracji powstających uszkodzeń. Niestety warstwa tlenkowa w przypadku biomateriałów tytanowych stosowanych na pary trące nie pełni roli ochronnej, a wręcz przeciwnie - przyczynia się do zwiększenia intensywności zużycia stopu tytanu. Autorzy prac [136, 232, 233] również zaobserwowali powstawanie warstwy tlenkowej na powierzchni badanych stopów tytanu podczas



badania tribologiczne, która ulegała zniszczeniu podczas procesów tarcia. W przypadku par trących metal/metal oraz polimer/metal inicjacja pęknięć warstwy pasywnej na powierzchni tytanu może występować w wyniku drgań, lokalnych nacisków jednostkowych, bądź w wyniku lokalnego kontaktu mikronierówności. Powstające wykruszenia warstwy tlenkowej powodują dalsze ściernie niszczenie tej warstwy oraz przyspieszają proces korozji badanych materiałów [134, 136]. Dodatkowo w przypadku par trących stop tytanu/polimer powstająca cienka warstwa tlenków na powierzchni stopu tytanu może stanowić bardzo słabą barierę przeciwko wnikaniu wodoru do wnętrza biomateriału tytanowego. Duże powinowactwo tytanu do wodoru i tworzenie się wodorku tytanu  $TiH_x$  a zarazem duża podatność stopu tytanu na kruchość wodorową może wzmacniać powstawanie pęknięć w warstwie tlenkowej, co zostało potwierdzone podczas badań pary trącej stop Ti-6Al-4V/PE-UHMW przez autorów w pracy [10]. Podczas procesu tarcia w badanym układzie biotribologicznym, dochodzi do wzrostu chropowatości powierzchni badanych biomateriałów, co sprzyja szybszemu uwalnianiu wodoru z PE-UHMW. Uwolnione atomy wodoru dyfundują poprzez defekty w warstwie tlenkowej na stopie tytanu do strefy przejściowej między podłożem tytanowym, a warstwą tlenkową. Gdy stężenie wodoru osiągnie granicę nasycenia, dochodzi do tworzenia się wodorku tytanu  $TiH_x$  w obszarze pomiędzy podłożem tytanowym, a warstwą pasywną. Podczas badań tribologicznych, w wyniku lokalnych nacisków oraz kumulacji wodoru wewnątrz materiału dochodzi do wzrostu naprężeń wewnętrznych materiału, które inicjują powstawanie pęknięć w warstwie tlenkowej i intensyfikują zużycie badanych materiałów.

Drugim dominującym zachodzącym mechanizmem zużycia badanej pary trącej: nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PEUHMW, oprócz zużycia ściernego jest zużycie adhezyjne. Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe pozwalają na zauważenie, że podczas procesu tarcia zachodzi odrywanie cząstek metalu oraz jednocześnie fragmentów polietylenu, co zaobserwowano w postaci naniesionych aglomeratów produktów zużycia na powierzchni próbki ze stopu tytanu oraz wprasowanych produktów zużycia w materiał polimerowy. Wzajemne przemieszczanie się produktów zużycia i nanoszenie w obszarze kontaktu, można tłumaczyć dużymi siłami adhezji w styku PE-UHMW/ Ti13Nb13Zr, a zarazem dużą skłonnością do szepiania się cząstek wykruszonego biomateriału metalicznego z polimerem. Ponadto wykruszone fragmenty warstwy tlenkowej nie zostają usunięte ze strefy tarcia, ponieważ dochodzi do wprasowania ich w zmiękczonej materiał polimerowy. Twarde wykruszenie w osnowie materiału polimerowego może pozostać bezpośrednio w warstwie powierzchniowej i działać jak materiał ścierny na próbkę tytanową, albo może oderwać się wraz z fragmentem próbki polimerowej i pozostać w strefie styku uszkadzając obie współpracujące powierzchnie. Tak powstałe produkty zużycia, charakteryzujące się dużą twardością pozostają w strefie tarcia działając jako materiał ścierny, który powoduje dalsze uszkodzenia powierzchni biomateriałów oraz intensyfikuje ich zużycie. Warstwa tlenkowa na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr podczas tarcia w obecności tlenu będzie ulegać ciągłej repasywacji, a więc źródło materiału ściernego można uważać za niewyczerpane. Pomimo najmniejszej wartości współczynnika tarcia uzyskanej dla pary trącej złożonej ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz PE-UHMW dochodzi do intensywnego zużycia obu badanych materiałów, co zostało opisane w podrozdziale 11.4.2. Wraz ze wzrostem zużycia badanej pary trącej dochodzi do wzrostu chropowatości ich powierzchni, co powoduje zmniejszenie powierzchni styku, a w konsekwencji obniżenie wartości współczynnika tarcia.

Po implantacji jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr wzrasta odporność na zużycie zarówno stopu tytanu, jak i PE-UHMW. Wysoką odporność na zużycie poprzez tarcie stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie

implantacji jonowej można tłumaczyć zahamowaniem procesu utleniania powierzchni stopu tytanu, co przełożyło się na wyeliminowanie zużycia tribochemicznego stopu Ti-13Nb-13Zr poprzez utlenianie. Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz ich analizy nie zaobserwowano warstwy tlenkowej na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu dla dwóch zastosowanych dawek implantacji  $N^+/\text{cm}^2$ . Obecność wydzieleni TiN w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonami azotu znacznie hamuje proces utleniania stopu. Przyczyną tego są wydzielenia TiN, które blokują migrację jonów  $Ti^{4+}$  ze stopu tytanu do roztworu [234, 235].

Ponadto zmodyfikowana warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr zawierająca wydzielenia azotków tytanu działa jak inhibitor ograniczając przenikanie wodoru do powierzchni metalu. Wyeliminowanie procesu utleniania oraz wzrost nanotwardości warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr wpłynęły na ograniczenie wytwarzania produktów zużycia. Bardzo dokładne przyleganie powierzchni próbek podczas testów tribologicznych, co jest charakterystyczne dla bardzo gładkich powierzchni, jak też mała ilość produktów zużycia w strefie tarcia spowodowały wzrost współczynnika tarcia badanej pary trącej. Dodatkowo podczas ilościowej analizy składu chemicznego zauważono silniejszy pik węgla na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej oraz większą głębokość rowków obwodowych po testach tribologicznych co można tłumaczyć zachodzącym zjawiskiem powstawania filmu polimerowego podczas procesu tarcia na powierzchni biomateriału tytanowego. PE-UHMW jest polimerem zdolnym do tworzenia silnej i stabilnie przylegającej do metalu warstwy polimerowej zarówno w warunkach tarcia suchego jak i smarowania [106]. Przypuszcza się, że powstały film polimerowy doprowadza do tarcia pomiędzy parą polimer-polimer, co znacząco redukuje tarcie, a w konsekwencji przekłada się na zmniejszenie intensywności zużycia ściernego obu badanych materiałów.

### **Weryfikacja tezy pracy**

Przeprowadzone badania mikrostruktury oraz właściwości użytkowych warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonami węgla (C) oraz azotu (N) potwierdziły sformułowaną tezę niniejszej pracy. Poprawa właściwości użytkowych stopu Ti-13Nb-13Zr jest determinowana zastosowaną dawką jonów/ $\text{cm}^2$ . Przy najniższych dawkach implantacji jonów  $N^+$  oraz  $C^+$  do stopu nie zaobserwowano poprawy właściwości użytkowych badanego stopu tytanu, a zmodyfikowana warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr charakteryzowała się właściwościami zbliżonymi do stopu tytanu w stanie dostawy.

Pozytywny wpływ implantacji jonami węgla (C) oraz azotu (N) do stopu Ti-13Nb-13Zr zauważono przy zastosowanych wyższych dawkach implantacji jonowej: wpływ na mikrostrukturę, chropowatość powierzchni, moduł Younga, podwyższenie odporność na zatarcie oraz wzrost nanotwardości warstwy wierzchniej i odporności na zużycie poprzez tarcie.

Pomimo uzyskanego wzrostu odporności na zatarcie, wyższej nanotwardości warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr oraz niskich wartości współczynnika tarcia podczas badań tribologicznych w styku skoncentrowanym dla próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami węgla dla dwóch wyższych zastosowanych dawek:  $1 \times 10^{17} C^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} C^+/\text{cm}^2$ , zaimplantowana warstwa wierzchnia wykazała tendencję do powstawania mikropęknięć, co nie wpłynęło na podwyższenie trwałości eksploatacyjnej stopu Ti-13Nb-13Zr.

Na podstawie przedstawionych i omówionych wyników badań zauważono, że implantacja jonowa jest skuteczną metodą modyfikacji właściwości użytkowych warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr.

Ponadto implantacja jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr znacznie wpływa na wzrost trwałości eksploatacyjnej stopu Ti-13Nb-13Zr przy zastosowanych wysokich dawkach implantacji jonowej.

***Określenie możliwości zastosowania stopu Ti-13Nb-13Zr na pary trące w endoprotezach stawu biodrowego po przeprowadzonym procesie implantacji jonami azotu do jego warstwy wierzchniej***

Stopy tytanu spośród biomateriałów metalicznych stanowią perspektywiczny materiał do zastosowania na komponenty implantów ortopedycznych. Oprócz unikatowych właściwości stopu Ti-13Nb-13Zr do jego głównych zalet, które należy uwzględnić w aspekcie zastosowania na elementy trące endoprotez ortopedycznych, jest możliwość zastosowania tego stopu na implanty długookresowe, pozostające w organizmie przez co najmniej 20 lat.

Przeprowadzony proces implantacji jonowej zrealizowano w temperaturze ok. 50°C, znacznie poniżej temperatury przemiany fazowej  $\alpha \leftrightarrow \beta$  dla badanego stopu tytanu (735°C). Zmiany w mikrostrukturze nastąpiły jedynie w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr, nie wpływając na obniżenie właściwości mechanicznych rdzenia. Powstała zaimplantowana warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr typu TiN charakteryzuje się wysoką biogodnością z organizmem ludzkim. Ponadto zostało potwierdzone, że po procesie wytwarzania warstw azotowych typu: TiN następuje ograniczenie zjawiska metalozy. Z uwagi na to, że implantacja jonowa może być ostatnim etapem procesu obróbki elementów trących, nie wymagających zastosowania dodatkowej obróbki wykańczającej po przeprowadzonym procesie modyfikacji stopu Ti-13Nb-13Zr, stanowi ogromną zaletę tej technologii. Inną ważną zaletą implantacji jonowej w przypadku elementów trących endoprotez jest to, że uzyskana warstwa zaimplantowana jest warstwą wierzchnią integralną z podłożem. Brak ostrej granicy rozdziału eliminuje problem przyczepności zmodyfikowanej warstwy do podłoża.

Korzystny wpływ implantacji jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr na chropowatość powierzchni, moduł Younga, podwyższenie odporności na zatarcie oraz wzrost nanotwardości warstwy wierzchniej, mają istotny wpływ na podwyższenie trwałości eksploatacyjnej elementów z badanego stopu. Implantacja jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr umożliwiła sprostanie ogromnemu ograniczeniu zastosowania stopu Ti-13Nb-13Zr na pary trące endoprotez stawu biodrowego, jakim było zbyt intensywne zużycie poprzez tarcie stopu tytanu. Implantacja jonami azotu zapewniła wysoką odporność na zużycie poprzez tarcie zarówno stopu Ti-13Nb-13Zr jak i przeciwpróbki wykonanej z PE-UHMW, co stwarza ogromną możliwość zastosowania tego stopu tytanu na pary trące w endoprotezach ortopedycznych.

Z przeprowadzoną implantacją jonową stopu Ti-13Nb-13Zr z wykorzystaniem jonów azotu, wiąże się duże nadzieje aplikacyjne, które muszą zostać potwierdzone badaniami tribologicznymi na symulatorze odwzorowującym warunki obciążenia oraz kinematykę ruchu endoprotezy stawu biodrowego w parze trącej „głowa endoprotezy-panewka”.

### 13. Wnioski

1. Proces implantacji jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr powoduje powstawanie nanokrystalicznych wydzielań TiN w warstwie wierzchniej badanego stopu w wyniku zachodzących procesów nierównowagowych.
2. Zmodyfikowana warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu oraz węgla dla najwyższych zastosowanych dawek implantacji jonów/cm<sup>2</sup> charakteryzuje się dużą nanotwardością. Przy zastosowaniu dawki implantacji jonów  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  do stopu Ti-13Nb-13Zr otrzymano największą wartość nanotwardości wynoszącą  $nH = 7,58 \text{ GPa}$  w odległości 42,6 nm od powierzchni czołowej próbki, co stanowi ponad dwukrotny wzrost nanotwardości w porównaniu do próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy ( $nH_{\text{sr}} = 3,24 \text{ GPa}$ ).
3. Warstwa wierzchnia stopu Ti-13Nb-13Zr charakteryzuje się niższym modułem Younga w porównaniu do stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy, co jest korzystnym efektem implantacji jonowej.
4. Próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej z zastosowaniem dawek jonów:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ,  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  oraz  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  wykazały wysoką odporność na zatarcie zaimplantowanej warstwy wierzchniej w porównaniu do próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz próbek po implantacji jonowej przy niższych dawkach jonów/cm<sup>2</sup>.
5. Zastosowana modyfikacja warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr nie wpływa na zmianę chropowatości jego powierzchni po przeprowadzonym procesie implantacji jonowej, co znacząco wpływa na uniwersalność tego procesu.
6. Implantacja jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr wpłynęła na wzrost odporności na zużycie poprzez tarcie w badanych węzłach tarcia, a tym samym na trwałość badanego układu biotribologicznego.
7. Wzrost nanotwardości warstwy wierzchniej oraz obecność wydzielań typu: TiN po procesie implantacji jonami azotu do stopu Ti-13Nb-13Zr przyczynia się do zmiany zachodzącego mechanizmu zużycia pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr/PE-UHMW. Wysoką odporność na zużycie poprzez tarcie stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej można tłumaczyć zahamowaniem procesu utleniania powierzchni stopu tytanu, co przełożyło się na wyeliminowanie zużycia tribochemicznego stopu Ti-13Nb-13Zr poprzez utlenianie.  
Wykonane w toku niniejszej pracy badania umożliwiły uzyskanie szeregu wyników o dużym znaczeniu zarówno naukowym, jak i użytkowym, zwłaszcza w kwestii zapewnienia wysokiej odporności na zużycie poprzez tarcie zarówno stopu Ti-13Nb-13Zr, jak i przeciwpróbki wykonanej z PE-UHMW, a zatem trwałości eksploatacyjnej badanej pary trącej.
8. Dalsze kierunki badań obejmą pomiar naprężeń własnych w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu oraz badania odporności korozyjnej zmodyfikowanej warstwy wierzchniej. Jako ostatni etap badań w kierunku aplikacji stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu na pary trące w endoprotezach stawu biodrowego, będą badania tribologiczne na symulatorze, które umożliwią odwzorowanie warunków obciążenia oraz kinematyki ruchu endoprotezy stawu biodrowego w parze trącej „głowa endoprotezy-panewka”.

## Literatura i bibliografia

- [1] Zasińska K., Seramak T., Łubiński J.: Comparison of the abrasion resistance of the selected biomaterials for friction components in orthopedic endoprostheses. *Tribologia*, 2015, 6, pp. 187–198.
- [2] Zasińska K., Piątkowska A.: The evaluation of the abrasive wear of the Ti13Nb13Zr alloy implanted by nitrogen ions for friction components of the hip joint endoprostheses. *Tribologia*, 2015, 6, pp. 175–186.
- [3] Jagielski J., Piatkowska A., Aubert P., Thomé L. et al.: Ion implantation for surface modification of biomaterials. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200, pp. 6355–6361.
- [4] Jakubowicz J.: Elektrochemicznie modyfikowana powierzchnia bionanomateriałów tytanowych, 2012th ed., Politechnika Poznańska, Poznań 2012.
- [5] Gierzyńska-Dolna M., Lijewski M.: Application of titanium and its alloys in biomedical engineering. *Inżynieria Materiałowa*, 2012, 33, pp. 315–318.
- [6] Ossowski M., Borowski T., Wierzchoń T.: Analysis of structure of glow discharge oxynitrided layers produced on Ti6Al4V titanium alloy. *Inżynieria Materiałowa*, 2009, 5, pp. 294–297.
- [7] Ossowski M., Brojanowska A., Major R., Morgiel J. et al.: Structure and properties of glow discharge oxynitrided layers produced on Ti6Al4V titanium alloy. *Inżynieria Materiałowa*, 2008, 6, pp. 917–920.
- [8] Truszkowski T., Zajączkowska A., Rajchel B., Czarnowska E. et al.: Influence of calcium ion implantation on properties of Ti3P diffusive layer fabricated on Ti6Al4V titanium alloy. *Inżynieria Materiałowa*, 2009, 5, pp. 392–395.
- [9] Brojanowska A., Tarnowski M., Rutkowski P., Wierzchoń T.: Influence of glow discharge plasma nitriding temperature on corrosion resistance of nitrided layers produced on CP titanium and Ti6Al7Nb titanium alloy. *Inżynieria Materiałowa*, 2013, 6, pp. 647–652.
- [10] Li X.Y., Dong H., Shi W.: New insights into wear of Ti6Al4V by ultra-high molecular weight polyethylene under water lubricated conditions. *Wear*, 2001, 250, pp. 553–560.
- [11] Chan K.S., Koike M., Okabe T.: Modeling wear of cast Ti alloys. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3, pp. 383–389.
- [12] Brojanowska A., Ossowski M., Sobiecki J.R., Wierzchoń T.: Corrosion resistance in Ringer solution of titanium alloy Ti6Al4V after low-temperature glow-discharge nitriding and carbonitriding. *Inżynieria Materiałowa*, 2008, 29, pp. 963–967.
- [13] Gierzyńska-Dolna M., Wiśniewska-Weinert H., Adamus J.: Tribological and material conditionings of the hip endoprostheses application. *Tribologia: Tarcie, Zużycie, Smarowanie*, 2009, pp. 47–62.
- [14] Staw biodrowy, [http://www.zoztargowek.waw.pl/kwartalnik\\_strony/45/staw\\_biodrowy.pdf](http://www.zoztargowek.waw.pl/kwartalnik_strony/45/staw_biodrowy.pdf).
- [15] Pozowski A.: Alloplastyka stawu biodrowego, 2011th ed., Górnicki Wydawnictwo Medyczne Wydawnictwo, Wrocław 2011.
- [16] Budowa stawu biodrowego, <http://fizjoplaner.pl/endoproteza-stawu-biodrowego.html>.
- [17] John A.: Identyfikacja i analiza parametrów geometrycznych i mechanicznych kości miedniczej człowieka, 2004th ed., Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- [18] Tejszerska D., Światoński E., Marek G.: Biomechanika narządu ruchu człowieka, 2011th ed., Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji - PIB, Radom 2011.
- [19] Będziński R., Nałęcz M.: Biomechanika i inżynieria rehabilitacyjna, 6th ed., Akademicka Oficyna Wydaw. EXIT, Warszawa 2004.
- [20] Płaszczyzny, [http://brain.fuw.edu.pl/edu/index.php/Pracownia\\_Sygnalów\\_Biologicznych/Zajecia\\_7](http://brain.fuw.edu.pl/edu/index.php/Pracownia_Sygnalów_Biologicznych/Zajecia_7).
- [21] Mrozowski J.: Podstawy biomechaniki, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2004.
- [22] Zakres ruchów w stawie biodrowym, <https://pl.pinterest.com/leescotland7/joint-range-of-motion/>.
- [23] Świć A., Arkadiusz G.: Maszyny i procesy produkcyjne, 2015th ed., Politechnika Lubelska, Lublin 2015.
- [24] Madej M., Kowalczyk J., Ozimina D.: Tribological wear of polythene UHMWPE applied in biotribological systems. *Tribologia*, 2012, 1, pp. 93–108.
- [25] Chen Q., Thouas G.A.: Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2015, 87, pp. 1–57.
- [26] Burcan J.: Nietypowe łożyskowania ślizgowe. *Tribologia: Tarcie, Zużycie, Smarowanie*, 2008, pp. 63–80.
- [27] Łaskawiec J., Michalik R.: Theoretical and application issues in implants. *Publishing House of Silesian University of Technology*, 2002.



- [28] Majda A., Walas K.: Jakość życia pacjentów z chorobą zwyrodnieniową stawów biodrowych. *Problemy Pielęgniarstwa*, 2013, 1, pp. 29–37.
- [29] Zwyrodnienie, <http://fizjoplaner.pl/choroba-zwyrodnieniowa-stawow-biodrowych.html>.
- [30] Zasińska K., Seramak T., Łubiński J.: Abrasive wear biomaterials endoprosthesis hip joint titanium alloys. *Advances in Materials Science*, 2014, 4, pp. 53–63.
- [31] Gierzyńska-Dolna M., Rybak T., Wendland J., Wiśniewska-Weinert H.: Methodology of materials and hip endoprosthesis components investigations in INOP. *Tribologia*, 2010, 4, pp. 107–116.
- [32] New Hip Replacement Technology Could Substantially Reduce Repeat Surgeries Orthopedic Technology Review. 2000, pp. 1–2.
- [33] Ozan S., Lin J., Li Y., Ipek R. et al.: Development of Ti-Nb-Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices. *Acta Biomaterialia*, 2015, 20, pp. 176–187.
- [34] Alloplastyka, <http://www.chifa.com.pl>.
- [35] Leshchynsky V., Soifer Y., Wierusz-Kozłowska M., Markuszewski J. et al.: Badania doświadczalne zużycia główki endoprotezy stawu biodrowego ze stopu kobalt-chrom oraz z tlenku aluminium. *Obróbka Plastyczna Metali*, 2009, 20, pp. 30–42.
- [36] Liu X., Chu P.K., Ding C.: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2004, 47, pp. 49–121.
- [37] Budowa endoprotezy, <http://orthoinfo.aaos.org/topic.cfm?topic=a00377>.
- [38] Kolczyk E., Sobczyk K., Myalski J., Balin A.: Examination of time's influence on mechanical properties of polyethylene hip cup endoprostheses. *Engineering of Biomaterials*, 2008, 74, pp. 11–16.
- [39] Owzoronek J., Wiśniewska-Weinert H., Lisowski J., Kędzia Ł.: New solutions in the field of biotribology and biomaterials. *Obróbka Plastyczna Metali*, 2007, 1 (XVIII), pp. 35–40.
- [40] Gierzyńska-Dolna M., Lijewski M.: Tests of tribological properties of biomaterials and implants. *Obróbka Plastyczna Metali*, 2012, XXIII, pp. 181–195.
- [41] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
- [42] Marciniak J.: Biomateriały w chirurgii kostnej, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
- [43] Izman S., Abdul-kadir M.R., Anwar M., Nazim E.M. et al.: Surface Modification Techniques for Biomedical Grade of Titanium Alloys: Oxidation, Carburization and Ion Implantation Processes. *Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*, 2012, 42, pp. 201–228.
- [44] Seramak T., Serbiński W., Zieliński A.: Porous Biomaterial for Orthopaedic Implants Based on Titanium Alloy. *Advances in Materials Sciences*, 2011, 11.
- [45] Zieliński A., Sobieszczak S., Seramak T., Serbiński W. et al.: Biocompatibility and bioactivity of load-bearing metallic implants. *Advances in Materials Sciences*, 2011, 10, pp. 21–31.
- [46] Davis J.: Handbook of Materials for Medical Devices, ASM International, 2003.
- [47] Nałęcz M.: Biomateriały, Akademicka Oficyna Wydaw. EXIT, Warszawa 2003.
- [48] Bloyce A., Qi P.Y., Dong H., Bell T.: Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 107, pp. 125–132.
- [49] Bieliński D., Ślusarski L., Lipiński P., Tuross A. et al.: Influence of ion implantation on friction of polyolefines. 2003, pp. 46–55.
- [50] Mohan L., Anandan C.: Wear and corrosion behavior of oxygen implanted biomedical titanium alloy Ti-13Nb-13Zr. *Applied Surface Science*, 2013, 282, pp. 281–290.
- [51] Właściwości, [http://www.coorstek.com/resource-library/library/8510-1042\\_ceramic\\_material\\_properties.pdf](http://www.coorstek.com/resource-library/library/8510-1042_ceramic_material_properties.pdf).
- [52] Seramak T., Serbiński W., Zieliński A.: Formation of porous structure of the metallic materials used on bone implants. *Solid State Phenomena*, 2012, 183, pp. 155–162.
- [53] Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K.: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science*, 2009, 54, pp. 397–425.
- [54] Ryan G., Pandit A., Apatsidis D.P.: Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*, 2006, pp. 2651–2670.
- [55] Li Y., Yang C., Zhao H., Qu S. et al.: New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials*, 2014, 7, pp. 1709–1800.
- [56] Alvarado J., Maldonado R., Marxuach J., Otero R.: Biomechanics of Hip and Knee Prostheses. *Engineering*, 2003, pp. 1–20.
- [57] Ramsdena J., Allen D.J., Stephenson D., Alcock J. et al.: The Design and Manufacture of Biomedical Surfaces. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 2007, 56, pp. 687–711.

- [58] Suresh K.S., Geetha M., Richard C., Landoulsi J. et al.: Effect of equal channel angular extrusion on wear and corrosion behavior of the orthopedic Ti-13Nb-13Zr alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C*, 2012, 32, pp. 763–771.
- [59] Li S.J., Yang R., Li S., Hao Y.L. et al.: Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications. *Wear*, 2004, 257, pp. 869–876.
- [60] You L., Song X.: First principles study of low Young's modulus Ti-Nb-Zr alloy system. *Materials Letters*, 2012, 80, pp. 165–167.
- [61] Karre R., Niranjan M.K., Dey S.R.: First principles theoretical investigations of low Young's modulus beta Ti-Nb and Ti-Nb-Zr alloys compositions for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 2015, 50, pp. 52–58.
- [62] Cvijović-Alagić I., Cvijović Z., Mitrović S., Rakin M. et al.: Tribological behaviour of orthopaedic Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys. *Tribology Letters*, 2010, 40, pp. 59–70.
- [63] Choubey A., Basu B., Balasubramaniam R.: Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 2005, 18, pp. 141–147.
- [64] Gierzyńska-Dolna M.: Biotribology and medical application. *Tribologia: Tarcie, Zużycie, Smarowanie*, 2010, pp. 155–162.
- [65] Zastosowanie Ti, <http://www.konstrukcjeinzynierskie.pl/2015/134-f2015/fstyczen2015/1340-obrobka-wykonczeniowa-materialow-lekkich-czesc-3>.
- [66] Zastosowanie Ti 2, <http://stalnierdzewna.blogspot.com/2010/01/tytan-i-jego-zastosowanie.html>.
- [67] Zastosowanie Ti 3, <http://www.metalelekkie.pl/stopy-tytanu-w-przemysle-lotniczym-2/>.
- [68] Xu L.J., Xiao S.L., Tian J., Chen Y.Y.: Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of  $\beta$ -type Ti-15Mo-xNb alloys for biomedical applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2013, 23, pp. 692–698.
- [69] Frączek T., Maźniak K., Ogórek M.: Ocena efektywności azotowania tytanu technicznego w różnych obszarach wyładowania jarzeniowego, Oficyna Wydawnicza Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją, Opole 2014.
- [70] Geetha M., Singh A.K., Muraleedharan K., Gogia A.K. et al.: Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 329, pp. 264–271.
- [71] Krupa D., Jezierska E., Baszkiewicz J., Wierzchon T. et al.: Effect of carbon ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy. *Surface and Coatings Technology* 114, 1999, 114, pp. 250–259.
- [72] Seramak T., Serbiński W.: Preparation of the porous biomaterial based on titanium alloy for orthopaedic implants. *Journal of Biomechanics*, 2010, 43, pp. 23–74.
- [73] Mohammed M.T., Khan Z.A., Geetha M.: Effect of thermo-mechanical processing on microstructure and electrochemical behavior of Ti-Nb-Zr-V new metastable  $\beta$  titanium biomedical alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2015, 25, pp. 759–769.
- [74] Hussein M.A., Suryanarayana C., Al-Aqeeli N.: Fabrication of nano-grained Ti-Nb-Zr biomaterials using spark plasma sintering. *Materials and Design*, 2015, 87, pp. 693–700.
- [75] Strąkowska P., Beutner R., Gnyba M., Zielinski A. et al.: Electrochemically assisted deposition of hydroxyapatite on Ti6Al4V substrates covered by CVD diamond films - Coating characterization and first cell biological results. *Materials Science and Engineering C*, 2016, 59, pp. 624–635.
- [76] Zastosowanie Ti 4, [cyrkonowe.pl](http://cyrkonowe.pl).
- [77] Zastosowanie 5, [udash.com](http://udash.com).
- [78] Zastosowanie Ti 6, [jnr.en.alibaba.com](http://jnr.en.alibaba.com).
- [79] Zastosowanie 8, [bonecareimp.com5120](http://bonecareimp.com5120).
- [80] Zastosowanie Ti 7, [www.hpnonline.com](http://www.hpnonline.com).
- [81] Jedynek B., Mierzwińska-Nastalska E.: Tytan – właściwości i zastosowanie w protetyce stomatologicznej. *Dental Forum*, 2013, 41, pp. 75–78.
- [82] Bylica A., Sieniawski J.: Tytan i jego stopy, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1985.
- [83] Rautray T.R., Narayanan R., Kim K.H.: Ion implantation of titanium based biomaterials. *Progress in Materials Science*, 2011, 56, pp. 1137–1177.
- [84] Cvijović-Alagić I., Cvijović Z., Mitrović S., Panić V. et al.: Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution. *Corrosion Science*, 2011, 53, pp. 796–808.
- [85] Jakubowicz J., Jurczyk M.: Bionanomateriały, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań



- 2008.
- [86] Ciszewski B., Przetakiewicz W.: Nowoczesne materiały w technice, Wydawnictwo Bellona, Warszawa 1993.
- [87] Układy równowagi Ti, <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=915>.
- [88] Lütjering G., Williams J.C.: Titanium - Engineering Materials, Processes, Springer, 2007.
- [89] Przemiana Ti, <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=915>.
- [90] Campbell F.C.: Lightweight Materials: Understanding the Basics, ASM International, 2012.
- [91] Głowacka M.: Metaloznawstwo, Politechnika Gdańska, Gdańsk 1996.
- [92] Melechow R., Tubilewicz K., Błaszczuk W.: Tytan i jego stopy, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
- [93] Motyka M.: Microstructure and properties development of two-phase  $\alpha + \beta$  titanium alloys thermomechanically processed. *Inżynieria Materiałowa*, 2012, 33, pp. 155–159.
- [94] Smith W.F.: Structure and Properties of Engineering Alloys, McGraw-Hill, Uniwersytet Michigan 1993.
- [95] Raducanu D., Vasilescu E., Cojocar V.D., Cinca I. et al.: Mechanical and corrosion resistance of a new nanostructured Ti-Zr-Ta-Nb alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, 4, pp. 1421–1430.
- [96] Brunette D.M., Textor M., Tengvall P.: Titanium in Medicine, Springer Science & Business Media, Berlin 2001.
- [97] Niinomi M.: Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, 4, pp. 445–454.
- [98] Rodriguez, B.; Romero, A.; Soto, O.; Varona O.: Biomaterials for orthopedics. *Applications of Engineering Mechanics in Medicine*, 2007, pp. 1–26.
- [99] Leniowska L., Korzyński M.: Mechanika w medycynie, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2014.
- [100] Rotta G., Seramak T., Zasińska K.: Finite element method porous structures titanium alloy Young's modulus. *Advances in Materials Science*, 2015, 6, pp. 29–37.
- [101] Ferreira P.C., Piai K.D.A., Takayanagui A.M.M., Segura-Muñoz S.I.: Aluminum as a risk factor for Alzheimer's disease. *Revista Latino-Americana de Enfermagem*, 2008, 16, pp. 151–157.
- [102] Okazaki Y., Rao S., Ito Y., Tateishi T.: Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials*, 1998, 19, pp. 1197–1215.
- [103] Morant C., López M.F., Gutiérrez A., Jiménez J.A.: AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium-free Ti alloys used as biomaterials. *Applied Surface Science*, 2003, 220, pp. 79–87.
- [104] Silva H.M., Schneider S.G., Neto C.M.: Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 2004, 24, pp. 679–682.
- [105] Zieliński A., Sobieszczyk S., Serbiński W., Seramak T. et al.: Materials design for the titanium scaffold based implant. *Solid State Phenomena*, 2012, 183, pp. 225–232.
- [106] Hussein M.A., Mohammed A.S., Al-Aqeeli N.: Wear characteristics of metallic biomaterials: A review. *Materials*, 2015, 8, pp. 2749–2768.
- [107] Serbiński W., Zieliński A., Seramak T., Ossowska A. et al.: Surface treatment of porous Ti13Nb13Zr alloy for biomedical applications. *Advances in Materials Science*, 2012, pp. 6–12.
- [108] Geetha M., Singh A.K., Gogia A.K., Asokamani R.: Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 384, pp. 131–144.
- [109] Pawlak Z., Jurvelin J., Urbaniak W.: Biotribochemistry of the lubrication of natural joints. *Tribologia: Tarcie, Zużycie, Smarowanie*, 2010, 5, pp. 131–141.
- [110] Szarek A.: Assessment of wear of metal heads in hip joint prosthesis removed from human body due to aseptic loosening. *Engineering of Biomaterials*, 2008, pp. 11–16.
- [111] Gierzyńska-Dolna M.: Biotribologia, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [112] Wierzchowski K., Nowowiejski K., Pytko S.: Metoda wyznaczania parametrów biołożyska smarowanego cieczą nienewonowską. *Tribologia*, 1993.
- [113] Madej M., Ozimina D., Cwanek J., Styp-Rekowski M.: The analysis of tribological wear of polythene UHMWPE applied in biotribological systems. *Tribologia*, 2010, 1, pp. 61–76.
- [114] Trzaskacz T., Koziarski C.: Method, test setup and introduction to tribological investigation of articular cartilage. *Tribologia*, 2003, 5, pp. 347–356.
- [115] Mow C., Mak A.: Lubrication of diarthrodial joints" Handbook of bioengineering, Co – Ed. R. Skalak, S. Chien, New York, New York 1986.

- [116] Dąbrowski J.: Aspekty tribologiczne w endoprotezoplastyce. *Problemy Niekonwencjonalnych Układów Łożyskowych*, 1993, pp. 63–69.
- [117] Wierzcholski K., Czajkowski A.: Rodzaje tarcia w biotribologii. *Materiały II Sympozjum Inżynieria Ortopedyczna I Protetyczna*, 1999.
- [118] Korzyński M., Cwanek J.: Próba komputerowej symulacji pracy stawu biodrowego. *Problemy Niekonwencjonalnych Układów Łożyskowych*, 1995, pp. 2–7.
- [119] Rodzaje połączeń stawów, <https://www.farmacjaija.pl/photo/35854/6/0/urazy-stawow.jpg>.
- [120] Węzły tarcia, <http://www.sporttravma.org/protezirovanie/tazobedrennyj-sustav/>.
- [121] Nabrdalik M., Sobociński M.: Modified metal and polyethylene biomaterials applied in total knee and hip joint endoprostheses alloplasty, Wydawnictwo Logos Press, Cieszyn 2011.
- [122] Barylski A., Cybo J., Maszybrocka J., Czaja P.: The influence of e-beam radiation on plastic deformation, mechanical properties and wear of the polyethylene GUR 1050 for acetabular cups. *Tribologia*, 2011, pp. 11–20.
- [123] Maszybrocka J., Cybo J.: Changes to the morphology, structure and properties as a consequence of polyethylene working in a polymer-metal kinematic pair. *Materials Characterization*, 2009, pp. 1139–1144.
- [124] Gierek A.: Zużycie tribologiczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2005.
- [125] Bowden F., Tabor D.: Wprowadzenie do trybologii, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
- [126] Kula P.: Inżynieria warstwy wierzchniej, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000.
- [127] Dobrowolska A., Kowalewski P., Ptak A.: Wpływ nacisku jednostkowego na współczynnik tarcia statycznego wybranych par ślizgowych metal-polimer. *Tribologia: Teoria I Praktyka*, 2014, 2014, pp. 27–30.
- [128] Ozimina D., Madej M.: Assessing the properties of single and multi-layer DCL coatings. *Tribologia*, 2010, pp. 119–135.
- [129] Avanzini A.: Effect of cyclic strain on the mechanical behavior of virgin ultra-high molecular weight polyethylene. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, 4, pp. 1242–1256.
- [130] Modele badań 1, [http://www.face-kyowa.co.jp/english/en\\_science/en\\_theory/en\\_what\\_friction/](http://www.face-kyowa.co.jp/english/en_science/en_theory/en_what_friction/).
- [131] Modele badań 2, <http://www.tzh.de/products/tribometers.en>.
- [132] Suresh K.S., Gurao N.P., Singh D. S., Suwas S. et al.: Effect of equal channel angular pressing on grain refinement and texture evolution in a biomedical alloy Ti13Nb13Zr. *Materials Characterization*, 2013, 82, pp. 73–85.
- [133] Fella M., Assala O., Labaiz M., Dekhil L. et al.: Friction and Wear Behavior of Ti-6Al-7Nb Biomaterial Alloy. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2013, 4, pp. 374–384.
- [134] Xiong D., Gao Z., Jin Z.: Friction and wear properties of UHMWPE against ion implanted titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201, pp. 6847–6850.
- [135] Chen J., Yan F.Y.: Tribocorrosion behaviors of Ti-6Al-4V and Monel K500 alloys sliding against 316 stainless steel in artificial seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2012, 22, pp. 1356–1365.
- [136] Fella M., Labaiz M., Assala O., Iost A.: Comparative Tribological study of biomaterials AISI 316L and Ti6Al7Nb. *Tribology & Tribochemistry Forum*, 2013, pp. 237–246.
- [137] Madej M., Ozimina D.: Valuation of properties of DLC coatings applied in biotribological systems. *Tribologia*, 2009, 3, pp. 105–114.
- [138] Madej M., Ozimina D., Kurzydowski K., Płociński T.: Diamond-like carbon coatings in biotribological applications. *Kovove Materialy-Metallic Materials*, 2016, 3, pp. 185–194.
- [139] BARRIL S., MISCHLER S., LANDOLT D.: Triboelectrochemical investigation of the friction and wear behaviour of TiN coatings in a neutral solution. *Tribology International*, 2001, 24, pp. 599–608.
- [140] Stodolnik B.: BADANIA MATERIAŁOWE I BIOLOGICZNE STOPÓW KOBALTOWYCH Endocast® i Endocast SL®. *Mechanika W Medycynie*, 2002, 6, pp. 1–8.
- [141] Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [142] Tarnowski M., Garbacz H., Ossowski M., Wierzchoń T.: Kształtowanie właściwości użytkowych stopu tytanu Ti6Al4V w niskotemperaturowym procesie azotowania jarzeniowego. *Inżynieria Materiałowa*, 2014, 35, pp. 420–422.
- [143] Skrzypek S.J., Tarnowski M., Goły M., Borowski T. et al.: Phase composition and residual stresses in nitrided layers obtained on Ti6Al4V alloy with low temperature plasma. *Inżynieria Materiałowa*, 2013, 34, pp. 872–875.
- [144] Szparaga Ł., Ratajski J.: Modelling of the stresses fields evolution in CrN/Cr multilayer coating



- by FEM. *Inżynieria Materiałowa*, 2011, 32, pp. 760–763.
- [145] Myśliński P., Szparaga Ł., Ratajski J., Olik R.: Dilatometric method of detection of thermomechanical effects in CrCN/CrN gradient coatings. *Inżynieria Materiałowa*, 2013, 34, pp. 773–776.
- [146] Myśliński P., Szparaga Ł., Ratajski J., Gilewicz A.: Dilatometric method of investigation of thermomechanical properties of CrN/CrCN gradient coatings. *Inżynieria Materiałowa*, 2015, 36, pp. 96–100.
- [147] Wierzchoń T., Czarnowska E., Grzonka J., Sowińska A. et al.: Glow discharge assisted oxynitriding process of titanium for medical application. *Applied Surface Science*, 2014, 334, pp. 74–79.
- [148] Olik R., Warcholiński B., Ratajski J.: Modelowanie procesów azotowania i PVD podwyższających trwałość narzędzi ze stali WCL. *Pomiary Automatyka Kontrola*, 2010, 7, pp. 819–823.
- [149] Burakowski T., Wierzchoń T.: *Inżynieria powierzchni metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
- [150] Pieczyńska D., Ostaszewska U., Jagielski J., Bieliński D.M.: Modyfikacja polimerów za pomocą bombardowania jonowego Cz. I. *Polimery*, 2011, 56, pp. 439–451.
- [151] Jagielski J.: Friction properties of ion-beam modified materials: Where can we search for practical applications of ion implantation? *Vacuum*, 2005, 78, pp. 409–415.
- [152] Rosiński W.: Zastosowanie implantacji jonów do modyfikacji właściwości technicznej warstwy wierzchniej metali. *Materiały Elektroniczne*, 1995, 23, pp. 5–23.
- [153] Rosiński W.: *Implantacja jonów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1975.
- [154] Sioshansi P., Tobin E.: Surface treatment of biomaterials by ion beam process. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 83, pp. 175–182.
- [155] Thomé L., Jagielski J., Nowicki L., Turos A.: Use of ion channeling for the study of the damage induced in ceramics by ion irradiation. *Vacuum*, 2005, 78, pp. 401–408.
- [156] Borruto A., Crivellone G., Marani F.: Influence of Surface Wettability on Friction and Wear Tests. *Wear*, 1998, 222, pp. 57–65.
- [157] Turos A., Jagielski J., Piątkowska A., Bieliński D. et al.: Ion beam modification of surface properties of polyethylene. *Vacuum*, 2003, 70, pp. 201–206.
- [158] Żukowski P., Karwat C., Kozak C., Kolasik M. et al.: Jonowe domieszkowanie warstw wierzchnich elektrotechnicznych materiałów przewodzących. *Секция 6. Оборудование И Технология*, 2009, 6, pp. 23–25.
- [159] Zderzenia, <http://www.jhaj.net/jasjeet/tcad/Learn3/13d.htm>.
- [160] Biersack J., Haggmark L.G.: A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1980, 174, pp. 257–269.
- [161] Rosiński W.: *Implantacja jonów i jej zastosowania*, Polska Akademia Nauk, Wrocław 1973.
- [162] Zderzenia 2. n.d.
- [163] Hirvonen J.K., Preece C.M.: *Ion Implantation*, Academic Press, New York 1980.
- [164] Madej M., Ozimina D., Kurzydłowski K., Płociński T.: Properties of diamond-like carbon coatings deposited on CoCrMo alloys. *Transactions of FAMENA*, 2015, 1, pp. 79–88.
- [165] Viviente J.L., Garcia A., Loinaz A., Alonso F.: Carbon layers formed on steel and Ti alloys after ion implantation of C+ at very high doses. *Vacuum*, 1999, 52, pp. 141–146.
- [166] Fujihana T.: X-ray photoelectron spectroscopy characterization of high dose carbon-implanted refractory metals. *Surface and Coatings Technology*, 1994, 66, pp. 419–425.
- [167] Broitman E., Macdonald W., Hellgren N., Radnóczy G. et al.: Carbon nitride films on orthopedic substrates. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9, pp. 1984–1991.
- [168] Zhang, D., Yu W., Wang Z., Dong R. (1991): Corrosion control 7th APCCC, in: China 1991, p. 793.
- [169] Williams J.M., Buchanan R.A., Rigney E.D.: Proceedings of the ASM conference on applications of ion plating and ion implantation to materials, in: Atlanta 1985, p. 141.
- [170] Pierret C., Maunoury L., Monnet I., Bouffard S. et al.: Friction and wear properties modification of Ti-6Al-4V alloy surfaces by implantation of multi-charged carbon ions. *Wear*, 2014, 319, pp. 19–26.
- [171] Gilewicz A., Murzyński D., Ratajski J., Olik R. et al.: Corrosion resistance of CrCN/CrN coatings deposited on modified steel 42CrMo4 substrates using cathodic arc evaporation. *Inżynieria Materiałowa*, 2015, 36, pp. 286–290.
- [172] Krupa D., Jezierska E., Baszkiewicz J.: Effect of nitrogen ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 79, pp.



- 240–245.
- [173] Schaldach M., Hubmann M., Weigl A.: Sputter-deposited TiN electrode coatings for superior sensing and pacing performance. *Pacing Clin Electrophysiol*, 1990, 12, pp. 1891–1895.
- [174] Budzynski P., Youssef A.A., Sielanko J.: Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen ion implantation. *Wear*, 2006, 261, pp. 1271–1276.
- [175] Itoh Y., Itoh A., Azuma H., Hioki T.: Improving the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen-ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 111, pp. 172–176.
- [176] Torregrosa F., Barrallier L., Roux L.: Phase analysis, microhardness and tribological behaviour of Ti-6Al-4V after ion implantation of nitrogen in connection with its application for hip-joint prosthesis. *Thin Solid Films*, 1995, 266, pp. 245–253.
- [177] Allen C., Bloycet A., Bellt T.: Sliding wear behaviour of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene against a ce modified titanium alloy Ti6Al-4V. *Tribology International*, 1996, 29, pp. 521–534.
- [178] Zu X.T., Wang Z.G., Feng X.D., Zhang C.F. et al.: Surface characterization of a Ti-2Al-2.5Zr alloy by nitrogen ion implantation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 351, pp. 114–118.
- [179] Gordin D.M., Busardo D., Cimpean A., Vasilescu C. et al.: Design of a nitrogen-implanted titanium-based superelastic alloy with optimized properties for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 2013, 33, pp. 4173–4182.
- [180] Luo Y., Ge S.: Fretting wear behavior of nitrogen ion implanted titanium alloys in bovine serum lubrication. *Tribology International*, 2009, 42, pp. 1373–1379.
- [181] Savaloni H., Khojier K., Torabi S.: Influence of N<sup>+</sup> ion implantation on the corrosion and nanostructure of Ti samples. *Corrosion Science*, 2010, 52, pp. 1263–1267.
- [182] Ikeyama M., Nakao S., Morikawa H., Yokogawa Y. et al.: Surface hardness changes induced by O-, Ca- or P-ion implantation into titanium. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2000, 19, pp. 263–268.
- [183] Krupa D., Baszkiewicz J., Kozubowski J.A., Gawlik G. et al.: Effect of oxygen implantation upon the corrosion resistance of the OT-4-0 titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 96, pp. 223–229.
- [184] Okabe Y., Fujihana T., Iwaki M.: Characterization of oxide layers induced by oxygen ion implantation into Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W. *Surface and Coatings Technology*, 1993, 66, pp. 384–388.
- [185] Berndt H., Mayr P.: Implantation of N<sup>2+</sup>, O<sup>+</sup> and CO<sup>+</sup> ions into titanium and Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 75, pp. 765–769.
- [186] Vlcak P., Sepitka J., Drahekoupil J.: Structural Characterization and Mechanical Properties of a Titanium Nitride-Based Nanolayer Prepared by Nitrogen Ion Implantation on a Titanium Alloy. *Journal of Nanomaterials*, 2016, pp. 1–7.
- [187] Sepitka J., Vlcak P., Horazdovsky T., Perina V.: Nanomechanical Characterization of Titanium Alloy Modified by Nitrogen Ion Implantation. 2016, 10, pp. 1424–1427.
- [188] Soltani-Farshi M., Baumann H., Anwand W.: Positron Studies of Defects in Nitrogen and Carbon Implanted Titanium. *Materials Research Society*, 1998, 527, pp. 81.
- [189] Schmidt H., Schminke A., Ruck D.M.: Tribological behaviour of ion-implanted Ti6Al4V sliding against polymers. *Wear*, 1997, 209, pp. 49–56.
- [190] Kossowsky R., Kossowsky N.: *Advances in Materials Science and Implant Orthopedic Surgery*, Springer, 1995.
- [191] Hubler G.K., McCafferty E.: The corrosion behaviour and rutherford backscattering analysis of palladium-implanted titanium. *Corrosion Science*, 1980, 20, pp. 103–116.
- [192] Okamoto H.: *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, Ohio 2010.
- [193] Buchanan R.A., Lee I.S., Williams J.M.: Surface modification of biomaterials through noble metal ion implantation. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 1990, 24, pp. 309–318.
- [194] Yanhua Z., Jinbo L., Xiangyang L.: Antimicrobial and osteogenic effect of Ag-implanted titanium with a nanostructured surface. *International Journal of Nanomedicine*, 2012, 7, pp. 875–84.
- [195] Gonsalves K., Halberstadt C., Cato L.: *Biomedical Nanostructures. Micro/Nanomachining and Fabrication of Materials for Biomedical Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey 2007.
- [196] Hanawa T., Kamiura Y., Yamamoto S., Kohgo T.: Early bone formation around calcium-ion-implanted titanium inserted into rat tibia. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1997, 1, pp. 131–136.
- [197] Krupa D., Baszkiewicz J., Barcz A., Biliński A.: Effect of calcium ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. *Biomaterials*, 2001, 22, pp. 2139–2151.

- [198] Jinno T., Kirk S.K., Morita S., Goldberg V.M.: Effects of Calcium Ion Implantation on Osseointegration of Surface-Blasted Titanium Alloy Femoral Implants in a Canine Total Hip Arthroplasty Model. *Journal of Arthroplasty*, 2004, 19, pp. 102–109.
- [199] Ferdjani S., David D., Beranger G., Farkas D. et al.: Phosphorus implantation in titanium: application to calibration analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 1991, 177, pp. 265–272.
- [200] Baunack S., Oswald S., Scharnweber D.: Depth distribution and bonding states of phosphorus implanted in titanium investigated by AES, XPS and SIMS. *Surface and Interface Analysis*, 1998, 26, pp. 471–479.
- [201] Wieser E., Tsyganow I., Matz W., Reuther H.: Modification of titanium by ion implantation of calcium and/or phosphorus. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 111, pp. 103–109.
- [202] Krupa D., Baszkiewicz J., Kozubowski J.A., Barcz A.: Effect of phosphorus-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. *Biomaterials*, 2002, 23, pp. 3329–3340.
- [203] Rautray T., Narayanan R., Kwon T., Kim K.H.: Accelerator based synthesis of hydroxyapatite by MeV ion implantation. *Thin Solid Films*, 2010, 518, pp. 3160–3163.
- [204] Tsyganov I., Wieser E., Matz W., Reuther H.: Modification of the Ti6Al4V alloy by ion implantation of calcium and / or phosphorus. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 158, pp. 318–323.
- [205] Krupa D., Baszkiewicz J., Kozubowski J.A., Barcz A. et al.: Effect of dual ion implantation of calcium and phosphorus on the properties of titanium. *Biomaterials*, 2005, 26, pp. 2847–2856.
- [206] Tsyganova I., Wieser E., Matz W., Reuther H. et al.: Modification of the Ti – 6Al – 4V alloy by ion implantation of calcium and or phosphorus. 2002, 159, pp. 318–323.
- [207] Baumann H., Bethge K., Bilger G., Jones D. et al.: Thin hydroxyapatite surface layers on titanium produced by ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002, 196, pp. 286–292.
- [208] Pham M., Matz W., Grambole D., F H.: Solution deposition of hydroxyapatite on titanium pretreated with a sodium ion implantation. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, 59, pp. 716–724.
- [209] Krupa D., Baszkiewicz J., Rajchel B., Barcz A. et al.: Effect of sodium-ion implantation on the corrosion resistance and bioactivity of titanium. *Vacuum*, 2005, 78, pp. 161–166.
- [210] Liang H., Wang Y.Z., Huang y.: Bioactivity of Mg-ion-implanted zirconia and titanium. *Applied Surface Science*, 2007, 253, pp. 3326–3333.
- [211] Yoshinari M., Oda Y., Kato T.: Influence of surface modifications to titanium on antibacterial activity in vitro. *Biomaterials*, 2001, 14, pp. 2043–2048.
- [212] Liu H.Y., Wang X.J., Wang L.P., Lei F.Y. et al.: Effect of fluoride-ion implantation on the biocompatibility of titanium for dental applications. *Applied Surface Science*, 2008, 254, pp. 6305–6312.
- [213] Majumdar P., Singh S.B., Chakraborty M.: The role of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-13Zr-13Nb alloy for biomedical load bearing applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, 4, pp. 1132–1144.
- [214] Ma F., Lu W., Qin J., Zhang D.: Microstructure evolution of near-?? titanium alloys during thermomechanical processing. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 416, pp. 59–65.
- [215] Simka W., Mosiałek M., Nawrat G., Nowak P. et al.: Electrochemical polishing of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 213, pp. 239–246.
- [216] Ossowska A., Zieliński A., Supernak M.: Electrochemical oxidation and corrosion resistance of the Ti13Nb13Zr alloy. *Engineering of Biomaterials*, 2013, 16, pp. 122–123.
- [217] Simka W.: Preliminary investigations on the anodic oxidation of Ti-13Nb-13Zr alloy in a solution containing calcium and phosphorus. *Electrochimica Acta*, 2011, 56, pp. 9831–9837.
- [218] Simka W., Socha R.P., Dercz G., Michalska J. et al.: Anodic oxidation of Ti-13Nb-13Zr alloy in silicate solutions. *Applied Surface Science*, 2013, 279, pp. 317–323.
- [219] Urbańczyk E., Krzakala A., Kazek-Kesik A., Michalska J. et al.: Electrochemical modification of Ti-13Nb-13Zr alloy surface in phosphate based solutions. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 291, pp. 79–88.
- [220] Johansson E., Klintberg L., Akdogan G., Axen N.: Microstructure and sliding wear of nitrided Ti-13Nb-13Zr and nitrided CP-Ti. *Tribology Letters*, 2004, 16, pp. 65–72.
- [221] Li J., Zheng H., Sinkovits T., Hee A.C. et al.: Mono- and multiple TiN(Ti) coating adhesion mechanism on a Ti-13Nb-13Zr alloy. *Applied Surface Science*, 2015, 355, pp. 502–508.
- [222] Kumar P., Babu P.D., Mohan L., Anandan C. et al.: Wear and corrosion behavior of Zr-Doped DLC on Ti-13Zr-13Nb biomedical alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 22, pp. 283–293.

- [223] Implantator, <http://www.plansee.com/en/products/components/spare-parts-for-ion-implantation.html>.
- [224] FIB. n.d.
- [225] XRD 1. n.d.
- [226] XRD 2. n.d.
- [227] XRD 3. n.d.
- [228] Chronowska-Przywara K., Kot M.: Techniki badawcze w analizie właściwości mechanicznych i tribologicznych cienkich warstw i powłok. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, 2017, 83.
- [229] Łubiński J., Olszewski H., Olszewski A.: A multi-mass discrete model of tribometer for the research on dynamic friction characteristics. *Tribologia*, 2010, 6, pp. 69–78.
- [230] Tribometr PT-3, [http://www.kkiem.mech.pg.gda.pl/dzialalnosc/lab\\_stanowiska/PT-123\\_EN.html](http://www.kkiem.mech.pg.gda.pl/dzialalnosc/lab_stanowiska/PT-123_EN.html).
- [231] SEM, <http://www.emicroscopy.umcs.lublin.pl/typy-sygna-ow-sem.html>.
- [232] Majumdar P., Singh S.B., Chakraborty M.: Wear response of heat-treated Ti-13Zr-13Nb alloy in dry condition and simulated body fluid. *Wear*, 2008, 264, pp. 1015–1025.
- [233] Setti S.G., Rao R.N.: Tribological behaviour of near ?? titanium alloy as a function of ??+?? solution treatment temperature. *Materials and Design*, 2013, 50, pp. 997–1004.
- [234] Dowson G.: *Wear Particles: From the Cradle to the Grave*, 1992.
- [235] Becdelievre A.M., Fleche D., Becdelievre J.: Effect of nitrogen ion implantation on the electrochemical behaviour of TA6V in sulphuric medium. *Electrochimica Acta*, 1988, 33.

## Spis rysunków

- Rys. 1. Budowa stawu biodrowego.  
Rys. 2. Płaszczyzny anatomiczne ciała człowieka.  
Rys. 3. Zakres ruchów w stawie biodrowym.  
Rys. 4. Udział procentowy masy ciała w obciążeniach występujących w stawie biodrowym w różnych fazach chodu.  
Rys. 5. Staw biodrowy.  
Rys. 6. Alloplastyka stawu biodrowego.  
Rys. 7. Budowa endoprotezy stawu biodrowego.  
Rys. 8. Moduł Younga różnych biomateriałów metalicznych stosowanych na implanty w porównaniu z modułem Younga kości.  
Rys. 9. Zastosowanie tytanu i stopów tytanu w medycynie.  
Rys. 10. Budowa komórki elementarnej faz  $\alpha$  i  $\beta$  w tytanie.  
Rys. 11. Wpływ pierwiastków stopowych na przemianę alotropową tytanu  $Ti\alpha \leftrightarrow Ti\beta$  oraz typ układu równowagi.  
Rys. 12. Biotolerancja metali i stopów biomedycznych w zależności od ich odporności korozyjnej.  
Rys. 13. Schemat stawu biodrowego jako systemu tribologicznego.  
Rys. 14. Rodzaje połączeń stawowych.  
Rys. 15. Węzły tribologiczne występujące w endoprotezie stawu biodrowego.  
Rys. 16. Panewka wykonana z PE-UHMW z fragmentami cementu kostnego po 10 latach eksploatacji w organizmie ludzkim z widocznymi efektami zużycia tribologicznego, odkształcenia plastycznego i pęknięcia.  
Rys. 17. Badania tarciovo-zużyciowe z wyszczególnieniem różnych metod.  
Rys. 18. Nanotwardość oraz współczynnika tarcia dla PE-UHMW implantowanego jonami  $He^+$  oraz  $Ar^+$  w zależności od zastosowanej dawki jonów.  
Rys. 19. Schemat przebiegu implantacji jonowej.  
Rys. 20. Oddziaływanie jonu z ciałem stałym.  
Rys. 21. Jądrowe i elektronowe spowalnianie jonów w zależności od prędkości jonu.  
Rys. 22. Rozkład implantowanych jonów i defektów radiacyjnych dla stopu Ti-13Nb-13Zr.  
Rys. 23. Model kaskady wybiciowej wywołany implantacją.  
Rys. 24. Mikrostruktura stopu tytanu OT-4-0 po implantacji  $C^+$  od zastosowanej dawki.  
Rys. 25. Koncentracja oraz głębokość wnikania jonów azotu do podłoża stopu Ti-0,7Mn-0,7Al dla różnych dawek.  
Rys. 26. Koncentracja oraz głębokość wnikania jonów azotu do podłoża stopu tytanu dla dawki  $1 \times 10^{18} N^+/cm^2$ .  
Rys. 27. Współczynnik tarcia badanej pary trącej przy zastosowaniu różnych dawek implantacji jonów  $N^+/cm^2$  do stopu Ti-6Al-4V.  
Rys. 28. Współczynnik tarcia pary trącej stop Ti-6Al-4V/stal 5.2100.  
Rys. 29. Twardość Knoopa stopu Ti-6Al-4V przy zastosowaniu różnych dawek implantacji jonów  $N^+/cm^2$ .  
Rys. 30. Współczynnik tarcia badanej pary trącej przy zastosowaniu dawki implantacji  $5 \times 10^{17} N^+/cm^2$  do stopu Ti-25Ta-25Nb oraz ślady tarcia.  
Rys. 31. Współczynnik tarcia badanej pary trącej przy zastosowaniu dawki implantacji jonów  $2.1 \times 10^{17} N^+/cm^2$  do stopu Ti-6Al-4V.  
Rys. 32. Mikrotwardość czystego tytanu przy zastosowaniu różnych dawek implantacji jonów  $O^+/cm^2$ .  
Rys. 33. Zmodyfikowana warstwa wierzchnia tytanu w zależności od zastosowanej dawki implantacji jonowej  $Ca^+/cm^2$ .  
Rys. 34. Widok uformowanej warstwy HAp na podłożu tytanu po dwustopniowej implantacji jonami:  $1 \times 10^{17} Ca^+/cm^2$  oraz  $1 \times 10^{17} P^+/cm^2$ .  
Rys. 35. Mikrotwardość czystego tytanu przy zastosowaniu różnych dawek implantacji jonów  $P^+/cm^2$  oraz  $Ca^+/cm^2$ .  
Rys. 36. Mikrostruktura stopu Ti-13Nb-13Zr chłodzonego w wodzie po przesycaaniu i chłodzonego na powietrzu po starzeniu przez 4h w różnej temperaturze.  
Rys. 37. Program badań własnych.  
Rys. 38. Widok komory implantatora Balzers typu MPB 202 RP.  
Rys. 39. Schemat budowy implantatora.  
Rys. 40. Udział procentowy pierwiastków w ciele człowieka.  
Rys. 41. Wynik symulacji rozkładu implantowanych jonów azotu do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr dla energii 150 keV.



- Rys. 42. Wynik symulacji rozkładu implantowanych jonów węgla do warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr dla energii 75 keV.
- Rys. 43. Głębokościowy rozkład koncentracji jonów azotu w stopie Ti-13Nb-13Zr dla energii 150 keV w zależności od zastosowanych dawek implantacji jonowej.
- Rys. 44. Głębokościowy rozkład koncentracji jonów węgla w stopie Ti-13Nb-13Zr dla energii 75 keV w zależności od zastosowanych dawek implantacji jonowej.
- Rys. 45. Schemat zagłębienia wgłębnika o idealnym stożkowym kształcie wierzchołka.
- Rys. 46. Widok głowicy badawczej tribotestera Ducom TR-28M (ITME).
- Rys. 47. Widok 3D badanego modelu węzła tarcia: stop Ti-13Nb-13Zr / SiC.
- Rys. 48. Widok ogólny tribometru PT-3.
- Rys. 49. Schemat głowicy tribometru PT-3.
- Rys. 50. Widok 3D badanego modelu węzła tarcia: stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW.
- Rys. 51. Widok (SEM) mikrostruktury powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy.
- Rys. 52. Wynik analizy orientacji ziaren i tekstury w stopie Ti-13Nb-13Zr.
- Rys. 53. Etapy przygotowania lamelki ze stopu Ti-13Nb-13Zr z wykorzystaniem metody FIB.
- Rys. 54. Widok (FIB-SEM) mikrostruktury powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy.
- Rys. 55. Widok (SEM) mikrostruktury powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej przy różnych zastosowanych dawkach jonów/cm<sup>2</sup>.
- Rys. 56. Widok (SEM) mikrostruktury powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej przy różnych zastosowanych dawkach jonów/cm<sup>2</sup>.
- Rys. 57. Widok (FIB-SEM) mikrostruktury powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej – przekrój poprzeczny.
- Rys. 58. Widok powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po procesie implantacji jonowej dla wybranych dawek implantacji jonowej.
- Rys. 59. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy.
- Rys. 60. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 61. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 62. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 63. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 64. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV.
- Rys. 65. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV.
- Rys. 66. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV.
- Rys. 67. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , energia 75 keV.
- Rys. 68. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy.
- Rys. 69. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 70. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 71. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 72. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 73. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 74. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 75. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 76. Dyfraktometr rentgenowski warstwy wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.



- Rys. 77. Krzywa wglębnikowania – obciążenie w funkcji przemieszczenia dla próbki po implantacji:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , energia 150 keV.
- Rys. 78. Rozkład nanotwardości w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami węgla (C) w zależności od odległości od jej powierzchni czołowej.
- Rys. 79. Rozkład nanotwardości w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu (N) w zależności od odległości od jej powierzchni czołowej.
- Rys. 80. Moduł Younga w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami węgla (C) w zależności od odległości od jej powierzchni czołowej.
- Rys. 81. Moduł Younga w warstwie wierzchniej stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu (N) w zależności od odległości od jej powierzchni czołowej.
- Rys. 82. Widok powierzchni próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr w trakcie badań tribologicznych.
- Rys. 83. Współczynnik tarcia pary trącej nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / SiC.
- Rys. 84. Współczynnik tarcia pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC.
- Rys. 85. Współczynnik tarcia pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) / SiC.
- Rys. 86. Współczynnik tarcia wszystkich badanych par trących w styku skoncentrowanym (punktowym).
- Rys. 87. Widok (SEM) śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy po testach tribologicznych.
- Rys. 88. Widok (SEM) śladu zużycia na powierzchni kulki z SiC po testach tribologicznych w parze trącej z nieimplantowanym stopem Ti-13Nb-13Zr.
- Rys. 89. Widok (SEM) śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{15} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych.
- Rys. 90. Widok (SEM) śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych.
- Rys. 91. Widok (SEM) śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych.
- Rys. 92. Widok (SEM) śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych.
- Rys. 93. Widok (SEM) śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych.
- Rys. 94. Widok (SEM) śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych.
- Rys. 95. Widok (SEM) śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych.
- Rys. 96. Widok (SEM) śladów tarcia na powierzchni próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) po testach tribologicznych.
- Rys. 97. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w obszarze śladu tarcia na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy.
- Rys. 98. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w obszarze śladu tarcia na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy dla  $1 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  oraz  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ .
- Rys. 99. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków w obszarze śladu tarcia na powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonowej  $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$  oraz  $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ .
- Rys. 100. Widoki 3D topografii powierzchni stopu Ti-13Nb-13Zr po testach tribologicznych w styku skoncentrowanym.
- Rys. 101. Profile przekroju poprzecznego śladów wytarcia badanych próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po testach tribologicznych w styku skoncentrowanym.
- Rys. 102. Pole powierzchni przekroju poprzecznego śladów wytarcia badanych próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr po testach tribologicznych w styku skoncentrowanym.
- Rys. 103. Widok powierzchni próbek przed badaniami tribologicznymi.
- Rys. 104. Współczynnik tarcia pary trącej nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW.
- Rys. 105. Współczynnik tarcia pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / PE-UHMW.
- Rys. 106. Współczynnik tarcia pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ) / PE-UHMW.
- Rys. 107. Współczynnik tarcia wszystkich badanych par trących w styku konforemnym (powierzchniowym).

- Rys. 108. Widok (SEM) powierzchni próbek pary trącej nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW po testach tribologicznych.
- Rys. 109. Widok (SEM) powierzchni próbek pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) / PE-UHMW po testach tribologicznych.
- Rys. 110. Widok (SEM) powierzchni próbek pary trącej stop Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) / PE-UHMW po testach tribologicznych.
- Rys. 111. Widok (LM) powierzchni badanych próbek pary trącej nieimplantowany stop Ti-13Nb-13Zr / PE-UHMW po testach tribologicznych.
- Rys. 112. Widok (LM) powierzchni badanych próbek po testach tribologicznych.
- Rys. 113. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków na powierzchni czołowej nieimplantowanego stopu Ti-13Nb-13Zr po testach tribologicznych.
- Rys. 114. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków na powierzchni czołowej stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, energia 150 keV) po testach tribologicznych.
- Rys. 115. Mapa rozkładu stężenia pierwiastków na powierzchni czołowej stopu Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, energia 150 keV) po testach tribologicznych.
- Rys. 116. Profile chropowatości powierzchni Ra próbek z PE-UHMW przed i po testach tribologicznych we współpracy ze stopem Ti-13Nb-13Zr przed i po procesie implantacji jonowej po testach tribologicznych.
- Rys. 117. Profile chropowatości powierzchni Ra próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po testach tribologicznych we współpracy z PE-UHMW.
- Rys. 118. Ubytek masy badanych par trących.
- Rys. 119. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki z PE-UHMW współpracującej z nieimplantowanym stopem Ti-13Nb-13Zr.
- Rys. 120. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki z PE-UHMW współpracującej ze stopem Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>).
- Rys. 121. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki z PE-UHMW współpracującej ze stopem Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>).
- Rys. 122. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki z nieimplantowanym stopem Ti-13Nb-13Zr współpracującego z PE-UHMW.
- Rys. 123. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ( $4 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) współpracującego z PE-UHMW.
- Rys. 124. Wyniki pomiarów głębokości rowków obwodowych oraz pola powierzchni rowków przed i po testach tribologicznych dla próbki ze stopu Ti-13Nb-13Zr ze stopem Ti-13Nb-13Zr ( $8 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) współpracującego z PE-UHMW.
- Rys. 125. Zmiana głębokości rowków obwodowych badanych próbek po testach tribologicznych.
- Rys. 126. Zmiana pola powierzchni rowka obwodowego próbek ze stopu Ti-13Nb-13Zr przed i po badaniach tribologicznych.
- Rys. 127. Zmiana pola powierzchni rowka obwodowego próbek z PE-UHMW przed i po badaniach tribologicznych.

## Spis tabel

- Tabela 1. Właściwości mechaniczne materiałów stosowanych na endoprotezy stawu biodrowego oraz tkanki kostnej człowieka.
- Tabela 2. Fizyczne i mechaniczne właściwości tytanu.
- Tabela 3. Właściwości mechaniczne stopów tytanu.
- Tabela 4. Badania tribologiczne oraz wartości współczynników tarcia różnych skojarzeń materiałowych.
- Tabela 5. Współczynnik tarcia badanej pary trącej Ti-6Al-4V / PE-UHMW oraz mikrotwardość stopu Ti-6Al-4V po implantacji jonami metali szlachetnych przy różnych parametrach procesu.
- Tabela 6. Mikrostruktura i twardość stopu Ti-13Nb-13Zr w zależności od zastosowanej obróbki cieplnej.
- Tabela 7. Wartość modułu Younga stopu Ti-13Nb-13Zr w zależności od zastosowanej obróbki cieplnej.
- Tabela 8. Średnia wartość współczynnika tarcia.
- Tabela 9. Skład chemiczny stopu Ti-13Nb-13Zr.
- Tabela 10. Właściwości mechaniczne stopu Ti-13Nb-13Zr.
- Tabela 11. Skład chemiczny roztworu Ringera wykorzystanego do badań tribologicznych.
- Tabela 12. Wartość średnia nanotwardości,  $nH_{sr}$  [GPa] stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu (N) oraz węgla (C).
- Tabela 13. Wartość średnia Modułu Younga,  $E_{sr}$  [GPa] stopu Ti-13Nb-13Zr w stanie dostawy oraz dla stopu Ti-13Nb-13Zr po implantacji jonami azotu (N) oraz węgla (C).
- Tabela 14. Wartość średnia współczynnika tarcia z sześciu pomiarów wybranych par trących.
- Tabela 15. Wartość średnia współczynnika tarcia z sześciu pomiarów wszystkich badanych par trących.
- Tabela 16. Wartość średnia parametru chropowatości powierzchni Ra badanych par trących przed i po procesie implantacji jonowej.
- Tabela 17. Parametry chropowatości powierzchni 3D badanych par trących przed i po testach tribologicznych w styku skoncentrowanym.
- Tabela 18. Wartość średnia współczynnika tarcia z trzech pomiarów wszystkich badanych par trących.
- Tabela 19. Wartość średnia parametrów chropowatości powierzchni Ra i Rz badanych par trących przed i po testach tribologicznych.