

Wpływ stopowania laserowego z użyciem nanorurek węglowych stopu Ti13Nb13Zr do zastosowań biomedycznych na jego wybrane własności mechaniczne

The influence of laser alloying with carbon nanotubes of Ti13Nb13Zr on some of its mechanical properties in biomedical application

Streszczenie

Do eksperymentu użyto stopu tytanu Ti13Nb13Zr, który ze względu na swój skład chemiczny i własności mechaniczne stanowi materiał do zastosowań w inżynierii medycznej. Celem pracy była ocena wpływu stopowania laserowego stopu Ti13Nb13Zr z powłoką z wielościennych nanorurek węglowych na jego własności mechaniczne (chropowatość, nanotwardość, moduł Younga). Do wytworzenia powłoki węglowej wykorzystano metodę osadzania elektroforetycznego (EDP). Modyfikację laserową przeprowadzono przy użyciu impulsowego lasera Nd:YAG. Zastosowano moc impulsu 800 W i czas impulsu 0,5 ms oraz 1 ms. Własności mechaniczne zmierzono za pomocą nanoindentera, zaś chropowatość z użyciem mikroskopu sił atomowych (AFM). Zastosowanie powłoki z wielościennych nanorurek węglowych do stopowania laserowego stopu Ti13Nb13Zr oraz odpowiedni dobór parametrów procesu pozwoliły na podwyższenie własności mechanicznych (nanotwardość wzrosła ponad dwukrotnie) w stosunku do własności materiału rodzimego, nastąpiło również ujednoczenie własności w obrębie badanej powierzchni.

Słowa kluczowe: stopowanie laserowe; stop Ti13Nb13Zr; nanorurki węglowe; nanoindentacja

Abstract

The titanium alloy Ti13Nb13Zr was used as a substrate, because of its chemical composition and good mechanical properties in application of tissue engineering. The aim of the work was the assessment of the influence of laser alloying of Ti13Nb13Zr coated with multi-walled carbon nanotubes for mechanical properties (roughness, nanohardness, Young modulus). Electrophoretic deposition (EDP) method was used to prepare carbon coating. Laser modification was carried out with Nd:YAG laser in pulsed mode operating system. The power of the impulse was 800 W and the time 0,5 ms and 1 ms. Mechanical properties were checked with nanoindenter and roughness of the surface with Atomic Force Microscope (AFM). The improvement of mechanical properties (the nanohardness increases more than twice) and its homogeneity within tested area (in the comparison to the native material) was seen after implementation of carbon nanotube coating with appropriate parameters of the process.

Keywords: laser alloying; titanium alloy Ti13Nb13Zr; carbon nanotubes; nanoindentation

Wstęp

Funkcjonalność implantu jest uzależniona od jego trwałości w środowisku płynów ustrojowych. W wyniku działających obciążeń mechanicznych oraz oddziaływania agresywnego środowiska implanty narażone są na procesy zużycia, takie jak pitting, fretting, uszkodzenia spowodowane zmęczeniem materiału oraz korozją. Zastosowanie odpowiednich powłok ochronnych ma na celu zwiększanie odporności na zużycie ściernie.

Ze względu na dobre własności smarne oraz stabilność chemiczną, materiałami mającymi duży potencjał ochrony są niektóre odmiany węgla pierwiastkowego. Ponadto, biomateriały węglowe cechuje:

- dobra biotolerancja w środowisku płynów ustrojowych,
- dobra hemozgodność; są to materiały atrombogeniczne (niesprzysajające powstawaniu skrzepów) – obojętne elektrycznie,

Mgr inż. Dorota Rogala-Wielgus, dr inż. Beata Majkowska-Marzec, mgr inż. Michał Bartmański – Politechnika Gdańska.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: dorrogal@student.pg.edu.pl

- bardzo dobra biokompatybilność,
- odporność na działanie promieniowania jonizującego i niejonizującego [1].

Nanorurki węglowe charakteryzuje duża przewodność cieplna i elektryczna, duża wytrzymałość na rozciąganie, stabilność termiczna i chemiczna, duża plastyczność, co sprawia, że mogą być wykorzystane w wielu dziedzinach życia [2,3]. Nanorurki węglowe charakteryzują się również dużą powierzchnią właściwą, która dla wielościennych nanorurek (MWCNTs, z ang. *multi-walled carbon nanotubes*) wynosi $10\div 20 \text{ m}^2/\text{g}$. Dzięki obecności pustego rdzenia wewnętrznego posiadają one małą gęstość w zakresie $1\div 2 \text{ g}/\text{cm}^3$ [4]. Wytrzymałość nanorurek węglowych na rozciąganie jest nawet 100-krotnie większa niż dla stali, przy sześciokrotnie mniejszej masie. Podczas rozciągania długość nanorurki może zwiększyć się do 40%, bez naruszenia jej struktury. Nanorurki węglowe charakteryzują się dużą sprężystością, stąd możliwe jest ich zginanie, skręcanie czy osiowe ściskanie [4]. Długon i współpracownicy badali właściwości nanorurek węglowych osadzonych elektroforetycznie na podłożu z Ti6Al4V. W wyniku nanoindentacji otrzymano twardość powłoki równą 1,66 GPa oraz moduł Younga wynoszący 101 GPa [5].

W inżynierii tkankowej najczęściej stosowany jest stop Ti6Al4V. Istnieją jednak doniesienia o możliwych negatywnych skutkach uwalniania się składników stopowych tego materiału podczas eksploatacji. Wanad może wywoływać odczyn alergiczny oraz zaburzenia neurogenne, natomiast aluminium zmiękcza kości (główny czynnik osteoporotyczny), uszkadza komórki nerwowe (powiązania z chorobą Alzheimera) oraz zaburza aktywność i funkcje wielu enzymów i neuroprzekazników [1,6,7]. Stop Ti13Nb13Zr jest bezpieczniejszy dla organizmu. Pierwiastki, takie jak cyrkon czy niob, występujące w jego składzie powodują powstanie tlenków ZrO_2 , Nb_2O_5 , które polepszają właściwości pasywne stopu, ponadto są one obojętne dla ludzkiego organizmu. Stop Ti13Nb13Zr charakteryzuje się lepszą wytrzymałością niż tytan do zastosowań medycznych oraz posiada niski moduł Younga (79 GPa), zbliżony do modułu sprężystości podłużnej kości oraz dużą zdolność do osteointegracji [6÷9].

Osadzanie elektroforetyczne (EDP) jest jedną z metod otrzymywania powłok, która polega na osadzeniu na powierzchni elektrody (katody bądź anody) cząstek (naładowanych dodatnio lub ujemnie) zdyspergowanych w roztworze elektrolitu. Zaletą zastosowania metody EDP jest krótki czas nakładania powłoki, prosta aparatura oraz możliwość regulacji wielu parametrów (napięcie, czas, temperatura procesu, odległość między elektrodami itp.), dzięki czemu można wpływać na różnorodne właściwości otrzymanych powłok (grubość, morfologia) [10].

Tytan i jego stopy są metalami miękkimi – łatwo ulegają zniszczeniu, dlatego stosowane są powłoki ochronne. Połączenie obróbki laserowej z dodatkiem materiału z węgla pierwiastkowego powinno korzystnie wpłynąć na właściwości mechaniczne uzyskanej powierzchni. Wykorzystanie lasera do stopienia materiału powłokowego umożliwia regulację wieloma parametrami, takimi jak moc lasera, tryb pracy lasera, dzięki czemu można wpływać na właściwości mechaniczne obrabianego materiału. Co więcej, obróbka laserowa nie wymaga specjalnych warunków próżni, w porównaniu z metodami wykorzystującymi wiązkę jonów bądź elektronów [11÷12]. Przeprowadzono szereg badań dotyczących

stopowania laserowego stopów tytanu węglem, węglnikami, azotkami, borem, borkami [11,13÷16], na podstawie których stwierdzono, że ten rodzaj obróbki poprawia właściwości wytrzymałościowe tytanu.

W niniejszej pracy zbadano właściwości mechaniczne stopu Ti13Nb13Zr z powłoką z wielościennych nanorurek węglowych, poddanych laserowej modyfikacji powierzchni. Sprawdzone wpływ czasu impulsu podczas obróbki laserowej oraz zastosowanego materiału stopowego na właściwości mechaniczne podłoża Ti13Nb13Zr.

Materiały i metodyka obróbki laserowej

Próbki do badań, w kształcie ćwierć-okręgów o promieniu 20 mm wycięto z pręta wykonanego ze stopu Ti13Nb13Zr o składzie chemicznym podanym w tablicy I.

Przed osadzeniem powłok z nanorurek węglowych powierzchnia płaska została odpowiednio zeszlifowana papierami ściernymi o malejącej gradacji, zgodnie z oznaczeniami papierów P120, P320, P500 i P800. Tak przygotowano próbkę z materiału rodzimego – referencyjną (MR). Próbki MR.laser.0,5ms oraz MR.laser.1ms po procesie szlifowania poddano obróbce laserowej zgodnie z parametrami podanymi w tablicy II. Dwie ostatnie próbki (MWCNT.laser.0,5ms i MWCNT.laser.1ms) przed modyfikacją laserową poddano procesowi elektroforezy (EPD) w celu naniesienia powłoki z wielościennych nanorurek węglowych.

Układ do EDP składał się z elektrody platynowej (katoda) oraz stopu Ti13Nb13Zr (anoda), które zostały zanurzone w 0,26% roztworze wodnym wielościennych nanorurek węglowych naładowanych ujemnie (3D-nano, PL-MCNP-1g, ilość ścian: $3\div 15$, średnica zewnętrzna: $5\div 20 \text{ nm}$, średnica wewnętrzna: $2\div 6 \text{ nm}$, długość: $1\div 10 \mu\text{m}$). Proces przeprowadzono w ciągu 2 minut, w temperaturze pokojowej, przy napięciu 8 V. Próbki suszono w powietrzu przez 24h, a następnie modyfikowano za pomocą impulsowego lasera Nd:YAG (TruLaser Station 5004, TRUMPF) z parametrami przedstawionymi w tablicy II.

Tablica II. Parametry obróbki laserowej badanych materiałów
Table II. Parameters of laser modification used to certain materials

Oznaczenie próbki	Moc lasera (w impulsie) [W]	Czas impulsu [ms]
MR.laser.0,5ms	800	0,5
MR.laser.1ms	800	1,0
MWCNT.laser.0,5ms	800	0,5
MWCNT.laser.1ms	800	1,0

Metodyka badań

Topografię powierzchni próbek zobrazowano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM, NaniteAFM, Wielka Brytania) z użyciem bezstykowego modułu z siłą 20 mN, na obszarze $80,4 \times 80,4 \mu\text{m}$. Parametr chropowatości powierzchniowej S_a wyznaczony został za pomocą oprogramowania będącego integralną częścią urządzenia.

Tablica I. Skład chemiczny stopu tytanu Ti13Nb13Zr

Table I. Chemical composition of titanium alloy Ti13Nb13Zr

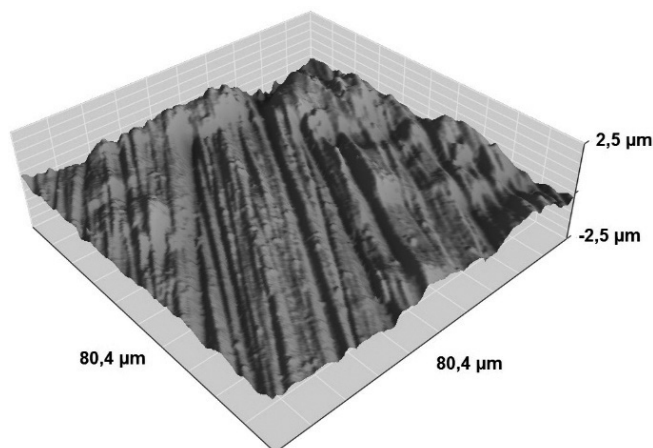
Stężenie pierwiastków % masowy								
Nb	Zr	Fe	C	H	O	S	Hf	Ti
13,18	13,49	0,085	0,035	0,004	0,078	<0,001	0,055	reszta

Badania nanoindentacji wykonano z wykorzystaniem nano-indentera (NanoTest Vantage, Micro Materials, Wielka Brytania) z użyciem diamentowego, piramidalnego, trójsiennego węgelnika Berkovich'a o kącie wierzchołkowym równym $124,4^\circ$. Próbkę poddano 25 (5 x 5) pomiarom nanoindentacji. Siła maksymalna wynosiła 50 mN, czas narastania siły od wartości zerowej wynosił 20 s, czas zatrzymania z maksymalną wartością siły wynosił 10 s, a czas odciążania 20 s. Pojedyncze indentacje oddalone były od siebie o $50 \mu\text{m}$. Podczas wykonywania pomiaru rejestrowana była krzywa zależności obciążenia od głębokości. Wartości twardości (H), zredukowanego modułu Younga (E_r) oraz modułu Younga (E) wyznaczono z wykorzystaniem metody Olivera-Pharra [17] z użyciem programu do analizy wyników NanoTest.

Wyniki badań

Rysunki 1÷3 przedstawiają topografie powierzchni materiału rodzimego po szlifowaniu (MR), materiału modyfikowanego laserowo oraz materiału modyfikowanego laserowo z powłoką węglową, uzyskane za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM).

Stop Ti13Nb13Zr poddany szlifowaniu, a następnie obróbce laserem, niezależnie od czasu trwania impulsu (MR.laser.0,5ms i MR.laser.1ms) wykazuje wyższą chropowatość niż podłoże próbki referencyjnej (MR), co można zobaczyć porównując rysunek 1 i rysunek 2.



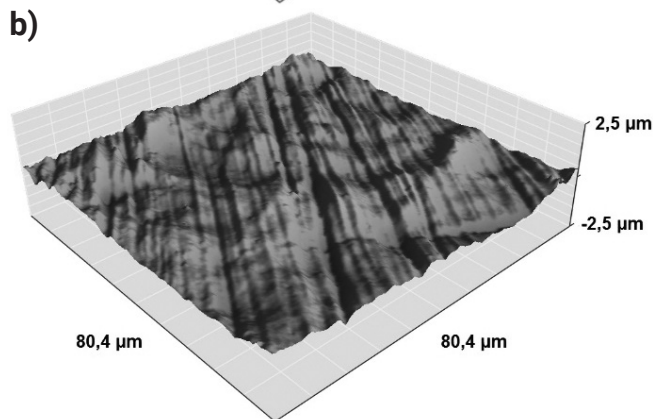
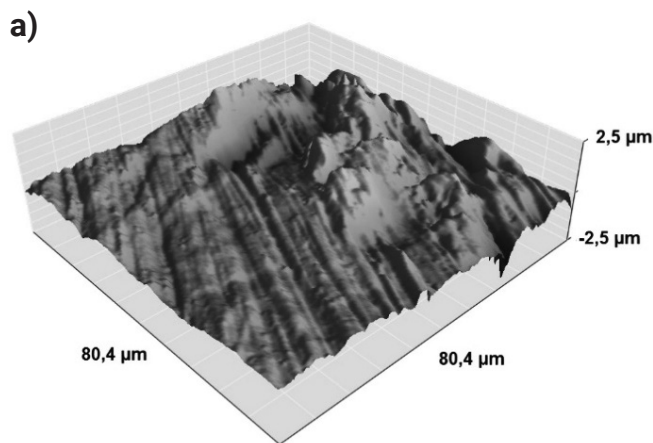
Rys. 1. Topografia powierzchni AFM próbki referencyjnej z materiału rodzimego po szlifowaniu (MR)

Fig. 1. AFM surface topography of the reference sample – native material after grinding (MR)

Największy wzrost chropowatości powierzchni w porównaniu z próbkami bez powłoki węglowej (rys. 1 i rys. 2) można zaobserwować dla próbki z wielościennymi nanorurkami węglowymi poddanej obróbce laserowej o długości trwania impulsu 0,5 ms (MWCNT.laser.0,5ms). Powłoka z wielościennymi nanorurkami węglowymi po obróbce laserowej o dłuższym czasie trwania impulsu (MWCNT.laser.1ms) wykazała znaczny spadek chropowatości.

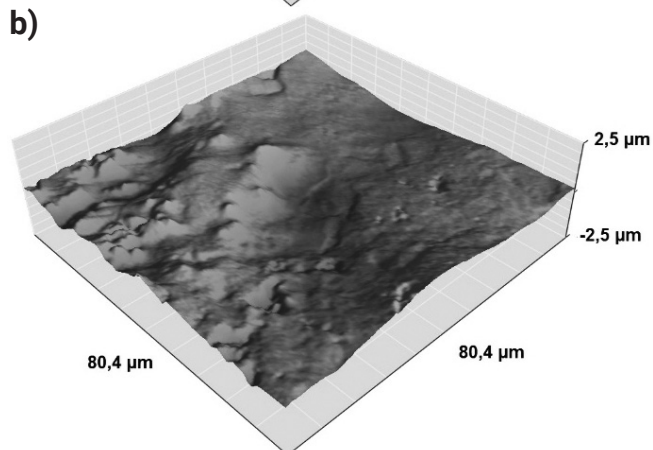
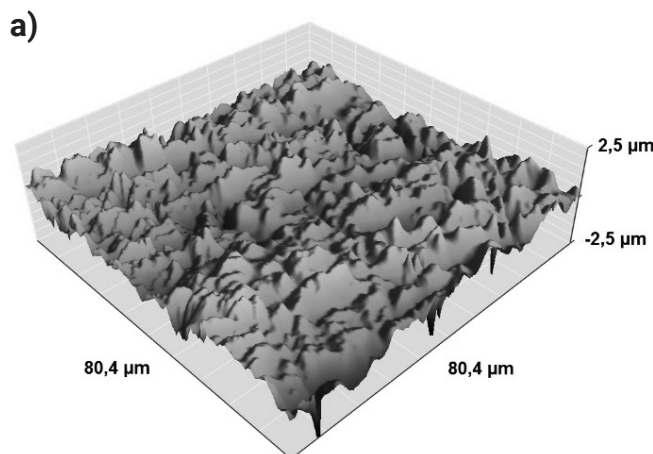
Tablica III przedstawia, jak zmienia się parametr chropowatości (S_a) w zależności od badanego materiału. Można zaobserwować tendencję próbek do obniżania chropowatości wraz z wydłużeniem czasu trwania impulsu. Najwyższą wartość parametru chropowatości uzyskano dla powłoki wielościennych nanorurek węglowych poddanych obróbce laserowej z impulsem o długości 0,5 ms, co potwierdzają też zdjęcia topografii próbki (rys. 3).

W wyniku przeprowadzonej nanoindentacji otrzymano wykresy zależności głębokości odkształcenia od zadanej



Rys. 2. Topografia powierzchni AFM próbki: a) MR.laser.0,5ms, b) MR.laser.1ms

Fig. 2. AFM surface topography of the sample: a) MR.laser.0,5ms, b) MR.laser.1ms



Rys. 3. Topografia powierzchni AFM próbki: a) MWCNT.laser.0,5ms, b) MWCNT.laser.1ms

Fig. 3. AFM surface topography of the sample: a) MWCNT.laser.0,5ms, b) MWCNT.laser.1ms

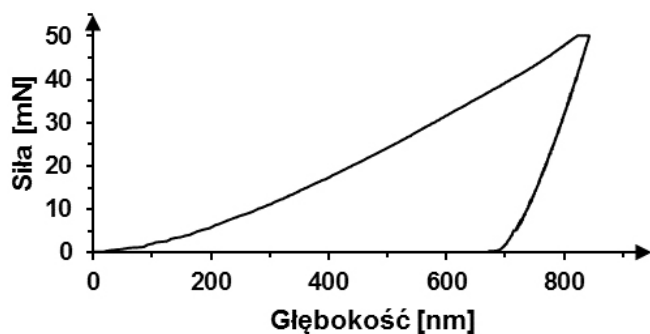
Tablica III. Uzyskane chropowatości powierzchni dla badanych próbek na podstawie badań mikroskopem AFM

Table III. Surface roughness based on AFM microscope measurement

Oznaczenie próbki	Chropowatość powierzchni S_a [μm]
MR	0,197
MR.laser.0,5ms	0,256
MR.laser.1ms	0,158
MWCNT.laser.0,5ms	0,329
MWCNT.laser.1ms	0,190

chwilowo wartości siły, tzw. krzywe histerezy obciążenie – odkształcenie (wykres dla próbki referencyjnej z materiału rodzimego MR został pokazany na rys. 4). Obserwowane są trzy charakterystyczne etapy nanoindentacji.

Po uzyskaniu kontaktu wglębnika z próbką następuje wzrost obciążenia do uzyskania maksymalnej wartości, gdzie następuje przetrzymanie wglębnika w tej pozycji (stabilizacja maksymalnej głębokości penetracji wglębnika). Ostatni etap to odciążanie.



Rys. 4. Wykres histerezy obciążenie-odkształcenie dla próbki referencyjnej z materiału rodzimego (MR)

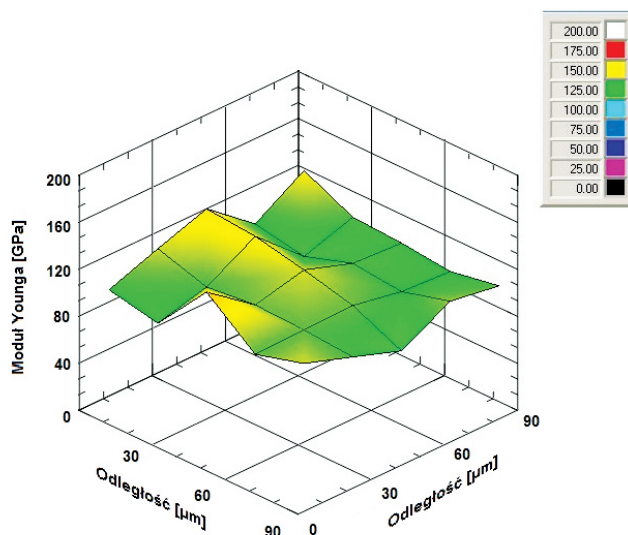
Fig. 4. Load-deformation hysteresis graph of the reference sample - native material (MR)

W tablicy IV przedstawiono wyniki badań nanoindentacji. Najwyższą nanotwardość oraz moduł Younga uzyskano dla powłoki wielościennych nanorurek węglowych poddanych obróbce laserowej z wykorzystaniem impulsów o długości 1 ms (MWCNT.laser.1ms). Właściwości tego materiału przewyższają właściwości mechaniczne materiału podłoża zarówno zmodyfikowanego laserowo, jak i bez obróbki. Czas trwania impulsu znacznie podwyższył parametry otrzymanej powłoki.

Długość trwania impulsu podczas obróbki laserowej wpływa również na głębokość penetracji sondy w badaną powierzchnię. Nanorurki poddane obróbce laserowej impulsami trwającymi 1 ms wykazały znacznie niższą maksymalną głębokość penetracji wglębnika oraz lepszą równomierność rozkładu. Najmniejszą głębokość penetracji wglębnika osiągnięto dla powłoki nanorurek węglowych poddanych obróbce laserowej z impulsem o długości 1 ms, co jest związane z osiągnięciem przez próbkę MWCNT.laser.1ms najwyższej nanotwardości oraz modułu Younga. Z tablicy IV można wywnioskować, że wraz ze wzrostem nanotwardości i modułu Younga maleje głębokość penetracji wglębnika w materiał.

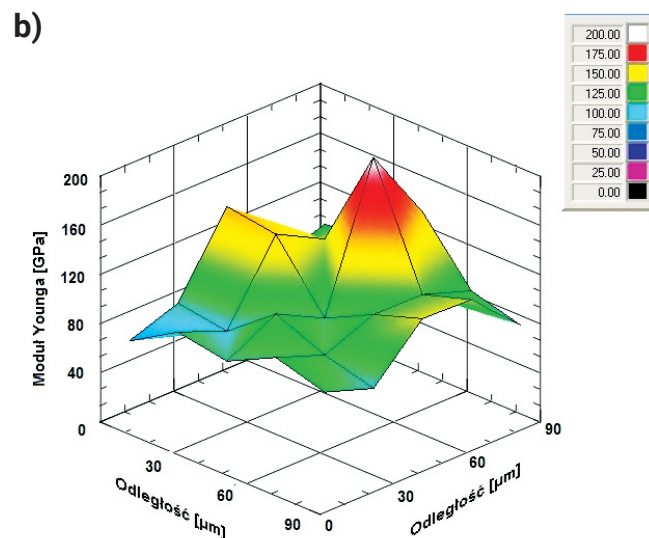
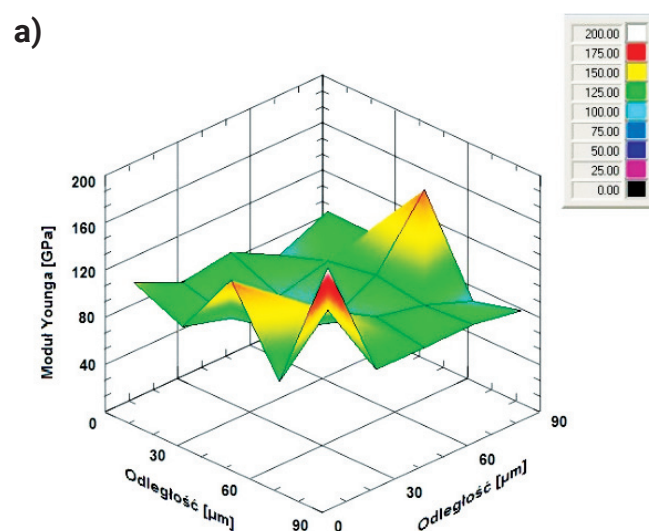
Na rysunkach 5÷10 przedstawiono rozkłady 3D modułu Younga oraz nanotwardości w celu lepszego zobrazowania właściwości mechanicznych podłoża przed oraz po obróbce, a także powłok z wielościennych nanorurek węglowych po modyfikacji laserowej.

Rysunki 5÷7 przedstawiają rozkłady 3D modułu Younga dla badanych materiałów. Na rysunku 5 pokazano, jak zmienia się moduł Younga stopu Ti13Nb13Zr po procesie szlifowania.



Rys. 5. Rozkład 3D modułu Younga próbki referencyjnej MR

Fig. 5. 3D Young modulus distribution of the MR reference sample

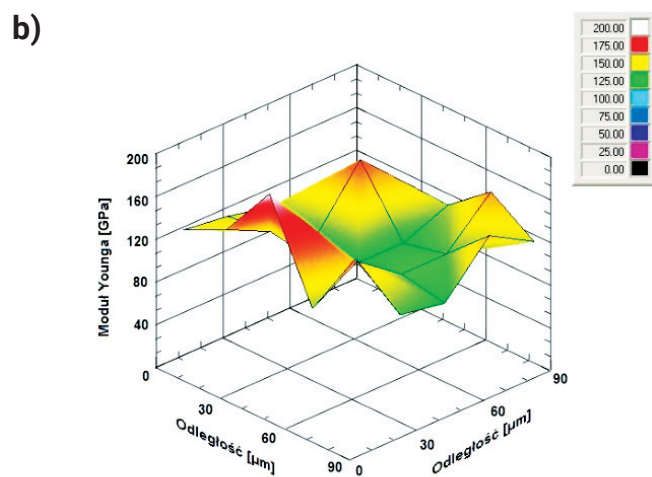
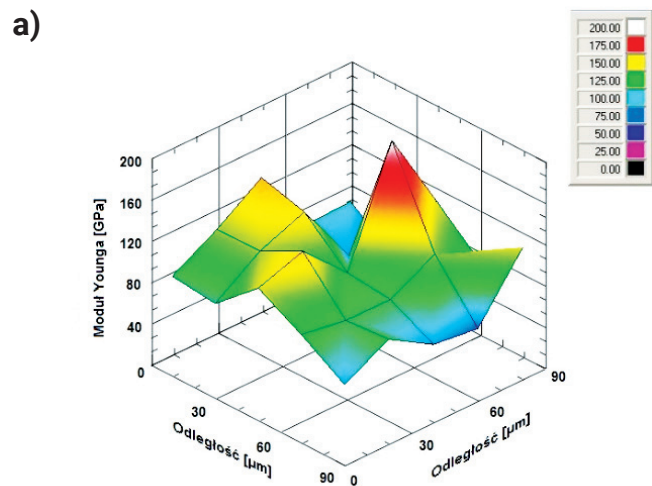


Rys. 6. Rozkład 3D modułu Younga próbki: a) MR.laser.0,5ms, b) MR.laser.1ms

Fig. 6. 3D Young modulus distribution of the sample: a) MR.laser.0,5ms, b) MR.laser.1ms

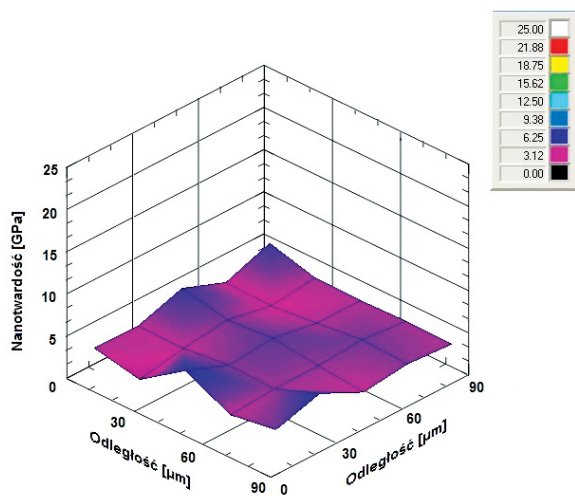
W przypadku wielościennych nanorurek węglowych podanych obróbce laserowej (rys. 7) można zaobserwować, że wydłużenie czasu impulsu spowodowało wyrównanie rozkładu modułu Younga w obrębie badanej powierzchni.

Na rysunkach 8÷10 zostały pokazane rozkłady 3D nanotwardości badanych materiałów, na podstawie których można wnioskować podobnie, jak przy analizie modułu Younga w przeprowadzonych badaniach.

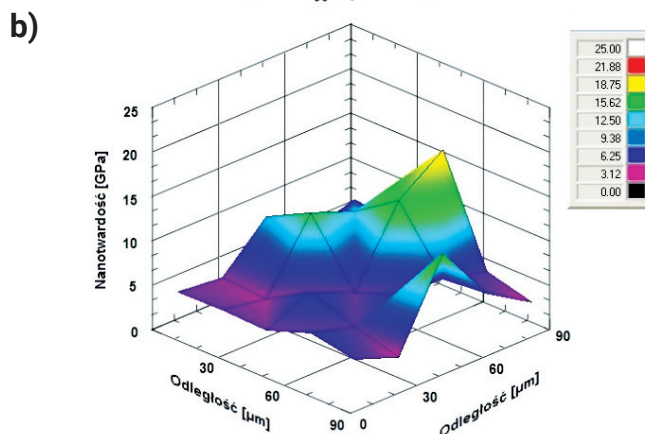
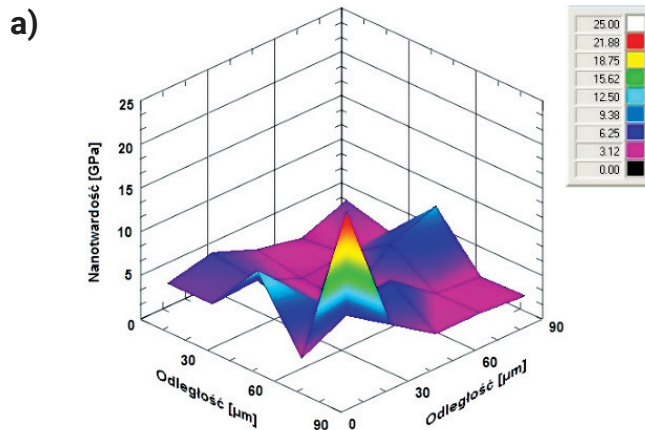


Rys. 7. Rozkład 3D modułu Younga próbki: a) MWCNT.laser.0.5ms, b) MWCNT.laser.1ms

Fig. 7. 3D Young modulus distribution of the sample: a) MWCNT.laser.0.5ms, b) MWCNT.laser.1ms

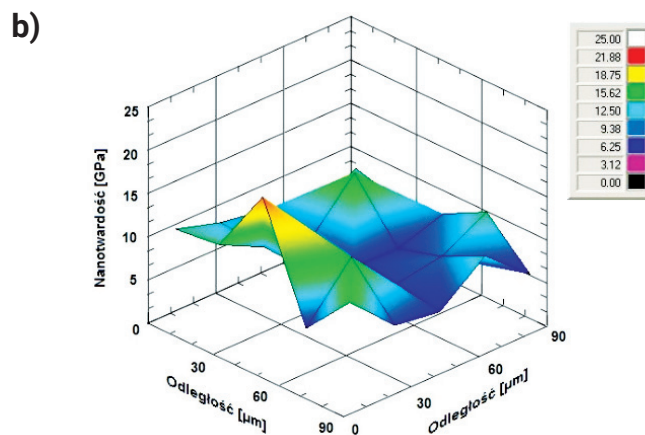
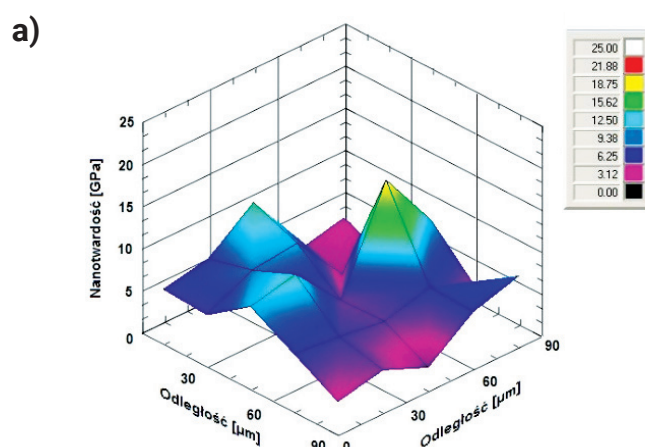


Rys. 8. Rozkład 3D nanotwardości próbki referencyjnej MR
Fig. 8. 3D distribution of the nanohardness of the MR reference sample



Rys. 9. Rozkład 3D nanotwardości próbki: a) MR.laser.0,5ms, b) MR.laser.1ms

Fig. 9. 3D nanohardness distribution of the sample: a) MR.laser.0,5ms, b) MR.laser.1ms



Rys. 10. Rozkład 3D nanotwardości próbki: a) MWCNT.laser.0,5ms, b) MWCNT.laser.1ms

Fig. 10. 3D nanohardness distribution of the sample: a) MWCNT.laser.0,5ms, b) MWCNT.laser.1ms

Tablica IV. Zestawienie właściwości mechanicznych podłoża dla otrzymanych powłok wraz z maksymalną głębokością penetracji węgelnika w materiał

Table IV. Mechanical properties of the substrate and achieved coatings with maximum depth of the indenter

Oznaczenie próbki	Nanotwardość [GPa]	Zredukowany Moduł Younga [GPa]	Moduł Younga [GPa]	Maksymalna głębokość penetracji węgelnika [nm]
MR	3,96 ± 0,85	108,90 ± 12,49	77,01 ± 8,83	813,01 ± 78,71
MR.laser.0,5ms	5,11 ± 4,08	102,93 ± 33,16	72,37 ± 23,32	804,89 ± 173,33
MR.laser.1ms	6,63 ± 3,38	104,03 ± 30,34	73,22 ± 21,36	696,41 ± 131,05
MWCNT.laser.0,5ms	5,88 ± 3,32	99,53 ± 33,94	81,74 ± 27,87	773,36 ± 240,00
MWCNT.laser.1ms	8,88 ± 3,02	124,24 ± 25,64	104,50 ± 21,57	584,33 ± 78,92

Podsumowanie

Modyfikacja laserowa stopu Ti13Nb13Zr bez dodatkowej powłoki węglowej spowodowała nieznaczne zwiększenie właściwości, takich jak nanotwardość i moduł Younga w porównaniu z materiałem bez obróbki. Wydłużenie czasu trwania impulsu z 0,5 ms do 1,0 ms spowodowało nieznaczną poprawę badanych właściwości mechanicznych stopu Ti13Nb13Zr.

Modyfikacja laserowa badanego stopu z powłoką z wielościennych nanorurek węglowych oraz wydłużenie czasu trwania impulsu z 0,5 ms do 1 ms wpłynęło na zwiększenie właściwości mechanicznych (nanotwardości oraz modułu Younga) w porównaniu do materiału podłoża. Nanotwardość wzrosła ponad dwukrotnie po zastosowaniu stopowania z użyciem nanorurek węglowych.

Ponadto, w zależności od czasu trwania impulsu można zaobserwować zmianę wartości parametru chropowatości Sa. Powierzchnia stopu Ti13Nb13Zr modyfikowana laserowo z użyciem impulsów o czasie trwania równym 0,5 ms może charakteryzować się zwiększoną chropowatością, w stosunku do modyfikacji laserowej przy czasie trwania impulsów równym 1 ms. Zastosowanie dłuższego czasu impulsu lasera Nd:YAG powoduje ujednoczenie właściwości w obrębie badanej powierzchni. Jednorodność właściwości mechanicznych ma istotne znaczenie w przewidywaniu zachowania materiału pod wpływem różnych obciążeń.

Literatura

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
- [2] http://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia/a_e_chemia/1_3_budowa_materii/01_04_03_2b.htm [dostęp:20.05.2018]
- [3] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P.: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001.
- [4] Bachmatyuk A.: Praca doktorska: Badania nad technologią otrzymywania i właściwościami nanorurek węglowych, Politechnika Szczecińska. Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej. Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Szczecin 2008.
- [5] Długon E., Simka W., Franczek-Szczypta A., Niemiec W., Markowski J., Szymanska M., Blazewicz M.: Carbon nanotube-based coatings on titanium, Bull. Mater. Sci., Vol. 38, No. 5, September 2015, pp. 1339-1344.
- [6] Bartmański M., Berk A., Wójcik A.: The Determinants of Morphology and Properties of the Nanohydroxyapatite Coating Deposited on the Ti13Nb13Zr Alloy by Electrophoretic Technique, Advances in Materials Science, Vol. 16, No. 3 (49), 2016.
- [7] Sidun J., Dąbrowski J. R.: Aspekty biomechaniczne uszkodzeń minipłytek zespalających kości twarzoczaszki, MOTROL, 2009, 11c, s. 176-181.
- [8] Niinomi M., Narushima T., Nakai M.: Advances in Metallic Biomaterials, Tissues, Materials and Biological Reactions, Springer Series in Biomaterials Science and Engineering, 2015.
- [9] Voggenreiter G., Leiting S., Brauer H., Leiting P., Majetschak M., Bardenheuer M., Obertacke U.: Immuno-inflammatory tissue reaction to stainless-steel and titanium plates used for internal fixation of long bones, Biomaterials 24, 2003, pp. 247-254.
- [10] Besra L., Liu M.: A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science 52, 2007, pp. 1-61.
- [11] Yamaguchi T., Hagino H.: Formation of titanium carbide layer by laser alloying with a light-transmitting resin. Optics and Lasers in Engineering 88, 2017, pp. 13-19.
- [12] Borek A., Grzelka R., Klimpel A., Mucha S., Ścibisz B.: Technologie laserowe spawania, wytwarzania i obróbki cieplnej warstw wierzchnich, Przegląd Spawalnictwa vol. 85, nr 10, 2013.
- [13] Makuch N., Kulka M., Dziarski P., Przystacki D.: Laser surface alloying of commercially pure titanium with boron and carbon. Optics and Lasers in Engineering 57, 2014, pp. 64-81.
- [14] Miklaszewski A., Kaczmarek M., Jurczyk M. U.: Powierzchniowe stopowanie mikroplazmowe jako nowe podejście w zakresie modyfikacji biomateriałów tytanowych, Przegląd Spawalnictwa vol. 89, nr 10, 2017.
- [15] Filip R.: Kształtowanie mikrostruktury warstwy wierzchniej stopu tytanu Ti-6Al-4V poprzez stopowanie laserowe, Inżynieria Materiałowa 5, 2005.
- [16] Filip R.: Alloying of surface layer of the Ti-6Al-4V titanium alloy through the laser treatment. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 15, 1-2, 2006.
- [17] Michalak M., Łatka L., Sokołowski P.: Porównanie właściwości mechanicznych powłok natryskiwanych plazmowo proszkowo I z zawiesin. Przegląd Spawalnictwa, vol. 89 nr 10, 2017.