

Politechnika Lubelska

Barbara Surowska

**Kształtowanie składu chemicznego
i struktury stopów Co-Cr-Ni-Mo
jako biomateriałów**

Lublin 1997

OPINIODAWCY:

Prof. nzw. PCz. dr hab. **Henryk Bala**

Prof. dr hab. inż. **Marek Hetmańczyk**



Wydano za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

ISBN 83-87270-46-6

© Copyright by Politechnika Lubelska 1997

Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej

Nakład 120 egz. F. B5. Ark. wyd. 7,19. Ark. druk. 8,5.
Zam. 69/97

Zakład Wydawniczo-Poligraficzny Politechniki Lubelskiej
ul. Bernardyńska 13, 20-950 Lublin

SPIS TREŚCI

	str.
1. Wprowadzenie i tezy pracy	5
2. Kształtowanie składu chemicznego stopów kobaltu jako biomateriałów	8
2.1. Charakterystyka składu chemicznego stopów kobaltu	8
2.2. Wpływ składu chemicznego na właściwości stopów	12
2.2.1. Toksyczność i alergia na pierwiastki i związki chemiczne	13
2.2.2. Właściwości fizyczne stopów	15
2.2.3. Właściwości chemiczne pierwiastków i ich stopów - odporność na korozję	17
2.2.4. Właściwości mechaniczne uwarunkowane składem chemicznym materiału i konstrukcją implantu	21
2.3. Przemiany fazowe w stopach kobaltu	25
2.3.1. Przemiana alotropowa	25
2.3.2. Wydzielanie faz wtórnych	27
3. Badania własne	30
3.1. Cel i program badań	30
3.2. Materiał doświadczalny	33
3.3. Zakres i metodyka badań	35
3.4. Badania wpływu obróbki cieplnej na strukturę stopów kobaltu	44
3.5. Badania wpływu odkształcenia na zimno na strukturę stopów kobaltu	70
3.6. Badania właściwości mechanicznych	77
3.7. Badania odporności na korozję	86
3.7.1. Korozja międzykrystaliczna	87
3.7.2. Korozja wżerowa	91
3.7.3. Korozja naprężeniowa i zmęczenie korozyjne	109
3.8. Biotolerancja	111
4. Analiza wyników i wnioski	114
5. Literatura	126

1. WPROWADZENIE I TEZY PRACY

Rozwój inżynierii materiałowej rozszerza potencjalne możliwości wykorzystania nowych biomateriałów w wielu dziedzinach medycyny, np. w ortopedii, kardiologii, stomatologii, chirurgii plastycznej. W każdej z nich implantacja ma na celu zastąpienie lub spełnienie funkcji uszkodzonego lub chorego narządu, najczęściej z zachowaniem jego kształtu anatomicznego [1,2].

Materiały implantacyjne powinny charakteryzować się biotolerancją, ponieważ wpływają na tkanki biorcy ulegając jednocześnie działaniu otoczenia, wysoką odpornością na korozję oraz stabilnością właściwości fizycznych i mechanicznych. Przez biotolerancję rozumie się zespół cech charakteryzujących się brakiem toksyczności, rakotwórczości, alergii, reakcji chemicznych z tkanką i płynami ustrojowymi itp., oraz reakcji mechanicznej na ciało obce [3 ÷ 8]. Biomateriałom stawia się ponadto wymagania szczegółowe, wynikające ze specyfiki zastosowania np. wysoką wytrzymałość mechaniczną, określoną chropowatość powierzchni itp.

W inżynierii biomateriałów głównym zagadnieniem dla ortopedii jest dobór materiałów na endoprotezy. W nowoczesnych konstrukcjach całkowitych endoprotez stawowych stosowane są różnorodne materiały - od metali i ich stopów poprzez ceramikę i tworzywa sztuczne aż do kompozytów i włókien węglowych [3,7,9÷13]. Trzpienie endoprotez, które stanowią jeden z elementów mocujących i przenoszących obciążenia, wykonywane są ze stopów kobaltu lub tytanu.

Najszerzej stosuje się stopy odlewnicze kobaltu, szczególnie na trzpienie endoprotez mocowanych w jamie szpikowej na cement chirurgiczny. Są to w większości konstrukcje kołnierkowe, w których przenoszenie sił z protezy na kość zachodzi w obrębie szyjki kości udowej, na której opiera się kołnierz. Liczne obserwacje kliniczne

wykazały, że główne przyczyny niepowodzenia operacyjnego dla tej grupy protez to: obluźywanie się trzpieni na skutek starzenia się cementu i zaniku tkanki kostnej [14,15,16], oraz pękanie trzpieni w warunkach zmiennych obciążeń z powodu niewłaściwej korelacji pomiędzy wytrzymałością statyczną a zmęczeniową stopów odlewniczych [17÷26]. Proces niszczenia przyspieszany jest ponadto przez korozyjne działanie środowiska [25÷34]. Z tych względów protezy takie stosuje się głównie u pacjentów w podeszłym wieku.

Współczesne badania materiałowe, konstrukcyjne i biomechaniczne zmierzają do konstruowania protez mocowanych bezcementowo, których trwałość po wgojeniu powinna być nieograniczona. W przypadku protez stawu biodrowego eliminuje się również kołnierz, co powoduje, że siły przenoszone są na kość w obrębie trzpienia. Stwarza to konieczność stosowania materiałów o wyższej sprężystości i korzystniejszym zespole właściwości wytrzymałościowych i zmęczeniowych w stosunku do odlewniczych. Do materiałów takich należą stopy kobaltu do przeróbki plastycznej [35÷40].

Z analizy doniesień klinicznych, przeprowadzonej przez Dragana [41] wynika, że w alloplastyce bezcementowej niepowodzenia chirurgiczne stanowią 2,7÷8,1%. Ważniejsze przyczyny obluźowywania się tych endoprotez to, według Bernakiewicza [42]:

- niefizjologiczność przekazywania obciążeń z implantu na kość;
- nieprawidłowa konstrukcja trzpienia;
- zbyt mała sprężystość implantu;
- brak zgodności biologicznej implantu z kością;
- zła jakość podłoża kostnego.

Dwie pierwsze przyczyny są natury biomechanicznej i konstrukcyjnej, dwie następne - materiałowej, ostatnia - biologicznej. Rozwiązywaniem problemów konstrukcyjnych zajmują się obecnie przede wszystkim biomechanicy, wykorzystując nowoczesne techniki projektowania komputerowego. Problemy materiałowe są domeną inżynierii materiałowej.

Możliwość sterowania jakością elementów poprzez kształtowanie składu chemicznego i struktury stopów przerabianych plastycznie stwarza podstawy do opracowania biomateriałów na implanty długookresowe.

W toku badań prowadzonych w latach 1986-1990 w Katedrze Inżynierii Materiałowej Politechniki Lubelskiej nad stopami kobaltu dla me-

dycyny, ukierunkowanych na konstrukcję endoprotezy stawu biodrowego mocowanej bezcementowo stwierdzono, że zachodzi konieczność zmodernizowania składu chemicznego i struktury stopów do przeróbki plastycznej pod kątem spełniania wymogów natury użytkowej.

Dało to podstawę do sformułowania w rozprawie habilitacyjnej zadań badawczych, które obejmują:

- opracowanie składu chemicznego biomateriałów;
- opracowanie struktury stopów;
- badania właściwości decydujących o przydatności stopów w alloplastyce, ze szczególnym uwzględnieniem odporności na korozję.

Wymagało to rozważenia, które czynniki materiałowe i technologiczne wpływają korzystnie na właściwości korozyjne i mechaniczne biomateriałów na osnowie kobaltu, co zawarte zostało w rozdz.2.

Rozwiązań należało szukać w:

- modernizacji składu chemicznego,
- przeróbce plastycznej na zimno prowadzącej do takich zmian w strukturze, które spowodują podwyższenie odporności na korozję i uzyskanie właściwości mechanicznych wymaganych przez konstruktorów endoprotez.

Postawiono następujące tezy:

1. Dwufazowe stopy kobaltu do przeróbki plastycznej mogą być stosowane jako biomateriały.
2. Odształcenie plastyczne na zimno jest najistotniejszym czynnikiem wpływającym na odporność na korozję w płynie fizjologicznym stopów Co-Cr-Ni-Mo.

Ponadto, dokonując syntezy wyników, sformułowano uzasadnienie wzrostu odporności na korozję wżerową po przeróbce plastycznej na zimno w oparciu o model defektów punktowych.

Cel, program, metodykę badań oraz uzyskane wyniki przedstawiono w rozdz.3. Rozdz.4 zawiera analizę wyników oraz wnioski wynikające z pracy. Rozdział ostatni to bibliografia.

Określenie związków pomiędzy strukturą a właściwościami mechanicznymi i korozyjnymi materiałów powinno stanowić podstawę do dalszych prac nad ich wykorzystaniem w medycynie oraz w gałęziach przemysłu wymagających stopów o szczególnych właściwościach.

2. KSZTAŁTOWANIE SKŁADU CHEMICZNEGO STOPÓW KOBALTU JAKO BIOMATERIAŁÓW

2.1. CHARAKTERYSTYKA SKŁADU CHEMICZNEGO STOPÓW KOBALTU

Stopy kobaltu stosowane jako biomateriały to stopy odlewnicze i do przeróbki plastycznej.

Stopy odlewnicze stosowane są głównie w stomatologii na elementy wszczepów filarowych i protez szkieletowych oraz w ortopedii na elementy endoprotez stawowych. W zastosowaniach tych wykorzystuje się między innymi zalety wynikające z technologii odlewania, np. łatwość uzyskania skomplikowanego kształtu.

Ze względu na skład chemiczny stopy odlewnicze są stopami Co-Cr-Mo o zawartości węgla do 0.35% (tablica 1, poz.1). Jest to klasyczna i powszechnie stosowana w medycynie grupa stopów typu Vitallium o różnych nazwach handlowych np. Zimaloy, Alivium, Endocast, Mikromed 1, Protasul 2 [20÷23,28,33]. Różnice w zawartości dodatków stopowych pomiędzy poszczególnymi gatunkami są niewielkie i w większości zgodne z zaleceniami ISO [43]. Zawartości chromu i molibdenu w tych stopach są tak dobrane, by osnową stopów był roztwór β -Co o strukturze Al [20, 33]. Obecność węglotwórczych dodatków stopowych przy znacznej zawartości węgla powoduje tworzenie się w tych stopach węglików o strukturze złożonej typu $M_{23}C_6$ [18÷20,28]. Według Taylora i wsp. [21] powstają ponadto pierwotne węgliki M_7C_3 a wg Clemow'a i wsp. [20] również M_6C . Występowanie węglików jest jedną z przyczyn skłonności stopów do korozji wżerowej i międzykrystalicznej.

Niska wytrzymałość zmęczeniowa (190÷350 MPa dla $N=10^7$ cykli) i wytrzymałość na rozciąganie rzędu 650÷840 MPa przyczyniają się do pękania trzonów endoprotez stawu biodrowego, co w znacznej mierze ogranicza stosowanie stopów odlewniczych na tego typu protezy.

Tablica 1. Skład chemiczny stopów kobaltu dla medycyny

Norma Stop	Pierwiastek [%mas.]												
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	W	Fe	Mo	Ti	Be	Co
ISO 5832/IV-78 Vitalium	max. 0.35	max. 1.0	max. 1.0	-	-	26.5- 30.0	max.2.5	-	max. 1.0	4.0-7.0	-	-	r.
ISO 5832/V-78 Co-Cr-W-Ni	max. 0.15	max. 2.0	max. 1.0	-	-	19.0- 21.0	9.0-11.0	14.0- 16.0	max. 3.0	-	-	-	r.
ISO 5832/6-80 Co-Ni-Cr-Mo	max. 0.025	max. 0.15	max. 0.15	max. 0.015	max. 0.01	19.0- 21.0	33.0- 37.0	-	max. 1.0	9.0-10.5	max. 1.0	-	r.
ISO 5832/7-84 Co-Cr-Ni-Mo-Fe	max. 0.15	1.0- 2.0	-	-	-	18.5- 21.5	15.0- 18.0	-	r.	6.5-7.5	-	max. 0.001	39.0- 42.0
ASTM F 90-82 Co-Cr-W-Ni	0.05- 0.15	1.00- 2.00	max. 0.40	max. 0.040	max. 0.030	19.0- 21.0	9.0-11.0	14.0- 16.0	max. 3.00	-	-	-	r.
ASTM F 562-84 Co-Ni-Cr-Mo	max. 0.025	max. 0.15	max. 0.15	max. 0.015	max. 0.010	19.0- 21.0	33.0- 37.0	-	max. 1.0	9.0-10.5	max. 1.0	-	r.
ASTM F 563-83 Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe	max. 0.05	max. 1.00	max. 0.50	-	max. 0.010	18.0- 22.0	15.0- 25.0	3.0-4.0	4.0- 6.0	3.0-4.00	0.5-3.5	-	r.

Stopy kobaltu do przeróbki plastycznej wytwarzane są głównie na trzpienie endoprotez stawowych osadzanych bezcementowo, a więc na elementy stykające się bezpośrednio z tkanką kostną i przenoszące znaczne, zmienne obciążenia, o planowanym czasie eksploatacji co najmniej kilkunastoletnim. Ponadto stosuje się je również na elementy do zespołów dociskowych, płytki, groty, wkręty kostne i druty.

Stopy do przeróbki plastycznej charakteryzują się większym zróżnicowaniem pod względem składu chemicznego niż stopy odlewnicze. Trzy podstawowe grupy to: stopy zawierające około 15% wolframu (są to stopy typu HS-25) [39,44,45], stopy zawierające około 30% niklu (typu amerykańskiego MP35N) [46,47] oraz stopy zawierające ponad 4% żelaza [48]. Najczęściej stosowane są: stopy Co-Cr-W-Ni (np. HS-25, kute Vitallium [39,49]) i stopy Co-Ni-Cr-Mo (np. szwajcarski Protasul-10 [33,46]). W Polsce prowadzone były przez autorkę i in. próby ze stopami Mikromed 2 (HS-25) i Mikromed 3 (MP35N) [34,50]. Skład chemiczny niektórych stopów kobaltu objętych normami ISO oraz ASTM zestawiono w tablicy 1.

Głównymi dodatkami stopowymi w stopach do przeróbki plastycznej są chrom i nikiel. Zawartość chromu, który ma zapewnić odporność na korozję przez samopasywację, wynosi średnio 20%. Nikiel, ułatwiający przeróbkę plastyczną na gorąco i rozszerzający zakres istnienia fazy β -Co, stosowany jest w ilościach $9 \div 37\%$.

Stopy zawierające wolfram, badane w latach 70-tych, charakteryzują się znaczną ilością wydzieleni węglików M_6C oraz fazy typu μ (Co_7W_6) [35,50,51]. Wydzielenia te zwiększają podatność stopów na korozję międzykrystaliczną i wżerową oraz powodują obniżenie ciągliwości na tyle, że wydłużenie względne A_5 wynosi około 10%, co zbliża je właściwościami do stopów odlewniczych. W obserwacjach klinicznych stwierdzono korozję lokalną oraz przedwczesne pękanie elementów na skutek korozji zmęczeniowej [51,53]. Zastosowanie stopów Co-Cr-W-Ni nie przyniosło więc zdecydowanej poprawy właściwości, przy wzroście kosztów wytwarzania.

Inną drogą poszukiwania stopów o wyższej wytrzymałości mechanicznej były próby przeróbki plastycznej zmodyfikowanego stopu odlewniczego Co-Cr-Mo-C (HS-21). Modyfikacja polegała przede wszystkim na

obniżeniu zawartości węgla do $\sim 0,15\%$ [54,55]. Stopy poddawano kuciu lub kuciu i walcowaniu na gorąco, i obróbce cieplnej złożonej z przesycania i starzenia. Zarówno w starszych badaniach Vander Sande'a i wsp. [54], jak i w nieco nowszych Rajana [55], stwierdzono tworzenie się fazy α -Co (A3) oraz węglików typu $M_{23}C_6$. Vander Sande [54] uważa, że wzrost właściwości wytrzymałościowych w tym stopie po przeróbce plastycznej i obróbce cieplnej uzależniony jest od wielkości ziarna, stosunku ilości fazy A1 do A3 w osnowie, obecności węglików oraz gęstości i rozmieszczenia dyslokacji i błędów ułożenia, jako miejsc zarodkowania węglików.

Stopy wysokoniklowe (np. MP35N, Protasul-10, Mikromed 3) zawierają około 10% molibdenu. Molibden umacnia roztwór stały β -Co, wpływa na rozdrobnienie ziarna, podwyższa odporność na korozję wżerową ale obniża podatność do odkształcania plastycznego stopów. Zawartość węgla w tych stopach ograniczona jest do max. 0.025% (tab.1). Ograniczenie zawartości Si, P i S powoduje obniżenie stopnia zanieczyszczenia wtrąceniami niemetalicznymi. Stopy tej grupy charakteryzują się jednofazową osnową A1 z niewielką ilością drobnych wydzielen pierwotnych TiC [33,34]. W pracach Fitzsimons'a i wsp. [56] oraz Raghavan'a i wsp. [47] stwierdzono w nich obecność fazy heksagonalnej, identyfikowanej przez Fitzsimons'a [56] oraz Vander Sande'a [54] jako roztwór na osnowie α -Co a przez Raghavan'a [47] jako fazę międzymetaliczna Co_3Mo .

Wysokostopowy roztwór β -Co umożliwia uzyskanie na drodze przeróbki plastycznej wymaganych konstrukcyjnie właściwości wytrzymałościowych i zmęczeniowych przy zachowaniu dość dobrej ciągliwości (wg ISO $A_5 = \min. 10\%$ po przeróbce plastycznej na zimno, tab.2)[39,46]. Zalecane normami ISO oraz ASTM parametry wytrzymałościowe dla stopów Co-Ni-Cr-Mo o różnych stopniach umocnienia zestawiono w tab. 2.

Pod względem odporności na korozję naprężeniową stopy Co-Ni-Cr-Mo są porównywalne z wysokochromowymi stopami niklu [32,46,57]. Nie wykazują skłonności do korozji międzykrystalicznej [34,46] i charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na korozję wżerową w środowisku zawierającym chlorki [33,46].

Tablica 2. Właściwości mechaniczne stopów Co-Ni-Cr-Mo według norm ISO i ASTM

Norma i stop	Stan	R _m min. [MPa]	R _{0,2} min. [MPa]	A ₅ min. [%]	Z min. [%]
ISO 5832/6-80 Co-Ni-Cr-Mo	wyżarzony	800	300	40	-
	średnio twardy	1000	650	20	-
	twardy	1200	1000	10	-
ASTM F 562-84 Co-Ni-Cr-Mo	przesycany (1050 ± 15°C, 1+2h, woda)	793-1000	241-448	50	65
	53% zgniotu + ew. starzenie (540÷645°C, 4h, pow.)	1793	1586	8	35

2.2. WPŁYW SKŁADU CHEMICZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI STOPÓW

Skład chemiczny stopów stosowanych jako biomateriały musi być tak dobrany, by uwzględnił wzajemne oddziaływanie organizmu ludzkiego i implantu. Reakcja organizmu żywego na ciało obce, jakim jest każdy implant, jest w pewnym stopniu cechą indywidualną, zmienną osobniczo. Złożone reakcje biochemiczne i oddziaływanie biomechaniczne na styku tkanka - implant, nie do końca rozpoznane, stanowią poważne utrudnienie w projektowaniu materiałów. Tym niemniej przez długoletnie obserwacje i badania wypracowane zostały zalecenia ogólne.

Podstawowe kryteria, które powinien spełniać implant metalowy można zestawić w dwóch grupach [58,59]:

biotolerancja, do której kierując się ustaleniami Weismana [60,61] zaliczyć należy zgodność tkankową, odporność na korozję, odpowiednie właściwości elektryczne, a według nowszych poglądów Marciniaka [3] zgodność bioelektroniczna zabezpieczająca przed niszczeniem korozyjnym, a więc i reakcjami tkankowymi;

zespół właściwości mechanicznych zapewniających właściwą współpracę układu implant - kość - mięśnie.

Oddziaływanie obronne organizmu w dużym stopniu zależy od miejsca i sposobu wprowadzenia implantu, charakteru otaczających tkanek

oraz postaci fizycznej i chemicznej materiału. W przypadku implantów metalowych dodatkowym zjawiskiem jest korozja w płynach ustrojowych.

Produkty korozji oraz ścierania gromadzą się w tkankach znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie implantu skąd są częściowo pochłaniane przez fagocyty i przenoszone drogą limfatyczną do węzłów chłonnych, niektóre składniki przedostają się do krwioobiegu i rozprzodkowane są po różnych organach, głównie detoksykacyjnych, do których należą wątroba, śledziona, nerki. Część produktów biodegradacji jest więc przez organizm wydalana np. z moczem, część kumuluje się, co może prowadzić do zatrucia organizmu [62].

Kierując się zaleceniami odnośnie biotolerancji i właściwości mechanicznych, przy kształtowaniu składu chemicznego stopów kobaltu do przeróbki plastycznej za podstawowe kryteria doboru pierwiastków przyjęto:

1. reakcję organizmu ludzkiego na pierwiastek i jego związki;
2. właściwości fizyko-chemiczne pierwiastków i ich stopów;
3. rolę pierwiastka jako dodatku stopowego - jego wpływ na strukturę i właściwości stopu.

Jako podstawowe właściwości biomateriału przeznaczonego przede wszystkim na trzpienie endoprotez, wymagające badań w stopach doświadczalnych, uznano:

- właściwości mechaniczne;
- odporność na korozję wżerową;
- wytrzymałość zmęczeniową i odporność na zmęczenie korozyjne materiału i jego postaci użytkowej.

2.2.1. Toksyczność i alergia na pierwiastki i związki chemiczne

Stopy kobaltu uznawane są za dobrze tolerowane przez organizm [63] i przewyższają pod tym względem stopy żelaza. Rozpatrując indywidualne oddziaływanie pierwiastków wchodzących w skład stopów kobaltu, za pierwiastki obojętne uważane są tytan i niob. Kobalt, chrom, nikiel i molibden należą do grupy mikroelementów, biorących udział w metabolizmie [1,3]. Zwiększona koncentracja tych pierwiastków w organizmie, np. na skutek procesów korozji lub ścierania, może prowadzić do reakcji toksycznych, odczynu alergicznego lub nowotworowości.

Kobalt jest pierwiastkiem o słabym działaniu toksycznym w przypadku przekroczenia normalnego poziomu stężenia ponad 1000-krotnie [64]. Jony kobaltu jako produkty korozji przedostają się do krwioobiegu i koncentrują w śledzionie, częściowo wydalone są z moczem. Alergię na kobalt lub jego związki szacuje się na 0.5÷5% populacji.

Chrom wykazuje toksyczność w związkach sześciowartościowych [5] natomiast znikomą, jeśli występuje w trójwartościowych produktach korozji. Stężenie chromu w tkankach otaczających implant może wzrastać 30÷100 -krotnie [3] i wywoływać miejscowe zmiany patomorfologiczne. Spotyka się również doniesienia o alergii na chrom. Jony chromu koncentrują się w śledzionie, wątrobie i nerkach, a więc głównie w organach detoksykacyjnych.

Nikiel jest słabo absorbowany przez organizm ludzki. Zapotrzebowanie na ten pierwiastek w organizmie określa się na około 500µg/kg a optymalnie na 60÷160 µg/kg [5]. Zdrowy organizm przyswaja ~10% dostarczonego niklu. Nikiel i jego związki wywołują alergię w przypadku bezpośredniego działania na skórę u 5÷13% populacji, głównie kobiet. Działanie toksyczne wykazuje karbonylek niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$, natomiast związki kancerogenne to siarczki Ni_3S_2 i NiS oraz tlenek niklu NiO . Ich aktywność kancerogenna silnie zależy od udziału masowego niklu w organizmie [6]. Badania koncentracji niklu we krwi pacjentów z wszczepionymi endoprotezami wykazały, że po 9÷15 latach poziom tego pierwiastka (0.20÷0.36 µg/l) nie odbiega od poziomu normalnego (0.28÷0.34µg/l) [4]. Jony niklu w wyniku korozji implantów koncentrują się w śledzionie, płucach i nerkach.

Wysokie stężenie niklu w biomateriałach, mimo pozytywnych wyników badań bioprzyswajalności endoprotez kobaltowych, budzi nadal niepokój patomorfologów ze względu na trudno przewidywalną skłonność osobniczą do alergii ogólnej lub miejscowej na ten pierwiastek.

Molibden, mimo że stosowany jest w biomateriałach metalowych w ilości kilku procent, nie był przedmiotem szczegółowych badań biomedycznych (np. prace Black'a i wsp. [65,66] dotyczące stali Cr-Ni-Mo pomijają pomiary dla Mo). Uważa się [3,5], że w dużych dawkach molibden, tak jak pozostałe bioelementy, może przyczyniać się do reakcji toksycznych lub alergii.

Z innych pierwiastków stosowanych w biomateriałach za bezpieczne, a w przypadku pokryć ceramicznych na metalach za korzystne, uznawane są C, Si i Mn oraz aluminium w związku Al_2O_3 [1,10÷13].

Pomimo możliwości szkodliwego oddziaływania poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład biomateriałów, stopy Co-Cr-Ni-Mo charakteryzują się niską toksycznością, gdyż w organizmie znajdują się w stanie pasywnym. Warstwa pasywna zdecydowanie obniża ilość jonów metali przechodzących do tkanek, dlatego bardzo rzadko obserwuje się oddziaływanie toksyczne ogólnoustrojowe protez kobaltowych [67÷70].

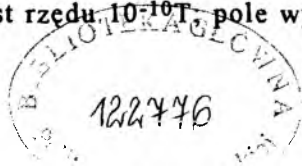
Ponieważ biotolerancja jest ściśle związana z odpornością na korozję, modyfikacja składu chemicznego prowadzona jest głównie pod kątem możliwości otrzymania struktury o maksymalnej odporności na różne formy korozji z uwzględnieniem właściwości mechanicznych.

Badania biotolerancji *in vivo*, przeprowadzane jako ostateczny test dopuszczający biomateriały do stosowania w medycynie, stanowią odrębne zadanie badawcze z dziedziny patomorfologii.

2.2.2. Właściwości fizyczne stopów

Przy odpowiednim doborze składu chemicznego można otrzymać stopy na osnowie żelaza, niklu lub kobaltu o strukturze roztworu stałego i właściwościach paramagnetycznych lub ferromagnetycznych o bardzo niskiej przenikalności w temperaturach poniżej punktu Curie. Do takich stopów należą między innymi stale austenityczne oraz stopy Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni. Stopy kobaltu posiadające strukturę roztworu Al na bazie β -Co nie wykazują spontanicznego namagnesowania przy braku pola zewnętrznego, nawet jeśli wytworzy się w ich strukturze pewna ilość fazy ferromagnetycznej np. w procesie przeróbki plastycznej na zimno. Redukcja pola magnetycznego wynika ze struktury domenowej [71]. Małe wydzielenia fazy ferromagnetycznej, np. igieł martenzytu lub roztworu α w stopach Co czy Ti, mogą być pojedynczymi domenami o chaotycznym rozmieszczeniu. Zmiana kierunku namagnesowania w takich strukturach wymaga bardzo silnych pól.

Indukcja magnetyczna naturalnego pola magnetycznego, wytwarzanego przez organizmy żywe na skutek przepływu bioprądów o częstotliwości 0.1÷100 Hz jest rzędu 10^{-10}T , pole wytwarzane przez mięśnie wy-



nosi $\sim 10^{-11} \text{T}$ [72], więc prawdopodobieństwo uzyskania namagnesowania biomateriału w warunkach eksploatacji wydaje się znikomo małe.

Badania epidemiologiczne prowadzone m.in. w USA nie wykazały szkodliwych skutków chronicznego oddziaływania stałych pól magnetycznych na ludzi. Z monografii Wadasa [73] oraz przeglądu ponad 200 prac, dokonanego przez Goneta [74] wynika, że stwierdzono różnorodne efekty oddziaływania, ale nie miały one drastycznych skutków. W szeregu publikacjach potwierdzone są korzystne działania pola, które mogą znaleźć zastosowanie w metodach terapeutycznych np. przyspieszonego gojenia, regeneracji tkanki, leczenia tętniaków. Dość zgodne są spostrzeżenia o braku szkodliwości, a nawet korzystnym działaniu pola magnetycznego na hamowanie procesu nowotworowego. Hamujące działanie związane jest ze zmniejszaniem zawartości wolnych rodników w wielu narządach i tkankach. Mimo to, nie należy lekceważyć wyników negatywnych, gdyż mechanizmy oddziaływania pola magnetycznego nie są wyjaśnione a efekty mogą nakładać się na różnych poziomach struktur *in vivo*.

Problem odstępstw od paramagnetyzmu biomateriałów w świetle zaleceń ISO i dostępnej literatury jest traktowany marginesowo [3,75]. Również mało miejsca poświęca się badaniom wpływu różnic we właściwościach elektrycznych pomiędzy implantami ortopedycznymi a tkanką kostną na powodzenie operacyjne. Wszystkie stopy metali stosowane w ortopedii, niezależnie od składu chemicznego, są typowymi przewodnikami I rodzaju, a więc charakteryzują się zdecydowanie mniejszą opornością właściwą od otaczających je tkanek. Wpływać to może zaburzająco na procesy fizjologiczne, ale ma znacznie mniejsze znaczenie w ogólnej biotolerancji niż odporność na korozję.

Obecnie podejmuje się próby pokrywania implantów warstwami ceramicznymi lub polimerowymi [10,11,13]. Warstwy te, w zależności od rodzaju materiału i przeznaczenia implantu, mają ułatwiać wgajanie [10,76], stymulować wzrost tkanki [13,36,77], zmniejszać krzepliwość krwi [8,11,78], podwyższać odporność na korozję [68,79] i na ścieranie [80,81], ale również chronić organizm przed oddziaływaniem zewnętrznymi i wewnętrznymi pól elektromagnetycznych na implant metalowy, gdyż te pokrycia są zazwyczaj dia- lub paramagnetykami o cechach izolatora bądź półprzewodnika.

2.2.3. Właściwości chemiczne pierwiastków i ich stopów - odporność na korozję

Odporność na korozję jest podstawową właściwością istotną w zastosowaniu pierwiastków jako składników biomateriału. Korozja implantów w środowisku organizmu ludzkiego ma charakter elektrochemiczny. Proces korozyjny przebiega analogicznie do działania ogniwa elektrochemicznego i można go przedstawić w postaci dwóch procesów: anodowego i katodowego, zachodzących na ogniwach lokalnych. Korzystając z wykresów Pourbaix ($E=f(\text{pH})$) [82] określa się obszar pasywności pierwiastka na podstawie rozpuszczalności produktów reakcji.

Występowanie trudno rozpuszczalnych produktów reakcji nie zawsze oznacza uzyskanie rzeczywistej pasywności i niemożności zachodzenia reakcji korozyjnych. Niezbędnym warunkiem jest otrzymanie nierozpuszczalnych produktów korozji w wyniku procesu anodowego bezpośrednio na powierzchni metalu, dobrze przylegających do powierzchni, a nie w roztworze w wyniku wtórnych procesów pomiędzy produktami reakcji [83].

Metalami pasywującymi się w wyniku utleniania i aktywującymi się w wyniku redukcji są te, których tlenki na wyższym stopniu utleniania są słabiej rozpuszczalne od tlenków na stopniu niższym, i które w związku z tym mają na wykresach Pourbaix obszar korozji o kształcie trójkątnym. Zdolność pasywacji można w przybliżeniu określić na podstawie wartości potencjałów korozji i potencjałów równowagowych w danych warunkach. W obojętnym, napowietrzonym roztworze NaCl w temperaturze 298 K, a więc środowisku zbliżonym do środowiska organizmu, zdolność do pasywacji wybranych metali wzrasta w kolejności [84]: Fe-Co-Ni-Mo-Cr-Al-Nb-Ti.

W opracowywanych stopach kobaltu pierwiastkami o najwyższej zdolności do pasywacji są Cr, Nb i Ti, a nieco niższej Mo i Ni, którego właściwości są zbliżone do Co.

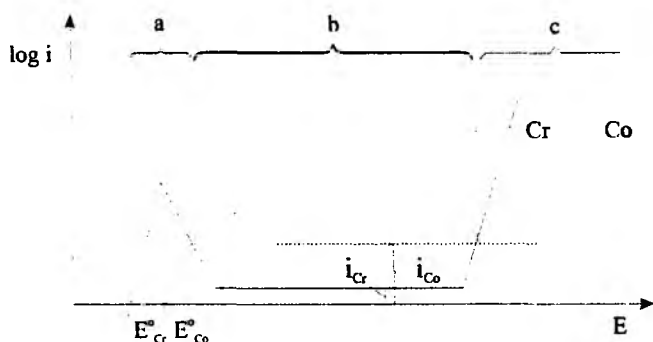
Właściwości chemiczne pierwiastków zależą od struktury elektronowej atomów, a w szczególności od liczby elektronów walencyjnych.

Według Uhlig'a [85] w stopach wieloskładnikowych z pierwiastkami przejściowymi zmiana stopnia wypełnienia powłok w atomach różnych pierwiastków może mieć wpływ na skuteczność pasywacji.

Chrom tworzy roztwór stały z kobaltem. Przy niskiej zawartości chromu wolne orbitale d mogą zostać wypełnione elektronami pochodzącymi z atomów kobaltu, a więc budową i właściwościami stop będzie zbliżony do Co. Jeśli stężenie chromu przekroczy *wartość graniczną*, to część podpowłok w Cr pozostanie nie wypełniona i dzięki temu zachowane zostaną jego właściwości chemiczne. W stalach austenitycznych graniczna wartość dla Cr to 12% [85].

Interpretacja odporności na korozję w oparciu o budowę elektronową pierwiastków nie jest zadowalająca. Właściwości korozyjne stopów wieloskładnikowych określa się na drodze doświadczalnej, w oparciu o zjawiska elektrochemiczne.

Ponieważ atomy pierwiastka rozpuszczonego w roztworze stałym zachowują swoje właściwości elektrochemiczne [82÷84], można na podstawie analizy krzywych polaryzacji czystych składników określić w przybliżeniu udział poszczególnych pierwiastków w warstwie powierzchniowej przy różnych potencjałach. Dla układu Co-Cr (rys.1) w zakresie potencjałów (a), w którym chrom ma wyższą aktywność oraz w zakresie (c) atomy chromu łatwiej przechodzą do roztworu, a powierzchnia wzbogaca się w kobalt. W zakresie potencjałów (b) lepsza pasywność chromu prowadzi do wzbogacenia warstwy wierzchniej w chrom, powodując wyższą odporność stopu na korozję w tym zakresie [84].



Rys.1. Zestawienie schematycznych krzywych polaryzacji dla pierwiastków o różnych zdolnościach pasywacji (Co i Cr)

Ilościowo stosunek koncentracji składników na powierzchni jest odwrotnie proporcjonalny do stosunku ich gęstości prądów anodowych przy danym potencjale[84]:

$$c_{Cr} / c_{Co} = k i_{Co} / i_{Cr} \quad (1)$$

gdzie: c_{Co} , c_{Cr} - koncentracje atomów Co i Cr na powierzchni przy danym potencjale

i_{Co} , i_{Cr} - gęstości prądów anodowego utleniania czystych składników (Co, Cr) przy danym potencjale

k - stosunek koncentracji składników w stopie

Podwyższona koncentracja atomów pierwiastków o wysokiej zdolności pasywacji w warstwie wierzchniej umożliwia uzyskanie dobrej odporności na korozję stopu.

Według licznych badań odporności na korozję wżerową prowadzonych dla stali, zestawionych przez Horna i Kurona [89] oraz potwierdzonych przez Ujio i in. [90], dwoma głównymi pierwiastkami decydującymi o odporności na ten typ korozji są chrom i molibden. Dla stopów kobaltu brak kompleksowych badań wpływu składu chemicznego na ich odporność na korozję wżerową.

Zagadnienia odporności stopów na korozję wżerową są dosyć złożone, a ich rozważanie wymaga oceny zarówno składu i struktury metalicznego podłoża, jak i zjawisk zachodzących w warstwie pasywnej oraz na granicy warstwa-środowisko.

Analiza danych literaturowych wykazuje istnienie znacznych rozbieżności w interpretacji roli morfologii struktury w odporności na korozję wżerową. Przeważa pogląd o pozytywnej roli jednorodności struktury oraz jej drobnoziarnistości [22,31], w szczególności w odniesieniu do stopów odlewniczych typu Vitallium. Pozytywny wpływ umocnienia stopów kobaltu zaobserwowali m.in. Devine [88], Süry i Semlitsch [46] oraz Jones i Wing [32], wiążąc go głównie z wielkością ziarna. Jednakże przez umocnienie zwiększa się gęstość defektów, co wg np. Charbonnier'a [89], Tomaszowa i in. [84], może prowadzić do uszkodzania warstwy pasywnej i łatwiejszego jej rozpuszczania. Ponadto zwraca się uwagę [90,91] na możliwość zmiany składu fazowego stopów podczas odkształcania (przemiana typu martenzytycznego z tworzeniem się fazy

heksagonalnej)), co również może wpływać na zmianę podatności na korozję lokalną.

Mechanizm tworzenia się warstwy pasywnej nie jest dotychczas jednoznacznie wyjaśniony. Wiadomo, że w czasie powstawania warstwy na powierzchni metalu zachodzą następujące procesy: roztwarzanie/wytrącanie, utlenianie elektrochemiczne i osadzanie anodowe [92,93,94], które wpływają na skład warstwy i jej grubość. Skład fazowy warstwy zależy od właściwości metalicznego podłoża, rodzaju roztworu, potencjału oraz czasu tworzenia się warstwy. Tworzenie się warstwy pasywnej postępuje stopniowo. Pasywacja jest procesem wieloetapowym, prowadzącym do wielowarstwowej struktury warstwy. Niedobór tlenu w warstwie, w stosunku do składu stechiometrycznego, warunkuje jej właściwości półprzewodnikowe. Wzrost grubości warstwy prowadzący do naruszenia jej spójności strukturalnej, a więc i szczelności, może być spowodowany podwyższonym potencjałem anodowym lub właściwościami utleniającymi ośrodka [3].

Do wytworzenia i wzrostu pasywnego tlenku niezbędny jest ruch jonów poprzez powstającą warstwę, opisywany zazwyczaj modelem defektów punktowych [95÷97]. Model ten tłumaczy tworzenie się warstwy w wyniku przemieszczania się wakansów kationowych i anionowych w polu elektrycznym o wysokiej przewodności ale nie wyjaśnia przyczyny i miejsca powstawania wakansów. Kinetykę wzrostu warstwy pasywnej opisuje się zależnościami gęstości prądu od czasu [94] lub grubości warstwy od gęstości natężenia prądu [98].

Korozja wżerowa zachodzi na stopach w stanie pasywnym jeśli przekroczony zostanie potencjał przebicia E_b . Mechanizm inicjacji wżerów i miejsca ich zarodkowania są przedmiotem rozważań teoretycznych i badań doświadczalnych od szeregu lat [34,97,99÷101], ale brak dotychczas pełnego wyjaśnienia przebiegu procesów prowadzących do zainicjowania wżerów i rozwoju korozji lub repasywacji stopu. Liczne badania odporności na korozję stopów metali, w tym głównie stali austenitycznych [3,87,102÷105] potwierdzają, że w procesach pasywacji i repasywacji w danym środowisku istotne są zarówno skład chemiczny i struktura metalicznego podłoża jak i warunki powstające we wnętrzu wżeru.

2.2.4. Właściwości mechaniczne uwarunkowane składem chemicznym materiału i konstrukcją implantu

W przypadku stopów do przeróbki plastycznej o właściwościach mechanicznych decyduje głównie technologia. Jeśli skład chemiczny jest tak dobrany, by stop miał strukturę roztworu stałego (w omawianych stopach kobaltu dotyczy to udziału Ni i Cr oraz Mo), to jego właściwości będą uzależnione od stopnia umocnienia tego roztworu. Obecność węglików lub faz międzymetalicznych podwyższa parametry wytrzymałościowe stopów, ale obniża odporność korozyjną.

Kobalt jako czysty pierwiastek jest twardy i kruchy. Podstawowym dodatkiem stopowym umożliwiającym jego przeróbkę plastyczną jest nikiel. Nikiel tworzy z Co układ z otwartym polem roztworu β . Zawartość około 15% Ni wystarcza do uzyskania struktury jednofazowej β -Co o dobrej podatności do przeróbki plastycznej.

Chrom w stopach z Co rozszerza pole roztworu β -Co. Jego wpływ na właściwości mechaniczne roztworu jest mało znaczący. W większości stopów stosuje się zawartości 18÷22% Cr, by zapobiec dechromizacji osnowy w przypadku tworzenia się węglików.

Molibden stosowany jest ze względu na umacnianie roztworu β -Co i wpływ na drobnoziarnistość oraz obniżanie podatności na korozję wżerową. Wadą molibdenu jako dodatku stopowego jest obniżanie podatności do przeróbki plastycznej stopów.

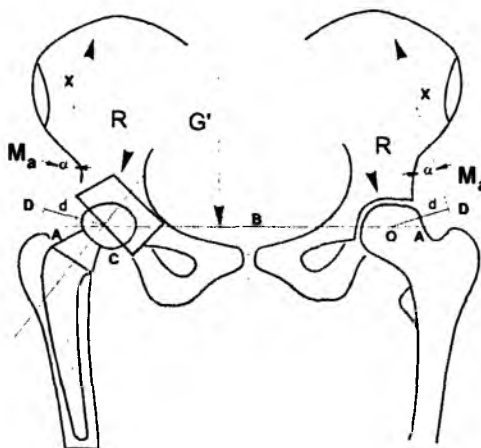
Ponieważ Cr i Mo są węglilotwórcze, w stopach kobaltu dla medycyny stosuje się Ti jako dodatek stabilizujący.

Parametry wytrzymałościowe, uwzględniane w normach dla stopów kobaltu jako biomateriałów, obejmują wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności, wydłużenie (w normach ISO), rzadziej przewężenie (tab.2 w rozdz.2.1.) i zmęczenie mechaniczne, określane w stanie wyżarzonym oraz umownie przyjętym średnio twardym i twardym (ISO) lub po zalecanej obróbce plastycznej na zimno i obróbce cieplnej (np. ASTM, DIN). W stanie wyżarzonym stopy tej grupy powinny cechować się wydłużeniem nie niższym niż 40% (tab.2) i granicą plastyczności $R_{0,2} > 300$ MPa. Dopuszczalne umocnienie to takie, przy którym wydłużenie nie spadnie poniżej $A_5 = 8\%$. Wraz ze wzrostem umocnienia rośnie wytrzymałość zmęczeniowa stopów. W stanie po przeróbce plastycznej na gorą-

co i przesycaniu dla wysokoniklowego stopu Protasul-10 $R_z \approx 340$ MPa, natomiast po odkształcaniu na zimno $R_z = 400-600$ MPa w zależności od wielkości odkształcenia [46]. Modyfikując skład chemiczny niezbędne jest więc dobranie takich zawartości niklu i molibdenu, by stopy były podatne do przeróbki plastycznej (na co wpływa głównie nikiel), oraz charakteryzowały się odpowiednią do wymagań użytkowych wytrzymałością na zmęczenie przy wydłużeniu min. 8%.

Właściwości mechaniczne „kształtowe” wymagane od biomateriału do alloplastyki stawowej określane są w oparciu o model biomechaniczny endoprotezy wybranego stawu.

W alloplastyce bezcementowej stawu biodrowego standardowym modelem biomechanicznym stawu jest model Pauwelsa [106], który za wyjściową fazę przyjmuje stanie na jednej kończynie dolnej (rys.2):



Rys.2. Rozkład sił działających w stawie biodrowym w fazie stania na jednej kończynie wg Pauwelsa [106]: G - ciężar ciała, G'- zredukowany ciężar ciała (81%G), M_a - siła mięśni odwodzących, R - siła wypadkowa wynosząca wg Maqueta [107]:

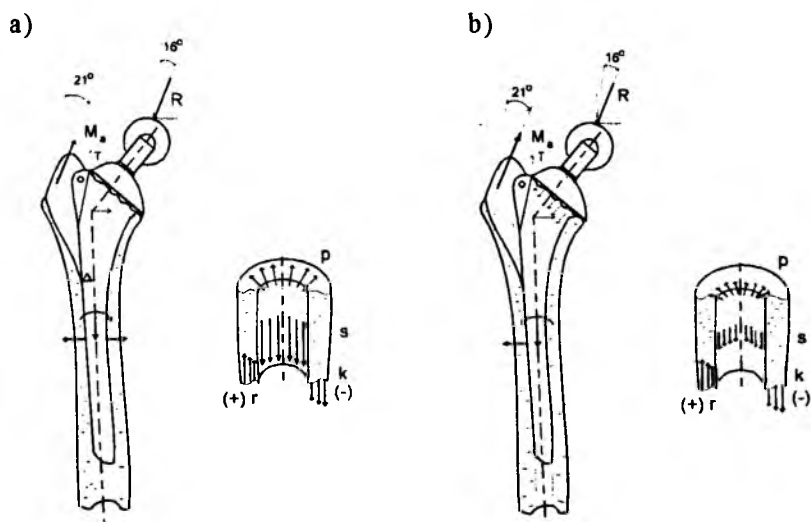
$$R = \sqrt{(G')^2 + M_a^2 + 2G'M_a \cos \alpha} \quad (2)$$

C-środek anatomiczny głowy kości udowej

Po implantacji zmianie ulega rozkład naprężeń w kości udowej. W części bliższej, po stronie przysiodkowej, powstają małe naprężenia ścis-

kające (k) a po stronie bocznej rozciągające (r) (rys.3). Ponadto wprowadzenie trzpienia w warunkach „podwyższonego ciśnienia” powoduje pojawienie się naprężeń promieniowych (p) w kości.

Działanie wypadkowej R i mięśni odwodzących M_a powoduje pionowe mikroruchy i osiadanie trzpienia, w wyniku których na powierzchni kontaktu powstają naprężenia tnące (s). W warunkach stabilności wtórnej trzpienia w kości powstają naprężenia ściskające, rozciągające, tnące i promieniowe (rys.3b). Koncentracja naprężeń w warunkach fizjologicznych powstaje w 1/3 bliższej długości trzonu kości udowej, co odpowiada końcowej części trzonu większości bezcementowych endoprotez stawu biodrowego [41].

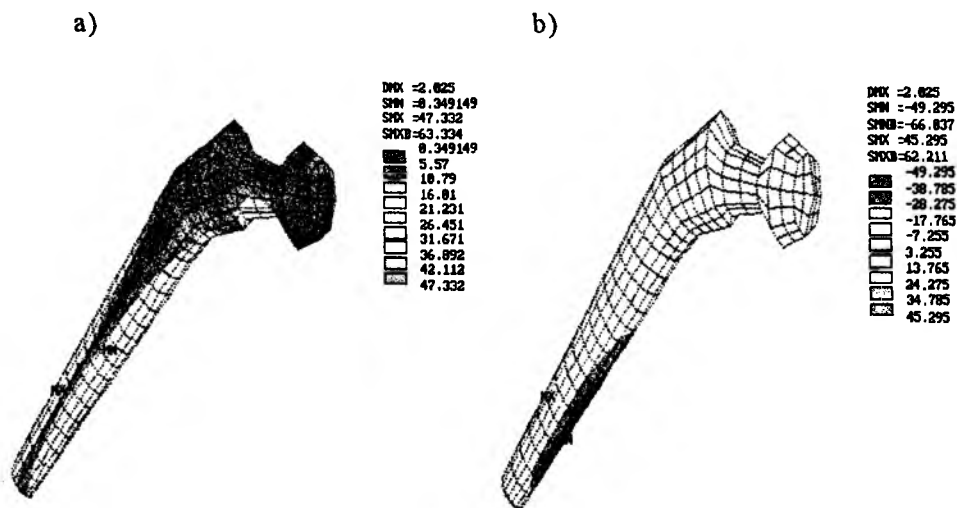


Rys.3. Naprężenia powstające w kości udowej [108]: a) w warunkach stabilności pierwotnej; b) w warunkach stabilności wtórnej; R - siła wypadkowa w stawie, M_a - siła odwodzicieli, p - naprężenia promieniowe, r - naprężenia rozciągające, s - naprężenia tnące, k - naprężenia ściskające

Rozkłady naprężeń i przemieszczeń w projektowanych endoprotezach i na granicy kość-implant uzyskuje się stosując metodę elementów skończonych (MES) [109], uwzględniając w trójwymiarowym modelu (3D) niehomogeniczność i ortotropowość tkanki kostnej, oraz sposób współpracy powierzchni implantu i tkanki (połączenie sztywne, z tarciem lub bez tarcia). Na rys.4 przedstawiono przykład obliczeń naprężeń zredukowanych (rys.4a) i naprężeń wzdłużnych (rys.4b) w implancie,

otrzymanych MES przez Krześcińskiego [110,111], dla endoprotezy bezcementowej ze stopu kobaltu o $E_i=2.0 \times 10^5 \text{ MPa}$ i współczynnika tarcia na granicy implant-kość $\nu=0.6$, przy obciążeniach: $R=1711\text{N}$, $M_a=1270\text{N}$. Obliczenia potwierdzają, że koncentracja naprężeń występuje w końcowej części trzonu a wartość naprężeń nie przekracza 50 MPa.

Wartość siły R w stawie biodrowym przed i po alloplastyce w różnych fazach chodu wyznaczano doświadczalnie. Rydell [112] stwierdził, że w czasie chodu z prędkością $\nu=0.9 \div 1.3 \text{ m/s}$ $R=1.59 \div 1.8\text{G}$, natomiast w trakcie bardzo szybkiego chodu $R=4.5\text{G}$. Według badań Walla i Dragana [113] siła R po alloplastyce waha się w przedziale $1650 \div 1830\text{N}$ i jest średnio o 15N niższa od siły w zdrowym stawie.



Rys.4. Naprężenia zredukowane (a) i wzdłużne (b) w implancie wg Krześcińskiego [111]

Znajomość rozkładu obciążeń i ich dynamiki w stawie oraz naprężeń w obszarze wszczepu ułatwia poprawny dobór materiału pod względem właściwości mechanicznych. Rozkład naprężeń w implancie otrzymywany z MES pozwala na weryfikację kształtu elementu oraz na określenie stopnia umocnienia materiału. Wydaje się, że jest to przyszłościowa metoda projektowania endoprotez, która nie zastąpi jednak badań laboratoryjnych i klinicznych.

Dotychczas brak zarówno pełnego opisu bioniki ruchu poszczególnych stawów jak i czynników wpływających na powodzenie operacyjne w alloplastyce długookresowej. Poza tym wymagane właściwości, często sprzeczne, stawiane biomateriałom powodują, że nie skonstruowano do tej pory idealnego tworzywa np. na trzpienie endoprotez stawu biodrowego, nie określono też ich optymalnego kształtu. Z badań cytowanych np. przez Dragana [41] wynika, że trzpień o ostrych krawędziach zwiększa stabilność pierwotną rotacyjną a trzpień obły stabilność pionową. Porowata powierzchnia jest niezbędna dla wrastania tkanki kostnej ale gładka jest korzystniejsza ze względu na wytrzymałość zmęczeniową i odporność korozyjną.

Wytwarzając implanty metodami przeróbki plastycznej na gorąco i zimno, z ewentualną obróbką powierzchniową, można uzyskać różny stan umocnienia na przekroju wzdłużnym i poprzecznym elementu stosownie do wymagań konstrukcji. W warunkach laboratoryjnych niezbędne jest sprawdzenie wytrzymałości zmęczeniowej takich elementów.

2.3. PRZEMIANY FAZOWE W STOPACH KOBALTU

Ponieważ struktura i właściwości są zdeterminowane przez budowę fazową, przy badaniu wpływu składu chemicznego na strukturę wieloskładnikowych stopów kobaltu stosowanych jako biomateriały istotne znaczenie mają: przemiana alotropowa $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \beta\text{-Co}$ oraz wydzielanie faz wtórnych z roztworów stałych przesyconych.

2.3.1. Przemiana alotropowa

Przemiana alotropowa w stopach kobaltu ma pewne cechy przemiany typu martenzytycznego, w której zarodkami są błędy ułożenia [114]. Zmiana struktury z A1 ($\beta\text{-Co}$) na A3 ($\alpha\text{-Co}$) może nastąpić przez utworzenie błędu ułożenia w co drugiej płaszczyźnie {111} sieci A1. W wyniku tego sekwencja płaszczyzn zmieni się z ABCABC na ABAB płaszczyzn (0001). Taka zmiana sekwencji może powstać przez przemieszczanie się częściowej dyslokacji Shockley'a o wektorze Burgersa $\frac{1}{6}\langle 211 \rangle$ w co drugiej płaszczyźnie {111}. Jeśli każde przemieszczenie zachodzi w

tym samym kierunku, to następuje proste ścięcie kryształu A1 o wartość $g = \sqrt{2}/4$, co wynika z zależności:

$$\left| \frac{1}{6} \langle 211 \rangle \right| = g \cdot 2d_{(111)} \quad (3)$$

Ścięcie w płaszczyźnie (111) pozostawia tę płaszczyznę nieodkształconą i nieskręconą, przez co jest ona płaszczyzną habitus. Jednorodne proste ścięcie o wartość $g = \sqrt{2}/4$ w kierunku $\langle 211 \rangle$ zapewnia możliwość utworzenia komórki sieciowej A3.

W stopach odlewniczych typu Vitallium przemiana A1→A3 zachodzi wg Bojara [28] głównie pod wpływem naprężeń termicznych towarzyszących obróbce cieplnej, powodujących intensywną dysocjację dyslokacji, co prowadzi do powstawania błędów ułożenia a następnie, przy istnieniu wystarczającej siły napędowej, do tworzenia bliźniaków przemiany i wyodrębnionych płytek fazy A3. Udział subobszarów heksagonalnych w sieci osnowy w stanie lanym i po przesycaniu Bojar [28] ocenił na 3÷4%, stwierdzając równocześnie brak bliźniaków przemiany i płytek fazy heksagonalnej.

W stopach kobaltu z chromem, niklem i molibdenem przemiana A1→A3 zachodzi wg Rajana [55] z bardzo małą prędkością, hamowaną obecnością niklu, umożliwiając utrzymanie metastabilnej fazy A1 (roztworu na bazie β -Co) do temperatury otoczenia przez właściwy dobór składu chemicznego oraz prędkości chłodzenia.

Wg Fitzsimonsa i in. [56] przeróbka plastyczna na gorąco, przeprowadzana w temperaturze minimum 1273 K (optymalna temp. 1373 K), prowadzi do odkształcania plastycznego z równoczesną rekrytalizacją dynamiczną [56]. W tym zakresie temperatur odkształcane stopy są jednofazowe o osnowie A1.

Wielkość ziarna uzyskana po przeróbce plastycznej na gorąco i po przesycaniu wpływa, zdaniem Nikolina i in. [115], na temperaturę przemiany martenzytycznej. Zaobserwowali oni, że ze zmniejszaniem wielkości ziarna obniża się temperatura początku przemiany β -Co → α -Co. Podobną zależność zaobserwowali Bojar i Uchymiak [116] badając stop odlewniczy.

Zakres istnienia obszaru jednofazowego dla stopów Co-Cr-Mo był badany głównie w pracach dotyczących stopów odlewniczych [20÷22] i

określony został w kilku temperaturach dla warunków równowagowych [20,117].

Dla stopów Co-Cr-Ni z innymi dodatkami stopowymi układy wieloskładnikowe były badane tylko w wąskich zakresach składów, np. w pracy [56] układ dotyczy sumy oddziaływania Cr, Ni i Mo z Co bez określenia ich wzajemnych udziałów; w pracy [118] przekrój izotermiczny pseudopotrójny wykonany jest dla stopów zawierających 20% Co. Czynione są również próby konstruowania komputerowego układów równowagi w oparciu o dane termodynamiczne [119]. W przypadku stopów zawierających więcej niż trzy podstawowe pierwiastki, takie układy równowagi mogą służyć tylko do wstępnego oszacowania spodziewanego składu fazowego.

Przeróbka plastyczna na zimno może inicjować w stopach Co-Ni-Cr-Mo przemianę typu martenzytycznego, co obserwowano w szeregu pracach [47,56,91]. Remy i Pineau [91] badając wpływ temperatury odkształcania w zakresie 77÷400 K na stopień przemiany martenzytycznej stwierdzili, że udział fazy A3 w dolnej temperaturze wynosi około 50% i maleje do około 10% ze wzrostem temperatury do 400K. Fitzsimons i in. stwierdzili [56], że udział martenzytu rośnie ze stopniem odkształcenia powodując umocnienie stopu. Przy maksymalnym umocnieniu (dla zgniotu 59%) obserwowano nawet do 90% martenzytu. Z kolei Raghavan i in. [47] oraz Rajan [55,117] na podstawie badań TEM nie potwierdzili tworzenia się martenzytu, a obecność na obrazach elektronowych refleksów od fazy heksagonalnej uzasadnili powstawaniem licznych bliźniaków.

Długotrwałe starzenie po przesycaniu lub po przeróbce plastycznej na zimno może również doprowadzić do przemiany alotropowej, co zaobserwował m.in. Vander Sande i in. [54] przy badaniach starzenia stopu Co-Cr-Mo w przedziale 50÷100 h. Przemianie alotropowej towarzyszył proces wydzielania węglików.

2.3.2. Wydzielanie faz wtórnych

Wydzielanie z przesyconego roztworu stałego zachodzi poprzez zarodkowanie heterogeniczne na defektach sieciowych. Zarodki i osnowa mają sieci związane określonymi zależnościami krystalograficznymi, np.

wg. Taylora [21] przy tworzeniu się węglików $M_{23}C_6$ w osnowie β -Co (dla stopów Co-Cr-Mo) zachowane są zależności:

$$\begin{aligned} \{111\}_{\beta\text{-Co}} \parallel \{111\}_{M_{23}C_6} \\ \langle 110 \rangle_{\beta\text{-Co}} \parallel \langle 110 \rangle_{M_{23}C_6} \\ \{100\}_{\beta\text{-Co}} \parallel \{100\}_{M_{23}C_6} \end{aligned} \quad (4)$$

Pole odkształceń wokół linii dyslokacji powoduje segregację atomów przesycających oraz domieszek, zmniejszając energię sprężystą, a więc zwiększając prędkość zarodkowania. Zarodkowanie na dyslokacjach przeważa w górnym zakresie temperatur starzenia (powyżej 1200K - Taylor i Waterhouse [21] przeprowadzali badania w zakresie 923÷1448K). Wzrost szybkości zarodkowania obserwuje się również w przypadku segregacji atomów na błędach ułożenia wytworzonych w wyniku dysocjacji dyslokacji całkowitych na częściowe oraz gdy sekwencja warstw gęsto upakowanych fazy wydzielającej się jest zgodna z sekwencją błędu ułożenia. Dla tworzenia się węglików $M_{23}C_6$ w stopach kobaltu Kotval [120] proponuje następujący mechanizm: zarodkowanie na wewnętrznych błędach ułożenia, tworzących się przez dysocjację dyslokacji jednostkowej:

$$\frac{1}{2}[110] \rightarrow \frac{1}{6}[211] + \frac{1}{6}[121] \quad (5)$$

W przypadku obecności defektów sieciowych obserwowana jest różna kolejność uprzywilejowania wydzielania się faz wtórnych. Według Adamczyka [114] dla faz koherentnych najczęstsza jest kolejność: dyslokacje > osnowa > granice ziaren, natomiast dla faz półkoherentnych obserwuje się również sekwencję: dyslokacje > granice ziaren > osnowa.

W stopach odlewniczych Co-Cr-Mo procesy przemian węglików zachodzą w zakresie temperatur ujednoladniania oraz przesycań [20,23,29,121]. W czasie ujednoladniania pierwotne węgliki $M_{23}C_6$ ulegają przemianie na M_6C . Stopień przemiany, a następnie rozpuszczania zależy od temperatury i czasu wygrzewania. W temperaturze 1483 K całkowite rozpuszczanie obserwowano dopiero po 64 h, natomiast w temp. 1523 K już po 15 min. [20]. Wydzielanie faz wtórnych z roztworu przesyconego obserwuje się w czasie starzenia [21,54,122]. Są to głównie węgliki typu $M_{23}C_6$, w których $M=(Cr,Mo,Co)$.

Obecność niklu w stopach Co-Cr-Mo powoduje rozdrobnienie węglików i zmniejszenie ich ilości bez zmiany typu wydzielen [123,124]. Ze wzrostem zawartości Ni wzrasta ilość Mo w węglkach $M_{23}C_6$ natomiast maleje Cr i Co. Zmniejsza się również gęstość defektów strukturalnych w osnowie - ilość zdysocjowanych dyslokacji, błędów ułożenia i bliźniaków, w wyniku wzrostu energii błędów ułożenia [123].

W stopach do przeróbki plastycznej zawierających tytan lub niob, przy obniżonej w porównaniu do stopów odlewniczych zawartości węgla, tworzące się pierwotne węgliki o strukturze prostej zapobiegają procesowi wydzielania węglików wtórnych. Tym niemniej istnieje niebezpieczeństwo tworzenia się, przy niewłaściwie dobranym składzie chemicznym, faz międzymetalicznych np. Co_3Mo [47].

Wydzielenia wtórne węglików oraz faz międzymetalicznych zazwyczaj prowadzą do umocnienia osnowy i podwyższenia właściwości wytrzymałościowych. Równocześnie są przyczyną obniżania ciągliwości i odporności na korozję (głównie międzykrystaliczną i naprężeniową).

W stopach kobaltu przeznaczonych na implanty ortopedyczne wydzielanie się faz wtórnych z roztworu przesyconego jest niekorzystne przede wszystkim ze względu na obniżanie odporności na korozję.

3. BADANIA WŁASNE

3.1. CEL I PROGRAM BADAŃ

Celem badań było opracowanie składu chemicznego i struktury stopów kobaltu do przeróbki plastycznej pod kątem zastosowania ich jako biomateriały na endoprotezy stawu biodrowego.

Projektując stopy doświadczalne kierowano się wpływem poszczególnych pierwiastków na strukturę i właściwości stopów oraz uwzględniono korzystny wpływ przeróbki plastycznej na gorąco na właściwości mechaniczne oraz przeróbki plastycznej na zimno na właściwości mechaniczne i korozyjne.

Modyfikując skład chemiczny dążono do opracowania stopów kobaltu o mniejszej ilości dodatków stopowych ale równie wysokiej odporności na korozję, jak uznawany obecnie za najlepszy stop Protasul-10.

Kształtując skład chemiczny stopów doświadczalnych w pracy przyjęto dwa rozwiązania (rys.5):

1. zawartość chromu na poziomie 20%;
2. zawartość chromu na poziomie 15% i tytanu w ilości kilku procent, ponieważ Ti pod względem odporności na korozję w środowisku ludzkiego organizmu przewyższa Cr oraz rozpuszcza się w fazie β -Co poszerzając jej zakres trwałości.

Jako skład wyjściowy do modyfikacji przyjęto stop M1. Jest to stop o nominalnym składzie zgodnym z zaleceniami ISO (tab.1,poz.3), omówiony w rozdz.2.1.

Uznano za celowe obniżenie zawartości niklu, przede wszystkim ze względu na jego działanie alergiczne. Zastosowano ponadto stabilizację niobem (stop M2 i M5), jako rozwiązanie alternatywne do stabilizacji tytanem.

Stop	Cr [%]	Ni [%]	Mo [%]	Ti lub Nb [%]	Skład fazowy (przewidywany)
Baza: M1	20	34	10	Ti	β
M2	20	18	3,5	Nb	β
M5	20	10	1	Nb	$\beta (+ \alpha)$
M6	20	10	1	Ti	$\beta (+ \alpha)$
M4	15	10	1	7 Ti	β
M7	15	10	1	4 Ti	β
oddziały- wanie:	pasywacja	roztwór β - Co	korozja wzrówna	stabilizacja pasywacja	

Rys.5. Schemat do kształtowania składu chemicznego stopów doświadczalnych

Założono, że:

jeśli Mo zawęży obszar β a Ni poszerza, to obniżenie równocześnie Ni i Mo nie powinno zmienić składu fazowego stopu; obniżono więc zawartości Ni do 18% i Mo do 3.5% (stop M2), oraz Ni do 10% i Mo do 1% (stopy M5 i M6).

jeśli obniży się zawartość Cr ale podwyższy Ti, to odporność na korozję nie powinna zmaleć, natomiast stopy powinny być jednofazowe, gdyż Ti poszerza zakres roztworu β ; zrealizowano te założenia w stopach M4 i M7 (15%Cr + 7%Ti oraz 15%Cr + 4%Ti).

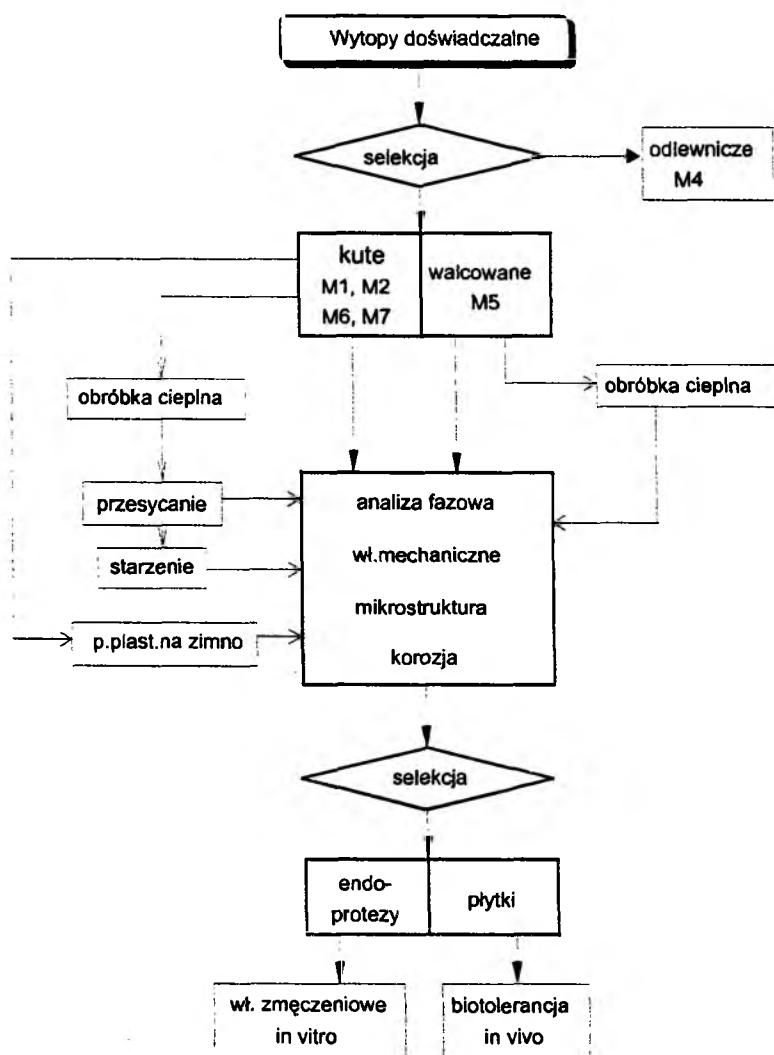
zawartość 10% Ni przy obniżonej do 1% zawartości Mo winna być wystarczająca do uzyskania podatności do przeróbki plastycznej.

stężenia pozostałych pierwiastków, stanowiących domieszki lub zanieczyszczenia, np. C, Si, S, P powinny być możliwie najniższe ze względu na niekorzystny wpływ węglików i wtrąceń niemetalicznych na właściwości korozyjne stopów, a zatem i na biotolerancję.

W programie badań (rys.6) uwzględniono następujące etapy:

- opracowanie składu chemicznego stopów i wykonanie wytopów doświadczalnych,
- dokonanie wstępnej selekcji stopów po przeróbce plastycznej na gorąco

- w oparciu o podatność do kucia,
- kształtowanie struktury i właściwości przez obróbkę cieplną,
 - kształtowanie struktury i właściwości na drodze przeróbki plastycznej na zimno.



Rys.6. Ramowy program badań

Skład chemiczny stopów opracowano w oparciu o analizę literaturową wpływu poszczególnych pierwiastków na strukturę i właściwości

stopów, co rozważono w rozdz.2, przy czym dopuszczono możliwość dwufazowej osnowy modernizowanych stopów.

Dążono do otrzymania stopów o podatności do przeróbki plastycznej i właściwościach mechanicznych umożliwiających wykonanie elementów o skomplikowanych kształtach, przenoszących zmienne obciążenia, np. trzpieni endoprotez stawu biodrowego, przy równoczesnej wysokiej odporności na korozję i dobrej biotolerancji.

Wstępną selekcję przeprowadzono po próbach kucia i walcowania wlewków w warunkach przemysłowych [125,135], wybierając do dalszych badań tylko te stopy, których odkształcalność na gorąco spełniała wymagania technologów.

Kolejne etapy badań obejmowały kształtowanie struktury stopów przez obróbkę cieplną i przeróbkę plastyczną na zimno, w celu otrzymania maksymalnej odporności na korozję elektrochemiczną w roztworze symulującym środowisko organizmu ludzkiego. Równocześnie oceniano właściwości mechaniczne i wytrzymałość zmęczeniową.

Zrealizowany program umożliwił wykonanie trzpieni bezcemento-wej endoprotezy stawu biodrowego do badań *in vitro* oraz implantów w postaci płytek do badań *in vivo* na zwierzętach doświadczalnych.

3.2. MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY

Badania przeprowadzono na doświadczalnych stopach kobaltu do przeróbki plastycznej, wytworzonych metodą metalurgii próżniowej w HZWD Mikrohuta Huty "Baildon" w Dąbrowie Górniczej.

Skład chemiczny wytopowy stopów zestawiono w tablicy 3. Skład stopu M1 oparty jest na zaleceniach ISO 5832/6-80. Składy pozostałych stopów, zgodnie ze schematem na rys.5 (rozdz.3.1.), różnią się zawartością Ni, Cr, Mo i Ti. Jako dodatki stabilizujące zastosowano Ti i Nb.

Stopy wytapiano w próżniowym piecu indukcyjnym Balzers typ VSG 50. Jako materiałów wsadowych użyto: Co, Cr, Mo, Nb i Ti metaliczne, Ni katodowy. Topienie przeprowadzono w tyglu zasadowym w próżni 2.7 Pa (0.02 Tr), następnie odgazowywano ciekły stop próżniowo, rafinowano w atmosferze argonu o ciśnieniu 267 hPa (200 Tr) i odlewano do wlewnicy w temperaturze 1773 ± 20 K.

Tablica 3. Skład chemiczny wytopowy doświadczalnych stopów kobaltu.

Stop	Pierwiastek [% mas.]								
	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Mn	Si	Co
M1 ISO 5832/6-80	0.02	20.14	33.67	9.7	0.85	-	0.01	0.20	r
M2 pat.150 030	0.01	19.78	18.6	3.3	0.02	0.52	0.03	0.20	r
M4 pat.gosp.37/725/86	0.02	15.28	9.2	0.64	7.0	-	0.08	0.33	r
M5 pat.150 028	0.01	19.78	9.97	0.94	0.01	0.49	0.10	0.30	r
M6 pat.150 027	0.01	19.28	10.0	0.74	0.70	-	0.04	0.14	r
M7 pat.150 029	0.02	14.23	11.1	1.15	4.1	-	0.03	0.09	r
oraz: 0.004% S, 0.003% P, N ₂ <200ppm, O ₂ <100ppm									

Uwaga: Stop M3 nie został ujęty w programie badań

Wlewki podgrzewano dwustopniowo do temperatury 1453 K w piecu komorowym; pierwszy etap podgrzewania prowadzono 2÷3 h w temperaturze 973 K, drugi etap to wygrzewanie 2÷3 h w 1453 K. Kucie wstępne przeprowadzono na szybkobieżnej prasie kuźniczej DAVY-630. Stosowano gnioty 5÷10 mm z obracaniem wlewka o 20÷30° i posuwem ok. 75 mm. Kucie przeprowadzano w zakresie temperatur 1423÷1273 K, ustalając jako optymalny ze względu na podatność do kucia zakres 1413÷1423 K i jako minimalny dopuszczalny 1273 K. Poniżej tej temperatury odkształcalność zdecydowanie malała a wzrastała gęstość pęknięć powierzchniowych [125]. Ta faza kucia stanowiła praktyczną weryfikację plastyczności stopów.

Z powodu zbyt dużej ilości pęknięć powierzchniowych zaniechano kucia stopów M4 i M5. Dla pozostałych stopów wykonano kucie na kwadrat ok. 50x50 mm przez ośmiokąt przy zastosowaniu gniotów do 15 mm, z 8÷10-krotnym podgrzewaniem międzyoperacyjnym i szlifowaniem pęknięć powierzchniowych. Uzyskano dla stopu M1 średni stopień przekucia $K_{\text{śr}} \approx 13$, dla stopów M2 i M6 $K_{\text{śr}} \approx 11$ i dla stopu M7 $K_{\text{śr}} \approx 14$.

Część materiału kutego oraz odlewniczego M5 poddano walcowaniu na gorąco z dowalcowywaniem na zimno, uzyskując taśmę o grubości ~2.5mm i odkształceniu względnym $\varphi \approx 0.3$.

Do badań przewidzianych programem wytypowano stopy M1, M2, M6 i M7. Stopy M4 i M5 wykorzystywane były w ograniczonym zakresie do badań przemian fazowych.

3.3. ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Zakres badań obejmował: wpływ obróbki cieplnej na strukturę, wpływ odkształcenia na strukturę, odporność na korozję wżerową i zmęczeniową oraz wybrane właściwości mechaniczne. Wykonano również wstępne badania biotolerancji.

O b r ó b k a c i e p l n a

Ze stopów po kuciu (M1, M2, M6, M7) wykonano próbki o wymiarach nominalnych 10 x 10 x 10 mm. Poddano je obróbce cieplnej polegającej na przesycaniu i starzeniu. Nagrzewanie i wygrzewanie do przysycania prowadzono w atmosferze ochronnej argonu w temperaturach od 1373 K do 1573 K co 50°. Czas wygrzewania w każdej temperaturze wynosił 1, 2 i 4 h, chłodzenie wodą. Przesycanie prowadzono na minimum 5 próbkach każdego gatunku w kolejnych temperaturach i czasach wygrzewania, co dało 15 serii po min. 5 sztuk w 4 gatunkach. Starzenie przeprowadzono w temperaturze 1023 K przez 5 h w atmosferze argonu na min. 3 próbkach z każdej serii. Ponadto dla wybranych próbek z gat. M2 wykonano starzenie przez 100 h bez atmosfery ochronnej. Po starzeniu próbki chłodzono w spokojnym powietrzu.

Próbki stopu M5 pobrane z wlewka poddano wyżarzaniu ujednoradniającemu (1473 K/12 h/powietrze), a następnie normalizującemu (1373 K/1.5 h/powietrze), natomiast pobrane z taśmy - wyżarzaniu rekrystalizującemu (1023 K/2 h/powietrze).

Dla oceny przemian strukturalnych w stopach podczas obróbki cieplnej wykonano analizę fazową i badania mikrostrukturalne.

Analizę fazową przeprowadzono na próbkach w stanie po kuciu, po walcowaniu oraz po obróbce cieplnej metodami: mikroanalizy rentgenowskiej (MAR) na mikroanalizatorze CAMECA MS 46, dyfraktometryczną na dyfraktometrze rtg. TUR M 62 z goniometrem HZG 4 oraz dyfrakcji elektronowej na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) JEM-

100B. Analizę dyfraktometryczną przeprowadzono ponadto na próbkach odlewniczego stopu M4 oraz stopu M5 po obróbce cieplnej, na taśmie po walcowaniu i po wyżarzaniu rekrytalizującym.

Względny udział ilościowy fazy α -Co w osnowie stopów obliczano jako stosunek:

$$\frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = \frac{R_{\beta}}{R_{\alpha}} \cdot \frac{S_{\alpha(011)}}{S_{\beta(111)}} \quad (6)$$

gdzie: R_{α} , R_{β} – współczynniki zależne od rodzaju fazy, płaszczyzny dyfrakcji (hkl) i kąta θ , obliczone ze wzoru [126]:

$$R = \frac{1}{v^2} \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) \right] \cdot e^{-2M} \quad (7)$$

(w którym: v -objętość komórki elementarnej, F -czynn timeruktury, p -czynn timerotności płaszczyzn sieciowych, wyrażenie w nawiasie zwykłym-czynn timerpolaryzacyjny Lorentza, e^{-2M} -czynn timer temperaturowy)

$S_{\alpha(011)}$, $S_{\beta(111)}$ – powierzchnie pików dyfrakcyjnych obliczone całkowaniem numerycznym

Wartości poszczególnych czynników, potrzebne do obliczenia współczynników R_{β} i R_{α} , zestawiono w tabl.4. Czynn timer temperaturowy jest dla obu faz w przybliżeniu jednakowy [126].

Badania mikrostrukturalne na próbkach w stanie po przeróbce plastycznej i po obróbce cieplnej wykonano metodami mikroskopii świetlnej, skaningowej (SEM) i elektronowej (TEM).

Tablica 4. Obliczanie współczynników R dla wybranych linii dyfrakcyjnych

Faza	v	hkl	f	F^2	p	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	$R \times e^{-2M}$	R_{β}/R_{α}
β -Co	44.36	111	19	5776	8	63.41	1465	1.14
α -Co	22.09	01.1	18	972	12	55.11	1286	

Zgłady do obserwacji na mikroskopach optycznym i skaningowym trawiono chemicznie wodą królewską (35% HCl + 65% HNO₃ w stosunku objętościowym 3:1) natomiast do badań na mikroskopie elektronowym przygotowywano cienkie folie ścieniane elektrochemicznie w 10% roztworze kwasu nadchlorowego w butyloglikolu. Polerowanie prowadzono

metodą Bolmana w temperaturze około 250 K przy napięciu 22÷23 V. Obserwacje mikrostruktury z wykorzystaniem cienkich folii prowadzono na TEM w jasnym i ciemnym polu przy powiększeniach 5000÷40000x i napięciu przyspieszającym 100 kV.

Wielkość ziarna określano stosując metodę zliczania ziaren (Jeffriesa z poprawką Sałtykowa [127]) na prostokacie o bokach 50×100 mm zgodnie z PN-84/H-04507/01. Współczynnik zmienności wielkości ziarna, będący miarą niejednorodności ziaren ze względu na ich wielkość, obliczano ze wzoru [127]:

$$v = \frac{\sigma_x}{m_x} \approx \frac{s_x}{\bar{x}} \quad (8)$$

gdzie: σ_x - odchylenie standardowe wielkości ziarna estymowane przez s_x
 m_x - wartość średnia wielkości ziarna estymowana przez średnią arytmetyczną $\bar{x}$.

Wielkość wydzielen pierwotnych obliczano jako średnią arytmetyczną średnic cząstek, mierzonych automatycznie w SEM.

Ze względu na brak możliwości analitycznego określenia, w oparciu o dane literaturowe [118,128÷134], granic występowania jednofazowego obszaru roztworu β -Co (Al) w zależności od zawartości Cr, Ni i Mo, wyznaczono je doświadczalnie w zakresie składów zastosowanych w badanych biomateriałach. W tym celu wykonano dodatkową serię wytopów, liczącą 10 sztuk, o zawartości Mo od 0.5% do 3.5% przetapiając próżniowo próbki ze stopów M5 i M6 z molibdenem metalicznym o czystości 99.99%. Analizę składu chemicznego tych próbek wykonano metodą spektralną a fazową - dyfraktometrycznie.

P r z e r ó b k a p l a s t y c z n a n a z i m n o

Badaniom wpływu odkształcenia na zimno na strukturę poddano stopy M1, M2, M6 kute i walcowane na gorąco z dowałcowywaniem na zimno o odkształceniu względnym $\phi = 0.3$ oraz próbki odkształcane na zimno metodą jednoosiowego ściskania o wielkości odkształcenia rzeczywistego od $\epsilon = 0.1$ do $\epsilon = 0.5$ [135,136] (po min.3 próbki dla każdego stopnia odkształcenia). Materiałem wyjściowym do prób ściskania były stopy kute M1, M2 i M6.

Zakres badań obejmował analizę fazową stopów walcowanych oraz spęczanych, obserwacje mikrostrukturalne, badania wybranych właściwo-

ści mechanicznych i korozyjnych. Szczegółowe badania struktury w TEM wykonano dla próbek stopu M6.

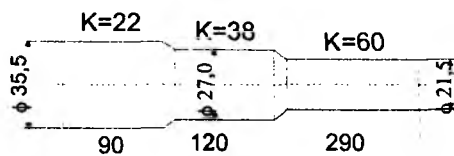
Właściwości mechaniczne

Doświadczalne stopy kobaltu wytworzono i badano pod kątem przydatności na implantowane, długookresowe elementy endoprotez, przede wszystkim trzpienie endoprotez stawu biodrowego [137,138].

Podatność do kucia określono w próbie technologicznej kucia swobodnego na gorąco [125,135].

Statyczną próbę rozciągania wykonano zgodnie z normą PN-91/H-04310 na próbkach okrągłych bez główek o średnicy $d_0=10$ mm i długości pomiarowej $L_0=100$ mm, wykonanych z materiałów o najniższym stopniu przekucia ($K=11$ dla stopów M2 i M6 oraz $K=13$ dla M1) oraz na próbkach płaskich nieproporcjonalnych o długości pomiarowej $L_0=80$ mm i szerokości $b_0=20$ mm, pobranych z taśm o odkształceniu względnym $\varphi=0.3$.

Statyczną próbę ściskania wykonano w oparciu o normę PN-57/H-04320 na próbkach o średnicy $d_0=10$ mm pobranych z prętów wykonanych w postaci kilkustopniowych odkuwek ze stopów M1, M2 i M6 (przykładowa odkuwka na rys.7). Powierzchnie czołowe próbek pokrywano folią teflonową i stearynianem cynku w celu zmniejszenia sił tarcia między próbką a płytami naciskowymi.



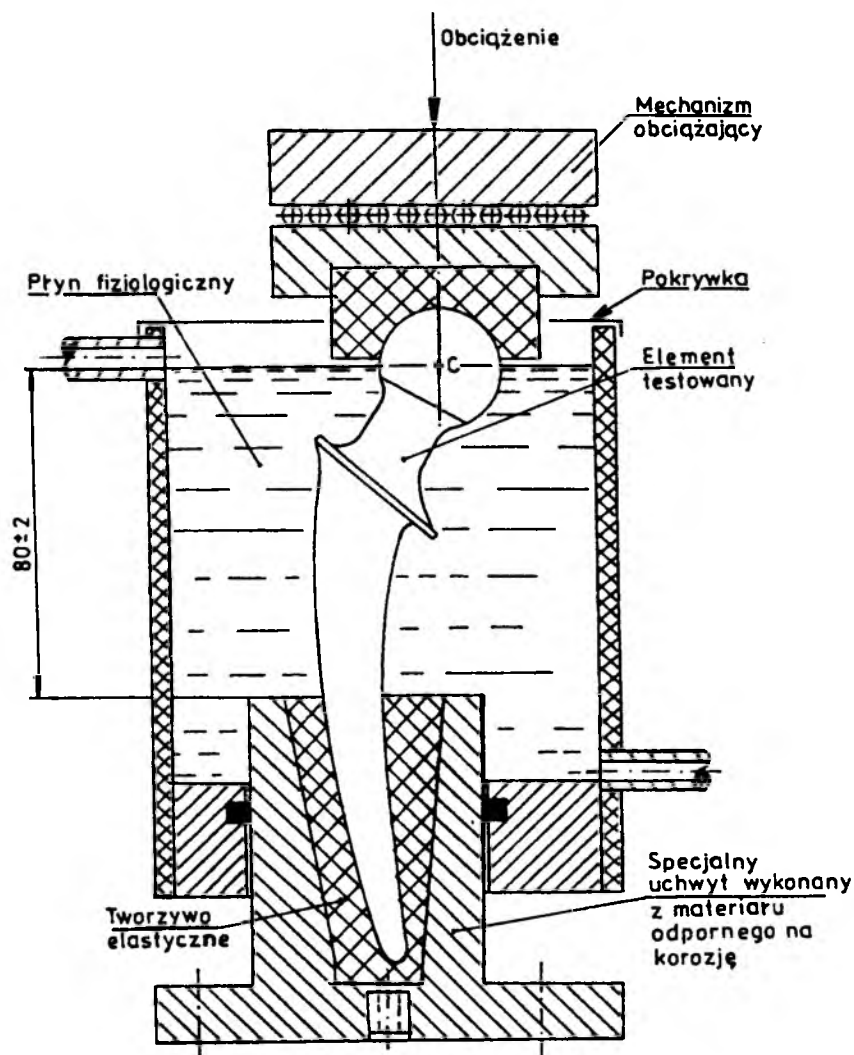
Rys.7. Trzystopniowa odkuwka o przekroju kwadratowym ze stopu M2

Twardość mierzono metodą Vickersa na wszystkich próbkach po przeróbce plastycznej i obróbce cieplnej.

Badania trwałości zmęczeniowej endoprotez wykonywane są zazwyczaj w celu określenia wytrzymałości połączenia kość-endoproteza [139÷142] oraz wytrzymałości poszczególnych elementów i materiałów, np. trzpieni, główek, panewek, cementu itp. [7,10,11,17,39,46]. W pracy nad materiałami kobaltowymi zakres badań obejmował właściwości zmę-

zeniowe stopów i wytworzonych z nich trzpieni.

Charakterystykę zmęczeniową stopów określono dwoma metodami: badania wytrzymałości zmęczeniowej w próbie osiowego rozciągania-ściśnięcia przy stałym cyklu obciążeń zewnętrznych [142] na próbkach płaskich oraz symulacyjnego badania zmęczeniowego (wg normy ISO/DIS 7206-4) na trzpieniach endoprotezy stawu biodrowego wykonanych z materiałów doświadczalnych [138] (rys.8,9).



Rys.8. Schemat mocowania endoprotezy do badań zmęczeniowych wg ISO/DIS 7206-4

Krzywą Wöhlera i wytrzymałość na zmęczenie Z_{rj} wyznaczono [142] stosując jednostronny odzerowo tętniący cykl naprężeń, w którym $\sigma_{\max} > 0$, $\sigma_{\min} = 0$, $|\sigma_m| = |\sigma_a|$, $R = 0$ oraz częstotliwość $60 \div 67$ Hz ($3600 \div 4000$ cykli/min) dla próbek płaskich o zmiennym przekroju. Badania wykonano w zakresie ograniczonej wytrzymałości zmęczeniowej. Wytrzymałość na zmęczenie Z_{rj} wyznaczono z równania:

$$Z_{rj} = a + b \log N_G \quad (9)$$

przyjmując: za podstawę $N_G = 10^7$ cykli oraz a, b - wartości współczynników obliczone dla odcinka krzywej Wöhlera opisanego równaniem $\sigma = a + b \log N$.

Wybierając wartość N_G kierowano się bliższym podobieństwem badanych stopów pod względem struktury i właściwości do stali austenitycznych niż do stopów metali nieżelaznych [143, 144].



Rys.9. Trzpień endoprotezy stawu biodrowego wykonany do badań wytrzymałości zmęczeniowej

Badania symulacyjne wytrzymałości zmęczeniowej (rys.8) przeprowadzono na trzpieniach endoprotez stawu biodrowego (rys.9) wykon-

nych ze stopów M2 i M6. Stosowano obciążenie sinusoidalne zmienne o częstotliwości 10 Hz z minimalnym poziomem obciążenia 2 kN i maksymalnym 4.5 kN. Czas trwania próby ustalono na 3×10^6 cykli, co odpowiada około trzyletniemu okresowi użytkowania endoprotezy [17].

Przyjęte wartości obciążenia i liczby cykli, przy równoczesnym zastosowaniu złożonego systemu obciążenia i środowiska korozyjnego, zbliżają warunki próby do rzeczywistych warunków pracy endoprotezy.

O d p o r n o ś ć n a k o r o z j ę

Zakres eksperymentów z dziedziny korozji obejmował ocenę odporności na korozję międzykrystaliczną, wżerową i naprężeniową.

Badania odporności na korozję międzykrystaliczną polegały na gotowaniu próbek w stężonym 65% HNO_3 w ciągu trzech cykli 48-godzinnych oraz anodowym trawieniu w 60% H_2SO_4 z dodatkiem 0.5% urotropiny przy napięciu 5÷9 V i gęstości prądu 0.65 Acm^{-2} w temperaturze 293 K w czasie kilku sekund. Wykonano je dla stopów M1, M2 i M6 w stanie po kuciu oraz po walcowaniu. Oceny stopnia odporności na korozję dokonano na podstawie ubytku masy i mikroskopowej obserwacji powierzchni przy powiększeniu 100x. Metodę badania i sposób oceny stopnia odporności na korozję międzykrystaliczną wzorowano na zaleceniach dla stopów odlewniczych kobaltu.

Odporność na korozję wżerową badano metodą elektrochemiczną w warunkach *in vitro*. Do badań odporności na korozję *in vitro* materiałów nie stykających się bezpośrednio z krwią stosuje się płyn fizjologiczny Ringera [46] o składzie podanym w tabl.5, lekko kwaśny lub słabo zasadowy.

W warunkach *in vivo* płyn międzykomórkowy i osocze mają pH=7.4 natomiast płyn wewnątrzkomórkowy mięśni pH=6.1. W procesie wgajania się implantu pH może zmieniać się w granicach 5.7÷9.0. W pracy zastosowano roztwór Ringera o pH=7.61 i temperaturze $310 \pm 0.5 \text{ K}$.

Kinetykę ustalania potencjału korozyjnego w roztworze fizjologicznym mierzono w warunkach bezprądowych bezpośrednio po zanurzeniu próbek oraz co 5 min przez pierwsze 0.5h, a następnie po 12 h, 24 h i 30 dniach.

Tablica 5. Skład chemiczny roztworu Ringera (wg receptury zakładów Polfa w Lublinie)

Składnik	Stężenie [g/l]
NaCl	5.750
KCl	0.380
CaCl ₂	0.394
MgCl ₂	0.200
octan sodu	4.620
cytrynian sodu	0.900

Podatność na korozję wżerową określano z krzywych potencjodynamicznych [82,83,84] przy zmianie potencjału z prędkością 1 mVs^{-1} na próbkach w różnym stanie obróbki cieplnej, plastycznej i powierzchniowej. Z kształtu krzywych oraz wartości potencjałów korozji, przebicia i repasywacji oceniano zdolność stopów do pasywacji i repasywacji w warunkach zmiennych potencjałów.

W badaniach potencjostatycznych, zadając potencjał z zakresu obszaru pasywnego stopów, określano kinetykę wzrostu warstwy pasywnej rejestrując zmianę gęstości prądu w funkcji czasu na próbkach po przesyłaniu oraz po przeróbce plastycznej na zimno. Grubości wytworzonych warstw pasywnych mierzono na mikroskopie interferencyjnym

Po cyklu polaryzacji oraz po 3 cyklach przebicie-repasywacja wykonywano analizę składu chemicznego elektrolitu metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (AES-ICP) na spektrometrze ICP Hilger D824, w celu określenia rodzaju i ilości pierwiastków przechodzących do roztworu w wyniku korozji. Metoda ta służy do oznaczania śladowych ilości pierwiastków w roztworach. Polega ona na wzbudzeniu i jonizacji rozpylonej do postaci aerozolu próbki, wprowadzonej do obszaru analitycznego wyładowania plazmowego, otrzymanego przez wzbudzenie indukcyjne strumienia argonu [145,146]. Granica wykrywalności tej metody, definiowana jako najmniejsze stężenie analitu, które może być wykryte z założonym prawdopodobieństwem, według danych literaturowych jest rzędu ppb i wynosi [146]: dla Cr

3 ppb, dla Co 3 ppb, dla Ni 7 ppb i dla Mo 5 ppb. Ponieważ czułość metody zależy zarówno od parametrów aparatury jak i rodzaju analizowanego roztworu, granica oznaczania w badanych roztworach oszacowana została na 15 ppb dla Cr, 35 ppb dla Co, 80 ppb dla Ni i 50 ppb dla Mo, przy założonym względnym odchyleniu standardowym max.20%.

Odporność na korozję naprężeniową badano metodą stałego naprężenia z czterema punktami podparcia, stosując uchwyt własnej konstrukcji [147]. Badania przeprowadzono na próbkach z taśmy umocnionej na zimno oraz po wyżarzaniu rekrytalizującym. Stosowano naprężenie $\sigma=1000$ MPa. Maksymalny czas obserwacji wynosił 720 h. Jako środowisko korozyjne stosowano roztwór Ringera o pH=7.61 oraz 10% wodny roztwór HCl w temperaturze ~ 298 K.

Biotolerancja

Biotolerancję oceniano w warunkach *in vivo* wszczepiając płytki ze stopów M1 i M2 oraz, jako porównawcze, z Vitallium firmy Osteo szczurom szczepu Wistar na okres do 6 miesięcy. Przeprowadzono ocenę toksykologiczną i histopatologiczną metodami stosowanymi w patomorfologii. Badania te, wykonane jako wstępna ocena biotolerancji, nie są zgodne z pełną procedurą ISO dla implantów długookresowych.

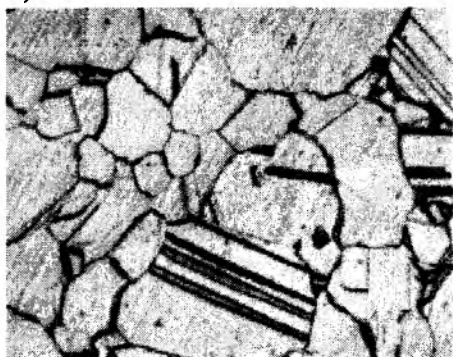
3.4. BADANIA WPŁYWU OBRÓBKİ CIEPLNEJ NA STRUKTURĘ STOPÓW KOBALTU

Badaniom strukturalnym poddano stopy M1, M6 i M7 stabilizowane tytanem oraz stopy M2 i M5 stabilizowane niobem (tab.3).

Struktura przed obróbką cieplną

W stanie po kuciu w stopach widoczne są wydzielenia pierwotne na tle zbliźniaczonego ziarna osnowy (rys.10). Miejscami wydzielenia mają charakter pasmowy, widoczny na przekrojach wzdłużnych (rys.11).

a)



40 μm

b)



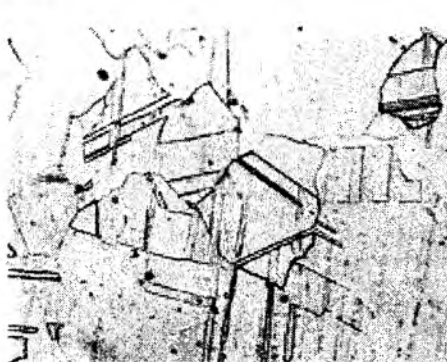
40 μm

c)



62 μm

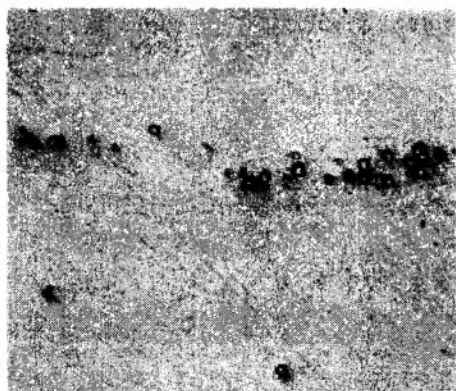
d)



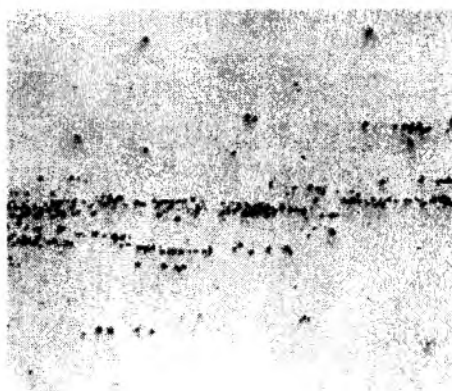
62 μm

Rys.10. Mikrostruktura stopów w stanie po kuciu: a) M1, K=13, b) M2, K=11, c) M6, K=11, d) M7, K=14; mikr.światłny

a)

40 μm

b)



0.1 mm

Rys.11. Pasmowe wydzielienia węglików w stopach: a) M2, K=11; b) M7, K=14; mikr. świetlny, zgłady nietrawione

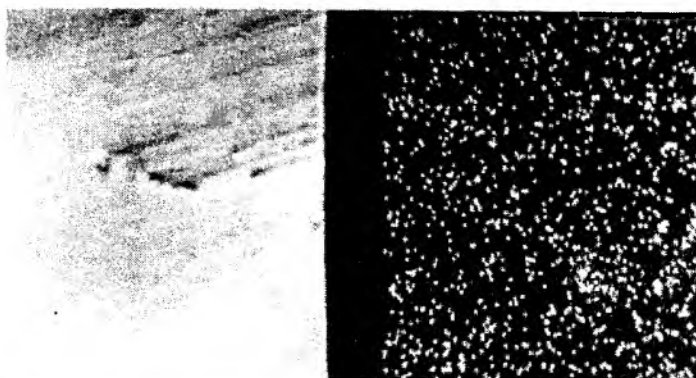
Wielkość ziarna w stopach M1, M6 i M7 w stanie przed obróbką cieplną (tabl.6) wynosi $G = 6$ wg PN-84/H-04507/01 (oraz ASTM E112). Stop M2 cechuje się większą drobnoziarnistością. Wielkość ziarna wynosi w nim średnio $G = 8$. Stop M1 charakteryzuje się większym od pozostałych wskaźnikiem niejednorodności wielkości ziarna $v=0.12$, ale ogólnie wartość $v \approx 0.1$ świadczy o dużej jednorodności wielkości ziarna w badanych stopach.

Tablica 6. Wielkość ziarna w badanych stopach w stanie przed obróbką cieplną

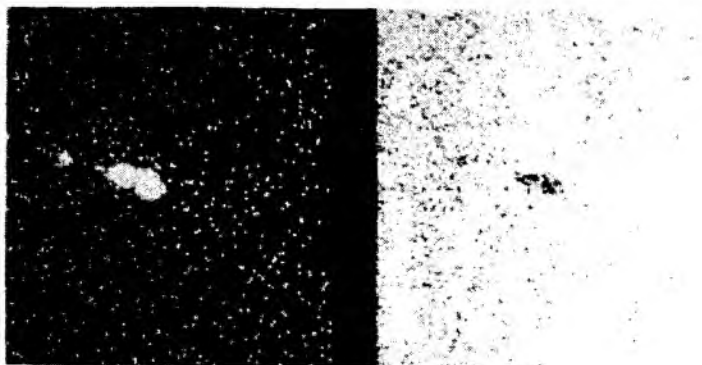
Stop	Średnia liczba ziaren/mm ² m.	Średnia średnica ziaren d_m [mm]	Średnia powierzchnia przekroju ziarna a [mm ²]	Numer wielkości ziarna wg PN G	σ_{n-1} dla m	$v = \sigma_{n-1} / m$
M1	551	0.043	0.00181	6	66.12	0.12
M2	2204	0.021	0.00045	8	176.32	0.08
M6	527	0.043	0.00189	6	47.43	0.09
M7	495	0.045	0.00202	6	44.55	0.09

Wydzielenia pierwotne widoczne w mikroskopie świetlnym (rys.10,11) i skaningowym (rys.12,13), których wielkość oceniono na średnio $d_m = 5 \mu m$, zidentyfikowano jako węgliki tytanu, zarówno w stopach stabilizowanych tytanem jak i niobem. W tych ostatnich tytan występuje jako zanieczyszczenie metalurgiczne. Wykluczono obecność tlenku tytanu, ze względu na znikomo małą zawartość tlenu w stopach (poniżej 100 ppm). W obserwacjach mikroskopowych wydzielenia miały charakterystyczną żółtoróżową barwę i czworokątny kształt, jak węgliki, azotki lub węglikoazotki tytanu. Z obliczonego MAR składu chemicznego wydzieleni otrzymano: dla stopów M1 i M6, stabilizowanych tytanem, zawartość około 80% mas. Ti (co odpowiada węglikowi TiC przy śladowej zawartości azotu), natomiast dla stopu M2 średnio 50% Ti, 5% Co oraz 17% Cr (co daje fazę (Ti,Cr,Co)C).

a)

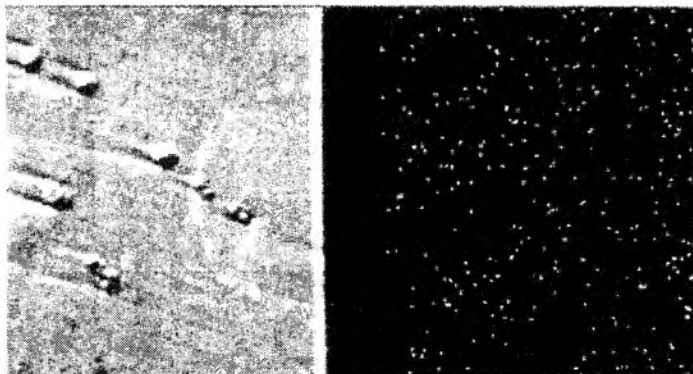
24 μm

b)

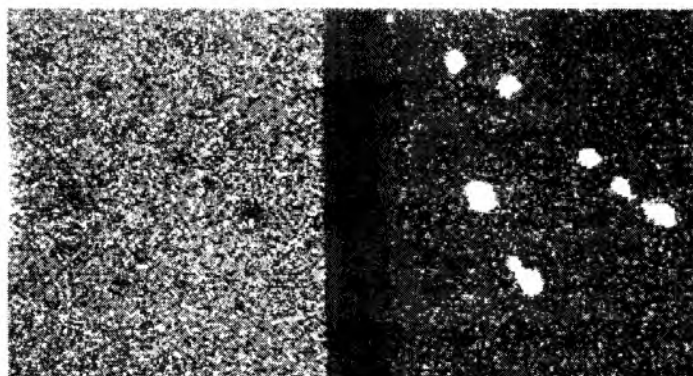
24 μm

Rys.12. Wydzielenia pierwotne w stopie M2 po przeróbce plastycznej na gorąco: a) topografia powierzchni (SEM) i obraz fluorescencyjny rozmieszczenia Mo (MAR), b) obraz rozmieszczenia Ti i Ni; MAR

a)

24 μ m

b)

24 μ m

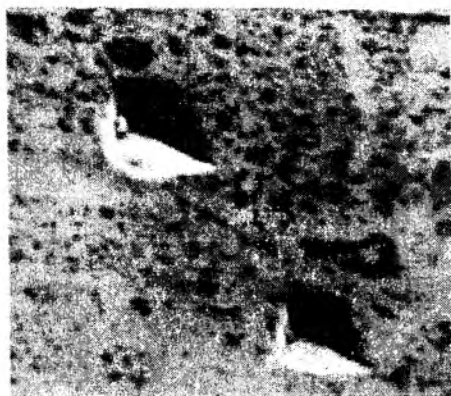
Rys.13. Wydzielenia pierwotne w stopie M6 po przeróbce plastycznej na gorąco: a) topografia powierzchni (SEM) i obraz fluorescencyjny rozmieszczenia Mo (MAR), b) obraz rozmieszczenia Ni i Ti; MAR

Z mikroanalizy wynika, że niob nie wchodzi w skład wydzielen pierwotnych. Zawartość niobu w stopie M2 w wydzieleniach, osnowie oraz charakterystycznych punktach powierzchni po trawieniu, nazwanych „jamkami trawienia”, zestawiono w tabl.7. Przykładowe miejsca analizy przedstawiono na rys.14.

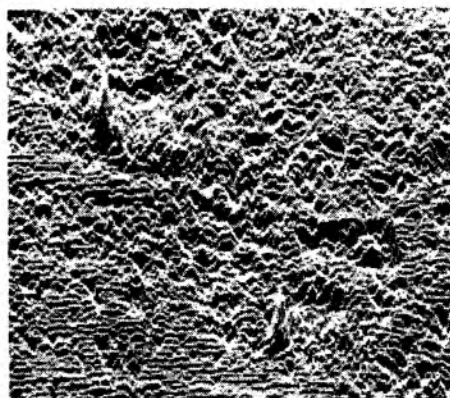
Tablica 7. Mikroanaliza ilościowa Nb w stopie M2

Miejsce analizy	Średni skład chemiczny		Przedział ufności 2σ	
	% mas.	% at.	% mas.	% at.
Osnowa	0.502	1.161	± 0.055	± 0.126
wydzielenia	0.406	1.066	± 0.027	± 0.095
"jamki trawienia"	0.396	0.993	± 0.065	± 0.107
Uwaga: względna granica wykrywalności śr. 551 ppm				

a)

2 μ m

b)

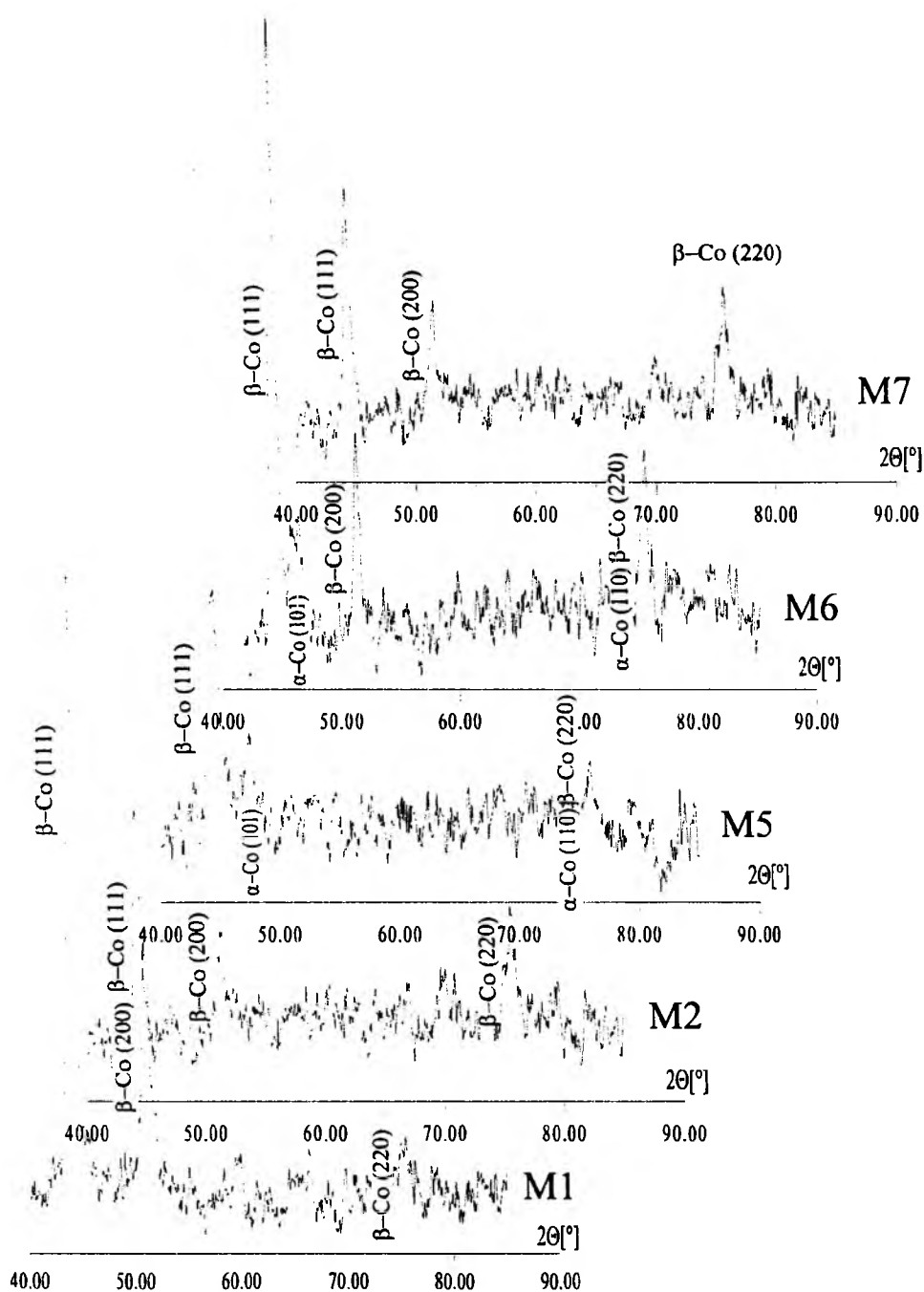
2 μ m

Rys.14. Mikrostruktura stopu M2 (a) oraz topografia powierzchni w obszarze wydzielen i „jamek trawienia”(b); SEM

Skład fazowy stopów

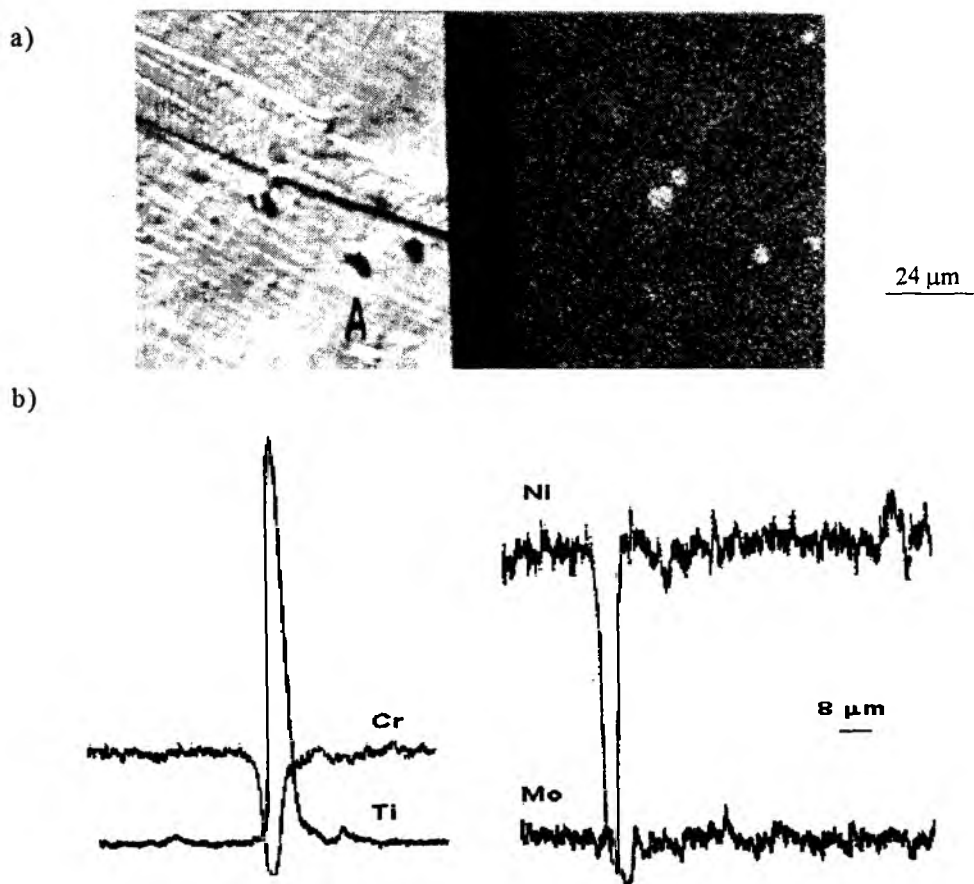
Na podstawie badań dyfrakcyjnych stwierdzono, że w stanie po kuciu oraz po przesycaniu w stopach M1, M2 i M7 osnowa jest jednofazowa (roztwór β -Co) natomiast w stopach M5 i M6 dwufazowa β -Co + α -Co (A1 + A3) [148,149] (rys.15).

W stopach dwufazowych zawartość kobaltu wynosi $\sim 70\%$, chromu $\sim 20\%$ oraz niklu $\sim 10\%$ (tabl.3). Podwyższenie zawartości niklu do około 18% z obniżeniem zawartości kobaltu (stop M2) spowodowało poszerzenie zakresu trwałości roztworu β -Co i uzyskanie struktury jednofazowej.



Rys.15. Dyfraktogramy stopów w stanie po kuciu; lampa Cu z filtrem Ni,
40kV/40mA

Strukturę jednofazową uzyskano również w stopach M4 i M7 o obniżonej zawartości chromu (do ~14%), utrzymanej zawartości niklu i kobaltu na poziomie jak w stopach dwufazowych i podwyższonej zawartości tytanu (do ~4% w M7 i ~7% w M4). Tytan tworzy z niklem roztwór stały do zawartości ~10%, przy wyższych zawartościach Ti mogą tworzyć się fazy międzymetaliczne typu γ' -Ni₃Ti, NiTi oraz NiTi₂ [128]. Tytan może tworzyć również fazy międzymetaliczne z chromem. Analizując metodą MAR skład wydzielen w stopie M7 zarówno po kuciu jak i po przesycaniu z temperatur 1473 K i 1573 K nie potwierdzono obecności tego typu faz (rys.16).

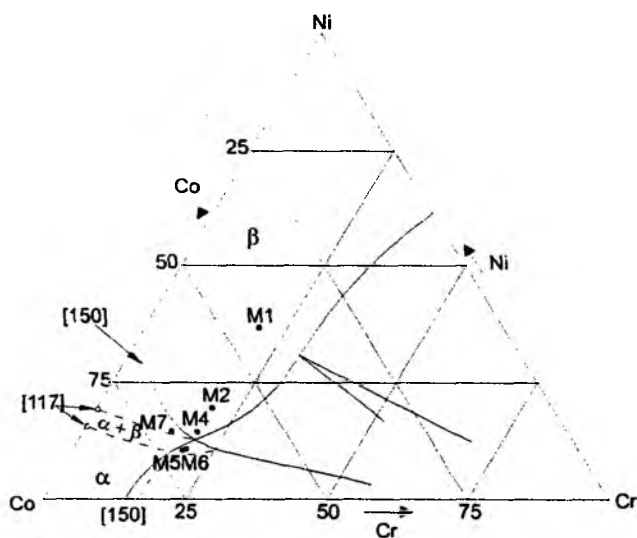


Rys.16. Wydzielenia w stopie M7 po przesycaniu z 1573 K: a) topografia powierzchni i rozkład Ti, b) mikroanaliza liniowa w obszarze wydzielenia A; MAR

Morfologicznie wydzielenia nie różnią się od obserwowanych w pozostałych stopach, tytan stanowi w nich co najmniej 60%, a pozostałe pierwiastki metaliczne to chrom i kobalt. Dlatego przyjęto dla stopu M7 układ Co-(Ni+Ti)-Cr, w którym $\text{Co} \approx 70\%$ a $(\text{Ni}+\text{Ti}) \approx 15\%$ oraz dla M4: $\text{Co} \approx 68\%$ a $(\text{Ni}+\text{Ti}) \approx 16\%$.

Obliczając stosunek masowy Ni:Co uzyskano dla stopów jednofazowych: 1:1 (dla M1), 1:3 (dla M2), 1:4 (dla M4) i 1:5 (dla M7), a dla stopów dwufazowych: 1:7 (dla M5 i M6). W układzie dwuskładnikowym Co-Ni graniczną wartością dla obszaru jednofazowego jest $\sim 15\%$ Ni [128], a więc stosunek wynosi 1:6. W układzie trójskładnikowym Co-Ni-Cr odpowiada to (dla 20% Cr) zawartości $\sim 12\%$ Ni [150] (rys.17).

Uzyskane wyniki zestawiono na izotermicznym układzie równowagi Co-Ni-Cr opublikowanym przez Köstera i in. [150], wprowadzając obszar dwufazowy $\alpha + \beta$ (rys.17).

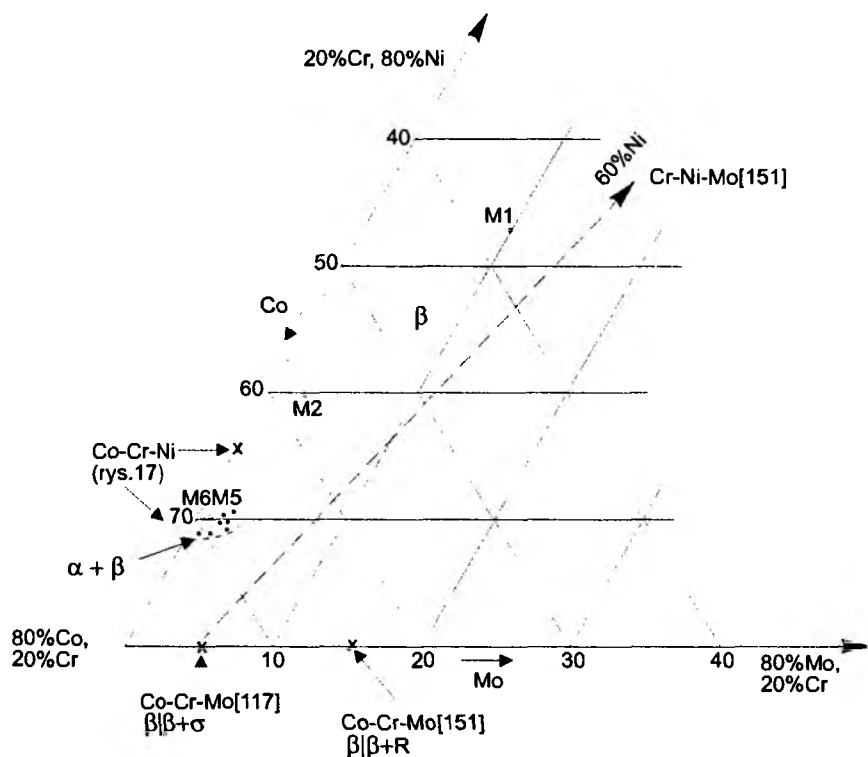


Rys.17. Przekrój izotermiczny w 1473 K układu równowagi Co-Cr-Ni; — o dane literaturowe, --- • badania własne

Wpływ molibdenu na kształtowanie struktury stopów Co-Ni-Cr zawierających 20%Cr przedstawiono na rys.18. W stopie M1 molibdenu jest $\sim 10\%$, w stopie M2 zmniejszono jego ilość do $\sim 3.3\%$, w stopach M5 i M6 molibden stanowi domieszkę. Stopy o zawartości Mo poniżej 1% są dwu-

fazowe. Wykonane dodatkowe eksperymentalne wytopy (rozdz.3.3.) o zawartościach molibdenu od 0.5% do 3.5% charakteryzują się również strukturą dwufazową.

Korzystając z opracowanego w badaniach własnych izotermicznego przekroju układu Co-Cr-Ni przedstawionego na rys.17, z układów równowagi Co-Cr-Mo [151] i Cr-Ni-Mo [150] oraz z uzyskanych wyników badań wytopów doświadczalnych sporządzono przekrój stężeniowy czteroskładnikowego układu Co-Cr-Ni-Mo dla 20% Cr w 1473 K, który przedstawiono na rys.18.



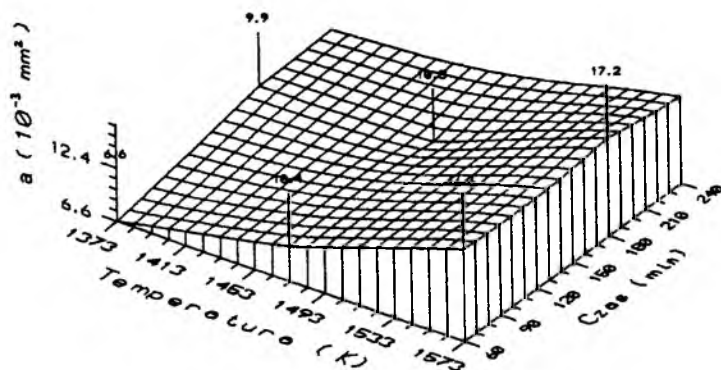
Rys.18. Przekrój stężeniowy układu równowagi Co-Cr-Ni-Mo dla 20% Cr; ---- o • badania własne

Wpływ przesycań na strukturę

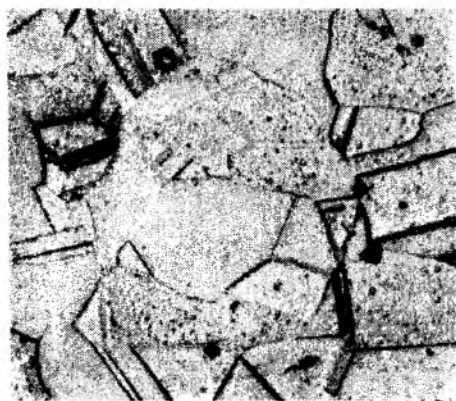
W wyniku przesycań nastąpiły zmiany morfologiczne struktury oraz, w zależności od gatunku stopu i parametrów obróbki cieplnej, proces rozpuszczania węglików oraz zmiany ilości fazy α -Co w osnowie.

W stopie M1 stwierdzono wzrost wielkości ziarna ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania (rys.19).

a)

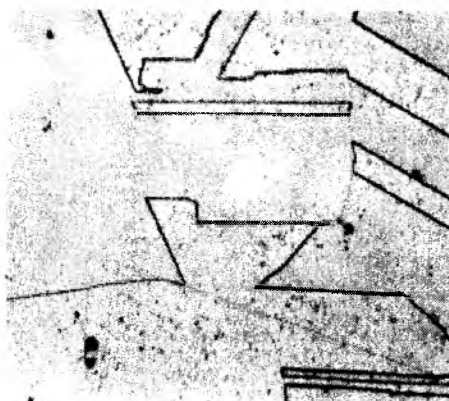


b)



40 μm

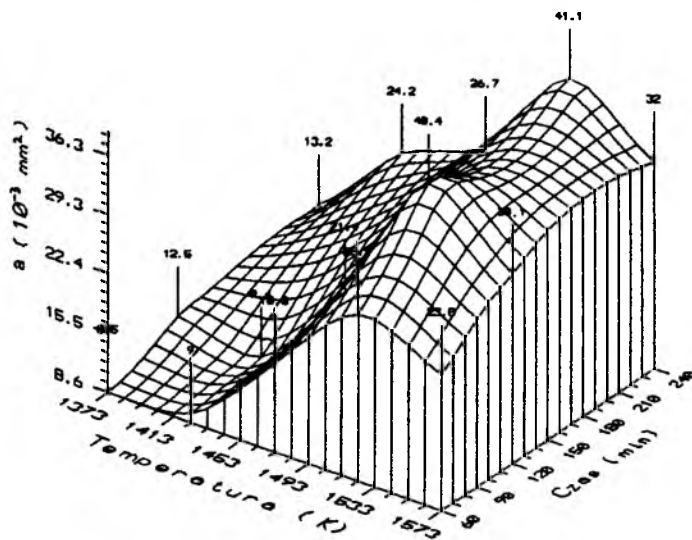
c)



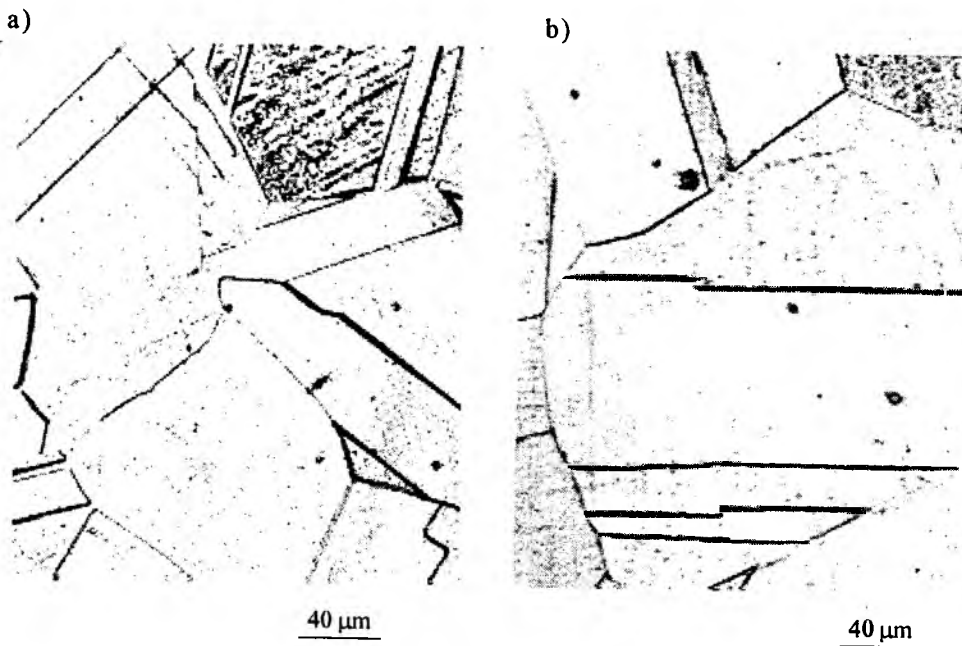
40 μm

Rys.19. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na wielkość ziarna stopu M1 (a) oraz mikrostruktura po przesycańiu: b) 1373 K/2h/woda, c) 1573K/2h/woda; mikr. św.

W stopie M7 do temp. 1523 K następuje rozrost ziarna (rys.20,21).

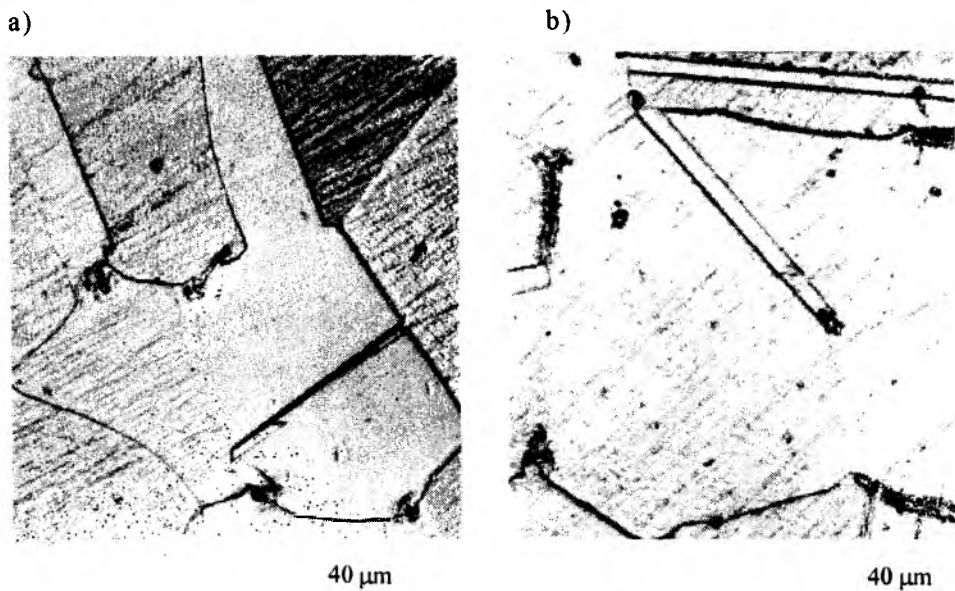


Rys.20. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na wielkość ziarna stopu M7



Rys.21. Mikrostruktura stopu M7 po przesycaniu: a) 1473 K/1h/woda, b) 1473 K/2h/woda; mikr.św.

W temperaturze 1573 K ziarno charakteryzuje się niejednorodną wielkością ($v=0.16$) i krzywoliniowymi granicami. Jego średnia wielkość jest niższa niż dla próbek przesycanych z 1523 K (rys.20). W tej temperaturze już po jednogodzinnym wygrzewaniu nastąpiły miejscowe nadtopienia na granicach ziaren (rys.22).

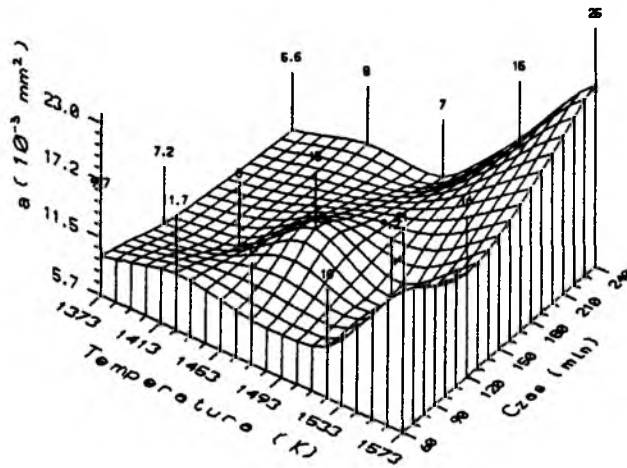


Rys.22. Mikrostruktura stopu M7 po przesycaniu: a) 1573K/1h/woda, b) 1573K/2h/woda; mikr. św.

W dwufazowym stopie M6 zaobserwowano zdecydowany rozrost ziarna ze wzrostem temperatury powyżej 1473K i czasu wygrzewania ponad 2h (rys.23).

W substrukturze przesycanego stopu M6 obserwuje się znaczną ilość błędów ułożenia (rys.24). Na obrazach dyfrakcyjnych zidentyfikowano refleksy od fazy β -Co o osi pasa głównie $\langle 110 \rangle$ (rys.24a÷c). Stwierdzono również refleksy od fazy α -Co (rys.24d÷f). Pojawiają się ponadto refleksy satelitarne oraz pochodzące od innych niż $\langle 110 \rangle$ pasów krystalograficznych, na skutek znacznego zdefektowania struktury. Odległości międzypłaszczyznowe wykazują znaczne odstępstwa od wartości tablicowych w różnych obszarach tych samych próbek.

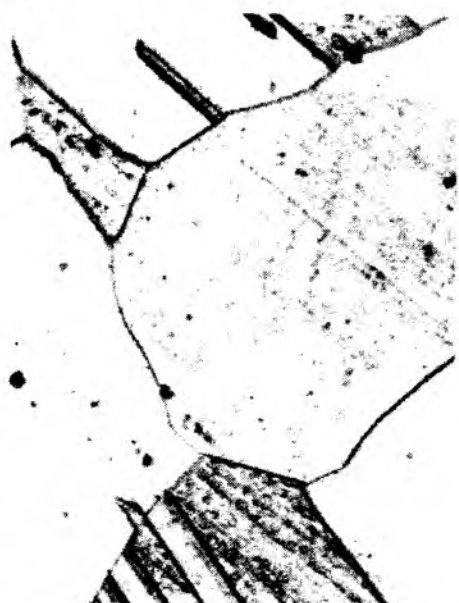
a)



b)

40 μm

c)

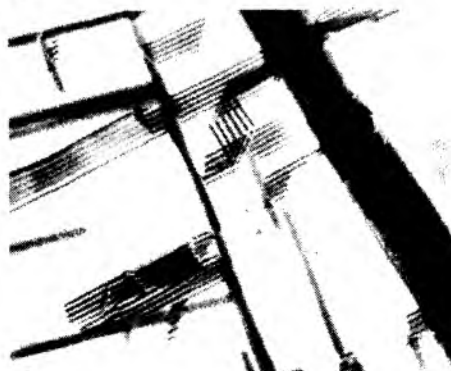
40 μm

Rys.23. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na wielkość ziarna stopu M6 (a) oraz mikrostruktura po przesycaniu: b) 1373K/1h/woda, c) 1573K/4h/woda; mikr.św.

a)

0.5 μm

d)

0.5 μm

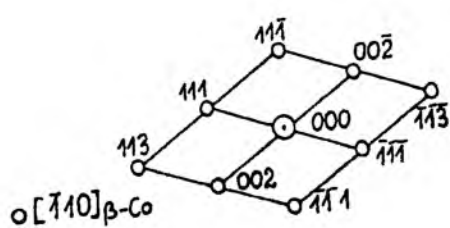
b)



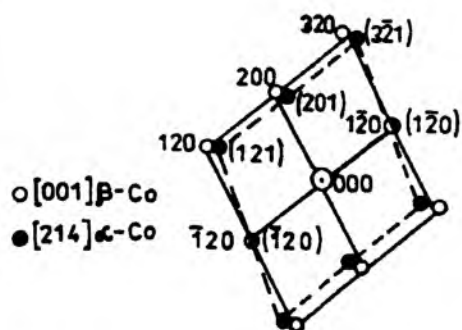
e)



c)

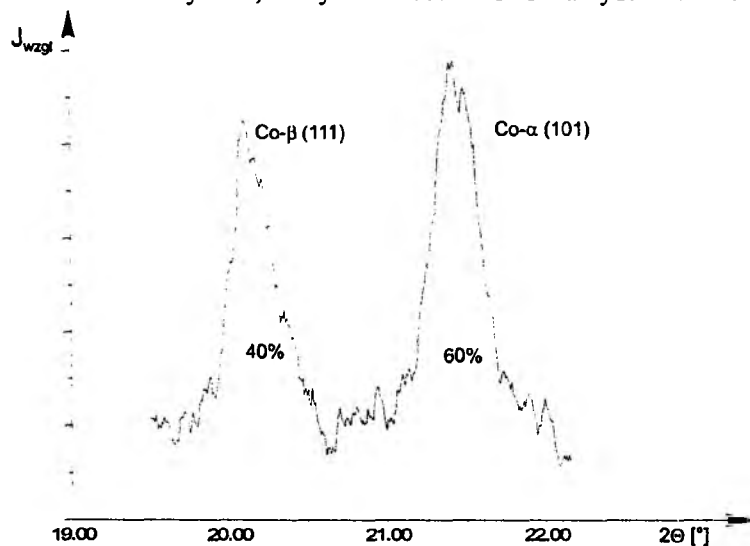


f)

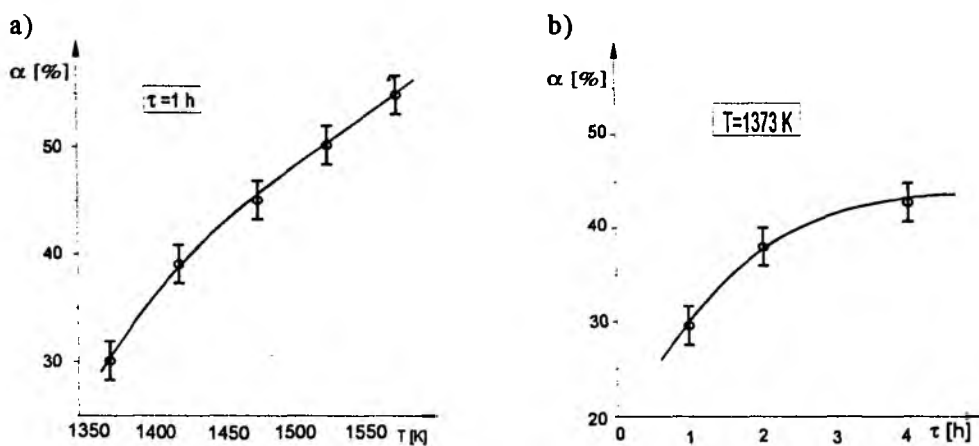


Rys.24. Substruktura stopu M6 po przesycaniu (1473K/2 h/woda): a) i d), dyfraktogramy: b) i e), rozwiązania dyfraktogramów: c) i f); TEM, cienkie folie

Stosując dyfrakcję rtg stwierdzono, że ilość fazy α -Co zależy od parametrów obróbki cieplnej. Obliczono względny udział fazy α -Co dla stopu M6 przesycanego z różnych temperatur (metodykę obliczeń przedstawiono w rozdz.3.3). Przykładowy dyfraktogram użyty do obliczeń przedstawiono na rys.25, a wyniki zestawiono na rys.26 i 27.

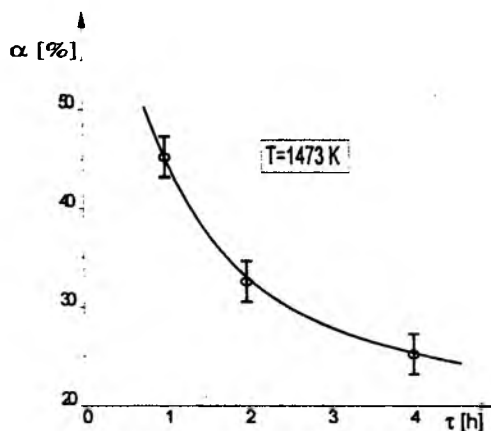


Rys.25. Dyfraktogram stopu M6 po przesycaniu 1573 K/1 h; lampa Mo z filtrem Nb, 40kV/25mA



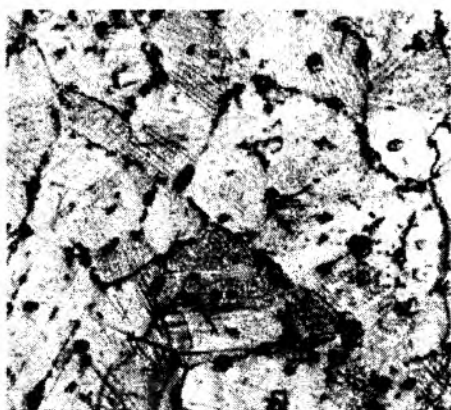
Rys.26. Wpływ temperatury przesycania (a) i czasu przesycania (b) na względny udział fazy α -Co w stopie M6

Ze wzrostem temperatury przesycania ilość fazy α -Co rośnie (rys.26a). Wzrost udziału tej fazy, ale mniej intensywny, obserwuje się również przy wydłużaniu czasu wygrzewania (rys.26b). Wyjątek stanowi przesycanie z temperatury 1473K, podczas którego wraz ze wzrostem czasu wygrzewania udział fazy α -Co maleje (rys.27), czemu towarzyszy powstawanie wydzielin zarówno w obszarach ziaren jak i na granicach (rys.28).



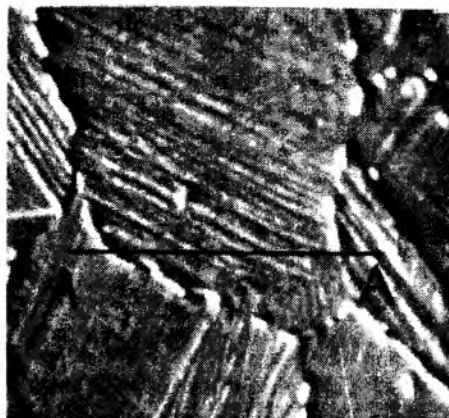
Rys.27. Wpływ czasu wygrzewania na udział ilościowy fazy α -Co w stopie M6 po przesycaniu z temperatury 1473 K

a)



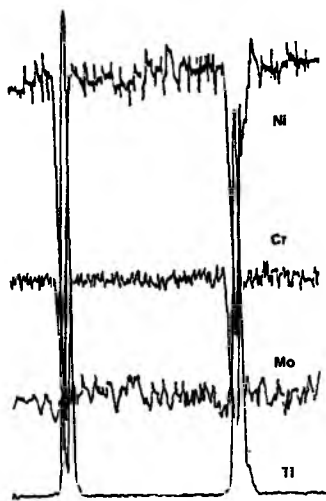
50 μm

b)

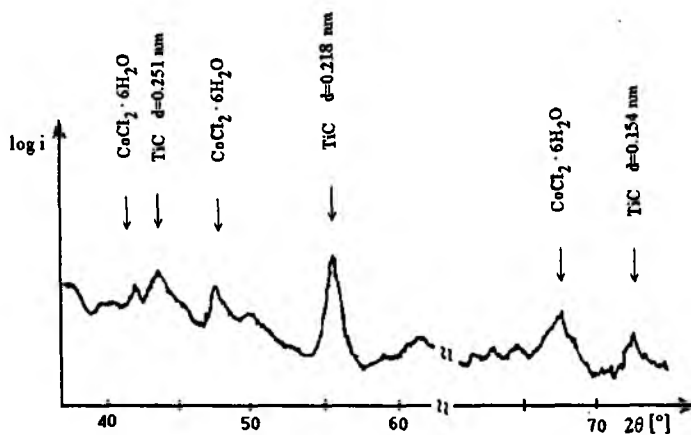


5 μm

c)



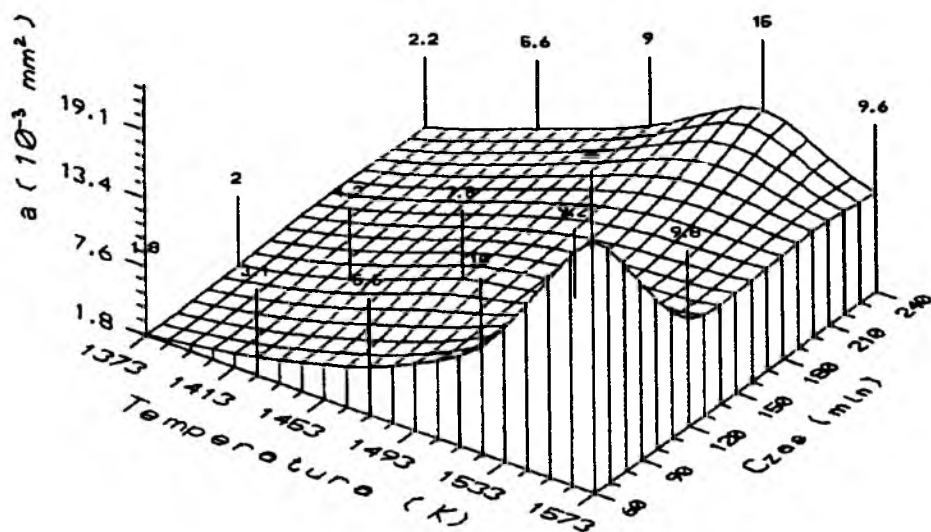
d)



Rys.28. Mikrostruktura stopu M6 po przesycaniu z 1473 K/4h/woda: a) mikr. świetlny, b) SEM, A-A ścieżka do mikroanalizy, c) mikroanaliza; MAR, d) dyfraktogram rtg izolatu; lampa Cu z filtrem Ni, 40kV/40mA

Wydzielenia zidentyfikowano na podstawie analizy punktowej w MAR i dyfrakcji rentgenowskiej jako węgiel tytanu [152].

Próbki ze stopu M2 przed obróbką cieplną oraz poddane przesycaniu z temperatur niższych niż 1423 K charakteryzowały się mniejszym ziarnem niż ze stopów nie zawierających niobu (por. rys.19,20,23 z rys.29). Jest to skutek korzystnego wpływu niobu na hamowanie rozrostu ziarna. Dopiero w wyższych temperaturach hamujące działanie niobu zanikało [153]. Hamowanie rozrostu ziaren jest wynikiem obecności fazy drobnodispersyjnej utrudniającej migrację granic (rys.30).



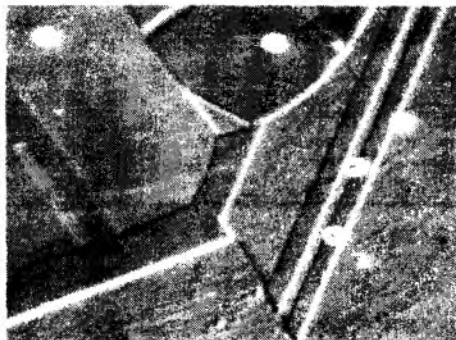
Rys.29. Wpływ temperatury i czasu przesycania na wielkość ziarna stopu M2

Analiza substruktury stopu M2 po przesycaniu z różnych temperatur wykonana w TEM na cienkich foliach potwierdziła obecność bardzo drobnych wydzielen [154] (rys.30,31,32). W próbkach przesycanych z niższych temperatur (1373 K i 1423 K) wydzielania były liczniejsze i występowały na granicach ziaren i na nielicznych pojedynczych dyslokacjach (rys.30,31). Nie obserwowano tych wydzielen w obszarach błędów ułożenia. Po przesycaniu z wyższych temperatur w substrukturze obserwowano wzrost gęstości i wielkości błędów ułożenia natomiast wydzielania były mniej liczne i występowały głównie na dyslokacjach (rys. 32,33,34). Wielkość wydzielen drobnodispersyjnych oszacowano na $10 \div 20$ nm. Wydzielania te są koherentne z osnową o strukturze Al.

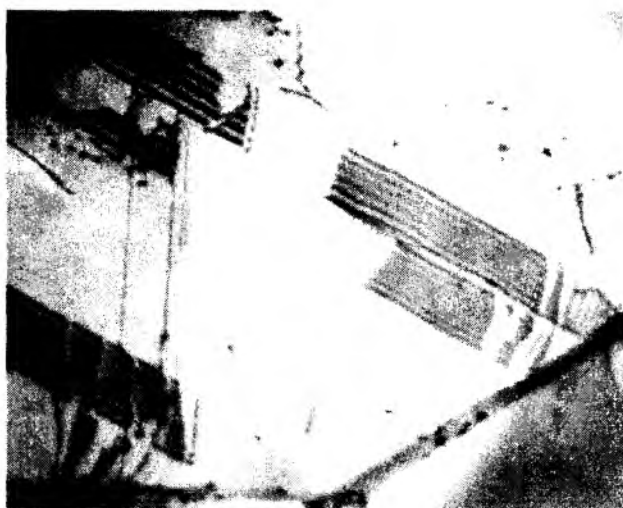
a)

40 μm

b)

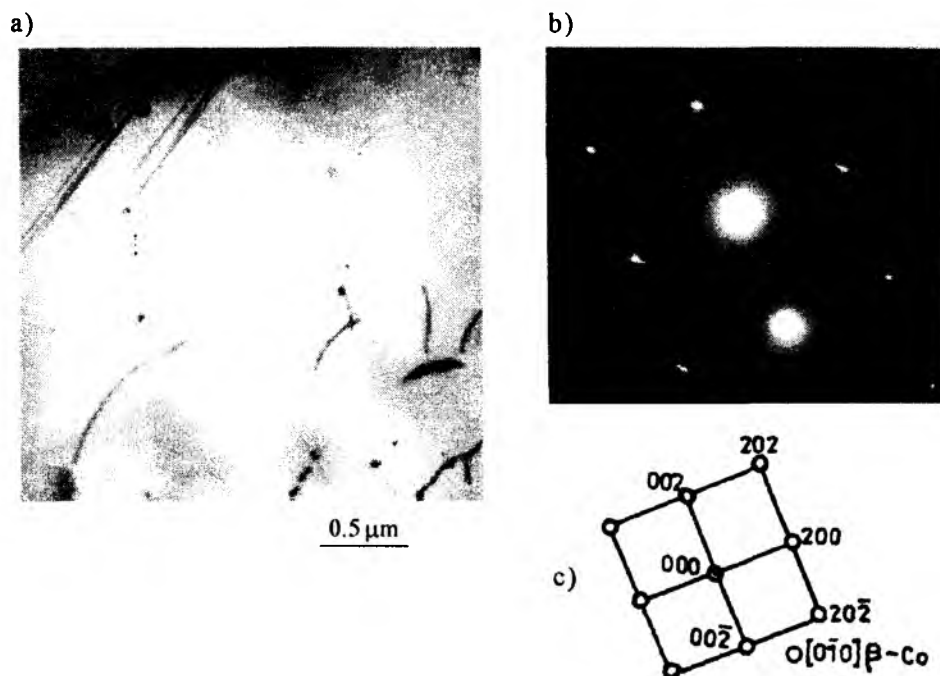
4 μm

c)

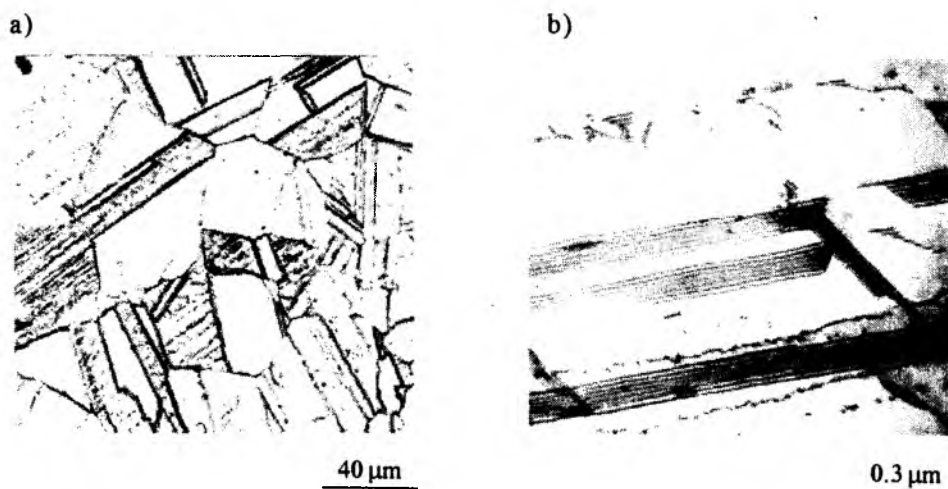
0.6 μm

Rys.30. Mikrostruktura stopu M2 po przesycaniu z 1373 K/1h/woda: a) mikr. świetlny, b) SEM, c) TEM

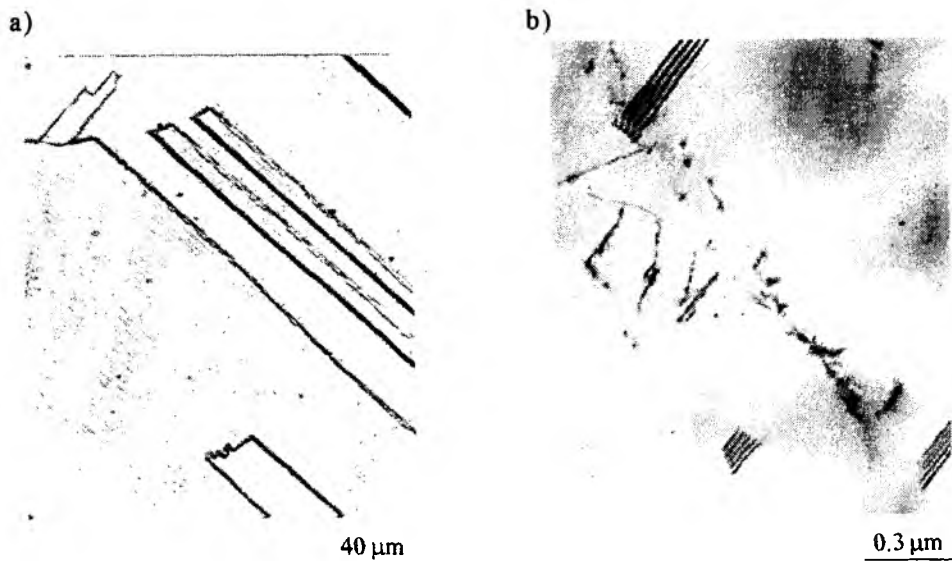
Wraz ze zmniejszaniem się ilości wydzielen wtórnych na granicach ziaren zanika ich hamujące oddziaływanie na rozrost ziarna. Największy rozrost zaobserwowano przy obróbce cieplnej w 1573 K (rys.33).



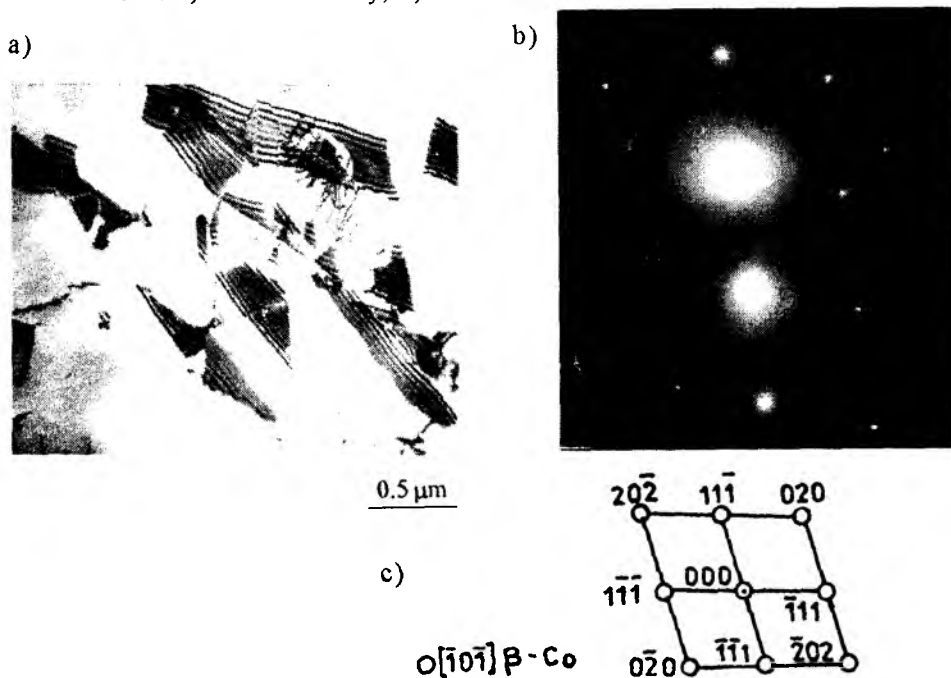
Rys.31. Substruktura stopu M2 przesycanego z 1373 K/1h/woda: a) pojedyncze błędy ułożenia oraz drobne wydzielenia na granicach ziaren i dyslokacjach, b) dyfraktogram, c) rozwiązanie dyfraktogramu; TEM, cienka folia



Rys.32. Mikrostruktura i substruktura stopu M2 po przesycaniu z 1473K/1h/woda: a) mikr. świetlny, b) TEM



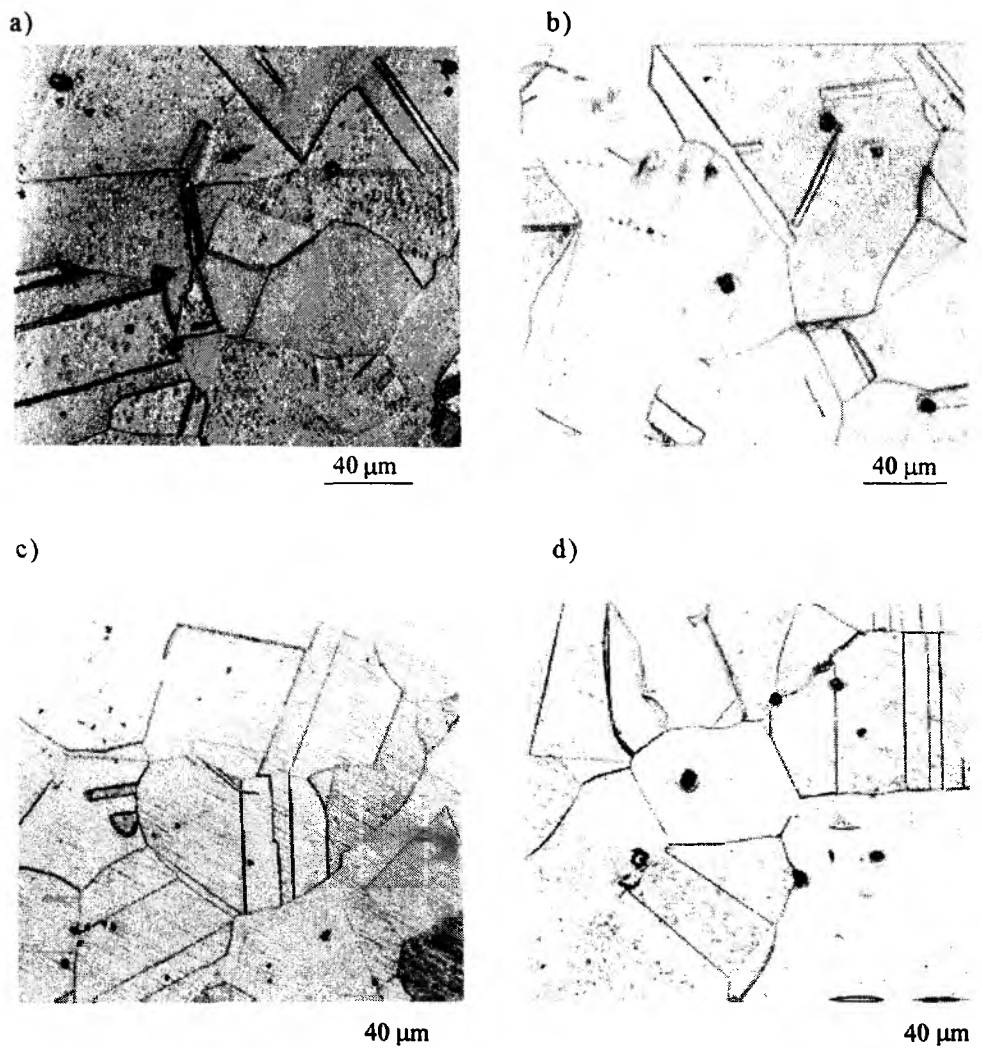
Rys.33. Mikrostruktura i substruktura stopu M2 po przesycaniu z 1573K/1h/ woda: a) mikr. świetlny, b) TEM



Rys.34. Substruktura stopu M2 przesycanego z 1573 K/1h/woda: a) błędy ułożenia i dyslokacje oraz nieliczne wydzielienia drobnodispersyjne, b) dyfraktogram, c) rozwiązanie dyfraktogramu; TEM, cienka folia

Wpływ starzenia na strukturę

Starzenie w 1023 K przez 5 h przeprowadzono dla przesyconych stopów M1, M2 i M6. Ponadto dla stopu M2 przeprowadzono starzenie w tej samej temperaturze przez 100 h. Na obrazach mikroskopowych stopu M1 widoczne są ziarna o zróżnicowanej wielkości z licznymi bliźniakami wyżarzania (rys.35).



Rys.35. Mikrostruktura stopu M1 po: a) przesycaaniu 1373 K/2 h, b) przesycaaniu 1373 K/2 h i starzeniu 1023 K/5h, c) przes.1473 K/2h, d) przesycaaniu 1473 K/2h i starzeniu 1023 K/5 h; mikr. św.

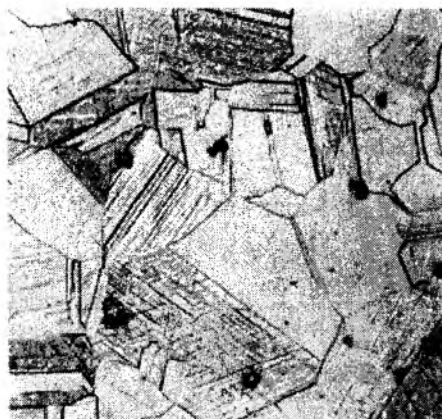
W strukturze stopu M2 po starzeniu 5 h, oprócz wydzieleni pierwotnych i bliźniaków wyżarzania liczniejszych niż po przesycaniu, widać charakterystyczne linie poślizgów powodujące relief na powierzchni ziaren po trawieniu oraz bardzo drobne wydzielenia wtórne (rys.36,37).

a)



40 μm

b)



40 μm

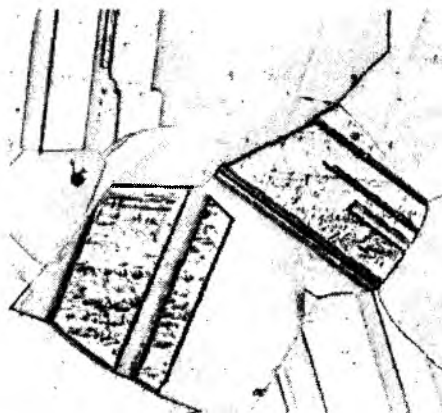
Rys.36. Mikrostruktura stopu M2 po: a) przes. 1373K/2h, b) przes. 1373K/2h i starz. 1023K/5h; mikr. św.

a)



40 μm

b)

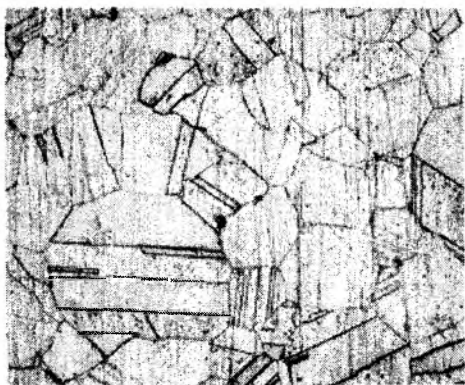


40 μm

Rys.37. Mikrostruktura stopu M2 po: a) przes. 1473 K/2 h, b) przes. 1473 K/2 h i starz. 1023 K/5 h; mikr. św.

Po starzeniu 100 h ziarno jest nadal niejednorodne pod względem wielkości, silnie zbliźnionzone. Widoczne są także bardzo drobne wydzielienia wtórne. W substrukturze widoczne są liczne błędy ułożenia (rys. 38).

a)

40 μm

b)

10 μm

c)

0.5 μm

Rys.38. Mikrostruktura stopu M2 po przesycaniu 1373 K/2 h i starzeniu 1023K/100 h: a) mikr.św., b) SEM, c) TEM

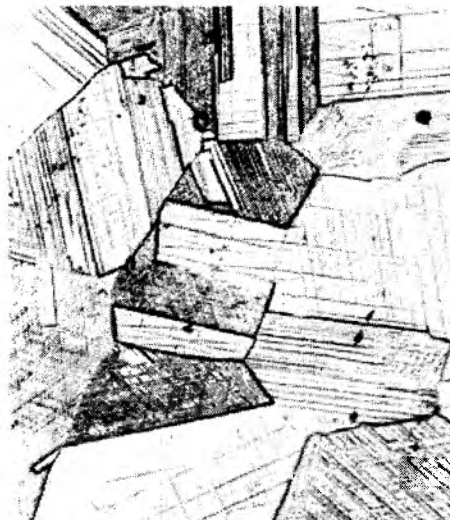
Z powodu dużej dyspersji i małych rozmiarów wydzieleń, nie udało się otrzymać elektronowego obrazu dyfrakcyjnego pozwalającego ich na identyfikację.

Mikrostruktura stopu M6 po starzeniu, obserwowana na mikroskopach świetlnym i skaningowym nie różni się od struktury po przesycaaniu (rys.39).

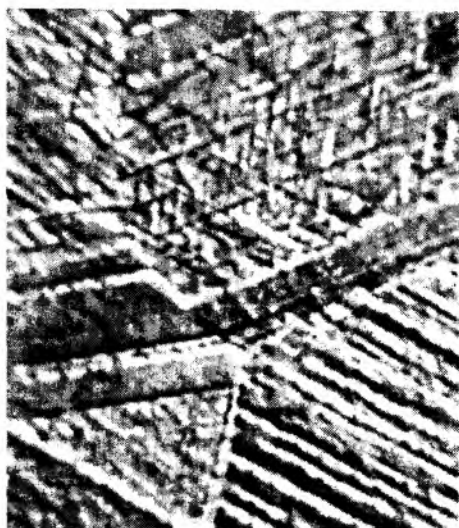
a)

40 μm

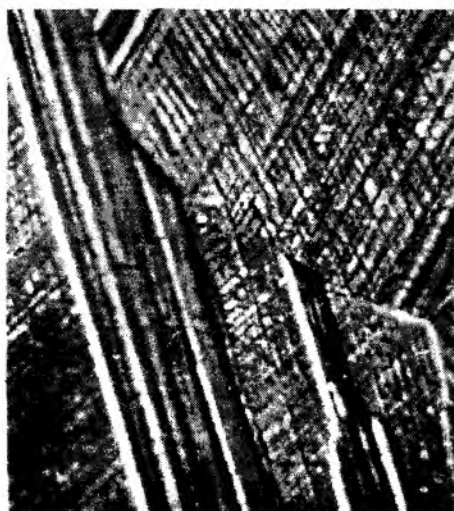
b)

40 μm

c)

5 μm

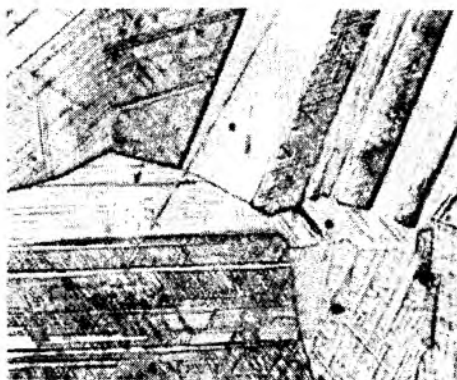
d)

5 μm

e)

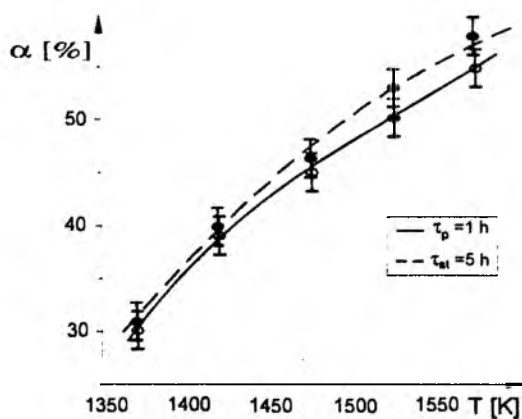
40 μm

f)

40 μm

Rys.39. Mikrostruktura stopu M6 po: a) przes.1473K/2h; mikr.św., b) przes. 1473 K/2h i starzeniu 1023 K/5h; mikr. św., c) przes.1473 K/2h; SEM, d) przes.1473 K/2h i starzeniu 1023 K/5h; SEM, e) przes.1573 K/2 h, mikr. św., f) przes.1573 K/2 h i starzeniu 1023 K/5 h; mikr. św.

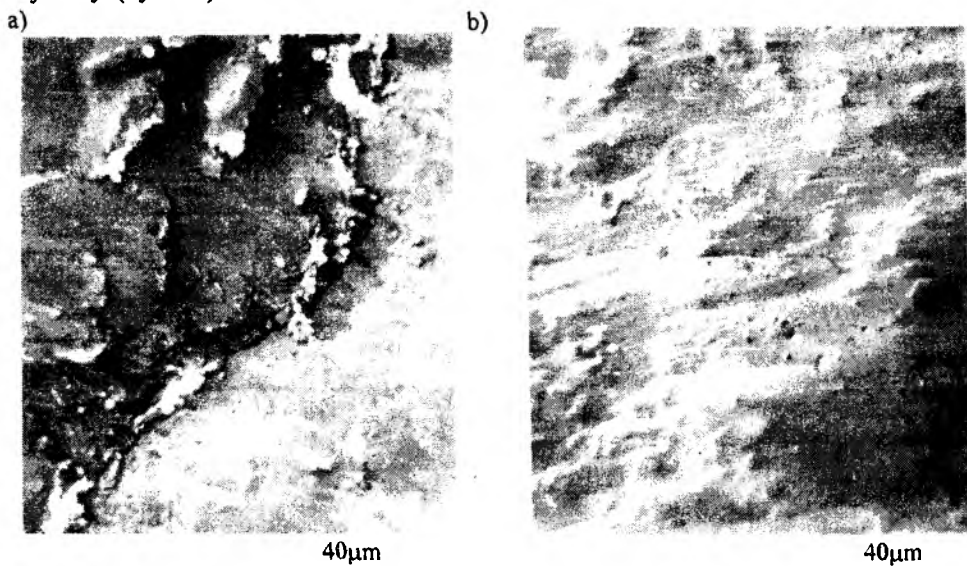
W próbkach ze stopu M6 po starzeniu zaobserwowano niewielki wzrost udziału fazy α -Co w efekcie zmiany składu chemicznego osnowy. Udział tej fazy w stopie po starzeniu nie przekroczył 70% (rys.40).



Rys.40. Wpływ starzenia na ilość fazy α w stopie M6

3.5. BADANIA WPŁYWU ODKSZTAŁCENIA NA ZIMNO NA STRUKTURĘ STOPÓW KOBALTU

W wyniku odkształcania plastycznego na zimno uzyskano umocnienie stopów w stopniu zależnym od wielkości odkształcenia oraz stanu wyjściowego materiału (stopnia przekucia). Przy odkształceniu przekraczającym 50% następowało pękanie próbek. Złomy miały charakter plastyczny (rys.41).



Rys.41. Złom plastyczny przy $\epsilon=0.52$ dla stopu M6 o stopniu przekucia:
a) K=11, b) K=72; SEM

Na obrazach mikroskopowych struktur stopów wyraźnie widoczne są pasma poślizgu w odkształconych ziarnach (rys.42,43).

Substruktura badanych stopów kobaltu jest charakterystyczna dla materiałów o małej EBU. W próbkach odkształconych na zimno stwierdzono znacznie mniejszą ilość błędów ułożenia niż w próbkach przesyconych [155] (por. np. rys. z rozdz.3.4 z rys.44a,49). Wzrasta natomiast gęstość dyslokacji, ale bez efektu tworzenia się struktur komórkowych [156]. We wszystkich próbkach odkształconych widoczne są w strukturze pasma poślizgów oraz sploty i spiętrzenia dyslokacji o gęstości rosnącej z wielkością odkształcenia (rys.44÷46,47,49). Obserwuje się również bliźniaki odkształcania.

a)

40μm

b)

40μm

Rys.42. Mikrostruktura stopu M1 po zgnioście: a) $\epsilon=0.12$, b) $\epsilon=0.4$;

40μm

Rys.43. Mikrostruktura stopu M6 po walcowaniu, $\phi=0.3$;

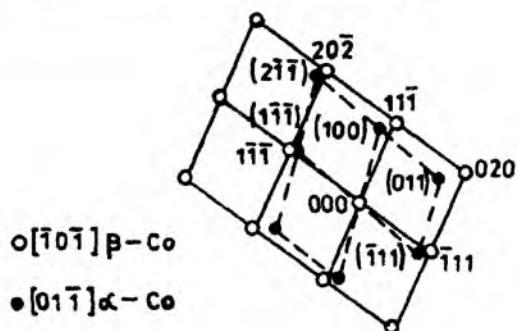
a)



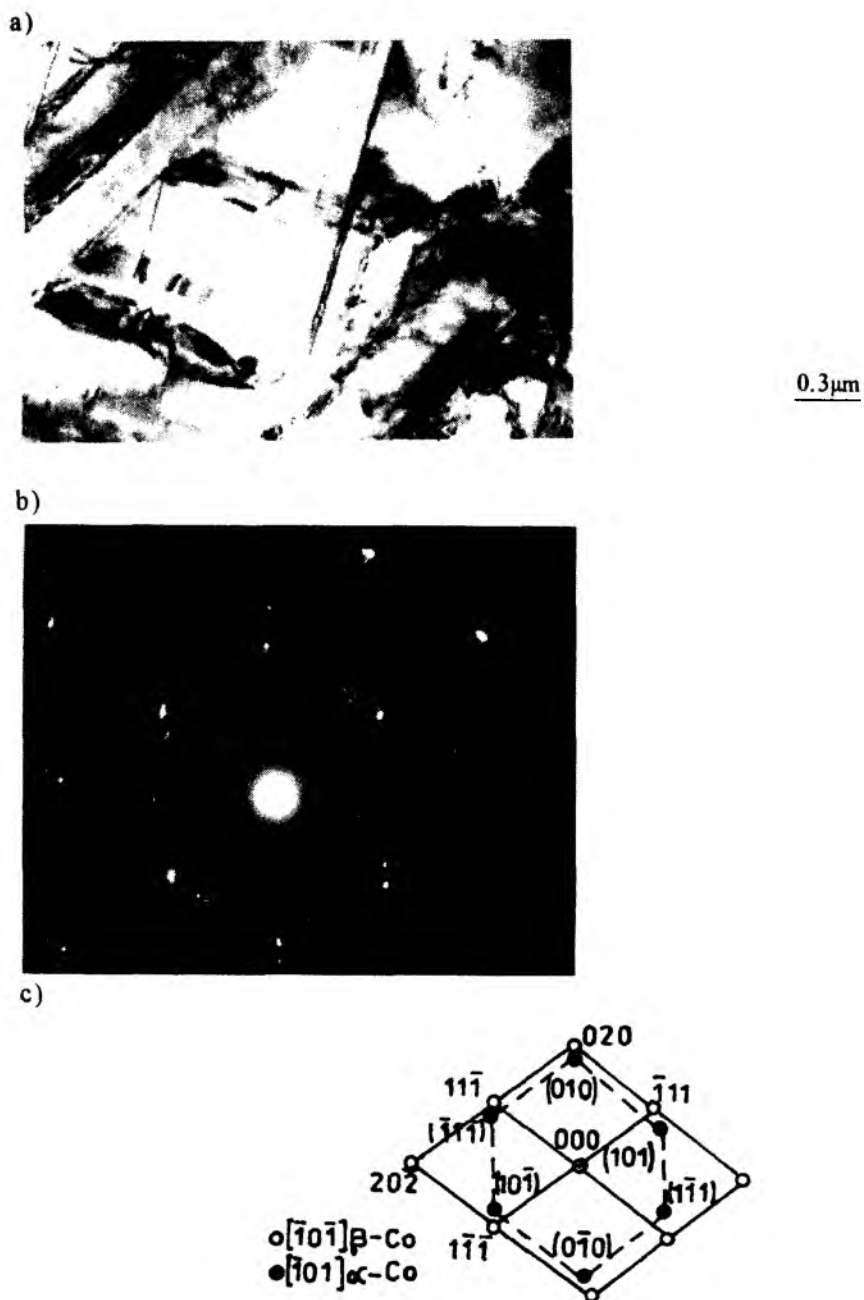
b)



c)



Rys.44. Substruktura stopu M6 po odkształcaniu, $\epsilon=0.1$, a) błędy ułożenia i bliźniaki odkształcenia, b) dyfraktogram, c) rozwiązanie dyfrakcji; TEM, cienka folia

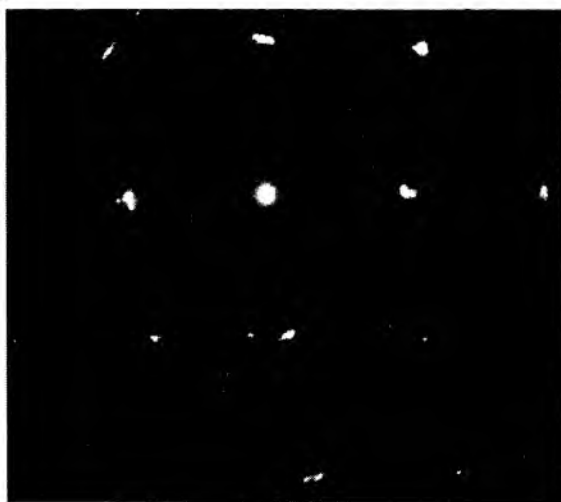


Rys.45. Substruktura stopu M6 po odkształceniu, $\epsilon=0.3$: a) pasma poślizgów i bliźniaki odkształcenia, b) dyfraktogram, c) rozwiązanie dyfrakcji, TEM, cienka folia

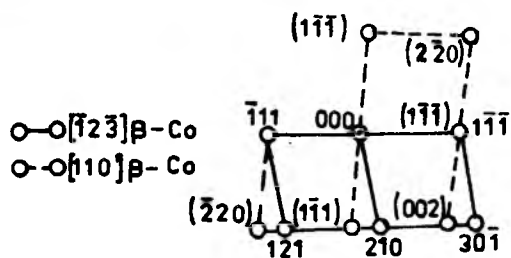
a)

0.3 μm

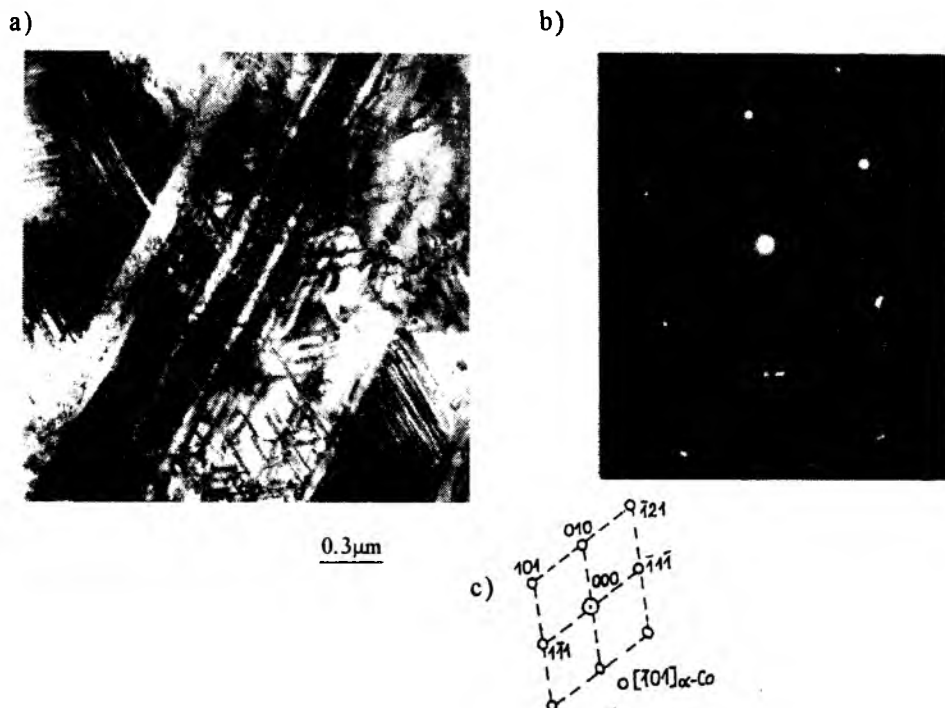
b)



c)

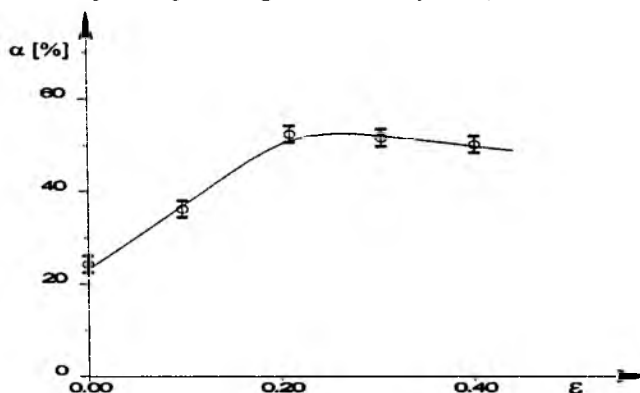


Rys.46. Substruktura stopu M6 po odkształcaniu, $\epsilon=0.4$: a) liczne skupiska dyslokacji i pasma poślizgu oraz bliźniaki odkształcenia, b) dyfraktogram, c) rozwiązanie dyfrakcji; TEM, cienka folia



Rys.47. Substruktura stopu M6 po odkształcaniu $\epsilon=0.4$ (a), dyfraktogram (b), rozwiązanie dyfrakcji (c); TEM, cienka folia

Skład fazowy stopów jakościowo nie uległ zmianom. Badany szczegółowo stop M6 jest dwufazowy. Ilość fazy α rośnie ze stopniem odkształcenia do $\epsilon=0.2$, dla wyższych odkształceń nieznacznie maleje, co stwierdzono dyfrakcją rentgenowską (rys.48).



Rys.48. Wpływ stopnia odkształcenia ϵ na procentowy udział fazy α -Co w stopie M6

Dyfraktogramy elektronowe [154,155] potwierdziły obecność dwóch faz (β -Co i α -Co), przede wszystkim w obszarach dużych bliźniaków (rys.44,45,47). Morfologicznie faza α w tych obszarach jest typu martenzytu listwowego.

Określono dla fazy β -Co oś pasa typu $\langle 100 \rangle$ lub $\langle 110 \rangle$ (rys.44÷46), a dla fazy α -Co oś typu $\langle 101 \rangle$ (rys.44,45,47). Pomiedzy fazami zaobserwowano zależności krystalograficzne (z odchyleniami co najwyżej kilku stopni) typu:

$$\{111\}_{\beta\text{-Co}} \parallel \{111\}_{\alpha\text{-Co}} \quad ; \quad \langle 101 \rangle_{\beta\text{-Co}} \parallel \langle 011 \rangle_{\alpha\text{-Co}} \quad (10)$$

Przy odkształceniach $\varepsilon=0.3$ i $\varepsilon=0.4$ stwierdzono znaczne rozmycie refleksów dyfrakcyjnych oraz obecność podwójnych i potrójnych refleksów satelitarnych od tych samych płaszczyzn krystalograficznych, z powodu znacznej ilości bliźniaków i dużej gęstości defektów [157] (rys.46).

W jednofazowych stopach M1 i M2 odkształcanie na zimno nie wywołuje przemiany $\beta \rightarrow \alpha$. Obserwuje się tylko zmianę gęstości dyslokacji i pasm poślizgu wraz ze wzrostem odkształcenia (rys.49).

a)

0.3 μm

b)

0.8 μm

Rys.49. Substruktura stopów po odkształceniu: a) M1, $\varepsilon = 0.1$, b) M2, $\varepsilon = 0.3$; TEM, cienka folia

3.6. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH

W oparciu o analizę danych literaturowych odnośnie warunków obciążeń i naprężeń w stawie biodrowym po alloplastyce bezcementowej (rozdz. 2.2.4) stwierdzono, że dla wytworzonych stopów doświadczalnych należy określić wpływ stopnia odkształcenia na gorąco i umocnienia na zimno na właściwości wytrzymałościowe materiałów (przede wszystkim na plastyczność) oraz wyznaczyć wytrzymałość na zmęczenie mechaniczne. Następnie zweryfikować wyniki badań zmęczeniowych na wykonanych do celów badawczych trzpieniach endoprotezy stawu biodrowego.

Właściwości wytrzymałościowe

Podatność do kucia określono w próbie technologicznej kucia swobodnego na gorąco [125]. Stwierdzono, że najlepszą podatnością do kucia cechuje się stop M6, dla którego przy stopniu przekucia $K=72$ nie obserwowano jeszcze pęknięć, niższą stopy M1 i M2, dla których uzyskano $K=60$, natomiast stop M7 pękał już przy $K=20$. Powstawanie pęknięć wewnętrznych w stopie M7 jest prawdopodobnie spowodowane selektywnym utlenianiem wewnętrznym tytanu rozpuszczonego w osnowie. W pozostałych stopach o podatności do kucia decydowały: jednorodność materiału uzyskana po wstępnym kuciu wlewków (stopień segregacji strefowej i nierównomierność wielkości ziarna) oraz różnice składu chemicznego.

Przy niskim stopniu przekucia najlepszą plastyczność uzyskano dla stopu M2 ($A_5=37\%$, tabl.8). Wraz ze stopniem przekucia zmienia się podatność do umocnienia stopów. Granica plastyczności rośnie ze stopniem przekucia: dla stopu M1 o $\sim 220\%$, dla stopu M2 o $\sim 210\%$, dla stopu M6 przyrost jest najmniejszy, około 150% . (tablica 8). Obserwuje się wzrost twardości o około 60 HV i bardzo drobne ziarno przy najwyższym stopniu przerobu (G10).

Badane stopy umacniają się przez odkształcanie na zimno. Ze stopniem odkształcenia rośnie naprężenie uplastyczniające (rys.50,51,52, tabl.8) oraz twardość (rys.50). Przyrost naprężenia σ nie jest liniowy. Dla wszystkich stopów na wykresie $\log \sigma_p = f(\log \epsilon)$ występuje załamanie przy $\epsilon \approx 0.1$ (rys.51), a więc umocnienie zachodzi z różną intensywnością, ze skokowo zmiennym wykładnikiem n w równaniu opisującym za-

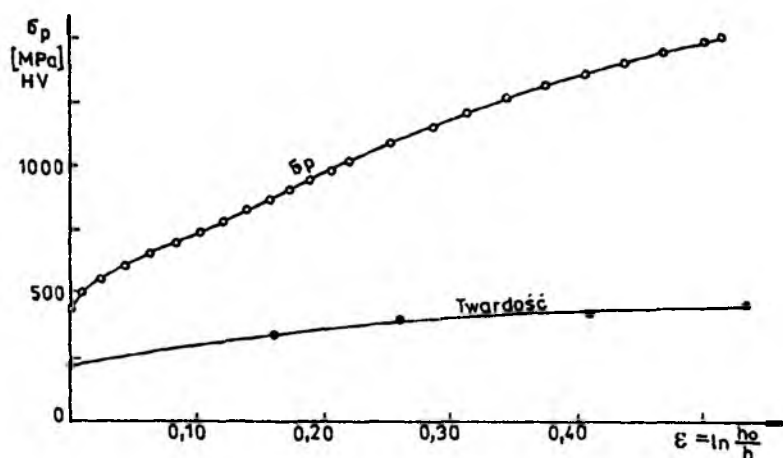
leżność naprężenia uplastyczniającego σ_p od wartości rzeczywistego odkształcenia ε :

$$\sigma_p = c\varepsilon^n \quad (11)$$

gdzie: c , n - stałe zależne od materiału.

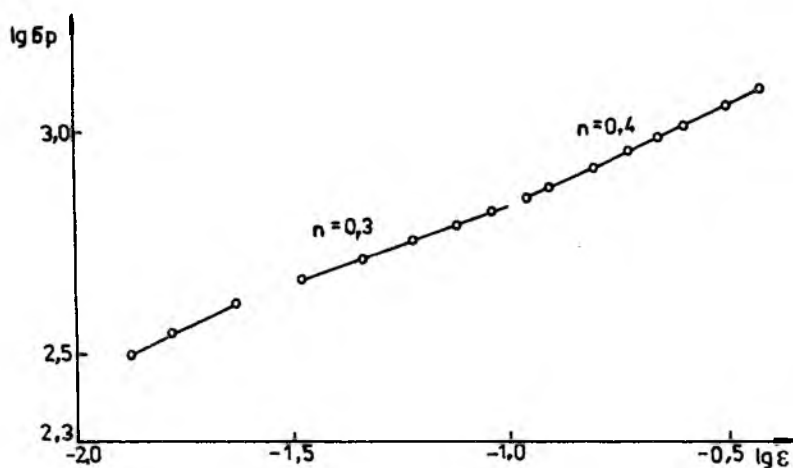
Tablica 8. Właściwości wytrzymałościowe stopów doświadczalnych

Stop i stan	Próba rozciągania			Próba ściskania	
	R_m [MPa]	$R_{0,2}$ [MPa]	A_5 [%]	$R_{0,2}$ [MPa]	σ_p [MPa]
M1, $K=13$, $\varphi=0$	800	350	25	450	—
$K=22$	-	-	-	544	-
$K=33$	-	-	-	776	-
$K=60$	-	-	-	1000	-
umocniony, $\varphi=0.3$	1215	1150	5	—	1180
M2, $K=11$, $\varphi=0$	850	340	37	375	—
$K=20$	-	-	-	385	-
$K=36$	-	-	-	520	-
$K=65$	-	-	-	790	-
umocniony, $\varphi=0.3$	930	740	17	—	1400
M6, $K=11$, $\varphi=0$	710	245	20	320	—
$K=21$	-	-	-	350	-
$K=38$	-	-	-	390	-
$K=70$	-	-	-	500	-
umocniony, $\varphi=0.3$	1130	920	6	—	1180
M7, $K=14$, $\varphi=0$	725	212	22	492	—

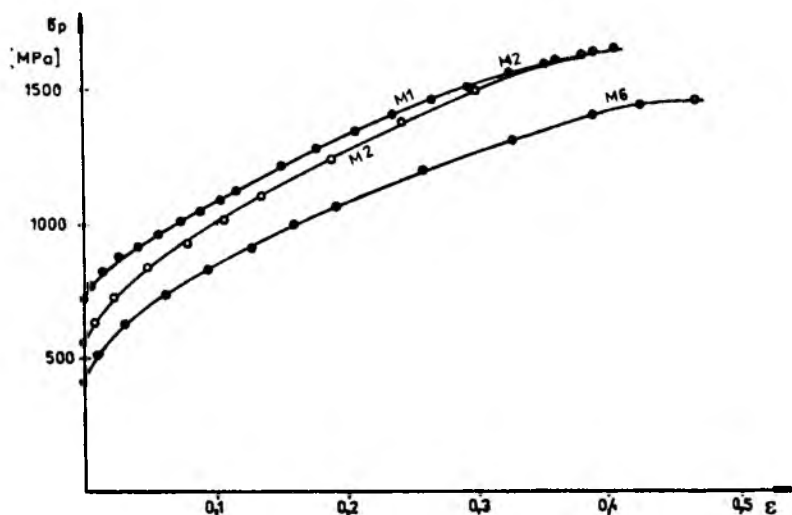


Rys.50. Krzywe umocnienia oraz twardości stopu M1 o stopniu przekucia $K=13$ odkształcanego plastycznie na zimno w próbie jednoosiowego ściskania

Wykładnik ten wynosi około 0.3 dla odkształcenia poniżej 0.1 oraz $0.4 \div 0.5$ dla odkształceń wyższych dla wszystkich badanych stopów przy różnych stopniach przekucia.



Rys.51. Krzywa umocnienia stopu M6 (K=11) we współrzędnych logarytmicznych; wartości n wyznaczone z nachyleń odcinków prostoliniowych

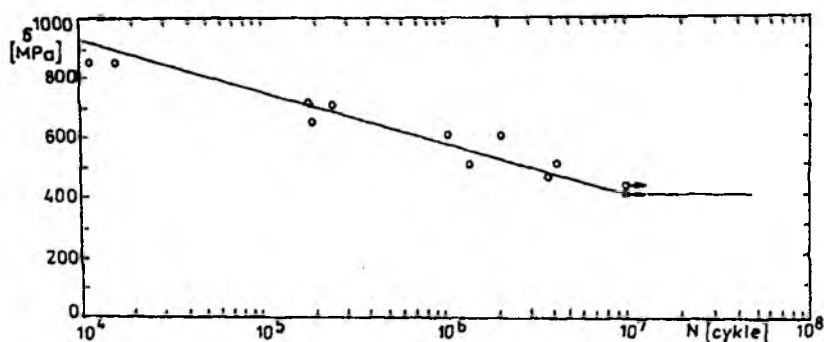


Rys.52. Krzywe umocnienia stopów M1, M2 i M6 odkształconych plastycznie na zimno w próbie jednoosiowego ściskania; stopień przekucia stopów: $K_{M1}=33$, $K_{M2}=38$, $K_{M6}=39$

Maksymalne odkształcenie, jakie udało się uzyskać w statycznej próbie jednoosiowego ściskania, wynosi dla stopu M1 60% natomiast dla stopów M2 i M6 - około 40%.

Wytrzymałość na zmęczenie

W wyniku badań wytrzymałości zmęczeniowej na próbkach płaskich wyznaczono krzywe Wöhlera i wytrzymałość na zmęczenie stopów M1, M2 i M6. Otrzymano: dla stopu M1: $Z_{rj} \approx 450$ MPa, dla stopu M2: $Z_{rj} \approx 400$ MPa (rys.53), dla stopu M6: $Z_{rj} \approx 440$ MPa.

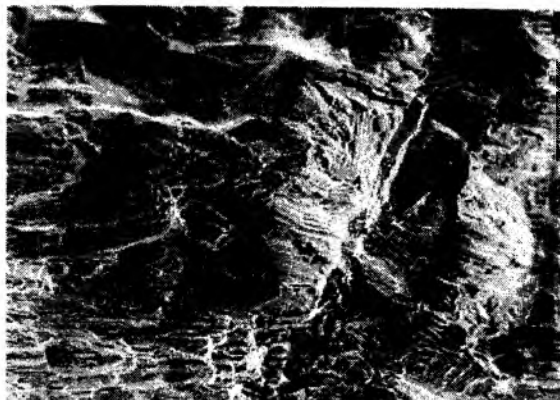


Rys.53. Wykres zmęczeniowy Wöhlera dla stopu M2 [142]

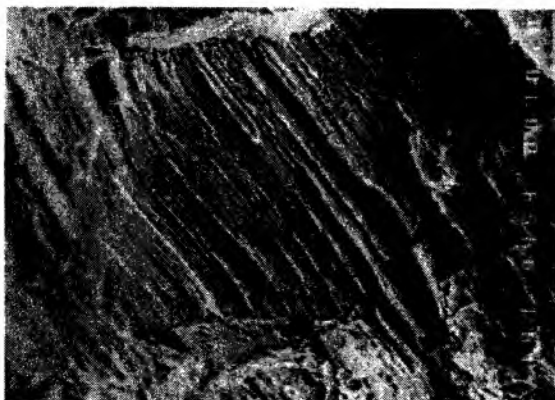
Złomy zmęczeniowe mają charakter mieszany - obserwuje się strefy transkrystaliczne plastyczne i łupliwe (rys.54,55). Widoczne są układy wgłębień i wypukłości charakterystyczne dla pęknięcia plastycznego (rys.54,55a,b) oraz prążki charakterystyczne dla pęknięcia łupliwego (rys.55c). Obserwuje się także liczne uskoki oraz lokalne odkształcenia i pęknięcia wtórne po granicach ziaren o różnej wielkości i zasięgu.

Złomy mieszane powstają w wyniku działania różnorodnych lokalnych mechanizmów pęknięcia [143,158]. W badanych stopach obecność bliźniaków i dyslokacji sprzyja powstawaniu złomu łupliwego natomiast lokalnie występujące wtrącenia i naprężenia sprzyjają pękaniu plastycznemu.

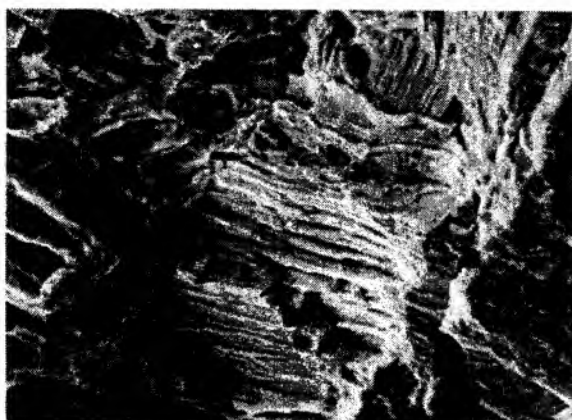
a)

33μm

b)

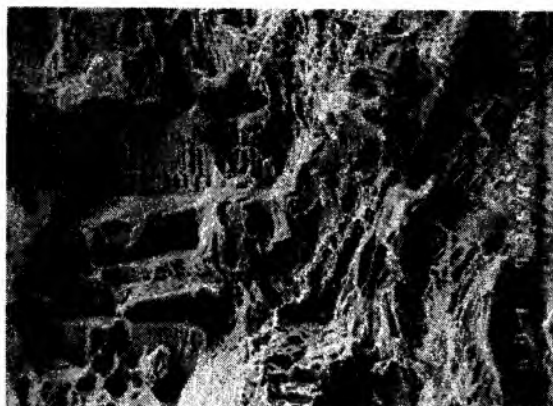
13μm

c)

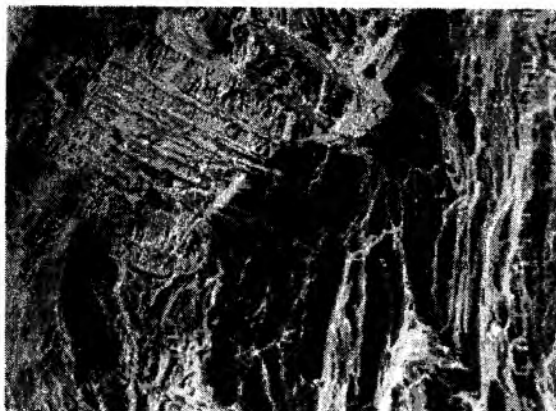
12μm

Rys.54. Złomy zmęczeniowe charakterystyczne dla stopu M1; $N=3.42 \times 10^6$ cykli, $\sigma_{\max} = 500$ MPa, SEM

a)

17μm

b)

17μm

c)

8 μm

Rys.55. Złomy zmęczeniowe charakterystyczne dla stopu M6; $N=7.23 \times 10^6$ cykli, $\sigma_{\max} = 430$ MPa, SEM

Badania symulacyjne wytrzymałości zmęczeniowej wykonano na trzpieniach endoprotez ze stopów M2 i M6 (rys.9).

Trzpień o powierzchniach piaskowanych zachowały po próbach pierwotną geometrię i nie stwierdzono na nich śladów odkształceń, mikropęknięć czy zmian korozyjnych. Jeden z badanych trzpieni ze stopu M6, który na skutek wady technologicznej uległ trwałemu odkształceniu przy mniejszej liczbie cykli, posłużył za materiał do oceny charakteru pęknięcia zmęczeniowego.

Obserwacje powierzchni grzbietu w strefie graniczącej z uchwytem, a więc maksymalnie wyętej podczas zginania ze skręcaniem, ujawniły brak śladów odkształcenia plastycznego w otoczeniu pęknięć przy równoczesnym wystąpieniu wyraźnych przemieszczeń mikroobjętości materiału względem siebie (rys.56a,b). Na wielu odcinkach pęknięcia posiadają uskoki typowe dla kruchego pęknięcia po płaszczyznach łupliwości (rys.56). Przy obserwacjach w SEM na przełomie można wyróżnić strefę pęknięcia o powierzchni pokrytej warstwą tlenków (rys.56c), a bezpośrednio pod nią uskok o morfologii powierzchni charakterystycznej dla ogniska zmęczeniowego (rys.56d).

Mikrostrukturalnie stop wykazuje budowę poliedryczną o dość drobnym, ale zróżnicowanym pod względem wielkości ziarnie (rys.57). Niska energia błędu ułożenia tego typu materiału powoduje intensywne spiętrzanie defektów struktury indukowanych odkształceniem plastycznym już na etapie wytwarzania trzpieni.

Ziarna roztworu cechuje wysoka gęstość pasm poślizgu, a w substrukturze - błędów ułożenia i bliźniaków odkształcenia. Intensywne umocnienie zdecydowanie ogranicza podatność plastyczną materiału i sprzyja inicjowaniu kruchych, krystalograficznie uwarunkowanych pęknięć. Przy zbliżaniu się do obszaru maksymalnego wyężenia materiału wzrasta gęstość i zasięg pęknięć. Potwierdza się bezpośredni wpływ spiętrzeń i przecięć pasm poślizgu na lokalizację miejsc inicjacji mikropęknięć (rys.57).

a)

12 μ m

b)

17 μ m

c)

0.2mm

d)

20 μ m

Rys.56. Morfologia powierzchni: grzbietu trzpienia w strefie złomu - a,b;
pęknięć po próbie zmęczeniowej - c,d; SEM

a)

0.1mm

b)

0.1mm

c)

0.1mm

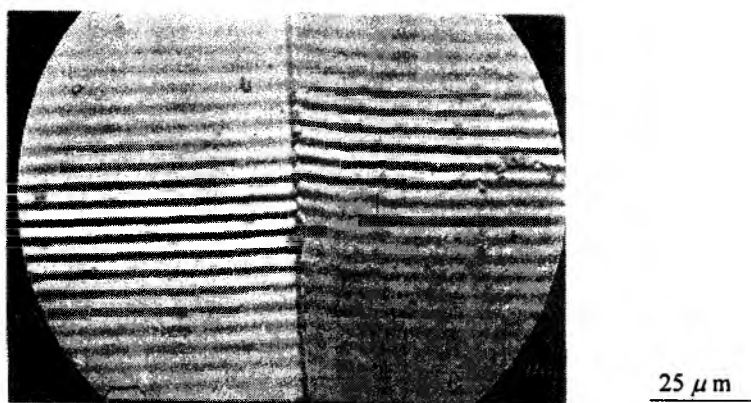
d)

50μm

Rys.57. Mikrostruktura trzpienia ze stopu M6 w strefie przełomu, przekrój
wzdłużny, mikr. świetlny

3.7. BADANIA ODPORNOŚCI NA KOROZJĘ

Badane stopy Co-Cr-Ni-Mo należą do grupy samopasywujących się. W warunkach otoczenia (na powietrzu) samorzutnie pokrywają się warstwą tlenkową o grubości poniżej 1 nm. W roztworach, w przedziale potencjałów pasywacji, na stopach tworzy się tlenkowa warstwa pasywna o grubości 1÷4 nm (grubość warstw mierzono na mikroskopie interferencyjnym, rys.58).

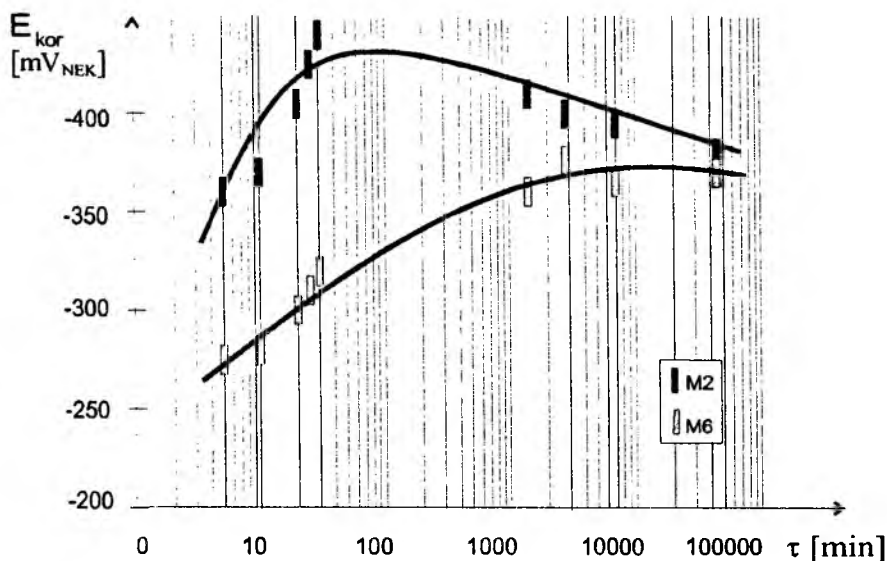


Rys.58. Pomiar interferencyjny grubości warstwy pasywnej na stopie kobaltu; część lewa -powierzchnia bez warstwy, część prawa - warstwa pasywna; mikr. interferencyjny, światło białe

Dla doświadczalnych stopów na osnowie kobaltu badania składu warstwy pasywnej nie były prowadzone. Stwierdzono jedynie jej amorficzność (metodą rozpraszania niskokątowego na dyfraktometrze rtg.).

Potencjał korozji swobodnej (w warunkach bezprądowych) mierzony dla stopów M1, M2, M6 i M7 w wodnym roztworze słabo zasadowym zawierającym jony Cl^- dla stopów M1 i M2 zawiera się w przedziale $E_{\text{kor}} = -0.27 \div -0.38 \text{ V}_{\text{NEK}}$, a dla M6 i M7 $E_{\text{kor}} = -0.4 \div -0.45 \text{ V}_{\text{NEK}}$. [138].

Pasywacja chemiczna w 30% wodnym roztworze HNO_3 zmienia wartości tego potencjału tylko w początkowym, około 30 min okresie działania roztworu Ringera [159] (rys.59). Po dłuższym czasie wartość potencjału korozji swobodnej zbliża się do poziomu wartości stopów nie pasywowanych.



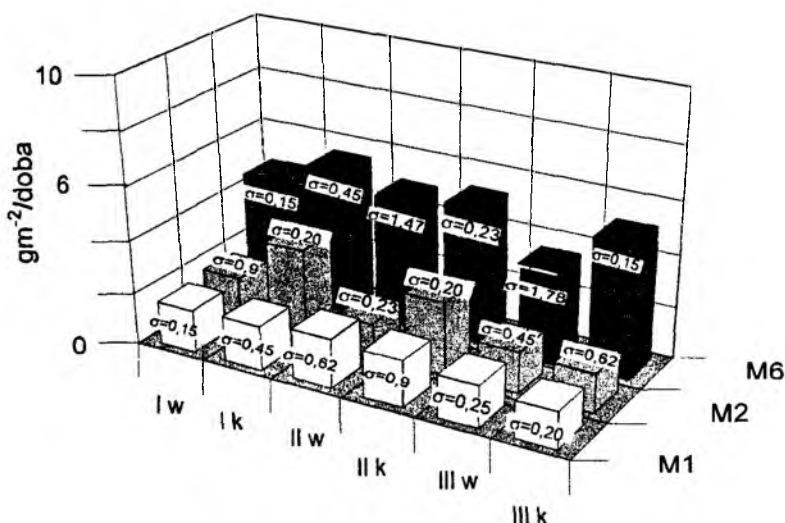
Rys.59. Wpływ czasu działania środowiska korozyjnego (roztworu Ringera) na wartość potencjału korozji swobodnej stopów M2 i M6 pasywowanych chemicznie w 30% wodnym roztworze HNO_3

3.7.1. Korozja międzykrystaliczna

Stopy kobaltu będące przedmiotem badań spełniają wszystkie wymagania stawiane materiałom odpornym na korozję międzykrystaliczną. Zawierają ponad 12% Cr, poniżej 0.03% C, dodatki stabilizujące w postaci tytanu lub niobu oraz molibden, który może wchodzić w skład węglików o strukturach złożonych obniżając w nich zawartość chromu (tabl.3, rozdz. 3.2.). W mikrostrukturze stopów zarówno po przeróbce plastycznej jak i po przesycaniu nie obserwuje się wydzielen wtórnych zawierających chrom oraz segregacji chromu w obrębie granic ziaren (rozdz.3.4.).

Wykonane badania odporności na korozję międzykrystaliczną (rys.60) wykazały, że odporność mierzona ubytkiem masy po próbie gotowania w 65% HNO_3 jest najwyższa dla stopu M1 a najniższa dla stopu M6. Dla stopu M2 odporność silniej zależy od stanu materiału - wyższą odporność zaobserwowano dla stanu po walcowaniu niż po kuciu. Przyjmując do celów porównawczych (tak jak w badaniach stopów odlewniczych) jako kryterium dopuszczalny ubytek masy dla austenitycznych stali nierdzewnych (wg PN-ISO 3651-1) wynoszący $43.5 \text{ gm}^{-2}/\text{dobę}$, dla

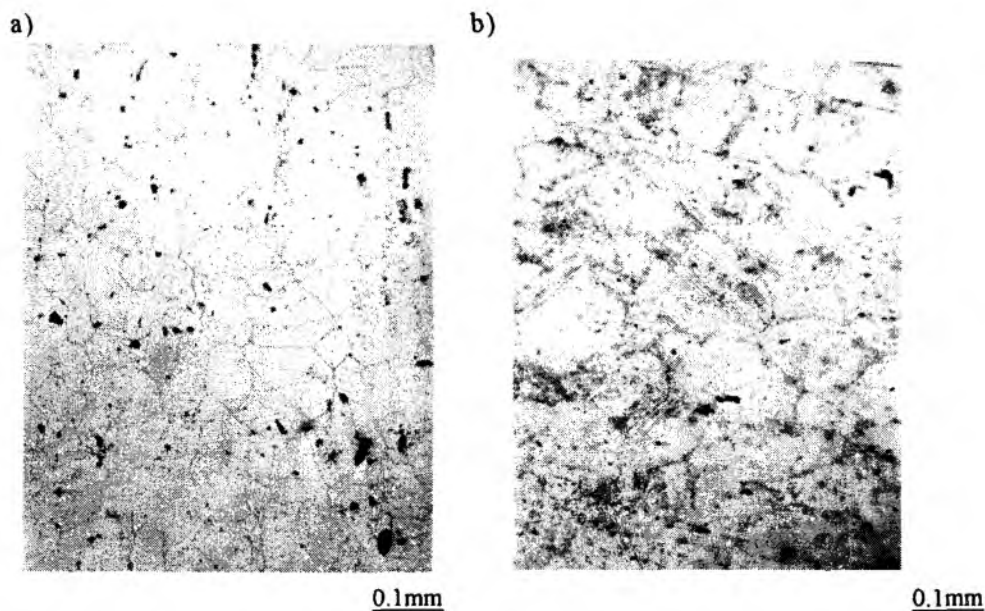
badanych stopów otrzymano: dla M1 ponad 20-krotnie niższy ubytek masy, dla M6 około 8-krotnie niższy, dla M2 ponad 12-krotnie niższy dla stanu po kuciu i 24-krotnie niższy dla stanu po walcowaniu.



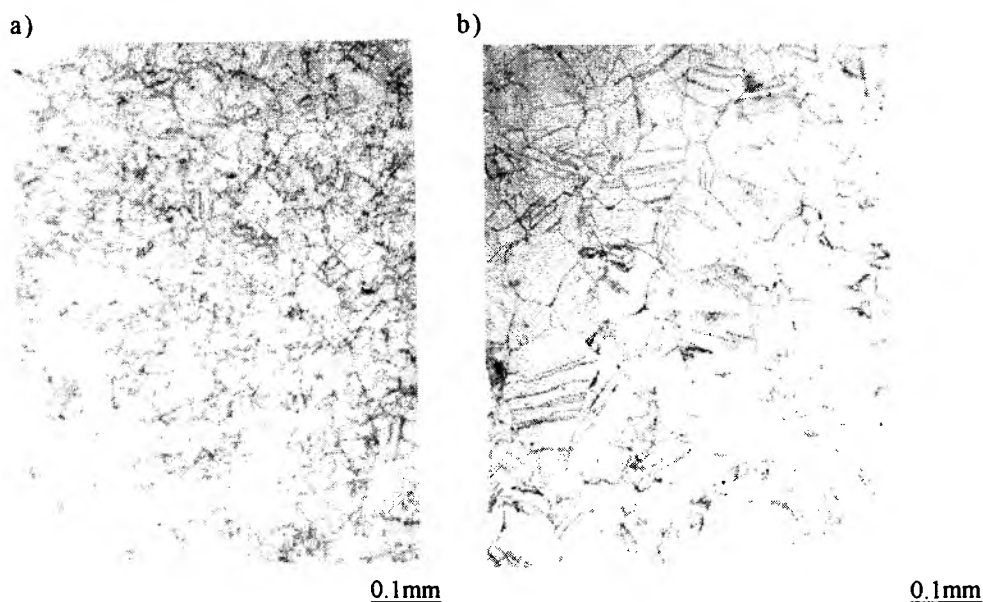
Rys.60. Odporność na korozję międzykrystaliczną stopów doświadczalnych (65% HNO₃, wrzący, 3x48h) - średnia szybkość korozji mierzona ubytkiem masy w trzech kolejnych cyklach; w - stan walcowany, k - stan kuty, σ - błąd pomiaru (średnie odchylenie standardowe σ_{n-1})

W zastosowanej próbie gotowania w 65% roztworze kwasu azotowego wytrawiały się granice ziaren stopów (rys.61,62,63). W stopie M1 w stanie po kuciu widać również bardzo drobne wżery na powierzchniach ziaren (rys.61b). Na powierzchni stopu M6 tworzyła się warstewka produktów korozji, utrudniająca obserwacje (rys.63). Głębokość ataku korozyjnego we wszystkich próbkach była rzędu 0.1 μ m. Jest to głębokość dwa rzędy wielkości mniejsza od dopuszczalnej dla stali odpornych na korozję (wg PN-ISO 3651-1 stop uważa się za nieodporny na korozję międzykrystaliczną jeżeli wytrawienia w granicach ziaren przekraczają głębokość jednej warstwy ziaren).

Anodowe trawienie w 60% H₂SO₄ nie ujawniło w stopach ciągłej siatki kanalików po granicach ziaren, co świadczy o braku różnic w potencjałach elektrodowych w obrębie tych granic. Przykładowy stan powierzchni po trawieniu anodowym przedstawiono na rys. 64.



Rys.61. Mikrostruktura stopu M1 ujawniona w próbie odporności na korozję międzykrystaliczną: a) stan po kuciu, b) stan po walcowaniu; wrzący 65% HNO_3 , cykl I



Rys.62. Mikrostruktura stopu M2 ujawniona w próbie odporności na korozję międzykrystaliczną: a) stan po kuciu, b) stan po walcowaniu; wrzący 65% HNO_3 , cykl I

a)

0.1mm

b)

0.1mm

Rys.63. Mikrostruktura stopu M6 ujawniona w próbie odporności na korozję międzykrystaliczną: a) stan po kuciu, b) stan po walcowaniu; wrzący 65% HNO_3 , cykl I

0.1mm

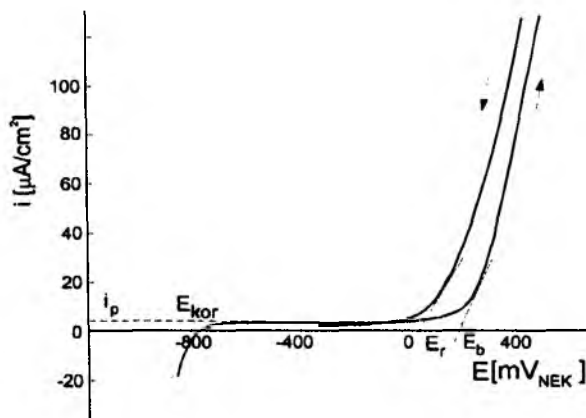
Rys.64. Powierzchnia próbki stopu M2 po badaniach odporności na korozję międzykrystaliczną metodą trawienia anodowego w 60% H_2SO_4

Różnice w odporności stopów na korozję międzykrystaliczną mierzoną ubytkiem masy związane są z zawartością niklu w osnowie. Przy rosnącej zawartości niklu wzrasta odporność na korozję ogólną w próbie trawienia kwasem azotowym, co daje mniejszy ubytek masy. Natomiast brak istotnych różnic w głębokości ataku po granicach ziaren w próbie trawienia anodowego wynika z jednorodności stopów pod względem składu chemicznego - przy braku segregacji po granicach ziaren nie pojawia się różnica potencjałów.

3.7.2. Korozja wżerowa

Odporność na korozję wżerową oceniano z kształtu krzywych polaryzacji.

Kształt krzywych polaryzacji wszystkich badanych stopów jest charakterystyczny dla materiałów o bardzo wysokiej odporności na korozję, to znaczy występuje na nich szeroki obszar pasywacji ($E_b - E_{kor}$) o bardzo niskiej gęstości prądu i_p i brak wzrostu gęstości prądu przy potencjale korozji, $i_{kryt} \equiv i_p$ (rys.65).



Rys.65. Typowa krzywa polaryzacji dla badanych stopów kobaltu w roztworze Ringera; E_b - potencjał przebicia, E_r - potencjał repasywacji, E_{kor} - potencjał korozji, i_p - gęstość prądu pasywacji

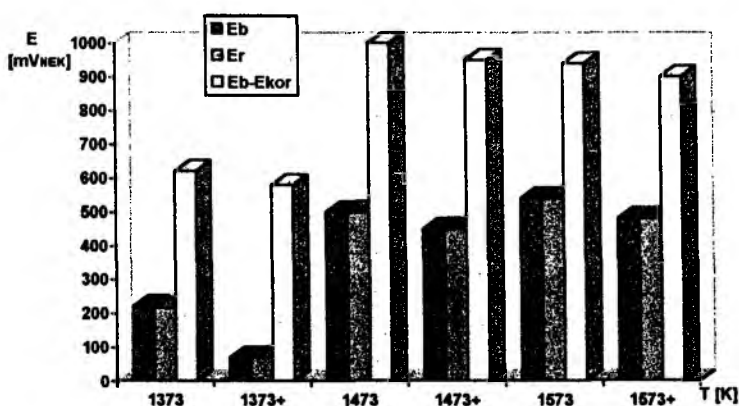
Jak wiadomo z literatury położenie potencjału przebicia E_b , od którego rozpoczyna się korozja wżerowa oraz potencjału repasywacji E_r , zależą od składu stopu i czynników technologicznych - obróbki cieplnej i przeróbki plastycznej na zimno [84,93,160,161]. Wpływ tych czynników

w odniesieniu do badanych stopów Co-Cr-Ni-Mo wymaga więc szczegółowego omówienia.

Wpływ parametrów obróbki cieplnej na odporność na korozję wżerową

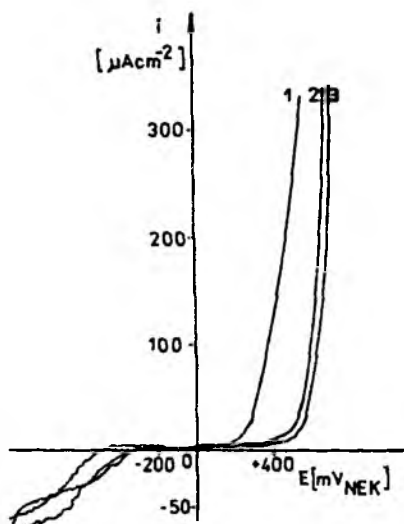
Odporność na korozję wżerową dla wszystkich badanych stopów zależy od parametrów obróbki cieplnej.

Najmniejszy wpływ obróbki cieplnej obserwuje się dla stopu M1. Potencjał przebicia E_b rośnie ze wzrostem temperatury przesycania (rys. 66, 67a). Największa zmiana zachodzi pomiędzy 1373 K a 1473 K. Przy wyższych temperaturach dalszy wzrost jest niewielki. Wydłużanie czasu wygrzewania ponad 1 h podczas przesycania nieco obniża odporność stopu na korozję wżerową (rys. 67b). Zdolność stopu do repasywacji jest bardzo dobra. Stop repasywuje się natychmiast po obniżeniu potencjału do wartości potencjału przebicia, $E_r = E_b$ (rys. 66, 67c, d) [162]. Starzenie nieco obniża potencjał przebicia, ale nie pogarsza zdolności do repasywacji (rys. 66, 67d). Szerokość obszaru pasywacji wynosi dla stopu po obróbce cieplnej z 1373 K około 600 mV natomiast dla pozostałych warunków $E_b - E_{kor} = 900 \div 1000$ mV (rys. 66). Najniższą odporność na korozję wżerową stopu M1 otrzymano po obróbce cieplnej: przesycanie z 1373 K i starzenie 5 h w 1023 K (rys. 66).

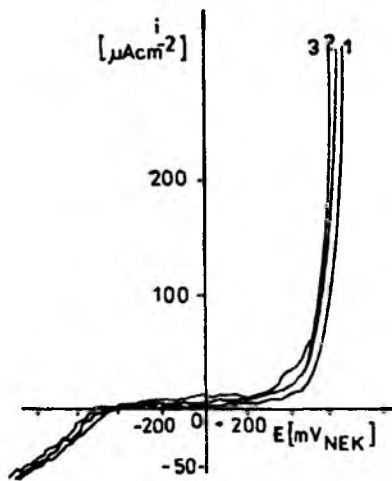


Rys. 66. Wpływ obróbki cieplnej na odporność na korozję wżerową stopu M1; + - starzenie 1023K/5h/pow.

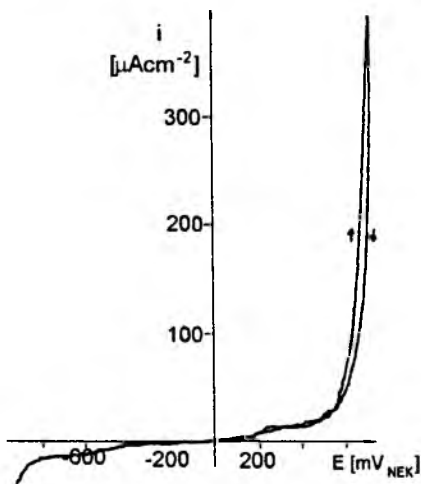
a)



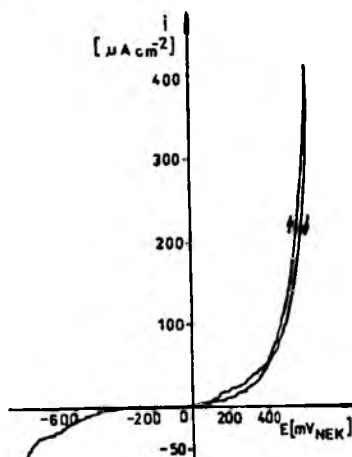
b)



c)



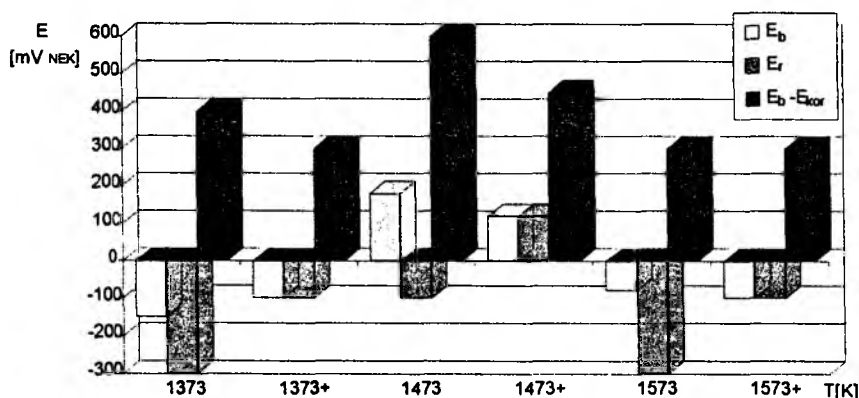
d)



Rys.67. Wpływ parametrów obróbki cieplnej na krzywe polaryzacji stopu M1:

- a) wpływ temperatury przesycania, $\tau_{\text{przes}}=1$ h; 1-1373 K, 2-1473 K, 3-1573 K, b) wpływ czasu przesycania, $T=1473$ K, 1-1h, 2-2h, 3-4h, c) krzywa przebiecie-repassywacja dla stanu przesyczonego 1473K/2h/woda, d) krzywa przebiecie-repassywacja dla stanu przesycanie 1473 K/2h/woda + starzenie 1023 K/5h/pow.; roztwór Ringera, pH=7.61, $T=310$ K

Pozostałe stopy (M2, M6 i M7) wykazują znacznie silniejsze zależności podatności na korozję wżerową od parametrów obróbki cieplnej (rys.68÷74). Ze wzrostem temperatury przesycania wartość potencjału przebicia rośnie osiągając maksimum w 1473 K, przy wyższych temperaturach maleje, ale do wartości nie niższych niż dla temp. 1373 K (rys.68,69a,70a,71,72,73a). Czas wygrzewania w mniejszym stopniu wpływa na ten parametr, ale zaznacza się tendencja do obniżania E_b ze wzrostem czasu wygrzewania dla stopów M2 i M6 (rys.69b,70b), natomiast dla M7 najwyższy potencjał E_b osiąga się po 2h (rys.73b).

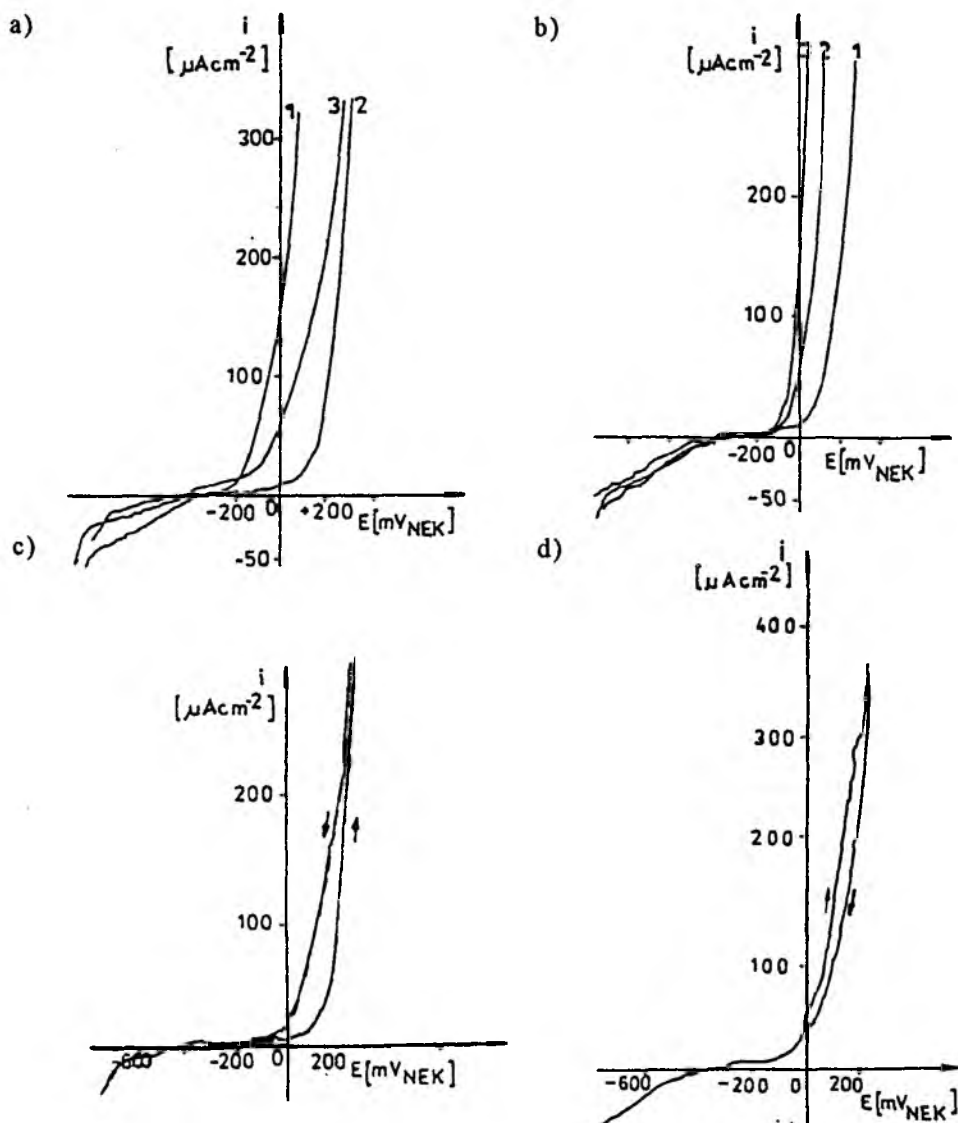


Rys.68. Wpływ obróbki cieplnej na odporność na korozję wżerową stopu M2; + - starzenie 1023K/5h/pow.

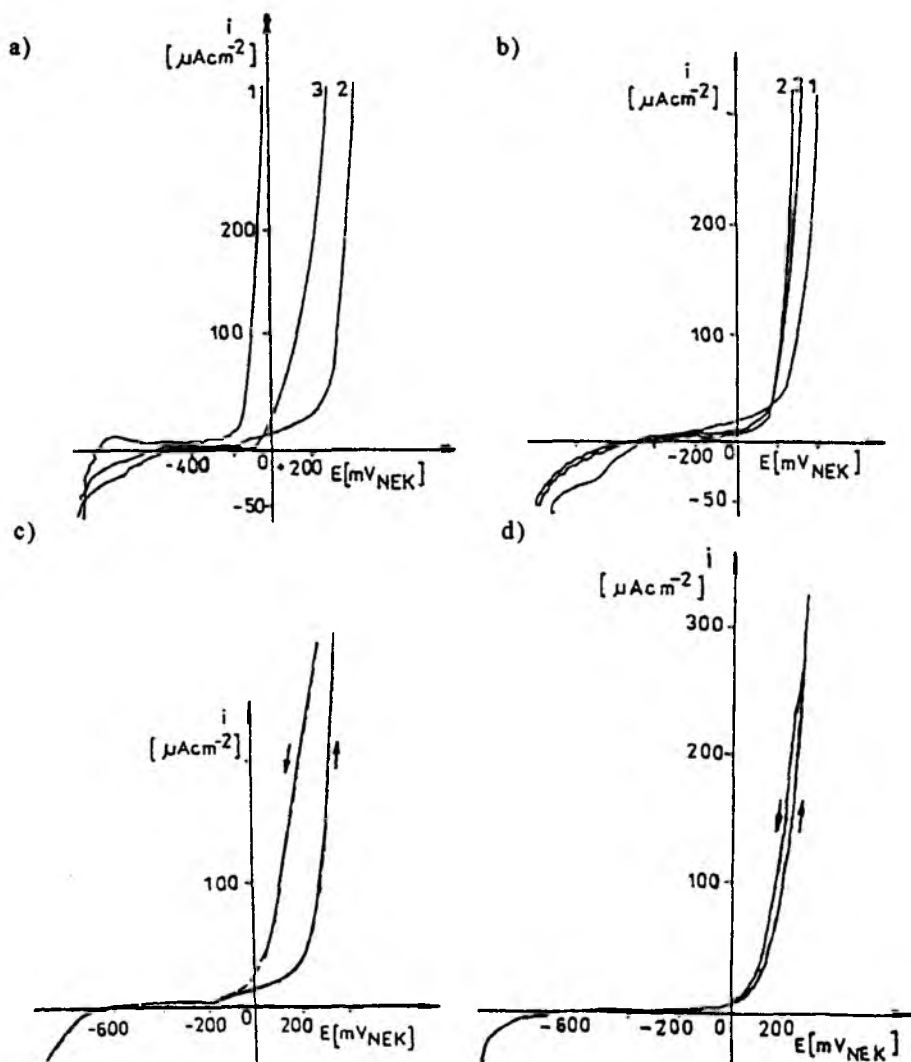
Potencjał repasywacji dla stopów M2, M6 i M7 po przesycaniu jest nieco niższy niż potencjał przebicia. Na krzywych polaryzacji występuje pętla histerezy (rys.69c,70c,73c).

Starzenie przez 5 h spowodowało obniżenie potencjału przebicia o około 100mV dla stopu M2 i ok.180mV dla M6 przesycanych z temp.1473 K (rys.74). Dla pozostałych temperatur przesycania wpływ starzenia zależy od zachodzących przemian w strukturze (rys.68,71). Zdolność repasywacji uległa natomiast poprawie (rys.68,69d,70d,71,74). Zarówno dla stopu M2 jak i M6 obserwuje się znacznie mniejszą pętlę histerezy, a wartość potencjału repasywacji zbliża się do potencjału przebicia(rys.69d,70d).

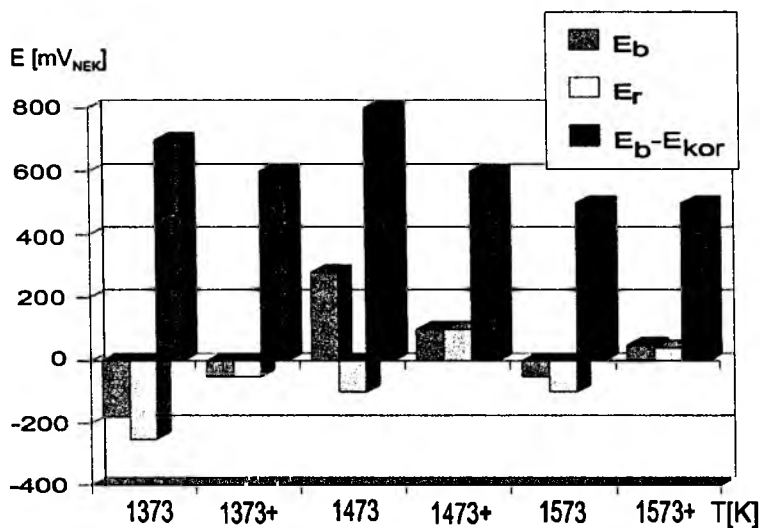
Dla stopu M7 badania odporności na korozję po starzeniu nie były prowadzone.



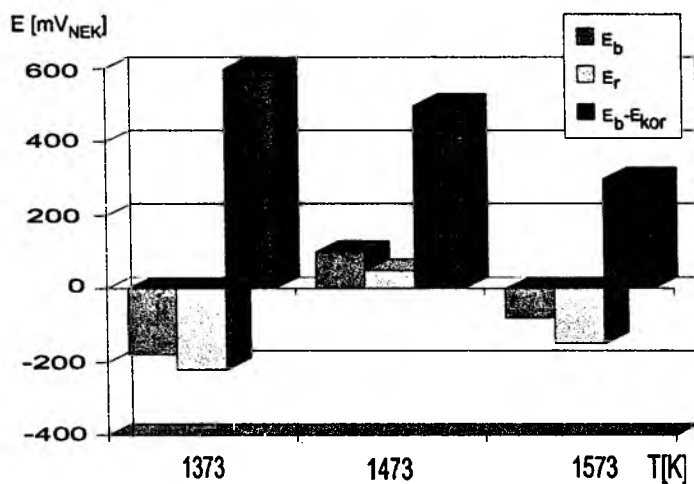
Rys.69. Wpływ parametrów obróbki cieplnej na krzywe polaryzacji stopu M2:
 a) wpływ temperatury przesycania, $\tau_{\text{przes}} = 1$ h; 1-1373 K, 2-1473 K, 3-1573 K, b) wpływ czasu przesycania, $T = 1473$ K, 1-1h, 2-2h, 3-4h, c) krzywa przebiecie-repasywacja dla stanu przesyconego 1473K/2h/woda, d) krzywa przebiecie-repasywacja dla stanu przesyconego 1473K/2h/woda + starzenie 1023K/5h/pow.; roztwór Ringera, $\text{pH} = 7.61$, $T = 310\text{K}$



Rys.70. Wpływ parametrów obróbki cieplnej na krzywe polaryzacji stopu M6:
a) wpływ temperatury przesycania, $\tau_{\text{przes}}=1$ h; 1-1373 K, 2-1473 K, 3-1573 K, b) wpływ czasu przesycania, $T=1473$ K, 1-1h, 2-2h, 3-4h, c) krzywa przebiecie-repasywacja dla stanu przesyconego 1473K/2h/woda, d) krzywa przebiecie-repasywacja dla stanu przesycanie 1473K/2h/woda + starzenie 1023K/5h/pow.; roztwór Ringera, pH=7.61, $T=310$ K

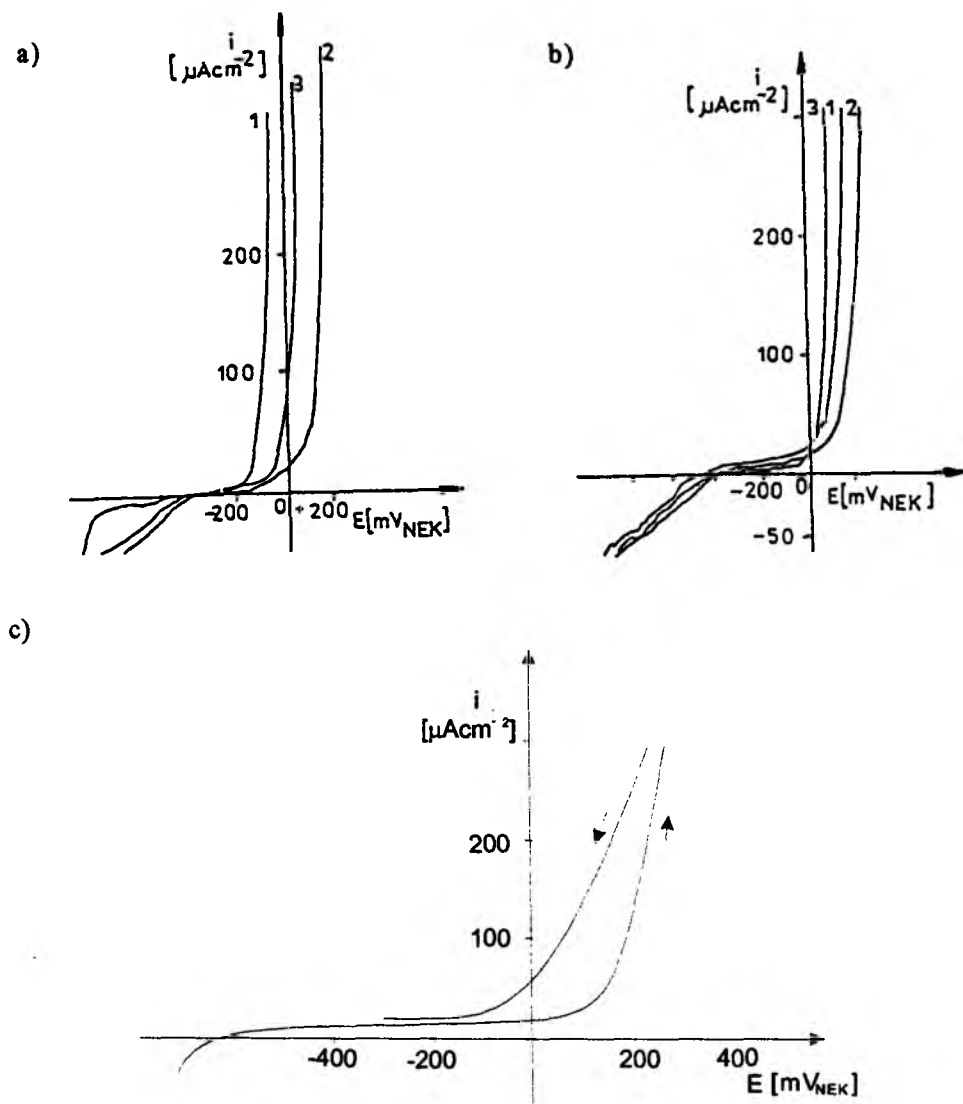


Rys.71. Wpływ obróbki cieplnej na odporność na korozję wżerową stopu M6;
+ - starzenie 1023K/5h/pow.

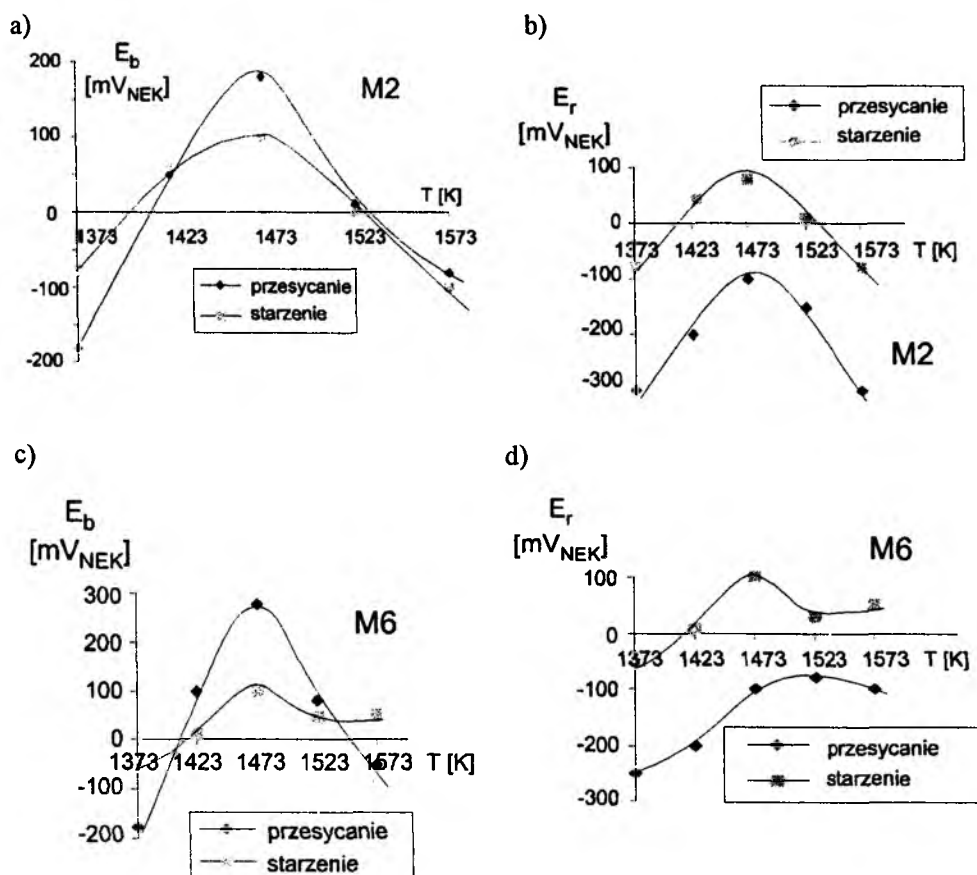


Rys.72. Wpływ obróbki cieplnej na odporność na korozję wżerową stopu M7

Szerokość obszaru pasywacji zależy przede wszystkim od położenia potencjału przebicia, gdyż wartość potencjału korozji E_{kor} zmienia się nieznacznie w wyniku obróbki cieplnej (rys.66,69,70,73). Dla wszystkich trzech stopów jest niższa niż dla stopu M1.



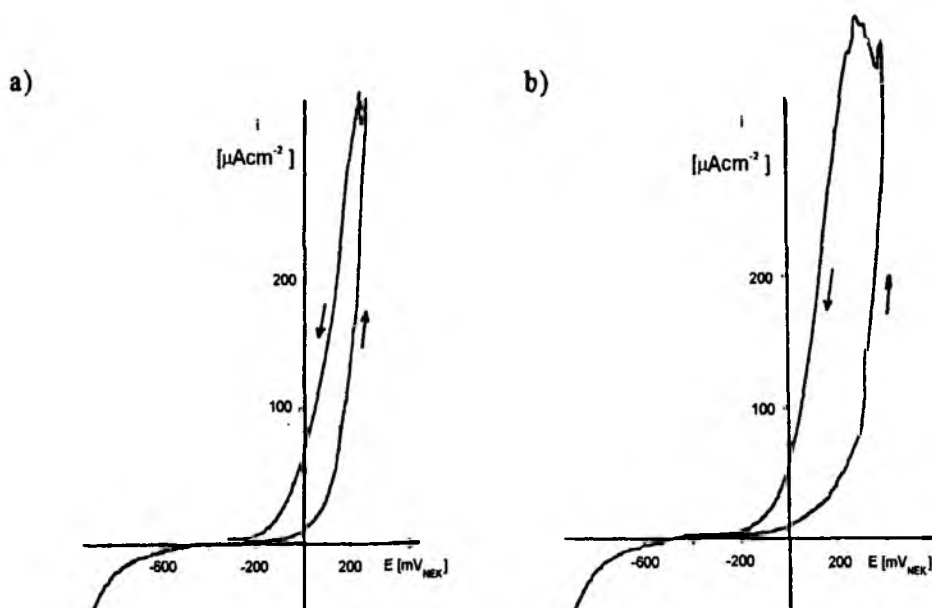
Rys.73. Wpływ parametrów obróbki cieplnej na krzywe polaryzacji stopu M7:
 a) wpływ temperatury przesycania, $\tau_{\text{przes}} = 1 \text{ h}$; 1-1373 K, 2-1473 K, 3-1573 K, b) wpływ czasu przesycania, $T = 1473 \text{ K}$, 1-1h, 2-2h, 3-4h, c) krzywa przebiecie-repasywacja dla stanu przesycanego 1473K/2h/woda; roztwór Ringera, $\text{pH} = 7.61$, $T = 310 \text{ K}$



Rys.74. Wpływ obróbki cieplnej na potencjał przebiccia i repasywacji stopów: M2 (a) i (b) oraz M6 (c) i (d)

Dla stopów M2 i M7 zawiera się w przedziale $300 \div 600$ mV_{NEK}, natomiast dla stopu M6 w przedziale $500 \div 800$ mV_{NEK}. Gęstość prądu pasywacji i_p dla wszystkich stopów jest bardzo niska, nie przekracza w żadnych warunkach $5 \mu\text{Acm}^{-2}$.

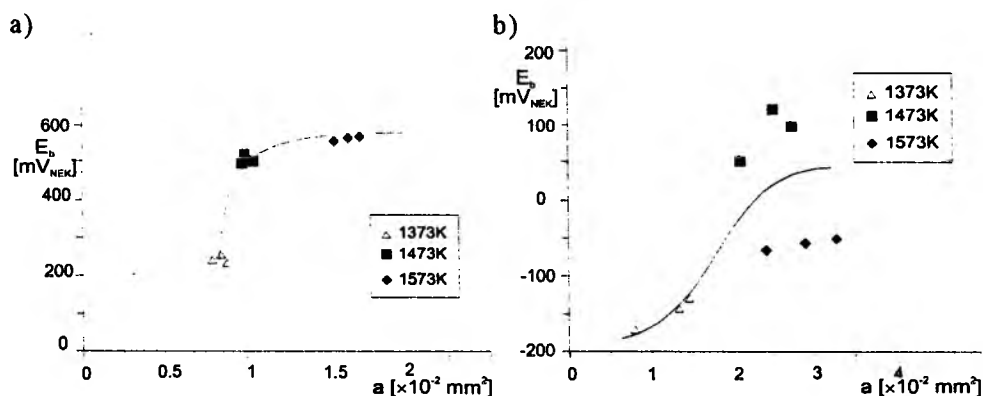
Warstwy pasywne na stopach przesycanych oraz przesycanych i starzonych są trwale w warunkach cyklicznych zmian potencjału. Po 3 cyklach przebiccie-repasywacja kształt krzywych oraz parametry E_b , E_r , E_{kor} i i_p nie ulegają zmianie. Przykładowe krzywe polaryzacji po pierwszym i trzecim cyklu przedstawiono na rys.75.



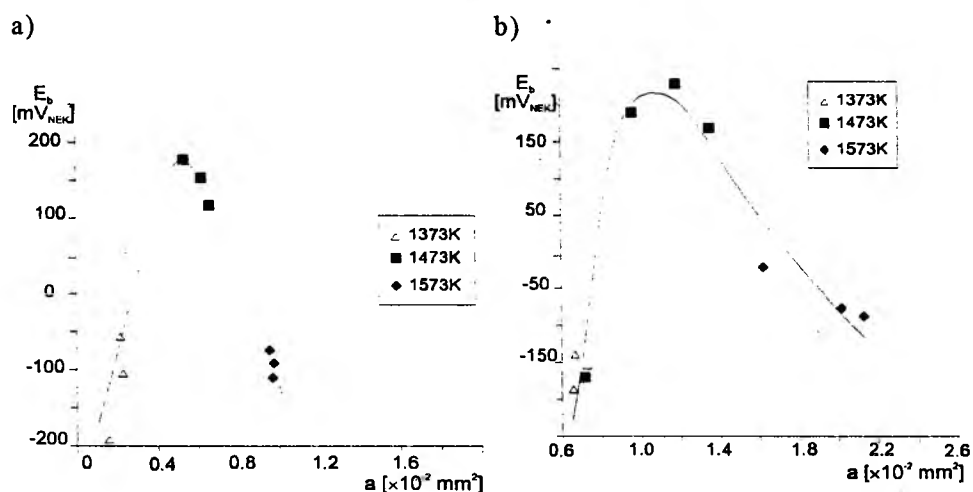
Rys.75. Krzywe polaryzacji stopu M2: a) cykl pierwszy, b) cykl trzeci; roztwór Ringera, $\text{pH}=7.61$, $T=310\text{K}$

Ponieważ obróbka cieplna powoduje zmiany wielkości ziarna stopów, określono zależność wartości E_b od wielkości ziarna (rys.76,77,78).

Dla stopu M1 potencjał przebicia rośnie nieliniowo ze wzrostem wielkości ziarna, dla ziarna średniego i grubego utrzymuje się na zbliżonym poziomie (rys.76a). Dla stopów M2 i M6 maksymalną odporność na korozję uzyskuje się dla średniej wielkości ziarna (charakterystycznej dla każdego stopu)(rys.77). Dla stopu M7 zależność E_b od wielkości ziarna nie jest jednoznaczna (rys.76b) - dla ziarna o zbliżonej wielkości uzyskuje się różne potencjały przebicia, co wiąże się z obserwowanymi zmianami w strukturze (rozdz.3.4). Ze wszystkich wykresów $E_b=f(a)$ wynika, że uzyskana odporność na korozję zależy głównie od temperatury przesycania. We wszystkich próbkach średnia wielkość ziarna przypada na pośrednią temperaturę 1473 K. Wyjątek stanowi stop M1, dla którego grubsze ziarno (i wyższe temperatury przesycania) nie pogarszają odporności na korozję wżerową.

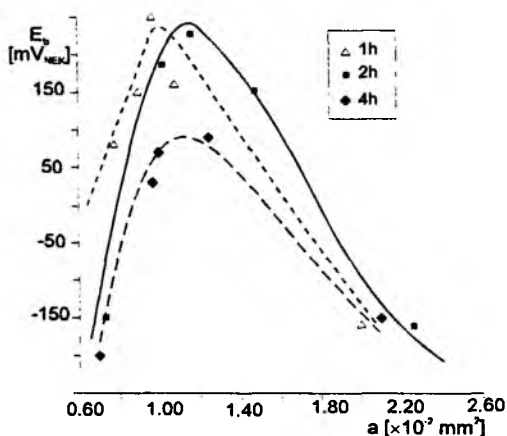


Rys 76. Zależność potencjału przebicia od wielkości ziarna stopu: a) M1, b) M7; a - średnia powierzchnia przekroju ziarna



Rys.77. Zależność potencjału przebicia od wielkości ziarna stopu: a) M2, b) M6; a - średnia powierzchnia przekroju ziarna

Na rys.78 zestawiono dane dla stopu M6, uzyskane podczas przesycania z temperatur zmienianych co 50 K z uwzględnieniem czasu, po jakim uzyskano kolejne wielkości ziarna. Porównując wykresy z rys.77b i rys.78 można stwierdzić, że najlepszą odpornością na korozję wżerową charakteryzuje się ten stop po uzyskaniu ziarna średniej wielkości w wyniku przesycania 1423÷1473 K/ 1÷2 h/ woda.



Rys.78. Wpływ wielkości ziarna po obróbce cieplnej na potencjał przebicia dla stopu M6; a - średnia powierzchnia przekroju ziarna

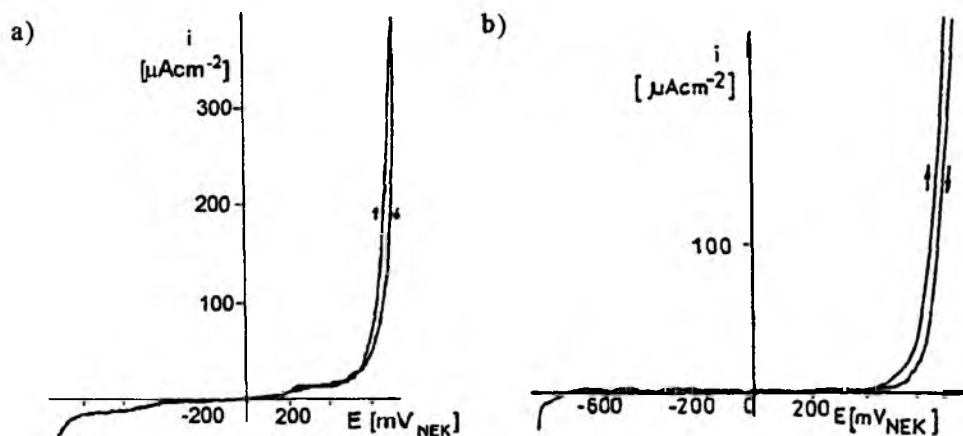
Wpływ odkształcania na zimno na odporność na korozję wżerową

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że przeróbka plastyczna na zimno badanych stopów powodująca umocnienie jest bardzo korzystna ze względu na odporność na korozję wżerową.

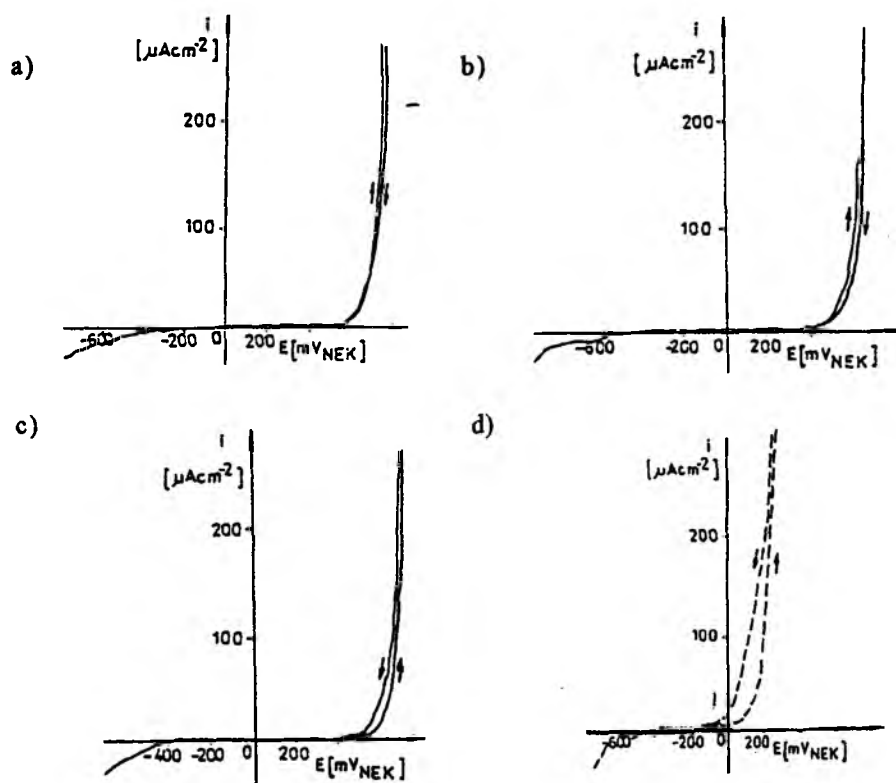
W wyniku jednoosiowego ściskania oraz walcowania uzyskuje się znaczną poprawę odporności na korozję wżerową (rys.79,80,81). Obserwuje się znaczne poszerzenie obszaru pasywacji poprzez obniżenie potencjału korozji o około 200mV do wartości rzędu $E_{kor} = -0.9 \pm -0.8 V_{NEK}$ oraz podwyższenie potencjału przebicia do wartości $E_b \cong 0.65 V_{NEK}$. Szczególnie widoczny jest ten efekt dla stopu M2 (rys.80,82), który charakteryzował się najniższym potencjałem przebicia po obróbce cieplnej.

Gęstość prądu pasywacji dla stanu odkształconego jest bardzo niska i wynosi $\sim 0.5 \mu A/cm^2$.

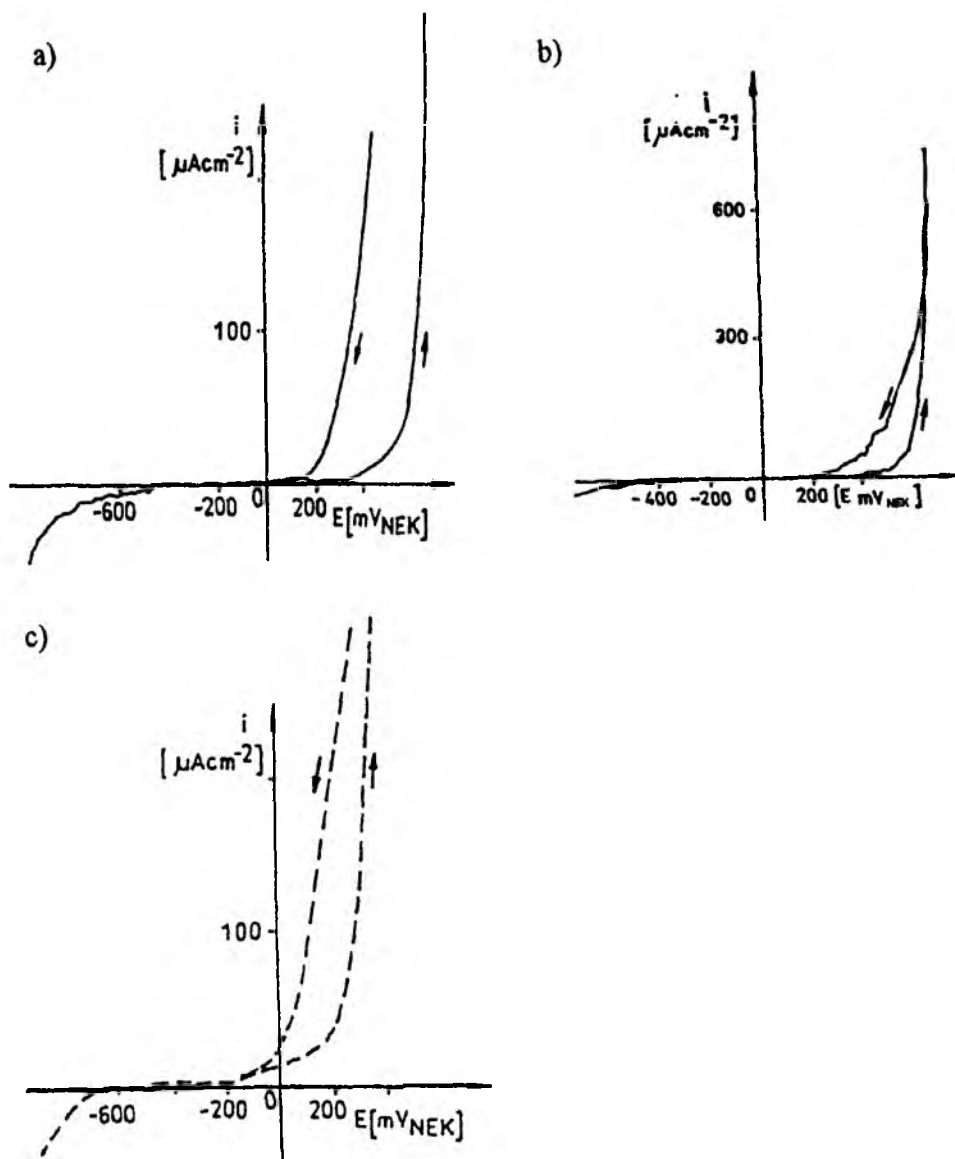
Odporność na korozję wżerową rośnie nierównomiernie ze stopniem odkształcenia - zdecydowaną poprawę właściwości uzyskuje się przy odkształceniu $\epsilon = 0.1 \pm 0.2$, dalsze umacnianie w zasadzie utrzymuje odporność na stałym, wysokim poziomie (rys.83). Zależności takie obserwowano zarówno na przekrojach poprzecznych jak i wzdłużnych.



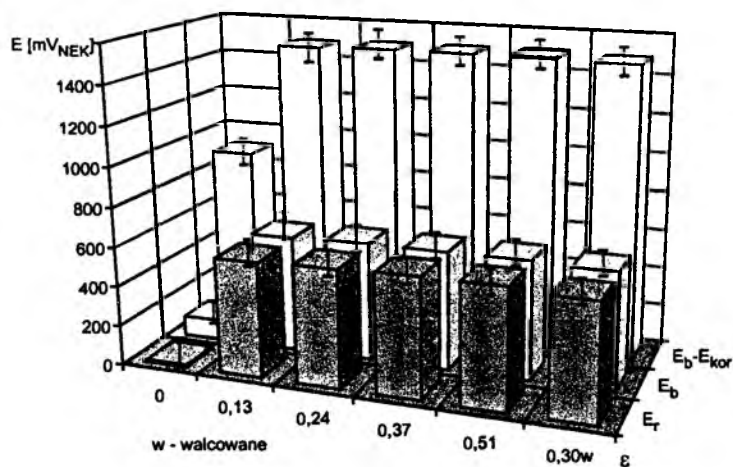
Rys.79. Krzywe polaryzacji stopu M1: a) $\epsilon=0$, stan przesycony 1473/2h/woda, b) $\epsilon=0.12$; roztwór Ringiera, $\text{pH}=7.61$, $T=310\text{K}$



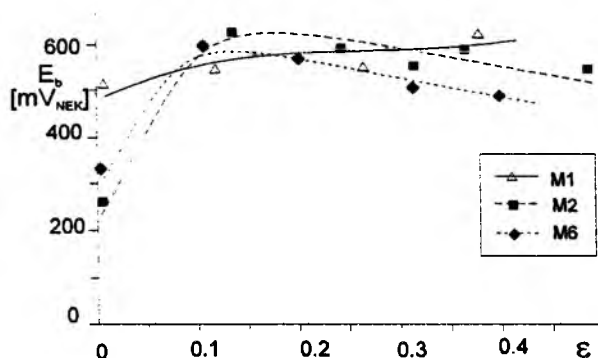
Rys.80. Wpływ stopnia odkształcenia na zimno na krzywe polaryzacji stopu M2: a) $\epsilon=0.13$, b) $\epsilon=0.3$, c) $\epsilon=0.51$, d) krzywa polaryzacji dla stanu przesyconego 1473/2h/woda; roztwór Ringiera, $\text{pH}=7.61$, $T=310\text{K}$



Rys.81. Wpływ stopnia odkształcenia na zimno na krzywe polaryzacji stopu M6: a) $\epsilon=0.1$, b) $\epsilon=0.4$, c) krzywa polaryzacji dla stanu przesyconego 1473/2h/woda; roztwór Ringera, $\text{pH}=7.61$, $T=310\text{K}$

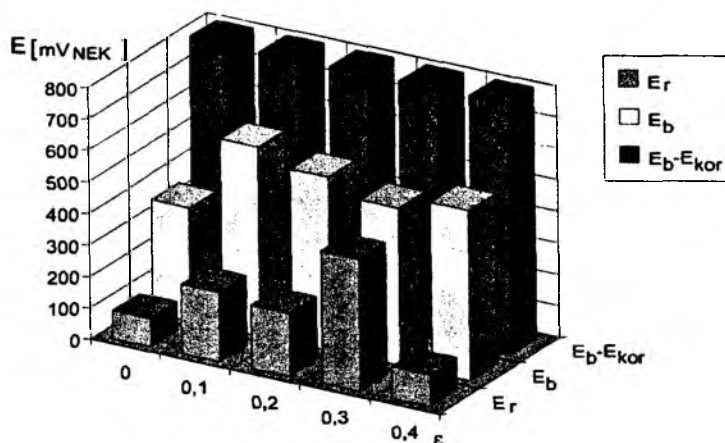


Rys.82. Wpływ stopnia odkształcenia na zimno na odporność na korozję wżerową stopu M2 [156]



Rys.83. Wpływ stopnia odkształcenia na zimno na potencjał przebicia E_b stopów M1, M2 i M6

Stwierdzono, że w wyniku odkształcania wzrasta zdolność do repasywacji stopu M2, co obrazuje zanik pętli na wykresach przebiecie-repasywacja (rys.80) i zrównanie się wartości E_b i E_r (rys.82). Dla stopu M6 zdolność do repasywacji zależy od wielkości odkształcenia, ale brak korelacji pomiędzy zmianą potencjałów przebicia i repasywacji przy wzroście odkształcenia (rys.81,84).

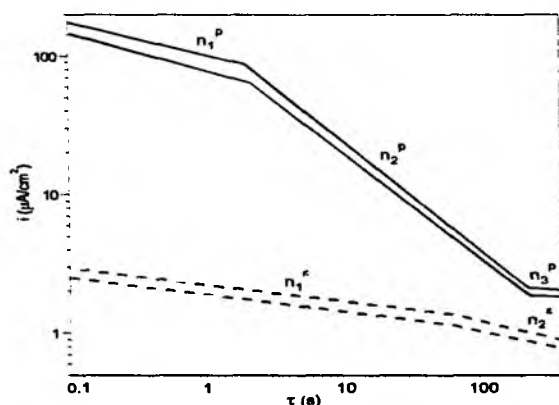


Rys.84. Wpływ stopnia odkształcenia na zimno na odporność na korozję wżerową stopu M6

Wpływ odkształcenia na zimno na tworzenie się i trwałość warstwy pasywnej w roztworze Ringera

Wpływ odkształcenia na zimno na tworzenie się warstwy pasywnej i jej trwałość badano na próbkach ze stopów M2 i M6.

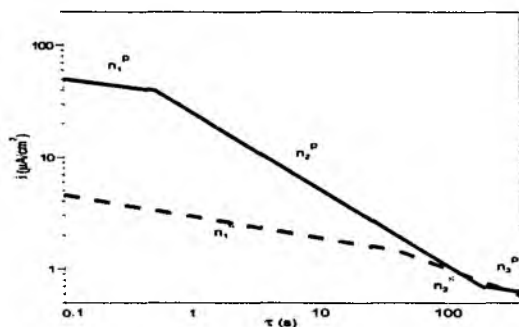
Krzywe $\log i = f(\log \tau)$ obrazujące kinetykę wzrostu warstwy pasywnej na tych stopach przedstawiono na rys.85 i 86.



Rys.85. Kinetyka wzrostu warstwy pasywnej na stopie M2 przy stałym potencjale; — - stan przesycony 1473K/2h/woda, ---- - stan odkształcony $\epsilon=0.24$, $E=-170 \text{ mV}_{\text{NEK}}$ [156]

Dla stopu M2 w stanie przesyconym krzywa logarytmiczna składa się z trzech odcinków o różnych nachyleniach $n = \Delta \log i / \Delta \log \tau$: $n_1^p = -0.35$, $n_2^p = -0.79$, $n_3^p = -0.09$. Dla stopu M2 w stanie odkształconym krzywa składa się z dwóch odcinków o nachyleniach $n_1^e = -0.12$ i $n_2^e = -0.3$, a gęstość prądu jest o dwa rzędy wielkości niższa w początkowym stadium tworzenia warstwy.

Dla stopu M6 w stanie przesyconym krzywa logarytmiczna składa się z trzech odcinków o nachyleniach: $n_1^p = -0.13$, $n_2^p = -0.59$, $n_3^p = -0.16$, a w stanie odkształconym z dwóch odcinków o nachyleniach $n_1^e = -0.16$ i $n_2^e = -0.37$. Gęstość prądu dla stanu odkształconego jest o rząd wielkości niższa w początkowym stadium tworzenia warstwy niż dla stanu przesyconego.

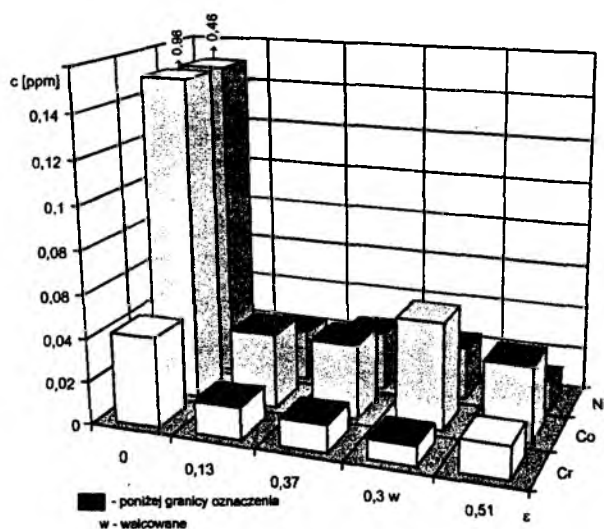


Rys.86. Kinetyka wzrostu warstwy pasywnej na stopie M6 przy stałym potencjale; — - stan przesycony 1473K/2h/woda, ---- - stan odkształcony $\epsilon=0.2$, $E=-170$ mV_{NEK}, wykresy uśrednione [164]

Polaryzacja anodowa prowadzi do utworzenia na powierzchni warstwy pasywnej, powstającej w wyniku złożonych procesów utleniania elektrochemicznego, roztwarzania i wytrącania, oraz osadzania anodowego [92,93]. Analizując otrzymane krzywe z rys.85 i 86 można stwierdzić, że dla stopów w stanie przesyconym warstwa tworzy się w trzech etapach: dwóch, w których decydujące są procesy utleniania elektrochemicznego i anodowego osadzania, natomiast po czasie $\sim 10^3$ następuje stan zbliżony do równowagi tworzenie/roztwarzanie warstwy (n_3). Z porównania rys.85,86 z wykresami przedstawionymi przez Kirchheima [94] wynika, że dla próbek w stanie przesyconym na tworzenie się warstwy pasywnej ma wpływ gęstość prądu korozji i_{kor} (etap trzeci - odcinek n_3).

W stanie odkształconym nie zaobserwowano istotnego wpływu gęstości prądu korozji na kinetykę tworzenia się warstwy pasywnej. Otrzymane krzywe są porównywalne z wyznaczonymi teoretycznie przez Kirchheima dla roztworu słabozasadowego [94]. Niewielki kąt nachylenia obu odcinków krzywych świadczy o powolnym narastaniu warstwy, ale ma ona bardzo dobre właściwości ochronne, co wykazano we wcześniejszych badaniach [156,159,165]. Ponieważ analiza metodą ICP roztworów po pasywacji nie wykazała obecności jonów Co II, Ni II, Cr III i Mo III w granicach czułości metody (rzędu ppb) należy sądzić, że proces roztwarzanie/wytrącanie ma najmniejszy udział w tworzeniu się warstwy pasywnej na badanych materiałach w roztworze słabozasadowym.

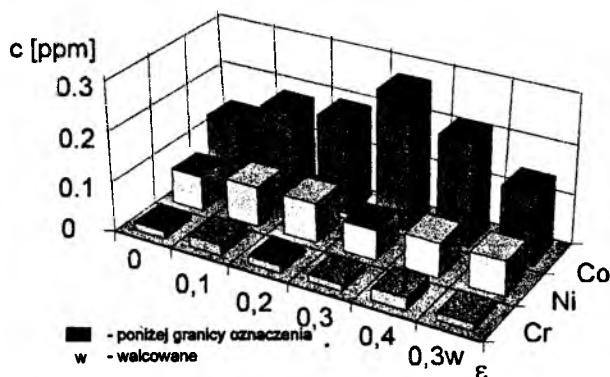
Wyniki analizy ilościowej składu chemicznego roztworów po badaniach trwałości warstw pasywnych (po trzech cyklach przebiecie-repasywacja) zestawiono na rys.87 i 88.



Rys.87. Analiza ilościowa składu chemicznego roztworu Ringiera po 3 cyklach przebiecie-repasywacja stopu M2 w stanie odkształconym; $\varepsilon=0$ - stan przesycony, ICP [156]

Wykryto obecność kobaltu, chromu i niklu. Zawartości Co i Ni w roztworach po badaniach stopu M2 w stanie przesyconym są o rząd wielkości wyższe niż dla stanu odkształconego. W stopie M2 po odkształca-

niu na zimno zawartości analizowanych pierwiastków w większości próbek były zbliżone do granicy oznaczania, co prowadzi do znacznego błędu względnego analizy. Wyniki takie świadczą o wysokiej trwałości warstwy (dobrej zdolności do repasywacji) ale mogą służyć tylko do jakościowej oceny porównawczej.



Rys.88. Analiza ilościowa składu chemicznego roztworu Ringera po 3 cyklach przebiecie-repasywacja stopu M6 w stanie odkształconym; $\epsilon=0$ - stan przesycony, ICP

W roztworach po badaniach stopu M6 w stanie przesyconym i odkształconym ilości pierwiastków są zbliżone. Stężenia chromu i niklu są bliskie granicy oznaczania. Wykryte stężenia kobaltu mieszczą się w przedziale $0.12 \div 0.26$ ppm i są kilkakrotnie wyższe niż dla stopu M2 po odkształceniu, ale o rząd wielkości niższe od stężenia Co po analizie stopu M2 w stanie przesyconym.

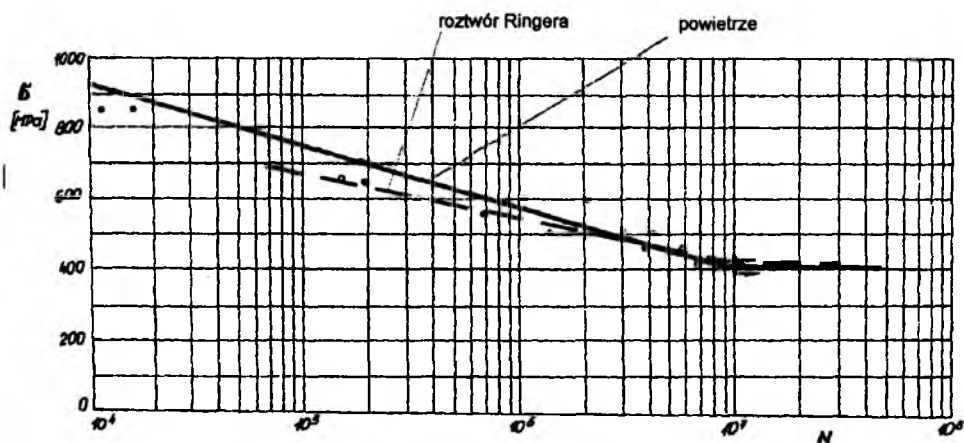
Porównując wyniki analizy w ICP z krzywymi polaryzacji stwierdzono, że z podwyższaniem się potencjału repasywacji obniża się intensywność przechodzenia kobaltu do roztworu.

3.7.3. Korozja naprężeniowa i zmęczenie korozyjne

Omawiane doświadczalne stopy do przeróbki plastycznej cechują się bardzo wysoką odpornością na korozję naprężeniową. W badaniach wykonanych metodą stałego naprężenia z czterema punktami podparcia na próbkach z taśmy umocnionej na zimno oraz po wyżarzaniu rekrykali-

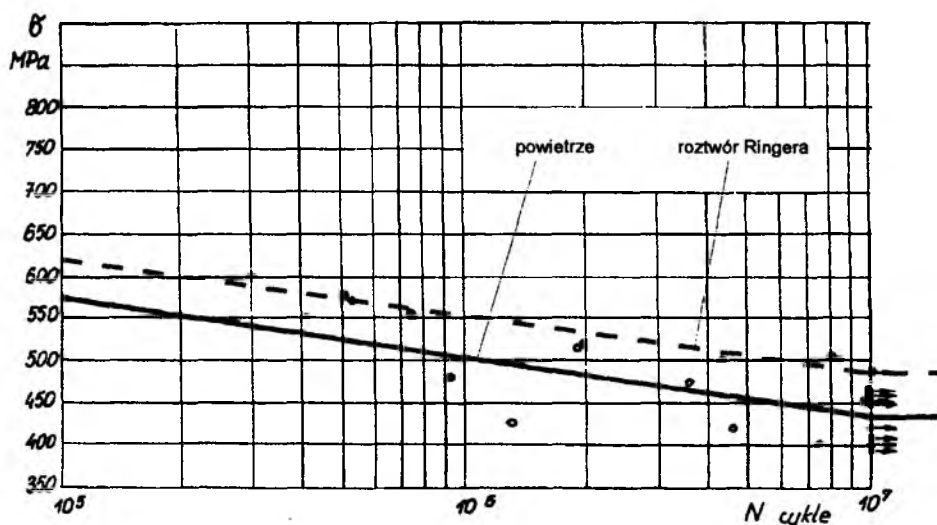
zującym, w roztworze Ringera oraz w 10% wodnym roztworze HCl, stosując naprężenia przekraczające granicę plastyczności ($\sigma = 1000$ MPa), po 720 h nie zaobserwowano żadnych śladów korozji ani lokalnej ani naprężeniowej.

Wpływ środowiska (roztworu fizjologicznego) na wytrzymałość zmęczeniową stopów M2 i M6 próbowano ocenić w badaniach zmęczeniowych (rozdz.3.6.). Dla stopu M2 otrzymano nieco mniejszy kąt nachylenia krzywej Wöhlera przy badaniach w roztworze Ringera (rys. 89), ale obliczona wartość wytrzymałości zmęczeniowej w obu środowiskach nie różni się.



Rys.89. Wykresy zmęczeniowe Wöhlera dla stopu M2: — badanie w powietrzu, ---- badanie w roztworze Ringera

Wykonane dla stopu M6 badania w powietrzu i w roztworze Ringera nie wykazały różnic w nachyleniu krzywych Wöhlera a obliczona wytrzymałość na zmęczenie w roztworze Ringera jest nieco wyższa niż w powietrzu (rys.90). Wysoką trwałość stopów w warunkach obciążeń cyklicznych potwierdziły też badania symulacyjne trzpieni endoprotez (rozdz.3.6).



Rys.90. Wykresy zmęczeniowe Wöhlera dla stopu M6: — badanie w powietrzu, ---- badanie w roztworze Ringera

3.8. BIOTOLERANCJA

Każdy biomateriał wszczepiony śródtkankowo jest ciałem obcym w stosunku do ustroju. Oddziaływanie obronne organizmu w dużym stopniu zależy od miejsca i sposobu wprowadzenia implantu, charakteru otaczających tkanek oraz postaci fizycznej i chemicznej materiału. W przypadku implantów metalowych dodatkowym zjawiskiem jest korozja w płynach ustrojowych.

Rozpatrując problem biotolerancji od strony reakcji organizmu trzeba brać pod uwagę następujące zjawiska:

- zmiany toksyczne w narządach i tkankach,
- występowanie objawów uczulenia (alergii),
- miejscowe odczyny tkankowe,
- możliwość rozwoju nowotworów (kancerogenność).

Badania *in vitro* na hodowlach komórkowych i *in vivo* na zwierzętach doświadczalnych nie gwarantują pełnego potwierdzenia wyników w organizmie ludzkim, ale są niezbędnym etapem przed dopuszczeniem biomateriałów do badań przedklinicznych [62,78,166,167].

Zespoły patomorfologów oraz toksykologów z Akademii Medycznej w Lublinie wykonały porównawcze badania toksykologiczne, morfologiczne i histopatologiczne stopów M1 i M2 po 3- i 6-miesięcznym okresie implantacji szczurom szczepu Wistar [168]. Zwierzętom z grupy doświadczalnej wszczepiono pod skórę czaszki próbki z opracowanych stopów oraz dla porównania próbki pobrane z endoprotezy z odlewniczego Vitallium firmy Osteo. Grupę kontrolną stanowiły zwierzęta, u których wykonano wszystkie czynności chirurgiczne, ale bez implantacji.

Wybierając do badań stopy M1 i M2 kierowano się następującymi przesłankami:

- skład stopu M1 jest zgodny z zalecanym w medycynie, a jego odporność *in vitro* jest najwyższa;
- stopy M2 i M6 charakteryzują się zbliżoną odpornością na korozję w warunkach *in vitro*;
- stop M2 zawiera Nb, którego oddziaływanie z tkanką żywą jest mało znane, więc zastosowanie stopu M2 obarczone jest największym ryzykiem niepowodzenia operacyjnego.

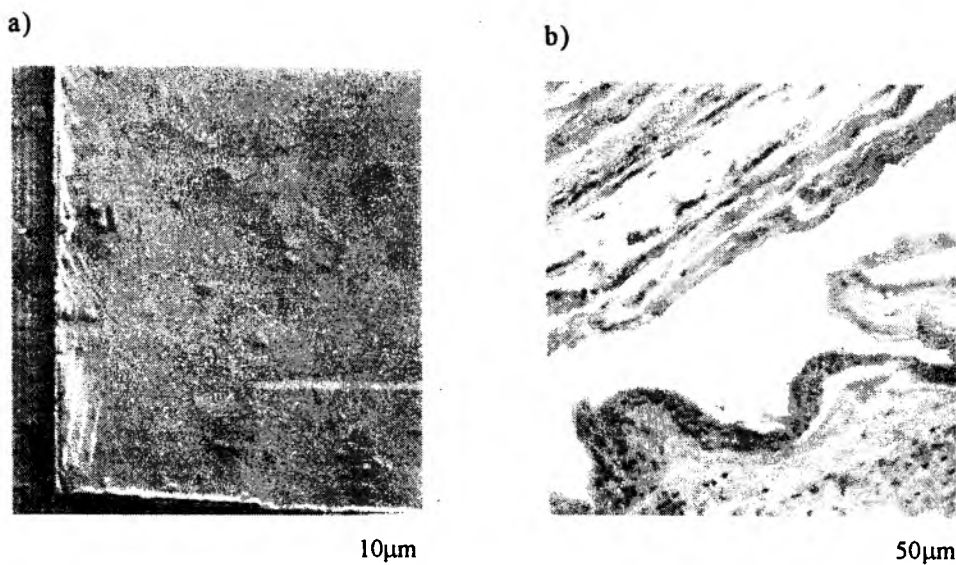
Ocena toksykologiczna

W trakcie sześciomiesięcznej obserwacji nie stwierdzono różnic pomiędzy zachowaniem zwierząt kontrolnych i zwierząt doświadczalnych. Nie stwierdzono także istotnych różnic w przyrostach masy ciała szczurów ani wpływu implantowanych próbek na masę narządów wewnętrznych (wątroby, serca, nerek, śledziony). Nie nastąpiły również patologiczne zmiany w obrazie morfologicznym i badaniach biochemicznych krwi szczurów [168].

Ocena histopatologiczna

W ocenie odpowiedzi tkankowej na obecność wszczepów uwzględniano możliwość obecności ognisk martwicy, komórek wielojądrowych typu około ciała obcego, pozostałości ciała obcego, oceniano intensywność odczynu zapalnego i stopień zwłóknienia.

W żadnym przypadku nie znaleziono ognisk martwicy, komórek olbrzymich ani pozostałości materiałów implantowanych. Powierzchnie wyjętych płytek nie wykazywały śladów korozji, były jedynie pokryte resztkami organicznymi (rys.91a).



Rys.91. Wygląd implantu (a) i otaczającej tkanki (b) po 6 miesiącach implantacji; stop M2, a) SEM, b) mikr.św.

U wszystkich zwierząt stwierdzono całkowite otorbienie wszczepu z minimalnym odczynem zapalnym. Ścianę otorbienia stanowiła tkanka łączna włóknista. Pseudowysciółka jamy wszczepu była dobrze wykształcona (rys.91b). Grubość ściany torebki była większa w okolicach krawędzi wszczepów oraz od strony kości.

Uzyskane identyczne wyniki dla stopów doświadczalnych i praktycznie stosowanych (Vitallium) świadczą o takim samym charakterze stopów pod względem właściwości biologicznych. W związku z powyższym uważa się, że opracowane stopy mogą być dopuszczone do badań przedklinicznych.

4. ANALIZA WYNIKÓW I WNIOSKI

Na podstawie danych literaturowych i wyników badań własnych przedstawiono poniżej zależności pomiędzy składem chemicznym, technologią, strukturą, właściwościami mechanicznymi i odpornością na korozję badanych stopów kobaltu dla medycyny.

W oparciu o uzyskane wyniki analizy fazowej stwierdzono, że w opracowanych stopach Co-Cr-Ni-Mo, przy stałej zawartości chromu, skład fazowy jest uwarunkowany stosunkiem Ni do Co. Przyjęta zawartość chromu wynika z założenia uzyskania wysokiej odporności na korozję przez wykorzystanie właściwości pasywacji. Przy stosunku Ni:Co < 1:6 stopy są jednofazowe o strukturze roztworu stałego na bazie β -Co. Dla wartości większych od 1:6 stopy są dwufazowe o strukturze będącej mieszaniną roztworów β -Co i α -Co. Graniczną zawartość niklu (przy ~20%Cr) dla obszaru rozdziału faz określono na około 15%, opierając się na danych literaturowych [128,150] i wynikach własnych (rys.17).

W stopie M6 o dwufazowej osnowie, przy nagrzewaniu do temperatury 1573 K obserwuje się przemianę β -Co $\rightarrow$ α -Co. Stopień przemiany zależy od temperatury i czasu wygrzewania (rys.26,27). Ze wzrostem temperatury przesycania w stopie M6 rośnie ilość fazy α -Co (od ~30% do ~60%). Wydłużanie czasu wygrzewania również prowadzi do wzrostu udziału tej fazy w osnowie. Wyjątek stanowi wygrzewanie w temperaturze 1473 K (rys.27), w której zaobserwowano zmniejszanie się ilości fazy α -Co i tworzenie się wtórnych wydzielen na granicach ziaren przy wydłużaniu czasu wygrzewania. Badania w temperaturach wyższych niż 1573 K nie były prowadzone, ze względu na nadmierny rozrost ziarna w wyniku przegrzania.

Wykorzystując dane literaturowe [117,128,150,151] oraz badania własne sporządzono przekrój stężeniowy czteroskładnikowego układu Co-Ni-Cr-Mo dla 20% Cr w 1473 K z którego wynika, że do zawartości ~4% Mo stopy są jednofazowe bądź dwufazowe w zależności od zawartości niklu. Molibden w badanym zakresie składów (0.5÷3.5%) nie wpływa na skład fazowy stopów. Stopy o składzie 4÷10% Mo nie były badane. Z literatury wiadomo [128], że przy zawartości 7÷8% Mo istnieje prawdopodobieństwo uzyskania stopu jednofazowego β lub obszaru β + faza mię-

dzymetaliczna σ . Obecność faz międzymetalicznych jest zdecydowanie niepożądana, a więc podwyższanie molibdenu musi być związane z podwyższaniem niklu. Takie rozwiązanie występuje w stopie M1, w którym przy 10% Mo zawartość Ni niemal zrównano z Co.

Przy założeniu możliwie niskiej zawartości niklu, ze względu na statystycznie największą skłonność organizmu ludzkiego do alergii na ten pierwiastek, oraz nie zaobserwowaniu wpływu molibdenu na odporność na korozję wżerową w opracowanych stopach uważa się, że podwyższanie zawartości molibdenu nie jest wskazane.

Tytan, jako dodatek stabilizujący, tworzy zgodnie z oczekiwaniami, węgliki TiC. W procesie długotrwałego wygrzewania, ze względu na znaczny udział wagowy tytanu w stosunku do węgla i azotu (np. $Ti:(C+N) \cong 68:1$ w stopie M6), może zachodzić dalsze wydzielanie TiC, co obserwowano w stopie M6 po przesycaniu 1473K/4h (rys.28). Proces taki był opisywany przez Liu i Jonasa dla stopów o strukturze A1 [169, 170].

W stopie stabilizowanym niobem, ale zawierającym również dodatek tytanu (0.02%), procesy wydzieleniowe są bardziej złożone. W oparciu o dane literaturowe [171+174] i badania własne wydaje się najbardziej prawdopodobny następujący przebieg wydzielania:

W czasie krzepnięcia w stopie M2 tworzą się $(Ti,Cr,Co)(C,N)$, obecne w strukturze po przeróbce plastycznej na gorąco jako wydzielania pierwotne (rys.11a,12). W zakresie temperatur kucia tworzą się bardzo drobne węgliki NbC hamujące rozrost ziarna (rys.30). Wygrzewanie powyżej 1423 K powoduje stopniowe rozpuszczanie się węglików wtórnych NbC co prowadzi do rozrostu ziarna (rys.29,32,33). Obecność drobnodispersyjnych, koherentnych z osnową wydzieleni NbC potwierdzają badania w TEM [152,175] - węgliki o wielkości $10 \div 20$ nm tworzą się na błędach ułożenia i dyslokacjach a ich ilość maleje ze wzrostem temperatury przesycania (rys.30+34).

Segregacja tytanu w odkuwkach, spowodowana tworzeniem się pierwotnych TiC nie obniża odporności na korozję - nie zaobserwowano tworzenia się wżerów na wydzieleniach. Podwyższenie zawartości Ti do kilku procent (4.1% w M7 i 7.0% w M4) umożliwiło uzyskanie struktury jednofazowej β -Co, ale obniżyło podatność do przeróbki plastycznej. Stop M4 został wyeliminowany z dalszych badań, jako nie spełniający

podstawowego założenia podatności do przeróbki plastycznej na gorąco. Stop M7 cechuje się niską podatnością do kucia, natomiast nieco lepszą do walcowania; jest trudno skrawalny, a jego odporność na korozję nie przewyższa stopów o niskiej zawartości tytanu. Ponadto dla tego stopu linia solidus leży niżej niż dla pozostałych, niskotytanowych stopów, co spowodowało występowanie nadtopień na granicach ziaren przy przesycaniu z temperatury 1573 K (rys.22). Częściowe zastąpienie chromu tytanem nie powinno więc być stosowane w stopach o wymaganej wysokiej podatności do przeróbki plastycznej.

Odształcanie na zimno prowadzi do umocnienia badanych stopów. Po odkształceniu statycznym przekraczającym ~60% dla M1 i ~40% dla M2 i M6 materiały pękają plastycznie (rys.41), natomiast w badaniach zmęczeniowych przełomy mają charakter mieszany ciągliwo-łupliwy (rys.54,55), uwarunkowany obecnością wielosystemowych pasm poślizgu w ziarnach oraz wysoką gęstością dyslokacji w obszarach zbliźniaczonych i pasmach poślizgów.

W stopie dwufazowym M6 odkształcanie na zimno prowadzi do wzrostu ilości fazy heksagonalnej od ~25% dla stanu po kuciu do ~55% po odkształceniu $\epsilon=0.2$. Dalsze odkształcanie nie zwiększa udziału fazy α -Co w strukturze, obserwuje się nawet niewielki spadek jej ilości przy wyższych odkształceniach (rys.48). Zahamowanie przemiany bezdyfuzyjnej związane jest ze wzrostem gęstości defektów sieciowych w roztworze Al oraz wzrostem EBU.

Pod względem właściwości mechanicznych badane stopy są porównywalne z wysokowytrzymałymi stopami kobaltu i niklu, tzw. superstopami. Odształcanie przekraczające 30% dla stopów M1 i M6 oraz 40% dla M2 powoduje obniżenie wydłużenia poniżej wartości dopuszczalnej ($A_5 < 8\%$), sprzyjając kruchemu pękaniu. Charakter zmian właściwości wytrzymałościowych ze stopniem przekucia oraz ze stopniem odkształcenia na zimno jest taki sam dla wszystkich gatunków. Naprężenie uplastyczniające w funkcji odkształcenia wzrasta w sposób nieliniowy, ze skokowo zmiennym wykładnikiem przy $\epsilon=0.1$. Wytrzymałość zmęczeniowa jest wysoka i wynosi $Z_{rj} = 400 \div 450$ MPa dla $N=10^7$. W płynie fizjologicznym badane stopy nie ulegają korozji zmęczeniowej.

W badaniach symulacyjnych zmęczeniowych na trzpieniach bezcementowej endoprotezy stawu biodrowego, zarówno dla stopu jednofazo-

wego jak i dwufazowego uzyskano pozytywne wyniki wytrzymałości zmęczeniowej, stosując zalecane obciążenie maksymalne przekraczające 4.5 G [112] oraz liczbę cykli odpowiadającą kilkuletniej eksploatacji. Wg. Semlitsch'a, cytowanego w [3], przy takich badaniach maksymalne naprężenia występują w trzpieniu na granicy tworzywo uchwytu-roztwór fizjologiczny i osiągają wartości 400÷500 MPa przy sile zginającej 4.5kN. Z obliczeń MES [111] wynika, że w warunkach osadzenia implantu w kości maksymalne naprężenia wzdłużne i zredukowane nie przekraczają 50 MPa. Naprężenia takie są niższe od granicy plastyczności dla trzpieni o stopniu przekucia ponad $K=40$ (tab.8), (dla przedkuwek $K=36÷40$), co potwierdziły badania zmęczeniowe elementów.

W oparciu o analizę zmian naprężenia uplastyczniającego, zachodzących podczas odkształcania na zimno, związanych z przemianami w substrukturze, sposób umacniania można opisać następująco: dla niskiego odkształcenia, do $\varepsilon \cong 0.1$, umocnienie zachodzi przez generowanie dyslokacji cząstkowych na licznych błędach ułożenia i bliźniakowanie mechaniczne przy małej ilości linii poślizgów w obszarach ziaren (rys.44a,49a). Przy wyższym odkształceniu decydujące stają się: gęstość splotów dyslokacji obecnych zarówno w licznych pasmach poślizgu jak i obszarach bliźniaków mechanicznych oraz poślizg międzyziarnowy (rys.45a,46a, 47a,49b,54,55). Takie zmiany w substrukturze są charakterystyczne (wg Remy i Pineau [91]) dla stopów o $EBU = 15÷30 \text{ mJ/m}^2$.

Ze względu na specyfikę zastosowania najistotniejszą cechą biomateriałów jest wysoka odporność na korozję, przede wszystkim międzykrystaliczną i wżerową. Badania wykazały (rozdz.3.7.1), że opracowane stopy charakteryzują się bardzo wysoką odpornością na korozję międzykrystaliczną i z tego względu mogą być stosowane nie tylko jako biomateriały, ale i materiały odporne na korozję w agresywnych środowiskach (badano odporność we wrzącym roztworze HNO_3 oraz w roztworze H_2SO_4). Odporność mierzona ubytkiem masy jest od kilkakrotnie (8-krotnie dla stopu M6) do kilkudziesięciokrotnie (np. 24-krotnie dla M2) wyższa od minimalnej dopuszczalnej dla stopów żelaza odpornych na korozję. Głębokość ataku korozyjnego po granicach ziaren jest o dwa rzędy wielkości mniejsza od dopuszczalnej. O wysokiej odporności na korozję międzykrystaliczną badanych stopów decydują: skład chemiczny osnowy, gwarantujący bardzo wysoką odporność na korozję ogólną (zwartość

chromu powyżej 12% oraz niklu, który podwyższa odporność na korozję w kwasie azotowym), oraz brak segregacji pierwiastków i wydzielen w granicach ziaren, co skutecznie obniża reaktywność granic - bezpośrednim dowodem na to są wykonane analizy segregacji składu metodą MAR, a pośrednim stan powierzchni po trawieniu anodowym (rys.64).

Podstawowym pierwiastkiem umożliwiającym uzyskanie odporności na korozję wżerową jest chrom (rozdz.2.2.3). Na położenie potencjału przebicia w następnej kolejności powinien mieć wpływ molibden i nikiel. Wyniki badań dla stopów po obróbce cieplnej wskazują, że stop M1, o największej ilości dodatków stopowych, jest najtrwalszy w środowisku chlorków ale kolejny stop, M2 (18.6%Ni, 3.3%Mo), cechuje się niższym potencjałem przebicia od stopu M6 (10%Ni, 0.74%Mo) i porównywalnym ze stopem M7 (10%Ni, 1.1%Mo) (rys.68,71,72).

Odporność na korozję wżerową w danym środowisku, jako cechę „eksploatacyjną” materiału, określa się zazwyczaj w odniesieniu do stanu materiału, np. obróbki cieplnej, powierzchniowej itp. Analizując skłonność do korozji wżerowej w powiązaniu z obserwacjami mikrostrukturalnymi wydaje się, że oprócz roli składu chemicznego należy uwzględnić również wpływ morfologii ziaren oraz substruktury.

Zależność odporności na korozję wżerową od parametrów przesycań i starzenia powinna być związana z trzema zjawiskami: dyfuzją atomów dodatków stopowych w osnowie, defektami strukturalnymi i rozrostem ziarna. W badanych stopach do temperatury ~ 1473 K następuje powolny rozrost ziaren (rys.19,20,23,29) i prawdopodobnie ujednorodnianie składu chemicznego w obrębie ziaren. Powyżej tej temperatury możliwe jest rozpuszczanie węglików tytanu, szybkość dyfuzji jest większa, ale równocześnie gwałtownie rośnie ziarno oraz zwiększa się gęstość błędów ułożenia (por. np. rys.30,31 z 33,34). Maksimum odporności obserwuje się w warunkach krótkiego wygrzewania w zakresie temperatur $1423\div 1523$ K. Podczas wygrzewania w tym zakresie następuje umiarkowany rozrost ziaren do wielkości $\approx 1 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ dla stopów M1 i M6 (rys.76a,77b), $\approx 2.5 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ dla stopu M7 (rys.76b) oraz do $\approx 5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ dla drobnoziarnistego stopu M2 (rys.77a), z równoczesnym poszerzeniem obszaru pasywacji (rys.66,68,71,72). Przedłużanie czasu wygrzewania również prowadzi do szybszego rozrostu ziarna, z równoczesnym obniżaniem potencjału przebicia (rys.19,20,23,29,67b,69b,70b,73b,78).

Submikroskopowe koherentne z osnową wydzielenia NbC w stopie M2, występujące głównie na granicach ziaren i dyslokacjach, wpływają na odporność korozyjną pośrednio, poprzez wpływ na wielkość ziarna - drobndziarnistość nie sprzyja osiąganiu wysokiego potencjału przebicia w badanych stopach.

Możliwość powstawania wżerów na powierzchniach dużych ziaren przy niższych potencjałach jest prawdopodobnie związana z wpływem submikroskopowej budowy ziaren na jakość tworzącej się warstwy pasywnej. Liczne błędy ułożenia oraz dyslokacje przemieszczające się na powierzchnię tworzą relief na dużych powierzchniach ziaren (rys.39c,d), co może wpływać na stopień przylegania i zwartość tlenku.

Przy podobnym charakterze zależności parametrów elektrochemicznych od struktury, poszczególne stopy różnią się po obróbce cieplnej wartościami potencjałów przebicia i repasywacji. Stop M1 charakteryzuje się wzrostem odporności na korozję wżerową z podwyższaniem temperatury przesycania. Maksymalna wartość potencjału przebicia wynosi dla tego stopu około $550\text{mV}_{\text{NEK}}$. Potencjał repasywacji jest równy potencjałowi przebicia w całym zakresie temperatur przesycania (rys.66). Stopy M2 i M6 uzyskują maksymalną odporność na korozję wżerową po przesycaniu z $1473\text{K}/1\text{h}/\text{woda}$. Obecność w strukturze stopu M6 roztworu $\alpha\text{-Co}$ obok $\beta\text{-Co}$ nie zmienia zależności odporności na korozję wżerową od rodzaju i parametrów obróbki cieplnej w porównaniu z jednofazowym stopem M2. Najwyższy potencjał przebicia dla stopu M2 wynosi około $180\text{mV}_{\text{NEK}}$ a dla M6 około $300\text{mV}_{\text{NEK}}$ (rys.74). Potencjał repasywacji dla tych stopów po przesycaniu jest niższy od potencjału przebicia, co świadczy o mniejszej zdolności do repasywacji w porównaniu ze stopem M1.

W wyniku starzenia dla stopu M1 nastąpiło niewielkie obniżenie potencjału przebicia w stosunku do stanu przesyconego, bez obniżenia zdolności do repasywacji (rys.66). Dla stopów M2 i M6 maksymalna wartość potencjału przebicia (dla przesycania z 1473K) po starzeniu uległa obniżeniu o około 100mV dla M2 i około 180mV dla M6. Dla stopów starzonych po przesycaniu z 1373K wartość E_b wzrosła o około 100mV , dla pozostałych warunków nie zmieniła się znacząco (rys.74). Zdolność do repasywacji stopów M2 i M6 wzrosła w wyniku starzenia - potencjał

repasywacji zbliżony jest do potencjału przebiccia w całym zakresie temperatur przesycania (rys.74).

Z analizy wpływu składu chemicznego i zabiegów cieplnych na parametry elektrochemiczne określające podatność na korozję wżerową wynika, że struktura wraz ze stopniem zdefektowania stopu mają wpływ pośredni na zarodkowanie wżerów, jako czynniki decydujące o jakości warstwy pasywnej. Natomiast o tym, czy nastąpi rozwój wżerów, czy repasywacja decyduje skład chemiczny i stopień jednorodności materiału spasywowanego.

Zabiegami technologicznym mającym zdecydowanie silniejszy wpływ na odporność na korozję wżerową niż obróbka cieplna jest przeróbka plastyczna na zimno. W literaturze dotyczącej problematyki korozyjnej brak jednolitego poglądu na temat roli odkształcenia na zimno w procesie korozji wżerowej. Ponieważ wyniki uzyskiwane przez różnych autorów są często sprzeczne [86,161, prace cytowane w 84,160], nie ma zadowalającego wyjaśnienia związków pomiędzy stanem technologicznym materiałów, a ich skłonnością do korozji wżerowej.

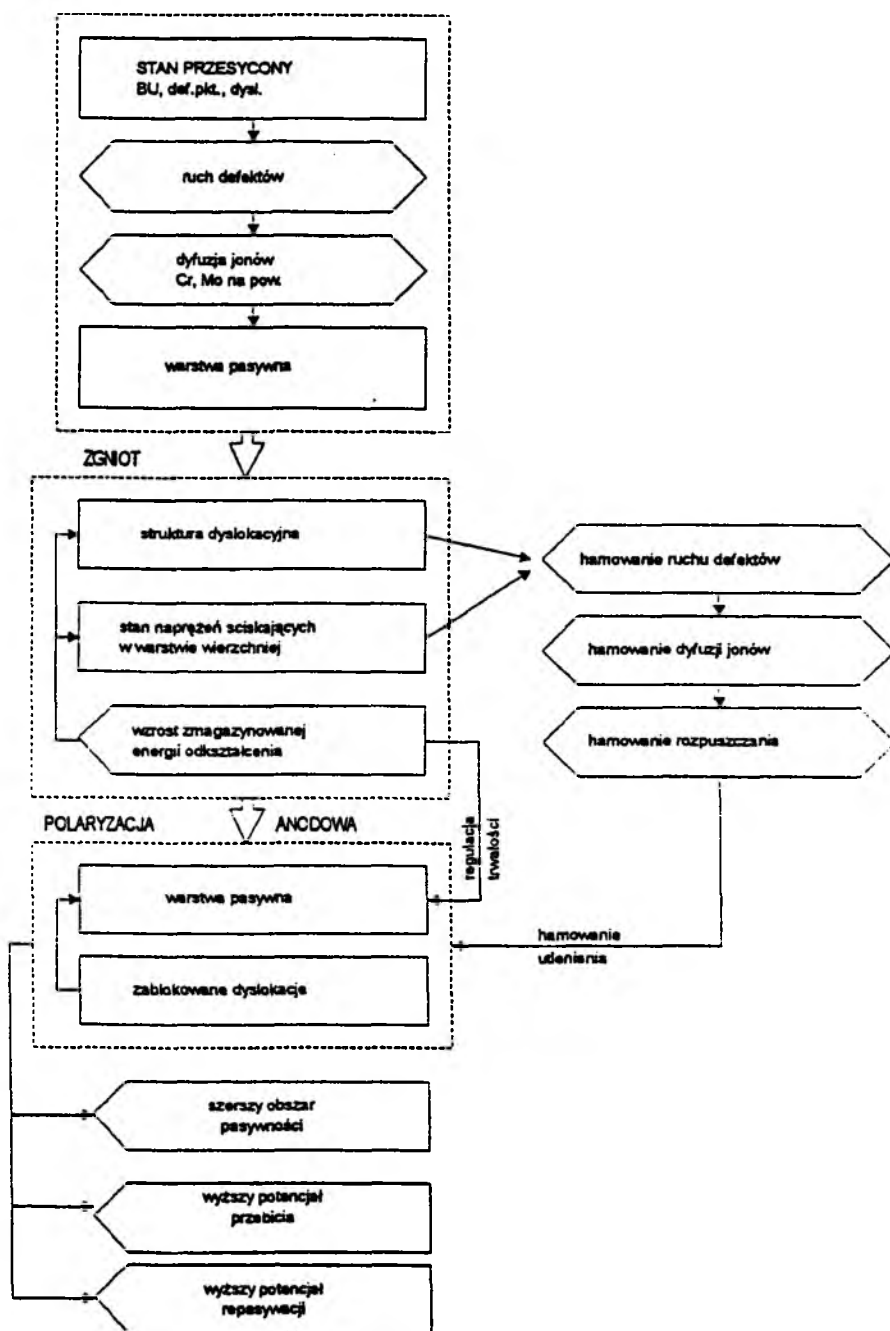
W badaniach wykonanych na stopach kobaltu jednofazowych (M1 i M2) i dwufazowym (M6) w środowisku zawierającym jony chlorkowe stwierdzono korzystny wpływ odkształcenia uzyskanego poprzez walcowanie i jednoosiowe ściskanie na szerokość obszaru pasywacji i położenie potencjału przebiccia. Podobnie korzystny wpływ zaobserwowano po zastosowaniu obróbki powierzchniowej wprowadzającej naprężenia wewnętrzne ściskające. Poprawa odporności na korozję wżerową w wyniku wprowadzenia naprężeń ściskających w warstwie wierzchniej wyraża się podwyższeniem wartości potencjału przebiccia o co najmniej 300÷400mV, zbliżając go do wartości potencjału równowagowego $\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2$. Zarówno stop jednofazowy M2 jak i dwufazowy (M6) uzyskują równie wysokie właściwości jak najlepszy z dotychczas stosowanych stop M1 (o wyższej zawartości Ni i Mo).

Rozważając zmiany właściwości mechanicznych i korozyjnych pod kątem zastosowania materiałów należy zwrócić uwagę na fakt, że wysokie umocnienie stopów może być przyczyną kruchego pękania elementów. Maksymalną odporność na korozję wżerową uzyskuje się dla odkształcenia rzędu 10÷20%. Zastosowanie wyższych odkształceń nie ma uzasadnienia w odniesieniu do właściwości korozyjnych.

Przy uzyskanych wysokich właściwościach ochronnych warstwy pasywnej na stopach po odkształcaniu plastycznym na zimno ilość jonów metali przechodzących do roztworu w wyniku cyklicznej polaryzacji jest znikomo mała, w granicach czułości metody ICP (rzędu ppb). Wykryto obecność kobaltu, niklu i chromu. W roztworach po badaniach trwałości warstwy pasywnej stopu M6 w stanie przesyconym i odkształconym ilości pierwiastków są zbliżone (rys.88). Stężenia chromu i niklu są bliskie granicy oznaczania. Wykryte stężenia kobaltu są kilkakrotnie wyższe niż dla roztworów po badaniach stopu M2 w stanie odkształconym i o rząd wielkości niższe od stężenia Co przechodzącego do roztworu po badaniach stopu M2 w stanie przesyconym (rys.87,88). Porównując wyniki analizy w ICP z krzywymi polaryzacji stwierdzono, że z podwyższaniem się potencjału repasywacji obniża się intensywność przechodzenia kobaltu do roztworu.

Polaryzacja anodowa prowadzi do utworzenia na powierzchni warstwy pasywnej. Porównując otrzymane wyniki badań kinetyki wzrostu warstwy pasywnej na stopach M2 i M6 do krzywych wyznaczonych teoretycznie dla roztworu słabozasadowego przez Kirchheima [94] stwierdzono, że dla stopów w stanie przesyconym warstwa tworzy się w trzech etapach: dwóch, w których decydujące są procesy utleniania elektrochemicznego i anodowego osadzania, natomiast po czasie $\sim 10^3$ s następuje stan zbliżony do równowagi tworzenie/rozpuszczanie warstwy. W stanie odkształconym warstwa tworzy się w dwóch etapach. Ponieważ nie wykryto znaczącej ilości pierwiastków metalicznych w elektrolitach należy sądzić, że proces roztwarzanie/wytrącanie ma najmniejszy udział w tworzeniu się warstwy pasywnej na badanych materiałach w roztworze słabozasadowym.

Analizując zmiany zachodzące w substrukturze materiałów podczas odkształcania i wiążąc je z obserwowanymi właściwościami korozyjnymi podjęto próbę wyjaśnienia przyczyn korzystnego oddziaływania odkształcenia na wzrost odporności na korozję wżerową w stopach kobaltu przetwarzanych plastycznie na zimno. Przebieg zjawisk w substrukturze, prowadzących do wzrostu odporności na korozję wżerową zestawiono na rys.92.

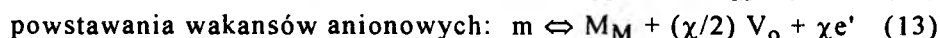
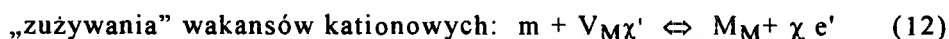


Rys.92. Przebieg zjawisk w substrukturze, prowadzących do wzrostu odporności na korozję wżerową

W procesie anodowym następuje utlenianie metalu (np. Co do Co^{2+} , Cr do Cr^{3+}) i tworzenie się bądź tlenków, bądź innych związków zależnych od składu elektrolitu. W badanych stopach w stanie przesyconym w wyniku polaryzacji anodowej do roztworu przechodzą głównie jony kobaltu, co potwierdziły badania na ICP. Świadczy to o tym, że atomy dodatków stopowych - Cr jako pierwiastka o największej zdolności do pasywacji oraz Ni i Mo bardziej elektrododatnich niż Co, zajmują stopniowo miejsca o najwyższej aktywności w sieci krystalicznej (naroża komórek sieciowych) i w ten sposób hamują dalsze rozpuszczanie stopu. Na powierzchni tworzy się warstewka pasywna o grubości rzędu kilku nm.

Odształcenie plastyczne na zimno powoduje wzrost energii wewnętrznej materiału, co z kolei przyczynia się do powstawania pól naprężeń wewnętrznych w wyniku tworzenia się i wzajemnego oddziaływania defektów sieci krystalicznej. W warstwie wierzchniej materiału ustala się stan naprężeń ściskających. W substrukturze powstają i przemieszczają się dyslokacje aż do ich zakotwiczenia z utworzeniem splotów i spiętrzeń.

Zgodnie z modelem defektów punktowych [95÷97] w czasie wzrostu warstwy pasywnej zachodzi ciągły dopływ wakansów kationowych z granicy warstwa/roztwór do granicy metal/warstwa i odpływ wakansów anionowych w przeciwnym kierunku. Na granicy metal/warstwa zachodzą więc następujące reakcje [97]:



gdzie: m - atom metalu, M_M - kation metalu w węźle, $V_{M\chi'}$ - wakans kationowy, V_O - wakans anionowy, e' - elektron.

Jeśli wszystkie wakanse dochodzące do powierzchni metalu znajdują w niej ujście, to warstwa pasywna zachowuje trwałość. Gdy strumień migrujących w stronę metalu wakansów przekroczy wartość równowagową, na granicy metal/warstwa utworzy się "kondensat wakansowy" z nadmiarowych wakansów kationowych. Osiągnięcie przez kondensat wartości krytycznej, która jest miarą potencjału przebicia [97], spowoduje przebicie warstwy.

W badanych stopach w stanie przesyconym w strukturze dominują bliźniaki i błędy ułożenia natomiast gęstość dyslokacji jest niska. Uprzywilejowaną drogą migracji wakansów są w tym stanie granice ziaren. W stopach odkształconych jest mniejsze prawdopodobieństwo utworzenia kondensatu wakansów (na skutek większej możliwości ujść wakansów z granicy metal/warstwa do metalu drogą dyfuzji po dyslokacjach), a więc wyższa jest trwałość warstwy tlenkowej i wyższy potencjał przebiccia.

Łatwiejszą repasywację materiału odkształconego można również uzasadnić w oparciu o model defektów punktowych, gdyż przemieszczaniu się wakansów kationowych w głąb metalu po dyslokacjach i granicach ziaren towarzyszy migracja jonów metalu do granicy metal/warstwa. W badanych stopach Co z Cr i Ni po przekroczeniu potencjału przebiccia do roztworu przechodzi przede wszystkim kobalt. Odkształcenie wg [176] ułatwia dyfuzję chromu, a więc po obniżeniu potencjału poniżej E_b migrujące do powierzchni metalu jony chromu tworzą ponownie tlenek, przywracając zwartość warstwy.

Wpływ ewentualnego obniżenia stabilności termodynamicznej na odporność na korozję wżerową dla badanych stopów wydaje się nieistotny. Tomaszow [84] stwierdził, że dla stali chromowo-niklowych 70% zgniot powoduje przesunięcie potencjałów elektrodowych o nie więcej jak 2.5mV i nie ma wpływu na ich odporność na korozję. Struktura roztworu stałego na bazie β -Co, podobnie jak wysokostopowego austenitu jest metastabilna. W wyniku przeróbki plastycznej w stopach M1 i M2 nie obserwuje się przemian fazowych, a odporność na korozję wzrasta, więc czynnik stabilności termodynamicznej nie jest znaczący. W stopie M6 udział fazy heksagonalnej zmienia się ze stopniem odkształcenia, ale charakter zmian parametrów elektrochemicznych jest taki sam jak dla stopów jednofazowych.

Wstępne badania biotolerancji na zwierzętach doświadczalnych wykazały dobrą przyswajalność implantów przez żywe organizmy.

W oparciu o przedstawione wyniki badań i przeprowadzoną dyskusję można sformułować następujące wnioski:

1. Badania struktury i właściwości stopów doświadczalnych do przeróbki plastycznej potwierdziły prawidłowość opracowania składu chemiczne-

go stopów M1 (Co-34Ni-20Cr-10Mo-Ti), M2 (Co-19Ni-20Cr-3Mo-Nb) i M6 (Co-10Ni-20Cr-Ti) jako biomateriałów. Stopy te są podatne do przeróbki plastycznej na gorąco i zimno, cechują się dobrą biotolerancją *in vivo* (w organizmach zwierząt doświadczalnych). Pod względem właściwości mechanicznych i korozyjnych można je zakwalifikować do grupy superstopów, odpornych zarówno na zmęczenie mechaniczne jak i różne formy korozji w ośrodku symulującym środowisko żywego organizmu.

2. Stop M6 (Co-10Ni-20Cr-Ti) charakteryzuje się dwufazową osnową β -Co+ α -Co. Podczas obróbki cieplnej udział fazy heksagonalnej rośnie z temperaturą przesycania. Podczas przeróbki plastycznej na zimno faza ta powstaje jako subobszary iglaste w zbliżniaczonym ziarnie roztworu β -Co, osiągając max. 50% przy odkształceniu $\epsilon \approx 0.2$. Przy wyższych odkształceniach duża gęstość defektów sieciowych i wzrost EBU hamują dalszą przemianę. Obecność fazy α -Co w stopie M6 (Co-10Ni-20Cr-Ti) nie obniża jego właściwości korozyjnych.
3. Odporność na korozję wżerową stopu M1 rośnie z temperaturą przesycania w badanym zakresie temperatur. Wygrzewanie ponad 1h podczas przesycania obniża odporność na korozję wżerową tego stopu. Pozostałe badane stopy M2 i M6 uzyskują maksymalną odporność na korozję wżerową po przesycaniu z 1473K/1h/woda. Starzenie powoduje obniżenie potencjału przebicia, ale poprawę zdolności do repasywacji - potencjał repasywacji zbliżony jest do potencjału przebicia.
4. Przeróbka plastyczna na zimno wpływa pozytywnie na odporność stopów kobaltu na korozję. Stopy Co-19Ni-20Cr-Nb (M2) i Co-10Ni-20Cr-Ti (M6) po odkształceniu na zimno charakteryzują się taką samą trwałością korozyjną jak stop wysokonikłowy M1. Wzrost odporności można uzasadnić w oparciu o model defektów punktowych.



5. LITERATURA

1. Biological and Biomechanical Performance of Biomaterial, ed.Christet P., Meunier P.A., Lee A.J.C., Elsevier, Amsterdam 1986
2. Definitions in Biomaterials, ed.Williams D.F., Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1987
3. Marciniak J.: Biomateriały w chirurgii kostnej, Wyd.PŚ, Gliwice 1992
4. Linden J.V., Hepfer S.M., Gossling H.R., Sunderman F.W.Jr.: Annales of Clin.and Lab.Sc., vol.15, no.6, 1985, pp.459-464
5. Handbook on the Toxicology of Metals, 2nd ed., Friberg L., Nordberg G.F., Vouk V. eds., Elsevier Sc.Publ.B.V., 1986
6. Nickel in the Human Environment, (IARC Sc.Pb.no.53), Sunderman F.W. et.al.eds., Int.Agency for Res.on Cancer, Lyon 1984
7. Surowska B., Weroński A.: Struktura i właściwości biomateriałów, Wyd.Uczeln. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1990
8. Ramasamy N., Weiss B.R., Stanczewski B., Sawyer P.N.: J. electrochem. Soc., vol.123, no.11, 1976, pp. 1662-1671
9. Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, tom 4: Biomateriały, red. Kuś H., Wyd. K i Ł, Warszawa 1990
10. Ceramics in Surgery, ed.Vinzenzini, Elsevier Publ., Amsterdam 1983
11. Advances in Biomedical Polymers, Plenum Press, New York 1987
12. Tworzywa sztuczne w medycynie, praca zbiorowa, WNT Warszawa 1970
13. Pampuch R., Błazewicz S., Chłopek J., Górecki A., Kuś W.: Nowe materiały węglowe w technice i medycynie, PWN, Warszawa 1988
14. Problemy Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, tom 5: Biomechanika, red. Morecki A, Ramotowski W., Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990
15. Davy D.T., Kotzar G.M., Brown R.H., Heiple K.G., Goldberg V.M., Heiple K.G.J., Berilla J., Burstein A.H.: J.Bone Jt Surg., vol.70A, 1988, pp.45-50
16. Maloney W.J., Jasty M., Burke D.W., O'Connor D.O.,Zalenskie B., Brangdon C., Harris W.H.: Clin. Orthop., vol.249, 1989, pp.129-140
17. Zajac S., Czyżowicz S.: Wiad. hutn., nr 4, 1987, str. 91-95

18. Uchymiak T.: Rozprawa doktorska, WAT Warszawa 1982
19. Bojar Z., Przetakiewicz W.: *Mechanik*, nr 9, 1989, str. 419-422
20. Clemow A.J.T., Daniell B.L.: *J.Biomed.Mater.Res.*, vol.13, no.2, 1979, pp.265-279
21. Taylor R.N.J., Waterhouse R.B.: *J.Mater.Sci.*, vol.18, no.11, 1983, pp.3265-3280
22. Dobbs H.S., Robertson J.L.M.: *J.Mater.Sci.*, vol.18, no.2, 1983, pp.391-401
23. Hollander R., Wulff J.: *Engng Medicine*, vol.3, 1974, pp. 8-15
24. Hodge F.G., Lee T.S.: *Corrosion*, vol.31, 1975, pp.111
25. Francois M., Remy L.: *Metall.Trans.A*, vol.21A, 1990, pp. 949-958
26. Tanaka M., Iizuka H.: *J.Mater.Sci.*, vol.25, 1990, pp. 5199-5206
27. Tanaka M., Iizuka H., Tagami M.: *J.Mater.Sci.*, vol.24, 1989, pp.2421-2428
28. Bojar Z.: *Analiza wpływu struktury na odporność na korozję i mechanizm pękania stopów kobaltu typu Vitalium*, WAT Warszawa 1992
29. Bojar Z.: *J. Tech. Phys.*, 3-4, 1992, pp.311
30. Salis-Soglio G., Thomas W., Jasters J., Bensmann G.: *Z.Orthop.*, no.121, 1983, pp.72
31. Syrett B.C., Wing S.S.: *Corrosion*, vol.34, no.4, 1978, pp.138-145
32. Jones R.L., Wing S.S.: *Corrosion*, vol.34, no.7, 1978, pp.226-236
33. Süry P., Semlitsch M.: *Metallographie-Schadensfallanalyse und Werkstoffentwicklung*, 1976, pp.107-117
34. Surowska B.: Rozprawa doktorska, Rzeszów 1983
35. Surowska B., Weroński A.: *Wiad.hutn.*, nr 11-12, 1987, str. 282-286
36. Marciniak J.: *Inż. Mater.*, nr 4, 1991, str. 94-97
37. Weroński A.: *Prz. mech.*, nr.20, 1988, str.5-10
38. Weroński A.: *Prz. mech.*, nr.21, 1988, str.12-14, 23-26
39. Dobbs H.S., Robertson J.L.M.: *Engng Medicine*, vol.11, no.4, 1982, pp.175-182
40. Marciniak J.: *Wiad. hutn.*, nr.6, 1986, str.103-107
41. Dragan S., Rozprawa doktorska, AM Wrocław 1990
42. Bernakiewicz M., *Biomechanika'94*, Mat. Konf., Wrocław 1994, str. 19-22

43. ISO 5832\IV-78
44. Hernas A., Maciejny A.: *Żarowytrzymałe stopy metali*, Wyd. Ossolineum, Wrocław 1989
45. Ciszewski B., Przetakiewicz W.: *Nowoczesne materiały stosowane w technice*, Wyd., "Bellona", Warszawa 1993
46. Süry P., Semlitsch M.: *J.Biomed.Mater.Res.*, vol.12, no.5, 1978, pp. 732-741
47. Raghavan M., Berkowitz B.J., Kane R.D.: *Metall.Trans.A*, vol.11A, 1980, pp.203-207
48. ASTM F 563-83
49. Bardos D.J.: *Biomater.Med.Dev., Art.Org.*, no.7, 1979, pp. 73-80
50. *Sprawozdanie z pracy RP.II.13.3.*, Lublin 1986, (nie publ.)
51. Johansson T., Uhrenius B.: *Mater.Sci.*, vol.12, no.2, 1978, pp.83-94
52. Bardos D.J., Luckey H.A.: *Microstructural Sci.*, 3 Part B, 1975, pp. 951-970
53. Breuer D., Pantleon W., Martin U., Oettel H., Voehringer O.: *Physica Status Solidi (A)*, *Appl.Res.*, vol.150, no.1, 1995, pp.281-295
54. Vander Sande J.B., Cooke J.R., Wulff J.: *Metall.Trans.A*, vol.7A, 1976, pp.389-397
55. Rajan K.: *Metall.Trans.A*, vol.13A, no.7, 1982, pp.1161-1165
56. Fitzsimons G., Kuhn H.A.: *Metall.Trans.A*, vol.15A, no.10, 1984, pp.1837-1847
57. Süry P.: *Corrosion Sc.*, vol.17, 1977, pp.155-169
58. Williams D.F.: *Metals and Materials*, vol.7, no.1, 1991, pp.24-29
59. Lambert R.D., Anthony M.E.: *Standardization News*, vol.23, no.8, 1995, pp.22-29
60. *Special Bulletin of the Eddy Branden: Vitallium versus competitive Co-Cr alloys*, 1968, pp.1-22
61. Weisman S.: *Surgical Implant Materials*, ASTM Stand.News, nov.1976
62. Zitter H., Plenk H.Jr.: *J.Biomed.Mater.Res.*, vol.21, 1987, pp. 881-896
63. Frank E., Zitter H.: *Metallische Implantate in der Knochenchirurgie*, Springer Verlag, Wien-New York, 1977

64. Ungenthunn M., Winkler-Gniewek W.: Z.Orthop., vol.122, 1984, p.99
65. Black J., Oppenheimer P., Morris D.M., Peduto A.M., Clark C.C.: J.Biomed.Mater.Res., vol.21, 1987, pp.1213-1230
66. Woodman J., Black J., Jimenez S.: J.Biomed.Mater.Res., vol.18, 1984, pp.99-114
67. Mittelmeier H.: Z.Orthop., vol.122, 1984, pp.20-26
68. Sella C., Martin J.C., Lecoeur J., Le Chanu A., Hermand M., Naji A., Davidas J.P.: Mater.Sci. Engng, A139, 1991, pp.49-57
69. Yang J., Merritt K.: J.Biomed. Mater. Res., vol.28, no.11, 1994, pp.1249-1258
70. Garvey B.T., Bizios R.: J Biomed. Mater. Res., vol.29, no.8, 1995, pp.987-992
71. Dunajski Z.: Biomagnetyzm, Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990
72. Wadas R.: Biomagnetism, PWN, Warszawa 1991
73. Gonet B., Oddziaływanie stałego pola magnetycznego na organizmy żywe, Wyd. Pomorskiej Akademii Medycznej, Szczecin 1991
74. Wilkes P.: Fizyka ciała stałego dla metaloznawców, PWN, Warszawa 1979
75. Kaliszewski E., Miśta S., Pisarek I.: Hutnik, nr 4, 1989, str.127-133
76. Luckey H.A., Lamprecht E.G., Watt M.J.: J.Biomed.Mater.Res., vol.26, no.5, 1992, pp.557-579
77. Chłopek J., Błażewicz M., Błażewicz S., Powroźnik A., Wajler C.: Inż.Mater., nr 2-3, 1992, str.50-56
78. Puleo D.A., Holleran L.A., Doremus R.H., Bizios R.: J.Biomed. Mater.Res., vol.25, no.6, 1991, pp.711-723
79. Melties E.I., Hochman R.F.: J.Metals, XII.1987, pp.25-27
80. Behrndt H., Lunk A.: Mater.Sci. Engng, A139, 1991, pp.58-60
81. Popytak W.: Ochrona przed Korozją, nr 2, 1990, str.35-38
82. Pourboix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej, PWN Warszawa 1978, wyd.1
83. West J.M.: Basic Corrosion and Oxidation, Ellis Horwood Publ., London 1986, II ed.

84. Томашов Н. Д., Чернова Г. П.: Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы, Издат. Металлургия, Москва 1986
85. Mansgeld G., Uhlig H.: J.electrochem. Soc., 117, 1970, pp.427
86. Horn E., Kuron D.: Z.Werkstofftech., no.2, 1977, pp.37-55
87. Ujio T., Yoshioka K., Staehle R.W.: Corrosion, vol.50, no.12, 1994, pp.953-962
88. Devine T.M., Wulff J.: J. electrochem. Soc., vol.123, no.10, 1976, pp.1433-1437
89. Charbonnier J.C., Circ. Inf. techn., vol.36, 1979, pp.1189
90. Lorenz M., Biotechn. Umschau, vol.2, 1978, pp.9
91. Remy L., Pineau A.: Mater.Sci. Engng, vol.26, no.1, 1976, pp.123-132
92. Macdonald D.D., Roberts B.: Electrochim. Acta, vol.23, 1978, pp.557-564
93. Flis J., Ochrona przed Korozją, nr 10, 1994, str.219-224
94. Kirchheim R., Electrochim. Acta, vol.32, no.11, 1987, pp.1619-1629
95. Lin L.F., Chao C.Y., Macdonald D.D., J. electrochem.Soc., vol.128, 1981, pp.1194
96. Chao C.Y., Lin L.F., Macdonald D.D., J. electrochem. Soc., vol.129, 1982, pp.1874
97. Macdonald D.D., Urquidi M., Electrochim. Acta, vol.31, no.8, 1986, pp.1079-1086
98. Pyun S.-I., Hong M.-H., Electrochim. Acta, vol.37, no.2, 1992, pp.327-332
99. Shibata T., Trans. ISIJ, vol.23, 1983, pp.785
100. Sato N.: J.electrochem. Soc., vol.123, no.8, 1976, pp. 1197-1199
101. Szklarska-Śmiałowska Z., Pitting Corrosion of Metals, NACE, Houston 1986.
102. Marshall P.I., Gooch T.G., Corrosion, vol.49, no.6, 1993, pp.514-526
103. Edgemon G.L., Marek M., Wilson D.F., Bell G.E.C., Corrosion, vol.50, no.12, 1994, pp.912-918
104. Palit G.C., Kain V., Gadiyar H.S., Corrosion, vol.49, no.12, 1993, pp.977-991

105. Takahashi K., Bardwell J.A., MacDougall B., Graham M.J., *Electrochim. Acta*, vol.37, no.3, 1992, pp.489-494
106. Pauwels F.: *Biomechanics of the Locomotor Apparatus*, Springer Verlag, Berlin 1980
107. Maquet P.G.J.: *Biomechanics of the Hip*, Springer Verlag, Berlin 1984
108. Ungethüm M., Blomer W.: *Orthopäde*, Springer-Verlag vol.16, 1987, pp. 170-184
109. Zienkiewicz O.C., Taylor R.L.: *The Finite Element Method*, McGraw-Hill, London 1991, IV ed.
110. Kędzior K., Krzesiński G., Pomianowski S., Zagrajek T.: *Biomechanika'94*, Mat. Konf., Wrocław 1994, str. 165-168
111. Krzesiński G.: A three-dimensiond finite element study of friction residual effects in femoral total hip components, Leuven 1994,(nie publ.)
112. Rydell N.W.: *Acta orthop. scand.*, Suppl., 88, 1966, pp. 1-132
113. Wall A., Dragan S.: *Biomechanika'94*, Mat. Konf., Wrocław 1994, str. 312-316
114. Adamczyk J.: *Metaloznawstwo teoretyczne*, cz.II, Wyd. Uczel. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1989
115. Nikolin, Bobkevich: *Scr. metal.*, vol.22, 1988, p.761
116. Bojar Z., Uchymiak T.: *Biuletyn WAT*, vol. XXXI, no.9, 1982, p.189
117. Rajan K.: *J.Mater.Sci.* vol.18, 1983, pp.257-264
118. Алисова С. П., Будберг П. Б.: *Диаграммы состояния металлических систем* 1969, Произв.- Издат. Комбинат Винити, Москва 1971
119. Waldner P., Konigsberger E., Gamsjager H.: *J. Alloys and Comp.*, vol.220, no.1-2, 1995, pp.148-151
120. Kotval P.S.: *Trans. AIME*, 242, 1968, p.1651
121. Immarigeon J.P., Rajan K., Wallace W.: *Metall.Trans.A*, vol.15A, no.2, 1984, pp.339-345
122. Rajan K.: *Metall.Trans.A*, vol.15A., no.7, 1984, pp.1335-1338
123. Wittenberger J.D.: *J.Mater.Engng Perf.*, vol.3, no.1, 1994, pp.91-103
124. Zhuang L.Z., Langer C.W.: *J.Mater.Sci.*, vol.24, 1989, pp. 4324-4330

125. Błaszczyński J., Weroński A.: Wiad.hutn., nr 9, 1989, str. 243-248
126. Cullity B.D.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, Warszawa 1964
127. Ryś J.: Metalografia ilościowa, Wyd. AGH, Kraków 1983, wyd.II
128. Metals Reference Book - praca zb., ed.Smithells C.J., Butterworths, London 1978, wyd.V.
129. Moffat W.G.: The Handbook of Binary Phase Diagrams, General Electric Company, Schenectedy, New York 1978
130. Hultgeren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K.: Selected values of the thermodynamic of binary alloys, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 1973
131. Алисова С. П., Будберг П. Б.: Диаграммы состояния металлических систем 1965, Произв.- Издат. Комбинат Винити, Москва 1968
132. Tyrkiel E.: Termodynamiczne podstawy materiałoznawstwa, PWN Warszawa 1987
133. Gaskell D.R.: Introduction to metallurgical thermodynamics, Mc.Graw-Hill Book Company, N.Y. 1981, wyd.2
134. Кубашевский О., Олкок С. Б.: Металлургическая термохимия, Москва „Металлургия” 1982, (tłum. z ang. Kubaschewski O., Alcock C.B.: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press 1979, wyd.5)
135. Sprawozdanie z pracy RP.II.13.3., Lublin 1988, (nie publ.)
136. Surowska B.: Mat. VIII Konf.MECS, Wrocław 1993, str.175-178
137. Weroński A., Surowska B.: Wiad.hutn., nr 10, 1986, str. 191-194
138. Sprawozdanie z pracy RP.II.13.3, Lublin 1990, (nie publ.)
139. Okrajni J., Plaza M., Toborek J.: Inż.Mater., nr 6, 1992, str.137-139
140. Wierzcholski K., Pytko S.: Tribologia, nr 1, 1993, str.9-12
141. Balin A., Toborek J.: Inż. Mater., nr 6, 1992, str.134-136
142. Weroński A., Surowska B., Cieśla M.: Inż.Mater., nr 5, 1990, str. 111-115
143. Kocańda S.: Zmęczeniowe pękanie metali, WNT Warszawa 1985, wyd.3.
144. Adamczyk J.: Metaloznawstwo teoretyczne, cz.III, Wyd.Polit. Śląskiej, Gliwice 1989

145. Nowe kierunki w analitycznej spektrometrii atomowej, pr.zb., Ossolineum 1979
146. Boss Ch.B., Fredeen K.J.: Podstawy, aparatura i metodyka atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, Wyd. Perkin-Elmer, 1989
147. Surowska B.: Wzór użytkowy nr 48206, 1991
148. Surowska B., Stupnicka H.: Mat.VII Konf. Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Kraków-Krynica 1989, Wyd.AGH Kraków, 1989, str.213-216
149. Surowska B., Weroński A.: Mat. IV Symp.PAN "Przemiany strukturalne w stopach odlewniczych", Wyd. WSP Rzeszów 1989, str.173-178
150. Köster E.H., Thölen A.R., Howie A.: Phil. Mag., vol. 10, 1964, pp. 1093-1095
151. Rideout S., Manly W.D., Kamen E.L., Lement B.S., Beck P.A.: J.of Metals, October 1951, pp.872-876
152. Surowska B.: Badania przemian strukturalnych i morfologii wydzielen w nowych biomateriałach dla medycyny, sprawozdanie z pracy S-19/91 PL, 1991, (nie publ.)
153. Weroński A., Surowska B.M.: Металловедение и термическая обработка металлов Но.3, 1992 , стр. 38-41
154. Szkliniarz W.: Badania mikrostrukturalne z wykorzystaniem dyfrakcji elektronowej na doświadczalnych stopach kobaltu, OBR ORGHUT, Katowice 1991, (nie publ.)
155. Surowska B. (współautor): Sprawozdanie z grantu DNS-T/10/013/90, Lublin 1991, (nie publ.)
156. Surowska B.: Archwm nauki o materiałach, nr 3, 1996, str.269-281
157. Barbacki A.: Metody analizy krystalograficznej w mikroskopii elektronowej, Wyd.Pol.Poznańskiej, Poznań 1982
158. Maciejny A.: Kruchosc metali, Wyd. Śląsk, Katowice 1973
159. Surowska B.: 9th Europ.Con EUROCORN'89, Proc., ed. NCC Stichting Nederlands Corrosie Centrum, Utrecht, vol.1, 1989, FU-260 (str.6)
160. Wodorowe i korozyjne niszczenie metali, praca zbiorowa, PWN Warszawa 1979, wyd.1

161. Huang H., Shaw W.J.D.: Corrosion, vol.48, no.11, 1992, pp.931-939
162. Surowska B., Weroński A.: Ochrona przed Korozją, nr 11, 1986, str. 254-258
163. Surowska B., Weroński A.: Ochrona przed Korozją, nr 10, 1993, str.217-219
164. Surowska B.: Proc.of EUROCORR'96, Nice, France 1996 (w druku)
165. Surowska B.: 10th Europ. Con. CORROSION'91, Proc., ed. I.Karl, M.Bod GTE Budapest, vol.1, 1991, pp.477-482
166. Koczy B.: Rozprawa doktorska, Śląska Akademia Medyczna, Zabrze 1987
167. Wapner K.L., Morris D.M., Black J.: J.Biomed.Mater.Res., vol.20, 1986, pp. 219-233
168. Chibowski D., Kleinrok Z., Weroński A., Woźniak F., Pawłowska-Wakowicz B., Górna E., Radwańska-Konarzewska U., Karpińska T., Surowska B., Ossowska G.: Ann. UMCS, sect.D, vol.45, no.18, 1990, str.187-194
169. Liu W.J., Jonas J.J.: Metall.Trans.A, vol.20A, 1989, pp.689-697
170. Liu W.J., Jonas J.J.: Mater.Sci. Technol., vol.5, 1989, pp.8-12
171. Siwecki T.: Mat. VII Konf. Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Wyd.AGH, Kraków-Krynica 1989, str. 111-121
172. Hughton D.C., Weatherly G.C., Embury J.D.: Thermomechanical processing of microalloyed austenite, eds. de Ardo A.J., Ratz G.A., Wray P.J., The Met.Soc. AIME, Warrendale, Pennsylvania 1982, pp.267-292
173. Powell D.J., Pilkington R., Miller D.A.: Acta metall., vol.36, no.3, 1988, pp.713-724
174. Dutta B., Sellars C.M.: Mater. Sci. Technol., vol.3, no.3, 1987, pp. 197-206
175. Surowska B.: Mat. V Int.Conf.Carbides-Nitrides-Borides, Kołobrzeg 1990, Wyd. Politechniki Poznańskiej, 1990, str.24-28
176. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А.: Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, Изд. Metallurgiya Москва 1974