

**Lek. med. Remigiusz Żebrowski**

Centrum Onkologii Ziemi Lubelskiej im. Św. Jana z Dukli,  
Oddział Chirurgiczny Ogólny,  
ul. dr K. Jaczewskiego 7, 20-090 Lublin  
E-mail: remigiusz.zebrowski@wp.pl

**Dr hab. inż. Mariusz Walczak**

Katedra Inżynierii Materiałowej,  
Wydział Mechaniczny,  
Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 36; 20-618 Lublin  
E-mail: m.walczak@pollub.pl

**Dr hab. inż. Tomasz Klepka, prof. PL**

Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych  
Wydział Mechaniczny,  
Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 36; 20-618 Lublin  
E-mail: t.klepka@pollub.pl

**Mgr inż. Kamil Pasierbiewicz**

Katedra Inżynierii Materiałowej,  
Wydział Mechaniczny,  
Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 36; 20-618 Lublin  
E-mail: k.pasierbiewicz@pollub.pl

**Wpływ nagniatania strumieniowego na właściwości eksploatacyjne stopu  
Ti-6Al-4V uzyskanego technologią przyrostową DMLS**

**Słowa kluczowe:** wytwarzanie przyrostowe, nagniatanie strumieniowe, eksploatacja, stopy tytanu, odporność korozyjna

**Streszczenie:** Stan warstwy wierzchniej i biogodność to podstawowe czynniki mające wpływ na efektywną implantację. W przypadku wyrobów medycznych takich jak: implanty kostne, które obecnie są coraz częściej wytwarzane z wykorzystaniem technologii przyrostowych, analiza tych czynników oraz właściwy dobór materiału jest niezbędny do określenia najbardziej korzystnych parametrów technologicznych przyczyniających się do długotrwałego działania podczas ich eksploatacji w organizmie. Dlatego też celem niniejszego artykułu jest zbadanie wpływu obróbki nagniataniem strumieniowym (*ang. shot*

*peening*), na stan warstwy wierzchniej i odporność korozyjną próbek ze stopu tytanu Ti-6Al-4V wytworzonych technologią przyrostową DMLS (*Direct Metal Laser Sintering*). Przy zastosowaniu systemu laserowego spiekania proszków metali EOSINT M280 wykonano próbki, których powierzchnie następnie poddano obróbce nagniatania strumieniowego przy trzech różnych ciśnieniach roboczych (0.2, 0.3 i 0.4 MPa) z wykorzystaniem trzech różnych mediów tj.: śrutem ze stali CrNi, rozdrobnionymi łupinami orzechów oraz kulkami ceramicznymi na bazie ZrO<sub>2</sub>.

Stwierdzono dla wszystkich badanych powierzchni, że warunki procesu tj. ciśnienia roboczego obróbki nagniataniem strumieniowym oraz odpowiedni dobór śrutu pozwolą na uzyskanie takich właściwości w modyfikowanym materiale, że założone funkcje poprawy stanu warstwy wierzchniej będą niezmiennie przez wymagany czas w określonych warunkach eksploatacji implantu. W tym przypadku wskaźniki te określono podczas badań mikrotrwałości, oceny stopnia rozwinięcia powierzchni oraz testów potencjodynamicznych. Wzrost ciśnienia roboczego powodował pogorszenie odporności na korozję. Przy czym najbardziej korzystnie pod względem odporności korozyjnej zachowywały się powierzchnie modyfikowane kolejno: ceramiką na bazie ZrO<sub>2</sub>> łupinami orzechów> śrutem stalowym CrNi.

## 1. Wprowadzenie

Tytan i jego stopy należą do grupy jednych z najważniejszych materiałów metalicznych stosowanych obecnie na implanty w ortopedii i chirurgii stomatologicznej [7, 10]. Aktualnie technologie przyrostowe należą do najbardziej obiecujących metod obróbki stopu Ti-6Al-4V dla biomedycznych zastosowań, szczególnie mając na uwadze wytwarzanie metalicznych materiałów z uwzględnieniem indywidualnych wymagań pacjentów [8]. Jak wskazują dane literaturowe [1, 5] modyfikacja powierzchni ma determinujący wpływ na trwałość i warunki eksploatacji implantów medycznych. Niedostateczna jakość wykończenia powierzchni w połączeniu z procesami zużycia i korozji jest m. in. powodem skrócenia czasu żywotności implantów i zwiększenia liczby koniecznych zabiegów rewizyjnych [10, 17].

W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój technik związanych z precyzyjną obróbką wyrobów uzyskanych technologiami przyrostowymi. Prezentowane w pracach [14, 15, 21] wyniki umożliwiają efektywny wybór parametrów obróbki takich wyrobów. Ponadto producenci wyrobów uzyskanych w wyniku technologii DMLS sugerują różne rodzaje obróbek wykończeniowych m. in. oczyszczanie, śrutowanie lub techniki abrazyjne. Sama technologia laserowego spiekania powoduje powstawanie naprężeń szczątkowych w wyrobie [12]. Nagniatanie powierzchni śrutem jest jedną z metod poprawy właściwości eksploatacyjnych elementów maszyn [25]. Według Benedetti i współ. [4] utwardzanie powierzchni śrutem wprowadza korzystne naprężenia ściskające i zmniejsza porowatość warstw powierzchniowych, co z kolei przekłada się na wzrost wytrzymałości zmęczeniowej. Producenci systemów spiekania laserowego przy wyrobach technicznych zalecają obróbkę nagniataniem strumieniowym, jako technologię poprawiającą wskaźniki eksploatacyjne warstwy wierzchniej wyrobu. Przy czym nie ma szczegółowych technologicznych wytycznych dla takich zabiegów tj. wielkości i kształtu ziarna śrutu, ciśnienia roboczego czy rodzaju materiału, z którego jest wykonany śrut. Generalnie zwiększenie rozmiaru ziarna śrutu przy stałym ciśnieniu roboczym zwykle powoduje zmniejszenie chropowatości [23]. Nie jest to takie jednoznaczne gdyż w badaniach [6] wzrost wielkości ziarna z 125÷250 μm do

450  $\mu\text{m}$  powodowało zwiększenie chropowatości, ale już przy ziarnie dwukrotnie większym 850  $\mu\text{m}$  uzyskiwano jej zmniejszenie. Zmniejszenie wielkości śrutu powoduje zmniejszenie rozmiaru zagłębienia po kulkowaniu. Oznacza to zwiększoną liczbę zagłębień na jednostkę powierzchni.

Najczęściej dla wyrobów otrzymywanych technologią przyrostową stosowanych w technice (głównie w lotnictwie) stosowane są m.in.: śrut ze stali CrNi, łupiny orzechów czy ceramika. Po obróbce nagniataniem strumieniowym, cząsteczki śrutu mogą wnikać do warstwy przypowierzchniowej (osadzać się trwale) i zmieniać odporność korozyjną modyfikowanych wyrobów [1]. Wszelkie badania eksperymentalne dotyczące oceny stanu technicznego wyrobów przyczyniają się w konsekwencji do podwyższenia ich trwałości [19]. W literaturze brak jest konkretnych wytycznych, co do technologii obróbki warstwy wierzchniej z uwzględnieniem wysokich reżimów technologicznych dla wyrobów medycznych w zależności od przeznaczenia implantu oraz informacji o wskaźnikach niezawodności ich działania w organizmie ludzkim.

Tytan i jego stopy charakteryzują się wysoką odpornością na korozję, ze względu na warstwy pasywne tworzące się na jego powierzchni, które składają się głównie z amorficznego  $\text{TiO}_2$  [10, 11, 13]. Stabilność warstw pasywnych w różnych środowiskach biologicznych w połączeniu z korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi tlenkowych warstw pasywnych przekłada się na biokompatybilność tytanowych implantów [1, 4]. Generalnie większość uszkodzeń materiałowych w tym pęknięcia naprężeniowe, zużycie ścierne lub korozyjne generuje się na powierzchni wyrobu. W związku z tym, w ostatnim czasie wiele prac naukowych koncentrowało się na rozwiązaniu tego problemu. Dlatego też, odpowiednia modyfikacja warstwy wierzchniej materiału może prowadzić do poprawy zachowania się materiału w środowisku zmiennego obciążenia i działania płynów ustrojowych, a poprzez to do uzyskania poprawy niezawodności działania.

Z uwagi na to, przedmiotem badań była analiza odpowiedniego ukształtowania warstwy powierzchniowej tytanowych wyrobów uzyskanych metodą bezpośredniego laserowego spiekania proszków metali technologią DMLS.

## **2. Materiał i metodyka badań**

### **2.1. Przygotowanie próbek**

Do wykonania próbek wykorzystano atomizowany gazowo proszek stopu Ti-6Al-4V o składzie chemicznym spełniającym wymagania normy ASTM F136 w odniesieniu do maksymalnego stężenia zanieczyszczeń. Próbki w kształcie kostek sześciennych o wymiarach 10 x 10 x 10 mm wykonano techniką DMLS przy zastosowaniu systemu laserowego spiekania proszków metali EOSINT M280 (EOS GmbH, Niemcy). Ważniejsze parametry druku to m. in.: odległość między ścieżkami 0,1 mm, prędkość przemieszczania się wiązki lasera 1250 mm/s, grubość topionych warstw proszkowych 30  $\mu\text{m}$  oraz zastosowana moc wiązki lasera 170 W.

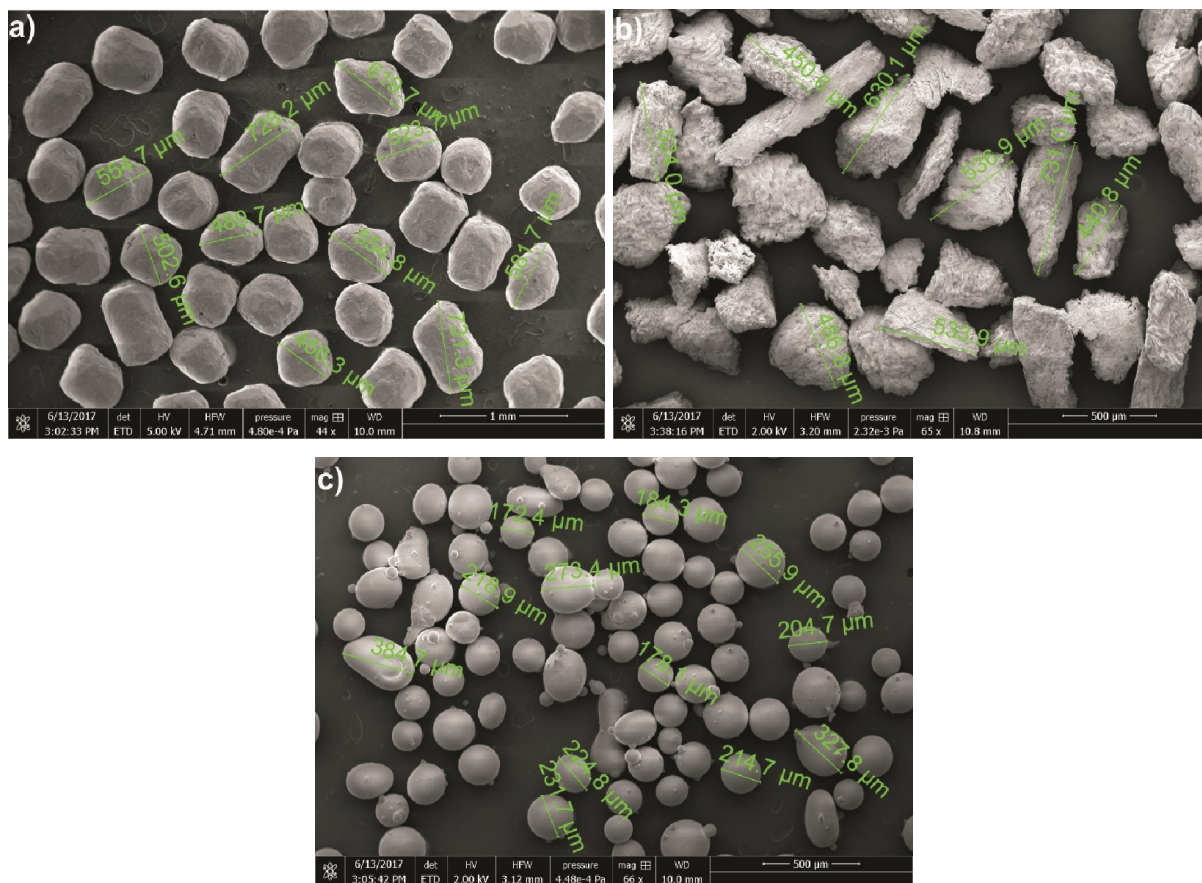
Zewnątrz powierzchnie lica próbki w płaszczyźnie horyzontalnej X-Y poddano obróbce nagniataniem strumieniowym na urządzeniu Peenmatic micro 750S (IEPCO, Szwajcaria) trzema różnymi mediami: tj.: śrutem ze stali CrNi, rozdrobnionymi łupinami

orzechów oraz kulkami ceramicznymi na bazie  $ZrO_2$ . Stosowano trzy różne ciśnienia robocze: 0.2, 0.3 i 0.4 MPa. Przy czym czas obrabiania powierzchni wynosił 60 s a odległość dyszy od czoła obrabianej powierzchni  $\sim 25$  mm. Obróbkę strumieniowego nagniatania prowadzono prostopadle do powierzchni. Główne parametry użytych materiałów w procesie nagniatania strumieniowego zamieszczono w tabeli 1. Charakterystyki materiałów użytych do obróbki nagniatania strumieniowego dokonano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Quanta 650 (FEI, Holandia), a mikrofotografie zamieszczono na rys. 1.

Jako próbek referencyjnych (odniesienia) użyto wyrobów uzyskanych bezpośrednio po spiekaniu DMLS (bez modyfikacji powierzchni). Dodatkowo wyniki porównywano z próbkami poddanymi polerowaniu mechanicznemu. Gdyż bardzo często w literaturze w odniesieniu do materiałów wytwarzanych jako biomateriały (szczególnie w protetyce stomatologicznej) do oceny odporności na korozję stosuje się próbki wzorcowe o wysokiej gładkości powierzchni (zazwyczaj  $Sa < 0.05 \mu m$ ). Dlatego też, w tym celu próbki poddano najpierw szlifowaniu na szlifierko-polerce Saphir 530 (ATM, Niemcy) przy użyciu wodnych papierów ściernych o ziarnistości odpowiednio 200, 600, 800 i 1200. Następnie polerowano je mechanicznie przy użyciu zawiesiny diamentowej  $3 \mu m$  i zawiesiny tlenków  $0.04 \mu m$ , a po zakończeniu polerowania przemywano je acetonem i suszono w strumieniu ciepłego powietrza. Proces szlifowania i polerowania realizowano odpowiednio z prędkościami obrotowymi 240 i 120 obr/min, a docisk głowicy wynosił 27N.

Tabela 1. Parametry śrutu do nagniatania

Shot	Typical chemical composition (%)	Average grain size ( $\mu m$ )	Grain shape	Hardeness
Stainless steel shot - CrNi	Cr 16-20 Ni 7-9 Si 1.8-2.2 Mn 0.7-1.2 C 0.05-0.2 Fe bal.	400-900	spherical	235HV
Nutshell granules	non-ferrous, organic blasting media	450-800	angular	approx. 2.5-3.5 Mohs
Ceramic beads	ZrO <sub>2</sub> 61.98 SiO <sub>2</sub> 27.77 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.57 CaO 3.47 TiO <sub>2</sub> 0.34 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.14	125-250	spherical	approx. 7-7.5 Mohs



Rys. 1. Mikrofotografia SEM śrutu: a) stal CrNi, b) łupiny orzecha, c) ceramika

## 2.2. Metodyka badań

Próbki do badań poddano pomiarom profilometrycznym na profilometrze optycznym Contour GT (Bruker, Niemcy). Pomiary wykonano z 5.5-krotnym powiększeniem. Analizie profilometrycznej poddano powierzchnię 5 mm x 5 mm z wykorzystaniem metody VSI (Vertical Scanning Interferometry). Uzyskane sygnały zostały przetworzone w oprogramowaniu Bruker Vision 64.

Stopień umocnienia materiału zmierzono mikrotwardościomierzem Vickers'a FM-700 z automatycznym systemem ARS 900 (Future-Tech Corp., Japonia) na zglądach poprzecznych 30 μm od krawędzi zarysu powierzchni. Pomiary wykonano przy obciążeniu HV0.05 (50g). Wykonano po 10 pomiarów twardości dla każdej grupy próbek.

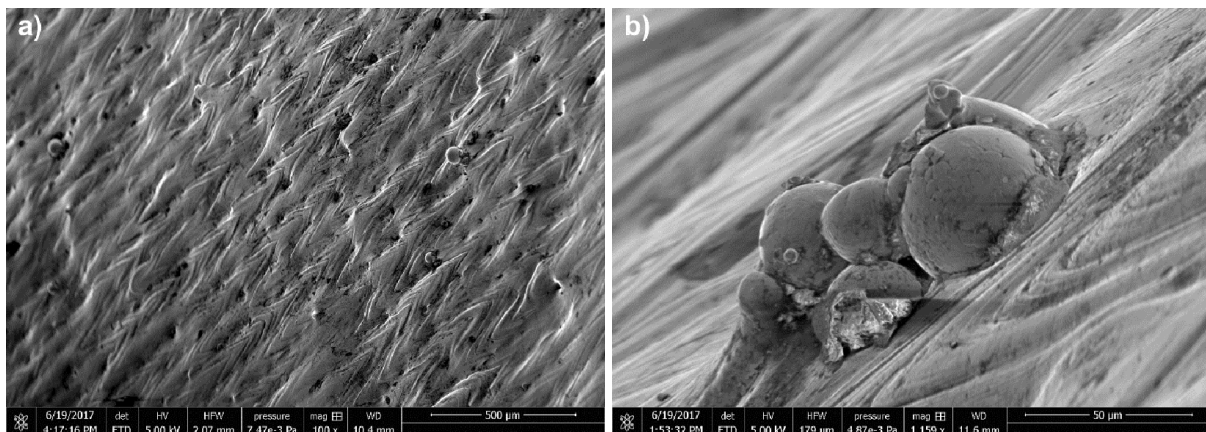
Podatność na korozję badanych próbek określono za pomocą przyspieszonych badań elektrochemicznych w roztworze 0.9% NaCl w temperaturze 37 °C z zastosowaniem zestawu do badań korozyjnych Atlas 0531. Badania realizowano w naczyniu elektrochemicznym trójelektrodowym, gdzie elektrodę sterującą stanowiła elektroda platynowa, a elektrodą odniesienia była elektroda kalomelowa (NEK). Powierzchnia badanej elektrody wynosiła 1 cm<sup>2</sup>. Krzywe polaryzacji rejestrowano z automatycznym przesuwem potencjału 1 mV/s w zakresie od -800 mV do +2000 mV. Wartości gęstości prądów korozyjnych  $i_{\text{corr}}$  i potencjałów  $E_{\text{corr}}$  wyznaczono z krzywych Tafela dzięki analizie krzywych potencjodynamicznych w programie AtlasLab.

### 3. Rezultaty i dyskusja

#### 3.1. Struktura geometryczna powierzchni

W technologii DMLS proces wytwarzania wyrobów zachodzi wzdłuż kierunku skanowania wiązki lasera na powierzchni cienkiej warstwy proszku osadzonego na podłożu (płyce bazowej). Dlatego też, z powodu napięcia powierzchniowego stopionego materiału tworzy się ścieżka (z ang. *laser melted track*) (rys. 2a), która odwzorowuje kierunek pracy lasera. Penetracja wiązki lasera w głąb podłoża lub do poprzednio spieczonej warstwy, ma dodatkowo działanie stabilizujące dla ciągłego tworzenia torów [23], lecz zbyt głęboka penetracja oczka spawalniczego jest niedopuszczalna w technologii DMLS. Ponieważ takie zjawisko może generować pory w końcowym obiekcie 3D, ze względu na zapadanie się jeziora spawalniczego bądź powstawanie nieciągłości strukturalnych w postaci pęcherzyków gazu w materiale [18, 20]. Według Yadroitsev i współ. [24] głębsza penetracja wiązki lasera (głębokość wtopienia) wnikająca znacznie głębiej niż grubość spiekanej warstwy jest również niepożądana ze względów energetycznych.

Dodatkowo na powierzchni zewnętrznej w płaszczyźnie X-Y (rys. 2b) możliwe są do zaobserwowania nie w pełni przetopione ziarna proszku tytanu. W przypadku powierzchni nie obrabianych mogą oddziaływać one jako mikrokarby. Wówczas pod wpływem zewnętrznego obciążenia mogą stanowić miejsca rozwoju mikropęknięć w warstwie wierzchniej, a w konsekwencji obniżać parametry wytrzymałościowe całego wyrobu.



Rys. 2. Mikrofotografie SEM ilustrujące morfologię powierzchni próbek po spiekaniu technologią DMSL: a) widoczne kierunki skanowania wiązki lasera, b) nie w pełni przetopione ziarna proszku tytanu.

W danych literaturowych [1, 4, 6] do oceny tekstury obrabianych mechanicznie powierzchni używany jest parametr  $S_a$  - średnia arytmetyczna wielkość chropowatości jako najbardziej reprezentatywny dla powierzchni po nagniataniu strumieniowym. Na podstawie analizy wyników uzyskanych z pomiarów profilometrycznych tabela 2 i rys. 3 można zauważyć wzrost rozwinięcia powierzchni wraz ze zwiększeniem ciśnienia roboczego nagniatania strumieniowego dla wszystkich modyfikowanych powierzchni. Badania [3, 6] potwierdzają, iż zwiększenie ciśnienia roboczego przy stałej wielkości ziarna powoduje wzrost chropowatości.

Generalnie nagniatanie strumieniowe zarówno śrutem stalowym CrNi jak i ceramiką powoduje zmniejszenie chropowatości w stosunku do powierzchni niemodyfikowanej (uzyskanej bezpośrednio po spiekaniu DMLS). W przypadku modyfikacji powierzchni ziarnem z łupin orzecha obserwuje się większy wzrost chropowatości w porównaniu z powierzchnią niemodyfikowaną. Zachowanie takie jest spowodowane prawdopodobnie kształtem użytych ziaren – nieregularnym, ostrokrawędziowym. Podczas gdy, stal CrNi i ceramika posiadały kształt zbliżony do sferycznego. Na rys. 3 tylko dla powierzchni modyfikowanej łupinami orzecha można zaobserwować ślady spiekania laserem (kierunki, wzdłuż których podążała wiązka lasera).

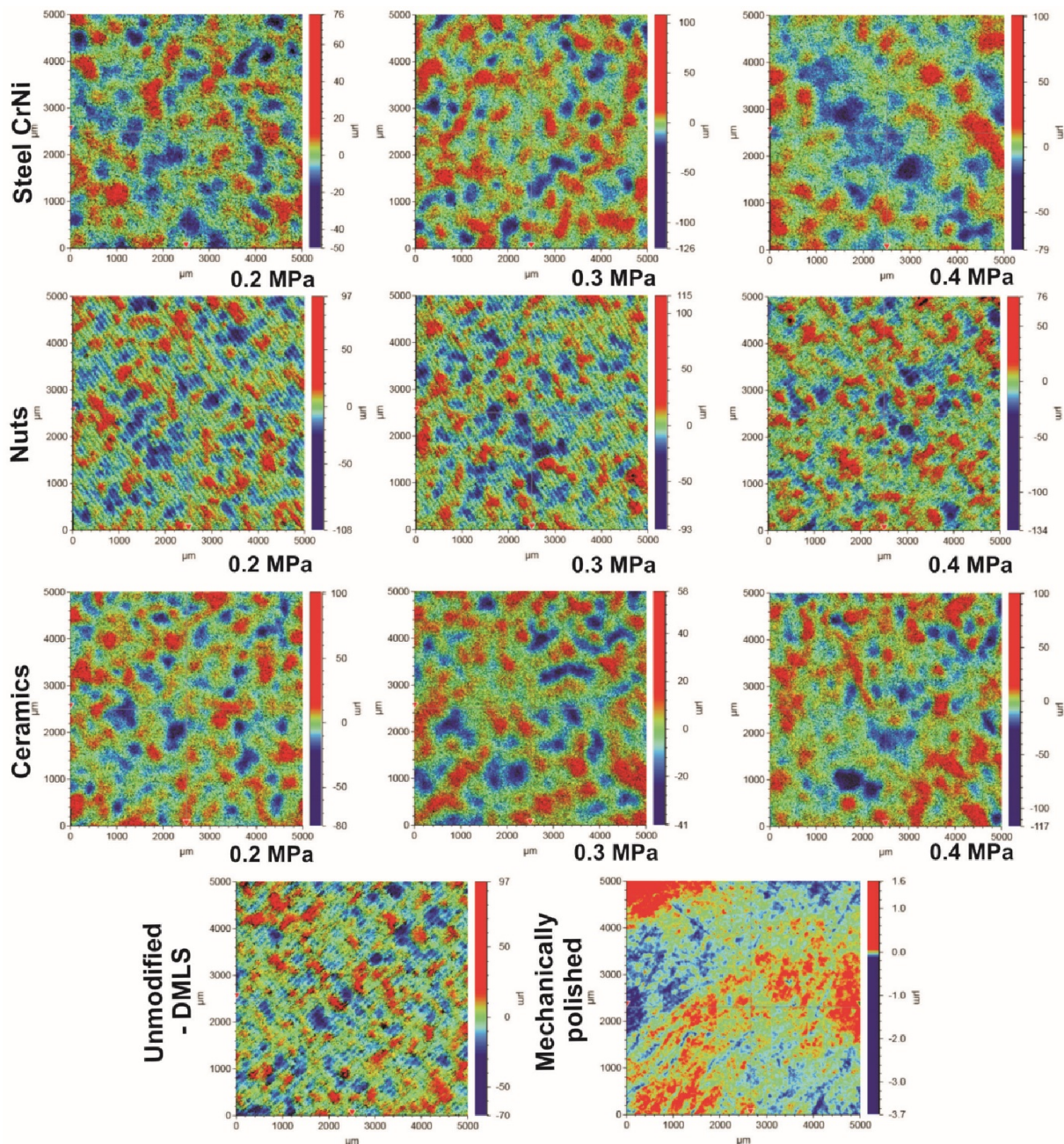
Warto zwrócić uwagę, że przy mniejszym (blisko trzykrotnie) średnim rozmiarze ziarna śrutu ceramicznego w porównaniu do śrutu CrNi, przy ciśnieniu roboczym 0.2 MPa uzyskuje się większe parametry chropowatości  $S_a$  (tabela 2). Mniejsza wielkość śrutu powoduje zmniejszenie rozmiaru zagłębienia po kulkowaniu, ale z kolei przekłada się to na zwiększoną liczbę zagłębień na jednostkę powierzchni.

Natomiast różnice w wielkości parametru  $S_a$  pomiędzy powierzchniami obrabianymi odpowiednio śrutem CrNi oraz ceramicznym przy ciśnieniach 0.3 i 0.4 MPa już nie są takie duże. Przy większym ciśnieniu zwiększa się ilość śrutu trafiającego w obrabianą powierzchnię, a w przypadku śrutu CrNi dochodzi do umocnienia materiału śrutu (zmniejszenia rozmiarów ziarna i wzrostu twardości). Według producenta Kuhmichel może nastąpić dwukrotny wzrost twardości ziarna z 235HV do 460HV. Śrut ceramiczny jest dużo twardszy od tytanu i jego geometria podczas obróbki nagniataniem strumieniowym nie ulega zmianie. I tak dla powierzchni obrabianych śrutem ceramicznym wraz ze stałym wzrostem ciśnienia roboczego co 0.1 MPa obserwuje się średni wzrost parametru chropowatości  $S_a$  o ok.  $0.3 \div 0.4 \mu\text{m}$ .

Tabela 2. Zestawienie średniego arytmetycznego odchylenia chropowatości  $S_a$  ( $\mu\text{m}$ ) badanych powierzchni

<b>Peening pressure (MPa)</b>	<b>Steel CrNi</b>	<b>Nuts</b>	<b>Ceramics</b>	<b>Unmodified surface after DMLS</b>	<b>Mechanically polished</b>
0.2	5.015	7.641	6.106	7.483	0.039
0.3	6.381	7.829	6.595		
0.4	6.904	7.877	6.953		

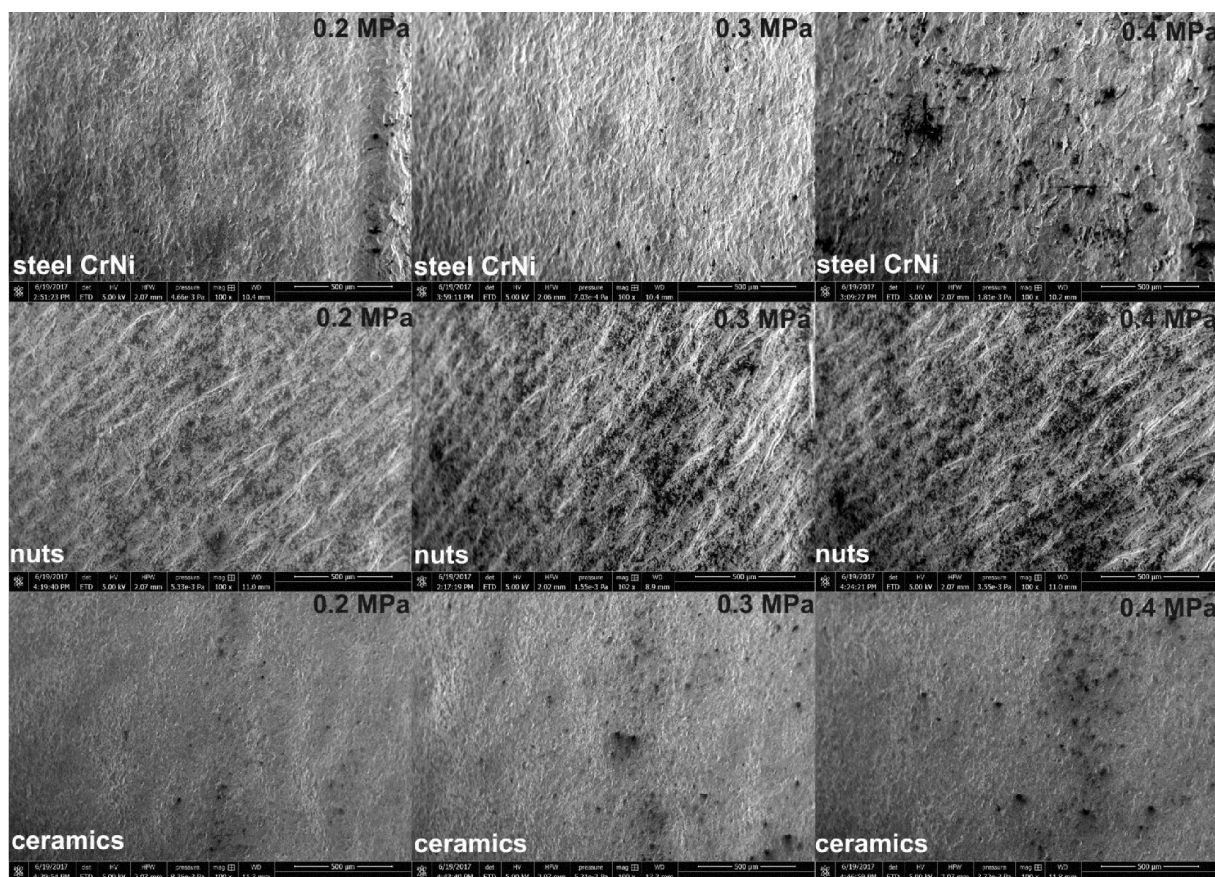




Rys. 3. Mapy chropowatości dla różnych modyfikacji powierzchni (rozmiar skanu 25 mm<sup>2</sup>)

Tytan należy do materiałów o dużej ciągliwości i plastyczności z tendencją do samorzutnego utleniania się, dlatego też w modyfikowaną warstwę wierzchnią mogą wnikać (wbijać się) ziarna śrutu, które dodatkowo będą zmieniać topografię obrabianej powierzchni. Szczególnie są widoczne pozostałości łupin orzecha na obrabianej powierzchni w postaci ciemnych obszarów. Ponadto proces kulowania śrutowego w przypadku ceramiki i stali CrNi przy małych ciśnieniach (rys. 4) zapewnia bardziej jednorodną powierzchnię w stosunku do powierzchni uzyskanej bezpośrednio po spiekaniu DMSL i wprowadza małe wgłębienia udarowe, co potwierdzają także mapy chropowatości zamieszczone na rys. 3.



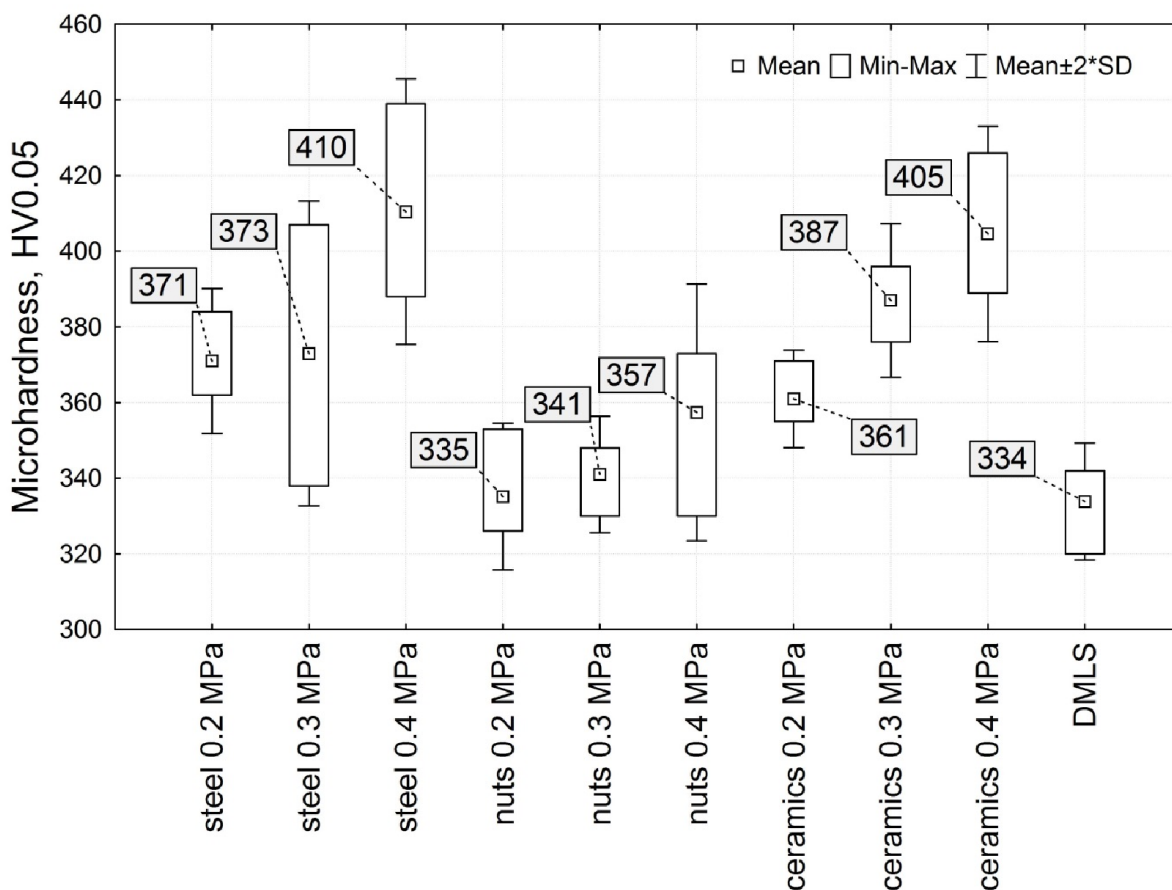


Rys. 4. Mikrofotografie SEM ilustrujące morfologię powierzchni próbek. Pow. x100

### 3.2. Mikrotwardość

Badania mikrotwardości (rys. 5) wykazały wzrost średnich wartości twardości dla wszystkich obrabianych powierzchni w porównaniu do próbek otrzymanych bezpośrednio po spiekaniu DMLS. Wraz ze wzrostem ciśnienia dla wszystkich wariantów modyfikacji powierzchni uzyskano wzrost umocnienia warstwy wierzchniej. Według Ahmed i współ. [1] tytan może umacniać się na głębokość  $0.1\div 0.8$  mm w zależności o parametrów obróbki nagniataniem. Natomiast według Benedetti i współ. [4] twardość warstwy przypowierzchniowej modyfikowanego stopu tytanu może sięgać na głębokość  $0.15\div 0.3$  mm. Przy czym największe zmiany obserwowane były przez autorów [1] dla głębokości rzędu 70 μm, ale pomimo zauważalnych różnic w mikrotwardości nie były to wyniki istotne statystycznie.

Średnia twardość próbek wykonanych w technologii DMLS wyniosła 334HV, czyli nieznacznie więcej niż deklaruje producent EOS GmbH – 320HV. Najmniejszy wzrost twardości w stosunku do próbek referencyjnych (DMLS) uzyskano dla powierzchni modyfikowanych łupinami orzecha. Natomiast bardzo porównywalne wyniki uzyskano podczas obróbki śrutem stalowym i ceramiką. Przy czym wartości mikrotwardości dla powierzchni obrabianych śrutem ceramicznym uzyskano przy zastosowaniu ponad dwukrotnie mniejszego rozmiaru ziarna śrutu.



Rys. 5. Rezultaty pomiarów mikrotwardości dla różnych powierzchni

W celu weryfikacji czy otrzymane zmiany są istotnie statystycznie wykonano w programie STATISTICA analizę z udziałem testów parametrycznych dla prób niezależnych. Analiza statystyczna testem Shapiro-Wilka pomiaru mikrotwardości wykazała, że otrzymane wyniki nie mają rozkładu normalnego  $p < 0.05$  (przy założeniu  $\alpha = 0.05$ ). Zatem  $p < \alpha$ , istnieją podstawy do odrzucenia hipotezy o rozkładzie normalnym badanej cechy. Z uwagi na fakt, że wartości otrzymane podczas badań mikrotwardości nie posiadały rozkładów normalnych, zastosowano do analizy statystycznej wyników testy nieparametryczne dla prób niezależnych Kruskala-Wallisa (dla  $\alpha = 0.05$ ). Analiza statystyczna wykazała, że różnice w umocnieniu warstwy powierzchniowej są istotne statystycznie ( $p < 0.05$ ) tylko pomiędzy wybranymi grupami badanych powierzchni tj.: stali (0.4 MPa) i łupin orzecha (przy ciśnieniu 0.2 i 0.3 MPa) oraz łupin orzecha (0.2 MPa) i ceramiki (0.4 MPa). Natomiast przy porównaniu do grupy referencyjnej (DMLS) różnice istotnie statystycznie zaobserwowano dla powierzchni modyfikowanych śrutem stalowym i ceramiką jedynie przy ciśnieniu 0.4 MPa.

### 3.3. Zachowanie korozyjne

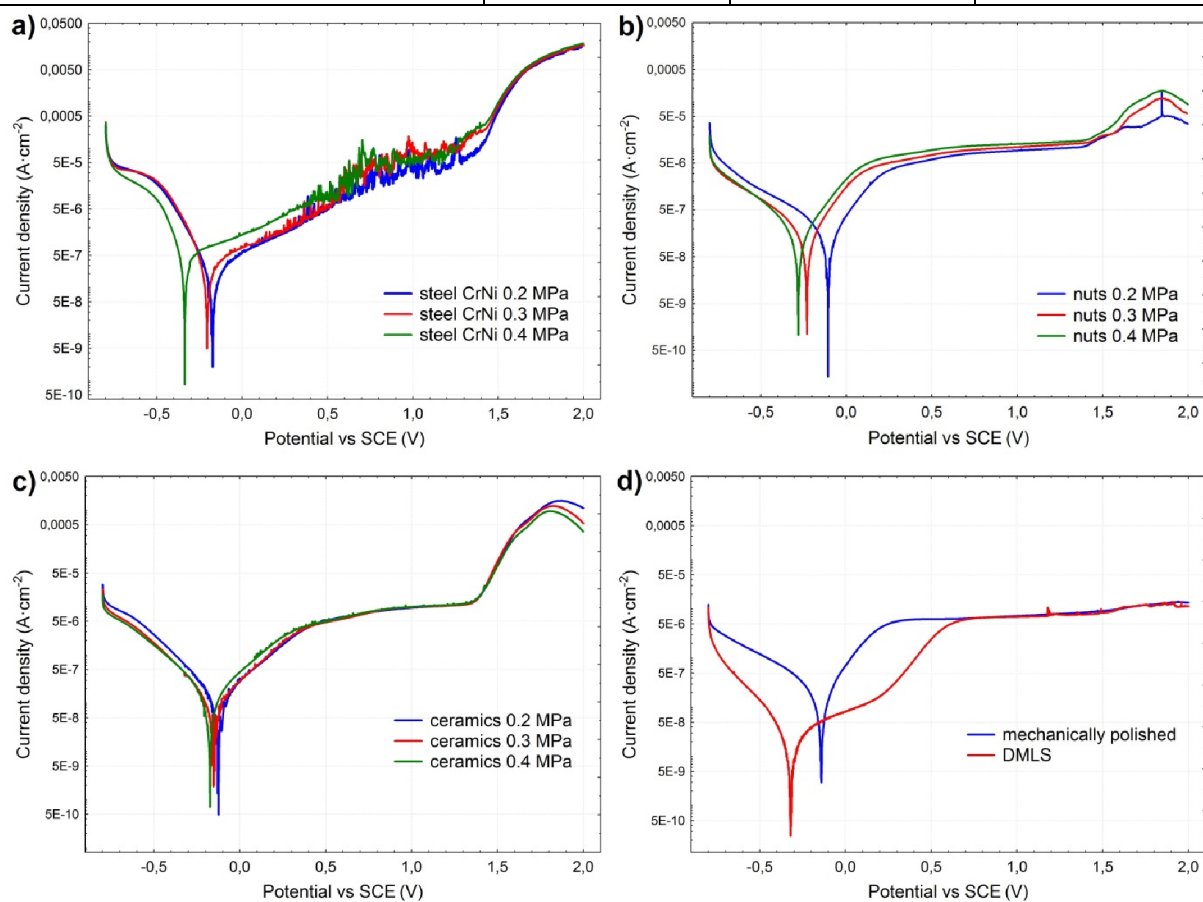
Ocenę stanu warstwy wierzchniej w aspektach eksploatacyjnych bardzo dobrze opisują elektrochemiczne badania korozyjne. Rezultaty badań polaryzacji potencjodynamicznej dla powierzchni o różnym stopniu modyfikacji przedstawiono w tabeli

3 i na rys. 6. Z analizy krzywych polaryzacji Tafela wynika, że wzrost ciśnienia w procesie nagniatania strumieniowego powodują pogorszenie odporności korozyjnej badanych powierzchni, co objawia się spadkiem potencjału korozyjnego  $E_{\text{corr}}$ . Przy czym najmniejszy wpływ zaobserwowano dla śrutu ceramicznego. Spadek odporności korozyjnej związany jest ze wzrostem rozwinięcia powierzchni (profilu chropowatości) po obróbce nagniataniem strumieniowym. I tak dla powierzchni obrabianych łupinami orzecha, dla których zaobserwowano najwyższe parametry chropowatości  $S_a$ , zaobserwowano najmniej korzystne wartości  $E_{\text{corr}}$ . Nie mniej jednak dla powierzchni modyfikowanych śrutem ceramicznym i łupinami orzecha obserwuje się tendencję do tworzenia stałej dobrze przylegającej do powierzchni warstwy pasywnej (zdolność do pasywacji). Natomiast w przypadku powierzchni modyfikowanych śrutem stalowym CrNi widoczne są zakłócenia w obszarze pasywnym, które świadczą o tym, że materiał dąży do budowania warstwy pasywnej, ale nie przylega ona ściśle do podłoża. Prawdopodobnie, taka sytuacja spowodowana jest zalegającymi (po procesie nagniatania) w warstwie powierzchniowej ziarnami śrutu CrNi, które utrudniają proces pasywacji. Ponadto przy wartości potencjału ok.  $\sim 1.5\text{V}$  jedynie dla powierzchni modyfikowanych ceramiką i łupinami orzecha obserwuje się zdolność powierzchni do transpasywacji. Dlatego też, spośród powierzchni modyfikowanych poprzez nagniatanie strumieniowe najlepiej w środowisku 0.9% NaCl (w kontekście zastosowania w medycynie) prezentują się kolejno powierzchnie obrabiane śrutem ceramicznym > łupinami orzecha > śrutem CrNi. Przy czym porównując parametry elektrochemiczne do grupy referencyjnej (próbka oznaczona DMLS) to najbardziej korzystne wartości (najniższe  $i_{\text{corr}}$  oraz najwyższe  $E_{\text{corr}}$ ) uzyskano dla powierzchni obrabianych śrutem ceramicznym. Nawet, jeśli do warstwy przypowierzchniowej przenikną kulki z ceramiki to jest to materiał działający jak izolator i pod względem biogodności oceniany jest jako obojętny.

Jednak spośród badanych materiałów, najlepszymi parametrami elektrochemicznymi charakteryzowały się powierzchnie polerowane mechanicznie. Posiadały one najbardziej korzystne parametry elektrochemiczne (tabela 3), a krzywa Tafela (rys. 6d) charakteryzowała się szerokim obszarem pasywnym. Natomiast w tym badaniu nieco gorzej wypadły powierzchnie niemodyfikowane uzyskane po druku 3D w technologii DMLS. Porównując, ze sobą powierzchnie próbek referencyjnych z polerowanymi, to lepiej pod względem odporności na korozję prezentuje się powierzchnia polerowana gdyż posiada niższe wartości parametru  $S_a$  oraz brak nieciągłości strukturalnych w warstwie wierzchniej powstających podczas technologii DMLS (patrz rys. 2).

Tabela 3. Rezultaty elektrochemicznych badań korozyjnych dla różnych powierzchni

Conditions		Current density, $i_{\text{corr}}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	Potential, $E_{\text{corr}}$ (mV)	Polarization resistance $R_p$ (kΩcm <sup>2</sup> )
steel CrNi	0.2 MPa	420.9	-173.5	210.5
	0.3 MPa	560.7	-207.4	138.8
	0.4 MPa	682	-337.1	81.2
nuts	0.2 MPa	123.8	-106.6	346.5
	0.3 MPa	275.3	-228.5	367.4
	0.4 MPa	1469.8	-279.2	349.5
ceramics	0.2 MPa	26.3	-123.8	170.8
	0.3 MPa	44.8	-151.4	206.2
	0.4 MPa	63.1	-174.3	432.8
DMLS		64.3	-318.6	2291
mechanically polished		67.3	-141.1	328.5



Rys. 6. Potencjodynamiczne badania korozyjne dla powierzchni w różny sposób modyfikowanych: a) śrutem stalowym CrNi, b) śrutem ceramicznym, c) łupinami orzecha, d) powierzchni referencyjnej i po polerowaniu mechanicznym

Analizując dane literaturowe, to Ahmed i współ. [1] uzyskali korzystne wyniki w procesie nagniatania kulkami ceramicznymi wraz ze wzrostem średnicy śrutu. Przy czym nie jest to takie oczywiste, gdyż według danych [16, 22] stwierdzono, że zmniejszenie wielkości ziarna może powodować wzrost szybkości korozji, ale z drugiej strony niektóre publikacje [2, 9] wykazały polepszenie odporności na korozję przy zmniejszeniu wielkości ziarna. Natomiast, jeśli chodzi o śrut stalowy to wprawdzie istnieją dane literaturowe [10], w których uzyskano korzystne rezultaty odnośnie odporności korozyjnej w środowisku imitującym płyny ustrojowe w porównaniu z powierzchniami niemodyfikowanymi. Jednak badania te dotyczyły tytanu otrzymanego w konwencjonalny sposób, a średnica kulek zastosowana w tego typu procesie ze stali łożyskowej 100Cr6 wynosiła 1÷8 mm, czyli znacznie więcej niż w przypadku prezentowanych badań. W przypadku tak dużych rozmiarów śrutu stalowego nie występuje zjawisko wbijania się śrutu w warstwę wierzchnią obrabianego materiału, a co za tym idzie w obszarze pasywnym krzywej Tafela nie obserwuje się zakłóceń podczas tworzenia trwałej warstewki tlenkowej.

#### **4. Podsumowanie i wnioski**

Badania wyrobów otrzymanych metodą przyrostową DMLS z proszku stopu Ti-6Al-4V i następnie poddanych obróbce nagniataniem strumieniowym śrutem ujawniły, że odpowiednio dobrana technologia pozwala na poprawę stanu warstwy wierzchniej a to z kolei przedkłada się na uzyskanie polepszonych właściwości eksploatacyjnych implantów. Z uwagi na to, że proces nagniatania strumieniowego przeprowadzono przy trzech wartościach ciśnienia: 0.2, 0.3 i 0.4 MPa, efekty badań można było analizować w kontekście oceny niezawodnościowej dla wyrobów charakteryzujących się wysoką jakością obrabianych powierzchni przeznaczonych do zastosowania w medycynie. Dlatego też oprócz analizy topografii powierzchni, obserwacji SEM, pomiarów mikrotwardości odpowiednio zmodyfikowane próbki poddano ocenie odporności na korozję w środowisku 0.9% NaCl. Na podstawie badań stwierdzono:

- Wzrost ciśnienia podczas nagniatania strumieniowego dla wszystkich grup badanych materiałów powoduje obniżenie potencjału korozyjnego związanego ze wzrostem rozwinięcia powierzchni, a obecność śrutu CrNi w warstwie powierzchniowej zaburza proces pasywacji materiału.
- Nagniatanie strumieniowe zarówno śrutem stalowym CrNi jak i ceramicznym powoduje zmniejszenie chropowatości w stosunku do powierzchni niemodyfikowanej otrzymanej w wyniku technologii DMLS. Natomiast w przypadku obróbki łupinami orzecha obserwuje się wzrost chropowatości w porównaniu z powierzchnią niemodyfikowaną.
- Zwiększenie ciśnienia podczas nagniatania strumieniowego powoduje wzrost chropowatości powierzchni.
- Obróbka strumieniowa śrutem stalowym CrNi, ceramicznym, oraz łupinami orzecha prowadzi do wzrostu mikrotwardości warstwy wierzchniej obrabianego materiału. Przy czym w porównaniu do powierzchni niemodyfikowanej najbardziej istotnie statystycznie różnice



zaobserwowano jedynie dla powierzchni modyfikowanych śrutem stalowym i ceramicznym przy ciśnieniu 0.4 MPa.

- Najwyższą odpornością korozyjną w środowisku 0.9% NaCl (w kontekście zastosowania w medycynie) prezentują się kolejno powierzchnie obrabiane śrutem ceramicznym>łupinami orzecha>śrutem CrNi. Najbardziej korzystne parametry elektrochemiczne (znacznie lepsze niż dla próbek niemodyfikowanych) uzyskano dla powierzchni obrabianych śrutem ceramicznym oraz akceptowalne dla łupin orzecha. Kolejny etap badań powinny stanowić badania *in vivo* w celu weryfikacji przydatności śrutu z łupin orzecha do zastosowań wytwarzania implantów spersonalizowanych dla indywidualnych potrzeb pacjenta.

Aktualnie w literaturze brak jest informacji odnośnie przydatności stosowania łupin orzecha do nagniatania strumieniowego wyrobów uzyskanych z technologii przyrostowych przeznaczonych dla medycyny. Pomimo zadawalających wyników odnośnie odporności na korozję powierzchni obrabianych tym medium, warto byłoby sprawdzić w dalszych badaniach powierzchnie obrabiane organicznymi łupinami orzecha jak zachowują się w środowisku *in vivo*.

## Literatura

1. Ahmed AA, Mhaede M, Wollmann M, Wagner L. Effect of micro shot peening on the mechanical properties and corrosion behavior of two microstructure Ti-6Al-4V alloy. *Applied Surface Science* 2016; 363: 50-58.
2. Aung NN, Zhou W. Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy. *Corrosion Science* 2010; 52(2): 589-594.
3. Barzoukas H, Jauffret J. Peening with ceramic shot. *ICSP-4* 1990; 47-56.
4. Benedetti M, Torresani E, Leoni M, Fontanari V, Bandini M, Pederzoli C, Potrich C. The effect of post-sintering treatments on the fatigue and biological behavior of Ti-6Al-4V ELI parts made by selective laser melting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2017; 71: 295-306.
5. Bieniaś J, Surowska B, Stoch A, Matraszek H, Walczak M. The influence of SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> intermediate coatings on bond strength of titanium and Ti6Al4V alloy to dental porcelain. *Dental Materials* 2009; 25(9): 1128-1135.
6. Ganesh BKC, Sha W, Ramanaiah N, Krishnaiah A. Effect of shotpeening on sliding wear and tensile behavior of titanium implant alloys. *Materials and Design* 2014; 56: 480-486.
7. Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review. *Progress in Materials Science* 2009; 54(3): 397-425.
8. Haruna WSW, Manam NS, Kamariah MSIN, Sharif S, Zulkifly AH, Ahmad I, Miura H. A review of powdered additive manufacturing techniques for Ti-6Al-4V biomedical applications. *Powder Technology* 2018; 331: 74-97.
9. Hoog C op't, Biribilis N, Estrin Y. Corrosion of pure Mg as a function of grain size and processing route. *Advanced Engineering Materials* 2008; 10(6): 579-582.
10. Jelliti S, Richard C, Retraint D, Roland T, Chemkhi M, Demangel C. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy. *Surface & Coatings Technology* 2013; 224: 82-87.

11. Kajzer W, Jaworska J, Jelonek K, Szewczenko J, Kajzer A, Nowińska K, Hercog A, Kaczmarek M, Kasperczyk J. Corrosion resistance of Ti6Al4V alloy coated with caprolactone-based biodegradable polymeric coatings. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2018; 20 (1): 30-38.
12. Konečná R, Nicoletto G, Bača A, Kunz L. High cycle fatigue life of Ti6Al4V alloy produced by direct metal laser sintering. *Solid State Phenomena* 2017; 258: 522-525.
13. Mirza Rosca JC, Gonzalez S, Llorente ML, Popa MV, Vasilescu E, Drob P. 7<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. Wiley, New York 1997; 377.
14. Przystacki D, Chwalczuk T, Wojciechowski S. The study on minimum uncut chip thickness and cutting forces during laser-assisted turning of WC/NiCr clad layers. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2017; 91: 3887-3898.
15. Przystacki D, Majchrowski R, Marciniak-Podsadna L. Experimental research of surface roughness and surface texture after laser cladding. *Applied Surface Science* 2016; 388: 420-423.
16. Song D, Ma AB, Jiang JH, Lin PH, Yang DH, Fan JF. Corrosion behaviour of bulk ultra-fine grained AZ91D magnesium alloy fabricated by equal-channel angular pressing. *Corrosion. Science* 2011; 53(1): 362-373.
17. Sonntag R, Reinders J, Gibmeier J, Kretzer JP. Fatigue strengthening of an orthopedic Ti6Al4V alloy: what is the potential of a final shot peening process? *Biomaterials and Medical Tribology. Research and Development. A volume in Woodhead Publishing Series in Biomaterials* 2013; 217-237.
18. Thijs L, Kempen K, Kruth J-P, Van Humbeeck J. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder. *Acta Materialia* 2013; 61(5): 1809-1819.
19. Vališ D, Koucky M, Zak L. On approaches for non-direct determination of system deterioration, *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2012; 14(1): 33-41.
20. Walczak M, Gąska D, Guzik M. Characteristics of products made of 17-4PH steel by means of 3D printing method. *Applied Computer Science* 2016; 12(3): 29-36.
21. Wojciechowski Sz, Nowakowski Z, Majchrowski R, Królczyk G. Surface texture formation in precision machining of direct laser deposited tungsten carbide. *Advances in Manufacturing* 2017; 5(3): 251-260
22. Xu K-D, Wang J-N, Wang A-H, Yan H, Zhang X-L, Huang Z-W. Surface nanocrystallization and its properties of a rare earth magnesium alloy induced by HVOF-SMB, *Current Applied Physics* 2011; 11(3): 677-681.
23. Yadroitsev I, Gusarov A, Yadroitsava I, Smurov I. Single track formation in selective laser melting of metal powders. *Journal of Materials Processing Technology* 2010; 210(12): 1624-1631.
24. Yadroitsev I, Krakhmalev P, Yadroitsava I. Hierarchical design principles of selective laser melting for high quality metallic objects. *Additive Manufacturing* 2015; 7: 45-56.
25. Zaleski K. The effect of vibratory and rotational shot peening and wear on fatigue life of steel. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2017; 19(1): 102-107.