

**Anna ZIĘTY**, Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Wrocławska, Wrocław

**Marzena LACHOWICZ**, Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Politechnika Wrocławska, Wrocław

## ANALIZA WPLYWU MIKROSTRUKTURY NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ STOPU TYTANU Ti6Al7Nb

**Streszczenie:** Stopy tytanu, takie jak Ti6Al4V, czy analizowany Ti6Al7Nb należą do stopów o strukturze dwufazowej  $\alpha+\beta$ . Kształtowanie ich mikrostruktury wynika ze specyficznych cech fizycznych tytanu, ale i z warunków odkształcania na gorąco oraz obróbki cieplnej. Procesy te powinny uwzględniać związek między mikrostrukturą a wytrzymałością implantu, jego twardością, plastycznością, odpornością na zmęczenie, zużycie ściernie i co najważniejsze – odpornością na korozję. Przeanalizowano istniejącą literaturę pod kątem wpływu mikrostruktury stopu tytanu Ti6Al7Nb na jego odporność korozyjną w symulowanych płynach ustrojowych. Jej różnorodność związana jest ze sposobem przetwarzania stopu, co również było obiektem analizy i obserwacji.

**Słowa kluczowe:** Ti6Al7Nb, biomateriał, mikrostruktura, obróbka cieplna

### 1. WSTĘP

Implantowanie metalicznych wszczepów do środowiska fizjologicznego wiąże się z pojawiającymi się zjawiskami korozyjnymi. Te zaś są główną przyczyną transportu jonów metali oraz innych produktów korozji do organizmu. Duże znaczenie ma wtedy zastosowanie odpowiednich materiałów, które będą najbardziej odporne na działanie agresywnego środowiska, przy równocześnie zachowanej biotolerancji. Stopy tytanu są obecnie najbardziej popularnymi biomateriałami. Charakteryzują się nie tylko bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, ale i – co najważniejsze – wysoką odpornością korozyjną również w środowisku płynów ustrojowych. Jest to związane z powstawaniem szczelnej, stabilnej warstwy tlenkowej  $TiO_2$ , która teoretycznie nie powinna przepuszczać wspomnianych wcześniej niebezpiecznych produktów do organizmu ludzkiego. Jednak począwszy od zabiegu implantacji do samej eksploatacji biomateriału, powierzchnia biomateriału może ulec uszkodzeniu. To natomiast skutkuje przerwaniem ciągłości szczelnej warstwy  $TiO_2$  i przedostaniem się do organizmu jonów metali. Już dziś wiadomo, że mimo dużego zainteresowania stopem tytanu Ti6Al4V, jego produkty korozji są toksyczne dla pacjenta. Wanad wywołuje silne reakcje cytotoksyczne i kumuluje się między innymi w wątrobie oraz w nerkach. Aluminium natomiast wpływa na rozmiękczenie kości oraz niekorzystnie działa na komórki nerwowe. Stąd pojawiają się badania nad nowymi stopami tytanu, których skład chemiczny pozwala na wyeliminowanie toksycznego pierwiastka, jakim jest wanad, zastępując go obojętnym, np.: niobem czy tantalem. To natomiast wiąże się z przygotowaniem odpowiedniego procesu obróbki cieplnej, bądź plastycznej materiału [1]. Powszechnie wiadomo, że oprócz zmiany dodatków stopowych, na charakter mikrostruktury

stali i ich właściwości mechaniczne, ogromny wpływ ma sposób przeróbki tego stopu, temperatury, czasu wygrzewania i ośrodka chłodzącego. Procesy te powinny uwzględniać związek między mikrostrukturą a wytrzymałością implantu, jego twardością, plastycznością, odpornością na zmęczenie, zużycie ścierne i co najważniejsze – odpornością na korozję. Okazuje się bowiem, że skład chemiczny oraz cechy mikrostruktury otrzymane podczas procesów termo-mechanicznych determinują zachowanie się gotowego stopu tytanu w agresywnym środowisku [2,3,4,5,6].

W pracy przeanalizowano istniejącą literaturę pod kątem wpływu mikrostruktury stopu tytanu Ti6Al7Nb na jego odporność korozyjną w symulowanych płynach ustrojowych. Jej różnorodność związana jest ze sposobem przetwarzania stopu, co również stało się obiektem analizy i obserwacji.

## 2. MIKROSTRUKTURA STOPU TYTANU Ti6Al7Nb

Pod względem strukturalnym stopy tytanu można podzielić na jednofazowe  $\alpha$ , stabilne i metastabilne  $\beta$  oraz dwufazowe  $\alpha+\beta$ . Te ostatnie to kolonie naprzemianlegle ułożonych płytek fazy  $\alpha$  i  $\beta$  w obrębie ziarna pierwotnej fazy  $\beta$  (Rys.1). W zależności od składu chemicznego, stosunku ilościowego faz  $\alpha/\beta$  oraz warunków obróbki cieplnej, takie mikrostruktury wykazują znacznie lepsze właściwości mechaniczne, niestety kosztem pogorszenia się cech korozyjnych. Można je jednak poprawiać odpowiednimi dodatkami stopowymi. Pierwiastkiem stabilizującym fazę  $\alpha$  i równocześnie podwyższającym temperaturę przemiany  $\alpha \rightarrow \beta$  jest między innymi aluminium. W przypadku fazy  $\beta$ , pierwiastki takie jak wanad czy niob stabilizują ją do takiego stopnia, że staje się ona fazą stabilną w temperaturze otoczenia. Literatura wykazuje, że w przypadku zastosowania stopu tytanu Ti6Al7Nb, wystarczy ok. 7% wag. Nb, aby stabilizował on 10% objętości fazy  $\beta$  w temperaturze pokojowej.



Rys. 1. Schemat kolonii naprzemianlegle ułożonych płytek faz  $\alpha$  i  $\beta$  w stopach tytanu o dwufazowej budowie [1]

Stopy tytanu, takie jak Ti6Al4V, czy analizowany Ti6Al7Nb charakteryzują się strukturą dwufazową. Kształtowanie ich mikrostruktury wynika zarówno ze specyficznych cech fizycznych tytanu, jak i z warunków odkształcania na gorąco oraz obróbki cieplnej. Morfologia składników fazowych mikrostruktury oraz właściwości takich stopów zmienia się zwłaszcza przy podwyższaniu temperatury do początku przemiany fazowej  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ .

M.V. Popa z zespołem [3] zwracają szczególną uwagę na charakterystyczne zmiany w mikrostrukturze przy odkształceniach plastycznych stopu Ti6Al7Nb. Występują one nie tylko w przypadku koloni płytek  $\alpha+\beta$ , ale i w samej pierwotnej fazie  $\beta$ . Okazuje się, że po każdym kolejnym etapie obróbki plastycznej przy temperaturze powyżej temperatury początku przemiany fazowej, wpływ wcześniejszego odkształcenie plastycznego częściowo lub całkowicie zanika z powodu procesów rekrytalizacji. W innej pracy [5] dodatkowo stwierdzono, że z punktu widzenia przeróbki plastycznej na gorąco najkorzystniejszy zakres

temperatur to 850-950°C przy szybkości odkształcania 0.01-0.1 s<sup>-1</sup>. Udowodniono, że w tym zakresie temperatur zachodzi dynamiczna rekrytalizacja fazy  $\alpha$ .

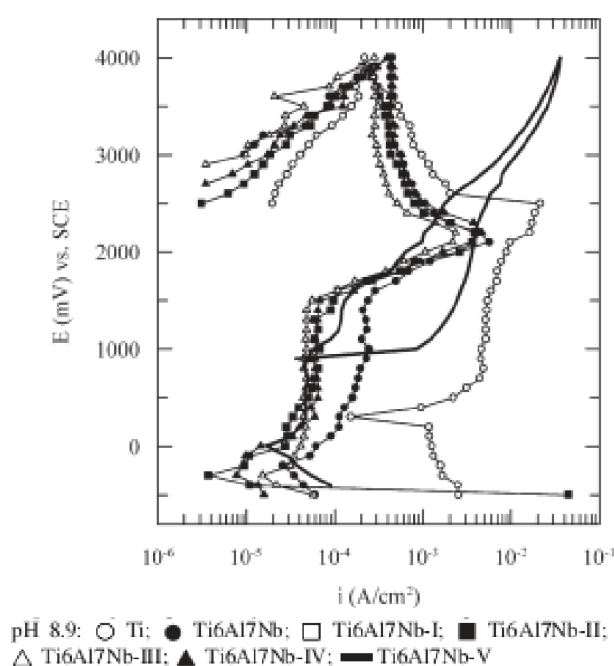
W [3] zaobserwowano także różnice w uzyskiwanych właściwościach biomateriału przy deformacji poszczególnych faz. Odkształcenie samej fazy  $\beta$  powoduje polepszenie odporności na zużycie ściernie, na pękanie a przede wszystkim odporności na korozję zmęczeniową. Obróbka plastyczna fazy  $\alpha+\beta$  pozwala osiągnąć zespół optymalnych wytrzymałości zmęczeniowych i plastycznych. Ponadto, w zależności od wyboru rodzaju przeróbki plastycznej, uzyskuje się różny charakter struktury. Stop tytanu Ti6Al7Nb ma strukturę Widmanstättena, jeśli obróbkę plastyczną przeprowadza się w zakresie fazy  $\beta$ , a strukturę ziarnistą, gdy deformacja dotyczy fazy  $\alpha+\beta$ . Ta ostatnia jest wrażliwa również na obróbkę cieplną, m.in. starzenie. Istnieją również inne aspekty, które mogą wpływać na wyniki odkształcenia plastycznego. Należą do nich jednorodność struktury, niewystarczające odkształcenia plastyczne, bądź nadmierny wzrost ziarna. Czynniki te także mogą prowadzić do dużych zmian właściwości mechanicznych dla tego samego stopu.

### 3. WPLYW MIKROSTRUKTURY STOPU Ti6Al7Nb NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ

Wpływ właściwości mikrostruktury na własności korozyjne stopów tytanu o dwufazowej strukturze jest szeroko wyjaśniony między innymi w pracy B. Raja i innych [2]. Stop Ti6Al7Nb poddano różnym zabiegom obróbki cieplnej w celu uzyskania różnych mikrostruktur. Odporność na korozję gotowych materiałów oceniano wykonując pomiary potencjału obwodu otwartego oraz w czasie cyklicznych testów polaryzacji anodowej w roztworze Ringera. Proces przeróbki obejmował wygrzewanie przygotowanych próbek przez 1 h, w czterech temperaturach powyżej początku przemiany fazowej  $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$  dla fazy  $\alpha+\beta$  (850°C, 930°C, 950°C i 970°C) oraz dla fazy  $\beta$  w jednej temperaturze równej 1030°C. Zmiana mikrostruktury materiału została zmieniona również poprzez sposób chłodzenia: woda, chłodzenie w powietrzu oraz w piecu. Wszystkie próbki chłodzone w wodzie i na powietrzu poddawano starzeniu w temperaturze 550°C przez 4 godziny. Stop tytanu Ti6Al7Nb badany w następujących warunkach: 950°C, chłodzenie na powietrzu i starzony w temperaturze 550°C przez 4 godziny, wykazuje bardzo dobrą odporność na korozję z powodu braku selektywnego rozpuszczania fazy  $\beta$ . Nie zaobserwowano podziału mikrostruktury stopu w poszczególnych fazach. Natomiast, dla próbek wygrzewanych w 850°C, uzyskano największe wartości gęstości prądu korozyjnego. Znaczny wzrost wartości tego parametru został spowodowany przez wzbogacenie fazy  $\alpha$  przez aluminium oraz zubożenie mikrostruktury o niob. Okazuje się, że próbki poddane obróbce starzenia wykazały najlepszą odporność na korozję. Zostało potwierdzone [4], że proces starzenia, jako proces wzmacniania jest bardziej skuteczny dla materiałów mających równoosiową strukturę niż strukturę Widmanstättena. Zjawisku temu towarzyszy bowiem spadek ciągliwości. Badania elektrochemiczne przedstawione w pracy, wykazują korelację równoosiowości struktury z wyższą odpornością korozyjną. Struktura Widmanstättena może doprowadzić do zwiększonej tendencji stopu do korodowania wżerowego. Dwufazowe struktury jednoosiowe zwiększają natomiast ochronę biomateriału. I to wykazały również badania w pracy [2]. Te mikrostruktury, które były zbudowane z fazy  $\alpha+\beta$  zachowywały się lepiej w agresywnym środowisku niż te z pojedynczą fazą  $\beta$ . Mohsin T. Mohammed i inni [5] wykazali, że fakt ten wpływa również bardzo dobrze na tworzenie stabilnej warstwy ochronnej tlenku na powierzchni próbek. Dzieje się to dzięki odpowiedniemu rozkładowi pierwiastków stopowych w fazie, rozwiniętych podczas obróbki cieplnej.

Autorzy pracy [3] badali zachowanie się stopu tytanu Ti6Al7Nb w roztworze Ringera (dodatkowo zmieniając jego pH). Doświadczenie polegało na porównaniu stopu o niezmięnionej strukturze z próbkami, które poddano procesom obróbki cieplnej

i plastycznej. Procesy te zostały podzielone na trzy etapy. Pierwszy polegał na wygrzewaniu wszystkich próbek w tej samej temperaturze równej 780°C i chłodzeniu ich na powietrzu. Następnie dla struktur dwufazowych temperatura drugiego wygrzewania wynosiła 930°C, natomiast dla pojedynczej fazy  $\beta$  - 1100°C. Każdą próbkę poddawano następnie procesom odkształcania plastycznego. Kolejnym etapem była obróbka cieplna stopu w temperaturze 930°C i chłodzeniu w różnych ośrodkach, bądź temperaturach chłodzących: w piecu (760°C i 480°C) i na powietrzu. Takie podejście doprowadziło do powstania kilku grup materiałów o różnych właściwościach strukturalnych, m.in. struktura mającą zainicjowaną strukturę Widmanstättena (wygrzewane próbki w temperaturze 1100°C, faza  $\alpha+\beta$ ), zdeformowana struktura z widocznym procesem rekrytalizacji (wygrzewane próbki w temperaturze 930°C, faza  $\beta$ ) i struktura o dużych ziarnach. Podczas badań elektrochemicznych wykazano, że na wszystkich próbkach, niezależnie od warunków obróbki cieplnej spontanicznie tworzy się warstwa tlenkowa. Zaobserwowano również we wszystkich przypadkach zdecydowane zmniejszenie szybkości korozji i zmniejszenie ilości uwalnianych jonów do roztworu Ringera w porównaniu do badań na niezmiennym Ti6Al7Nb (Rys. 2).



**Rys. 2. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji dla stopu tytanu Ti6Al7Nb badanego w roztworze Ringera o pH=8,9 [3], gdzie Ti6Al7Nb I-V oznaczają typy stopów: Ti6Al7Nb I - struktura mającą zainicjowaną strukturę Widmanstättena; II - zdeformowana struktura z widocznym procesem rekrytalizacji; III – zainicjowana struktura Widmanstätten z początkową strukturą po procesie odkształcenia; IV - zdeformowana struktura o dużych ziarnach, etap rekrytalizacji; V- iglasta struktura z widoczną strukturą Widmanstättena**

Jeszcze w inny sposób do podobnych badań podszedł Cai i inni [6]. W pracy została przeanalizowana odporność korozyjną stopu Ti6Al7Nb w stanie lanym w środowisku sztucznej śliny (1.5g/l KCl, 1.5g/l NaHCO<sub>3</sub>, 0.5g/l NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.5g/l KSCN, 0.9g/l kwasu mlekowego). Badania odlewniczych stopów wykonano na trzech rodzajach powierzchni: 1) powierzchnia piaskowana tlenkiem glinu, zawierająca pozostałości wcześniej usuniętej papierem ściernym warstwy, 2) powierzchnia bez żadnych pozostałości po wcześniejszej warstwie, polerowana na mokro papierem ściernym oraz 3) powierzchnia tylko z warstwą piaskowaną tlenkiem glinu. Tak przygotowane podłoże każdej z próbek, poddano pomiarom potencjału obwodu otwartego, polaryzacji liniowa oraz polaryzacji potencjodynamicznej. Autorzy wykazali, że w przypadku tytanu, bardziej rygorystyczne przygotowanie powierzchni

może prowadzić do powstania niestabilnej, bardzo cienkiej warstewki tlenkowej. Tę sytuację obserwuje się w przypadku próbek piaskowanych i bez pozostałości pierwotnej warstwy tlenkowej. Powierzchnia ta jest mniej odporna na korozję niż pozostałe podłoża. Piaskowanie jest bardziej rygorystyczny procesem niż polerowanie, co może odpowiadać za powstałe różnice w wynikach. Dodatkowo zauważono, że różnice między wynikami dwóch piaskowanych powierzchni mogą zależeć od samej warstwy pierwotnej. Jednak jest to mniej istotny czynnik decydujący o odporności korozyjnej biomateriału niż samo wykończenie podłoża.

#### 4. PODSUMOWANIE

Właściwości wytrzymałościowe, jak i fizykochemiczne, takie jak odporność korozyjna stopu Ti6Al7Nb, zależą szczególnie od udziału i morfologii poszczególnych faz mikrostruktury. Wraz ze wzrostem ilości fazy  $\beta$  w osnowie fazy  $\alpha$ , wzrasta wytrzymałość stopu. Wiąże się to również ze składem chemicznym i odpowiednio dobraną zawartością poszczególnych pierwiastków. Morfologia składników fazowych mikrostruktury i właściwości stopów tytanu  $\alpha + \beta$  ulega dużej zmianie, szczególnie po nagraniu do temperatury początku przemiany fazowej  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  i wyższej. Stąd prognozowanie właściwości mechanicznych wyrobów ze stopów tytanu wymaga ich uwzględnienia i prawidłowego doboru warunków obróbki cieplnej i przeróbki plastycznej, a co za tym idzie odpowiednie kształtowanie mikrostruktury stopu Ti6Al7Nb. Próbkę, na których dokonano dodatkowego zabiegu starzenia wykazały najlepszą odporność na korozję. Ponadto zostało potwierdzone, że proces starzenia jest bardziej skuteczny dla materiałów mających równoosiową strukturę niż strukturę Widmanstättena. Mniej odporna na korozję jest natomiast powierzchnia piaskowana bez wstępnej pierwotnej warstwy tlenkowej niż podłoże polerowane, bądź piaskowane z zachowaną warstwą tlenkową. Samo piaskowanie prowadzi do powstania niestabilnej, bardzo cienkiej warstwy wierzchniej.

#### LITERATURA

- [1] Biel M.: Mikrostruktura i właściwości biomateriałów tytanowych po obróbce powierzchniowej, praca doktorska.: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Kraków 2006
- [2] Thair L., Kamachi Mudali U., Asokamani R., Raj B., Influence of microstructural on corrosion behaviour of thermally aged Ti-6Al-7Nb alloy, *Materials and Corrosion*, 55, no. 5, 2004, s. 258-265
- [3] Popa M.V., Raducanu D., Vasilescu E., Drob P., Cojocaru D., Vasilescu C., Ivanescu S., Mirza Rosca J. C., Mechanical and corrosion behaviour of a Ti-Al-Nb alloy after deformation at elevated temperatures, *Materials and Corrosion*, 59, no. 12, 2008, s. 919-928
- [4] Cui W.F., Jin Z., Guo A.H., Zhou L., High temperature deformation behavior of  $\alpha + \beta$ -type biomedical titanium alloy Ti-6Al-7Nb, *Materials Science and Engineering A*, 499, 2009, s. 252-256
- [5] Mohsin T. M., Zahid A. K., Arshad N. S., Corrosion in Biomedical Grade Titanium Based, *Materials: A Review, Indian journal of applied research*, Vol.3, 2013, s. 206-210
- [6] Cai Z., Shafer T., Watanabe I., Nunn E. M., Okabe T., Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials* 24, 2003, s. 213-218

## THE ANALYSIS OF THE EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON THE CORROSION RESISTANCE OF TITANIUM ALLOY Ti6Al7Nb

**Abstract:** Titanium alloys, such as Ti6Al4V, or analyzed in this paper Ti6Al7Nb alloys are two-phase structure of  $\alpha + \beta$ . Shaping their microstructure due to the specific physical characteristics of the titanium, its hot deformation and heat treatment. These processes should take into account the relation between the microstructure and strength of the implant, its hardness, ductility, resistance to fatigue, wear and what is the most important - corrosion resistance. Existing literature was analyzed for effects of titanium alloy microstructure Ti6Al7Nb its corrosion resistance in simulated body fluids. It is associated with a variety of melt processing method, which also has been the subject of analysis and observation.