

### 3. Biomateriały w konstrukcji implantów

#### 3.1. Ogólne zasady projektowania implantów

**Implantami** są wszelkie przyrządy medyczne wykonane z jednego lub więcej biomateriałów, które mogą być umieszczone częściowo lub całkowicie pod powierzchnią nabłonka, i które mogą pozostać przez dłuższy okres w organizmie [81].

Można wyróżnić:

- implanty chirurgiczne (umieszczane w zamierzonym miejscu w organizmie metodami chirurgicznymi),
- inne implanty (przykładowo igły, dreny, sączi),
- protezy implantowane (protezy wewnętrzne lub endoprotezy fizycznie zastępujące organ lub tkankę),
- sztuczne organy (zastępujące w całości lub częściowo funkcję jednego z głównych organów, często w sposób nie anatomiczny) [20].

Ze względu na medyczne zastosowanie lub konkretne umiejscowienie w organizmie wśród implantów można wydzielić:

- ortopedyczne (stosowane by wspomóc, zastąpić lub uzupełnić tymczasowo lub na stałe kość, chrząstkę, więzadła, ścięgna lub powiązane z nimi tkanki),
- ustne (stosowane w celu poprawy, zwiększenia lub zastąpienia jakiegokolwiek twardej lub miękkiej tkanki w jamie ustnej, obejmujące szczękę, żuchwę lub staw skroniowo-żuchwowy),
- czaszkowo-twarzowe (stosowane w celu poprawienia lub zastąpienia tkanek twardych lub miękkich w obszarze czaszkowo-twarzowym z wyjątkiem mózgu, oczu i ucha wewnętrznego),
- dentystryczne (stosowane do uzupełniania ubytków zębów) [20].

Wymagania, jakie ma spełnić materiał i konstrukcja implantu definiowane są w zależności od funkcji w organizmie człowieka, jaką ma implant. Korona stomatologiczna musi na przykład mieć dużą odporność na ścieranie, dużą wytrzymałość na ściskanie oraz wysoką twardość. Natomiast endoproteza stawu biodrowego powinna charakteryzować się dużą wytrzymałością na zginanie, dużą wytrzymałością zmęczeniową oraz ciągliwością. Ważnym elementem charakterystyki implantu jest również biotolerancja materiału, z jakiego został wykonany.

**Biotolerancję** (biokompatybilność) definiuje się jako zgodność biologiczną. Oznacza to harmonię interakcji w obrębie materii żywej. Biomateriał o optymalnej biotolerancji nie

wywołuje ostrych lub chronicznych reakcji lub stanu zapalnego i nie przeszkadza należytemu różnicowaniu amputowanego otoczenia tkanek. Najczęściej pojęcie biotolerancji wiąże się z inicjowaniem reakcji toksykologicznych i immunologicznych oraz efektami drażnienia tkanek [81].

Z wymienionych powodów projekt implantu uwzględniać musi liczne czynniki obejmujące:

- własności mechaniczne:
  - wytrzymałość na rozciąganie i ściskanie,
  - wytrzymałość na zginanie i skręcanie,
  - wytrzymałość zmęczeniową,
  - twardość,
  - odporność na ścieranie,
  - sztywność,
  - ciągliwość,
- biotolerancję:
  - nietoksyczność,
  - obojętność immunologiczną,
  - odporność korozyjną w środowisku tkanek i płynów ustrojowych,
  - brak tendencji do tworzenia zakrzepów,
  - zachowanie pierwotnych własności mechanicznych/fizycznych/chemicznych podczas eksploatacji,
- technologiczność:
  - zapewnienie wymaganej jakości,
  - dotrzymanie sterylności podczas procesu wytwarzania oraz przechowywania,
  - zapewnienie żądanej jakości powierzchni,
  - koszt wytworzenia.

Projektowanie implantu obejmuje:

- ustalenie cech geometrycznych implantu na podstawie warunków anatomiczno-fizjologicznych oraz techniki operacyjnej lub zabiegowej przewidywanej do zastosowania, analizę cech wymiarowych implantów odpowiadających cechom antropometrycznym populacji pacjentów dorosłych, dzieci, mężczyzn, kobiet, o różnym wieku i budowie ciała,
- analizę stanu naprężeń i przemieszczeń w układzie implant-tkanki,

- dobór materiału implantu spełniającego kryterium własności mechanicznych i biofizycznych, reakcji odczynowych i immunologicznych oraz biotolerancji w środowisku tkanek i płynów ustrojowych,
- opracowanie dokumentacji konstrukcyjnej, technologicznej i odbiorowej.

## 3.2. Ogólna charakterystyka biomateriałów

**Biomateriał** (materiał biomedyczny) jest to każda inna substancja niż lek albo kombinacja substancji syntetycznych lub naturalnych, która może być użyta w dowolnym czasie, a której zadaniem jest uzupełnianie lub zastąpienie tkanek narządu lub jego części w celu spełnienia ich funkcji [72].

Biomateriały cechują się wymaganą biotolerancją (biokompatybilnością), czyli zgodnością biologiczną i harmonią interakcji z żywą materią. Biomateriały o wymaganej biotolerancji po wprowadzeniu do organizmu nie wywołują ostrych lub chronicznych reakcji albo stanu zapalnego otaczających tkanek.

W tabelicy 3.1 podano ważniejsze kryteria jakości biomateriałów, obejmujące zespół wymagań stawianych implantom. W tablicach 3.2-3.4 przedstawiono odpowiednio skład chemiczny i własności biomechaniczne typowych stopów przeznaczonych na implanty oraz rodzaje implantów wytwarzanych z niektórych stali Cr-Ni-Mo.

*Tablica 3.1. Przykładowe wymagania stawiane materiałom stosowanym na implanty chirurgiczne (według H.J. Racka) [20]*

Własności mechaniczne	Własności technologiczne	Biotolerancja
<ul style="list-style-type: none"> <li>• wytrzymałość na rozciąganie,</li> <li>• granica plastyczności,</li> <li>• wytrzymałość zmęczeniowa,</li> <li>• twardość,</li> <li>• odporność na ścieranie,</li> <li>• sztywność,</li> <li>• plastyczność (wydłużenie, przewężenie),</li> <li>• ciągliwość (odporność na kruche pękanie).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zapewnienie założonej jakości biomateriału,</li> <li>• zapewnienie wymaganej jakości powierzchni i implantu,</li> <li>• przydatność materiału i produktu do efektywnej sterylizacji,</li> <li>• minimalne koszty wytwarzania.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• reakcje z tkankami i płynami ustrojowymi,</li> <li>• stabilność własności: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ mechanicznych,</li> <li>▪ fizycznych,</li> <li>▪ chemicznych,</li> </ul> </li> <li>• degradacja związana z: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ uszkodzeniami lokalnymi implantu (zmiany szkodliwe),</li> <li>▪ systematycznymi efektami korozyjnymi (szkodliwe uszkodzenia).</li> </ul> </li> </ul>

**Tablica 3.2.** Porównanie składu chemicznego stali przeznaczonych na implanty chirurgiczne z innymi stopami metali stosowanymi do tego celu [20]

Podstawowy pierwiastek	Rodzaj stopu, norma	Stężenie masowe pierwiastków <sup>1)</sup> , %										
		C	Si	Mn	Fe	Co	Cr	Mo	Ni	V	Ti	inne
Żelazo	X2CrNiMo18-14-3 (D) PN-ISO 5832-1	≤0,03	≤1	≤2	reszta	–	17-19	2,3-3,5	13-15	–	–	Cu ≤0,5
Tytan	Ti <sup>2)</sup> ISO 5832-2	≤0,1	–	–	≤0,5	–	–	–	–	–	reszta	–
	TiAl6V4 <sup>2)</sup> ISO 5832-3	≤0,08	–	–	≤0,3	–	–	–	–	3,5-4,5	reszta	Al: 5,5-6,7
Kobalt	CoCr28Mo6 ISO 5832-4	≤0,35	≤1	≤1	≤1	reszta	26,5-30	4,5-7	2,5	–	–	–
	CoCr20W15Ni10 ISO 5832-5	≤0,15	≤1	≤2	≤3	reszta	19-21	–	9-11	–	–	W: 14-16
	CoNi35Cr20Mo10 ISO 5832-6	≤0,025	≤0,15	≤0,15	≤1	reszta	19-21	9-10,5	33-37	–	≤1	–

<sup>1)</sup> P ≤0,015 do ≤0,025, S ≤0,01 do ≤0,015; <sup>2)</sup> N<sub>2</sub> ≤0,05, O<sub>2</sub> ≤0,05, H<sub>2</sub> ≤0,015.

**Tablica 3.3.** Porównanie własności mechanicznych stali przeznaczonych na implanty chirurgiczne oraz innych stopów metali stosowanych do tego celu [20]

Rodzaj stopu, norma	Stan	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ min., MPa	Granica plastyczności $R_{p0,2}$ min., MPa	Wydłużenie $A$ min., %	Moduł sprężystości wzdłużnej $E$ , GPa	Wytrzymałość zmęczeniowa $Z_{go}$ , MPa
X2CrNiMo18-14-3 (D) PN-ISO 5832-1	przesycony	490	190	40	200	240
	po obróbce plastycznej na zimno	860	690	12	200	410
Ti ISO 5832-2	przesycony	240-550	170-440	24-15	110	250
	po obróbce plastycznej na zimno	680	52	10		400
TiAl6V4 ISO 5832-3	przesycony	860	1000	10	220	500
CoCr28Mo6 ISO 5832-4	odlewany	665	450	8	200	250
CoCr20W15Ni10 ISO 5832-5	odlewany	860	310	10	220	200
CoNi35Cr20Mo10 ISO 5832-6	przesycony	800	300	40	220	250
	po obróbce plastycznej	1200	1000	10	220	500

**Tablica 3.4. Rodzaje implantów wytwarzanych z niektórych stali Cr-Ni-Mo [20]**

Rodzaj implantów		Igły śródszpikowe		Płytki kostne		Śruby kostne, nakrętki do śrub kostnych	Groty i druty kostne	Igły kostne okrągłe	Igły udowe	Druty kostne	Endoprotezy	
		taśma zimno walcowana	taśma zimno walcowana szeroka, blacha	profile specjalne	taśma zimno walcowana							taśma zimno walcowana szeroka, blacha
Postać materiału		taśma zimno walcowana taśma zimno walcowana szeroka, blacha profile specjalne taśma zimno walcowana taśma zimno walcowana szeroka, blacha pręty walcowane h9 Ø 8 mm pręty walcowane Ø 8 mm pręty walcowane Ø 8 mm pręty walcowane na gorąco pręty walcowane h11 drut pręty walcowane h11										
Znak stali	Stan materiału											
X2CrNiMoN18-13-3 X2CrNiMo18-15-3	przesycony	○	○	●	○	○	●	●	●	○	○	●
	walcowany, $R_m$ 860 MPa	●	●	○	○	○	○	○	○	○	●	●
	na zamówienie	●	●	●	●	●	○	○	●	●	○	●
X2CrNiMo18-15-4	walcowany, $R_m$ 860 MPa	●	●	○	●	●	○	○	○	○	●	○
	na zamówienie	●	●	○	●	●	○	○	○	○	●	○
X2CrNiMnMoN22-13-6	przesycony	●	●	●	●	●	●	●	○	●	●	●
	na zamówienie	●	●	●	●	●	○	○	○	○	●	●

○ możliwe zastosowanie, ● nie stosowane.

Biomateriały podzielić można na następujące grupy [10, 20, 22]:

- metalowe,
- ceramiczne,
- węglowe,
- polimerowe,
- kompozytowe.

Biomateriały metalowe można podzielić na następujące grupy [10, 20, 22]:

- stale Cr-Ni-Mo, o strukturze austenitycznej,
- tytan i jego stopy,

- stopy na osnowie kobaltu,
- tantal, niob i ich stopy,
- metale szlachetne.

Biomateriały ceramiczne cechują się odmiennymi własnościami od biomateriałów metalowych, do których można zaliczyć [10]:

- porowatość, umożliwiającą wrastanie tkanek i trwalsze połączenie tkanek z implantami,
- większą odporność na ścieranie oraz wytrzymałość na ściskanie,
- większą odporność korozyjną w środowisku tkanek i płynów ustrojowych,
- większą biotolerancję.

Wśród biomateriałów ceramicznych dla potrzeb chirurgii można wyróżnić trzy kategorie materiałów:

- resorbowanych w organizmie,
- z kontrolowaną reaktywnością powierzchniową,
- obojętne.

Biomateriały ceramiczne resorbowane w organizmie złożone są z hydroksyapatytów i pokrewnych fosforanów wapniowych wytworzonych sztucznie, biorących udział w metabolizmie i przechodzących do tkanek. Ich skład chemiczny i fazowy są podobne do faz nieorganicznych występujących w kościach i zębach, są biologicznie aktywne i cechują się największą możliwą biotolerancją.

Związki te mogą być wytwarzane sztucznie, jedną z podanych metod:

- mokrą, polegającą na reakcjach zobojętniania kwasów i zasad, zachodzących w wodnych roztworach lub zawiesinach, przykładowo  $\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4$  lub soli wapniowych typu  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  fosforem, np.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , w wyniku czego powstają proszki amorficzne lub drobnokrystaliczne,
- suchą, w której w stanie stałym w temperaturze wyższej od  $900^\circ\text{C}$  zachodzą reakcje  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaCO}_3$  lub  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{CaCO}_3$ , a w wyniku tego powstaje drobnoziarnisty hydroksyapatyt z dużym udziałem fazy krystalicznej,
- hydrotermalną, w której z  $\text{CaHPO}_4$  lub  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , w temperaturze  $120\text{-}300^\circ\text{C}$  i przy ciśnieniu pary wodnej  $0,2\text{-}8,5$  MPa powstają duże kryształy (do 10 mm),
- topnikową, w której między mieszaniną sproszkowanego wapna i fosforu oraz topników  $\text{B}_2\text{O}_3, \text{CaF}_2$  i  $\text{CaCl}_2$  z udziałem fazy ciekłej powstają duże kryształy apatyty,

- zol-żel, w której w wyniku hydrolizy alkoholanów lub soli i następnej kondensacji powstają proszki, włókna lub cienkie warstwy hydroksyapatytu.

W celu dalszego zbliżenia struktury chemicznej i fazowej syntetycznego hydroksyapatytu do właściwej dla kości i zębów, wprowadza się do nich  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  lub  $\text{SiO}_2$ .

Na strukturę tych materiałów wpływ wywierają metody i warunki technologiczne. Własności biomechaniczne zależą z kolei od gęstości, porowatości i wielkości ziarn [20].

Hydroksyapatyty mogą być łączone w kompozyty z kolagenem lub polimerami biodegradowalnymi, także mogą być nanoszone głównie metodą napyłania plazmowego, ale również elektroforezy, CVD i PVD, rozpyłania jonowego i osadzania elektrochemicznego, na powierzchni implantów długotrwałych z biomateriałów metalowych, np. endoprotez stawowych lub wszczepów stomatologicznych.

Biomateriały ceramiczne hydroksyapatytowe przez strefę międzywarstwową łączą się z tkanką kostną. Stosowane są do uzupełniania ubytków miazgi zębowej i szkliwa, ubytków kostnych w szczęce i żuchwie lub dnie oczodołu, a w postaci warstw powierzchniowych na długotrwałe endoprotezy stawowe i wszczepy stomatologiczne.

Również atrakcyjne własności fosforków metali przejściowych układu okresowego pierwiastków, szczególnie ich odporność chemiczna, stanowią argument za podjęciem badań nad możliwością zastosowania ich w obszarach biomedycznych.

Do biomateriałów ceramicznych z kontrolowaną reaktywnością w tkankach należą bioszklą i materiały bioszklano-ceramiczne, spełniające następujące warunki:

- reaktywne powierzchnie zawierają  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  i cechują się odczynem alkalicznym,
- stężenia pierwiastków mieszczą się w zakresie zapewniającym wymaganą biotolerancję i reaktywność,
- połączenia biomateriał-szkło wykazują wymagane własności mechaniczne.

Szkło sodowo-wapniowe zawierające 45% $\text{SiO}_2$ -(23-25)% $\text{CaO}$ -(24-25)% $\text{Na}_2\text{O}$ -(1-10)%  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz modyfikatory  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaF}_2$ , wiąże się z kością w ciągu 30 dni. Szklą o małej reaktywności, nie tworzą z kością wiązań. Bioszklą mogą cechować się dużą reaktywnością, lub wiązać się z kością nie tworząc właściwych struktur bioszkieł.

W wyniku hydrolizy zachodzącej na powierzchni materiału implantowanego, jony wapnia i fosforu dyfundują do substancji biologicznej. Jony te przyspieszają wytwarzanie się tkanki kostnej na styku między biomateriałem a kością, pomagają w zrośnięciu się implantu z tkanką.

Bioszklą w kontakcie z tkanką kostną zaczynają reagować szybko. Już po kilku godzinach jony  $H^+$  zastępują jony  $Na^+$ , które dyfundują do płynu tkankowego. Na powierzchni implantu pokrytego bioszklą tworzy się ciągła warstwa żelu, na którym rozpoczyna się akumulowanie jonów wapnia i fosforanowych, z kolei powstawanie wiązań chemicznych z żelowatą krzemionką, a następnie na powierzchni żelu krystalizacja apatytu o zdefektowanej strukturze hydroksyapatytu węglanowego, zbliżonej do naturalnego apatytu kostnego. Stosowane są bioszklą o zróżnicowanym składzie chemicznym, w których głównymi składnikami są  $SiO_2$ ,  $CaO$  oraz  $Na_2O$ , a dodatkami mogą być  $P_2O_5$ ,  $F_2$ ,  $MgO$ ,  $CaF_2$ ,  $CaSiO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  a także srebro, węgiel krzemu lub włókna metalowe, co umożliwia kształtowanie ich własności fizycznych i chemicznych, a zwłaszcza ich biologicznej aktywności.

Regulacja składu chemicznego umożliwia także regulowanie ich rozpuszczalności, a zatem także szybkości działania. Te biomateriały są stosowane na pokrycia implantów metalowych w ortopedii i stomatologii, oraz do uzupełniania ubytków kostnych, w tym na implanty do rekonstrukcji ucha środkowego, do klejenia kości oraz w stomatologii, zamiast porcelany. Pewną odmianą bioceramiki aktywnej są szkła jonomerowe, utwardzające się pod wpływem światła, zawierające szkło fluorkowo-glinokrzemianowe  $CaF_2-Al_2O_3-SiO_2$  z dodatkiem  $Na_3AlF_6$ ,  $NaF$  i niekiedy  $AlPO_4$ . Ta grupa biomateriałów jest stale rozwijana.

Biomateriały ceramiczne obojętne wykazują minimalne zmiany chemiczne w kontakcie z tkankami i płynami fizjologicznymi, a implanty z tych materiałów są otaczane delikatną kilkumikronową włóknistą tkanką, która nie łączy się chemicznie z tymi materiałami. Do tej grupy biomateriałów zaliczają się  $Al_2O_3$ , węgle pirolityczne, azotek lub oksyazotek krzemu, węgiel krzemu, tlenki cyrkonu, tytanu i magnezu oraz spinele  $MgAl_2O_4$  i  $Ca_2Al_2O_4$ . Spośród tych materiałów najbardziej przydatny jest tlenek glinu (biokorund), cechujący się wysoką wytrzymałością na ściskanie, zginanie i ścieranie, które to z kolei własności zależą od jakości zastosowanego surowca oraz technologii.

Biomateriały węglowe mają perspektywiczne znaczenie w chirurgii, gdyż cechują się:

- dobrą biotolerancją,
- atrombogennością i dobrą hemozgodnością,
- dobrymi własnościami fizykochemicznymi,
- odpornością na promieniowanie jonizujące i niejonizujące.



Biomateriały węglowe można podzielić na [57]:

- biomateriały kompozytowe:
  - włókna węglowe,
  - biomateriały kompozytowe węgiel-węgiel,
- warstwy węglowe:
  - diamentowe, zawierające diament nanokrystaliczny, tetraedryczny i amorficzny o rozmiarach ziarn nieprzekraczających kilkudziesięciu nanometrów,
  - diamentopodobne, które są mieszaniną amorficznego i nanokrystalicznego węgla z przeważającym udziałem diamentu o sieci romboedrycznej lub regularnej, zawierającego wodór z małym udziałem grafitu, karbinu  $\alpha$  i  $\beta$  ( $\alpha$  – zawiera wiązanie acetylenowe  $-C \equiv C-$ ,  $\beta$  – zawiera wiązania kumulenowe  $=C=C=$ ).

**Tablica 3.5.** Porównanie własności biomateriałów węglowych z metalowymi i kompozytowymi [20]

Rodzaj biomateriału	Gęstość $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa	Moduł sprężystości wzdłużnej $E$ , GPa	Wytrzymałość właściwa $R_m/\rho$ MPa·m <sup>3</sup> /kg	Szywność właściwa $E/\rho$ MPa·m <sup>3</sup> /kg
Węgiel szklisty	1,4	124	32	0,09	22,8
Wysokowytrzymałe włókna węgla	1,74	2900	215	1,66	123,6
Włókna węglowe o wysokim module sprężystości	1,95	2200	390	1,12	200
Biomateriały kompozytowe węgiel-węgiel (1D)	1,45	1350	175	0,93	120
Biomateriały kompozytowe węgiel-węgiel (3D)	1,85	250	90	0,14	48,5
Biomateriały kompozytowe włókno węglowe-osnowa epoksydowa (1D)	1,56	1400	130	0,9	83
Biomateriały kompozytowe włókno węglowe-osnowa epoksydowa (1D) (izotropowe)	1,56	450	50	0,26	32
Włókna szklane	2,5	1725	70	0,69	28
Biomateriały kompozytowe włókno szklane-osnowa (1D)	1,9	1400	42	0,75	22,1
Stopy kobaltu	7,7	1200	220	0,12	28,5
Stopy tytanu	45	1000	120	0,1	26,6
Stal Cr-Ni-Mo	7,8	110	210	0,14	26,9

Włókna węglowe, biomateriały kompozytowe wzmocnione włóknami węglowymi o osnowie węglowej i węgiel szklisty cechują się dobrą biotolerancją i charakteryzują się korzystnym zespołem własności mechanicznych co decyduje o ich zastosowaniu na endoprotezy, elementy do zespalania odłamów kostnych i uzębienia, sztuczne zastawki serca i protezy więzadeł oraz do operacji okołostawowych. Porównanie własności biomateriałów węglowych z metalowymi i kompozytowymi przedstawiono w tabelicy 3.5.

Oprócz biomateriałów kompozytowych czysto węglowych zastosowanie znajdują także biomateriały kompozytowe o osnowie polimerowej wzmocnionej włóknami węglowymi.

Biomateriały polimerowe można podzielić na:

- naturalne,
- syntetyczne.

Biomateriały polimerowe naturalne, tzn. białka (kolagen, fibrynogen, jedwab, wszczepy tkankowe) i wielocukry (celuloza, chityna), są wytwarzane w organizmach żywych jako składniki strukturalne tkanek.

Biomateriały polimerowe syntetyczne znajdują szerokie zastosowanie. Zastosowanie biomateriałów polimerowych syntetycznych przedstawiono w tabelicy 3.6, w tabelicy 3.7 podano podstawowe własności fizykochemiczne tej grupy biomateriałów a w tabelicy 3.8. porównano własności różnych materiałów polimerowych stosowanych w medycynie.

**Tablica 3.6.** Zastosowanie biomateriałów polimerowych syntetycznych [20]

Rodzaj biomateriału polimerowego syntetycznego	Zastosowanie
Silikony SI	chirurgia plastyczna i rekonstrukcyjna
Politetrafluoroetylen PTFE	protezy naczyniowe, nici chirurgiczne
Poliuretany PUR	elementy sztucznego serca, protezy naczyniowe o małym przekroju
Poli(metakrylan metylu) PMMA	chirurgia plastyczna i rekonstrukcyjna, cewniki, główki i panewki endoprotez stawowych
Polietylen PE	nici i siatki chirurgiczne
Polipropylen PP	nici i siatki chirurgiczne, protezy naczyniowe
Poli(tereftalan etylenu) PET	ortopedia, soczewki wewnątrzgałkowe
Poliamidy PA	nici i siatki chirurgiczne

**Tablica 3.7.** Własności fizykochemiczne biomateriałów polimerowych syntetycznych stosowanych na implanty [20]

Rodzaj biomateriału polimerowego	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa	Wydłużenie $A$ , %	Twardość według skali Shore'a	Gęstość, $g/cm^3$	Absorbacja wody, %
Silikony SI	2,4-7	100-700	A 15-A 65	1-1,15	0,1
Politetrafluoroetylen PTFE	13-34	200-400	D 50-D 65	2,2	0
Poliuretany PUR	1-69	10-1000	A 10-D 90	1,05-15	0,6-0,7
Polietylen PE	4-38	20-1000	D 41-D 70	0,91-0,97	0,001
Polipropylen PP	31-210	60-1000	D 74-D 90	0,91	0,05
Poli(metakrytan metylu) PMMA	55-85	2-7	M 60-M 100	1,2	0,1-0,4
Poli(tereftalan etylu) PET	17-280	50-120	-	2,2	0,8
Poliamidy PA	63-126	250-550	-	1,14	2,5-7,5

**Tablica 3.8.** Porównanie własności biomateriałów polimerowych [20]

Materiały polimerowe	Wytrzymałość na skręcanie	Moduł sprężystości	Zmęczenie	Smarność	Odporność na wodę	Absorbacja wody	Biostabilność
Akryliki	2	2	2	2	3	2	1
Epoksydy	2	2	1	2	3	2	1
Fluorowęglany	3	3	3	1	3	3	1
Hydrożele	3	3	3	1	1	1	4
Poliacetale	2	2	1	2	3	2	1
Poliamidy	2	3	2	2	3	1	2
Poliwęglany	2	2	2	2	3	3	1
Poliestry	2	3	1		3	3	1
Polieteroketony	2	2	1	2	3	3	1
Poliimidy	2	2	1		3	3	1
Poliolefyny	3	3	2	2	3	3	1/2
Poliolefyny elastomerowe	3	3	1	3	2	3	1/2
Poliolefyny krystaliczne	2	2	1	2	3	3	1
Polisulfony	2	2	1	2	3	3	1/2
Poliuretany	3	3	1	3	1		2/3
Polichlorek winylu	3	3	2	3	2	3	1
Silikony	3	3	2	3	2	3	1

Oznaczenia: 1 – wysoki, 2 – średni, 3 – niski, 4 – zmienne

### 3.3. Powłoki nanoszone na implantach metalowych

W celu zapewnienia właściwej współpracy implantów ze środowiskiem tkankowym o cechach piezoelektryków i półprzewodników organicznych, ich własności fizykochemiczne mogą być regulowane przez nanoszenie na implantach metalowych powłok:

- bioceramicznych, zawierających  $Al_2O_3$ , ale także kompozycje  $CaO-Al_2O_3$ ,  $CaO-TiO_2$ ,  $CaO-ZrO_2$ , nanoszonych na powierzchnie endoprotez ze stopów kobaltu lub tytanu metodami metalurgii proszków, implantacji jonowej lub napylenia plazmowego,
- kompozytowych, ze szkła i biomateriałów ceramicznych powierzchniowo aktywnych, zawierających  $Na_2O-CaO-SiO_2$  z udziałem  $P_2O_5$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$  lub  $Ta_2O_5/TiO_2$ , resorbowanych w sposób kontrolowany przez tkanki, nanoszonych na powierzchnie endoprotez,
- szklistych, zawierających węgiel, silikonowych lub innych, np.  $ZrO_2$ ,  $SiN_4$ ,  $BaTiO_2$ , stosowanych do pokrywania powierzchni endoprotez,
- resorbowanych w organizmie, zawierających uwodniony apatyt o strukturze krystalicznej lub amorficznej ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CaHPO_4$ ,  $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$ ,  $Ca_3(PO_4)_2(OH)$ ,  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ,  $Ca_4(PO_4)_2O$ ) o bardzo dobrej biotolerancji, nanoszonych na implanty krótkotrwałe i rozpuszczających się w płynach ustrojowych, w wyniku czego następuje aktywizacja zrостu kostnego.

**Tablica 3.9.** Biomateriały kompozytowe nanoszone na podłożu biomateriałów metalowych [20]

Osnowa	Elementy wzmacniające
Typ 1. Biomateriały kompozytowe prawie obojętne	
Polisulfon, węgiel, polietylen, poli (met akrylan metylu)	Włókna
Węgiel	SiC
Żywica epoksydowa	$Al_2O_3$ i stal austenityczna
Typ 2. Biomateriały kompozytowe porowate obojętne	
Hydroksyapatyt	Poli L-laktyd
Typ 3. Biomateriały kompozytowe bioaktywne	
Bioszkło	Włókna ze stali austenitycznej, włókna tytanowe
Kolagen, polietylen	Hydroksyapatyt
Poli (met akrylan metylu)	Fosforanowo-krzemianowe szkła apatytowe
Polimer	Szkło fosforanowe
Hydroksyapatyt	Żelatyna resocynowo-formaldehydowa
AW/ ceramika szklana	Hartowane szkło $ZrO_2$
Typ 4. Biomateriały kompozytowe resorbowane	
PLA/PGA	PLS/PGA włókna, hydroksyapatyt
Polihydroksybuturat	Hydroksyapatyt

Powłoki ceramiczne i szkliste zwiększają także odporność na zużycie trybologiczne, oraz wpływają na zmniejszenie współczynnika tarcia.

Biomateriały do długotrwałego użytkowania w chirurgii kostnej, protetyce stomatologicznej i kardiologii wytwarzane są jako kompozytowe, w których elementem nośnym implantu jest biomateriał metalowy lub polimerowy przenoszący obciążenia mechaniczne, a powierzchnia pokrywana jest biomateriałem kompozytowym (tabl. 3.9).

Implanty ze stali Cr-Ni-Mo oraz stopów Co z warstwami pasywno-diaamentowymi, są stosowane w chirurgii rekonstrukcyjnej i zabiegowej. Cechują się dobrą biotolerancją minimalizującą powikłania odczynowe, dobrą odpornością korozyjną i obojętnością względem środowiska tkankowego. Prowadzone są z dobrym skutkiem badania nad wytwarzaniem warstw węglowych na gwoździach śródszpikowych ze stali Cr-Ni-Mo X2CrNiMo17-13 (AISI 316L) [31, 43]. Godnymi rozważenia do zastosowania jako powłoki biomedyczne są dyfuzyjne warstwy fosforków metali przejściowych ze względu na swoje własności korozyjne [56].

### **3.4. Ogólna charakterystyka stali odpornych na korozję możliwych do zastosowania na implanty śródszpikowe**

Rozwój stali odpornych na korozję ma swój początek w drugim dziesięcioleciu dwudziestego wieku w Sheffield w Anglii, począwszy od spostrzeżenia, że stal zawierająca około 13% chromu nie ulega korozji elektrochemicznej. Doprowadziło to do wyprodukowania pierwszych stali ferrytycznych i martenzytycznych, a w latach 20. ubiegłego wieku – stali austenitycznych typu 18-8 i w latach 40. – pierwszych nierdzewnych stali ferrytyczno-austenitycznych [10, 20, 22].

Deficyt niklu po II Wojnie Światowej przyspieszył badania nad dwufazową stalą typu dupleks. Dwufazowa stal ferrytyczno-austenityczna okazała się bardziej odporna na działanie korozji naprężeniowej w środowisku zawierającym chlorki od stali o strukturze austenitycznej.

W latach 60. ubiegłego stulecia opracowano stale typu dupleks o strukturze zawierającej od 35 do 55% ferrytu. Było to możliwe dzięki zwiększeniu stężenia chromu i zmniejszeniu stężenia niklu w porównaniu do stali austenitycznych. Pierwsze stale odporne na korozję, ze względu na nieefektywne w tym okresie metody odwęglania, zawierały stosunkowo dużo węgla i tradycyjnie nazywane są stalami dupleks pierwszej generacji. Zawierały one 18% Cr, 4-6% Ni oraz dodatek Mo i charakteryzowały się bardzo niską spawalnością [10, 20, 22].

Udoskonalenie procesów produkcyjnych stali na przełomie lat 60. i 70. XX wieku przez wprowadzenie procesów odwęglania argonowo-tlenowego (AOD – j. ang.: *argon-oxygen*

*decarburization*) i odwęglania próżniowo-tlenowego (VOD – j. ang.: *vacuum oxygen decarburization*), umożliwiło produkcję stali odpornych na korozję o większej czystości metalurgicznej i niższym stężeniu węgla, z możliwością lepszego kontrolowania ich składu chemicznego, przede wszystkim azotu.

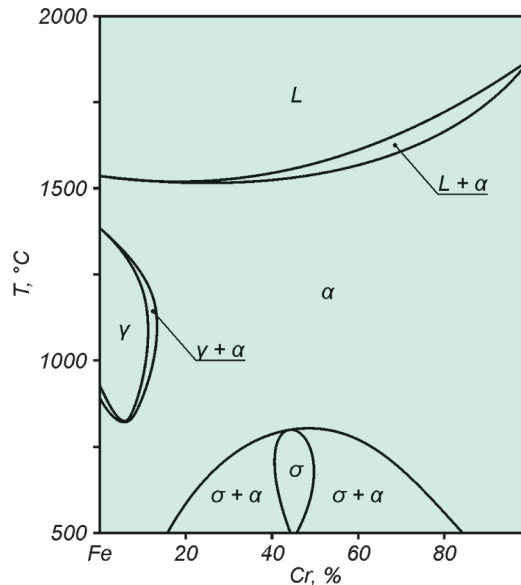
Optymalizacja składu chemicznego ze względu na strukturę i własności doprowadziła do rozwoju tej grupy stali i opracowania wielu nowych gatunków stali odpornych na korozję.

Stale odporne na korozję zawierają zgodnie z PN-EN 10020:1966 powyżej 10,5% chromu. Takie stężenie chromu zapewnia tworzenie się warstwy pasywnej na stali. Ze wzrostem stężenia chromu odporność stali na korozję rośnie. Zwiększenie stężenia chromu w ferrytycie powyżej 10,5% powoduje zmniejszenie potencjału pasywacji i prądu korozyjnego. Powyżej tego stężenia chromu stopy Fe-Cr przechodzą ze stanu aktywnego w pasywny i stają się odporne na korozję. Zjawisko gwałtownego spadku potencjału elektrodowego stopów żelaza przy stężeniu 12% Cr tłumaczy się zmianą wartościowości żelaza z dwuwartościowego – aktywnego chemicznie, w trójwartościowe – nieaktywne [20, 22].

Stopy Fe-Cr krystalizują jako roztwór stały  $\alpha$  (rys. 3.1). Chrom zawęża zakres stabilności fazy  $\gamma$  w układzie Fe-Cr, przez co jest traktowany jako pierwiastek ferrytotwórczy. Stopy Fe-Cr zawierające ponad 12,5% Cr zachowują jednofazową strukturę roztworu stałego  $\alpha$  od linii solidus do temperatury pokojowej. Brak przemian fazowych ogranicza podatność tych stopów na obróbkę cieplną, a ich własności mechaniczne nie można kształtować w wyniku obróbki cieplnej a wyłącznie przez obróbkę plastyczną na gorąco lub na zimno.

W zakresie stężenia chromu od 42,3 do 48,2% roztwór stały  $\alpha$  podczas chłodzenia ulega przemianie w temperaturze 815°C w fazę międzymetaliczną  $\sigma$  o składzie zbliżonym do FeCr. Duża twardość i kruchość fazy  $\sigma$  powoduje ograniczone znaczenie praktyczne stopów Fe-Cr o strukturze  $\sigma$  i  $\alpha + \sigma$  w zakresie stężenia chromu od 24,7 do 69,5% [1].

Obecności fazy  $\sigma$  w stopach o składzie równowagowym odpowiadającym mieszaninie  $\alpha + \sigma$  można uniknąć przez ich przesycaenie z temperatury około 850°C w wodzie. Jednak utworzony w tych warunkach przesycony roztwór stały  $\alpha$  jest metastabilny i podczas następnego wygrzewania w temperaturze wyższej od około 600°C ulega rozpadowi na mieszaninę faz  $\alpha + \sigma$  przy jednoczesnym zwiększeniu twardości i kruchości stopu (utwardzenie wydzieleniowe). Dolna temperatura tej przemiany obniża się do około 500°C, jeśli przesycony roztwór stały został odkształcony plastycznie na zimno. Zakres występowania obszaru dwufazowego  $\alpha + \sigma$  przemieszcza się w kierunku mniejszego stężenia Cr w stopach zawierających Mo, Si i Mn. W przeciwnym kierunku oddziałują C i N oraz Al przy stężeniu kilku procent.



**Rysunek 3.1.** Dwuskładnikowy układ równowagi fazowej stopów Fe-Cr [2]

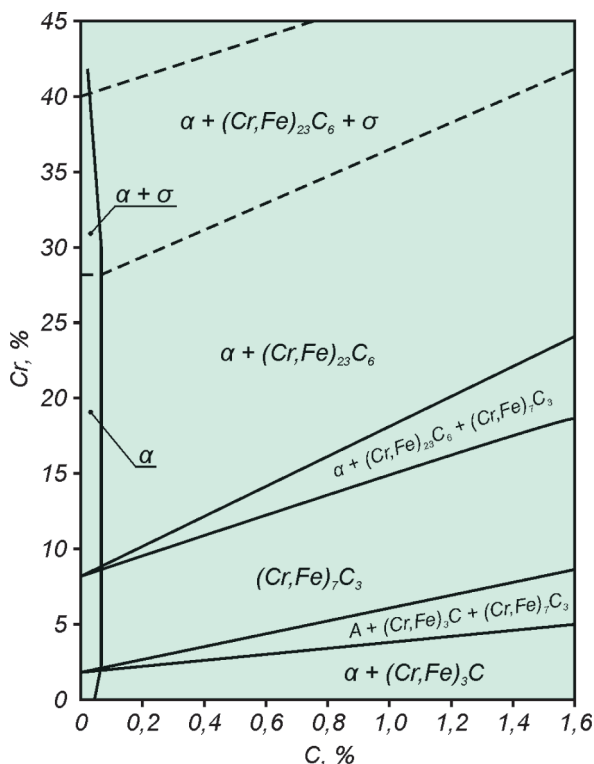
Ferryt wysokochromowy w stopach Fe-Cr różni się od ferrytu w stopach Fe-C rozpuszczalnością C i N oraz stabilnością. Długotrwałe wygrzewanie w temperaturze od 450 do 500°C powoduje spinodalny rozpad ferrytu wysokochromowego powodujący rozsegregowanie na mikroobszary bogate i ubogie w Cr. Niedopasowanie sieci między tymi obszarami powoduje wzrost twardości i kruchości stopów o stężeniu chromu przekraczającym około 20% (kruchość 475°C) [88].

Ze wzrostem stężenia chromu i ilorazu Cr/C w stopach Fe-Cr tworzy się węgiel chromu  $(Cr,Fe)_7C_3$  oraz  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  (rys. 3.2). Wzrastające stężenie węgla powoduje też przesunięcie zakresu stabilności fazy  $\gamma$  w kierunku większego stężenia Cr [1].

Stale wysokochromowe są odporne na korozję w atmosferze powietrza, wody i pary wodnej, wodnych roztworów alkalicznych, kwasów i soli, a także na działanie ropy naftowej, paliw, olejów i środków spożywczych. Nie są odporne na korozję w środowisku chlorków i jodków [88].

Ze względu na strukturę, stale odporne na korozję dzieli się na [20, 22]:

- ferrytyczne,
- martenzytyczne,
- martenzytyczne umacniane wydzieleniowo,
- austenityczne,
- ferrytyczno-austenityczne.



**Rysunek 3.2.** Wpływ stężenia węgla i chromu na skład fazowy stali wyżarzonych [51]

Stosuje się także podział stali odpornych na korozję uwzględniający ich skład chemiczny, wyróżniając m.in. stale [20, 22]:

- wysokochromowe,
- chromowo-niklowe,
- chromowo-niklowo-manganowe.

Stale wysokochromowe o strukturze ferrytycznej, ferrytyczno-martenzytycznej lub martenzytycznej, są odporne głównie na korozję chemiczną, w tym na utlenianie w atmosferze powietrza, wody naturalnej i pary wodnej w niskiej i podwyższonej temperaturze, na działanie zimnych roztworów alkalicznych, rozcieńczonych kwasów i soli, z wyjątkiem chlorków i jodków, oraz na działanie ropy naftowej i jej par, paliw, olejów, alkoholi, a także środków spożywczych.

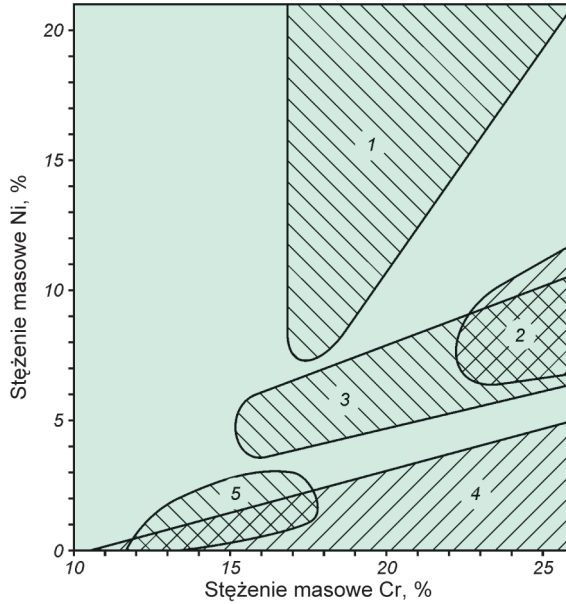
Stale chromowo-niklowe i chromowo-niklowo-manganowe, o strukturze austenitycznej są odporne głównie na korozję elektrochemiczną w środowisku kwasów nieorganicznych i organicznych, związków azotu, roztworów soli i agresywnych środków spożywczych [20, 22].



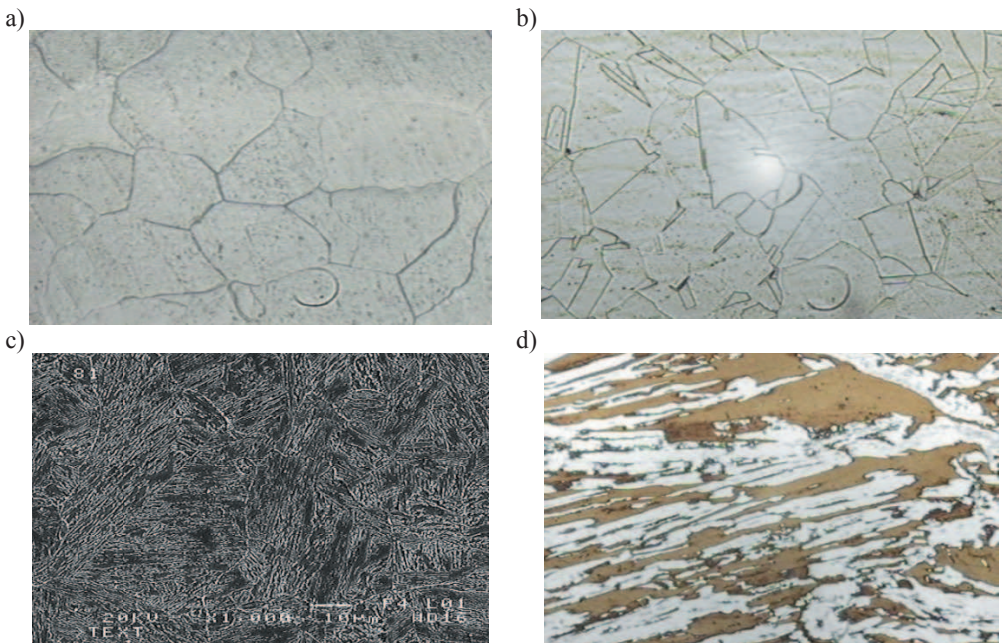
Podział stali odpornych na korozję i ich rozwój stanowiący wynik doskonalenia ich składu chemicznego przedstawiony jest na rysunkach 3.3 i 3.4 a orientacyjne składy chemiczne oraz ich wpływ na własności stali odpornych na korozję zaprezentowany jest w tablicy 3.10.

**Tablica 3.10.** Porównanie stali Cr-Ni odpornych na korozję z przykładami oznaczeń [58]

stal	główne składniki stopowe	cechy charakterystyczne składu chemicznego i własności	wpływ składników stopowych na własności
stal austenityczna X10CrNi18-8 X6CrNiMoTi17-12-2 X2CrNiMo17-12-2	17-25% Cr 8-30% Ni maks. 0,15% C do 7% Mo	zwiększenie stężenia Ni, Mo, N, Mn, dodatek Ti, Nb • bardzo dobra ciągliwość i formowalność, • bardzo dobra odporność na korozję, • duża udamność w niskiej temperaturze, • odporność na korozję międzykrystaliczną stali z dodatkiem Ti, Nb.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cr obniża potencjał pasywacji i prąd korozyjny,</li> <li>• Ni, N, Mn stabilizują austenit i zwiększają wytrzymałość,</li> <li>• Mo stabilizuje warstwę pasywną,</li> <li>• Ti i Nb stabilizują węgliki.</li> </ul>
stal ferrytyczno-austenityczna X2CrNiN23-4 X2CrNiMoN22-5-3	21-28% Cr 3,5-8% Ni maks. 0,05% C do 4,5% Mo	zwiększenie stężenia Cr, Ni • dobre własności mechaniczne, • dobra odporność na korozję.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cr obniża potencjał pasywacji i prąd korozyjny,</li> <li>• Cr i Ni zapewniają równowagę między ferrytem i austenitem.</li> </ul>
stal utwardzana wydzieleniowo X5CrNiCuNb16-4 X5CrNiMoCuNb14-5	15-28% Cr 4-7% Ni maks. 0,15% C do 3,5% Mo	dodatek Cu, Ti, Al • bardzo dobre własności mechaniczne, • dobra odporność na korozję.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cr obniża potencjał pasywacji i prąd korozyjny,</li> <li>• Cu, Ti, Al. tworzą wydzielenia umacniające ferryt, np. Cu, Ni<sub>3</sub>Al lub Ni<sub>3</sub>Ti.</li> </ul>
stal ferrytyczna X2CrNi12 X6Cr13	10,5%-30% Cr maks. 0,08% C do 4,5% Mo	małe stężenie węgla, ewentualny dodatek Mo • umiarkowana cena, • wyższa wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ i odporność na korozję w temperaturze podwyższonej stali zawierającej Mo.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cr obniża potencjał pasywacji i prąd korozyjny,</li> <li>• Mo zwiększa wytrzymałość <math>R_m</math> i odporność na korozję w temperaturze podwyższonej.</li> </ul>
stale martenzytyczna X12Cr13 X20Cr13	11-18% Cr 0,08-1,2% C	zwiększenie stężenia C • większa twardość i odporność na ścieranie od stali ferrytycznych, • możliwość hartowania.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• C zwiększa hartowność i tworzy węgliki,</li> <li>• Cr obniża potencjał pasywacji i prąd korozyjny.</li> </ul>

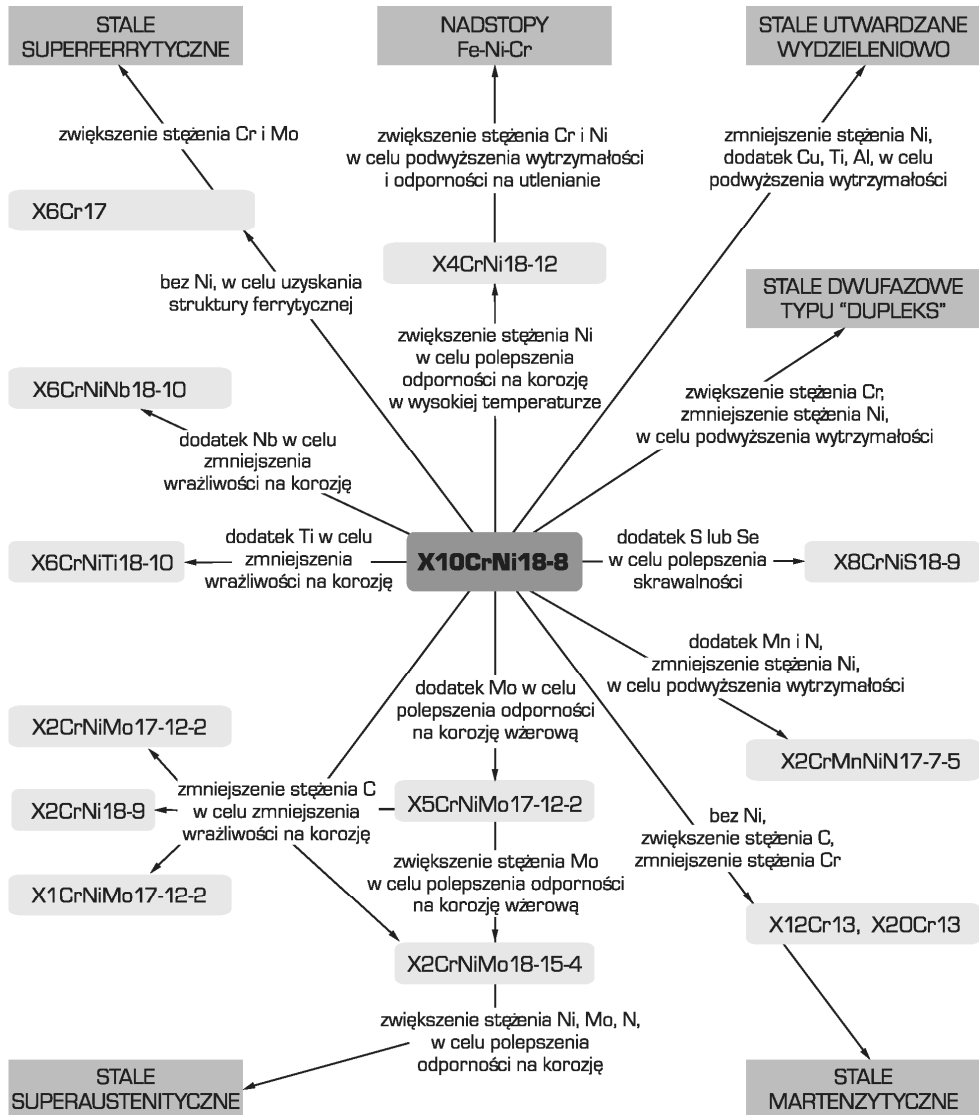


**Rysunek 3.3.** Zakres stężenia chromu i niklu w stali odpornej na korozję: 1 – austenitycznej, 2 – ferrytyczno-austenitycznej, 3 – uwywardzanej wydzieleniowo, 4 – ferrytycznej, 5 – martenzytycznej [58, 67]



**Rysunek 3.4.** Struktura stali: a – ferrytycznej, b – austenitycznej, c – martenzytycznej, d – ferrytyczno-austenitycznej [58]

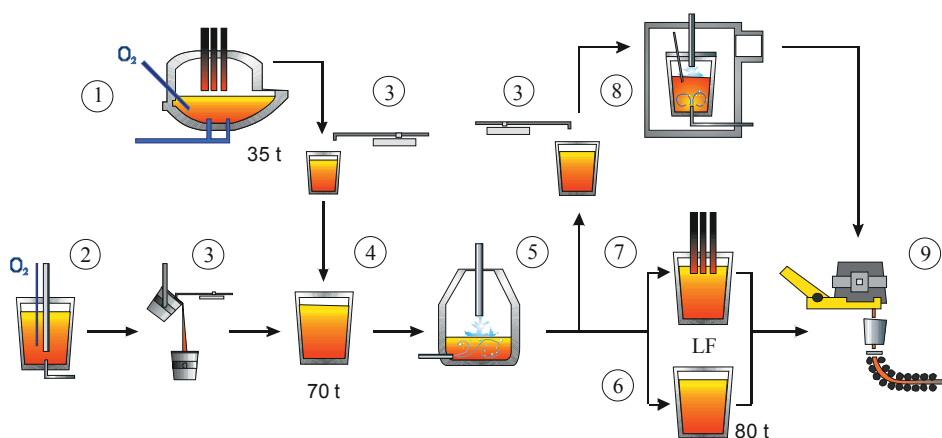
Na rysunku 3.5 przedstawiono schematycznie kierunki rozwoju stali odpornych na korozję chromowo-niklowych w ostatnich dziesięcioleciach. Na rysunku 3.6 przedstawiono natomiast przykładowo schemat linii technologicznej wytwarzania stali odpornych na korozję w hucie koncernu Aestia w Brazylii [20, 22].



**Rysunek 3.5.** Kierunki rozwoju stali Cr-Ni odpornych na korozję; przykłady dobrano spośród gatunków objętych aktualną normą PN-EN 10088-1:2007 (opracowano wg materiałów Nickel Development Institute) [22]

Stale odporne na korozję, należące do klasy stali nierdzewnych, są objęte normą PN-EN 10088-1:2007 (tabl. 3.11 do 3.15). Wymagania dotyczące blach i taśm zawarto w normach PN-EN 10088-2:2007, PN-EN 10088-4:2010 i PN-EN 10028-7:2009, prętów, drutu i kształtowników – w PN-EN 10088-3:2007, PN-EN 10088-5:2010 i PN-EN 10272:2009, odkuwek – w PN-EN 10250-4:2001 i PN-EN 10222-5:2002, rur – w PN-EN 10216-5:2006, PN-EN 10217-7:2006, PN-EN 10296-2:2007, PN-EN 10297-2:2007, PN-EN 10312:2006 i PN-EN ISO 13680:2009, do spęczania i wyciskania na zimno – w PN-EN 10263-5:2004, taśm i drutów na sprężyny – w PN-EN 10151:2005 i PN-EN 10270-3:2011, blach na pokrycia dachowe – w PN-EN 508-3:2008, drutów na liny – w PN-EN 10264-4:2012, natomiast na elementy złączne – w PN-EN 10269:2004. Stale odporne na korozję zgodnie z normami europejskimi mają oznaczenie składające się z litery X, liczby podającej średnie stężenie C w setnych częściach %, symboli głównych pierwiastków stopowych, a za nimi liczb (rozdzielonych poziomą kreską) podających średnie stężenie masowe głównych pierwiastków stopowych w % [20, 22].

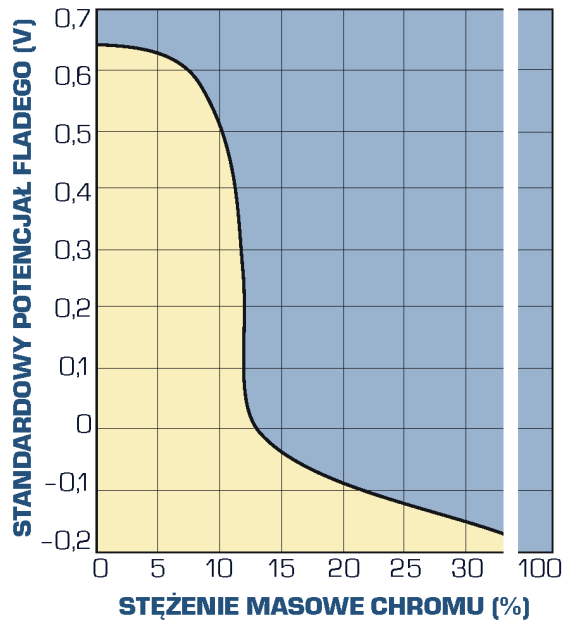
Podstawowym dodatkiem stopowym w stalach odpornych na korozję jest chrom. W stężeniu większym od 13% powoduje on zmniejszenie poniżej zera standardowego potencjału Fladego<sup>\*)</sup>



**Rysunek 3.6.** Schemat nowoczesnej linii produkcyjnej wytapiania stali odpornej na korozję w hucie koncernu Acastia w Brazylii; 1 – łukowy piec elektryczny, 2 – odfosforowanie, 3 – usuwanie żużla, 4 – kadź załadunkowa, 5 – odwęglanie argonowo-tlenowe (AOD), 6 – kadź, 7 – piecokadź, 8 – odwęglanie próżniowo-tlenowe (VOD), 9 – urządzenie do ciągłego odlewania stali [22]

<sup>\*)</sup> Powierzchnia spasywowanego metalu, np. Fe, w elektrolicie o pH = 0 po przerwaniu przepływu prądu anodowego w krótkim czasie traci właściwości pasywne, początkowo przez kilka sekund powoli, a po osiągnięciu charakterystycznego dla danego metalu potencjału Fladego – gwałtownie, osiągając wartość odpowiadającą standardowemu aktywnemu potencjałowi metalu, w tym przypadku – Fe.

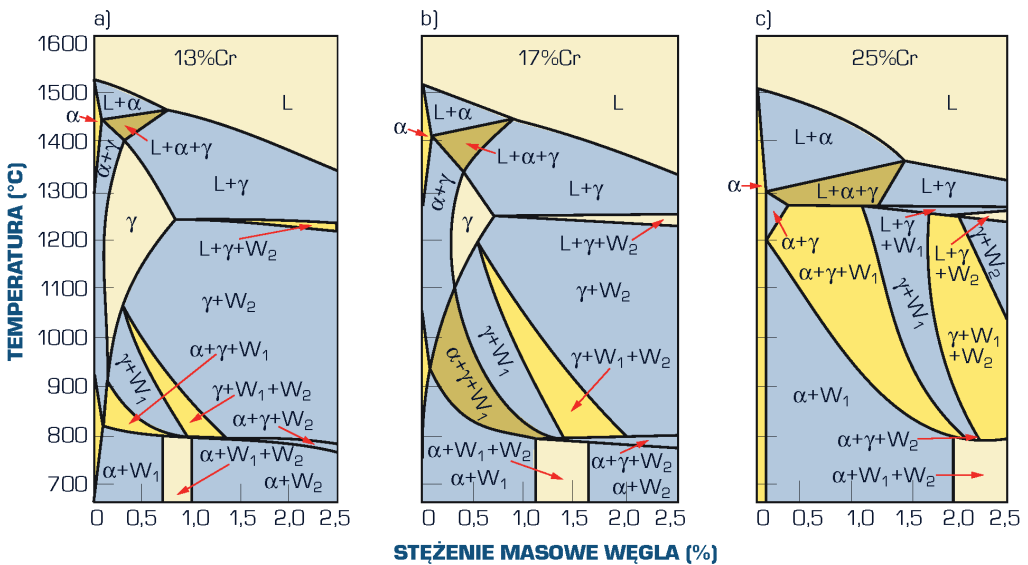
w porównaniu z wartością ok. 0,63 V, odpowiadającą czystemu Fe (rys. 3.7). Stopy żelaza o stężeniu powyżej 13% Cr wykazują więc większą skłonność do tworzenia warstw pasywnych, o trwałości większej niż tworzonych na czystym żelazie. Decyduje to o znacznej odporności na korozję wysokochromowych stopów żelaza. Chrom stabilizuje odmianę  $Fe\alpha$ , ograniczając występowanie austenitu. W stopach Fe-Cr maksymalna rozpuszczalność Cr w austenicie wynosi 12%. Przy stężeniu większym od 12% Cr w stopach Fe-Cr w całym zakresie od temperatury pokojowej do temperatury solidusu trwały jest ferryt. Węgiel powoduje przesunięcie zakresu występowania austenitu przy większym stężeniu Cr, zwiększając zakres obszaru dwufazowego  $\alpha + \gamma$  (rys. 3.8). Stale o małym stężeniu węgla poddaje się wyżarzaniu w temperaturze 680-1000°C z chłodzeniem w powietrzu lub wodzie. Stale te wykazują strukturę ferrytyczną, dobrą odporność na korozję i wytrzymałość na rozciąganie 380-750 MPa (tabl. 3.11, według PN-EN 10088-1:2007 do PN-EN 10088-5:2010). Ze względu na obecność C w stalach o strukturze ferrytycznej mogą występować węgliki, w wysokiej temperaturze ulegające rozpuszczeniu w roztworze stałym. Sprzyja to powstawaniu niewielkiego udziału austenitu, który ulega następnie przemianom w martenzyt podczas chłodzenia. Zmniejsza to plastyczność



*Rysunek 3.7. Wpływ Cr na potencjał Fladego stali (według H.J. Rocha’ego i G. Lennartza oraz P. Kinga i H.H. Uhliga) [22]*

i spawalność tych stali, powodując pęknięcia. W celu uniknięcia tego zjawiska do stali ferrytycznych dodaje się Ti w stężeniu około pięciokrotnie większym od łącznego stężenia C i N. Węglik tytanu są trwałe do znacznie wyższej temperatury – ok. 1150°C, co uniemożliwia tworzenie się austenitu podczas obróbki cieplnej. Oddziaływanie podobne jak Ti mają dodatki Nb lub Zr (tabl. 3.11). W niektórych gatunkach stali o strukturze ferrytycznej występuje również dodatek 0,1-0,3% Al, stabilizujący ferryt, co również zapobiega niekorzystnemu tworzeniu się austenitu podczas obróbki cieplnej. Gatunki mające podwyższone stężenie S ponad 0,15% cechują się dużą skrawalnością, jednak ich odporność na korozję jest zmniejszona [20, 22].

Stale o stężeniu 13 i 17% Cr, przy stężeniu węgla większym od odpowiednio 0,1 i 0,05% (tabl. 3.12) w wysokiej temperaturze mają strukturę dwufazową  $\alpha + \gamma$ , a przy jeszcze większym stężeniu węgla – strukturę jednofazową  $\gamma$  (rys. 3.8). W stalach o stężeniu ok. 17% Cr obszar  $\gamma$  może być poszerzony po wprowadzeniu ok. 2% Ni. Występowanie austenitu w wysokiej temperaturze umożliwia hartowanie tych stali po chłodzeniu w powietrzu w celu uzyskania struktury martenzytycznej i następne ich odpuszczanie. Struktura martenzytu odpuszczonego zapewnia tym stalom większe własności wytrzymałościowe, do ok. 1100 MPa (tabl. 3.12,



**Rysunek 3.8.** Przekroje stężeniowe trójskładnikowego układu równowagi Fe-Cr-C przy stałym stężeniu a) 13% Cr, b) 17% Cr, c) 25% Cr (według K. Bungardta, E. Horn i E. Kunzega)  
 L – ciecz,  $\gamma$  – austenit,  $\alpha$  – ferryt,  $W_1$  –  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ,  $W_2$  –  $(Cr,Fe)_7C_3$  [22]



według PN-EN 10088-1:2007 do PN-EN 10088-5:2010), przy nieco mniejszej odporności na korozję w porównaniu ze stalami wysokochromowymi o strukturze ferrytycznej. Niektóre stale z tej grupy mają największe stężenie węgla, ok. 1%, wśród stali odpornych na korozję [20, 22].

Stale odporne na korozję utwardzane wydzieleniowo cechują się większymi własnościami wytrzymałościowymi w porównaniu ze stalami o strukturze martenzytu odpuszczonego umiarkowanego tylko wydzieleniami węglików. Skład chemiczny tych stali (tabl. 3.13, według PN-EN 10088-1:2007 do PN-EN 10088-5:2010) jest tak dobrany, aby przy małym stężeniu węgla

**Tablica 3.11.** Orientacyjny skład chemiczny, warunki obróbki cieplnej i wytrzymałość ferrytycznych, wysokochromowych stali odpornych na korozję [20, 22]

Znak stali	Stężenie pierwiastków <sup>1)</sup> , %				Temperatura wyżarzania <sup>2)</sup> , °C	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa
	C	Cr	Mo	inne		
X2CrNi12	≤0,03	11,5	–	Ni: 0,65	700-760	450-650
X2CrTi12	≤0,03	11,5	–	Ti: $6 \cdot (C+N) \leq 0,65$	770-830	380-560
X6CrNiTi12	≤0,08	11,5	–	Ni: 1, Ti: 0,2	790-850	450-650
X6Cr13	≤0,08	13	–	–	750-810	400-600
X6CrAl13	≤0,08	13	–	Al: 0,2	750-810	400-600
X2CrTi17	≤0,025	17	–	Ti: 0,45	820-880	380-530
X6Cr17	≤0,08	17	–	–	770-830	450-600
X3CrTi17	≤0,05	17	–	Ti: $4 \cdot (C+N) + (0,15-0,8)$	770-830	420-600
X1CrNb15	≤0,02	15	–	Nb: 0,4	770-830	380-560
X3CrNb17	≤0,05	17	–	Nb: $12 \cdot C \leq 1$	790-850	420-600
X6CrMo17-1	≤0,08	17	1,15	–	790-850	450-630
X6CrMoS17	≤0,08	17	0,4	S: 0,25	750-850 <sup>3)</sup>	430-630 <sup>3)</sup>
X2CrMoTi17-1	≤0,025	17	1,1	Ti: 0,45	820-880	400-550
X2CrMoTi18-2	≤0,025	18,5	2,15	Ti: $4 \cdot (C+N) + (0,15-0,8)$	820-880	400-640
X2CrMoTiS18-2	≤0,03	18,3	2,25	Ti: 0,55, S: 0,25, $C+N \leq 0,04$	1000-1050 <sup>3)</sup>	430-600 <sup>3)</sup>
X6CrNi17-1	≤0,08	17	–	Ni: 1,4	750-810	500-750
X5CrNiMoTi15-2	≤0,08	14,5	0,7	Ni: 1,8, Ti: 0,4	750-800	550-750
X6CrMoNb17-1	≤0,08	17	1,1	Nb: $7 \cdot (C+N) + (0,1-1)$	800-860	480-560
X2CrNbZr17	≤0,03	16,8	–	Nb: 0,45, $Zr \geq 7 \cdot (C+N) + 0,15$	870-930	400-550
X2CrTiNb18	≤0,03	18	–	Nb: $3 \cdot C + (0,3-1)$ , Ti: 0,35	870-930	430-630
X2CrMoTi29-4	≤0,025	29	4	Ti: $4 \cdot (C+N) + (0,15-0,8)$	900-1000	550-700

<sup>1)</sup> P ≤0,03 do ≤0,04, S ≤0,01 do ≤0,015, Mn ≤0,5 do ≤1,5, Si ≤0,5 do ≤1,5, N ≤0,015 do ≤0,045; wartości bez znaku ≤ oznaczają stężenie średnie.

<sup>2)</sup> Chłodzenie po wyżarzeniu: w powietrzu lub wodzie.

<sup>3)</sup> wg PN-EN 10088-3:2007.

**Tablica 3.12.** Orientacyjny skład chemiczny, warunki obróbki cieplnej i wytrzymałość martenzytycznych wysokochromowych stali odpornych na korozję [20, 22]

Znak stali	Stężenie pierwiastków <sup>1)</sup> , %				Warunki obróbki cieplnej, °C/ośrodek chłodzący <sup>2)</sup>		Wytrzymałość $R_m$ , MPa lub twardość
	C	Cr	Mo	inne	hartowanie	odpuszczanie	
X12Cr13	0,12	12,5	–	Ni ≤0,75	950-1010/o,p	620-780	550-850
X12CrS13	0,11	13	≤0,6	S: 0,25	950-1000/o,p	680-780	650-850 <sup>4)</sup>
X15Cr13	0,15	13	–	–	950-1030/o,p	660-780	550-850
X20Cr13	0,2	13	–	–	950-1050/o,p	200-780	650-950
X30Cr13	0,3	13	–	–	950-1050/o,p	200-730	800-1000
X29CrS13	0,29	12,8	≤0,6	S: 0,2	950-1050/o,p	625-675	850-1050 <sup>4)</sup>
X39Cr13	0,39	13,5	–	–	950-1050/o,p	650-700	800-1100 <sup>4)</sup>
X46Cr13	0,46	13,5	–	–	950-1050/o,p	200-700	47-53 HRC
X46CrS13	0,46	13,3	–	S: 0,25	950-1050/o,p	650-700	47-53 HRC
X38CrMo14	0,39	13,8	0,8	–	1000-1100/o,p	200-350	46-52 HRC
X55CrMo14	0,54	14	0,65	V ≤0,15	1000-1100/o,p	200-350	50-56 HRC
X40CrMoVN16-2	0,42	15	1,8	V ≤1,5, N: 0,2	<sup>3)</sup>	<sup>3)</sup>	49-55 HRC
X14CrMoS17	0,14	16,5	0,4	S: 0,25	950-1070/o,p	550-650	650-850 <sup>4)</sup>
X39CrMo17-1	0,39	16,5	1,05	Ni ≤1	1000-1100/o,p	200-350	47-53 HRC
X50CrMoV15	0,5	14,5	0,65	V: 0,15	980-1030/o,p	200-350	50-55 HRC
X70CrMo15	0,68	15	0,6	–	990-1040/o,p	200-350	54-58 HRC
X105CrMo17	1,03	17	0,6	–	1000-1050/o,p,k	200-350	56-60 HRC
X90CrMoV18	0,9	18	1,1	V: 0,1	1000-1050/o,p,k	200-350	55-59 HRC
X17CrNi16-2	0,17	16	–	Ni: 2	950-1050/o,p	600-800	800-1050 <sup>4)</sup>
X3CrNiMo13-4	≤0,05	13	0,5	Ni: 4, N ≥0,02	950-1050/o,p	510-640	780-1100
X4CrNiMo16-5-1	≤0,06	16	1,15	Ni: 5, N ≥0,02	900-1100/o,p	570-650	840-1100
X1CrNiMoCu12-5-2	≤0,02	12	1,6	Ni: 4,5, Cu: 0,5	900-1050/o,p	600-640	750-950
X1CrNiMoCu12-7-3	≤0,02	12	2,6	Ni: 6,5, Cu: 0,5	900-1050/o,p	600-640	750-950
X2CrNiMoV13-5-2	≤0,03	12,5	2	Ni: 5,5, V: 0,3	950-1050/o,p	500-650	750-1000 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> P ≤0,04, S ≤0,015 do ≤0,03, Mn ≤0,5 do ≤2, Si ≤0,5 do ≤1; wartości bez znaku ≤ oznaczają stężenie średnie.

<sup>2)</sup> o – olej, p – powietrze, k – kąpiel solna.

<sup>3)</sup> Brak danych.

<sup>4)</sup> Według PN-EN 10088-3:2007.



(poniżej 0,1%) umożliwić także wydzielanie faz międzymetalicznych (np. Ni<sub>3</sub>Mo, NiAl<sub>2</sub>) z niskowęglowego martenzytu. Obróbka cieplna tych stali polega na hartowaniu i odpuszczaniu<sup>\*)</sup>. Podczas austenitowania następuje rozpuszczenie pierwiastków stopowych w osnowie austenitycznej, a podczas następnego oziębiania zachodzi przemiana martenzytyczna. Podczas oziębiania stali zawierających ok. 7% Ni korzystne jest wymrażanie w celu wymuszenia przemiany austenitu w martenzyt niskowęglowy o małej twardości. Wysoką wytrzymałość, nawet do ponad 1400 MPa (tabl. 3.13), nadaje stali następne odpuszczanie, w czasie którego wydzielają się węgliki i fazy międzymetaliczne z martenzytu. Stale o osnowie austenitycznej poddaje się przesycaniu i starzeniu, a umocnienie następuje w czasie starzenia w wyniku wydzielania dyspersyjnych faz międzymetalicznych w austenicie [22].

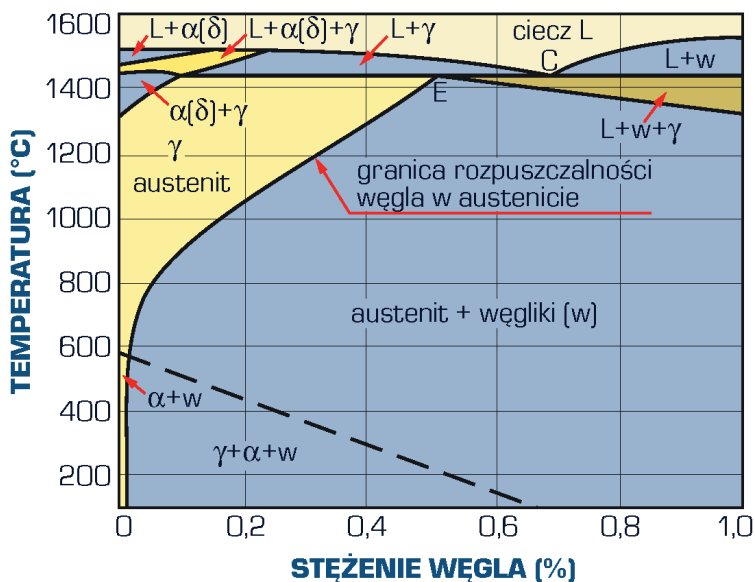
**Tablica 3.13.** Orientacyjny skład chemiczny, warunki obróbki cieplnej i wytrzymałość utwardzanych wydzieleniowo stali odpornych na korozję [20, 22]

Znak stali	Stężenie pierwiastków <sup>1)</sup> , %					Warunki obróbki cieplnej, °C/ośrodek chłodzący <sup>3)</sup>		Wytrzymałość na rozciąganie R <sub>m</sub> , MPa
	C	Cr	Ni	Mo	inne	hartowanie lub przesycanie	odpuszczanie lub starzenie	
X5CrNiCuNb16-4	≤0,07	16	4	≤0,6	Cu: 4, Nb: 5·C ≤0,45	1025-1055/p	470-630	≥850-1270 <sup>6)</sup>
X7CrNiAl17-7	≤0,09	17	7,2	–	Al: 1,1	945-965/ww	500-520	≥1450 <sup>6)</sup>
X5CrNiMoCuNb14-5	≤0,07	14	5,5	1,6	Cu: 1,6, Nb: 0,4	1030-1050/o,p	550-620/p	930-1270
X1CrNiMoAlTi12-9-2 <sup>2)</sup>	≤0,015	12	9	2	Al: 0,7, Ti: 0,33	820-860/w,p <sup>4)</sup>	540-560 <sup>5)</sup>	≥1200
X1CrNiMoAlTi12-10-2 <sup>2)</sup>	≤0,015	12	9,7	2	Al: 0,95, Ti: 0,34	820-860/w,p <sup>4)</sup>	≥530 <sup>5)</sup>	≥1400
X5NiCrMoVB25-12-2 <sup>2)</sup>	≤0,08	14,5	25,5	1,25	Ti: 2,1, V: 0,3, B: 0,006	970-990/w,o <sup>4)</sup>	710-730 <sup>5)</sup>	880-1150
<sup>1)</sup> P ≤0,01 do ≤0,04; S ≤0,003 do ≤0,03; Mn ≤0,1 do ≤2; Si ≤0,1 do ≤1; wartości bez znaku ≤ oznaczają stężenie średnie. <sup>2)</sup> Stale o osnowie austenitycznej, według PN-EN 10088-3:2007.						<sup>3)</sup> o – olej, p – powietrze, w – woda, ww – szybko do 20°C i wymrażanie w -70°C przez 9 h. <sup>4)</sup> Przesycanie. <sup>5)</sup> Starzenie. <sup>6)</sup> Według PN-EN 10088-2:2007.		

<sup>\*)</sup> Definicje obróbki cieplnej prowadzącej do umocnienia wydzieleniowego stali, zawarte w PN-EN 10052:1999, są nieściśle. W książce konsekwentnie tę operację, w czasie której po austenitowaniu zachodzi przemiana martenzytyczna, określa się jako hartowanie, pomimo że niskowęglowy martenzyt cechuje się małą twardością. Następująca po hartowaniu operacja jest odpuszczaniem.

Wysoką odporność na korozję elektrochemiczną wykazują stale i stopy jednofazowe. W przypadku dodania więcej niż 8% Ni do stali zawierających co najmniej 18% Cr stale te w całym zakresie temperatury wykazują strukturę austenitu (rys. 3.9). Stale o strukturze austenitycznej mają wyższe własności mechaniczne, większą odporność na korozję i mniejszą skłonność do rozrostu ziarn niż stale o strukturze ferrytycznej. W stalach Cr-Ni typu 18-8 rozpuszczalność węgla w austenicie zmniejsza się wraz z obniżeniem temperatury i w temperaturze pokojowej wynosi ok. 0,04% (rys. 3.9). Zmniejszającej się rozpuszczalności C w austenicie towarzyszy wydzielanie się węglików  $(Fe,Cr)_{23}C_6$  [20, 22].

Jednofazową strukturę austenitu o wysokiej odporności na korozję, bez wydzielen węglików, stal uzyskuje w wyniku przesycania w wodzie z temperatury 1100°C. W przypadku ponownego nagrzania tak obrobionej stali do temperatury wyższej od ok. 500°C, np. w warunkach pracy lub w czasie spawania, następuje wydzielanie węglików chromu w postaci siatki, nierzadko przerywanej na granicach ziarn, a w przypadku spawania – w strefie wpływu ciepła. Proces ten jest związany z dechromizacją obszarów przyległych do granic ziarn austenitu (rys. 3.10) i korozją międzykrystaliczną. W temperaturze ok. 500°C szybkość dyfuzji Cr jest bowiem znacznie mniejsza od szybkości dyfuzji C. Węgiel tworzący węgliki pochodzi więc z obszaru

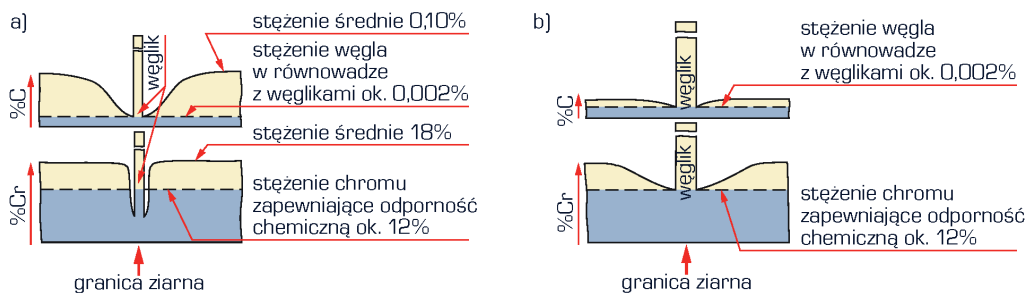


**Rysunek 3.9.** Wpływ węgla na strukturę stali o stężeniu 18% Cr i 8% Ni (według F.H. Keatinga) [22]

całego ziarna, natomiast Cr – z obszarów przyległych do jego granic. Może to powodować lokalne zmniejszenie stężenia Cr poniżej ok. 12% (rys. 3.10). Z tego powodu następuje gwałtowny wzrost potencjału Fladego stali w tych miejscach i uwrażliwienie jej na działanie korozji elektrochemicznej, przebiegającej po granicach ziarn. Szybkość dyfuzji Cr w temperaturze ok. 650°C jest znacznie większa niż w niższej temperaturze i dlatego korozja międzykrystaliczna po nagrzaniu do tej temperatury nie zachodzi. Podobnie wpływa znaczne przedłużenie wygrzewania stali, nawet w stosunkowo niskiej temperaturze – zbliżonej do 500°C. Wrażliwość na korozję międzykrystaliczną zależy więc od stężenia węgla w roztworze, temperatury i czasu wygrzewania, co można przedstawić na wykresie *CTW* (czas-temperatura-wrażliwość na korozję międzykrystaliczną), podobnym do wykresów *CTP* (rys. 3.11).

W celu skutecznego przeciwdziałania korozji międzykrystalicznej nie można dopuścić do wydzielania węglików chromu. Osiąga się to przez [20, 22]:

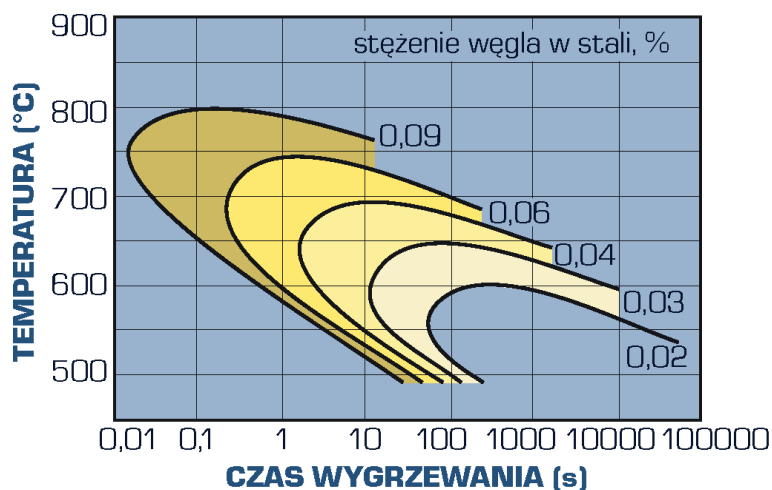
- ponowne przesycaanie stali, co może być stosowane tylko do elementów o niewielkich wymiarach;
- zmniejszenie stężenia C poniżej 0,03%; w niektórych gatunkach dopuszcza się stężenie węgla nie większe niż 0,07%; sposób ten należy uznać za najbardziej skuteczny, choć wymagający specjalnych zabiegów metalurgicznych;
- tzw. stabilizowanie stali przez wprowadzenie pierwiastków węglikotwórczych o większym od Cr powinowactwie chemicznym do węgla, najczęściej Ti lub Nb; pierwiastki te tworzą trwałe węgliki typu MX, nieprzechodzące do roztworu stałego podczas przesycaania; ich stężenie jest dobierane tak, aby związać cały węgiel:  $\%Ti \geq 4 \cdot \%C$ ,  $\%Nb \geq 8 \cdot \%C$ .



**Rysunek 3.10.** Schemat wpływu wydzielania węglików typu  $M_{23}C_6$  na zmiany stężenia węgla i chromu w pobliżu granicy ziarn w stalach wysokochromowych a) uwrażliwionych na korozję międzykrystaliczną, b) odpornych na ten rodzaj korozji w wyniku przedłużenia czasu i podwyższenia temperatury wygrzewania (według E.C. Baina) [22]

Nadmiar Ti zmniejsza odporność na korozję, zwłaszcza w strefie wpływu ciepła w pobliżu spoiny, a ponadto utlenia się całkowicie w strefie przetopienia spoiny. Ponieważ Nb wykazuje małe powinowactwo chemiczne do tlenu, korzystne jest jego zastosowanie, choć większe są tego koszty. Stale stabilizowane mają dobre własności wytrzymałościowe w temperaturze do ok. 600°C [20, 22].

Dodatek 1-3% Mo zwiększa odporność stali chromowo-niklowych o strukturze austenitycznej na działanie kwasów siarkowego i octowego oraz na korozję wżerową w obecności jonów chlorkowych. Dodatek 2-3% Si polepsza odporność na działanie kwasu solnego i rozcieńczonego kwasu siarkowego, a także żaroodporność. Skłonność stali Cr-Ni do korozji naprężeniowej zmniejsza dodatek ok. 3% Cu. Kolejne dodatki stopowe w stalach Cr-Ni typu 18-8, przy zróżnicowanym stężeniu C i N, wpływają na przesunięcie zakresu istnienia faz i zmiany stabilności struktury austenitycznej. Objętość względna ferrytu wysokochromowego w nierdzewnej stali chromowo-niklowej określana jest na podstawie jej składu chemicznego. Wpływ składników stopowych ferrytotwórczych i austenitotwórczych na równowagę ferrytu i austenitu wyraża się przez ekwiwalenty stężenia chromu i niklu. Ekwiwalent stężenia chromu Cr jest równy sumie stężenia chromu oraz innych składników ferrytotwórczych pomnożonej przez współczynniki oznaczające wpływ tych składników na objętość względną ferrytu w stosunku do wpływu chromu. Ekwiwalent stężenia niklu Ni jest równy sumie stężenia niklu



**Rysunek 3.11.** Wykres CTW czas-temperatura-wrażliwość na korozję międzykrystaliczną stali Cr-Ni typu 18-8 o różnym stężeniu węgla (według H.J. Rocha'ego) [22]

oraz innych składników austenitotwórczych pomnożonej przez współczynniki oznaczające wpływ tych składników na objętość względną austenitu w stosunku do wpływu niklu. Ekwiwalenty stężenia chromu i niklu według Schaefflera oblicza się z zależności [13]:

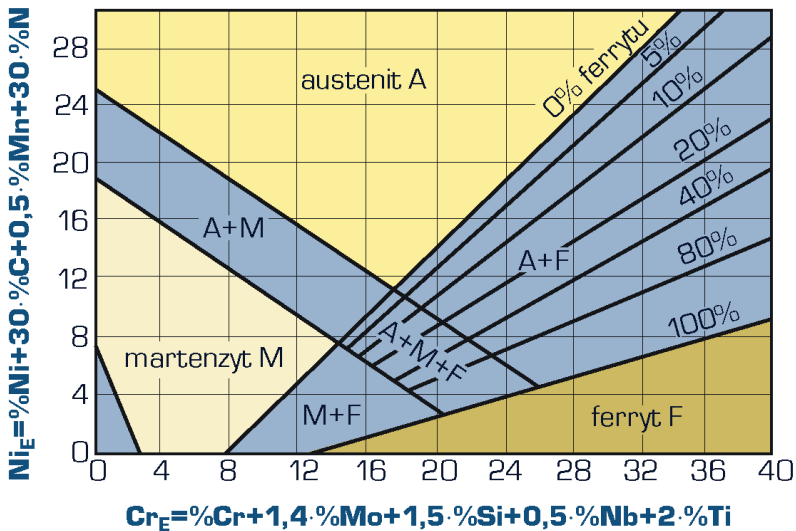
$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb, \quad (3.1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \times \%C + 0,5 \times \%Mn. \quad (3.2)$$

Orientacyjne określenie składu fazowego stali Cr-Ni w zależności od stężenia dodatków stopowych umożliwia wykres Schaefflera (rys. 3.12), podające skład fazowy spoiny stali po szybkim chłodzeniu z temperatury spawania. Struktura jednorodnego austenitu bez obecności martenzytu lub ferrytu  $Fe\alpha$  występuje tylko w ściśle określonym zakresie stężenia C, N, Cr, Ni i innych pierwiastków stopowych. Jednofazowa struktura austenityczna uniemożliwia zwiększenie własności wytrzymałościowych tej grupy stali w procesie obróbki cieplnej. Zwiększenie wytrzymałości stali austenitycznych można uzyskać dodając azot lub przez odkształcenie plastyczne na zimno [20, 22].

Większą dokładność oznaczenia udziału ferrytu umożliwia wykres DeLonga (rys. 3.13), w którym ekwiwalent stężenia niklu, uwzględniający wpływ azotu, obliczany jest według zależności:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \cdot \%N + 30 \cdot \%C. \quad (3.3)$$

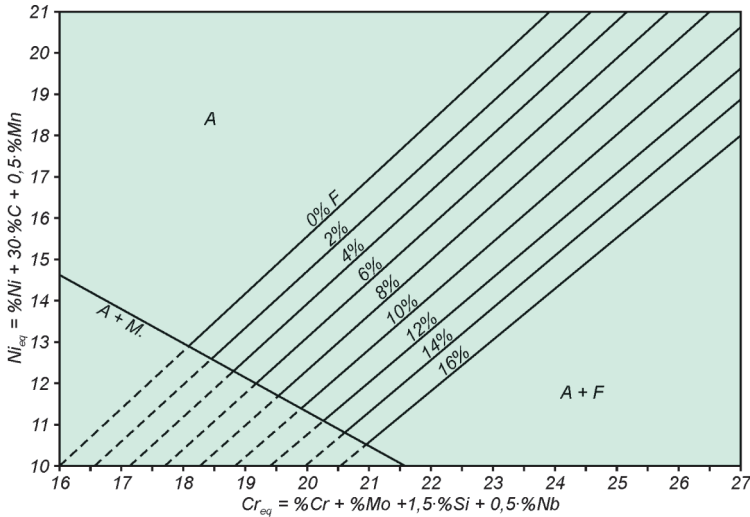


**Rysunek 3.12.** Wpływ pierwiastków austenito- i ferrytotwórczych na strukturę spoiny stali Cr-Ni typu 18-8, spawanej i szybko ochłodzonej z temperatury krzepnięcia do temperatury pokojowej (według A.L. Schaefflera)  $Cr_E$  – ekwiwalent chromu,  $Ni_E$  – ekwiwalent niklu [22]

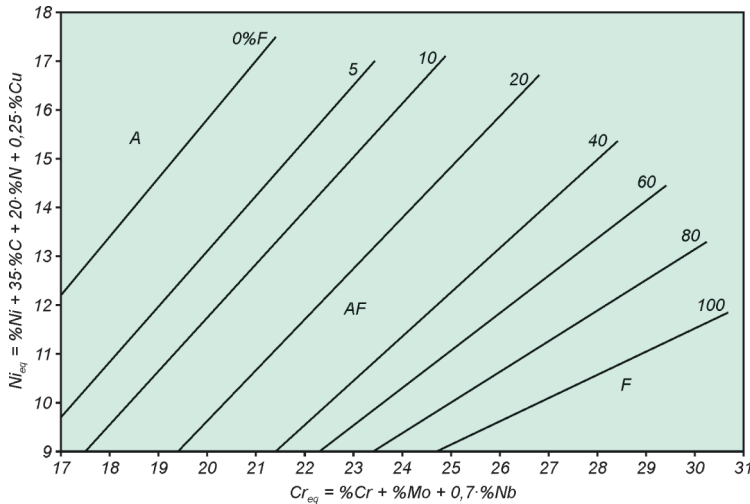
Opracowany, na podstawie wyników badań magnetycznych udziału fazy ferromagnetycznej, przez Welding Research Council, wykres WRC-92 (rys. 3.14) uwzględnia dodatkowo rolę miedzi. Ekwiwalenty stężenia chromu i niklu obliczane są w tym przypadku z zależności:

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 0,7 Nb, \tag{3.4}$$

$$Ni_{eq} = Ni + 35 C + 20 N + 0,25 Cu. \tag{3.5}$$



**Rysunek 3.13.** Wykres DeLonga umożliwiający ocenę składu fazowego złączy spawanych ze stali austenitycznych z azotem [16]



**Rysunek 3.14.** Wykres WRC-92 pozwalający na ocenę udziału ferrytu w złączach spawanych ze stali austenitycznych z dodatkiem miedzi [18]

Skład chemiczny, warunki przesycania oraz wytrzymałość stali chromowo-niklowych o strukturze austenitycznej odpornych na korozję zestawiono w tablicy 3.14 (według PN-EN 10088-1:2007 do PN-EN 10088-5:2010). Stale o największym stężeniu Cr, Ni i Mo mają strukturę bardzo stabilnego austenitu, przez co są nazywane stalami w pełni austenitycznymi lub super-austenitycznymi. Cechują się one bardzo dużą odpornością na korozję, jednak ze względu na cenę powinny być stosowane jedynie w uzasadnionych przypadkach [20, 22].

**Tablica 3.14.** Orientacyjny skład chemiczny, warunki obróbki cieplnej oraz wytrzymałość na rozciąganie austenitycznych stali odpornych na korozję [20, 22]

Znak stali	Stężenie pierwiastków <sup>1)</sup> , %						Temperatura przesycania <sup>2)</sup> , °C	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa
	C	Cr	Ni	Mn	Mo	inne		
X5CrNi17-7	≤0,07	17	7		–	N ≤0,11	1000-1100	550-750
X10CrNi18-8	0,1	17,5	7,8		≤0,8	N ≤0,11	1010-1090	600-950
X9CrNi18-9	0,09	18	9		–	–	1000-1100	550-750 <sup>4)</sup>
X2CrNi18-7	≤0,03	17,5	7		–	N: 0,15	1020-1100	630-830
X2CrNi18-9	≤0,03	18,5	9,3		–	N ≤0,11	1000-1100	500-700
X2CrNi19-11	≤0,03	19	11		–	N ≤0,11	1000-1100	500-700
X5CrNi19-9	≤0,06	19	9,5		–	N: 0,17	1000-1100	500-750
X2CrNi18-10	≤0,03	18,5	10	≤2	–	N: 0,17	1000-1100	550-720
X5CrNi18-10	≤0,07	18,5	9,3		–	N ≤0,11	1000-1100	520-720
X8CrNiS18-9	≤0,1	18	9		–	Cu ≤1, S: 0,25	1000-1100	500-700
X6CrNiTi18-10	≤0,08	18	10,5		–	Ti: 5·C ≤0,7	1000-1100	500-700
X6CrNiNb18-10	≤0,08	18	10,5		–	Nb: 10·C ≤1	1020-1120	500-700
X4CrNi18-12	≤0,06	18	12		–	N ≤0,11	1000-1100	500-650
X1CrNi25-21	≤0,02	25	21		≤0,2	N ≤0,11	1030-1110	470-670
X2CrNiMo17-12-2	≤0,03	17,5	11,5	≤2	2,3	N ≤0,11	1030-1110	520-670

Znak stali	Stężenie pierwiastków <sup>1)</sup> , %						Temperatura przesycań <sup>2)</sup> , °C	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa
	C	Cr	Ni	Mn	Mo	inne		
X2CrNiMoN17-11-2	≤0,03	17,5	11,3		2,3	N: 0,17	1030-1110	580-780
X5CrNiMo17-12-2	≤0,07	17,5	11,5		2,3	N ≤0,11	1030-1110	520-670
X6CrNiMoTi17-12-2	≤0,08	17,5	12		2,3	Ti: 5·C≤0,7	1030-1110	520-670
X6CrNiMoNb17-12-2	≤0,08	17,5	12		2,3	Nb: 10·C≤1	1030-1110	520-720
X1CrNiMoN25-22-2	≤0,02	25	22		2,3	N: 0,13	1070-1150	540-740
X2CrNiMo17-12-3	≤0,03	17,5	11,8		2,8	N ≤0,11	1030-1110	520-670
X2CrNiMoN17-13-3	≤0,03	17,5	12,5		2,8	N: 0,17	1030-1110	580-780
X3CrNiMo17-13-3	≤0,05	17,5	11,8		2,8	N ≤0,11	1030-1110	530-730
X3CrNiMo18-12-3	≤0,035	17,6	12		2,5	Cu ≤1, N ≤0,08	1020-1120	500-700
X2CrNiMo18-14-3	≤0,03	18	13,8		2,8	N ≤0,11	1030-1110	520-670
X2CrNiMoN18-12-4	≤0,03	18	12,3		3,5	N: 0,15	1070-1150	540-740
X2CrNiMo18-15-4	≤0,03	18,5	14,5		3,5	N ≤0,11	1070-1150	520-720
X2CrNiMoN17-13-5	≤0,03	17,5	13,5		4,5	N: 0,17	1060-1140	580-780
X1CrNiSi18-15-4	≤0,015	17,5	15		≤0,2	Si: 4,1, N ≤0,11	1070-1150	530-730
X11CrNiMnN19-8-6	0,11	18,5	7,5	6,3	–	N: 0,25	1000-1100	750-950
X12CrMnNiN17-7-5	≤0,15	17	4,5	6,5	–	N: 0,15	1000-1100	750-950
X2CrMnNiN17-7-5	≤0,03	16,5	4,5	7	–	N: 0,18	1000-1100	630-830
X12CrMnNiN18-9-5	≤0,15	18	5	9	–	N: 0,15	1000-1100	600-800
X8CrMnNiN18-9-5	0,08	18	5,5	9,5	≤0,5	N: 0,28, Cu ≤0,4	1000-1100	700-900 <sup>4)</sup>
X8CrMnCuNB17-8-3	≤0,1	17	≤2	7,5	≤1	Cu: 2,8, N: 0,23, B: 0,003	1000-1100	580-780
X3CrNiCu19-9-2	≤0,035	18,5	8,5	1,8	–	Cu: 1,8, N ≤0,11	1000-1100	450-650 <sup>4)</sup>



Znak stali	Stężenie pierwiastków <sup>1)</sup> , %						Temperatura przesycań <sup>2)</sup> , °C	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa
	C	Cr	Ni	Mn	Mo	inne		
X2CrNiCu19-10	≤0,03	19,3	9,5	≤2	–	Cu ≤1, N ≤0,08	1000-1100	3)
X6CrNiCuS18-9-2	≤0,08	18	9	≤2	≤0,6	Cu: 1,6, S: 0,25, N ≤0,11	1000-1100	500-710 <sup>4)</sup>
X3CrNiCu18-9-4	≤0,04	18	9,5	≤2	–	Cu: 3,5, N ≤0,11	1000-1100	450-650 <sup>4)</sup>
X3CrNiCuMo17-11-3-2	≤0,04	17	10,5	≤1	2,3	Cu: 3,3, N ≤0,11	1000-1100	450-650 <sup>4)</sup>
X2CrNiMoCuS17-10-2	≤0,03	17,5	11,5	≤2	2,3	Cu: 1,6, S: 0,15, N ≤0,11	1020-1120	500-700 <sup>4)</sup>
X1CrNiMoCuN20-18-7	≤0,02	20	18	≤1	6,5	Cu: 0,8, N: 0,22	1150-1200	650-850
X1CrNiMoCuNW24-22-6	≤0,02	24	22	3	6	W: 2, Cu:1,5, N: 0,43	1140-1200	800-1000
X1CrNiMoCuN24-22-8	≤0,02	24	22	3	7,5	Cu: 0,45, N: 0,5	1150-1200	750-1000
X1NiCrMoCu25-20-5	≤0,02	20	25	≤2	4,5	Cu: 1,6, N ≤0,15	1060-1140	520-720
X1NiCrMoCuN25-20-7	≤0,02	20	25	≤1	6,5	Cu: 1, N: 0,2	1120-1180	650-850
X1CrNiMoCuN25-25-5	≤0,02	25	25,5	≤2	5,2	Cu: 1,5, N: 0,21	1120-1180	600-800
X1NiCrMoCu31-27-4	≤0,02	27	31	≤2	3,5	Cu: 1,1, N ≤0,11	1070-1150	500-700
X2CrNiMnMoN25-18-6-5	≤0,03	25	17,5	6	4,5	N: 0,45, Nb ≤0,15	1120-1170	800-950
X2NiCrAlTi32-20	≤0,03	21,5	33,5	≤1	–	Al: 0,3, Ti: 8·(C+N) ≤0,6	3)	3)
<sup>1)</sup> P ≤0,02 do ≤0,045, S ≤0,01 do ≤0,03, Si ≤0,25 do ≤2; wartości bez znaku ≤ oznaczają stężenie średnie.						<sup>2)</sup> Chłodzenie po przesycańiu w wodzie lub w powietrzu. <sup>3)</sup> Brak danych. <sup>4)</sup> Według PN-EN 10088-3:2007.		

W związku z deficytem Ni stosuje się zastępczo odporne na korozję stale chromowo-niklowo-manganowe o strukturze austenicznej. W celu stabilizacji austenitu oraz rozdrobnienia ziarna do stali tych dodaje się ponadto 0,1-0,3% N. Stale te ustępują nieco pod względem odporności na korozję stalom chromowo-niklowym. Są stosowane na aparaturę chemiczną pracującą pod ciśnieniem w niskiej temperaturze. W środowiskach, takich jak roztwory kwasu mlekowego, octowego i innych, występujących w sokach owocowych, stale Cr-Ni-Mn wykazują dobrą

**Tablica 3.15.** Orientacyjny skład chemiczny, warunki obróbki cieplnej oraz wytrzymałość na rozciąganie ferrytyczno-austenitycznych stali odpornych na korozję [20, 22]

Znak stali	Stężenie pierwiastków <sup>1)</sup> , %						Temperatura przesycania, °C/ośrodek chłodzący <sup>2)</sup>	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa
	C	Cr	Ni	N	Mo	inne		
X2CrNiN23-4	≤0,03	23	4,5	0,13	0,35	Cu: 0,35	950-1050/w,p	630-800
X2CrNiCuN23-4	≤0,03	23	4,5	0,13	0,35	Cu: 2	950-1050/w,p	630-800
X2CrNiMoSi18-5-3	≤0,03	18,5	4,9	0,08	2,8	Si: 1,7	1000-1100/w,p	680-900
X3CrNiMoN27-5-2	≤0,05	26,5	5,5	0,13	1,7	–	1020-1100/w,p	620-880 <sup>3)</sup>
X2CrNiMoN22-5-3	≤0,03	22	5,5	0,16	3	–	1020-1100/w,p	640-840
X2CrNiMoN29-7-2	≤0,03	29	6,7	0,35	2,1	Cu ≤0,8	1040-1120/w,p	750-1000
X2CrNiMoCuN25-6-3	≤0,03	25	7	0,25	3,5	Cu: 1,8	1040-1120/w,p	730-930
X2CrNiMoN25-7-4	≤0,03	25	7	0,3	3,8	–	1040-1120/w,p	730-930
X2CrNiMoCuWN25-7-4	≤0,03	25	7	0,25	3,5	Cu: 0,8, W: 0,8	1040-1120/w,p	730-930

<sup>1)</sup> P ≤0,03-0,035, S ≤0,015-0,03, Si ≤0,5-1, Mn ≤1-2; wartości bez znaku ≤ oznaczają stężenie średnie.

<sup>2)</sup> w – woda, p – powietrze.

<sup>3)</sup> Według PN-EN 10088-3:2007.

odporność na korozję. Dlatego ze stali tych są wykonywane aparaty do przerobu mleka i jego produktów, urządzenia przetwórstwa warzywno-owocowego oraz inna aparatura przemysłu spożywczego. Skład chemiczny oraz dodatkowe informacje dotyczące poszczególnych gatunków tych stali podano w tablicy 3.14.

Stale odporne na korozję o zwiększonym stężeniu Cr i innych pierwiastków ferrytotwórczych w stosunku do ograniczonego stężenia Ni i innych pierwiastków austenitotwórczych w temperaturze pokojowej cechują się strukturą dwufazową  $\alpha + \gamma$  (stale typu „dupleks”). Stale te zawierają zwykle 20-29% Cr, 4-7% Ni oraz dodatki Mo i N, co powoduje, że udział austenitu w tych stalach zawiera się w przedziale ok. 40 do 60%. Stale ferrytyczno-austenityczne mają większe własności wytrzymałościowe w porównaniu ze stalami austenitycznymi oraz cechują się szczególnie dobrą odpornością na korozję naprężeniową. Znormalizowane w kraju stale z tej grupy zestawiono w tablicy 3.15 (według PN-EN 10088-1:2007 do PN-EN 10088-5:2010) [20, 22].

W wielu gałęziach przemysłu szerokie zastosowanie znalazły stale odporne na korozję wytwarzane metodami metalurgii proszków, cechujące się dobrymi własnościami mechanicznymi, dobrą odpornością na korozję, dużą dokładnością i powtarzalnością kształtów oraz

wysoką opłacalnością wytwarzanych z nich produktów, a także oszczędnością energii zużywanej na ich wytwarzanie. Spiekane stale odporne na korozję są stosowane głównie przez przemysł motoryzacyjny. Niekorzystne warunki eksploatacji, zmienne warunki temperaturowe, wilgoć i obecność soli drogowej stwarzają wysokie wymagania stawiane tej grupie stali.

Spiekane stale odporne na korozję, głównie jednofazowe, ugruntowały swą pozycję na rynku produktów ze względu na:

- pożądane własności biomechaniczne (spiekane stale o strukturze ferrytycznej),
- dużą odporność w środowisku korozyjnym (spiekane stale o strukturze austenitycznej).

Stale spiekane o strukturze ferrytycznej w szczególności znalazły zastosowanie na uchwyty lusterek wewnętrznych, elementy wycieraczek, połączenia kołnierzone układu wydechowego, pierścienie sensora systemu antypoślizgowego ABS, elementy mocujące czujników stężenia tlenu w gorących spalinach HEGOS [20, 22].

Spiekane stale o strukturze austenitycznej stosuje się na elementy, od których jest wymagana głównie odporność na korozję i na utlenianie, w tym na elementy zatrzasków pasów bezpieczeństwa, zawory systemu grzewczego, a ponadto m.in. na elementy sprzętu rowerowego, fotograficznego i wędkarskiego.

Spiekane stale odporne na korozję w porównaniu ze stalami wytwarzanymi konwencjonalnie wykazują niższe własności mechaniczne, ze względu na porowatą strukturę o zmniejszonej powierzchni czynnej i mniejszą odporność na korozję, z uwagi na otwarte i połączone ze sobą pory zwiększające powierzchnię reakcji elektrochemicznych w obecności elektrolitu stające się ogniskami korozji wżerowej. Z tego względu kształt, wielkość, struktura i morfologia porów wpływają na własności biomechaniczne tych stali [20, 22].

Proces technologiczny wytwarzania spiekanych stali odpornych na korozję obejmuje kolejno wytworzenie proszku stali lub mieszaniny różnych proszków stali i dodatków stopowych, mieszanie proszków, formowanie proszku oraz spiekanie.

Proszki stali odpornych na korozję są wytwarzane głównie metodą rozpylania z fazy ciekłej gazem obojętnym lub wodą, od czego zależą ich własności. Otrzymywanie mieszaniny proszków stali spiekanej, od czego zależą finalne własności produktów wytwarzanych z tych stali, polega na [20, 22]:

- mieszanii proszków stopu podstawowego z proszkami dodatków stopowych,
- dyfuzyjnym spajaniu proszków stali bazowej i dodatków stopowych,

- całkowitym stopowaniu przez dodanie pierwiastków stopowych z wyjątkiem węgla do ciekłego metalu przed rozpylaniem,
- hybrydowym połączeniu proszków otrzymanych różnymi metodami, np. przez zmieszanie proszków stopowych z proszkami pierwiastków elementarnych.

Stale odporne na korozję mogą być spiekane w atmosferze argonu lub w próżni.

Technologia metalurgii proszków może być również stosowana do wytwarzania dwufazowych stali ferrytyczno-austenitycznych typu „dupleks” o kontrolowanym składzie chemicznym i fazowym, ze sterowanymi własnościami mechanicznymi i o wymaganej odporności na korozję. Stale te są wytwarzane kilkoma metodami, przez spiekanie [20, 22]:

- rozpylanych wodą stopowych proszków stali ferrytyczno-austenitycznej typu „dupleks”,
- zmieszanych w odpowiednich proporcjach proszków stali ferrytycznej i austenitycznej,
- mieszaniny proszków stali austenitycznej i krzemu, który jako pierwiastek ferrytotwórczy powoduje częściową destabilizację austenitu i wytworzenie fazy ferrytycznej,
- mieszaniny proszków stali ferrytycznej oraz Mn, Mn/Ni+Si i Mn+Si, powodując wzrost gęstości spieków i uzyskanie struktury dwufazowej,
- proszku bazowego stali jednofazowej (austenitycznej lub ferrytycznej) z wprowadzonymi proszkami dodatków stopowych w udziałach zapewniających uzyskanie struktury dwufazowej ferrytyczno-austenitycznej, (udziały proszków są ustalane na podstawie wykresu A.L. Schafflera, porównaj rys. 3.12).

W ostatnich latach proces spiekania stali odpornych na korozję łączony jest z obróbką cieplną, polegającą na przyspieszonym chłodzeniu konwekcyjnym bezpośrednio z temperatury spiekania (tzw. „sinter-hardening”). Obniżenie kosztów produkcji elementów ze spiekanych stali odpornych na korozję, ułatwienie procesu spiekania i lepsze własności produktów należą do zalet wynikających z zastosowania takiej technologii. Nowatorskie zastosowanie tego rodzaju obróbki cieplnej spiekanych stali ferrytyczno-austenitycznych umożliwia uzyskanie dwufazowej struktury bez wystąpienia wydzielań faz wtórnych wpływających na obniżenie własności mechanicznych i antykorozyjnych stali. W stalach typu „dupleks” nie poddanych temu procesowi, w trakcie różnych operacji technologicznych, zachodzą bowiem liczne procesy wydzieleniowe i przemiany fazowe, odpowiednio w zakresie temperatury 300-600°C i 600-1050°C. Zarodkują i wzrastają fazy zróżnicowane pod względem składu chemicznego i struktury (tabl. 3.16) [20, 22].

**Tablica 3.16.** Zestawienie faz występujących w stalach ferrytyczno-austenitycznych  
 (opracowano według danych zebranych przez Z. Brytana) [22]

Faza (symbol lub wzór strukturalny)	Sieć krystalograficzna	Parametry sieci, nm	Zakres trwałości, °C	Stężenie pierwiastków, %				
				Fe	Cr	Ni	Mo	inne
Feryt ( $\alpha$ ) <sup>1)</sup>	A2	$a=0,286-0,288$	do 1400	60,75	27,9	8,4	2,9	N: 0,05
Austenit ( $\gamma$ ) <sup>1)</sup>	A1	$a=0,358-0,362$	do 1300	58,86	27,0	10	3,6	N: 0,54
Austenit wtórny ( $\gamma_2$ ) <sup>1)</sup>	A1	$a=0,3539$	600-1000	60,91	25,3	11,2	2,4	N: 0,19
Feryt wysoko-chromowy ( $\alpha'$ )	A2	$a=0,287-0,289$	350-750	12	72	3	10	Si: 3
Azotek chromu ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) <sup>2)</sup>	heksagonalna	$a=0,475-0,4796$ $c=0,4429-0,447$	550-1000	2,6	70,6	2,6	7,9	V: 4,4 N: 11,9
Azotek chromu ( $\text{CrN}$ ) <sup>2)</sup>	regularna	$a=0,414$	550-1000	4,1	63,2	2,4	7,3	Mn: 1,8 N: 21,2
Azotek $\pi$ ( $\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$ ) <sup>2)</sup>	regularna	$a=0,647$	500-600	27,4	33,7	2,7	32,8	N: 3,4
Węglik ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ )	regularna	$a=1,056-1,068$	550-1000	33	56,6	1,9	2,8	C: 5,7
Węglik ( $\text{M}_7\text{C}_3$ )	rombowa	$a=0,452$ $b=0,699$ $c=1,211$	950-1100	20,6	68,5	–	1,9	C: 9
$\sigma$ (FeCr)	tetragonalna	$a=0,8799-0,8828$ $c=0,4544-0,4597$	650-1000	55	29	5	11	–
$\chi$ ( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ )	regularna	$a=0,8862-0,8878$	600-950	48,2	26,7	3,1	22	–
G	regularna	$a=1,09-1,16$	300-500	15,6	22,7	26,6	26,8	Si: 8,3
R ( $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{13}\text{Mo}_{12}$ )	heksagonalna	$a=1,0937$ $c=1,9346$	550-800	44,8	25,4	–	28	Co: 1,8
$\tau$ (Fe-Cr-Mo)	rombowa	$a=0,4054$ $b=0,3436$ $c=0,2867$	550-650	43,4	23,9	5,7	23	Mn: 4
Lavesa ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ )	heksagonalna	$a=0,473$ $c=0,772$	650-815	38	11	6	45	–

<sup>1)</sup> Skład chemiczny faz w stali zawierającej 25,66% Cr, 9,24% Ni, 3,8% Mo i 0,26% N.  
<sup>2)</sup> Średnie stężenie pierwiastków.

Szczególnym przypadkiem stali odpornych na korozję są stale znajdujące zastosowanie do celów medycznych, w tym na implanty chirurgiczne, na implanty w stomatologii, kardiochirurgii i urologii, a także na narzędzia i przyrządy medyczne.

Implantami są wszelkie przyrządy medyczne umieszczane na dłuższy czas wewnątrz organizmu, lub częściowo albo całkowicie pod powierzchnią nabłonka. Implanty są stosowane w różnych dziedzinach chirurgii rekonstrukcyjnej i zabiegowej oraz protetyki. Można wyróżnić:

- implanty chirurgiczne (umieszczane w organizmie metodami chirurgicznymi),
- inne implanty (np. igły, dreny, sączki),
- protezy implantowane (protezy wewnętrzne lub endoprotezy fizycznie zastępujące organ lub tkankę),

a także:

- sztuczne organy (zastępujące w całości lub częściowo funkcję jednego z głównych organów, często w sposób nieanatomiczny).

Ze względu na dziedziny medycznego zastosowania lub konkretnego umiejscowienia w organizmie wśród implantów można wydzielić [20, 22]:

- ortopedyczne (stosowane by wspomóc, zastąpić lub uzupełnić tymczasowo lub na stałe kość, chrząstkę, więzadła, ścięgna lub powiązane z nimi tkanki),
- ustne (stosowane w celu poprawy, zwiększenia lub zastąpienia jakiegokolwiek twardej lub miękkiej tkanki w jamie ustnej, obejmujące szczękę, żuchwę lub staw skroniowo-żuchwowy),
- czaszkowo-twarzowe (stosowane w celu poprawienia lub zastąpienia tkanek twardych lub miękkich w obszarze czaszkowo-twarzowym z wyjątkiem mózgu, oczu i ucha wewnętrznego),
- dentystyczne (stosowane do uzupełnienia ubytków zębów).

Analiza stanu naprężeń i przemieszczeń w układzie implant–tkanka stanowi podstawę doboru własności mechanicznych stosowanych biomateriałów. Ponadto uwzględnia się wzajemne powiązania na styku biomateriał–tkanka–płyn ustrojowy, zależne od własności fizykochemicznych i struktury fazowej biomateriału, a także reakcje odczynowe i immunologiczne oraz biotolerancję implantu w środowisku tkanek i płynów ustrojowych. Materiały te nie powinny ulegać korozji w organizmie człowieka nawet przez kilkadziesiąt lat. Wymaga się od nich wysokiej jakości metalurgicznej oraz stabilnej struktury. Inne wymagania stawiane materiałom stosowanym na implanty przedstawiono przykładowo w tabelicy 3.1. Materiały stosowane na narzędzia i osprzęt medyczny nie powinny natomiast ulegać korozji w trakcie operacji albo zabiegów chirurgicznych lub innych działań medycznych [20, 22].

Stale odporne na korozję w wielu przypadkach znajdują zastosowanie do celów medycznych. Stale te są stosowane na implanty chirurgiczne, na implanty w stomatologii, kardiochirurgii i urologii, a także na narzędzia i przyrządy medyczne.

Niektóre ze stali chromowo-niklowych odpornych na korozję o wysokiej jakości metalurgicznej oraz stabilnej strukturze austenicznej znajdują zastosowanie do wytwarzania implantów chirurgicznych. W tablicy 3.2 porównano składy chemiczne stali stosowanych na implanty chirurgiczne z innymi typowymi stopami metali przeznaczonymi do tego celu, natomiast w tablicy 3.3 porównano podstawowe ich własności mechaniczne. W tablicy 3.4 przedstawiono rodzaje implantów, które mogą być utworzone ze stali Cr-Ni-Mo.

Wśród biomateriałów stomatologicznych do pewnych zastosowań używane są również stale odporne na korozję o strukturze austenicznej. Znajdą one m.in. zastosowanie na wszczepy śródkostne płytkowe i bródkowo-gałęziowe i wszczepy endodontyczne zębowo-korzeniowe, najczęściej po pokryciu biomateriałami ceramicznymi obojętnymi i resorbowanymi o kontrolowanej resorpcji oraz węglem, a także wszczepy dośluzówkowe, mocno osadzone korony zębowe, mostki, protezy i aparaty ortodontyczne. Stale te są stosowane także w urazowej chirurgii szczękowo-twarzowej [20, 22].

Stale odporne na korozję o strukturze austenicznej wykorzystywane są również na stenty w kardiologii interwencyjnej. Podstawowy rodzaj stentu jest stalowym stelażem w kształcie wałka. Stent wprowadzany jest przez nakłucie żyły udowej, a kiedy znajduje się w miejscu przeznaczenia, wprowadzający go balonik zwiększa swą objętość, a następnie rozpręża się, powodując rozciąganie stentu do właściwych rozmiarów, po czym balonik jest zwężony i wycofany z organizmu, a stent zapobiega ponownemu zwężeniu rozszerzonych w ten sposób naczyń krwionośnych.

Stenty ze stali odpornej na korozję o strukturze austenicznej stosowane są również w urologii w celu zapobiegania zwężaniu przewodów moczowych.

Niektóre ze stali odpornych na korozję o strukturze martenzytycznej, ferrytycznej i austenicznej, podane w tablicy 3.17 (według PN-EN ISO 7153-1:2002) są stosowane na narzędzia i przyrządy medyczne. Własności biomechaniczne tych stali przedstawiono w tablicy 3.18, a w tablicy 3.19 podano zalecane zastosowania tych stali do celów medycznych [20, 22].

Ze stali austenicznych wytwarzane są m. in.: płytki, wkręty, klamry, groty, druty, gwoździe, stabilizatory i stenty. Skład chemiczny stali austenicznych musi być tak dobrany, żeby stal miała jednofazową, drobnoziarnistą i paramagnetyczną strukturę austeniczną, wysoką

wytrzymałość statyczną i zmęczeniową, ciągliwość, dobrą odporność korozyjną i możliwie największą biotolerancję.

Stale Cr-Ni-Mo, są stosunkowo tanimi biomateriałami metalowymi, mają względnie małą odporność na działanie korozji szczelinowej, szybkość korozji silnie zależy od własności warstwy pasywnej. Własności mechaniczne stali austenitycznych można kształtować poprzez warunki obróbki plastycznej na zimno i różną wielkością zgniotu [20, 22].

**Tablica 3.17.** Skład chemiczny stali odpornych na korozję stosowanych na narzędzia chirurgiczne (według PN-EN ISO 7153-1:2002) [22]

Znak stali	Stężenie masowe, %								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
Stale o strukturze martenzytycznej									
A	0,09-0,15	≤1	≤1	≤0,04	≤0,03	11,5-13,5	–	≤1	–
B	0,16-0,25	≤1	≤1	≤0,04	≤0,03	12-14	–	≤1	–
C	0,26-0,35	≤1	≤1	≤0,04	≤0,03	12-14	–	≤1	–
D	0,42-0,5	≤1	≤1	≤0,04	≤0,03	12,5-14,5	–	≤1	–
E	0,47-0,57	≤0,5	≤1	≤0,03	≤0,025	13,7-15,2	–	≤0,5	–
F	0,6-0,7	≤0,5	≤1	≤0,03	≤0,025	12-13,5	–	≤0,5	–
G	0,65-0,75	≤1	≤1	≤0,04	≤0,03	12-14	≤0,5	≤1	–
H	0,35-0,4	≤1	≤1	≤0,045	–	14-15	0,4-0,6	–	0,1-0,15
I	0,42-0,55	≤1	≤1	≤0,045	–	14-15	0,45-0,6	–	0,1-0,15
K	0,33-0,43	≤1	≤1	≤0,03	≤0,03	15-17	1-1,5	≤1	–
R	0,85-0,95	≤1	≤1	≤0,045	≤0,03	17-19	0,9-1,3	–	0,07-0,12
Stale o strukturze ferrytycznej									
L	≤0,08	≤1	≤1,5	≤0,06	0,015-0,035	16-18	≤0,06	≤1	–
Stale o strukturze austenitycznej									
M	≤0,07	≤1	≤2	≤0,045	≤0,03	17-19	–	8-11	–
N	≤0,12	≤1	≤2	≤0,06	0,015-0,035	17-19	–	8-10	–
O	≤0,15	≤1	≤2	≤0,045	≤0,03	16-18	–	6-8	–
P	≤0,07	≤1	≤2	≤0,045	≤0,03	16,5-18,5	2-2,5	10,5-13,5	–



**Tablica 3.18.** Własności mechaniczne niektórych stali odpornych na korozję przeznaczonych na narzędzia i przyrządy medyczne [22]

Znak stali według PN-ISO 7153-1:2002 (tabl. 3.17)	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa	Granica plastyczności $R_e$ ( $R_{p0,2}$ ), MPa	Wydłużenie $A$ , %	Twardość HBW	Stan stali
Stale o strukturze martenzytycznej					
A	$\leq 720$	–	–	$\leq 200$	wyżarzony
	650-800	$\geq 450$	$\geq 15$	–	ulepszony
B	$\leq 740$	–	–	$\leq 230$	wyżarzony
	650-800	$\geq 450$	$\geq 15$	–	ulepszony
	750-950	$\geq 550$	$\geq 13$	–	
H	$\leq 900$	–	–	$\leq 280$	wyżarzony
	800-900	$\geq 600$	$\geq 14$	$\leq 235$	ulepszony
I	$\leq 900$	–	–	–	wyżarzony
	–	–	–	$\geq 58$ HRC	hartowany
Stale o strukturze austenitycznej					
M	700-850	$\geq 350$	$\geq 20$	–	zgnieciony na zimno
O	800-1000	$\geq 500$	$\geq 12$	–	
P	1000-1200	$\geq 750$	–	–	

**Tablica 3.19.** Zalecane zastosowania na narzędzia chirurgiczne stali odpornych na korozję [22]

Znak stali według PN-ISO 7153-1:2002 (tabl. 3.17)	Instrumentarium tnące	Instrumentarium nietnące	Osprzęt
A	–	kleszcze weterynaryjne, kleszcze do odłamów, haki chirurgiczne, sondy, pincety	podkładki nity, igły nakłuwające, śruby, nakrętki
B	odgryzaczki kostne, nożyce do kości i żeber, kostołomy, dłuta i żłobaki, skrobaki	kleszcze, kleszcze specjalistyczne, haki, sondy, kleszcze dentystyczne	igły, śruby, podkładki, nakrętki
C	nożyczki, odgryzaczki kostne, nożyczki do kości i żeber, kostołomy, skalpele, noże, dłuta, żłobaki, skrobaki, ostre łyżki, nożyce dentystyczne, noże dentystyczne	dentystyczne pincety, kleszcze	–
D	nożyczki, odgryzaczki kostne, nożyce do cięcia kości i żeber, kostołomy,	kleszcze dentystyczne, instrumenty do plombowania i ekstrakcji	–

Znak stali według PN-ISO 7153-1:2002 (tabl. 3.17)	Instrumentarium tnące	Instrumentarium nietnące	Osprzęt
	skalpele, noże, noże denty- styczne, dłuta i żłobaki, nożyce do drutu, skrobaki dentystyczne		
E	skalpele	–	–
F	skalpele	–	–
G	skalpele, noże, dłuta, żłobaki	–	–
H	noże, kleszcze do odłamów kostnych, kostołomy, dłuta i żłobaki, nożyce do kości, nożyce do drutu	–	–
I	nożyce, odgryzacze kostne, kleszcze do odłamów kost- nych, skalpele, nożyce do kości, kostołomy, skalpele, nożyce do drutu	–	–
K	dłuta i żłobaki, skrobaki kostne	–	–
L	–	–	śruby, nakrętki, elementy nakłuwające
M	–	dystraktory, podtrzymaki moletkowe	narzędzia ręczne, elementy nakłu- wające, śruby, nakrętki
N	kleszcze kostne, dłuta, żłobaki	sondy	
O	–	narzędzia dentystyczne i badawcze	nity, śruby, nakrętki
P	–	–	śruby, nakrętki
R	skrobaki do kości, dłuta, skrobaki dentystyczne	instrumenty do plombowania, narzędzia dentystyczne, instrumenty do laboratorium ortodontycznego	–

Na implanty stosuje się głównie stale austenityczne odporne na korozję X2CrNiMo17-13 (AISI 316L), X2CrNiMo18-15-3, X2CrNiMo18-14-3, X2CrNiMo18-15-4. Stale te zawierają dodatek azotu ok. 0,1%, są przesycane w temperaturze 1030-1150°C zależnie od składu chemicznego, a ich wytrzymałość na rozciąganie zamyka się w przedziale  $R_m=520-720$  MPa.

### 3.5. Ogólna charakterystyka stopów tytanu możliwych do zastosowania na implanty śródszpikowe

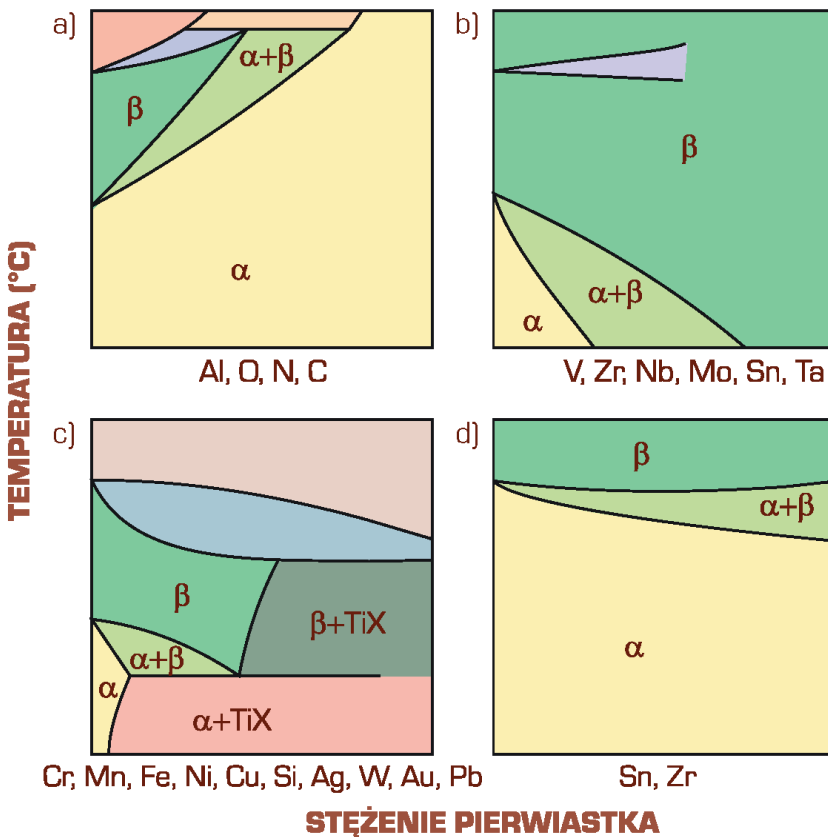
Tytan jest podstawowym składnikiem wielu opracowanych i stosowanych w przemyśle stopów zawierających od jednego do kilku pierwiastków stopowych, w stężeniu od dziesiątych części % do kilkudziesięciu %. Kształtowanie zmian struktury krystalograficznej przez dodatki stopowe i procesy cieplno-mechaniczne stanowi podstawę rozwoju stopów tytanu i ich własności w szerokim zakresie. Struktura fazowa stanowi również podstawę kategoryzacji produktów ze stopów tytanu, na jednofazowe  $\alpha$ , dwufazowe  $\alpha + \beta$  oraz jednofazowe  $\beta$ . W tablicy 3.20 podano wpływ dodatków stopowych na stabilizację odpowiednio faz  $\alpha$  lub  $\beta$  w stopach tytanu [20, 21].

Stopy tytanu są umacniane przez dodatki pierwiastków stopowych, np. Al, Mo, Cr, Si, Fe. Własności Ti i jego stopów ulegają pogorszeniu w obecności zanieczyszczeń, którymi są głównie pierwiastki międzywęzłowe, tj. O, N, C, H. Schematy układów równowagi, jakie tworzy tytan z dodatkami stopowymi, przedstawiono na rysunku 3.15, natomiast na rysunku 3.16 przedstawiono schematycznie wykres równowagi stopów  $\beta$  stabilizowanych przez dodatki stopowe, z zaznaczeniem zakresu stabilności stopów bogatych i ubogich w fazę  $\beta$ . W tablicy 3.21 podano przykłady stopów tytanu z podziałem na poszczególne grupy ze względu na skład fazowy. W tablicy 3.22 przedstawiono natomiast charakterystykę porównawczą własności wybranych stopów tytanu [21].

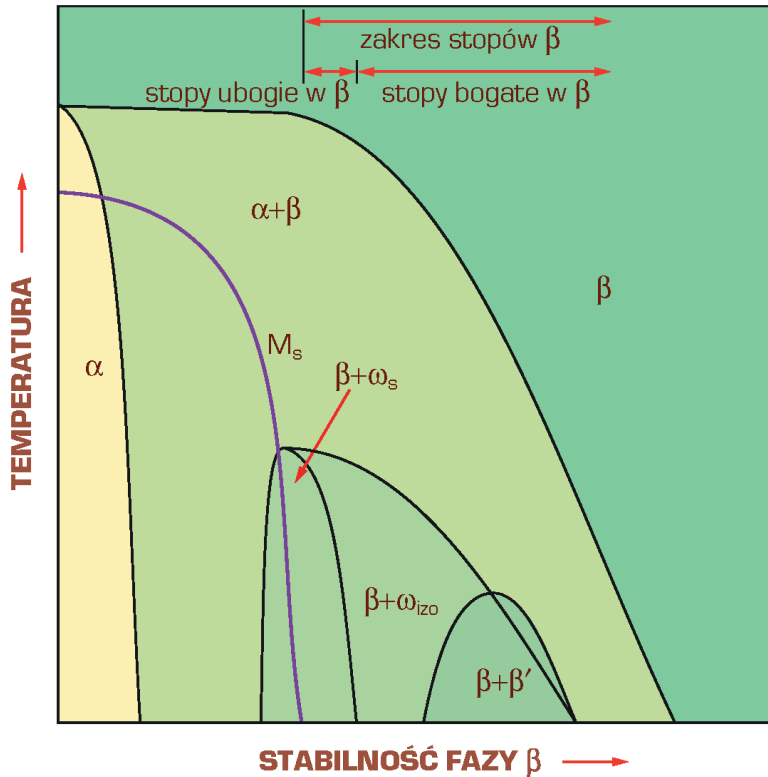
**Tablica 3.20.** Oddziaływanie dodatków stopowych na strukturę stopów tytanu (według S. Lampmana) [21]

Dodatek stopowy	Zakres stężenia masowego, %	Oddziaływanie na strukturę
Al	2-7	stabilizuje $\alpha$
Sn	2-6	stabilizuje $\alpha$
V	2-20	stabilizuje $\beta$
Mo	2-20	stabilizuje $\beta$
Cr	2-12	stabilizuje $\beta$
Cu	2-6	stabilizuje $\beta$ , umacnia $\alpha$ i $\beta$
Zr	2-8	słabo stabilizuje $\beta$ i zmniejsza stopień przemiany
Si	0,05-1	zwiększa odporność na pełzanie

Stopy tytanu charakteryzują się kombinacją własności wyróżniającą je spośród innych materiałów – wysoką wytrzymałością względną i żarowytrzymałością w połączeniu z dobrą odpornością na korozję. Stopy tytanu są stosowane w przemyśle środków transportu, głównie lotniczym i okrętowym, chemicznym na elementy aparatury chemicznej, spożywczym, elektro-technicznym, elektronicznym, celulozowo-papierniczym, sprzętu medycznego i sportowego, a także w geologii i medycynie. Stosowane są na elementy turbin parowych, silników odrzutowych, samochodów, okrętów (stosując je do budowy niektórych nowoczesnych okrętów podwodnych nie tylko wykorzystuje się ich wysoką wytrzymałość i odporność na korozję, ale i paramagnetyczność utrudniającą wykrycie metodami magnetycznymi), na pokrycia samolotów i rakiet i wiele innych. Bez obaw można stosować tytan w budowie reaktorów atomowych, gdyż jego izotopy nie stają się promieniotwórcze [20, 21].



Rysunek 3.15. Schematy wykresów równowagi tytanu z różnymi dodatkami stopowymi [21]



**Rysunek 3.16.** Schemat wykresu równowagi obejmującego stopy tytanu z zaznaczeniem obszarów stabilności stopów bogatych i ubogich w fazę  $\beta$ ; fazy  $\omega_s$ ,  $\omega_{izo}$  i  $\beta'$  wydzielają się jako metastabilne podczas starzenia (według T. Dueringa i J. Williamsa) [21]

**Tablica 3.21.** Przykłady stopów tytanu [20, 21]

Grupa stopów	Przykłady stopów <sup>1)</sup>
Stopy $\alpha$	TiAl5Sn2,5, TiPd, TiCu2,5, TiNi1Mo
Stopy zbliżone do $\alpha$	TiAl8Mo1V1, TiSn11Zr5Al2,3Mo1Si, TiSn11Al2,5Zr1Mo1Si, TiAl6Zr4Sn2Mo2, TiAl5Sn5Zr2Mo2Si, TiAl6Nb2Ta1Mo1, TiAl6Sn2Zr1,5Mo1BiSi, TiAl6Zr5MoSi, TiAl5,5Sn3,5Zr3Nb1MoSi, TiAl5,5Sn4,5Zr4Nb0,7MoSi, TiAl6Sn4Zr3,5NbMoSiC
Stopy $\alpha + \beta$	TiMn8, TiAl3V2,5, TiAl4V4, TiAl6V4, TiNb7Al6, TiAl6V6Sn2, TiAl7Mo4, TiAl6Mo6Zr4Sn2, TiAl6Sn2Zr2Mo2Cr2Si, TiMo5Al4,5Cr1,5, TiAl4Mo4Sn2Si, TiAl4Mo4Sn4Si, TiAl5Mo4Cr4Sn2Zr2, TiSn11Mo4Al2Si
Stopy $\beta$	TiV13Cr11Al3, TiMo8V8Al3Fe2, TiV8Cr6Mo4Zr4Al3, TiMo11,5Zr6Sn4,5, TiMo15Zr5Al3, TiV10Al3Fe2, TiV15Cr3Al3Sn3, TiAl5Mo4Cr4Sn2Zr2

<sup>1)</sup> Podane liczby odpowiadają średniemu stężeniu masowemu w % danego pierwiastka w stopie tytanu.

**Tablica 3.22.** Charakterystyka porównawcza stopów tytanu (opracowano według danych zebranych przez N.A. Watermana i M.F. Ashby'ego) [20, 21]

Grupa stopów	Skład chemiczny lub znak stopu	Postać	Stan	ranica astyczności	Wytrzymałość na rozciąganie	Praca łamania	Moduł sprężystości	Wydłużenie	Przewężenie	Kowalność <sup>1)</sup>	Skrawalność <sup>1)</sup>	Spawalność <sup>1)</sup>
Tytan techniczny (faza α)	Ti (0,05% O i N)	●	●	●	●	-	●	○	○	○	○	○
	Ti (0,07% O i N)	Σ <sup>2)</sup>	●	●	●	-	●	○	○	○	○	○
	Ti (0,13% O i N)	Σ	●	●	●	●	○	●	-	-	-	-
			●	●	●	-	-	-	⊗	●	○	○
	Ti (0,20% O i N)	Σ	●	●	●	●	-	●	⊗	-	-	-
			●	●	●	-	-	-	⊗	●	○	○
Ti (0,28% O i N)	○/●	●	●	⊗	●	●	●	●	○	○	○	
Ti (0,30% O i N)	●/◆/○/♠	●	●	⊗	-	●	⊗	⊗	○	○	○	
Stopy Ti (faza α)	TiPd	●/♠	●	●	●	-	●	○	○	○	○	
	TiCu <sub>2,5</sub>	Σ	●	●	⊗	-	●	○	-	-	-	
			●	●	●	⊗	-	○	⊗	○	○	
			●	⊗	⊗	○	-	●	⊗	-	-	
TiNi1Mo	●/○/○/○/○	●	●	●	-	●	⊗	●	○	○		
Stopy Ti (mieszana α+β)	TiAl6V4	Σ	●	○	○	●	●	●	●	●	●	
			⊗	○	○	-	-	●	○	-	-	
	TiAl4V4	Σ bez ⊗/○	●	●	○	-	●	●	-	○	○	
	TiAl3V2,5	Σ bez ⊗	●	●	⊗	-	⊗	●	-	○	○	
	TiNb7Al6	●/○/◆/♠	●	●	○	-	⊗	●	-	○	○	
	TiAl4Mo4Sn2Si	●/○/♥	⊗	○	○	●	○	⊗	●	⊗	●	
			○	-	-	-	-	●	●	●	●	
	TiAl4Mo4Sn4Si	●/♠/♥	⊗	○	○	●	○	●	⊗	●	○	
			○	-	-	-	-	●	●	●	⊗	
	TiSn11Mo4Al2Si	●/♠/♥	○	○	○	●	○	●	●	●	○	
			⊗	○	○	●	○	○	○	-	-	
	TiAl6V6Sn2	●/○/○/○	●	○	○	●	○	●	●	○	-	
⊗			○	○	●	○	○	⊗	●	-		
TiAl6Mo6Zr4Sn2	●/○/○/♥	⊗	○	○	-	○	●	-	-			
TiAl5Mo4Cr4Sn2Zr2	●/♥	⊗	○	○	-	○	⊗	-	-			
TiMo5Al4,5Cr1,5	●/○/♥	⊗	○	○	-	○	⊗	-	-			
		○	○	○	-	-	-	-	-			

Grupa stopów	Skład chemiczny lub znak stopu	Postać	Stan	granica astyczności	Wytrzymałość na rozciąganie	Praca łamania	Moduł sprężystości	Wydłużenie	Przewężenie	Kowalność <sup>1)</sup>	Skrawalność <sup>1)</sup>	Spawalność <sup>1)</sup>
Stopy Ti (zbliżone do α)	TiSn11Al2,5Zr1-Mo1Si	●/♥	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	TiAl6Zr4Sn2-Mo2Si	●/●/○/♥	●	●	●	-	●	●	●	●	●	●
	TiAl8Mo1V1	●/●/○/♥	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	TiAl6Zr5MoSi	●/♠/♥	●	●	●	-	●	●	●	○	●	○
	TiAl5,5Sn3Zr3-Nb1MoSi	●/♠/♥	●	●	●	-	●	●	●	●	●	○
	TiAl6Sn4Zr3,5-NbMoSiC	●/♠/♥	●	●	●	-	●	●	●	●	●	●
Stopy Ti (faza β)	TiV15Cr3Al3Sn3	●/●	●	●	●	-	●	●	-	●	●	●
			●	○	○	-	●	●	-	-	-	-
			●	●	●	-	●	●	-	-	-	-
			○	○	○	-	-	●	-	-	-	-
	TiV10Al3Fe2	●/○/♥	◆	○	○	-	-	●	-	-	-	-
			●	●	●	-	●	●	●	●	●	●
Oznaczenia	Postać	Stan	MPa	MPa	J	GPa	%	%	% <sup>1)</sup>	% <sup>1)</sup>	% <sup>1)</sup>	
	●	pręty, kęsiska	wyżarzony	100-300	200-400	10-20	80-90	5-10	15-25	40-50	10-25	10-25
	●	blachy	podwójnie wyżarzony	301-500	401-600	21-30	91-100	11-15	26-35	51-60	26-40	26-40
	●	taśmy	utwardzony wydzieleniowo po przesycaaniu w wodzie	501-700	601-800	31-40	101-110	16-20	36-45	61-70	41-55	41-55
	●	arkusze	utwardzony wydzieleniowo po przesycaaniu w powietrzu	701-900	801-1000	41-50	111-120	21-25	46-55	71-80	56-70	56-70
	●	rury	utwardzony wydzieleniowo po przesycaaniu w oleju	901-1100	1001-1200	51-60	121-130	26-30	56-65	81-90	71-85	71-85
	○	druty	przesycony, odkształcony plastycznie na zimno 20% i starzony	1101-1300	1201-1400	61-70	131-140	31-35	66-75	91-100	86-100	86-100
	◆	elementy wyciskane	przesycony, odkształcony plastycznie na zimno 60% i starzony	<sup>1)</sup> Jednostki umowne; jako 100% przyjęto najwyższą wartość charakteryzującą jeden spośród analizowanych stopów. <sup>2)</sup> Σ wszystkie postacie półproduktów hutniczych. - Brak danych lub nie dotyczy.								
♠	odlewy	-										
♥	odkuwki	-										

Unikatowe własności stopów tytanu stwarzają znaczne możliwości doskonalenia procesów technologicznych, oprzyrządowania i produktów w najbardziej różnorodnych gałęziach przemysłu i gospodarki. Obecnie wytwarza się stopy tytanu odporne na korozję, o dużej wytrzymałości (do 1800 MPa), do pracy w temperaturze podwyższonej (do 800°C) i niskiej (do -250°C) oraz stopy o specjalnych własnościach. Na przykład stop typu TiAl5Sn3 o strukturze roztworu  $\alpha$ , cechujący się wytrzymałością w granicach 750-1000 MPa, wykazuje ponadto bardzo dobrą żarowytrzymałość i odporność na korozję w większości agresywnych chemicznie środowisk [21].

Stopy tytanu o strukturze jednofazowej  $\alpha$  wykazują lepszą odporność na pęcznienie od stopów  $\beta$ , wobec czego znajdują zastosowanie do pracy w wysokiej temperaturze. Ponieważ nie wykazują progu kruchości, w przeciwieństwie do stopów jednofazowych  $\beta$ , są także stosowane do pracy w warunkach kriogenicznych. Stopy te charakteryzują się wystarczającą wytrzymałością, ciągliwością i spawalnością, lecz gorszą odkształcalnością niż stopy o strukturze  $\beta$ . Wadom obróbki plastycznej tych stopów można przeciwdziałać przez zmniejszenie stopnia przerobu oraz częstsze podgrzewanie międzyoperacyjne. W przeciwieństwie do stopów o strukturze fazy  $\beta$ , stopy  $\alpha$  nie mogą być umacniane metodami obróbki cieplnej. Stosowane może być tylko wyżarzanie normalizujące lub rekrytalizujące w celu obniżenia poziomu naprężeń wewnętrznych.

Stopy o strukturze dwufazowej  $\alpha + \beta$  zawierają 10-50% fazy  $\beta$  w temperaturze pokojowej. Najbardziej typowym przykładem tych stopów jest stop TiAl6V4. Choć ten stop cechuje się małą odkształcalnością, generalnie stopy dwufazowe charakteryzują się dobrą podatnością na odkształcenie plastyczne. Własności tych stopów mogą być kształtowane metodą obróbki cieplnej. Przesycanie i następne starzenie odpowiednio w 480-650°C związane jest z wydzielaniem fazy  $\alpha$  w osnowie  $\beta$  [21].

Stopy o strukturze fazy  $\beta$  zawierające dodatki stopowe obniżające temperaturę przemiany  $\alpha \rightarrow \beta$  cechują się bardzo dobrą odkształcalnością w znacznie szerszym zakresie temperatury odkształcenia niż w przypadku stopów  $\alpha$ , a blachy są walcowane. Dodatki stopowe stabilizujące fazę  $\beta$  można podzielić na 2 grupy: izomorficzne z fazą  $\beta$  lub sprzyjające przemianie eutektoidalnej. Izomorficzna faza  $\alpha$  powstaje z rozpadu metastabilnej fazy  $\beta$  z dodatkami pierwszej grupy, natomiast druga grupa dodatków powoduje przemianę eutektoidalną, która występuje w temperaturze ponad 335°C poniżej temperatury przemiany  $\beta \rightarrow \alpha$  czystego tytanu. Powstaje wówczas mieszanina eutektoidalna  $\beta \rightarrow \alpha + TiX$ , gdzie X jest dodatkiem stopowym.

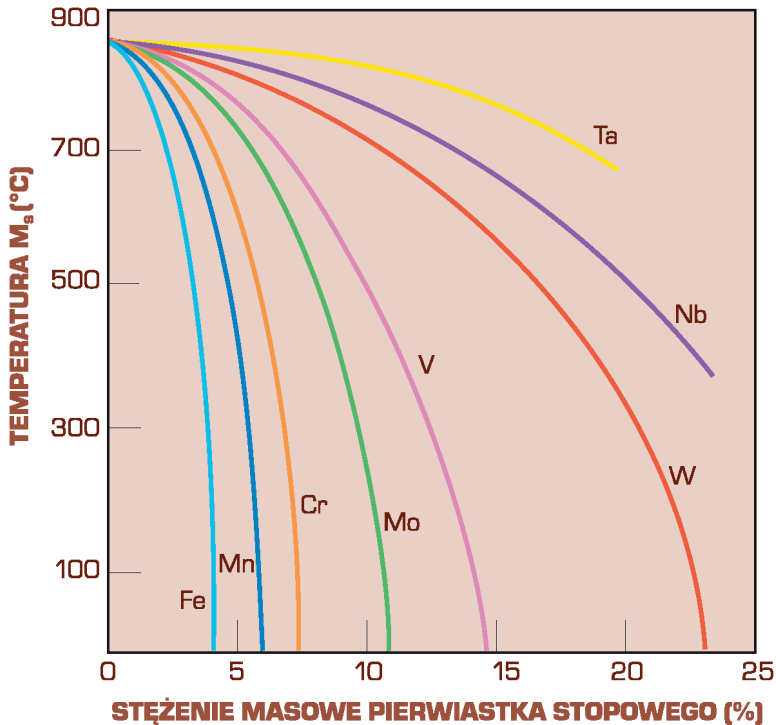


Stopy  $\beta$  charakteryzują się bardzo dobrą utwardzalnością, a ich obróbka cieplna polega na przesycaaniu i następnym starzeniu w 450-650°C, w wyniku czego powstaje struktura dyspersyjnych cząstek wydzielen fazy TiX w osnowie roztworu  $\alpha$ .

Przemiana fazowa  $\beta \rightarrow \alpha$  może przebiegać dyfuzyjnie i bezdyfuzyjnie jako martenzytyczna, w zależności od szybkości chłodzenia. W wyniku przemiany martenzytycznej powstaje faza  $\alpha'$  lub  $\alpha''$  przy wysokim stopniu stopowości. Fazy  $\alpha$ ,  $\alpha'$  i  $\alpha''$  mają strukturę heksagonalną A3, lecz różnią się stopniem zdefektowania [21].

W trakcie odpuszczania zahartowanych roztworów  $\alpha'$  i  $\alpha''$  następuje wydzielanie cząstek  $\beta$  lub faz międzymetalicznych TiX. Zwiększenie stężenia pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  oraz zwiększenie szybkości chłodzenia wpływa na obniżenie temperatury początku przemiany martenzytycznej (rys. 3.17).

Własności stopów tytanu zależą od klasy stopu oraz od morfologii fazy  $\alpha$  (rys. 3.18). Na rysunku 3.19 porównano podstawowe własności różnych stopów tytanu.



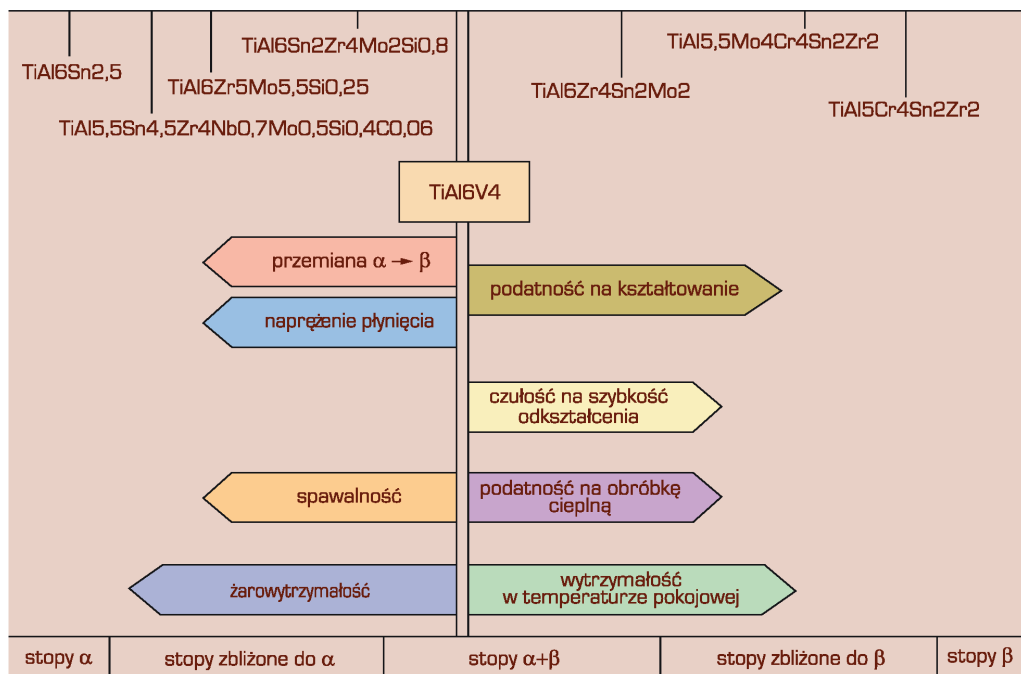
Rysunek 3.17. Wpływ pierwiastków stopowych na temperaturę początku przemiany martenzytycznej  $M_s$  stopów tytanu [21]

Tytan i jego stopy należą do materiałów konstrukcyjnych nadających się do kształtowania metodami obróbki plastycznej, jednak wymagają zachowania specjalnych warunków, np. zabezpieczania przed utlenianiem w wysokiej temperaturze. Kształtowanie stopów tytanu w temperaturze pokojowej jest trudne ze względu na duży opór odkształcenia.

Spawanie tytanu wykonuje się w osłonie gazów obojętnych, pod topnikiem lub w próżni, co zabezpiecza obszar spawany przed reagowaniem z gazami atmosferycznymi. Uzyskane spoiny mają własności porównywalne z materiałem rodzimym [20, 21].

Wykonywanie odlewów ze stopów tytanu stwarza znaczne trudności z powodu wysokiej temperatury topnienia, dużej rozpuszczalności tlenu i azotu w ciekłym tytanie oraz dużej lepkości stopów w temperaturze odlewania (związanej z małą pojemnością cieplną tytanu). Przy zachowaniu ustalonych warunków możliwe jest jednak otrzymanie odlewów o wysokiej jakości.

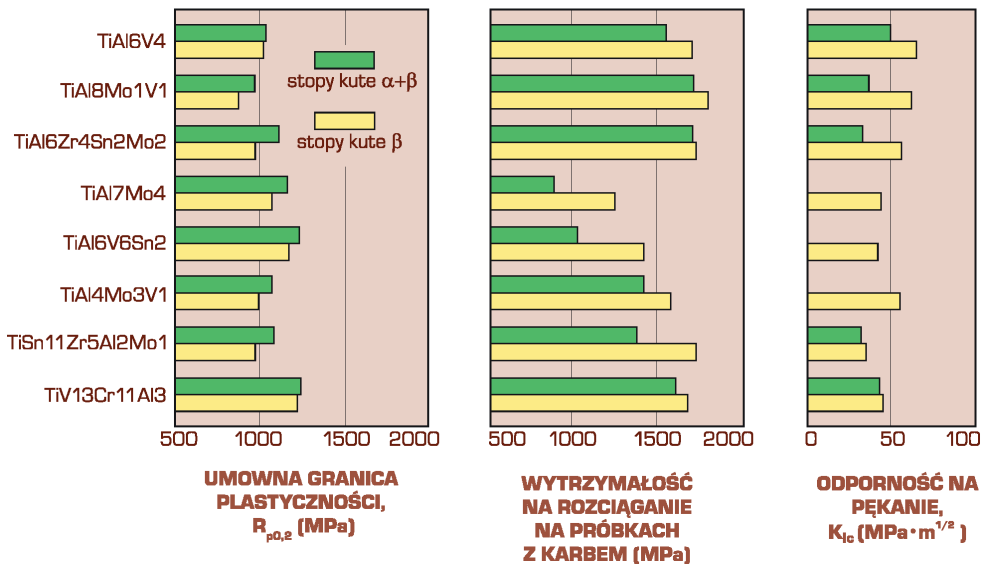
Podczas obróbki skrawaniem stopy tytanu należą do materiałów trudno obrabialnych. Wynika to z ich własności fizykochemicznych oraz tendencji do tworzenia narostu i przylepiania się wiórów podczas skrawania, co sprzyja szybkiemu tępieniu i wykruszaniu się ostrza



**Rysunek 3.18.** Schemat własności różnych grup stopów tytanu (według S. Lampmana) [21]

narzędzia skrawającego. Pracochłonność obróbki stopów tytanu jest kilkakrotnie większa niż podczas skrawania elementów ze stopów żelaza.

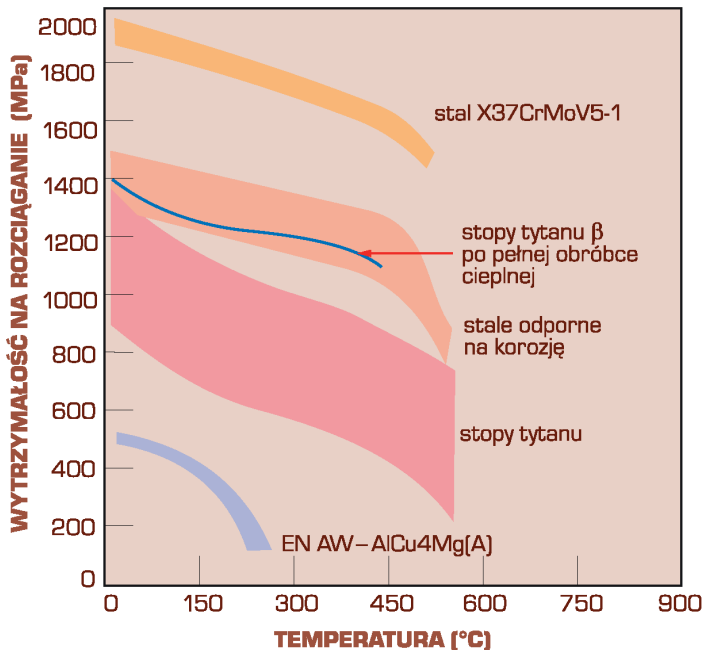
W porównaniu z innymi materiałami konstrukcyjnymi, tytan i jego stopy wyróżniają się przede wszystkim dużą wytrzymałością względną (stosunek wytrzymałości do gęstości) w szerokim zakresie temperatury. Na rysunku 3.20 porównano własności wytrzymałościowe oraz stosunek wytrzymałości do gęstości w podwyższonej temperaturze badania różnych materiałów inżynierskich ze stopami tytanu. Wytrzymałość na rozciąganie stopów tytanu osiąga 1500 MPa, co przy ich gęstości ok. 4,5 g/cm<sup>3</sup> daje wytrzymałość względną równą 33. Natomiast powszechnie produkowane stale, o wytrzymałości na rozciąganie 1500-1800 MPa i gęstości 7,8 g/cm<sup>3</sup>, mają wytrzymałość względną 19-23. Wytrzymałość względną stopów aluminium i magnezu również ustępuje wytrzymałości stopów tytanu (i to tym bardziej, im wyższa jest temperatura pracy, na przykład w temperaturze 300-350°C stopy tytanu są dziesięciokrotnie bardziej wytrzymałe) stąd też ich duże zastosowanie w konstrukcjach lotniczych i kosmicznych. Niektóre stopy tytanu zachowują swoje własności w wysokiej temperaturze, np. wieloskładnikowy, żarowytrzymały stop typu TiZr11Al8Nb1MoSi, o strukturze roztworu  $\alpha$  z wydzieleniami fazy międzymetalicznej Ti<sub>3</sub>Al, jest przeznaczony do długotrwałej pracy w temperaturze nawet do 800°C (rys. 3.21), np. na łopatkach i dyskach sprężarek.



Rysunek 3.19. Porównanie własności mechanicznych wybranych stopów tytanu (według S. Lampmana) [21]

Wytrzymałość względna tego stopu przewyższa ok. 2-krotnie wytrzymałość stali odpornych na korozję, a wytrzymałość zmęczeniowa jest 2,5 razy większa.

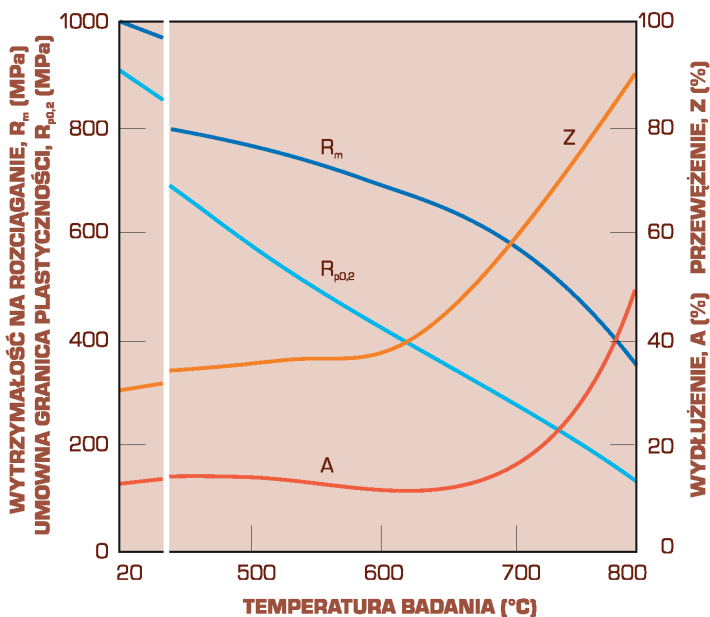
Największe własności wytrzymałościowe osiągają stopy Ti o strukturze dwufazowej  $\alpha + \beta$ . Uzyskuje się je wykorzystując przemiany fazowe zachodzące w tych stopach podczas obróbki cieplnej. W szczególności podczas chłodzenia tych stopów z zakresu istnienia fazy  $\beta$  zachodzi przemiana bezdyfuzyjna typu martenzytycznego w fazy  $\alpha'$  lub  $\alpha''$ . Fazy te są roztworami różnowęzłowymi, więc nie wykazują tak dużego umocnienia jak martenzyt w stalach (będący przesyconym roztworem międzywęzłowym). W czasie następnego odpuszczania przebiega rozpad fazy martenzytycznej, często przez fazy pośrednie, z utworzeniem bardzo dyspersyjnych wydzieleni fazy  $\beta$ . Powoduje to zwiększenie wytrzymałości stopów o ok. 20 do 30% w porównaniu ze stanem zahartowanym. Na przykład, często stosowany stop typu TiAl6V4 może być hartowany z 880-950°C i odpuszczany w zakresie 400-600°C przez co osiąga wytrzymałość do ok. 1200 MPa. Stosowany jest na różnorodne elementy konstrukcyjne, zbiorniki ciśnieniowe (także pracujące w bardzo niskiej temperaturze), silnie obciążone elementy maszyn oraz różne elementy w przemyśle lotniczym i kosmicznym [21].



**Rysunek 3.20.** Porównanie wytrzymałości na rozciąganie różnych materiałów inżynierskich w podwyższonej temperaturze badania (według S. Lampmana) [21]

Tytan reaguje z kwasem siarkowym, fluorowodorowym, solnym (na gorąco) i stężonym azotowym oraz z gorącymi mocnymi zasadami; silnie ogrzany reaguje z tlenem, fluorowcami, azotem, siarką i węglem; wchłania w swoją sieć przestrzenną gazowy wodór i tlen. Jednakże Ti jest odporny na czynniki atmosferyczne oraz jest odporny na korozję w wielu innych środowiskach. Jego odporność na korozję jest znacznie większa niż żelaza, chromu lub niklu i jest związana z szybkim tworzeniem się na jego powierzchni cienkiej, pasywnej warstwy tlenków, mocno związanych z osnową metalu podstawowego, uniemożliwiającej bezpośrednią styczność metalu ze środowiskiem. Warstwę pasywną tworzą nie tylko tlenki tytanu, lecz również np. siarczan tytanu  $TiOSO_4$  w stężonym roztworze kwasu siarkowego lub wodorki tytanu w niektórych roztworach kwasu siarkowego i solnego. Wiele stopów tytanu ma znacznie wyższą odporność na korozję w różnych środowiskach w porównaniu z czystym tytanem, np. stop z dodatkiem ok. 0,2% Pd (o strukturze roztworu  $\alpha$ ), lub szczególnie odporny na korozję stop tytanu zawierający ok. 33% Mo (o strukturze roztworu  $\beta$ ). W obecności związków organicznych tytan i jego stopy cechują się wyłącznie bardzo dużą odpornością na korozję [21].

Ze względu na bardzo dużą odporność na korozję, tytan i jego stopy znajdują też zastosowanie w budowie maszyn i aparatury chemicznej, przy czym wyższy koszt aparatury szybko



Rysunek 3.21. Wpływ temperatury badania na własności stopu typu  $TiZr11Al18Nb1MoSi$  [21]

rekompensuje się dzięki znacznemu przedłużeniu trwałości oraz zmniejszeniu strat związanych z remontami i wymianą oprzyrządowania.

W tablicy 3.23 zestawiono obszary zastosowania tytanu i jego stopów.

Tytan i jego stopy są dobrze tolerowane przez organizm ludzki i znajdują coraz szersze zastosowanie w medycynie, zarówno w protetyce (np. na protezy stawów i różnorodne implanty, w tym druty śródszpikowe), jak i w technice medycznej (np. narzędzia chirurgiczne i elementy takich urządzeń jak dializatory, sztuczne serce). Implanty ze stopów tytanu, pomimo że droższe, mają wiele zalet w porównaniu ze stopami żelaza: są lżejsze i przede wszystkim nie ulegają korozji przez wiele lat.

Tytan wykorzystuje się do wytwarzania powłok z borku, azotku i węgliku tytanu, zwiększających twardość i odporność na zużycie narzędzi ze stali oraz z węglików spiekanych. Związki tytanu, a zwłaszcza węglik tytanu TiC, są wykorzystywane także w produkcji bardzo twardych materiałów narzędziowych, takich jak węglikostale i węgliki spiekane [20, 21].

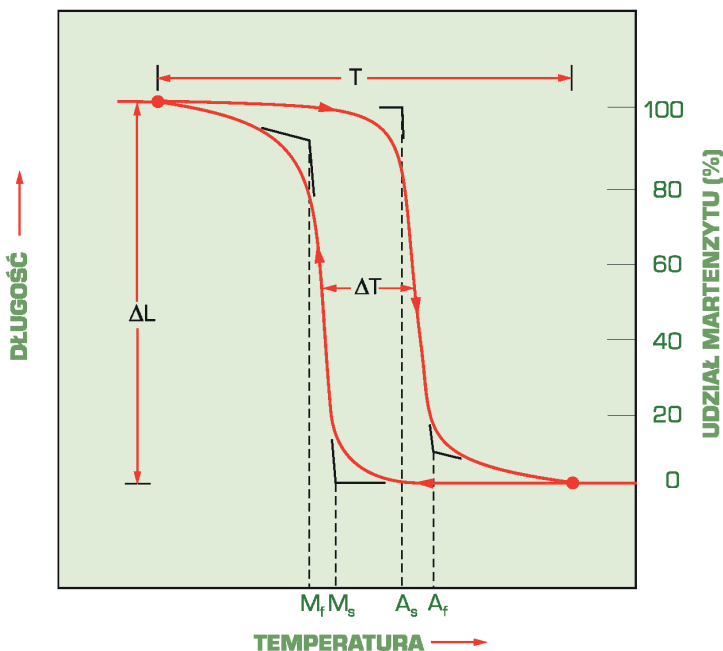
**Tablica 3.23.** Główne obszary zastosowania tytanu i jego stopów  
(opracowano według M.M. Schwartza) [20, 21]

Obszar zastosowania	Przykłady zastosowania
Turbiny gazowe	łopatki sprężarki, tarcze, przewody, obudowa
Konstrukcje samolotów	belki nośne kół, konstrukcja nośna skrzydeł, przewody hydrauliczne
Instalacje chemiczne	wymienniki ciepła, kondensatory, mieszalniki, rurociągi
Petrochemia i chemia organiczna	kondensatory, reaktory, przegrzewacze,
Energetyka	kondensatory, łopatki turbin
Elektroliza	anody dla chlorków, chloranów, dwutlenku manganu, katody dla miedzi, manganu, ochrona katodowa mostów
Papiernictwo	zbiorniki do wybielania, systemy chlorujące, bębny płuczek
Technologia wody	układy odsalania, wymiennik jonitowy do odsalania
Ochrona metali	platerowanie i pokrywanie elektrolityczne chromu, niklu, srebra, złota, cynku, hydrometalurgia miedzi
Pozyskiwanie energii i geologia	narzędzia profilujące, uszczelki, sprężyny, rurociągi gazu ziemnego i do pozyskiwania energii geotermalnej
Medycyna	implanty, narzędzia chirurgiczne
Ochrona środowiska	plomienie w instalacjach odsiarczania spalin, odtleniania i osuszania powietrza, kominy pieców do spalania odpadów, elementy instalacji związanych ze składowaniem odpadów nuklearnych
Przemysł stoczniowy	wymienniki ciepła, systemy rurociągów, zawory kulowe
Wysokowydajne pojazdy	zawory, sprężyny, pręty łączące, dławnice

### 3.6. Ogólna charakterystyka stopów inteligentnych z pamięcią kształtu możliwych do zastosowania na implanty śródszpikowe

Specjalną grupę metali nieżelaznych stanowią stopy z pamięcią kształtu (tabl. 3.24). Stopy te są nową jakościowo grupą materiałów, rozwijającą się od roku 1962, kiedy to W.J. Buehler odkrył zjawisko w stopie Ni-Ti. Szczególne własności tych stopów związane są z **odwracalną przemianą martenzytyczną** (rys. 3.22). Odwracalna przemiana martenzytyczna polega na powrotnej przemianie martenzytu w fazę macierzystą (austenit) podczas nagrzewania. Przemiana ta rozpoczyna się w temperaturze  $A_s$  (j. ang.: *austenite start*) i kończy w temperaturze  $A_f$  (j. ang.: *austenite finish*) [20].

W tabelicy 3.25 podano klasyfikację stopów metali nieżelaznych wykazujących martenzyt nieferromagnetyczny. Spośród stopów wyszczególnionych w tej tabelicy jedynie niektóre wykazują efekt pamięci kształtu (tabl. 3.24).



**Rysunek 3.22.** Typowa krzywa przemiany w funkcji temperatury dla próbek ze stopu z pamięcią kształtu pod stałym obciążeniem, pod wpływem chłodzenia i nagrzewania;  $T$  – zakres temperatury przemiany,  $\Delta T$  – zakres przemiany,  $M_s$ ,  $M_f$  – odpowiednio temperatura początku i końca przemiany martenzytycznej,  $A_s$ ,  $A_f$  – odpowiednio temperatura początku i końca powstania austenitu [20]

**Tablica 3.24.** Przykłady stopów metali nieżelaznych wykazujących efekt pamięci kształtu (według K. Shimizu i T. Tadaki) [20]

Stop	Stężenie atomowe składnika stopowego <sup>1)</sup> , %	Zakres temperatury przemiany, $T$ , °C (według rys. 3.22)	Zakres przemiany, $\Delta T$ , °C (według rys. 3.22)
Ag-Cd	Cd: 44-49	-190 - -50	~15
Au-Cd	Cd: 46,5-50	30-100	~15
Cu-Al-Ni	Al: 14-14,5, Ni: 3-4,5	-140 - 100	~35
Cu-Sn	Sn: ~15	-120 - 30	–
Cu-Zn	Zn: 38,5-41,5	-180 - -10	~10
Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al)	Zn: 38,5-41,5, X: kilka	-180-200	~10
In-Ti	Ti: 18-23	60-100	~4
Ni-Al	Al: 36-38	-180-100	~10
Ni-Ti (nitinol)	Ni: 49-51	-50-110	~30
Mn-Cu	Cu: 5-35	-250-180	~25

<sup>1)</sup> Efekt pamięci kształtu w większości stopów przy stężeniu elektronowym  $e/a = 1,5$ .

**Tablica 3.25.** Klasyfikacja stopów metali nieżelaznych wykazujących martenzyt nieferromagnetyczny (według J. Van Humbeecka i R. Stalmansa) [20]

Rodzaj stopu	Typ składnika strukturalnego
Co i jego stopy	roztwory stałe pierwotne na osnowie pierwiastka wykazującego przemianę alotropową
Metale ziem rzadkich i ich stopy	
Metale alkaliczne i ich stopy	
Tl	
Pu, U, Hg i ich stopy	
Fazy $\beta$ Cu, Ag i stopy Au	roztwory stałe wtórne wykazujące fazę podstawową o strukturze sieciowej A2
Stopy $\beta$ Ni-Al.	
Stopy Ni-Ti-X	
Stopy In	stopy wykazujące przemianę fazy o sieci regularnej w sieć tetragonalną (quasi-martenzytyczną)
Stopy Mn	
Fazy typu A15	
Stopy Ru-Ta, Ru-Nb, YCd, LaCd, $In_{1-x}LaAg_x$	

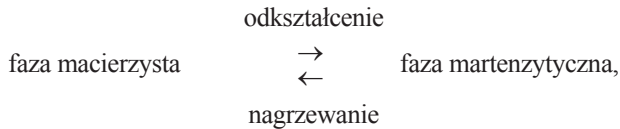


O zjawisku pamięci kształtu decydują następujące mechanizmy [20]:

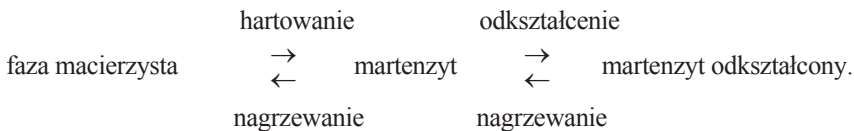
- jednokierunkowy efekt pamięci kształtu,
- pseudosprężystość,
- dwukierunkowy efekt pamięci kształtu.

W zależności od stanu początkowego, jednokierunkowy efekt pamięci kształtu polega na:

- przemianie martenzytycznej fazy macierzystej w przedmiocie o wymaganym kształcie, wywołanej przez odkształcenie; po następnym nagraniu do temperatury charakterystycznej, martenzyt ulega odwrotnej przemianie w fazę macierzystą według reakcji [20]:



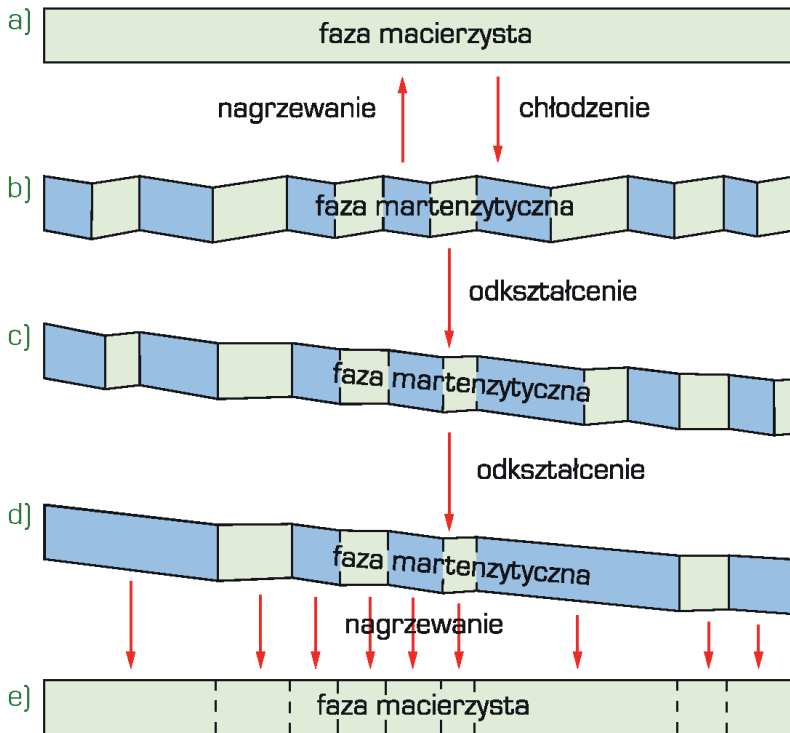
- po przebiegu tej reakcji przedmiot powraca do swego pierwotnego kształtu,
- zmianach struktury martenzytycznej, występującej w zahartowanym przedmiocie o wymaganym kształcie, w wyniku odkształcenia i usuwanych następnie podczas nagrzewania, w wyniku czego struktura powraca do stanu początkowego, a podczas dalszego nagrzewania przemienia się w fazę macierzystą, zaś przedmiot powraca do pierwotnego kształtu zgodnie z sekwencją reakcji [20]:



Zjawisko pseudosprężystości jest związane z odwracalną przemianą martenzytyczną pod wpływem naprężenia zewnętrznego. W wyniku utworzenia martenzytu w temperaturze wyższej od  $A_f$  następuje sprężyste odkształcenie przedmiotu o kilka do kilkunastu procent, całkowicie zanikające po odciążeniu. W takim przypadku powrót do pierwotnego kształtu następuje podczas nagrzewania, a w czasie chłodzenia nie występuje zmiana kształtu, a zatem zapamiętywany jest wyłącznie kształt wysokotemperaturowej fazy macierzystej. Schematycznie przedstawiono to na rysunku 3.23 na przykładzie monokryształu. Monokryształ fazy macierzystej (rys. 3.23a) po ochłodzeniu do temperatury niższej od  $M_f$  ulega przemianie w martenzyt o dwóch orientacjach krystalograficznych (rys. 3.23b). Uzyskanie takiej struktury powoduje obniżenie energii odkształcenia. Naprężenie zewnętrzne przyłożone następnie powoduje przesunięcie granic między różnie zorientowanymi listwami martenzytu (następuje rozrost listew

o jednej orientacji kosztem pozostałych) (rys. 3.23c,d). Następne nagrzanie przedmiotu do temperatury wyższej od  $A_f$  powoduje przemianę pozostałych listew martenzytu o obydwóch orientacjach w fazę macierzystą o orientacji początkowej (rys. 3.23e). W wyniku tego następuje powrót kształtu przedmiotu do stanu wyjściowego [20].

Dwukierunkowy efekt pamięci kształtu stopu polega na zachowywaniu pamięci kształtu zarówno wysokotemperaturowej fazy macierzystej, jak i niskotemperaturowej fazy martenzytycznej. W wyniku dwukierunkowego efektu pamięci kształtu, w zakresie temperatury  $M_f$ - $A_f$ , cyklicznie przebiegają przemiany wywołujące odwracalne zmiany kształtu przedmiotu, bez udziału zewnętrznego naprężenia. Ponieważ przemiana martenzytyczna powoduje zwykle utworzenie podczas chłodzenia listew martenzytu o różnej orientacji, oprócz zmiany objętości przeważnie nie następuje makroskopowa zmiana kształtu. Uprzywilejowana orientacja zarodków martenzytu wpływa na ograniczenie wariantów orientacji listew powodując anizotropowe,

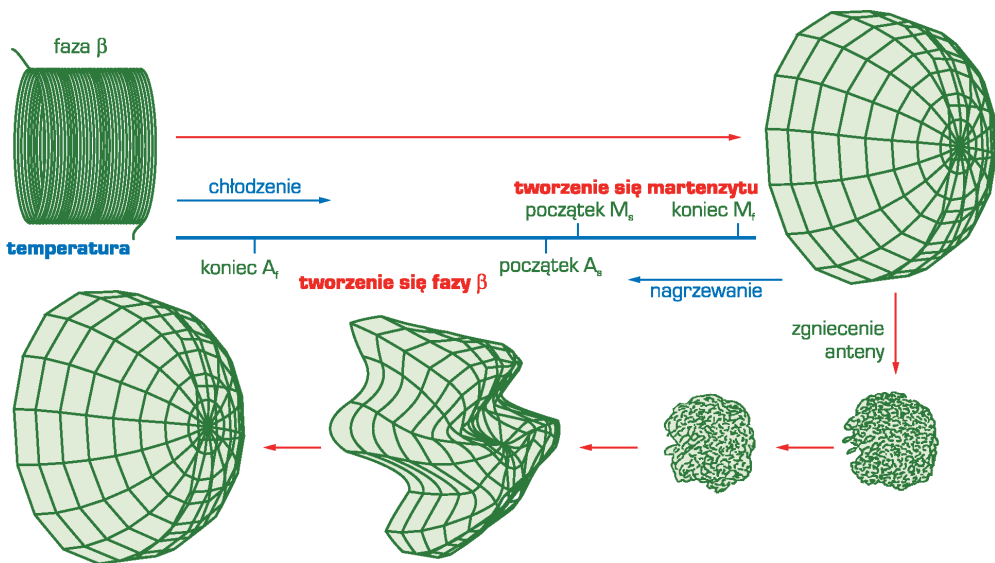


**Rysunek 3.23.** Schemat przemian strukturalnych w monokryształach stopu metali z pamięcią kształtu, a) i e) faza rodzima, b)-d) faza martenzytyczna (opracowano według K. Otsuka i K. Shimizu) [20]

makroskopowe zmiany kształtu. Przemiany powodujące zmiany kształtu mogą być powtarzane cyklicznie przez chłodzenie i nagrzewanie pod warunkiem, że podczas odwracalnej przemiany w fazę macierzystą, lub w wyniku wysokotemperaturowego wyżarzania, nie nastąpi usunięcie zarodków martenzytu.

Efekt pamięci kształtu przedstawiono na przykładzie anteny półkolistej wykonanej z drutu ze stopu nitinol (rys. 3.24). Antenę wykonaną w temperaturze niższej od  $M_f = 52^\circ\text{C}$  zgnieciono w kulę o średnicy ok. 50 mm, a następnie nagrzano do temperatury wyższej od  $A_f = 77^\circ\text{C}$ . Antena wówczas powróciła do kształtu początkowego [20].

Wykorzystanie stopów metali nieżelaznych z pamięcią kształtu w budowie różnych maszyn i urządzeń umożliwia wprowadzenie nowych zasad konstrukcyjnych. W wyniku tego możliwe jest znaczne uproszczenie konstrukcji i miniaturyzacja produktów oraz obniżenie kosztów ich wytwarzania. Wiele z tych stopów znalazło praktyczne zastosowanie w wielkoseryjnej produkcji przemysłowej. Wśród licznych technicznych zastosowań stopów metali nieżelaznych z pamięcią kształtu można wymienić: trwałe połączenia mechaniczne i elektryczne, temperaturowe zawory bezpieczeństwa w sieci gazowniczej, czujniki przeciwpożarowe, zabezpieczenia przed spalaniem elektrycznego sprzętu gospodarstwa domowego, systemy regulacyjne w grzejnikach wodnych,



**Rysunek 3.24.** Schemat zmian kształtu anteny stanowiącej fragment czaszy kulistej z drutu ze stopu Ni-Ti (nitinol) podczas chłodzenia i następnego nagrzewania (opracowano według K. Otsuka i K. Shimizu) [20]

systemy regulacji dopływu paliwa i powietrza do gaźnika w silnikach samochodowych, ekrany wentylatorów, automatyczne systemy otwierania okien w szklarniach, elementy siłowe w wyłącznikach obwodów elektrycznych, układy tłumiące drgania i hałas, druty pseudosprężyste jako wypełniacze kompozytów w butlach ciśnieniowych, oprawki okularów, elementy magazynujące energię, silniki cieplne oraz elementy robotów. Stopy metali nieżelaznych z pamięcią kształtu mogą także zastępować termobimetały.

Oprócz wymienionych uprzednio, znajduje się coraz to nowe możliwe lub wdrażane obszary zastosowań stopów metali nieżelaznych z pamięcią kształtu. Można do nich zaliczyć zastosowania w astronautyce i lotnictwie, ze względu na duże możliwości adaptacyjne w warunkach, w których nie występuje grawitacja ziemską. Stąd materiały te można zastosować na samorozkładające się anteny, do uruchamiania osłon baterii słonecznych, do redukcji drgań i łączenia rur w statkach kosmicznych, do zmiany geometrii skrzydeł samolotów. W przemyśle samochodowym, oprócz zaworów ciśnieniowych, materiały te można użyć na podkładki tłumiące drgania mechaniczne i urządzenia włączające systemy chłodzące lub klimatyzacyjne. Stopy te można wykorzystać do hermetycznego zamykania klap pojemników na odpady przemysłowe w razie ich zapalenia się, w urządzeniach do tłumienia drgań w budownictwie, do zapobiegania zwisaniu linii przesyłających energię elektryczną, do ściskania rdzeni transformatorów, a także na końcówki piszące rejestratorów, w zaworach klimatyzacyjnych i zaworach grzejników w mieszkaniach oraz pomieszczeniach przemysłowych, a także na samorozkładające się anteny przenośnych telefonów o wymaganej wysokiej czułości na docierający sygnał. Niewątpliwie z czasem pojawią się kolejne próby wykorzystania tej grupy materiałów, co stawia coraz większe wymagania dotyczące ich projektowania i technologii. Przykładem takich działań są badania nad opracowaniem materiałów wykazujących efekt pamięci kształtu w wyższej niż dotychczas temperaturze, badania nad magnetyczną pamięcią kształtu, a także wykorzystanie tych materiałów jako osnowy lub wzmocnienia w materiałach kompozytowych [20].

Ze względu na potrzeby zastosowania stopów metali z pamięcią kształtu, m.in. w przemyśle motoryzacyjnym, rafineryjnym, urządzeniach zabezpieczających, konieczne jest poszukiwanie stopów o wyższej niż dotychczas temperaturze  $A_f$  końca odwrotnej przemiany martenzytu w austenit, która w dotychczas omówionych stopach nie jest wyższa od 120°C. Zastosowanie stopów z pamięcią kształtu o wyższej temperaturze  $A_f$  umożliwia zwiększenie szybkości chłodzenia materiału i zwiększenie częstotliwości zmian, co ma związek ze zwiększeniem częstotliwości pracy. W tablicy 3.26 przedstawiono badane obecnie wysokotemperaturowe stopy z pamięcią kształtu.

**Tablica 3.26.** Wysokotemperaturowe materiały z pamięcią kształtu na bazie metali nieżelaznych (według J. Van Humbeecka i R. Stalmansa) [20]

Rodzaj stopu	Dodatkowe składniki stopowe		Maksymalna temperatura $A_s$ , °C
	dodatki stopowe	cel wprowadzenia dodatków	
Cu-Al-Ni	Mn, Ti, B, Zn	kontrola temperatury przemian, rozdrobnienie ziarna i poprawa plastyczności, poprawa obrabialności	100-200
(Ni-X)-Ti	X = Pt, Pd, Au, Rh	wytworzenie faz międzymetalicznych o wysokiej temperaturze przemiany martenzytycznej	150-500
	X = B	zmniejszenie wielkości ziarna i zwiększenie wytrzymałości	
Ni-(Ti-X)	X = Hf, Zr	wytworzenie faz międzymetalicznych o wysokiej temperaturze przemiany martenzytycznej	120-350
Ni-Al	Cu, Co, Ag, Fe,	podwyższenie temperatury przemiany martenzytycznej	100-600
	Co, Mn, B	poprawa plastyczności	
Ni-Mn	Al, Ti, Cu	obniżenie temperatury $M_s$ , zmniejszenie histerezy pamięci kształtu	500-750
Intermetaliki Zr: Cu-Zr, Zr <sub>2</sub> CuNi, Zr <sub>2</sub> CuCo	Ti, Ni	poprawa plastyczności	200-900

Niektóre spośród dostępnych stopów metali z pamięcią kształtu znalazły zastosowanie w medycynie. Stopy Ti-Al przeznaczone są na implanty długookresowe w chirurgii i ortopedii. Stosowanie implantów ze stopów metali nieżelaznych z pamięcią kształtu wymaga odpowiedniego doboru sposobu ich nagrzewania do temperatury odwrotnej przemiany. Można tak dobrać skład stopu, by przemiana i związane z tym odzyskanie kształtu następowały w temperaturze ciała pacjenta. Chirurg nie ma wówczas możliwości ingerowania w ustalanie kształtu końcowego implantu, gdy przy zastosowaniu implantów o temperaturze przemiany wyższej od ciała ludzkiego i przy stopniowym doprowadzaniu ciepła z zewnątrz przy użyciu sondy kontaktowej lub metodą oporową można regulować stopień odzyskiwania pierwotnego kształtu implantu. Ze znanych dotychczas innych zastosowań stopów z pamięcią kształtu w medycynie można wymienić: klamry do osteosyntezy i leczenia złamań żeber, płytki do osteosyntezy, np. szczęki, druty łukowe w ortodoncji, gwoździe kostne, pręty Harringtona i tulejki dystansowe w leczeniu schorzeń kręgosłupa, zaciski do tętniaków oraz filtry skrzepów krwi. Implanty

ze stopów z pamięcią kształtu umożliwiają usprawnienie i uproszczenie wielu operacji, a także dają możliwość wprowadzenia nowych technik operacyjnych. Wprowadzenie stopów metali z pamięcią kształtu wpłynęło także na podniesienie poziomu technicznego aparatury medycznej. Przykładami mogą być zmiany konstrukcyjne sztucznego serca lub miniaturyzacja pomp do dializy. Do nowoczesnych zastosowań stopów z pamięcią kształtu należą również igły do lokalizacji guzów piersi, rdzenie drutów prowadzących, napinacze stosowane np. jako implanty do rozszerzenia żył jako szczególna odmiana stentów, narzędzia chirurgiczne i adaptacyjne endoskopy o kształcie dostosowującym się do cech anatomicznych pacjenta w trakcie operacji lub badania [20].