

A plazmanitridálás hatásai a Ti-6Al-4V ELI orvosbiológiai anyagra

Effects of plasma nitriding on Ti-6Al-4V ELI biomedical material

Kemény Alexandra^{1*}, Kovács Dorina¹, Károly Dóra¹

Absztrakt

A titánt és ötvözeit széleskörben alkalmazzák orvostechnikai készülékek és alkatrészek alapanyagaként. A Ti-6Al-4V ELI anyagot leggyakrabban kardiovaszkuláris, fogászati, ortopédiai és gerincimplantátumként használják, mivel jó biokompatibilitással, megmunkálhatósággal és korrózióállósággal rendelkezik. Hátránya, hogy kis keménységgel és kopásállósággal bír, tehát szükséges valamilyen felületmódosítást alkalmazni. A plazmanitridálás egy termokémiai felületkezelő eljárás, amellyel a felület keménységét és kopásállóságát növelhetjük. A kutatás célja a plazmanitridálás hatásainak vizsgálata a felületi keménység és a korróziós sebesség meghatározásával 0,9 m/m%-os NaCl oldatban.

Bevezetés

Az orvostechnikai anyagok fejlesztése nagy fontosságú napjainkban. Orvosi tisztaságú titánt (Grade 2 és Grade 4 Ti), valamint Ti-6Al-4V ELI ötvözetet (Grade 23) orvosi eszközök és implantátumok alapanyagaként használják [1]. A titán széles alkalmazási területe magyarázza az alkalmazható különböző felületi kezeléseket és módosításokat. Egyes eljárásokkal csak a felület tulajdonságai befolyásolhatók, míg másokkal az anyag teljes mikroszerkezete megváltozik [2].

Titán és ötvözeiteinek nitridálásakor $TiN + Ti_2N + \alpha Ti(N)$ alakul ki a felső rétegben, amely megnöveli a felületi érdességet [2,3]. Orvostechnikai vonatkozásban kiemelő, hogy vizsgálatok alapján a sejtek életképessége 5 nap után a nitridált felületű fémeken nagyobb [4].

Több kutatócsoport is beszámolt a titán különböző nitridálási paramétereinek hatásairól. Yıldız és munkatársai kutatásában 9 különböző kezelési idő (1 - 4 h) és hőmérséklet (650 - 750°C) kombináció minden esetben TiN és Ti_2N -et tartalmazó vegyületi réteget mutattak ki. A korróziós ellenállása a nitridált mintáknak Ringer oldatban 37°C-on a nitridálási idő növekedésével javult, azonban a kezelési hőmérséklettel való összefüggést nem vizsgálták [5]. Sobiecki és munkatársai kimutatták, hogy a plazmanitridált (3 - 12 h, 800°C) Ti-1Al-1Mn ötvözetnek nagyobb korróziós ellenállása van, mint a kezeletlen anyagnak 0,5 M NaCl oldatban [3]. Hosseini és Ahmadi kutatásuk során megfigyelték, hogy növekvő kezelési idő (2 - 10 h) és hőmérséklet (700 - 850°C) mellett a vegyületi réteg vastagsága és keménysége is nő [6]. Ezek a kutatási eredmények jelentős keménységnövekedést mutatnak a felületen, azonban a titán nagy hőmérsékletű plazmanitridálásakor az alapanyag degradálódik. Ez a probléma kiküszöbölhető az úgynevezett kis hőmérsékletű plazmanitridálással, amely a titánnál 600°C alatti hőmérsékletet feltételez [7].

Kiemelten fontos az orvostechnikai anyagok korróziós tulajdonságainak pontos ismerete és a hozzájuk kapcsolódó szabványok ismerete is. A korrózióknak számos hatása lehet az emberi testre, ezért fontos ismerni a vért modellező különböző oldatok összetételét [8]. A fémeknek az emberi testben lejátszódó korróziója révén fémionok jutnak az implantátumot körülvevő szövetekbe és a vérkeringésbe [9].

Az előzőeknek megfelelően elterjedt a titán ötvözetek korróziós vizsgálata különböző oldatokban. Több kutatás is foglalkozik implantátumanyagok vizsgálatával különböző mesterséges nyálakban [10,11]. Ylbas és munkatársai publikációjukban beszámoltak arról, hogy 1 M H_2SO_4 és 0,5 M NaCl oldatokban 25°C-on a PVD bevonatos Ti-6Al-4V próbatesszt korróziós ellenállása javult a nem kezelthez képest, míg a nitridált próbatesszt rosszabb eredményeket mutatott. A nitridálási időről, a vegyületi réteg összetételéről és az aktív ernyő anyagáról adatokat nem közöltek [12]. Galvanetto és kutatócsoportja arról számolt be, hogy 0,1 M és 4 M HCl oldatban szobahőmérsékleten a plazmanitridált (DCPN 2 – 8h és 700 – 900°C) próbatesszt lassabban oxidálódnak, mint a nem kezelt Ti-6Al-4V próbatesszt [13]. Fossati és munkatársai 4 M HNO_3 oldatban végeztek kísérleteket szobahőmérsékleten. Ebben az oldatban a plazmanitridált (DCPN 6 h és 700 – 900°C) Ti-6Al-4V

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Anyagtudomány és Technológia Tanszék

* alexandra.kemeny@edu.bme.hu

próbatestek gyorsabban oxidálódtak, mint a nem kezelt ötvözet. Továbbá megfigyelték, hogy a Ti₂N réteg korrózióállósága jobb, mint a TiN rétegé [14].

Habár számos kutatási eredmény áll rendelkezésre, a szakirodalomban sok esetben a korróziós oldat eltér az általunk használt 0,9 m/m%-os NaCl-tól vagy a plazmanitridálási körülmények (gázáram, idő, hőmérséklet stb.) nem meghatározottak.

Eszközök és módszerek

A kutatás során a Ti-6Al-4V ELI anyagú, Ø20×6 mm méretű próbatesteken hagyományos (DCPN) és aktív ernyős (ASPEN) plazmanitridálást végeztünk, amelynek paramétereit az 1. táblázat mutatja be. Az aktív ernyők anyaga ASTM 1.0330 ötvözetlen acél, illetve Grade 2 Ti volt, méretei Ø100 × 82,5 mm, lyukmérete: Ø18 mm.

1. táblázat: A nitridálás paramétereit

Kezelési idő	Hőmérséklet	Nyomás	Gázkeverék	Gázáram
4 h	500°C	3 mbar	75% N ₂ – 25% H ₂	1 l/min

A titánt bioinert anyagként ismerjük, ezen tulajdonsága miatt is használjuk implantátumok anyagaként. Azonban az nem igaz, hogy létezik teljesen bioinert anyag, ugyanis biokorrózió fellépésekor fémionok kerülnek az emberi szervezetbe. A fellépő korrózió ellenére a Grade 23 titánnak jellemzően kisebb a korróziósebessége, mint 0,02 mm/év az emberi szervezetben, amely szignifikánsan kisebb, mint az általánosságban megengedett maximum 0,13 mm/év biokompatibilis anyagokra [15]. A Ti-6Al-4V ELI egy α – β stabil ötvözet, ahol mindkét fázis megjelenik. 882,3°C-ig a titán hexagonális rácsú (α fázis), felette pedig térben középpontos köbös rácsszerkezetű (β fázis). Az α fázist az alumínium, míg a β fázist a vanádium stabilizálja, ezért mindkettő fázis megjelenik szobahőmérsékleten [16].

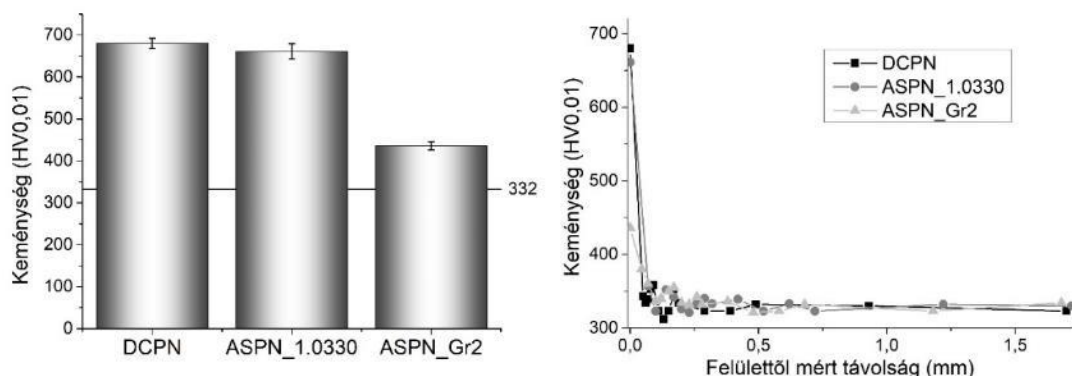
A korróziós méréseket BioLogic SP-150 potenciosztát segítségével végeztük három elektróddal. A munkaelektrod a próbatest volt, továbbá platina ellenelektrodot és túltelített KCl kalomel referencia elektródot alkalmaztunk szobahőmérsékletű 0,9 m/m%-os NaCl oldatban 24 h bemerítési idővel. A Tafel-görbék felvétele $\pm 2,5$ V feszültségintervallumban történt. A mérések során a mintákat epoxigyantába ágyaztuk, a feszültség hozzávezetéshez szigetelt rézvezetékkel alkalmaztunk.

Felületi analízist energiadiszperzív röntgenspektrometriával (EDS) végeztünk Zeiss EVO MA 10 pásztázó elektronmikroszkópon. A felületi felvételek 20 kV gyorsítófeszültséggel készültek.

A felületi és keresztmetszeti keménységméréshez Buehler IndentaMet 1105 mikrokeménységmérő berendezést használtunk 50 g terheléssel 11 s terhelési idővel Vickers fejfel.

Eredmények

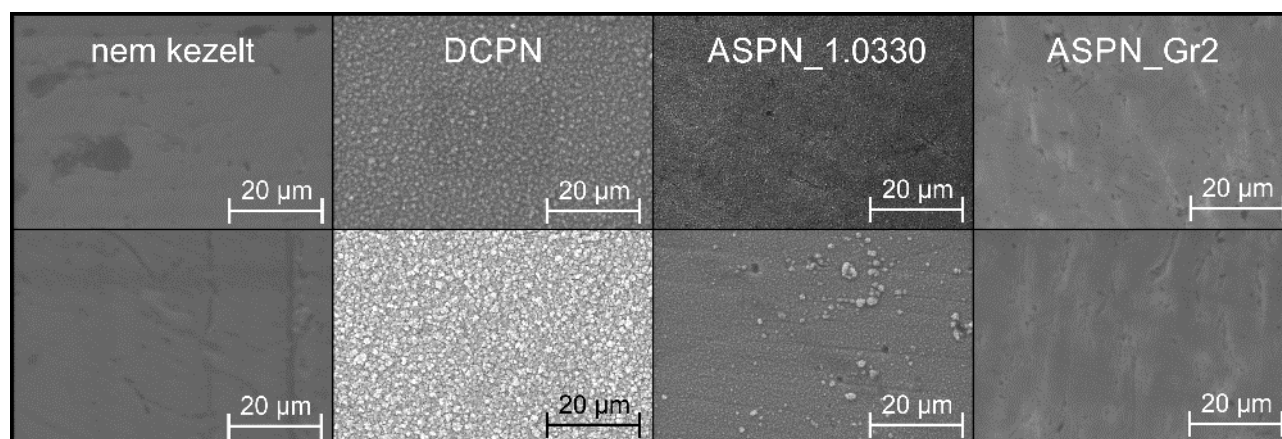
A vizsgált minták felületi keménységét és keménységlefutását az 1. ábra mutatja.



7. ábra: A mért felületi keménység értékek (balra) és keresztmetszeti keménységlefutás (jobbra)

A mérések alapján látható, hogy a titán minták keménysége igen hamar lecsökken a felületen mért értékekhez képest, vagyis a diffúziós zóna kicsi. A kezelési idő növelésével a kemény réteg megnövelhető. Erre különösen az ASPN_Gr2 esetében lehet szükség.

Az egyes mintákon jól összehasonlítható a korróziós vizsgálat előtti és utáni állapot közötti különbség (2. ábra). Fontos megemlíteni, hogy a nitridált mintákon eltérések mutatkoztak a felületi topográfiában és a korrózió megjelenésében is a próbatestek különböző pontjain.



8. ábra: Pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek a titán mintákról korróziós mérés előtt (fent) és után (lent)

A felvételeken látható, hogy a DCPN és ASPN_1.0330 mintákon durvább felület alakult ki, mint a másik két próbatesten, továbbá az ASPN_1.0330 mintán lyukkorróziós nyomokat lehet felfedezni. A nem kezelt és az ASPN_Gr2 próbatesteken jelentős különbség nem figyelhető meg a korrózió előtti és utáni mérések között, noha a felület textúrája nem egyenletes. Ez abból következhet, hogy a titánt nehéz mechanikus úton polírozni.

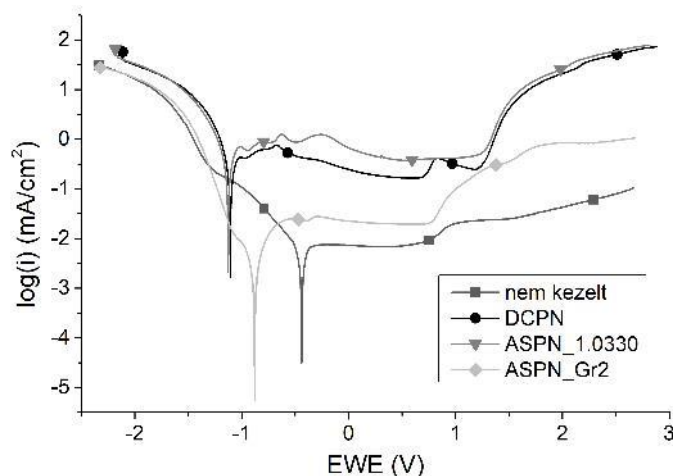
Az EDS mérések eredményét mutatja a 2. táblázat.

2. táblázat: A próbatestek anyagösszetétele korróziós teszt előtt és 24 óra bemelegítési idő után

Elem (m/m%)	nem kezelt		DCPN		ASPN_1.0330		ASPN_Gr2	
	vizsgálat előtt	24 h után	vizsgálat előtt	24 h után	vizsgálat előtt	24 h után	vizsgálat előtt	24 h után
Ti	83,18	81,11	72,77	64,97	11,19	10,42	85,21	67,59
Al	6,10	6,10	4,56	4,27	0,18	0,15	6,72	5,31
V	4,33	4,03	3,35	3,19	0,91	0,75	3,77	2,70
O	6,15	8,31	10,55	15,00	7,34	5,85	-	17,42
Si	0,24	0,45	-	0,92	-	1,61	1,14	0,68
N	-	-	7,47	6,60	7,40	5,90	3,16	5,34
Fe	-	-	1,30	5,05	72,98	74,21	-	-
Na	-	-	-	-	-	0,61	-	0,95
Mn	-	-	-	-	-	0,50	-	-

Megfigyelhető, hogy a legkisebb változás a nem kezelt mintán látható, viszont az ASPN_1.0330 mintán jelentős vas található a felületen (2. táblázat), amely alátámasztja a mikroszkópos felvételeken megfigyelhető lyukkorróziót. A vas feltehetőleg az ötvözetlen acél aktív ernyőről került a mintára. A Ti6Al4V_ASPN_2 mintán ezzel összhangban nem található vas.

A próbatestek 24 óra bemerítés után kapott Tafel-görbéit mutatja a 3. ábra.



9. ábra: A vizsgált minták Tafel-görbéi 24 óra bemerítés után 0,9 m/m%-os NaCl oldatban

A Tafel-görbéről leolvasott eredmények alapján meghatározható a korróziósebesség (3. táblázat).

3. táblázat: A vizsgált minták korróziósebességeinek összehasonlítása 24 óra bemerítés után

Minta jele	Paraméterek		
	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	V_{corr} (mm/év)
nem kezelt	-445,331	2,592	0,0217
DCPN	-1099,855	160,062	0,7720
ASPN_1.0330	-1138,024	251,860	1,4566
ASPN_Gr2	-880,559	6,667	0,0542

Összefoglalva, korróziós szempontból a vizsgált minták közül a nem kezelt próbatest bizonyult a legjobbnak, viszont ezt közvetlenül követte az ASPN_Gr2 próbatest, amelynek nemcsak a korróziós tulajdonságai kiemelkedők, hanem keménysége is növekedett a nitridálás hatására.

Következtetések

A kutatás kimutatta, hogy megfelelő paraméterekkel a plazmanitridálási eljárás alkalmas a Ti-6Al-4V ELI anyag mechanikai tulajdonságainak javítására a biokompatibilitás megőrzése mellett, ehhez azonban mindenképp titán alapanyagú ernyőt szükséges alkalmazni, amely nagy költségekkel jár.

Köszönetnyilvánítás



A kutatás az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-18-2 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának támogatásával készült.

Irodalom

- [1] Goharian A: *Trauma plating systems*. 1st ed. Amsterdam (Netherlands): Elsevier; 2017. Chapter 1.4, Clinical Concepts; p. 183-881.
- [2] Xuanyong L - Paul KC - Chuanxian D: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci Eng R Rep*. 2005 Jan 13;47:49-121.
- [3] Sobiecki JR - Wierzchon T - Rudnicki J: The influence of glow discharge nitriding, oxynitriding and carbonitriding on surface modification of Ti-1Al-1Mn titanium alloy. *Vacuum*. 2002;64:41-46.
- [4] Samanta A et al: Nano- and micro-tribological behaviours of plasma nitrided Ti6Al4V alloys. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2018;77:267-294.
- [5] Yildiz F et al: Plasma nitriding behaviour of Ti6Al4V orthopaedic alloy. *Surf Coat Technol*. 2007 Aug 16;202:2471-2476
- [6] Hosseini SR - Ahmadi A: Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti 6Al 4V alloy. *Vacuum*. 2012 Jun 7;87:30-39.
- [7] Mubarak Ali M et al: Influence of plasma nitriding on fretting wear behaviour of Ti-6Al-4V. *Tribol Int*. 2009 May 27;43:152-160.
- [8] Asri RI et al: Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2017 Apr 20;77:1261-1274.
- [9] Cadosch D et al: Metal is not inert: Role of metal ions released by biocorrosion is aseptic loosening – Current concepts. *J Biomed Mater Res*. 2009 Oct 16;91A:1252-1262.
- [10] Dilea M et al: Comparison between corrosion behaviour of implant alloys Ti6Al7Nb and Ti6Al4Zr in artificial saliva. *Mater Corros*. 2013;64(6):493-499.
- [11] Gunawarman et al: Corrosion resistance of new beta type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in artificial saliva solution. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*. 2018;352:[7 p].
- [12] Yilbas BS et al: A study of the corrosion properties of TiN coated and nitrided Ti-6Al-4V. *Corros Sci*. 1995;37(10):1627-1636.
- [13] Galvanetto E et al: Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in hydrochloric acid solutions. *Corros Sci*. 2002;44:1593-1606.
- [14] Fossati A et al: Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in nitric acid solutions. *Corros Sci*. 2004;46:917-927.
- [15] Wood MM - Warshaw EM: Hypersensitivity reactions to titanium: diagnosis and management. *Dermatitis*. 2015 Jan-Feb;26(1):7-25.
- [16] Polmear I et al: *Light alloys: metallurgy of the light metals*. 5th ed. Butterworth-Heinemann;2017. Chapter 7, Titanium Alloys; p. 369-460.