

Razvoj biokompatibilnih implantatov

Development of Biocompatible Implants

M. Torkar¹, L. Vehovar, IMT Ljubljana
M. Leban, ZRMK, Ljubljana
B. Rjazancev, Bolnišnica Jesenice

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-10-15

Podana so izhodišča, katerim mora ustrezati nerjavno jeklo, da je zagotovljena biokompatibilnost. Z različnimi korozijskimi metodami je bila izvršena primerjava korozijske odpornosti jekla AISI 316L, dveh nerjavnih jekel s sestavo blizu AISI 316L in zlitine Ti6Al4V. Z utopnim kovanjem so bila izdelana stebila za nadaljnje preizkušanje.

Ključne besede: nerjavno jeklo, biokompatibilnost, korozijski preizkusi, implantat

The demands for the biocompatibility of stainless steel are shown. Corrosion resistance of AISI 316L stainless steels was compared with two stainless steels with composition near AISI 316L as well as Ti6Al4V alloy. The test samples of joint prostheses were die forged for further tests.

Key words: stainless steel, biocompatibility, corrosion test, implant

1 Uvod

Biokompatibilni materiali pridobivajo na svojem pomenu, saj je z razvojem ortopedije vse več implantatov, ki jih vgrajujejo v človeško telo¹.

Telesna tekočina predstavlja agresiven korodirni medij. Kovinski ioni, ki migrirajo po tkivu, lahko povzročijo vnetja, zato je potrebno njihovo koncentracijo v telesu močno zmanjšati. To je mogoče z izboljšanjem korozijske odpornosti nerjavnih jekel ali z uporabo drugih zlitin ter keramike.

Za implantate se največ uporablja avstenitno nerjavno jeklo AISI 316 L, ki je legirano z 2 do 3% Mo, kar poveča odpornost proti kloridnim ionom, za izboljšanje mehanskih lastnosti pa se uveljavlja tudi legiranje z dušikom^{2,3}. Pomembni postajajo tudi različni postopki za utrjevanje površine implantatov, eden od takih je na primer ionsko nitriranje^{4,5}.

Namen raziskave je bil korozijski preizkus nerjavnih jekel in titanove zlitine. S preizkusi naj bi ugotovili, kako razlike v mikrostrukturi vplivajo na njihove korozijske lastnosti v mediju, ki je blizu razmeram v človeškem telesu.

Iz preiskovanega materiala so bili izdelani z utopnim kovanjem izkovki (slika 1) za nadaljnje preiskave.

Jeklo je bilo nato prekovan v palice, iz njih pa so bili v utopu kovani izkovki stebel in krogel za femoralne glave.

Nekatere vzorce smo tudi ionsko nitrirali v pulzirajoči plazmi.

Izvršene so bile metalografske preiskave in opravljeni različni korozijski preizkusi, s katerimi smo preve-



Slika 1: Neobdelan in delno obdelan izkovek
Figure 1: Wrought and rough-machined forging

¹ Dr. Matjaž TORKAR
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
1000 Ljubljana, Lepi pot 11

Tabela 1: Kemična sestava preiskovanih jekel**Table 1:** Chemical composition of steel

Material	Kemična sestava (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb
AISI 316L	0,034	0,39	1,24	0,036	0,021	17,1	10,4	2,27	-	-
BIO-2	0,008	0,34	1,74	0,024	0,006	18,5	15,6	3,24	0,168	0,043
BIO-4	0,028	0,42	1,81	0,032	0,004	17,5	14,3	3,07	-	0,047

rili občutljivost jekla na jamičasto in špranjsko korozijo, skladno z zahtevami standarda ASTM F746-87.

Korozijske preiskave so bile izvršene na pasiviranih in nepasiviranih vzorcih. Pasivacijo v 30% HNO₃, segreti na 50°C, priporočajo proizvajalci implantatov. Preiskave so bile narejene pri temperaturi 37°C v Hanksovi raztopini, ki je po svojih lastnostih še najbližja tekočini v človeškem telesu.

Za primerjavo so bile izvršene preiskave tudi na titanovi zlitini Ti6Al4V.

3 Rezultati

V raziskavi smo uporabili jekla s sestavo, ki je prikazana v **Tabeli 1**.

Optična mikroskopija je pokazala, da je osnovna mikrostruktura nerjavnega jekla AISI 316L avstenitna z 3-4% δ ferita, v gašenem stanju pa je delež δ ferita okrog 1%.

Nerjavno jeklo BIO-2 ima avstenitno mikrostrukturo, podobno je tudi pri jeklu BIO-4, ki ima v avstenitni osnovi še okoli 3% ferita δ.

Rezultati korozijskih preiskav nepasiviranih, pasiviranih in nitriranih vzorcev so podani v **Tabeli 2 in 3**.

Vse zlitine, z izjemo nitriranih, se v Hanksovem mediju pasivirajo. Predhodno pasivirano stanje dviguje potencial zlitin v pasivno - žlahtnejše področje, zato so porušitveni (E_p) ali korozijski (E_{kor}) potenciali višji in so zato korozijske hitrosti, ki so prikazane v **Tabeli 3** izjemno nizke. Gašenje materiala ugodno vpliva na korozijsko odpornost.

BIO-2 in BIO-4 imata boljšo korozijsko odpornost kot AISI 316L, kar je razumljivo, saj ima AISI 316L nižji delež kroma in niklja, ki sta odločujoča pri tvorbi pasivnosti.

Nitrirana površina ne omogoča pasivacije, vendar pa so korozijski tokovi razmeroma majhni, tako da lahko presodimo, da so korozijske hitrosti reda velikosti nekaj stotink milimetra na leto. Izkazalo se je, da prisotnost ferita δ v jeklu pomeni inicialna mesta za korozijo.

Špranjsko in jamičasto korozijo materialov smo izvajali v 0,9% raztopini NaCl pri temperaturi 37°C in po iniciaciji jamic pri potencialu 800 mV.

Popolno odpornost proti jamičasti in špranjski koroziji ima zlitina Ti6Al4V. Primerjava BIO-2 in BIO-4 pokaže, da je pri BIO-2 manj napadenih mest, vendar so ta izrazitejša. Podobno je z jamicami. Nekoliko slabše se pri obeh testih vede jeklo AISI 316L.

Tabela 2: Porušitveni potencial (E_p) in korozijski potencial (E_{kor}) za nepasivirane vzorce, izpostavljene v Hanksovem mediju, pH 7,0, pri temperaturi 37°C

Table 2: Pitting potential (E_p) and corrosion potential (E_{kor}) of nonpassivated samples in Hank's medium, pH 7.0 at 37°C

Material	E_p (mV) nepasivirano	E_{kor} (mV) nepasivirano
AISI 316L	137	-271
AISI 316L gašeno	176	-262
BIO-2	283	-244
BIO-4	330	-238
BIO-4 nit.(36h)	-	-254
BIO-4 nit.(3h)	-	-267
Ti6Al4V	1170	-515

Kritični potencial jamičenja je tisti, pod katerim je repasivacija jamic še možna, nad njim pa jamičasta korozija napreduje.

Pri raziskavah ciklične polarizacije se je pokazala velika selektivnost te metode. Med pasiviranimi materiali kaže največjo sposobnost repasivacije BIO-2, ki tvori stabilne pasivne plasti. To pomeni, da obstaja majhna možnost za nastajanje jamičaste korozije na mestih, kjer je pasivna plast poškodovana. Slabše vedenje BIO-4 je predvsem posledica prisotnosti ferita δ. V njegovi okolici je delno osiromašena matrica s kromom, ki je glavni nosilec pasivnosti.

Tabela 3: Porušitveni potencial (E_p) in korozijski potencial (E_{kor}) za pasivirane vzorce, izpostavljene v Hanksovem mediju, s pH 7,0, pri temperaturi 37°C

Table 3: Pitting potential (E_p) and corrosion potential (E_{kor}) of passivated samples in Hank's medium, pH 7.0 at 37°C

Material	E_p (mV) pasivirano	E_{kor} (mV) pasivirano
AISI 316L	423	-177
AISI 316L gašeno	895	-166
BIO-2	966	-212
BIO-4	1007	-136
BIO-4 nit.(36h)	-	-
BIO-4 nit.(3h)	-	-
Ti6Al4V	1110	-212

Tabela 4: Korozijske hitrosti predhodno pasiviranih vzorcev

Table 4: Corrosion rate of passivated samples

Material	Medij	Korozijska hitrost (mm/leto)
AISI 316L	Hank's	0,000888
AISI 316L gašen	Hank's	0,000569
BIO-2	Hank's	0,000591
BIO-4	Hank's	0,000406
Ti6Al4V	Hank's	0,000523

Preiskava odpornosti materialov proti interkristalni koroziji z metodo anodne reaktivacijske polarizacije je pokazala, da so vsi preiskovani materiali odporni proti interkristalni koroziji.

Tabela 5: Kritični potencial jamičenja (E_{krit}) za preiskovane materiale
Table 5: Critical pitting potential (E_{krit}) of test materials

Material	E_{krit} (mV)
AISI 316L	-25
AISI 316L gašeno	-50
BIO-2	100
BIO-4	100
Ti6Al4V	odporen

4 Sklepi

Raziskava je pokazala, da imata jekli BIO-2 in BIO-4 boljšo korozijsko odpornost kot AISI 316L, kar je posledica višje vsebnosti kroma in niklja, ki sta odločujoča pri tvorbi pasivnosti.

Korozijski preizkusi na ionsko nitriranih vzorcih so pokazali, da nitrirana površina ne omogoča pasivacije. Prisotnost ferita δ v jeklu pomeni inicialna mesta za jamičasto korozijo.

Preizkus špranjske in jamičaste korozije materialov je pokazal popolno odpornost zlitine Ti6Al4V. Pri BIO-2 je

manj napadenih mest kot pri BIO-4, vendar so ta izrazitejša. Podobno je z jamicami. Nekoliko slabše se vede jeklo AISI 316L.

Pri ciklični polarizaciji se slabše vede BIO-4, kar je posledica prisotnosti ferita δ in osiromašenja njegove okolice s kromom, ki je nosilec pasivnosti.

Anodna polarizacija je potrdila, da so vsi preiskovani materiali odporni proti interkristalni koroziji.

Zahvala

Zahvaljujem se Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije za sofinanciranje te raziskave.

5 Literatura

- ¹ D. F. Williams: *Advanced applications for materials implanted within the human body*, *Material Science and Technology*, 3, 1987, 797-806
- ² P. Müller, C. Rodig: Aushärtungsverhalten von kalt umgeformtem Implantatstahl X2CrNiMoN18.12, *Neue Hütte*, 34, 1989, 378-381
- ³ P. Pant, P. Dahlman, W. Schlump, G. Stein: A new nitrogen alloying technique - a way to distinctly improve the properties of austenitic steel, *Steel research*, 58, 1987, 18-25
- ⁴ M. Torkar, V. Leskovšek, B. Rjazancev: Pulsed plasma nitriding of stainless steel, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 3-4, 413-416
- ⁵ M. Torkar, V. Leskovšek: Nitriding of steel for medical implants in pulsed plasma, *11th European Conference on Biomaterials*, 10.-14. sept. 1994, Pisa, Italija, Abstracts Last minute posters, LM 17, 38