

BALÁZS TIBOR – DOBRÁNSZKY JÁNOS

Az implantátumok fémes bioanyagai

Az anyagtudományi kutatás-fejlesztés egyik fontos mozgatórugója a folyamatosan megújuló és bővülő emberi gyógyászati célok elérésére való törekvés. Ennek hatására fejlődnek látványosan a bioanyagok, amelyek egyik fontos csoportját képezik a fémes anyagok. A cikk bemutatja az emberi testbe beültetésre kerülő eszközök fémes bioanyagainak néhány fontos csoportját, a rozsdamentes acélokat, a kobalt- és a titánötvözeteket, azok anyagtulajdonságainak és felhasználói sajátosságainak kapcsolatát.

Bevezetés

Az emberek gyógyításában a manapság „implantátum” gyűjtőnévvel illetett eszközök alkalmazásáról évezredek óta beszélhetünk. Az implantátumok és az alkalmazásukhoz szükséges eszközök, szerszámok előállítására szolgálnak a bioanyagok. A rezet és a bronzot egészen a 19. század közepéig használták ilyen célra, de a biológiai összeférhetlenségük felismerésével az arany, az ezüst, valamint az elefántcsont lett a mérgező réz helyett az eredményes kezelések anyaga. Kifejlesztésük után egyre jelentősebb szerepet kezdtek játszani a korrózióálló acélok és más ötvözetek, majd a kerámiák: az első „modern” csípőizületi protézist bő hetven évvel ezelőtt készítették, a Vitallium névre keresztelt kobaltötvözetből. 1970 után kezdték el kutatni az élő szövetekkel semleges kerámiák alkalmazhatóságát.

A tapasztalatok azonban rámutattak arra is, hogy az implantátumok anyagának gyakran nagyon is aktív kapcsolatba kell kerülnie az élő szövetekkel ahhoz, hogy az implantátum tartósan be tudja tölteni feladatát. Ez a felismerés vezetett az első bio-

aktív anyagok – a bioüveg és a hidroxipapatit – kifejlesztéséhez. A szív- és érrendszeri betegségek sebészeti (40 éve), majd invázió radiológiai (25 éve) terápiájának térhódítása pedig szorosan összefügg azazal, hogy a diagnosztikai berendezések mellett robbanásszerű fejlődés kezdődött a polimer bioanyagok terén.

A definíció igényével: a „bioanyag” az orvosi eszközökben használt olyan élettelen anyag, amely ki van téve a biológiai rendszerrel való kölcsönhatásnak [1], de elméletileg minden anyagot bioanyagnak tekinthetünk, amelynek orvosi alkalmazásban szerep jut. A kifejezeten a bioanyagokra irányuló kutatások felségterülete a bioanyag-tudomány. Az élő szervezettel való kölcsönhatások minősítésére vezettek be egy, a bioanyagokra vonatkozó alapvető fontosságú fogalmat: ez a biokompatibilitás. A biokompatibilitás – magyarul nevezhetjük bioösszeférhetőségnek – mint anyagtulajdonság azt fejezi ki, hogy az élő szervezettel való kölcsönhatásban az anyag orvosilag kedvezően viselkedik. Számszerűsíthető jellemzése, mérése azonban mindmáig nincs megoldva, és igen valószínű, hogy általános értelemben nem is lehetséges.

Dobránszky János a BME-n szerzett gépészmérnöki oklevelet 1986-ban. 1987-től az MTA-BME Fémtechnológiai Kutató-csoportban (BME Anyagtudományi és Technológia Tanszék, ATT) dolgozik, mint kutatómérnök.

Balázs Tibor 2005-ben szerzett gépészmérnöki oklevelet a BME-n. Jelenleg a Biotronik Hungária Kft.-nél dolgozik az elektroterápiás eszközök mérnök-szakértőjeként, és PhD-hallgató a BME ATT-n.

A továbbiakban áttekintjük a bioanyagok néhány jellegzetes csoportját, a bioanyag mivoltukból fakadó sajátos tulajdonságaikat és főbb alkalmazásait, de előbb érdemes néhány jellemző adattal rámutatni a piaci dimenziókra. 2000-ben az USA 1 400 milliárd dolláros egészségügyi piacán 77 milliárdot tett ki az orvosi eszközök és 9 milliárdot a bioanyagok (gyártási alapanyagok) forgalma. Az ortopédiai implantátumok és a kardiovaszkuláris terápia eszközei egyaránt 5-6 milliárd dolláros piacot képviseltek [2]. Ha termékeket nézünk, 30 millió kontaktlencse, 100 ezer szívbillentyű, 400 ezer pacemaker, 200 millió katéter, másfélmillió koszorúér-tágítótétét (sztent), 250 ezer csípőprotézis és csaknem egymillió fogászati implantátum került felhasználásra. S végül még egy üzleti adat: 2008-ra az USA egészségügyi piaca a 2000. évinek a 171%-ára növekedett [3].

A bioanyagok történetéből

Ma már teljesen természetes, hogy valamely új anyag bioanyagként való alkalmazhatóságát komoly tudományos kutatás előzi meg, de az emberiség történelme során ez csak alig néhány évtizede van így. Évezredek óta a bioanyaggá válás legjellemzőbb kezdetét az jelentette, hogy a harci sérültek túlélték egy lövedéknek az el nem távolítását. A kilencezer évesre becsült „kennewicki ember” maradványaiban a csípőcsontba fúródott lándzsahegyet találtak, és a világháborúk sebesültjei között is azok lettek a tartós túlélők, akik rozsdamentes acél repeszdaraboktól sérültek meg. A maják kagylóhéjból készült fogpótlásokat használtak, és a galliai leletek is fejlett fogpótlási gyakorlatról tanúskodnak. A sebek összevarrására fémzárlakat (aranyat) először a görögök alkalmazták. Kétszáz éve ólomhuzallal, 1849-ben ezüsthuzallal végeztek sikeres operációkat, no-

ha ekkor még a sterilizálás jelentőségét sem ismerték.

A kontaktlencse elvét Leonardo da Vinci éppen ötszáz éve dolgozta ki; az első üveg kontaktlencse 150 éve született meg, míg a műanyag (PMMA) lencsét 70 éve fejlesztették ki. Az első biokompatibilitási kutatásokat 1829-ben végezte *H. S. Levert*: arany, ezüst, ólom és platina próbadarabokat ültetett be kutyákba. 1886-ban nikkelezett csontrögzítő acélszavarkat vizsgáltak. Az első csípőprotézist 1891-ben ültették be (sikertelenül), anyaga elefántcsont volt. Az 1920-as években többen publikálták a fémek szöveti reakcióira vonatkozó eredményeiket: vas, acél, Cu, Mg, alumínium-ötvözet, Zn, Ni, Au, Ag, Pb, Cr-Ni-Mo rozsdamentes acél és Co-ötvözetek voltak a vizsgált anyagok. Az első „igazi” bioanyagot, a „Vitallium” nevű kobaltötvözetet (65Co-30Cr-5Mo) 1929-ben fejlesztették ki fogászati célból.

A műanyagok mint bioanyagok használata a nylon sebvarrófonalként való alkalmazásával kezdődött 1941-ben, bár a celofán érsebészeti alkalmazásáról már korábban is írtak. A nylon (poliamid), a polietilén, a celofán, az akrilüvegek (plexi), a teflon és a többi, eredetileg általában a repülőgép- és autógyártás céljára kifejlesztett anyagok – mint pl. a szilikonok, a poliuretánok, a titán és a rozsdamentes acél – is gyorsan bekerültek a bioanyagok közé a II. világháború után.

A bioanyagok csoportosítása

A bioanyagokat a klasszikus szakmai rendszerezés szerint öt fő csoportra oszthatjuk: biopolimerek, fémes bioanyagok, biokerámia, természetes bioanyagok, és amennyiben két vagy több anyagcsoport tagjai társulnak egy alkalmazásban, társított bioanyagok vagy biokompozitok. Az utóbbi évtizedben azonban olyan jelentősen fejlődött és specializálódott a bioanyagok felhasználása és választéka, hogy a hagyományos osztályozás mellett indokolt egy fino-

mabb rendszerezést is alkalmazni, amelyben a következő bioanyagcsoportokat különítjük el:

- polimerek, pl. polietilén-tereftalát, poliamid, polimetil-metakrilát;
- szilikon bioanyagok, pl. polidimetil-sziloxán (kontaktlencse), szilikongumi;
- orvosi szálak és textíliák, pl. poliészter, felszívódó szálak (PGA, PDS), alginátok;
- hidrogélek, pl. polivinil-alkohol, polietilén-glikol, PNVP, PHEMA;
- környezetérzékeny biopolimerek, pl. polivinil-metiléter, metilcellulóz;
- felszívódó, lebomló anyagok, pl. poliglikolsav, politejsav, polikaprolakton;
- természetes anyagok, pl. selyem, kollagén, zselatin, cellulóz, DNS;
- fémes bioanyagok, pl. vasalapú ötvözetek, Co-ötvözetek, titánötvözetek;
- kerámiák, üvegek, üvegkerámiák, pl. alumínium-oxid, kalcium-foszfát;
- pirolitikus karbon (PyC);
- kompozitok;
- tapadásmentes felületek, pl. PEG (polietilén-glikol);
- textúrás és porózus anyagok.

Fémes bioanyagok

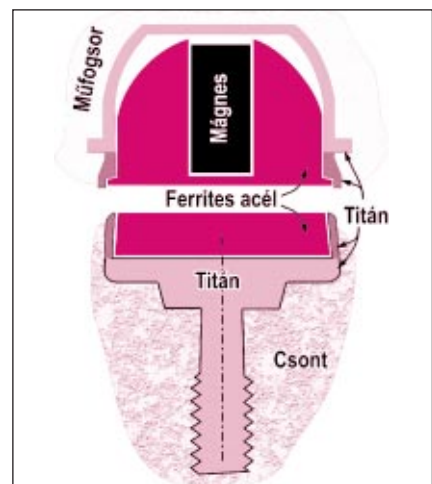
A bioanyagok között mind orvosi, mind gazdasági szempontból igen nagy jelentőséget képviselnek a fémes anyagok. A sebészeti és egyéb implantátumok anyagaira világszerte saját szabványokat dolgoztak ki, amelyek a rendes ipari felhasználásoktól némileg szigorúbban rögzítik a kémiai összetételre, mikroszerkezetre és mechanikai tulajdonságokra vonatkozó előírásokat. Magyarországon az MSZ EN 12006 szabványsorozat foglalja össze a szívbillentyű-helyettesítők, az érprotézisek, az endovaszkuláris eszközök, az MSZ EN ISO 14602 a csontösszekötő implantátumok, az MSZ EN ISO 21535 a csípőizületet helyettesítő implantátumok, az MSZ EN ISO 25539-2 a vaszkuláris sztentek (értágító betétek) anyagaira és jellemzőire vonatkozó előírásokat; szinte mindegyik szabvány

legújabb kiadása 2009-ben jelent meg.

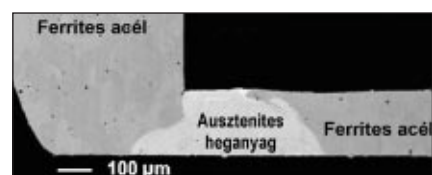
A fémes bioanyagok körében a rozsdamentes acélok, a kobaltötvözetek, a titánötvözetek, az amalgámok és a nemesfémötvözetek jelentik a legnagyobb csoportokat. A nemesfémötvözetek és az amalgámok bemutatása nem igazán fér bele ennek a cikknek a kereteibe. A Ti- és Co-ötvözetekre is csak rövid említés szintjén van mód; ám utóbbiak vonatkozásában nem éri veszteség a tisztelt olvasót, ugyanis egy kitűnő Kohászat-cikk részletesen foglalkozott a kobaltötvözetek bioanyagok alkalmazásaival [4], és a titánról is talál az olvasó részletes ismertetést e lap 2004/1-es számában. A továbbiakban tehát főleg a fennmaradó anyagcsoportot – rozsdamentes acélokat – tekintjük át.

Ferrites rozsdamentes acélok

A rozsdamentes acélok közül implantátumok anyagaként korántsem csak az ausztenites acélokat alkalmazzák, jóllehet ezek a legismertebbek és a leginkább elterjedtek. A ferrites korrózióálló acélok bioanyagként való alkalmazásának egyik legnagyobb területe a fogászati klinikai gyakorlat, ahol versenyeznek egymással a beültetett és a kivehető fogpótlások. A mágneses rögzítésű műfogsorok gyártásához



■ 1. ábra. „Maxi Magnet” típusú, mágneses rögzítésű műfogsor rögzítési elve



■ 2. ábra. Lézersugaras hegesztéssel lezárt burkolat mágneses műfogsoron

1. táblázat. Fogászati célú ferrites rozsdamentes acél bioanyagok kémiai összetétele

Jelölés	MSZ EN jel	C	N	Cr	Ni	Mo	Egyéb
AISI444	~1.4521	0,025	0,035	19	1	2	0,6 Nb+Ti
XM27	-	0,002	0,01	26	<0,15	2	0,02 Cu
447J1	~1.4592	0,01	0,015	30	-	2	
AUM20	-	0,01	-	19	-	2	0,2 Ti
AISI 416	1.4005	0,12	-	13	-	-	S > 0,15
AISI 630	1.4542	0,07	-	17	4	-	4 Cu, 0,4 Nb+Ta

felhasznált anyagok között fontos feladatot töltenek be a ferrites korrózióálló acélok. Acélköpeny védi a korróziótól a keménymágnesség, valamint mágneskoszorúként szolgál, növelve a mágneses rögzítőerőt, amint azt az 1. ábra mutatja [5]. Ez utóbbi hatást nem tudják biztosítani az ausztenites acél- vagy titánötvözet burkolatok, amelyek szintén elterjedtek. A rögzítést biztosító keménymágnesség burkolatát több elemből hegesztik össze lézersugaras mikrohegesztéssel (2. ábra).

A mágneses rögzítésű műfogsoroknál alkalmazott acélok jellemző ötvözöttségét az 1. táblázat adatai mutatják. A Ti-nal és Nb-mal stabilizált 444-es jelű ferrites acélt esetenként a szuperferrites acélok csoportjába sorolják, ugyanis a 2% Mo-tartalma miatt kiváló a lyukkorrózióval szembeni ellenállása. A 26% Cr-tartalmú szuperferrites acélt az amerikai Allegheni Ludlum fejlesztette ki, és a SUS XM27 változatot a Nippon Koshuha Steel gyártja. A 447J1 acél a nikkelmentes szuperferrites acélok Japánban gyártott változata. Az AUM20 márkanévű acélt az Aichi Steel fejlesztette ki, érdekessége, hogy a Mn-tartalma is csak 0,02%.

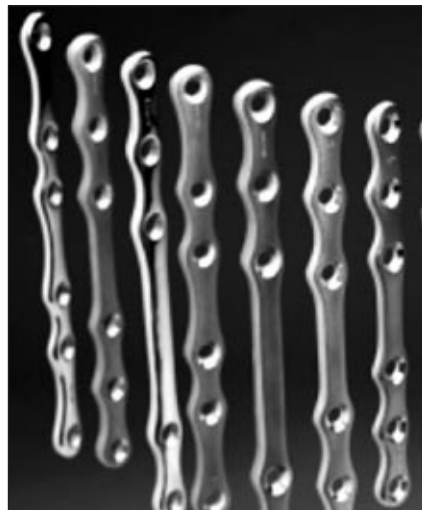
Az AISI 416 (1.4005) acél valójában martenzites korrózióálló acél, a legjobban forgácsolható rozsdamentes acélként emlegetik, amely technológiai sajátosságot a növelt S-tartalom is javítja. A 630 (1.4542) acél szintén nem a ferrites acélok csoportjába tartozik, hanem a kiválóan keményedő rozsdamentes acélok leginkább elterjedt típusa.

A mágneses fogsorrögzítők lyukkorróziós hajlamát 0,9%-os NaCl-oldatban ellenőrizték japán kutatók, és az elvégzett vizsgálatok szerint az összes, az 1. táblázatban megadott ferrites acél lyukkorróziós potenciálja nagyobb volt, mint a 316LVM (1.4441) típusú, Mo-nel is ötvözött ausztenites acélé [6], amely talán a leginkább elterjedt bioanyag. Hasonló eredményt mutattak azok a Hanks-féle fiziológiás oldatban végzett biokompatibilitási vizsgálatok is, amelyeket nióbbiummal stabilizált 28Cr-4Ni-2,5Mo (1.4575) típusú szuperferrites acélon, 21Cr-2,5Mo-5,5Al-0,4Y-0,4Ti ötvöztetésű Incoloy MA956 ötvözetben végeztek [7].

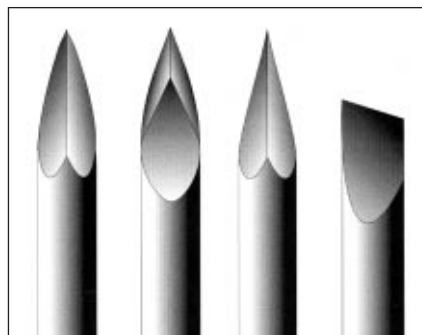
Ausztenites rozsdamentes acélok

A rozsdamentes acélok körében bioanyagként is a legismertebbek az ausztenites acélok. Alaptípusuk, a 0,1% C-, 18,5% Cr-,

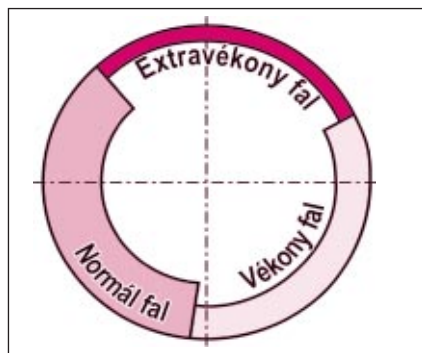
8,5% Ni-tartalmú AISI 302-es (1.4319) bioanyagként való alkalmazása igen széles körű. Orvosi tűk, injekciós tűk, vérvételi lándzsák, katéterek, vezetődrótok, rugók anyagként elterjedten használják az olcsósága mellett azért is, mert a szilárdsága – a nagyobb széntartalomnak köszönhetően – meghaladja az AISI 304 (1.4301) és a 304L (1.4306) típusokét. A korróziós vizsgálatok szerint 0,9%-os NaCl-oldatban mindössze néhány nap alatt bekövetkezik a



■ 3. ábra. Csontrögzítő lemezek 316LVM (1.4441) típusú acélból



■ 4. ábra. Vérvételi lándzsák csúcsának különféle típusai



■ 5. ábra. Az ovostechnikai csövek falvastagságosztályainak vázlata

304-es acél lyukkorróziója, ezért ma már csak egyszer használatos eszközöket és nem beültetésre szánt rögzítőket gyártanak belőle. A 18Cr-8Ni ötvöztetésű acélt azonban évtizedeken át, pl. a 3. ábrán látható ortopédsebészeti implantátumok anyagként is alkalmazták az 1926-os kipróbálása után. Egy 40 év után explantált Sherman-féle csontrögzítő lemezen semmilyen korróziós károsodást nem észleltek [8].

A kisebb széntartalmú (C < 0,08%) és némileg nagyobb Cr- és Ni-tartalmú ausztenitesacél-típusok alkalmazási területe ma már szintén kizárólag az orvosi eszközök gyártása: injekciós tűk, kanülök, katéterek, vezetődrótok anyagként használják, az esetek döntő többségében cső vagy huzal formában (4. ábra). A csőtermékek méretválasztéka 0,30 mm-es külső átmérőnél és 0,08 mm-es falvastagságnál kezdődik.

A gyártók közötti verseny egyik fontos területe a méretpontosság és a belső felület minősége, amelyek különösen a vékony falú csöveknél (5. ábra) jelentenek nagy kihívást a gyártók számára, igaz, nem elsősorban ezeknél az anyagoknál, hanem az implantátumként felhasznált csöveknél. A volfrámkarbid anyagú úszó tűskével végzett hideghúzás biztosítja a legjobb minőséget.

A kristályhatármenti korrózió elkerülése érdekében a leghatékonyabb megoldásnak a széntartalom csökkentése bizonyult. Mintegy 25-30 éve a kohászati technológiák fejlődésével világszerte elterjedt az 1954-ben kidolgozott AOD-eljárás alkalmazása, így az extrakis C-tartalom biztosítása általánossá vált. Az ausztenites acél bioanyagok körében is sokat javult az implantátumok bioösszeférhetősége a kisebb C-tartalmú és a vákuumos átolvasztás révén kisebb szennyezőanyag-tartalmú acélok kifejlesztésének köszönhetően. A C-tartalom 0,02%, a foszfortartalom 0,02%, a kéntartalom 0,01% alá csökkentése általánosan megfigyelhető. Az elterjedtebb amerikai szabványos jelölésükkel 304L, 304LV típusú acélokat az olcsóbb fogászati alkalmazásokban már kivehető protézisek anyagként is alkalmazzák, nem csak orvosi eszközök gyártására.

A jelenlegi orvosi gyakorlatban az implantátumok anyagaként használt ausztenites acélok a Mo-ötvöztetésű 1.4571-es típusal kezdődnek, amelyeknek elterjedt amerikai szabványos jele: AISI 316L. A bioanyagként felhasznált típusokat vákuumos átolvasztással kezelik, és ez az acél jelölésében is megjelenik: 316LVM (1.4441). Ez az acél 2,5% Mo-t is tartalmaz, és ennek



■ 6. ábra. Csontcsavarok és csontlemezek

közönhetően jelentősen nagyobb a lyuk-korrózióval szembeni ellenállása a Momentes típusokhoz képest. A homogén ausztenites szerkezetet a nikkel mennyiségének 13-14%-ra növelése biztosítja. Tekintettel a fokozott korrózióállóságára és az ebből adódóan jobbnak ítélt biokompatibilitására, a 316LVM acélt nyugodtan nevezhetjük a hagyományos implantátumanyagok vezérlőanyagának. Sebvarróhuzalként (0,07 mm vastagságtól), sebhornok, tágitók, kampók, lapocok, csonttrögítők csavarok, csontlemezek, tűk stb. anyagként széles körben használják (6. ábra). A csípőprotéziseknek talán mindmáig a legelterjedtebb anyaga: szilárdsága ugyan mérsékelt, de szívóssága, önthetősége, alakíthatósága, forgácsolhatósága, elektropolírozhatósága mind kiváló. A kifáradás azonban ennek ellenére bekövetkezhet, mint pl. a 7. ábrán látható csípőprotézisnél [9].

Az ausztenites acél implantátumoknál – az ortopédsebészeti bioanyagok esetében különösen – fontos szerepet játszik a szemcseméret, amelynek csökkenése növeli a szilárdságot is és a kifáradással szembeni ellenállást. A szemcseméretre lényeges hatást gyakorol a gyártási folyamat: a kristályosodás, a hidegalakítás, a lágyítás, az újrakristályosodás. A hidegalakítás nagyon erősen kihat a szilárdságnövekedésre (8. ábra). A csontcsavaroknál, csonttrögítők lemezeknél a hidegen húzott vagy hengerelt előgyártmányok szemcséi erősen texturáltak, ami előnyös a főtérhelés elviselésére.

A hidegalakításnak ugyanakkor lehet egy másik lényeges hatása is, nevezetesen az alakítási martenzit kialakulása a homogén ausztenites szerkezetben. A legnyil-



■ 7. ábra. Fáradásos törés 316LVM anyagú csípőprotézis szárán

vánalóbban úgy észlelhető a martenzit kialakulása, hogy a lágyított állapotban paramágneses anyag mágnesezhetővé válik. A martenzitképződéssel az M_d határhőmérséklet alatt kell számolni, amely 30%-os alakításra számszerűen jól becsülhető a Nohara-formulával [10]:

$$M_{d30} = 551 - 462 \times C\% - 9,2 \times Si\% - 8,1 \times Mn\% - 13,7 \times Cr\% - 29 \times Ni\% - 18,5 \times Mo\% - 29 \times Cu\% - 68 \times Nb\% - 462 \times N\% - 1,42 \times (ASTM\text{-szemcseméret} - 8)$$

Az implantátumok gyártásának hagyományos technológiái az öntészet, a képlékenyalakítás és a forgácsolás, viszont jelentős technológiai fejlődésnek is szemtanúi lehetünk a közelmúltban. A nagyméretű darabok gyártásánál a porkohászati technológiák fejlődtek jelentős mértékben. A porkohászati technológiák elsősorban a kobaltötvözetek és a Ti-Ni ötvözetek terén kaptak nagy gyakorlati jelentőséget, míg az ausztenites acélok esetében jóval

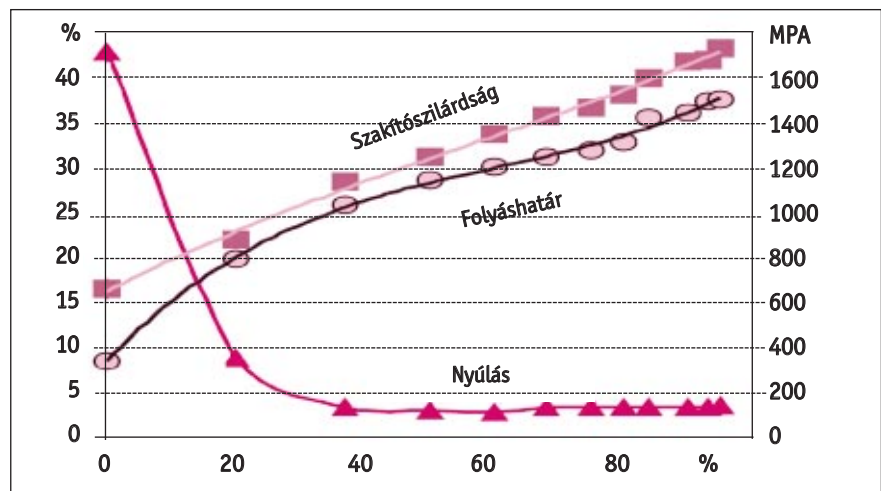
kevésbé, ugyanis a porozitás miatt a korrózióállóság csökkenése tapasztalható. Ez alól kivételek a csövek, ahol a csőhúzás okozta nagyon jelentős alakváltozás megszünteti a porozitást. Kutatásokat azonban végeznek porkohászati gyártású implantátumokkal is: a porózus csípőprotézisfejek kopása lényegesen csökken a hagyományos felületűekhez képest a pórusokba bevitt biokompatibilis kenőanyag (karboximetil-cellulóz, CMC) jóvoltából [11]. Ám a porozitás okozta korrózióállóság-csökkenés miatt még mindig kerülnek az implantátumok porkohászati gyártását ebből az anyagból [12].

Egy másik precíziós technológia, a lézersugaras vágás nagy jelentőséget kapott az érimplantátumok gyártásában. Az alig 0,1 mm falvastagságú csövek vághatóságát és a belőlük készült értágítóbetétek mechanikai viselkedését egyaránt erősen befolyásolja a szemcseméret. A 9. ábra jól szemlélteti a különbséget.

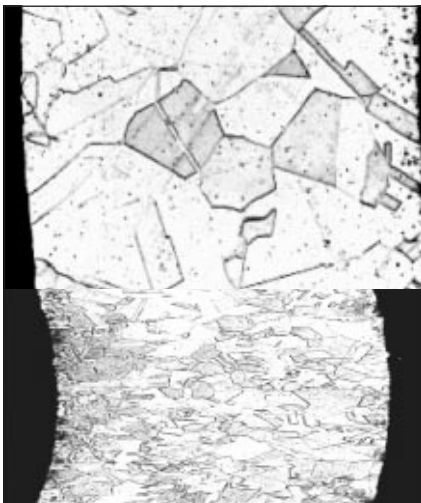
Érdekes fejlesztési cél a gyógyszerároló és gyógyszerkibocsátó képesség biztosítása porózus fémfelületekkel. Az utóbbi években több szabadalom is született a nagy sebességű nyomásos öntéssel vagy félszilárd fázisú öntéssel előállítandó, a gyógyszerkibocsátó értágítóbetétek (sztent) alapanyagául szolgáló porózus csövek gyártására vonatkozóan [13].

A sztentek anyagául szolgáló, jellemzően 1,200-1,500 mm átmérőjű és 0,090-0,150 mm falvastagságú csövekre a gyártók 3,5-5,0% átmérő- és vastagságtűrést, illetve 7-10% központossági tűrést garantálnak.

A hagyományos ausztenites acélok – pl.



■ 8. ábra. Az AISI 316L (1.4571) ausztenites acél mechanikai tulajdonságai a hidegalakítás mértékének függvényében



■ 9. ábra. Durva- és finomszemcsés cső; a falvastagság 120 µm

a 18Cr-14Ni-2,5Mo és a 18Cr-12,5Ni-2,5Mo ötvözesűek – egyik nagy hátránya a kis folyáshatár és a nagyon jelentős nikkelt kibocsátás, ami szövődményeket okoz az emberek csaknem 10%-ánál. A szilárdságnövelés és a Ni-tartalom csökkentése szándékkal fejlesztették ki a csökkentett Ni-tartalmú, mangán- és nitrogénötvözesű típusokat, pl. a 22Cr-12,5Ni-5Mn-2,5Mo és a 21Cr-10Ni-3Mn-2,5Mo acélok, amelyek N-tartalma 0,10-0,16%. A nitrogén szerepét hat tényezőre lehet bontani:

- A lyukadási folyamat kezdetén NH₄-iont képezve a H-nel, gátolja az oxidációt.
- Stabilizálja a felületi védőréteget az anionok (pl. Cl) hatása ellen.
- Nitrátionokat képezve gátolja a lyukkorróziós folyamat kezdeti szakaszát.
- Stabilizálja az ausztenit fázist.
- Növeli a kritikus lyukképződési áramot.
- Gátolja a hidrogén-keltette ε_H-fázis képződését, javítva a hidrogénes támadással szembeni ellenállást.

Az 1990-es évek közepének acélfejlesztési alapelve az volt, hogy a nitrogén erős ausztenitképző lévén alkalmas arra, hogy a nikkelt akár teljesen is kivonják. A nitrogéntartalmat esetenként 1,0% fölé is növelve igazán különleges acélok fejlesztettek ki [14]. E nagy szilárdságú, szívós, jól keményedő, kitűnő korrózió- és kopásálló, ún. TWIP acélok csoportjai a következők:

- 18Cr-18Mn-2Mo-0,9N
- 15Cr-12Mn-4Mo-0,9N
- 16Cr-11Mn-5Mo-0,9N
- 17Cr-10Mn-3Mo-0,5N-0,2C
- 23Mn-22Cr-1Mo-1,1N (ASTM F2229).

A Ni-mentes, N-ötvözesű ausztenites acél alakítás hatására sem mágneseződ-

nek, vagyis nem képződik bennük alakítási martenzit jelentős mértékű hidegalakítás hatására sem.

Összegezve az ausztenites acélok fejlődését, elmondható, hogy egy emberöltő alatt hatalmas fejlődés ment végbe csak ebben az egyetlen anyagcsoportban. 35-40 éve váltották fel az extrakis C-tartalmú, Cr-Ni-Mo acélok az első generációs típusokat. Már ekkor megkezdődött a növelt N-tartalmú változatok fejlesztése. A REX 734 (X4CrNiMnMoNbN 21-9-5-2) típus az 1980-as években vált az ortopédészeti implantátumok első számú anyagává. Ma is széles körben használják, pl. a hazai implantátumgyártók is ezt az ISO 5832-9 szabványban „High-N” néven elfogadott anyagot. 10-12 éve pedig megszülettek a Ni-mentes ausztenites acélok, amelyek azonban még alkalmazásra várnak.

Röviden a kobaltötvözetekről

A kobaltötvözetek közül bioanyagként a következő ötvözet típusokat alkalmazzák:

- Co-Cr-Ni-Mo ötvözet: ASTM F1058 vagy Elgiloy, Phynox, Conichrome (1950-ben szabadalmaztatták);
- Co-Ni-Cr-Mo-Ti ötvözet: ASTM F562 vagy MP 35 N, Biophase, Protasul-1;
- Co-Cr-Mo ötvözet: ASTM F75 vagy Vitalium, Haynes Stellite 21, Zimaloy;
- Módosított Co-Cr-Mo ötvözet: ASTM F799.
- Co-Cr-W-Ni ötvözet: ASTM F90 vagy Haynes Stellite 25, L-605.

Az F75 ötvözet jellegzetes felhasználása csípőprotézisek területére esik, és főként a precíziós öntés a gyártástechnológia. Az öntött termékekben három tipikus probléma fordul elő:

- A Co-dús alfa fázisban interdendrites M23C6 karbidok jönnek létre, és emiatt a Cr-szegény zónákban anódos helyek alakulnak ki, teret adva a lyukkorrózióknak.
- Szemcsedurvulás a lassú hűlés miatt, aminek szilárdságcsökkenés a következménye. A szemcsék mérete akár a több millimétert is elérheti.
- Öntési hibák képződése; a zárványok, repedésképződési helyek, makro- és mikroporozitás egyaránt rontja a szilárdságot és a kifáradással szembeni ellenállást.

A fémporok nagy hőmérsékletű sajtolásával (HIP) a szemcseméret 10 mikron alá csökken. Ennek köszönhetően a folyáshatár 440-500 MPa-ról 840 MPa-ra, hidegalakítás után pedig akár 1 660 MPa-ra nő, amely ki-

válásos keményítéssel még növelhető is.

Az F799 alapvetően egy módosított F75, amelyet az öntés után melegkövácslással alakítanak, ezért úgy is emlegetik, hogy termomechanikus Co-Cr-Mo ötvözet. A mikroszerkezete ezért átkovacsolt, amely során a felületen középpontos (FCC) kristályrács nyírás okozta átalakulással hexagonális ráccsá (HCP) alakul. Ez a szerkezet hasonló ahhoz, mint amely az MP35N (F562, Biophase) típusban is kialakul. A kifáradási határ, a szilárdság kétszer akkora, mint az öntött szerkezetű F75 ötvözeté.

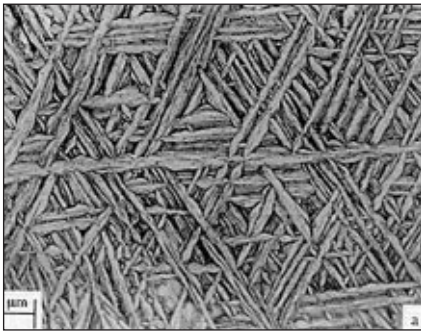
Az F90 (HS25) ötvözetben a W és a Ni a forgácsolhatóságot javítja. Hidegalakítással erősen nő a szilárdság.

Az MP35N (az MP jelentése: multiple phase) ötvözetre a többfázisú, szabályozott mikroszerkezet jellemző, amelyet termomechanikus kezeléssel biztosítanak. A homogén FCC-fázis martenzites átalakulással HCP-vé alakul (419°C). A termomechanikus kezelés 50%-os alakítással jár, amely erősen megnöveli az FCC→HCP átalakulás aktíválási energiáját, így a HCP-fázis finom lemezek formájában az FCC szemcséken belül rendeződik. A 10-100 nm-es lemezek képződése nagy diszlokációsűrűség-növekedést okoz. Emellett még a klasszikus kiválásos keményedés is működik, Co₃Mo kiválások formájában a HCP-lemezekén. Valóban többfázisú anyagról van tehát szó.

Röviden a titánról mint bioanyagról

Bioanyagként hagyományosan kétféle titánötvözetet alkalmaztak: a kereskedelmi tisztaságú titánt (ASTM F67), amely a fogászati implantátumok elterjedt anyaga, valamint az extrakis mennyiségű interstíciós ötvözőt tartalmazó, kétfázisú, 6% Al-t és 4% V-t tartalmazó titánötvözetet (ASTM F136). Az akár 0,10% C-t, 0,05% N-t és 0,40% O-t is tartalmazó titán mechanikai tulajdonságaira erősen kihat az említett interstíciós szennyezők nagy mennyisége. A szilárdságnövekedés mellett különösen hasznosnak mondható a kifáradással szembeni ellenállás akár 2-3-szorosára való növekedése az oldott O-tartalommal.

Az F67 szabványba sorolt négyféle titántípus (Grade 1 ... Grade 4) homogén α-fázist alkot, kristályrácsa legsűrűbben rakott hexagonális rács (HCP). Folyáshatára 30%-os hidegalakítás után sem éri el az 500 MPa-t, a kifáradási határa pedig a 300 MPa-t. Érdeemes megjegyezni, hogy a 0,18%-ban maximált oxigéntartalmú



■ 10. ábra. Kosárfonat jellegű szerkezet

Grade 1 minőségű titánnak alig 170 MPa a folyáshatára, míg pl. a Grade 4 minőségű titánnak a kifáradási határa eléri a 430 MPa-t. A tiszta és az ötvözött titán felületi oxidrétege névlegesen, egyformán TiO_2 , ám mintegy 20 éve kezdtek állkapocs-implantátumok terén nyert tapasztalatok alapján arról vitatkozni, hogy molekuláris és szöveti szinten miként hatnak a különféle oxidrétegek az implantátum biológiai összeférhetőségére.

Ami az alkalmazásokat illeti: az ötvözetlen titánok a fogászati implantátumok mellett a pacemakerok fő anyagai.

Az F136 szabvány Ti-6Al-4V ELI jelű ötvözet $\alpha+\beta$ kétfázisú rendszert alkot: a homogén β -fázisú tartományból térközepes kockarácsú (BCC) β -mátrixban lemezes, tús, Widmannstatten-jellegű HCP α -kiválás található. Ha a hűtés gyors, az átalakulás martenzites vagy bénites, a kialakult szövet „kosárfonat” jellegű (10. ábra, [15]). A kristályosodás után az F136 ötvözetet szinte soha nem hevítik a homogén β -tartományba, hanem csak lágyítják, ezért a legjellemzőbb mikroszerkezet finomszemcsés α -fázisból és szemcsehatármenti β -ból áll. Szilárdságban mindhárom mikroszerkezet közel azonos (900 MPa folyáshatár), a kifáradási határa azonban a tús/lemezes morfológiájú fázisokat nem tartalmazó, lágyított ötvözetnek a legjobb (600-700 MPa).

A Ti-6Al-4V ELI ötvözetnek létezik olyan változata, amelyben nem korlátozzák ennyire szigorúan az interstíciós ötvözők – főleg az oxigén – mennyiségét; ezt a típust az ASTM F1472 szabvány definiálja. A kétfázisú ötvözetek körében számos további ötvözetet alkalmaznak implantátumok anyagaként, elsősorban ortopédsebészeti célra: az egyik a Ti-3Al-2,5V (F2146), a másik pedig a Ti-6Al-Nb (F1295).

A bioanyagok felhasználásának erőteljes növekedése, mint látható volt, a titán-ötvözetek körében is jelentős választék-

bővülést eredményezett: a két hagyományos típus mellett hasonló tulajdonságú változatok is megjelentek. Jelentősebbnek mondható az a lépés, hogy az α és az $\alpha+\beta$ ötvözetek mellett kidolgozták a homogén β ötvözeteket is. Ennek mozgatórugója a még nagyobb szilárdság elérése volt: egyes típusok folyáshatára meghaladja az 1000 MPa-t. Az ortopédiai rendeltetésű, BCC β -fázisú titánötvözetek a következők [16]:

- Ti-13Nb-13Zr (F1713)
- Ti-12Mo-6Zr-2Fe (F1813)
- Ti-15Mo (F2066)
- Ti-15Mo-5Zr-3Al
- Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si-0,26O
- Ti-16Nb-10HF
- Ti-35Nb-7,3Zr-5,7Ta

Természetesen a titánötvözetek egyik legismertebb csoportja a bioanyagként rendkívül jelentős szerepet játszó Ti-Ni anyagcsalád, amelyet inkább „nitinol” néven ismernek és emlegetnek. Ezek bemutatása azonban nem fér bele ennek a cikknek a kereteibe. Remélhetőleg így is módja nyílt a tisztelt olvasónak hasznos betekintést nyernie a fémes bioanyagok világába.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] *Williams DF*: Definitions in Biomaterials. Proc. of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5, 1986, Vol. 4. Elsevier, 1987
- [2] *Ratner B. – Hoffman AS. – Schoen FJ. – Lamans JE.* (szerk.): Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine, 2nd Edition. Elsevier 2004, 3.
- [3] <http://www.plunkettresearch.com/Industries/HealthCare/HealthCareTrends/tabid/294/Default.aspx>
- [4] *Szabó B. – Bálint-Pataki Zs. – Ring Gy.*: Kobalt-króm ötvözetek orvostechnikai alkalmazása. Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat, 139 (2006:5) 36-39.
- [5] *Hosoi T. – Ohkubo C. – Takada Y. és társai*: Foreign Dental Magnetic Attachments. 7th Int. Conf. on Magnetic Applications in Dentistry, March 3-21, 2008, <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jmd/international/7th/SO19/> (internetes konferencia)
- [6] *Takada Y. – Okuno O.*: Corrosion resistance of magnetic assemblies

used in domestic cup yoke-type magnetic attachments. 7th Int. Conf. on Magnetic Applications in Dentistry, March 3-21, 2008, <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jmd/international/7th/SO04/>

- [7] *Terada M.*: Corrosao de Aços Inoxidáveis Avançados em Meios Fisiológicos. PhD-értékezés, Autarquia Associada a Universidade de Sao Paulo, 2008
- [8] *Blackwood DJ. – Pereira BP.*: No corrosion of 304 stainless steel implant after 40 years of service. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 15 (2004:7) 755-758.
- [9] *Sen RK. – Mootha AK. – Saini A. – Kumar V.*: Segmental Fracture of a Cemented Femoral Stem – A Case Report and Review of Literature. The Internet Journal of Orthopedic Surgery. 13 (2009 :1)
- [10] *Nohara K. – Ono Y. – Ohashi N.*: Composition and grain size dependencies of strain-induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels. Journal of ISIJ 63 (1977:5), 212-222.
- [11] *Gradzka-Dahlke M. – Dabrowski JR. – Dabrowski*: Characteristic of the porous 316 stainless steel for the friction element of prosthetic joint. Wear 263 (2007) 1023-1029
- [12] *Dewidar MM. – Yoon H-C. – Lim JK.*: Mechanical properties of metals for biomedical applications using powder metallurgy process: A review. Metals and Materials International. 12 (2006:3)
- [13] *Kramer PA. – Carlson JM.*: Methods of manufacture of fully consolidated or porous medical devices. US Patent 6725901, 2004.
- [14] *Sumita M. – Hanawa T. – Teoh SH.*: Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials – review. Mater. Sci. Eng. C, 24 (2004) 753-760.
- [15] *Oliveira V. – Chaves Rr. – Bertazzoli R. – Caram R.*: Preparation and Characterization of Ti-Al-Nb Alloys for Orthopedic Implants. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 15 (1998:4)
- [16] *Davis JR.*: Handbook of materials for medical devices. ASM, 2003.

Kiegészítés

Gácsai Zoltán „A többciklusú képzés tapasztalatai a Műszaki Anyagtudományi Karon” című cikkéhez (BKL Kohászat, 2009., 142. évf., 3. szám, 1-4. o.)

Érdeklődéssel olvastam Dékán úr cikkét a Műszaki Anyagtudományi Karon folyó képzés tapasztalatairól a Bolognai Nyilatkozat 10 éves évfordulója kapcsán. Sajnos a cikk csak a negatív elemekről számol be anélkül, hogy a működő képzési rendszert (amelyben 2005 szeptembere és 2009 januárja között a BSc anyagmérnök hallgatók első generációja végzett és nagy részük 2009 februárjától MSc anyagmérnök, vagy kohómérnök hallgató lett) ismertetné.

Ezt a kiegészítést azért írom, hogy az érdeklődő Olvasóknak megadjam azokat a forrásokat, ahol az eredeti oktatási elképzelésekről olvashatnak [1, 2]. Idézett cikkeket 2004-2005-ben, az új képzési rendszer kidolgozása és beindítása során írtuk. Mára ez persze már történelem. Érdekes azonban ismerni (és ismertetni) a múltat ahhoz, hogy szilárd alapokra helyezhessük a jövőt. Ehhez kívánok az új kari vezetőségnek

Jó szerencsét!

Kaptay György
kohómérnök, Decan Emeritus,
a volt Országos Anyagmérnöki Bologna Bizottság elnöke

Irodalom

- [1] Kaptay Gy.–Z. Benkő M.: A történelmi Kohómérnöki kar szervezeti átalakítása és új képzési struktúrája. DUNAFERR Műszaki Gazdasági Közlemények, 2004., No. 4., 281-287. o.
[2] Kaptay Gy.–Z. Benkő M.: A kohászati és anyagmérnöki felsőoktatás jövője a bolognai folyamatra való áttérés után. BKL Kohászat, 2006., 139. évf., 1. szám, 6-11. o.

Helyreigazítás

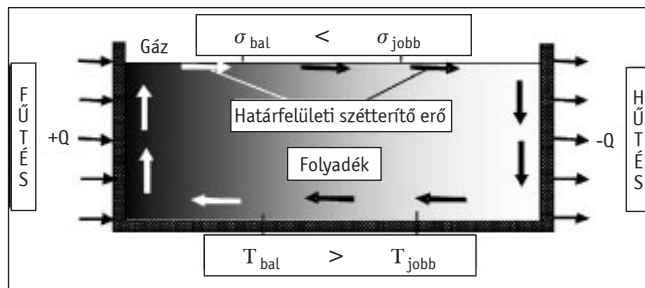
Kaptay György: „Határfelületi jelenségek a fémesanyaggyártásban. 1. rész. A határfelületi erők osztályozása” című cikkhez. (BKL Kohászat, 2009., 142. évf., 3. szám, 39-46. o.)

A nyári szabadságotól miatt szerző javításai a kefelenyomat-hoz sajnos lapzártá után érkeztek a szerkesztőségbe. A cikk ezért néhány értelemzavaró elírással jelent meg, amit most a következőképpen korrigálunk:

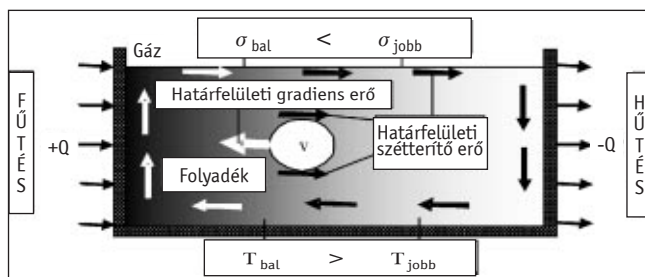
1. a 41-42. oldalakon *Thompson* helyett *Thomson* értendő.
2. A 45-46. oldalakon a szövegben többször szerepel a felületi feszültség jele, ami ζ_{ij} helyett helyesen σ_{ij} (lásd az (1), (3), (4) egyenleteket).

3. A 46. oldalon a szövegben δG_{ij} helyett helyesen ΔG_{ij} a moláris Gibbs energiaváltozás jele (lásd a (4) egyenlet).
4. A 4.b., 5., 10.a-b. ábrákon hiányosan jelentek meg a feliratok. Az ábrákat a helyes feliratokkal megismételjük.

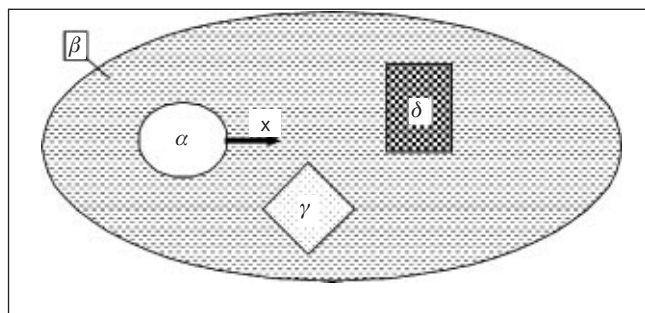
Az okozott kellemetlenségért a szerző és a felelős szerkesztő elnézést kér az olvasóktól.



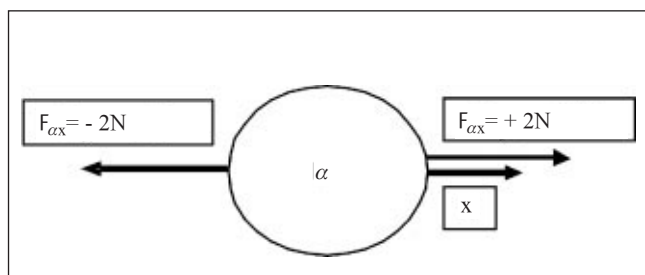
■ A 4.b. ábra helyesen



■ Az 5. ábra helyesen



■ A 10.a. ábra helyesen



■ A 10.b. ábra helyesen