

Additívan gyártott fém alapanyagok és orvostechnikai eszközök korróziójának vizsgálata

Corrosion Testing of Additively Manufactured Metals and Biomedical Devices

Kemény Dávid Miklós,¹ Károly Dóra²

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Anyagtudomány és Technológia Tanszék, Budapest, Magyarország

¹ kemeny david@edu.bme.hu

² kdora@eik.bme.hu

Összefoglalás

Egyre nagyobb szerepet kap az additív gyártás (additive manufacturing, AM), amely segítségével személyre szabott, rövid időn belül előállítható termékek valósíthatók meg, akár a megrendelő szeme láttára. A kutatásunk elsősorban a közvetlen lézeres fémszinterezéshez kapcsolódik. Az új technológia elterjedése egyre több szektorban tapasztalható, így az orvostechnikai ipar területét is érinti, amelynél nem engedhetünk meg hibás terméket, hiszen emberi élet múlhat rajta. Kutatásunk során korróziós vizsgálatokat végeztünk. Potenciosztát segítségével határoztuk meg a ciklikus voltammétriás görbéket és a korróziósebességeket. Két tipikus, biokompatibilis implantátumanyagot hasonlítottunk össze, egy kobalt-króm ötvözetet (porkóhászati úton gyártott) és egy titánötvözetet (3D nyomtatott). Az eredmények segítenek meghatározni az additívan gyártott alapanyagok korróziós tulajdonságait.

Kulcsszavak: *additív gyártás, közvetlen lézeres fémszinterezés, korrózió, ciklikus voltammétria.*

Abstract

Additive manufacturing (AM) is becoming increasingly important, making it possible to produce a product in a short time, to specific individual requirements, and even in the presence of the customer. This research is related to direct metal laser sintering of additive manufacturing. This new technology is increasingly being used in more sectors, for example in biomedical industry, where a damaged product can potentially endanger human life. Corrosion tests were carried out during our research. Cyclic voltammetry curves and corrosion rates were determined with a potentiostat. Two typical biocompatible implant materials were compared, a cobalt chromium alloy (powder metallurgy) and a titanium alloy (3D printed). The results will help in specifying the corrosion properties of additively manufactured materials.

Keywords: *additive manufacturing, direct metal laser sintering, corrosion, cyclic voltammetry.*

1. Bevezetés

Napjainkban egyre nagyobb teret hódít az additív gyártás. Ennek köszönhetően a kellően bonyolult termékek méretpontosan és gyorsan, akár a vevő szeme láttára is elkészíthetők. Ezzel a technológiával olyan háromdimenziós testek kialakítására kerülhet sor, amelyek hagyományos tech-

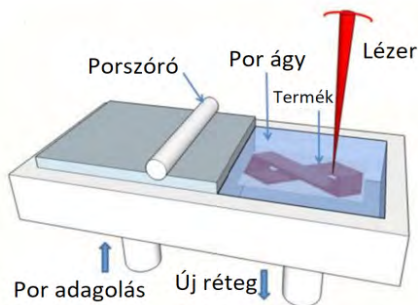
nológiával nem, vagy csak igen nehezen kivitelezhetők. Ezt az eljárást kezdetben polimerekkel használták, de napjainkban már szinte minden alapanyag esetén alkalmazható, amely lehet akár fém, műanyag, kerámia, papír vagy ezek együttese: kompozit [1, 2].

Az additív megmunkálás előtt szükség van egy 3D-s modellre, amelyet egy CAD-szoftver (Com-

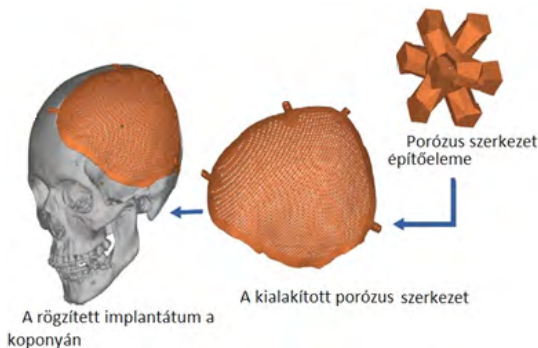
puter Aided Design) segítségével készítene el, és szükség esetén a modell bármikor változtatható. Ezt követően a modell STL (Standard Tessellation Language) fájlformátumban szükséges kimenteni, amely így kapcsolatot teremt a 3D-s szoftver és az AM-berendezés között. Az STL fájlformátummal a test felületét háromszögekkel közelítik, s ezek méretei minél kisebbek, annál jobban viselkedjük a test eredeti geometriáját. Az AM-berendezés által megvalósított folyamatban a kívánt terméket rétegről rétegre építik fel a 3D-s CAD-modell alapján [1, 2]. A termék kialakításának folyamata az **1. ábrán** látható.

Ennek során a porszóró egy réteg port eloszlat a porágyon, amelyet a nagy teljesítményű lézer a kívánt geometriának megfelelően megolvaszt. Amint elkészült egy réteg, a minta lejjebb kerül, a porszóró újabb réteget alakít ki, melyet a lézer újrapasztáz, és a folyamat kezdődik előlről, mindaddig, amíg a termék el nem készül.

Kutatásunk során a közvetlen lézeres fémszinterezéssel (direct metal laser sintering – DMLS) alakítottuk ki a vizsgálni kívánt próbatestet. Ezt az eljárást több területen is használják, többek között az orvostechnikai ipar területén is. Itt alapvető követelmény, hogy az alapanyag biokom-



1. ábra. A termék kialakításának folyamata [3]



2. ábra. Koponyaimplantátum kialakítása [4]

patibilis legyen az emberi szervezettel, annak érdekében, hogy ne alakuljon ki szövődmény az implantátum beépítését követően.

Egy ehhez kapcsolódó kutatás során egy koponya hiányzó részének pótlását DMLS-technológiával tudták kivitelezni. Az AM egyik nagy előnye, hogy segítségével egyéni termékeket lehet kialakítani, így a koponya geometriájához illeszkedő, porózus szerkezetű implantátumot tudtak létrehozni, amely a **2. ábrán** látható.

2. Vizsgálati anyagok, eljárások

Kutatásunk fő célja, hogy egy hagyományos porkohászati úton gyártott, Eucatech CCFlex típusú 4,0x28 mm Co-Cr koszorúerszent és egy EOSINT M280 (DMLS) géppel gyártott, titán (Ti-6Al-4V) alapanyagú hengeres test korrózióval szembeni ellenállását összehasonlítsuk. Ennek során Biologic SAS SP-150 típusú gép segítségével potenciálkülönbségen alapuló méréseket végeztünk. Próbamérésként először ciklikus voltammetriát határoztunk meg a sztent esetén, majd ezt követően a sztent és titáncsont esetén a Tafel-görbét. A mérések során 0,9 % NaCl fizioiógias sóoldatot használtunk. A mérés előtt és után tömegmérést végeztünk APX-200 precíziós mérleggel, továbbá fotókat készítettünk Olympus SZX16 sztereomikroszkóppal és Zeiss MA10 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM).

3. Az eredmények értékelése

Az **1. táblázat**ban látható a korrózió hatására bekövetkező tömegcsökkenés, amely a fém oldatba való jutását bizonyítja.

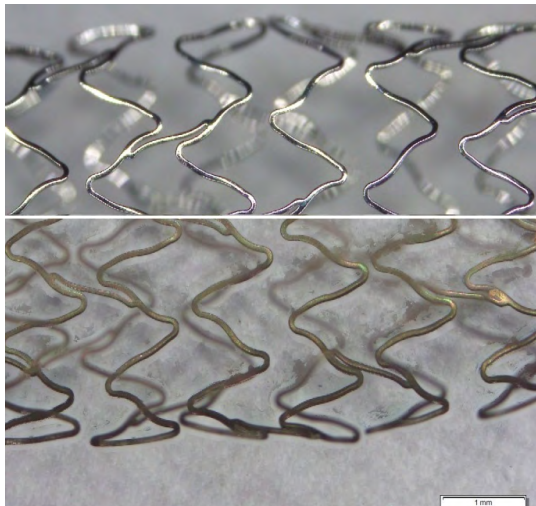
1. táblázat. Tömeg a korróziós teszt előtt és után

	Korróziós teszt előtt	Korróziós teszt után
Co-Cr (L605)	0,0246 g	0,0231 g
Ti-6Al-4V	0,1540 g	0,1539 g

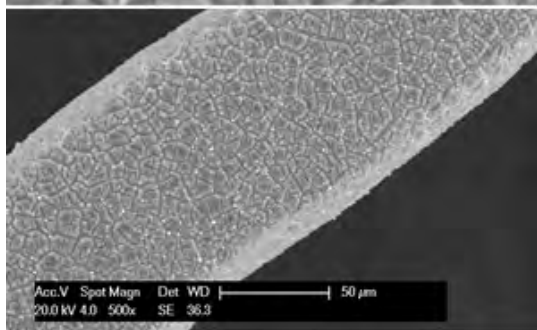
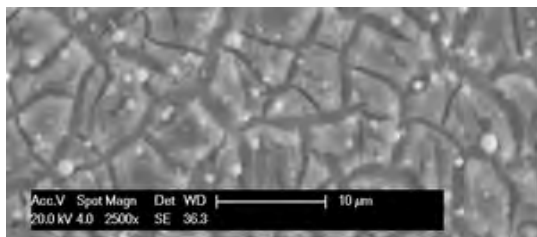
A **3. ábrán** levő sztereomikroszkópos felvételen a sztent egy részletének felülete korrózió előtt és után látható. A mérést követően a sztent teljes felületén általános korrózió figyelhető meg.

A **4. ábrán** látható a sztent korróziót követő pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétele. A sztent porkohászati úton készült, így a **4. ábrán** látható apró fehér, pontszerű megjelenések vofrárdúsulások.

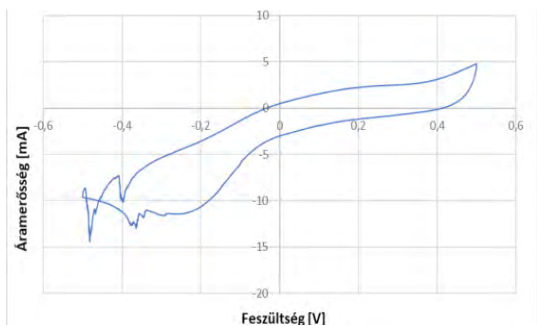
Az **5. ábrán** látható a ciklikus voltammetria hiszterézisgörbéje, amelynél meghatározhatunk egy katódos és egy anódos csúcspotenciált:



3. ábra. A sztent felülete a korróziós kísérlet előtt (feletül) és után (alul)



4. ábra. A sztent felületének SEM-felvétele a korróziós tesztet követően

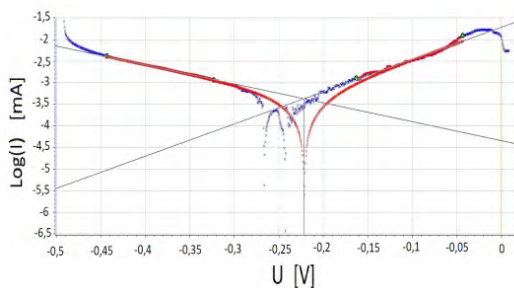


5. ábra. A sztent ciklikus voltammogramja

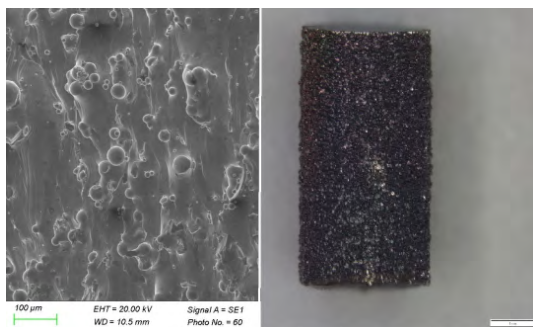
$E_k = -7,25$ mA, $E_a = -12,95$ mA. Ennek során a sztent felületén lévő passzív réteg az oldatba megy, majd ezután egy állandósult helyzet alakul ki.

Ezt követően a sztent Tafel-görbéjét határoztuk meg, amely a 6. ábrán látható. Szoftveres kiértékelés után meghatároztuk a korróziósebességet a sztent összetételének ismeretében, amelynek értéke: $5,72 \cdot 10^{-3}$ mm/év lett.

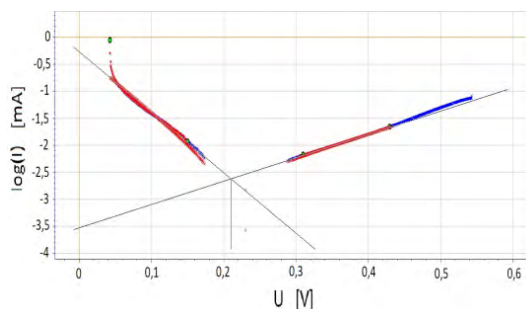
A 7. ábrán az additív minta SEM- és sztereomikroszkópos felvételén is látszik a DMLS-eljárás során kialakult egyenetlen felület, amely a por alapanyag megolvadásából, majd véletlenszerű dermedéséből ered. Ez nagyban növeli a hengerpalást felületét, így a pontos felületméret meghatározása nehézkes, valamint a korróziós folyamatokat is befolyásolja.



6. ábra. A sztent Tafel-görbéje



7. ábra. A titánhenger felületének SEM- (balra) sztereomikroszkópos (jobbra) felvétele



8. ábra. A Ti-6Al-4V minta Tafel-görbéje

A **8. ábrán** jól látható, hogy a titánminta Tafel-görbéje nagyban eltér a sztent görbájától. A korróziósebesség ez esetben $2,27 \cdot 10^{-3}$ mm/év lett.

4. Következtetések

A mérési eredményekből arra következtethetünk, hogy a NaCl 0,9%-os oldat esetén a sztent kevésbé volt ellenálló ugyanolyan korróziós vizsgálati paraméterek mellett, mint a Ti-6Al-4V minta. Ezt alátámasztja, hogy korróziót követően a sztent esetén viszonylag nagymértékű tömegcsökkenést tapasztaltunk, azonban a Ti-6Al-4V minta esetén nem, és a Tafel-görbe alapján meghatározott korróziósebesség 2,5-szer nagyobb volt a sztent esetében.

Vizsgálati módszerünk megfelelő lesz további minták kiértékelésére is. Terveink közt szerepel eredményeink összehasonlítása Co-Cr ötvözetű, additívan gyártott mintákkal és tömbi Ti-mintákkal.

Köszönetnyilvánítás

A projekt a Nemzeti Kutatási és Innovációs Hivatal támogatásával az NKFIH Alapból valósul meg, a

projekt címe: „Egyénre szabott orvosi biológiai implantátumok és segédeszközök új generációs gyártási folyamatának kidolgozása additív technológiákra”; a pályázat azonosító száma: NVKP_16-1- 2016-0022. A szerzők köszönik a támogatást.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: *A polimertechnika alapjai*. Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2007.
- [2] Gebhardt A.: *Understanding Additive Manufacturing*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2011.
<https://doi.org/10.3139/9783446431621>
- [3] DebRoy T., Wei H. L., Zuback J. S. et al.: *Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties*. Progress in Materials Science, 92. (2017) 112–224.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>
- [4] Moiduddin K., Darwish S. et al.: *Structural and mechanical characterization of custom design cranial implant created using additive manufacturing*. Electronic Journal of Biotechnology (2017) 22–31.
<https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2017.06.005>

ERRATUM

Az Erdélyi Múzeum-Egyesület mint kiadó és az Acta Materialia Transylvanica szerkesztősége sajnálattal értesíti a szerzőket és az olvasókat, hogy a folyóirat 2018-as évfolyam 1 és 2. lapszámaiban a cikkek magyar nyelvű változatainál a DOI-azonosítók prefixei hibásan jelentek meg.

A cikkek fejléceiben a magyar nyelvű változatnak megfelelő DOI prefix helyesen: **10.33923**, nem 10.2478.

A prefixek 2023 szeptemberében a lapszámok honlapján:

<https://eme.ro/publication-hu/acta-mat/acta2018-1.htm> illetve

<https://eme.ro/publication/acta-mat/acta2018-1.htm>

és

<https://eme.ro/publication-hu/acta-mat/acta2018-2.htm> illetve

<https://eme.ro/publication/acta-mat/acta2018-2.htm>

minden cikkben javításra kerültek, feltüntetve az eredeti, hibás és az új, helyes azonosítót is.

A DOI-azonosítók helyes számra történő cserélése a Magyar Tudományos Művek Tárában (MTMT) is megtörtént.

A hibáért minden szerző és olvasó szíves elnézését kérjük és tisztelettel kérjük, hogy ezentúl az új, helyes azonosítót legyenek szívesek használni!

Az Erdélyi Múzeum-Egyesület Kiadó és az Acta Materialia Transylvanica Szerkesztősége nevében:


Bitay Enikő
főszerkesztő

ERRATUM

The Erdélyi Múzeum-Egyesület as Publisher, and the Editorial Office of Acta Materialia Transylvanica regret to inform the authors and readers that the prefixes of the DOI identifiers of the Hungarian versions of the articles in issues 1 and 2 of the journal in 2018 were incorrectly published.

In the article headings, the DOI prefix corresponding to the Hungarian version of the article is **10.33923**, not 10.2478.

In September 2023, the prefixes were corrected in all articles on the websites of the journal issues:

<https://eme.ro/publication-hu/acta-mat/acta2018-1.htm> respectively

<https://eme.ro/publication/acta-mat/acta2018-1.htm>

and

<https://eme.ro/publication-hu/acta-mat/acta2018-2.htm> respectively

<https://eme.ro/publication/acta-mat/acta2018-2.htm>

showing the original incorrect one crossed out and the new, correct identifier.

The replacement of the DOI identifiers with the correct number has also been done in the Hungarian Repository of Scientific Works (MTMT).

We apologize to all authors and readers for this error, and respectfully request that you use the new, correct identifier from now on!

On behalf of the Erdélyi Múzeum-Egyesület Publisher and the Editorial Office of Acta Materialia Transylvanica:



Bitay Enikő

Editor-in Chief