ALAKEMLÉKEZÉS MECHANIZMUSA, KÁROSODÁSI FOLYAMATOK

Orvostechnikai anyagok
BMEGEMTNGK6
2024. 02. 27.

Dr. Kemény Alexandra
kemeny.alexandra@gpk.bme.hu

Alakemlékező ötvözetek

- 1932 - Arany-Kadmium (Arne Ölander)
- 1938 - Sárgaréz
- 1950 - Indium-Titán
- 1961 - **Ni**kkel-**Ti**tán + **N**aval **O**rdnance **L**aboratory
  → Nitinol (William J. Buehler & Frederick Wang)

AuCd **CuAlNi** **CuZn** **TiNiCu** **FeMnSi**

AgCd **CuSn** **NiTi** **NiAl** **TiNiV**

FePt **CuAlBe** **InTl** **FePd** **CuAlMnZr**

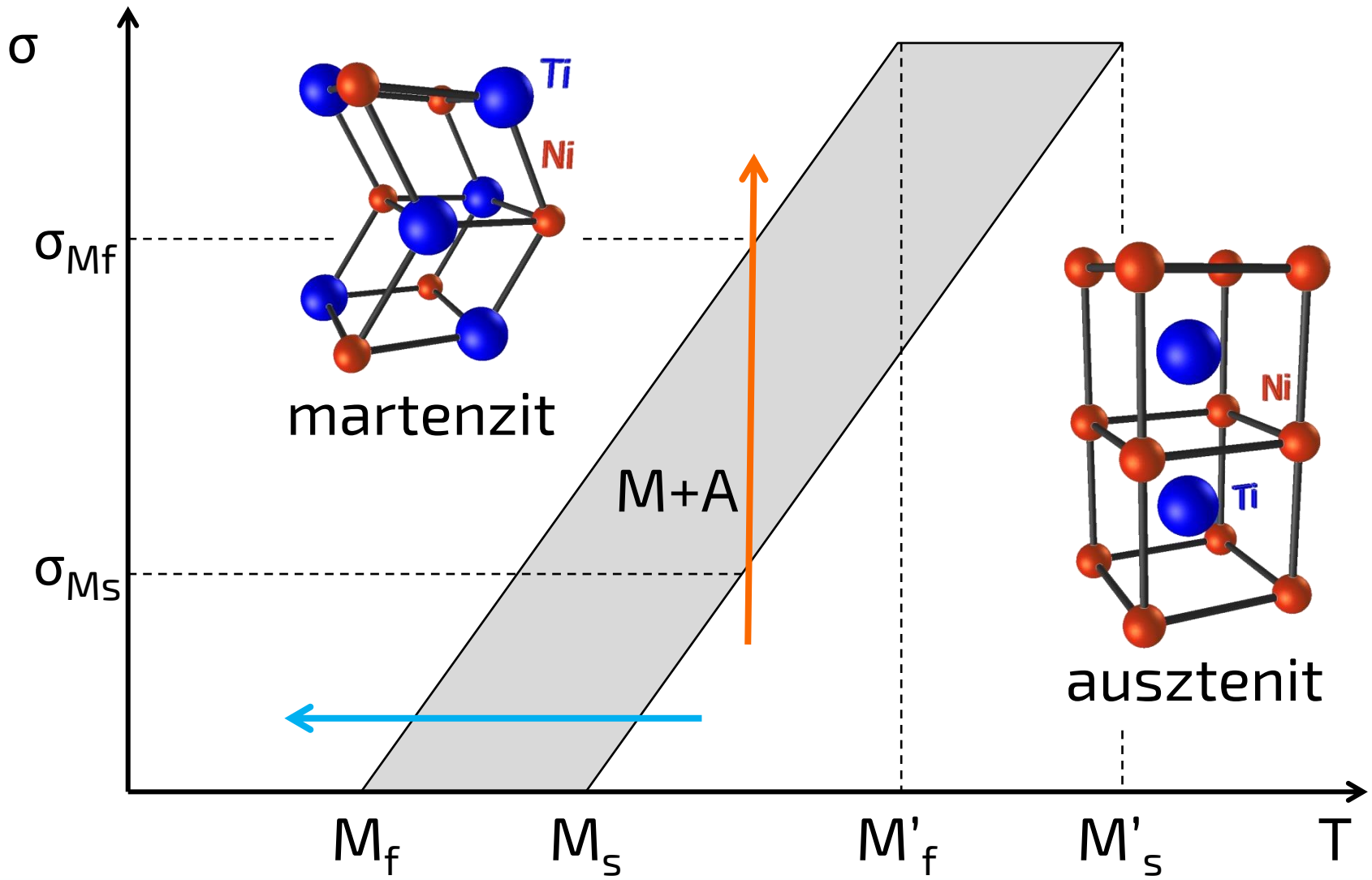
CuZnAl **MnCu** **TiTa** **CuAlMn** **TiNiHf**

Alakváltozás folyamata

- Az alakemlékező ötvözetek különböző terhelések hatására alakváltozást szenvednek. Ez az alakváltozás azonban alapvetően különbözik a hagyományos fémötvözetek esetében jól ismert hőtágulás, vagy a húzó, nyomó terhelések által okozott alakváltozástól az alábbiak miatt:

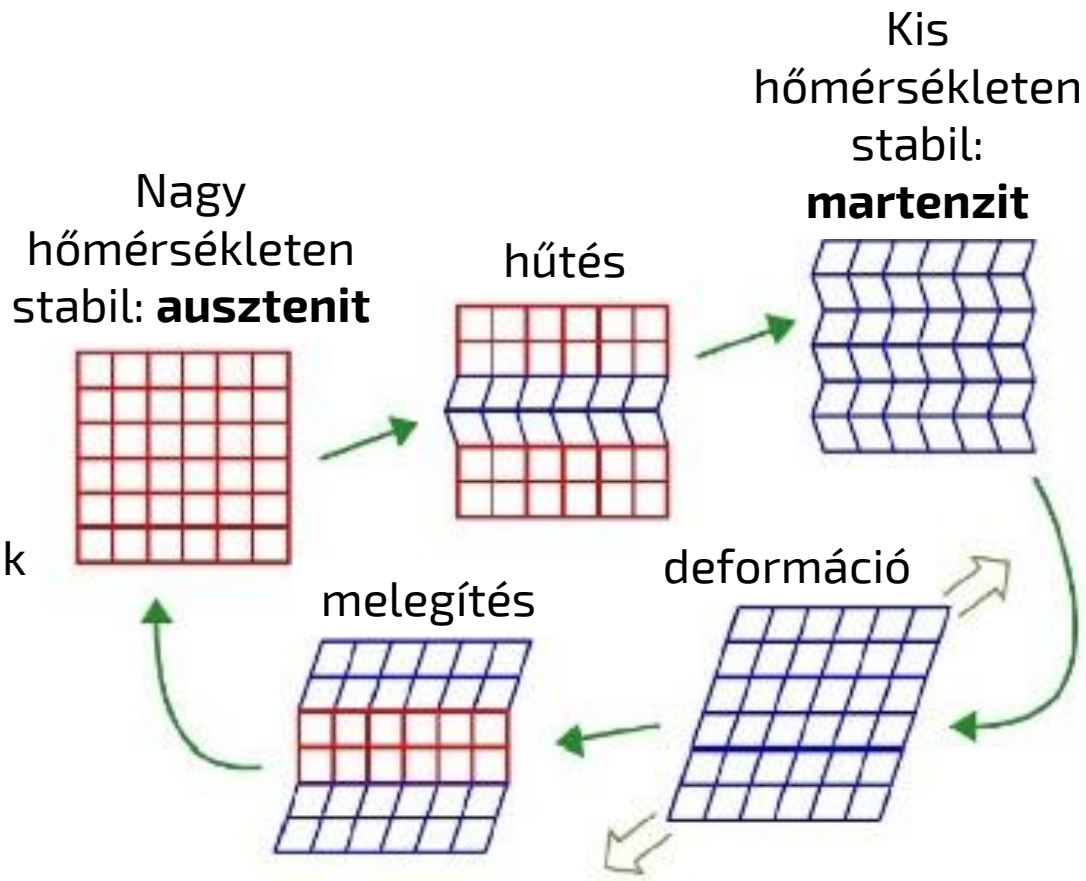
  - Az **alakváltozás folyamata** az alakemlékező ötvözetek anyagszerkezetében a kristályszerkezet átrendeződésével, azaz **fázisátalakulással** magyarázható.
  - **Kisebb terhelés** hatására is **drasztikus hosszváltozás**, vagy más alakváltozás váltható ki.
  - Az alakváltozás **nem vezet** az alakemlékező ötvözet **károsodásához**, sőt, az alakemlékező ötvözet ismételten (több tízezerszer vagy akár több milliószor) képes elviselni drasztikus alakváltozást az anyag károsodása nélkül

Fázisátalakulás állapotdiagram



Hogyan emlékezik az alakra?

- Szimmetrikus kristályszerkezet
- Köbös elemi cellák szögei merőlegesek
- Emiatt egyféle ausztenit kristály változat



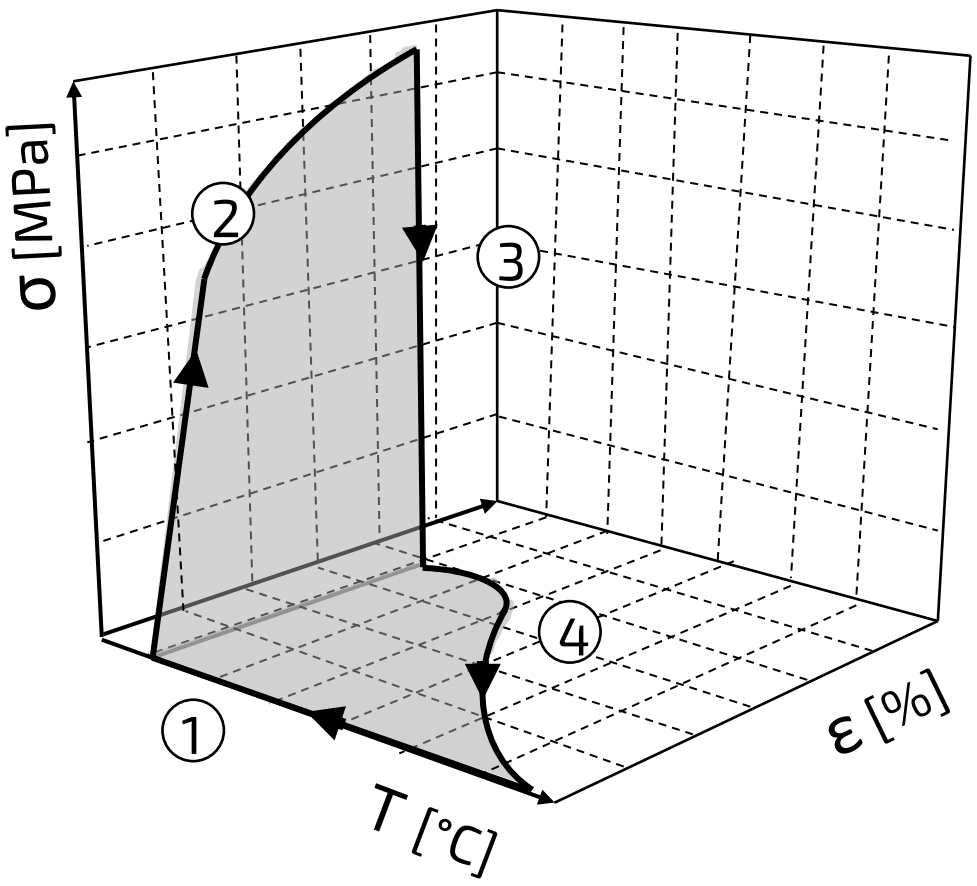
- Elemi cellák szögei nem merőlegesek
- Szomszédos (ikerkristály) rétegek orientációja kétféle lehet: ellentétes, azonos
- Emiatt többféle martenzit kristály változat
- Kristály orientáció befolyásolható: martenzit átalakulás közben külső terheléssel

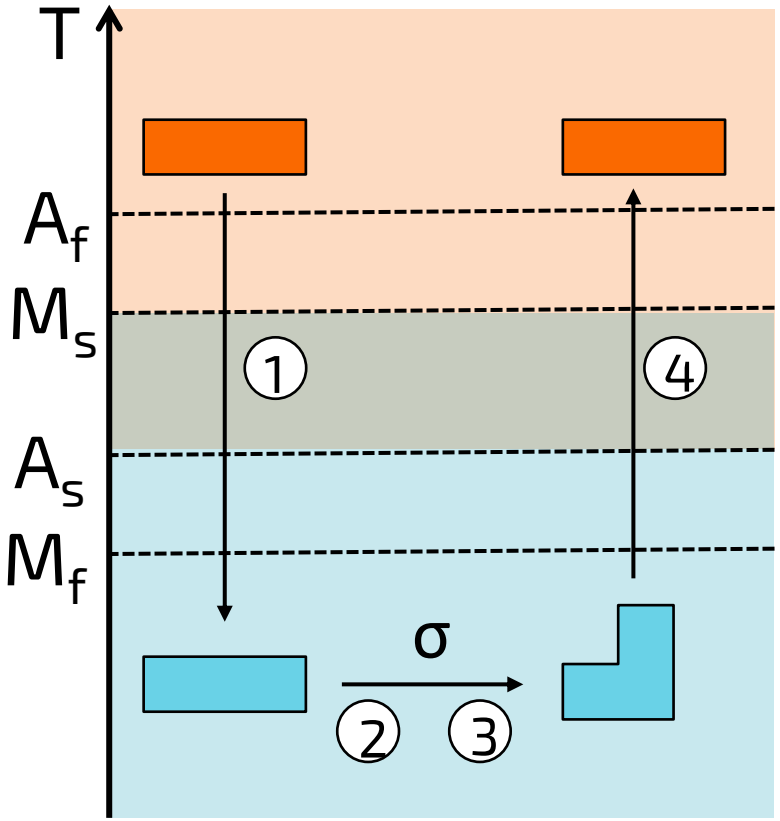
Alakemlékező ötvözetek

- NiTi: ~55% Ni, ~45% Ti
- https://youtu.be/s62PL5vmfNw?si=P2kmi-YJKSYXhP1A

Egyutas alakmemória

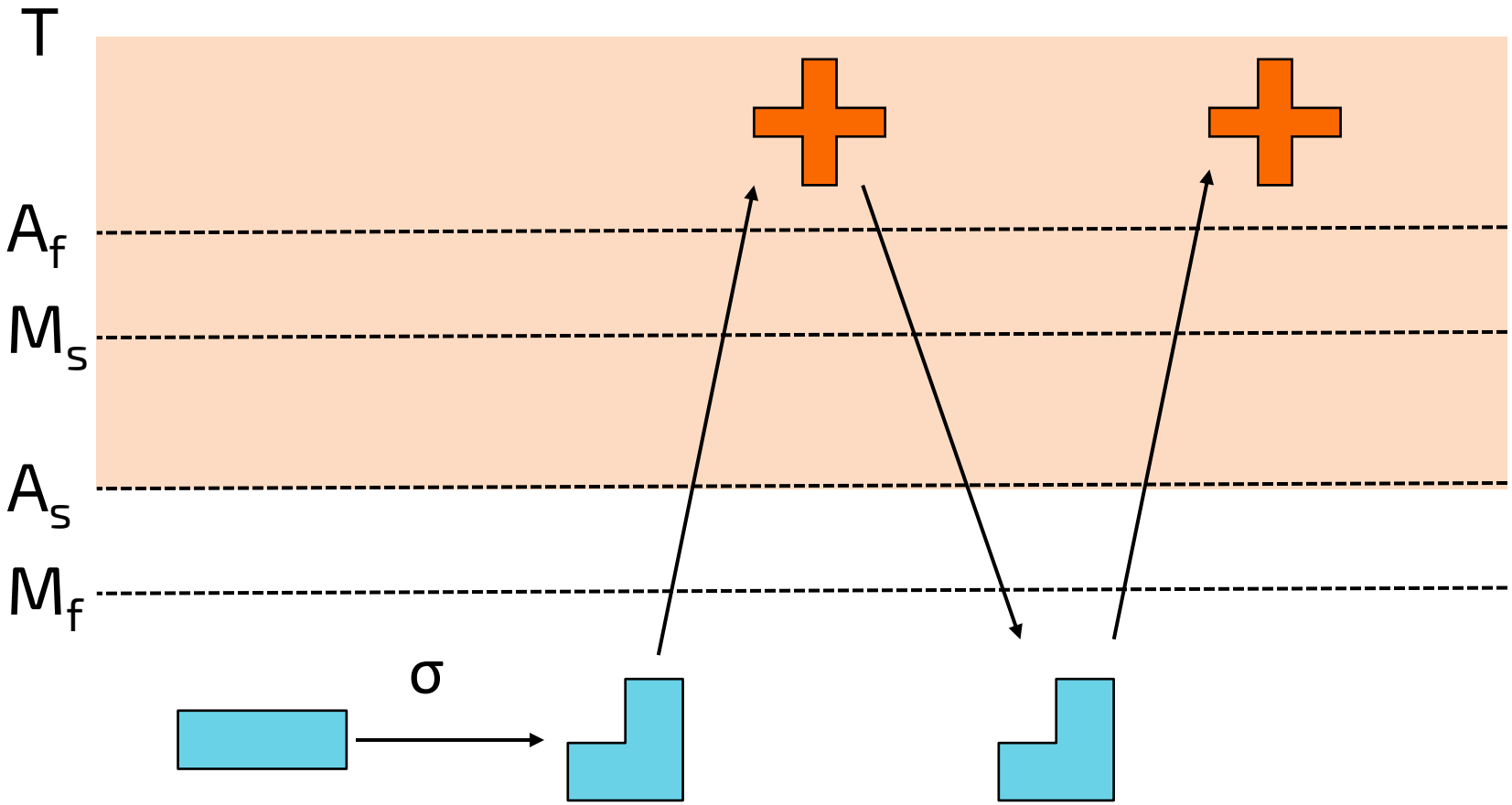
- Hevítés hatására jön létre





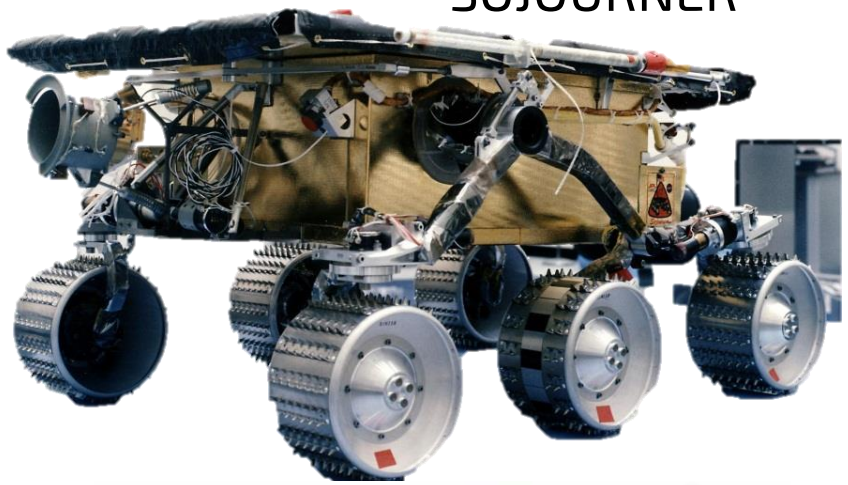
Kétutas alakmemória

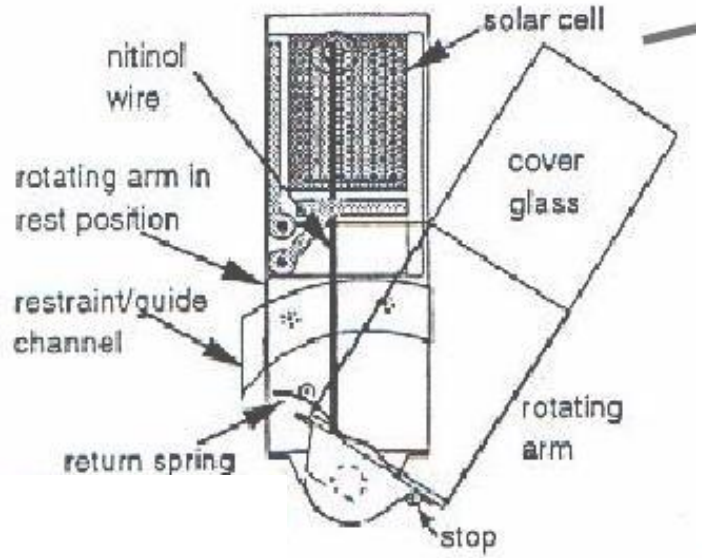
- Hevítés és hűtés hatására jön létre
- Telítődő maradó alakváltozás miatt



Mars autó

SOJOURNER





https://youtu.be/t2iHopdlFBg?si=FSwdTKwBqkd1oW-S

Követelményrendszer

Gyártástechnológiai minőségi követelmények

- Gyárthatóság
- Méretpontosság
- Alakhűség
- Bevonatmegtartás
- Megfelelő felületminőség
- Polimeradhézió
- Tartósság

Orvostechnikai követelmények

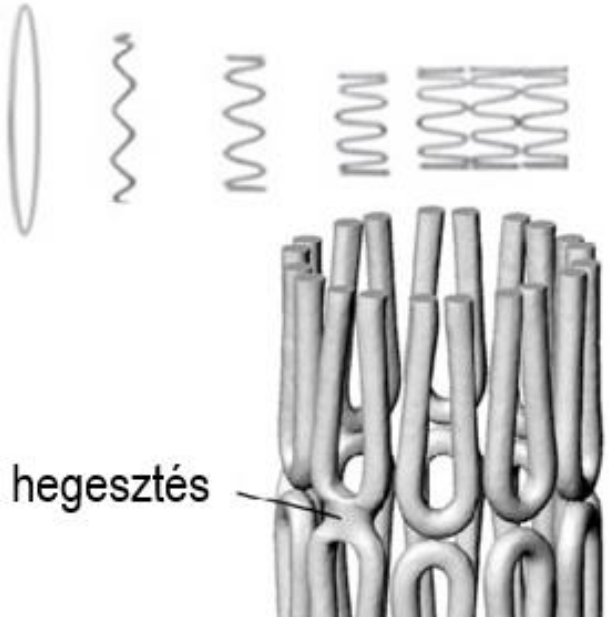
- Röntgensugaras láthatóság
- Mágnesezhetőség (MRI kompatiblitás)
- Hajlékonyság
- Korrózióállóság
- Összenyomhatóság, tágíthatóság

Funkcionális követelmények

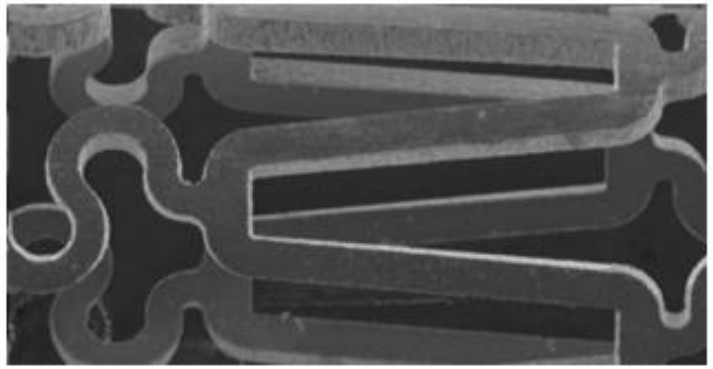
- Biokompatibilitás
- Hemokompatibilitás
- Szabályozott gyógyszerkibocsátás
- Szilárdság
- Összenyomhatóság, tágíthatóság
- Megfelelő adhézió
- Biodegradábilitás, biológiai stabilitás
- Alakemlékezés

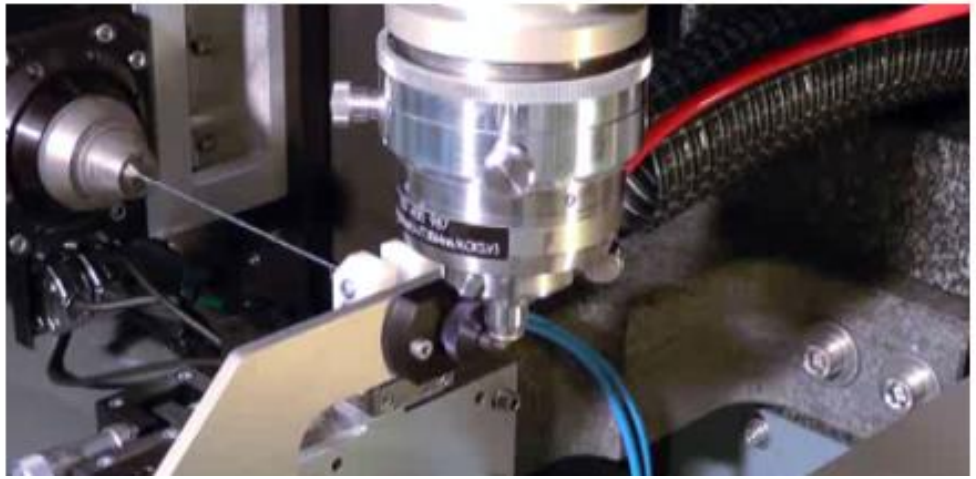
Alapanyag

Endovaszkuláris implantátumok

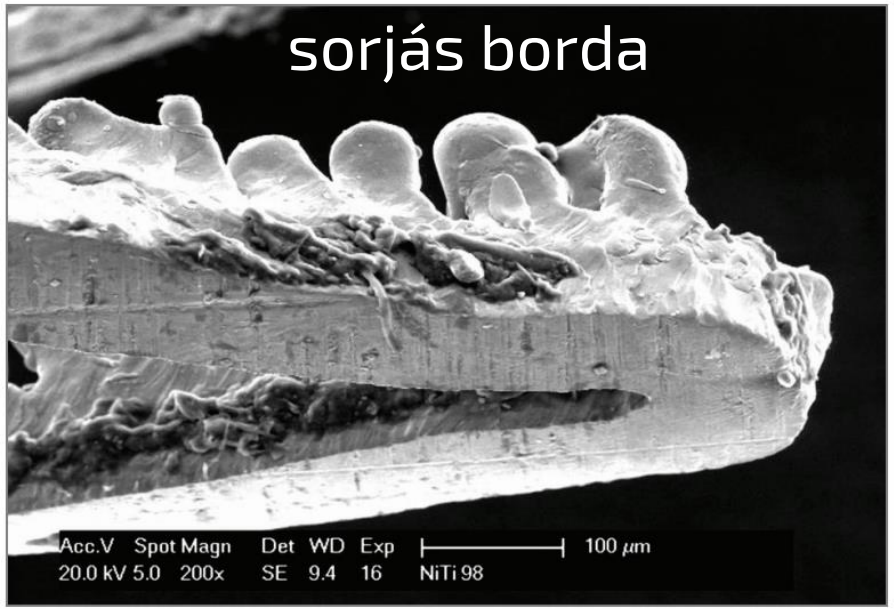


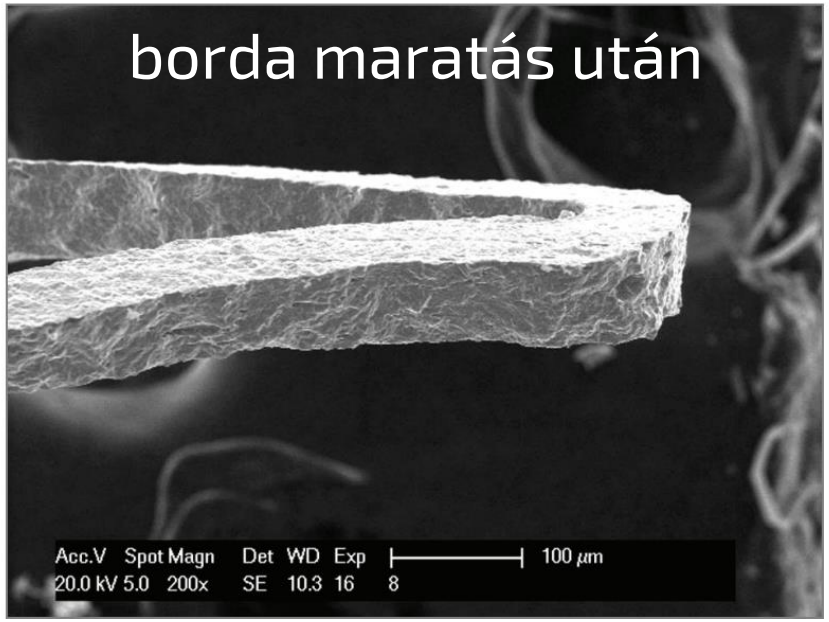
- Előgyártmány
  - Huzal
    - Szövés
    - Sodrás
    - Tekercselés
  - Cső
    - Lézersugaras vágás



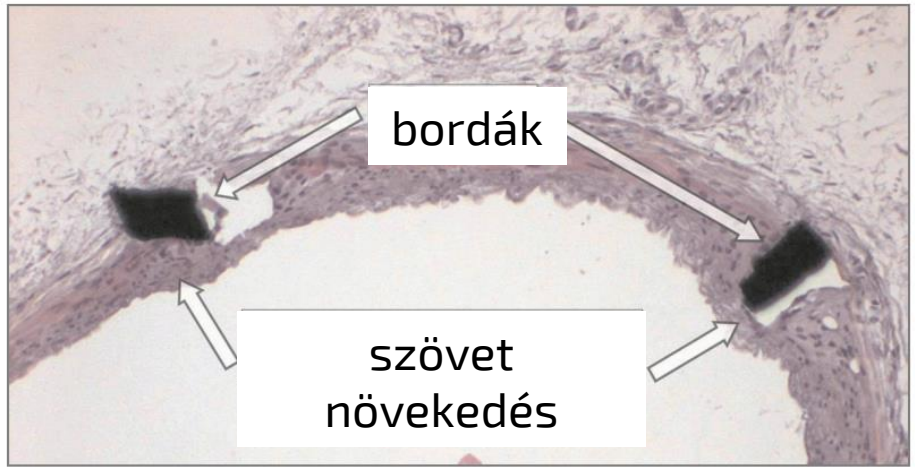


Felületkezelés





28 nappal beültetés után



Károsodás - bevezetés

- Az implantátumok élettartamuk folyamán számos mechanikai és korróziós igénybevétel éri, amelyek hatására a legkörültekintőbb tervezés és gyártás ellenére is hibák, eltérések fordulnak elő
- **Leromlás**: a fellépő hatások eredményeképp az anyagnak bizonyos tulajdonságai romlanak pl. szilárdságcsökkenés
- **Károsodás**: túlterhelés, elhasználódás vagy külső hatás következtére beálló csökkent vagy nem megfelelő működés // a tervezett élettartamot csökkentő elváltozás pl. vápabetét kopása
- **Tönkremenetel**: a károsodás legsúlyosabb foka, azonnali működésképtelenség pl. törés

Implantátumok elhasználódása

Implantátumok
Károsodása ↔ Tönkrementele

Biofunkcionalitás,
biokompatibilitás
↓
Élő szervezettel való
kölcsönhatás hosszú távon

Élettartam

- Legegyszerűbben megfogalmazva az **élettartam** az az idő, „ameddig a termék használható”
- **Életciklus**: a termék fejlesztésétől kedve a piacról kivezetéséig tartó időtartam
- A termék életciklusa során tapasztaltak felhasználhatók a termék élettartamának növelésére (PDCA), ezért fontos a piacra dobás utáni folyamatos monitorozás
  - Gyártás közbeni ellenőrzések
  - Felhasználói visszajelzések gyűjtése
  - Káresetek regisztrálása, kivizsgálása pl. FDA adatbázis

Várható élettartamot befolyásoló főbb tényezők

- Anyagok mechanikai tulajdonságai (szilárdsági és rugalmassági jellemzők)

Table II. Mechanical properties of implant alloys and human bone.

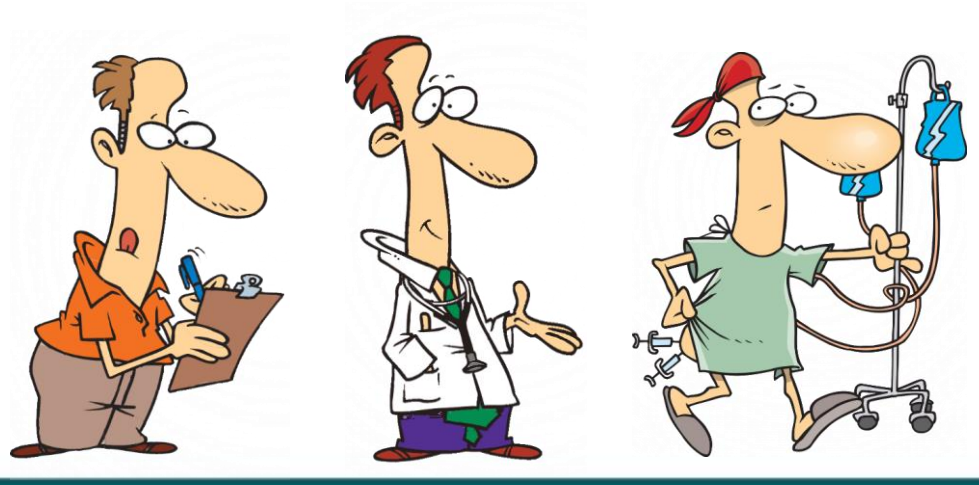
Material	Tensile Strength $(MN/m)^2$	Yield Strength $(MN/m)^2$	Vickers Hardness (H_v)	Young's Modulus $(GN/m)^2$	Fatigue Limit $(GN/m)^2$
316L SS	650	280	190	211	0.28
Wrought Co-Cr Alloy	1540	1050	450	541	0.49
Cast Co-Cr Alloy	690	490	300	241	0.30
Ti-6Al-4V	1000	970	---	121	---
Human Bone	137.3	---	26.3	30	---

- Anyagok és a rendszer súrlódási tulajdonságai
- Kopásállóság
- Felületi jelenségek
- Anyagok degradációja, korróziója

Tönkremenetel

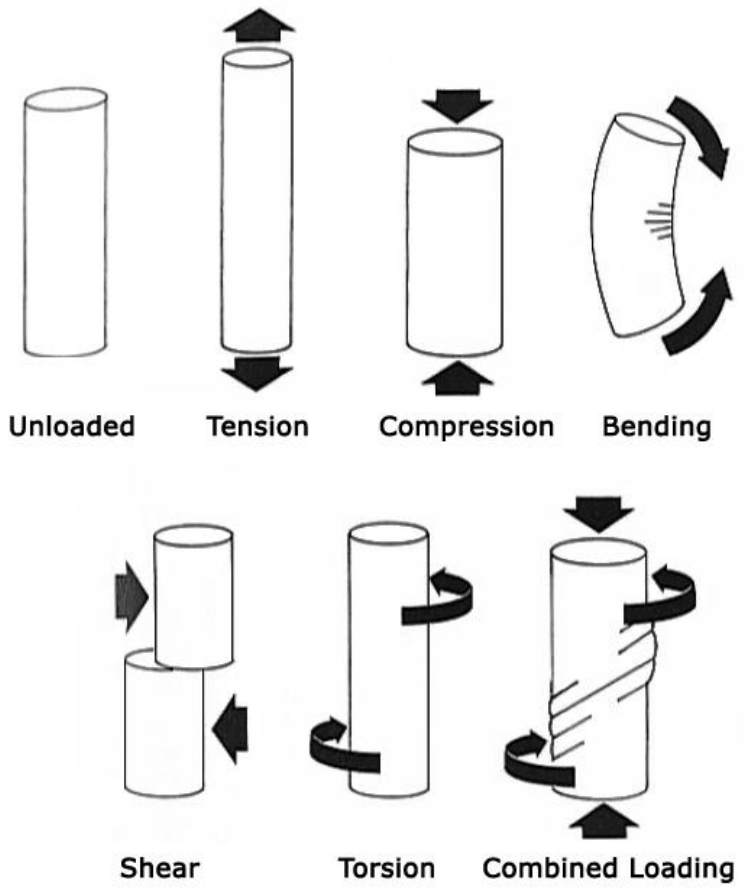
- Nem megfelelő **anyagválasztás**
- Rossz tervezés, **struktúra**
- Rossz **gyártástechnológia**, gyártás során felmerülő hibák
- **Implantátum kiválasztás:** nem megfelelő méret, anyag, típus
- **Műtét során**: technika, implant mix, orvosi hiba, fertőzés
- **Gyógyulási folyamat:** gyógytorna, csontosodás, korai terhelés
- **Beteg életmódja**: táplálkozás, dohányzás, alkoholfogyasztás, mozgás, túlterhelés
- Szabályok betartása

- Ki a hibás?
- Gyártó – Orvos - Beteg



Tönkremenetel

- Mechanikai terhelések
  - Statikus
  - Dinamikus (impulzusszerű/egyenletes)
- Terhelésátadás, igénybevételek
  - Normálerők, hajlítás, csavarás, nyírás, összetett igénybevételek
- Feszültségek eloszlása, kialakuló feszültségmező
- Egyéb igénybevételek
  - Termikus, vegyi, elektrokémiai, áramló közeg miatti, koptató, sugárzás okozta, biológiai
- Anyagok, anyagrendszerek mikro- és makroszerkezete

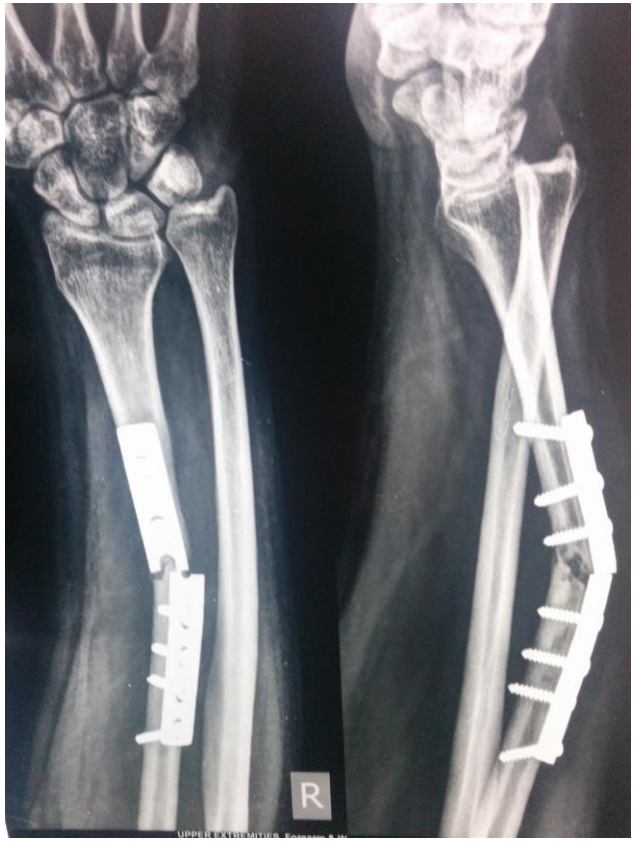


Károsodások fajtái

- Törés
- Kifáradás
- Korrózió
- Kopás
- Erózió
- Külső behatás okozta sérülések

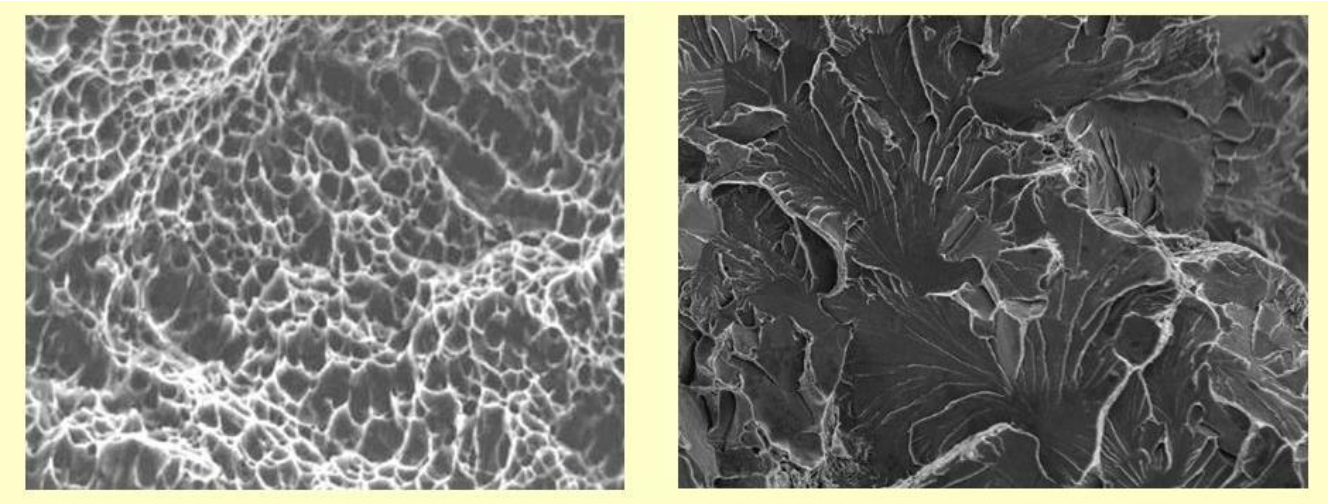
Törés

- Az anyagot alkotó részecskék közti kapcsolat folytonosságának makroszkópikus méretű megszűnése, amelyet olyan mérvű mechanikai igénybevétel okoz, amely nagyobb a részecskék közt ható kötőerőknél.
- A törés folyamata:
  - repedés keletkezése
  - repedés növekedése
  - repedés terjedése
  - anyag végső szétválása
- A törés kiváltó oka lehet:
  - túlterhelés
  - ismétlődő igénybevétel (fárasztás)
  - kúszás

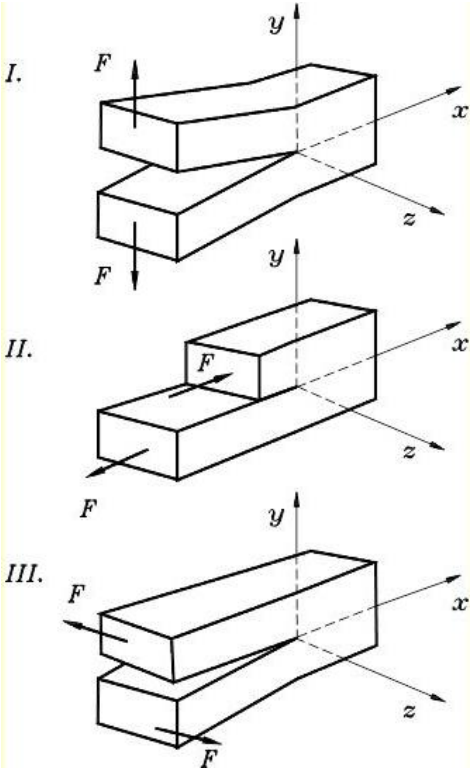


Szívós – rideg törés

- Repedésterjedés:
  - Lassú: kúszás és kifáradás, terhelés növelése mellett – szívós törés
  - Gyors, instabil: alakváltozás nélküli – rideg törés

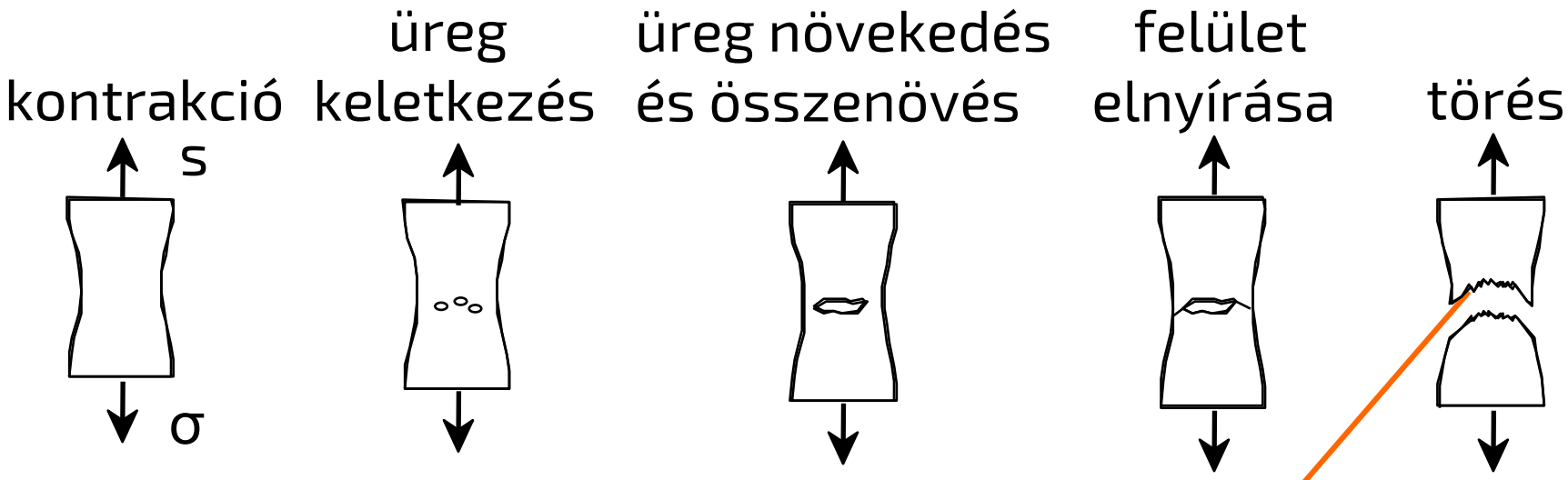


Szívós **Rideg**

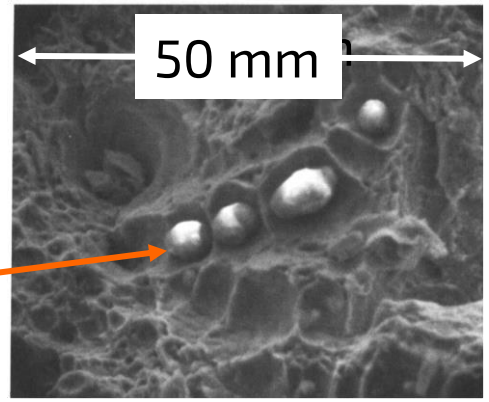


Szívós törés

- Jelentős mértékű képlékeny alakváltozás a törés előtt.

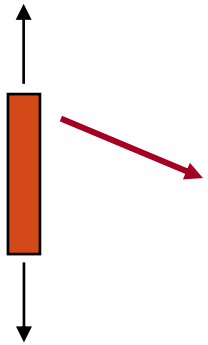


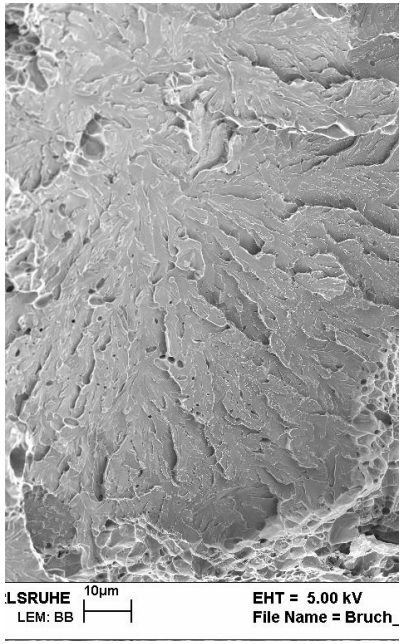
Acél töret-felülete

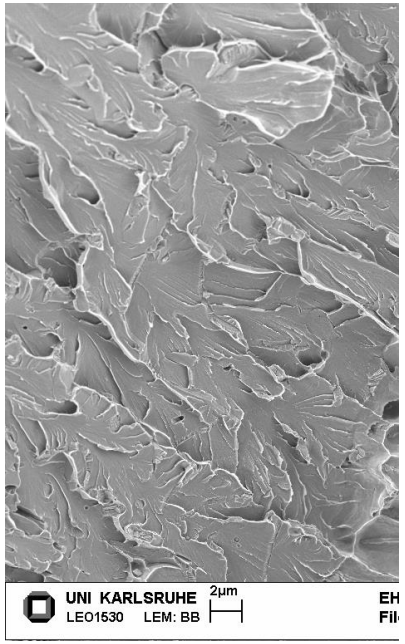


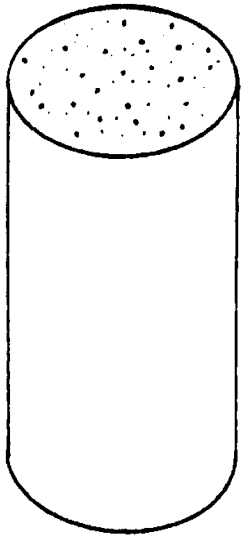
Második fázisú részecskék, elősegítik üregek keletkezését.

Rideg törés





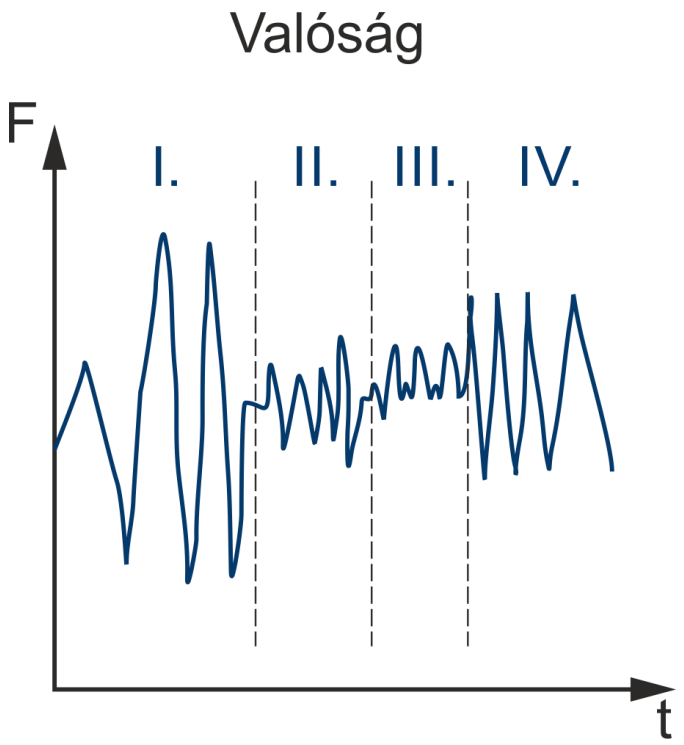


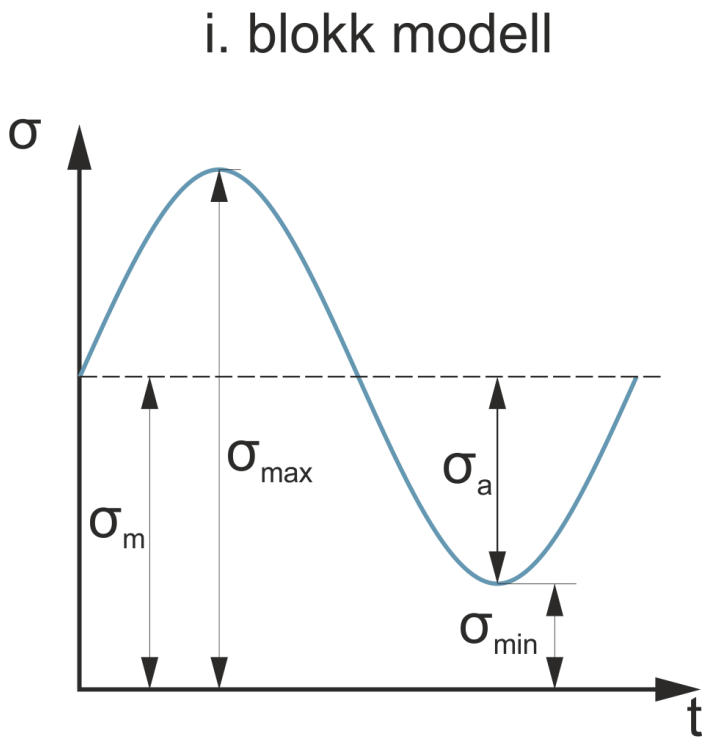


- A töretfelület merőleges a húzás tengelyére.
- Kontrakció nem lép fel az alakítás során .
- Nincs makroszkopikus képlékeny alakváltozás.
- A töretfelület átmetszi a szemcséket.

Kifáradás

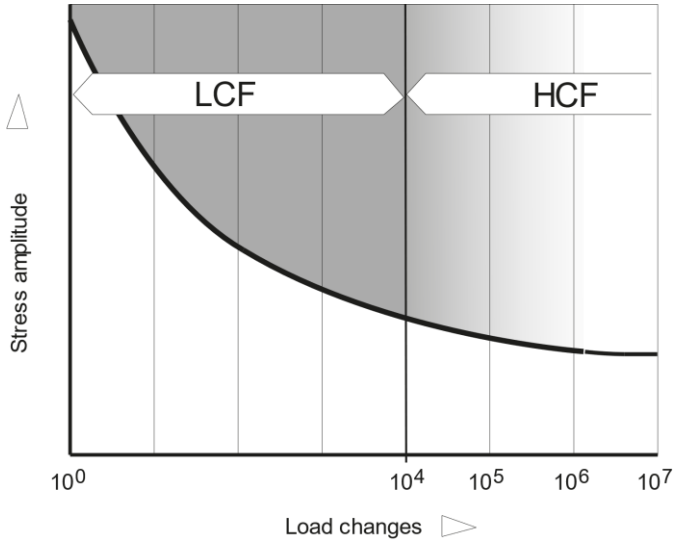
A kifárdás jelenségét A. Wöhler ismerte fel az 1800-as évek végén. Biztonságra méretezett vasúti tengelyek hosszabb üzemidő után az ismétlődő igénybevételek hatására eltörtek, annak ellenére hogy a terhelő feszültség **jóval a folyáshatár alatt** volt. Ez a jelenség hívta fel a figyelmet a kifáradásra.

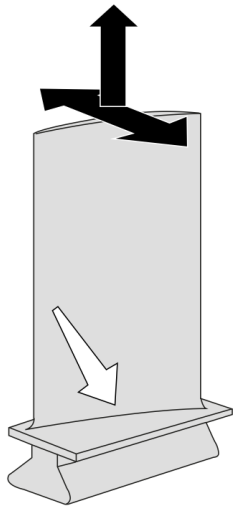




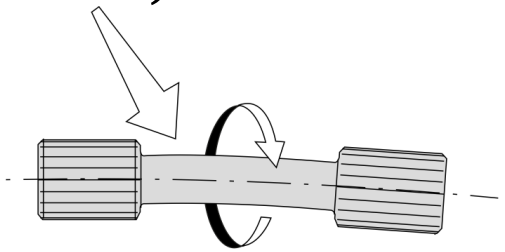
Ciklikus terhelés jellemzői

A ciklikus terhelés szintje kisebb mint a folyáshatár:
nagyciklusú fáradás (HCF) ($N \sim 10^6$-10^8)
A ciklikus terhelés szintje nagyobb mint a folyáshatár:
kisciklusú fáradás (LCF) ($N \sim 10^3$-10^4)

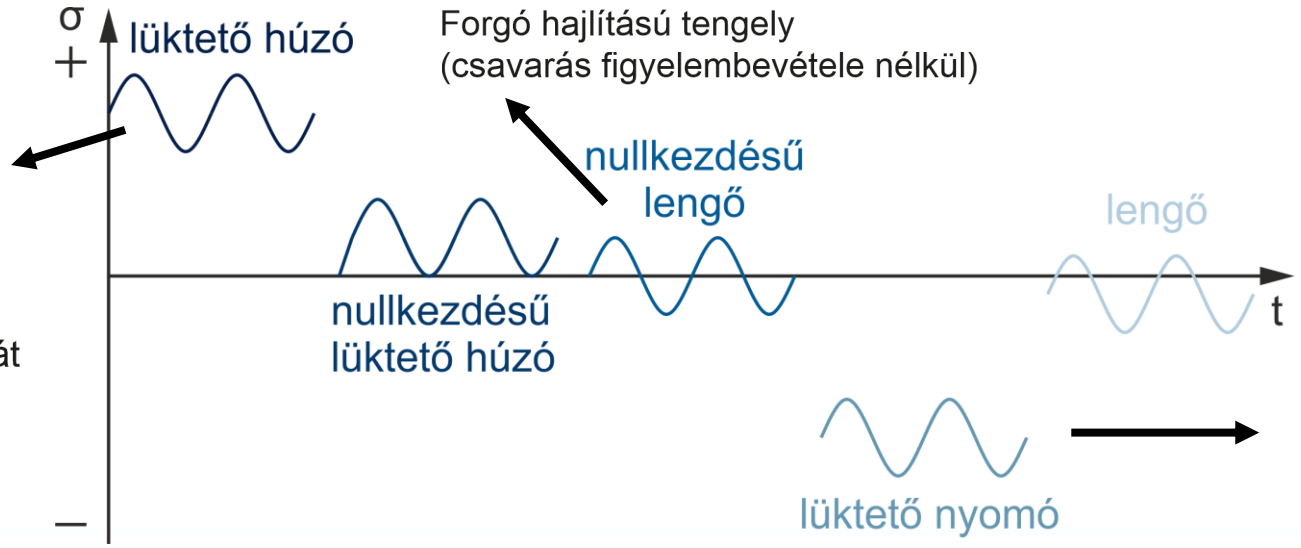


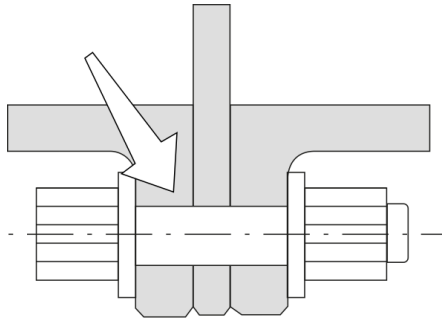


Kompresszor rotorlapát (centrifugális erő + dinamikus terhelések)



Forgó hajlítású tengely (csavarás figyelembevétele nélkül)

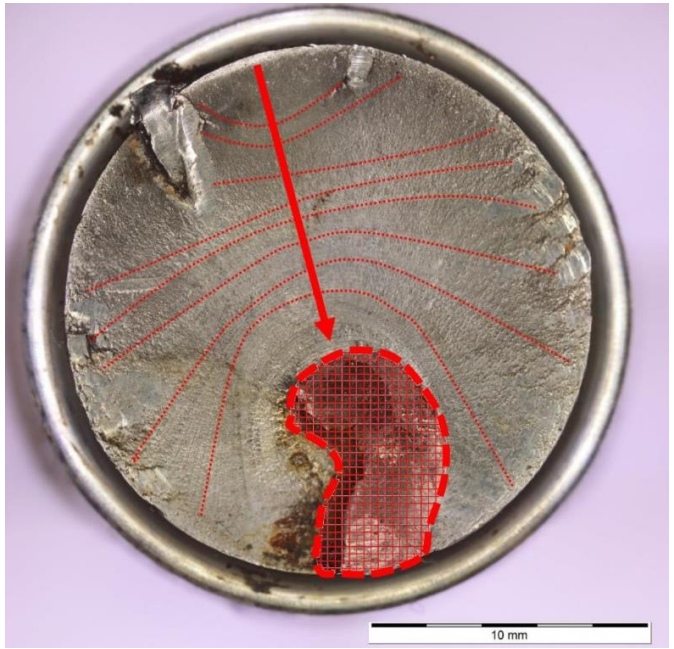


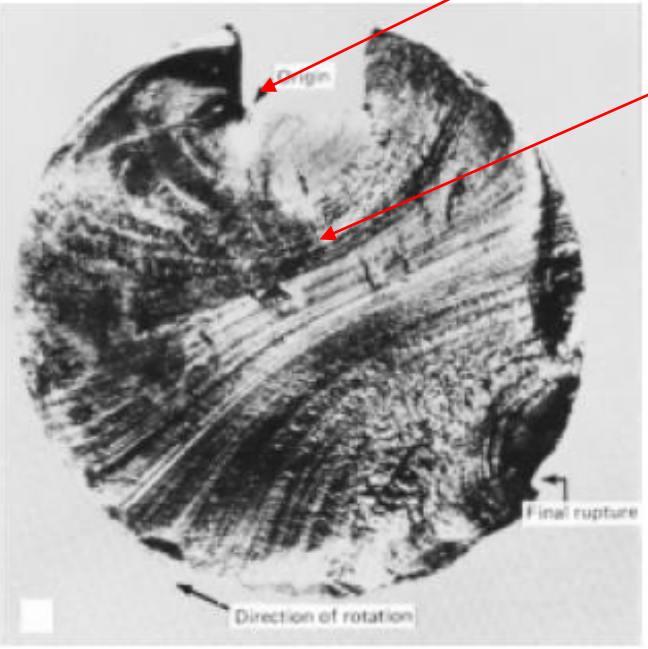


Csavarozott karima

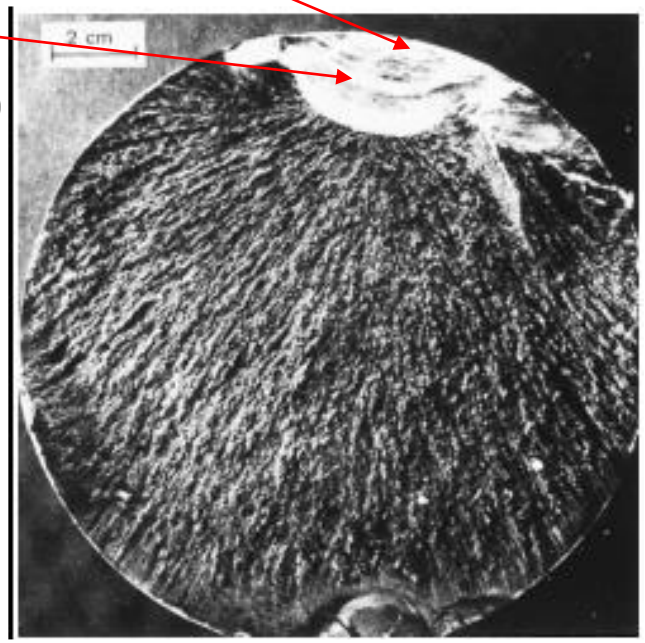
Fáradásos törés

Repedés keletkezés





Lassú terjedés
(kagylós felület)



Ridegtörés

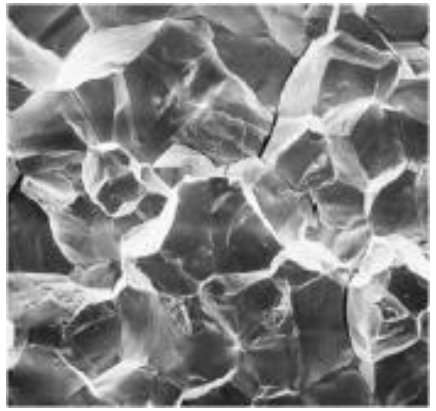
- Kagylós töret jön létre, ahol a vonalak görbületi középpontja a repedés kiindulási pontjába mutat

Kúszási törés

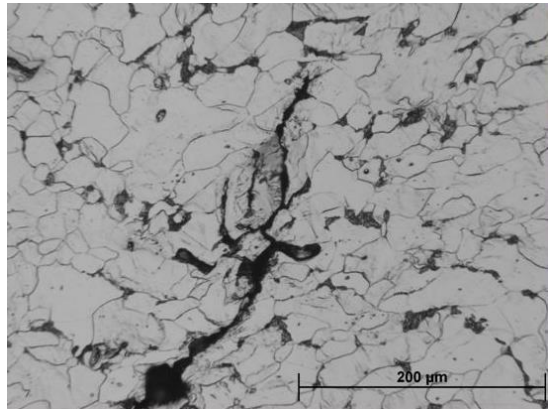
- Fémes anyagokban a magas hőmérsékleten lejátszódó kúszási folyamatok végső szakasza a kúszás által okozott törés
- Ezt a törési típust gyakran az anyag pórusképződéssel vagy karbidkiválással kapcsolatos interkrisztallin károsodása okozza
- Erősen lokalizált hő- vagy mechanikai terhelés esetén azonban már rövid idő után is a szemcsékben üregnövekedés révén transzkrisztallin repedések alakulhatnak ki

Törés jellegét befolyásolja

- Képlékeny alakváltozás mértéke a repedés terjedésekor
- Terjedéskor elnyelt energia mennyisége (szívós vagy rideg anyag)
- Repedésterjedés sebessége
- Törés mechanizmusa (képlékeny alakváltozás kísérte szemcsekiszakadások vagy hasadási síkok mentén)
- Töretfelület morfológiája (transzkrisztallin vagy interkrisztallin törés)



Hasadásos törés



Transzkrisztallin repedés

Implantátum törés

- Hibás:
  - Implantátum
    - Anyag
    - Geometria
  - Műtéti technika
  - Használat
    - Beteg testtömegindexe
    - Életkora
    - Fizikai aktivitása
    - Sérülések
- Eredmény:
  - nem megfelelő implantátum-szövet kapcsolat

Csípő implantátum analízis

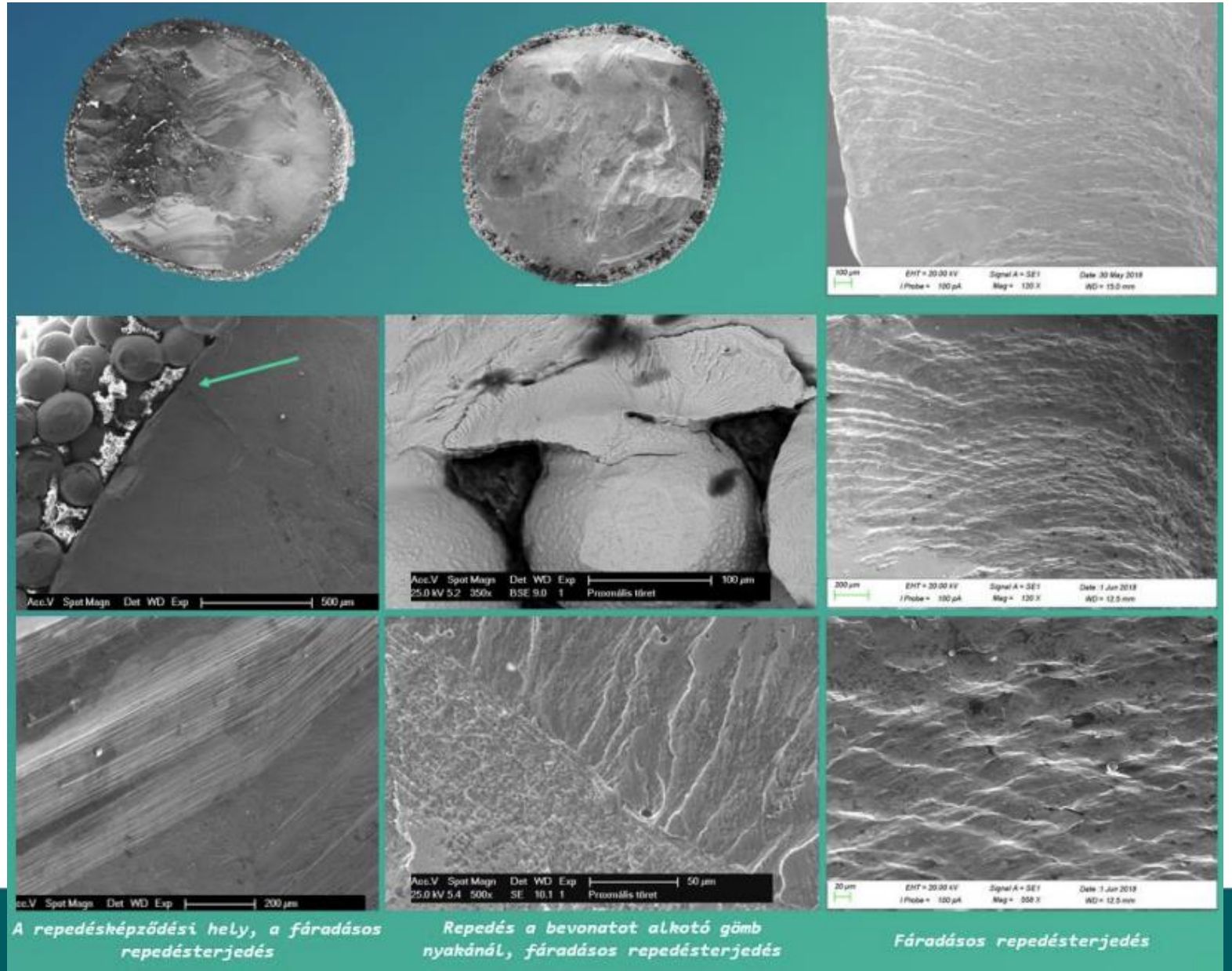
- Szemrevételezés
  - Alapvető eltérések, nem megfelelőségek, anomáliák rögzítése makroszkópikusan
- Röntgenes vizsgálatok
  - Belső hibák, anyagfolytonossági hiányok feltárása
- Fraktográfia
  - A töretfelület elemzése
- Metallográfia
  - Az anyag mikroszerkezetének vizsgálata csiszolatokon
- Keménységmérés
- Szilárdságmérés
- Anyagösszetétel-elemzés

Vizuális vizsgálat

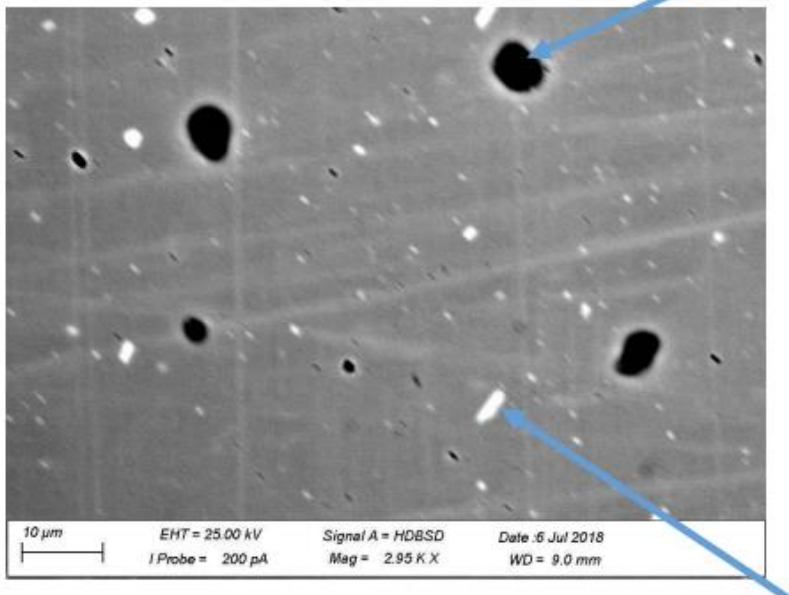
Röntgenmikroszkópos vizsgálat

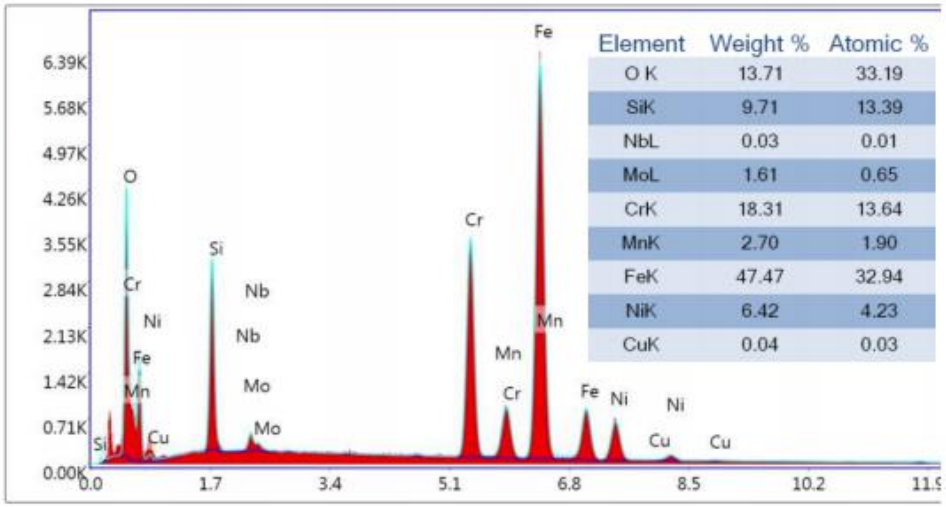
- A vizsgálat célja az anyag belsejében lévő, gyártási eredetű térfogati anyaghibák feltárása. A röntgen-mikroszkópos vizsgálat térfogati hibát egyik protézis esetében sem tárt fel.

Elektronmikroszkópos vizsgálat

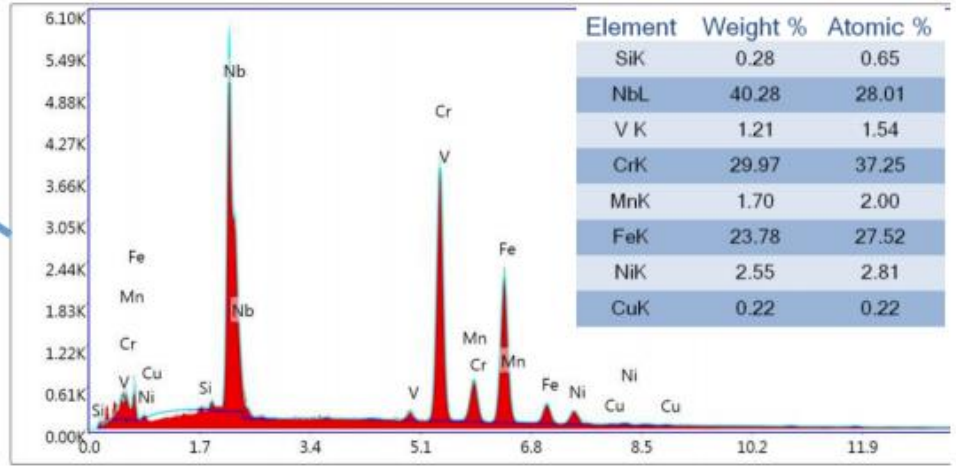


Anyagösszetétel





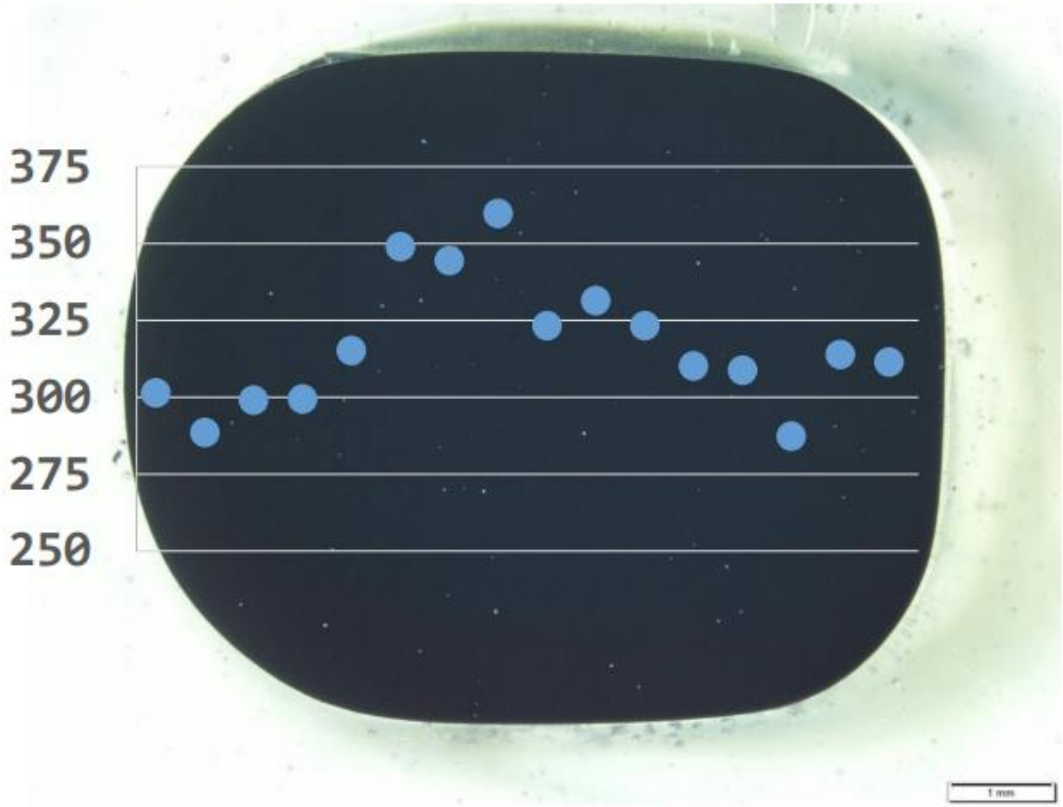
Element	Weight %	Atomic %
O K	13.71	33.19
SiK	9.71	13.39
NbL	0.03	0.01
MoL	1.61	0.65
CrK	18.31	13.64
MnK	2.70	1.90
FeK	47.47	32.94
NiK	6.42	4.23
CuK	0.04	0.03



Element	Weight %	Atomic %
SiK	0.28	0.65
NbL	40.28	28.01
V K	1.21	1.54
CrK	29.97	37.25
MnK	1.70	2.00
FeK	23.78	27.52
NiK	2.55	2.81
CuK	0.22	0.22

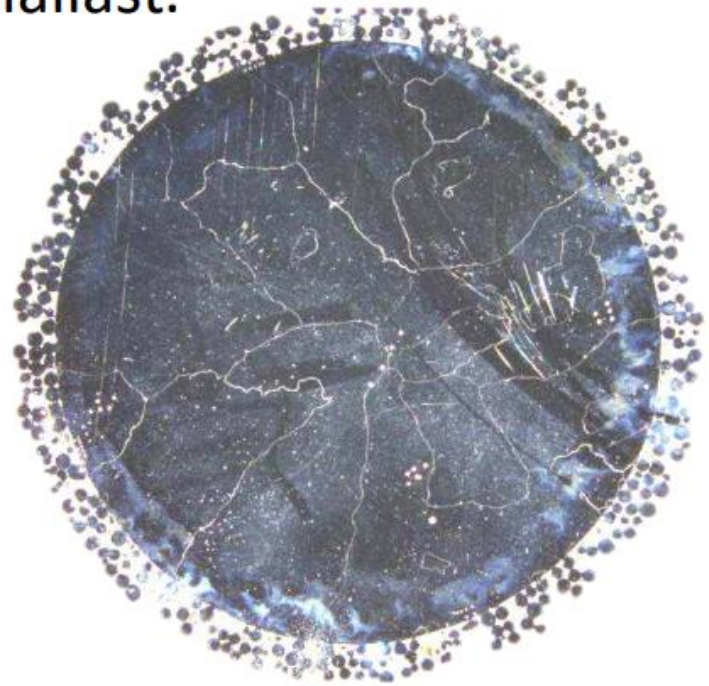
Keménységmérés

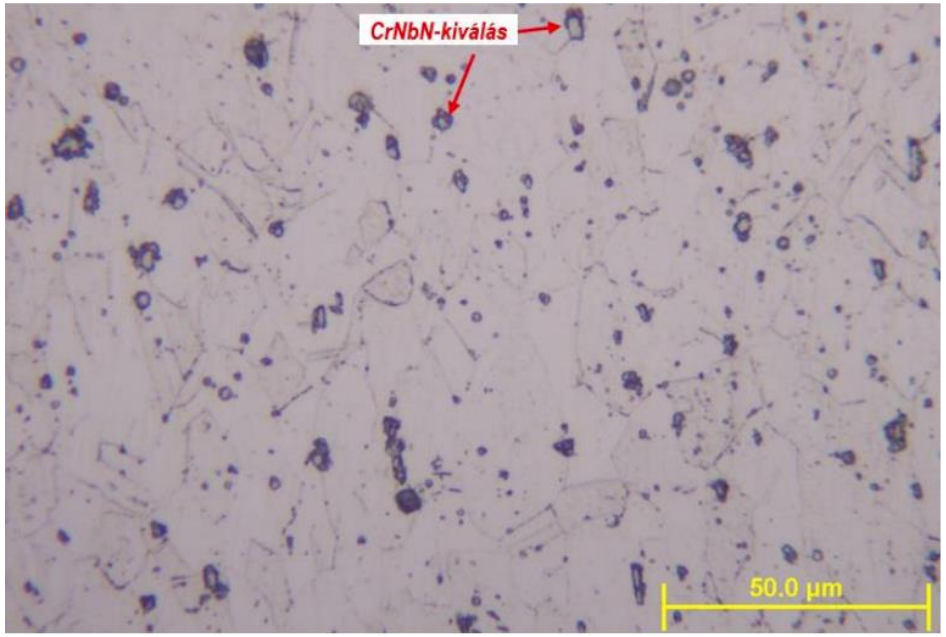
- A keménységvizsgálat során a szár felülete mentén jelentős keménységbeli eltérések mutatkoztak. Ez a durvaszemcsés szerkezet mechanikai anizotrópiájának a hatása, és fokozza a repedésképződéssel, repedésterjedéssel szembeni ellenállás gyengülését.



Metallográfia

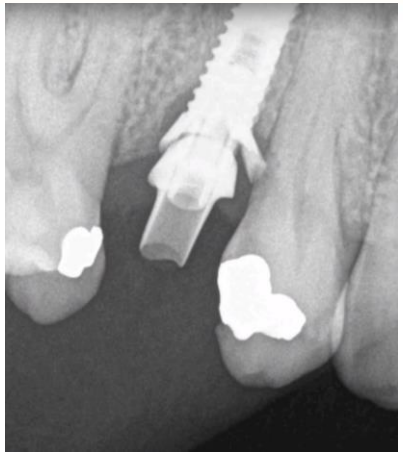
- A metallográfiai vizsgálat alapján megállapítható, hogy a szövetszerkezet rendkívül durvaszemcsés, ami erősen rontja a szívósságot és ezzel a repedésterjedéssel szembeni ellenállást.

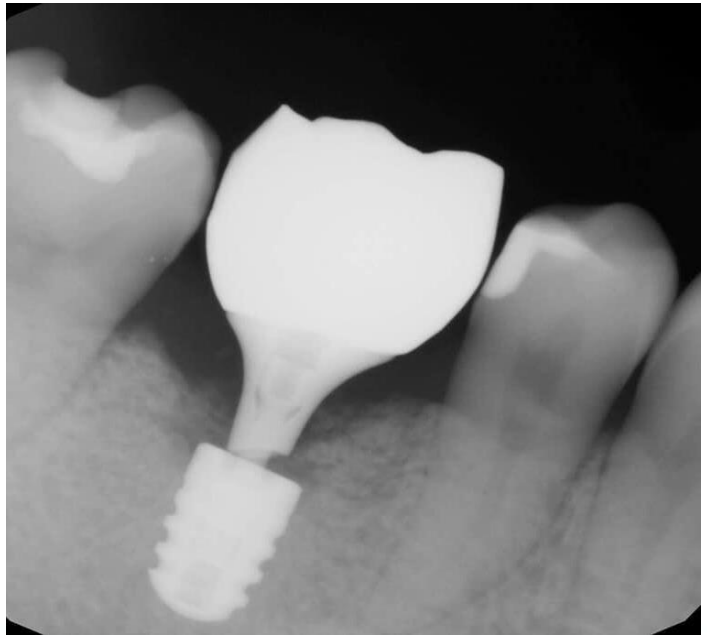


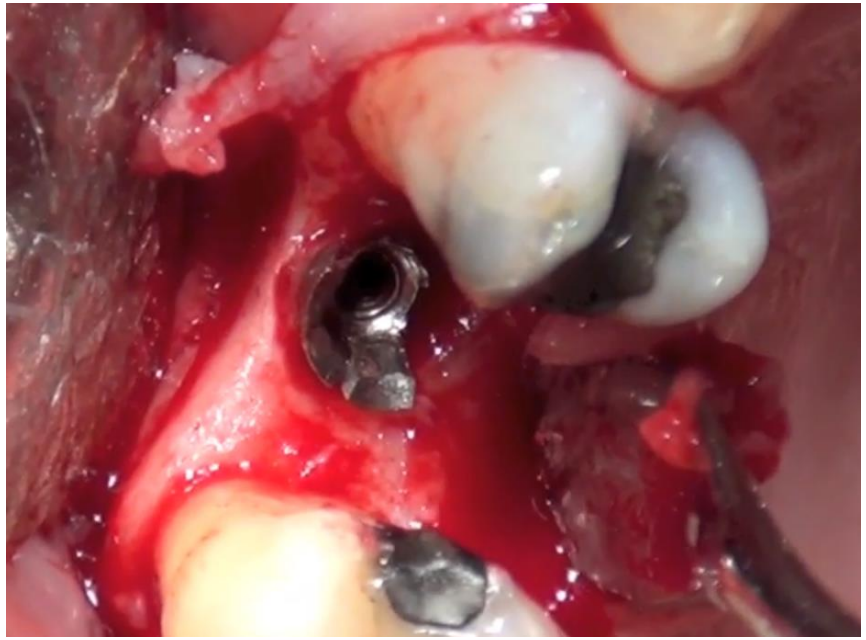


Implantátum törések

- Fogászati implantátumok törése:
  - Túl vékony nyaki rész
  - Túl kicsi falvastagság







Implantátum törések

- Implantátum szár törés – 12 hónapig
- Szár elmozdulás
- Elváltozás a combcsontban
- CoCr – cementált DePuy implantátum
- OK: nem elegendő cementezés a prox. combcsont részen

Implantátum törések

- 52 éves férfi
- Nagylábujj ízület rögzítése
- Csavartörés

- 36 éves férfi – golyó miatti combcsont törés
- Külső majd belső rögzítés, elfertőződés
- 12 évvel később többszörös implantátum törés

Korrózió

- Fémkorrózió MSZ EN ISO 8044:2003 definíciója:

„A korrózió a fém és környezete közötti fizikai-kémiai kölcsönhatás, amelynek következtében a fém tulajdonságai megváltoznak, és gyakran bekövetkezik a fém, a környezet, illetve az ezekből álló műszaki rendszer funkcionális jellemzőinek a romlása.”

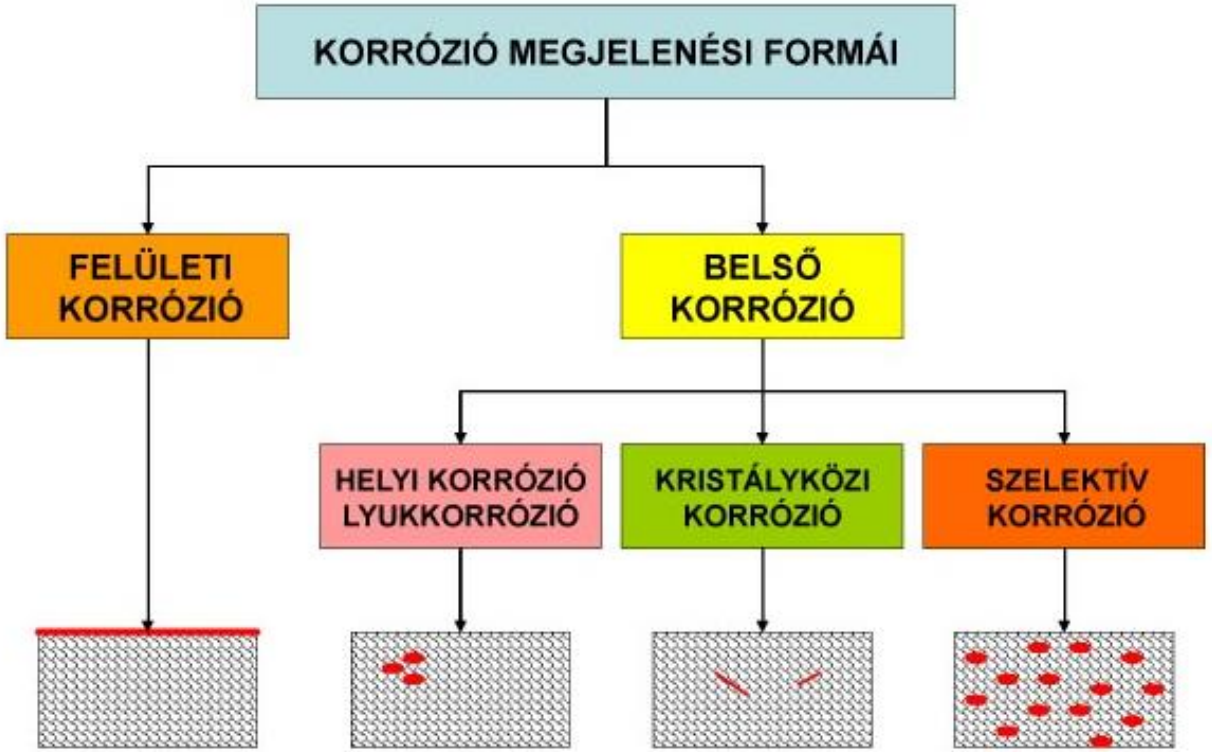
- Fémek felületéről indul – fémek belseje felé halad
- Környezeti hatás okozza

Korrózió

- Korróziós közegként nemcsak a levegő, talaj, vagy vizes közegek jöhetnek számításba, hanem akár szerves folyadékok, sóoldatok, folyékony fémek, gáz stb.
- Kémiai korrózió esetén a fém és a korróziós közeg között közönséges kémiai reakciók játszódnak le, amelyekre általában a heterogén kémiai folyamatok törvényszerűségei érvényesek
- Elektrokémiai korrózió esetén az oxidáció és a redukció térben elkülönítetten, a molekuláris méreteket meghaladó távolságban játszódik le. Az elektrokémiai korrózió a fém anódos oldódása vagy spontán elektrokémiai oldódás miatt következik be.

Fémkorróziós jelenségek csoportosítása

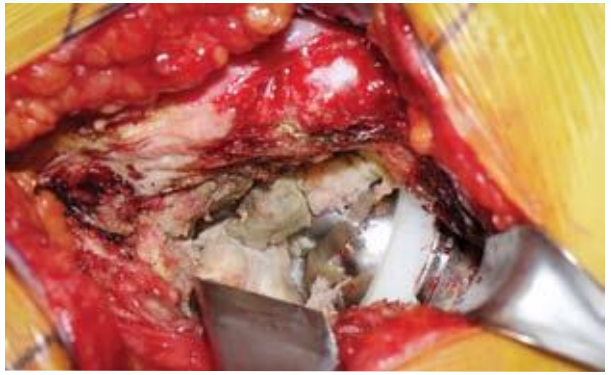
- Megjelenési forma szerint:
  - Egyenletes, felületi
  - Belső:
    - Lyukkorrózió (pitting, bemaródásszerű, szivacsos)
    - Kristályszerkezeti (kristályközi, szelektív)
  - Korróziós repedések (feszültségi, fáradási)
  - Különleges korrózió fajták (felhólyagosodás, lemezes, filiform)
- Eloszlás szerint:
  - Általános
  - Helyi
- Korróziós alapfolyamatok szerint:
  - Kémiai (védőrétegek)
  - Elektrokémiai (standard és elektrolitos potenciál)
- Egyéb:
  - Eróziós (berágódásos, kavitációs)
  - Mikrobiológiai
  - Kontakt-, réskorrózió

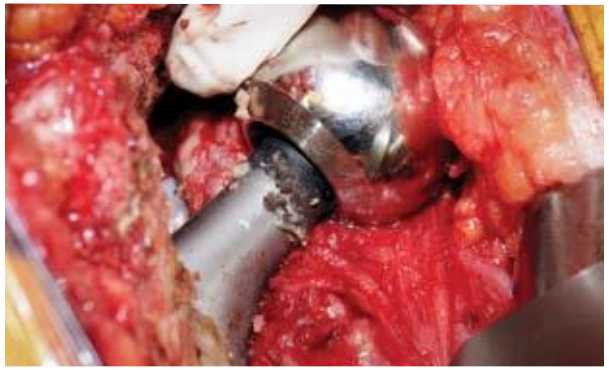


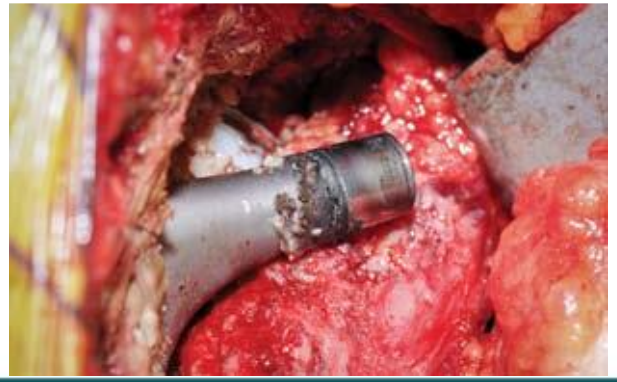
Befolyásoló tényezők, összetett hatások

- Ötvöző és szennyező elemek
- Mikroszerkezet
- Gyártástechnológia (hegesztés, hőkezelés, hideg- és melegalakítás)
- Feszültségek, mechanikai igénybevételek
- Felületi állapot (pl. felületi érdesség)
- Korróziós környezet
- Rendszer hőmérséklete
- Közeg áramlása
- Felületek relatív csúszása (Fretting korrózió)
- Mikroorganizmusok hatása

Korrózió



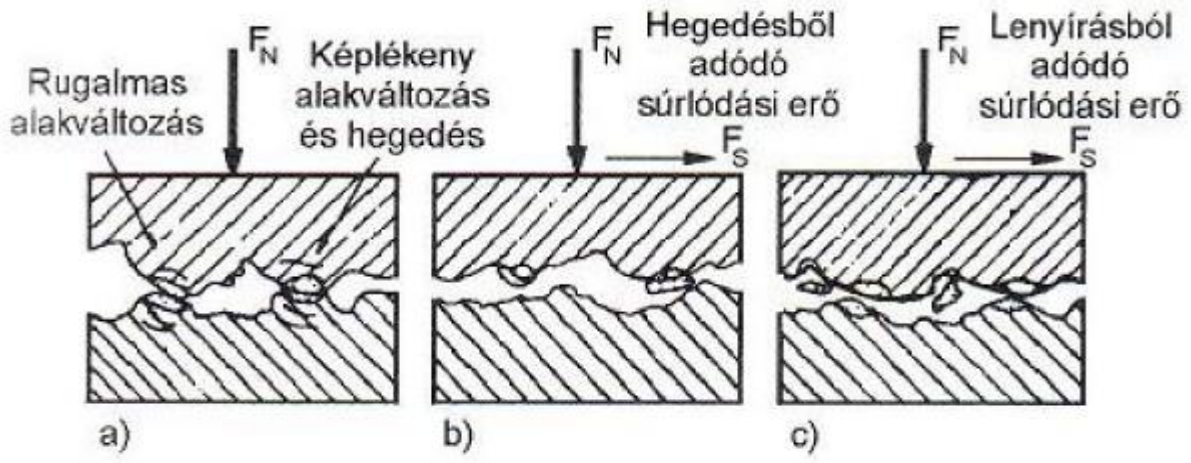




- Felületi réteg és környező közeg **kölcsönhatása**
- **Metallózis**: fémionok emberi szervezetbe kerülése
- Emberek 6%-a **hiperszenzitív** a korrózióálló acélok vagy a Co-Cr ötvözetek valamely összetevőjére

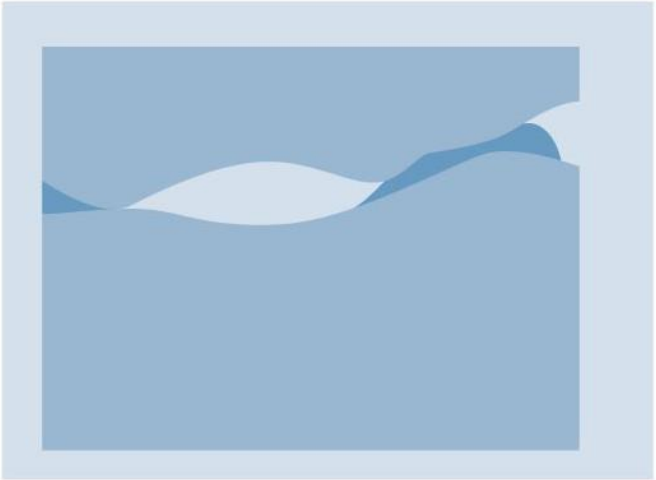
Kopás

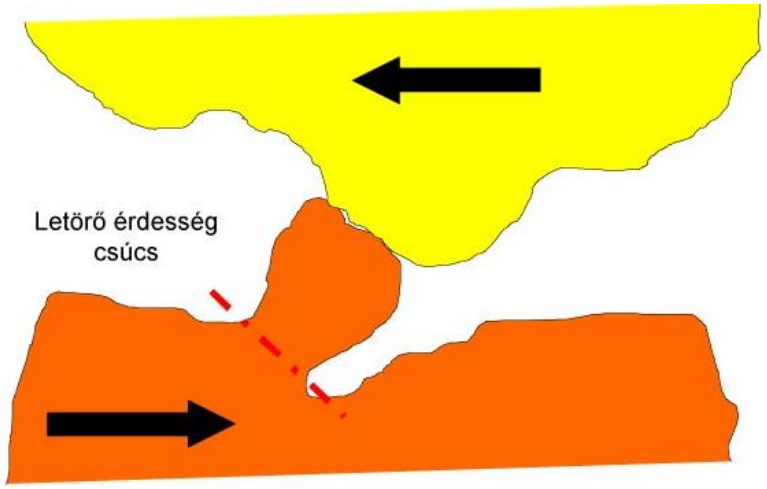
- A szilárd anyagok felületének anyagvesztesége, amelyet egyedül vagy más igénybevétellel társult mechanikai igénybevétel okoz.
- Kopási mechanizmusok:
  - Felületi fáradás (Hertz feszültség)
  - Abrázió (felületi érdesség, mikroforgácsolás)
  - Kemoszorpció (súrlódás és vegyi hatás)
  - Adhézió (azonos anyagpárosítás)



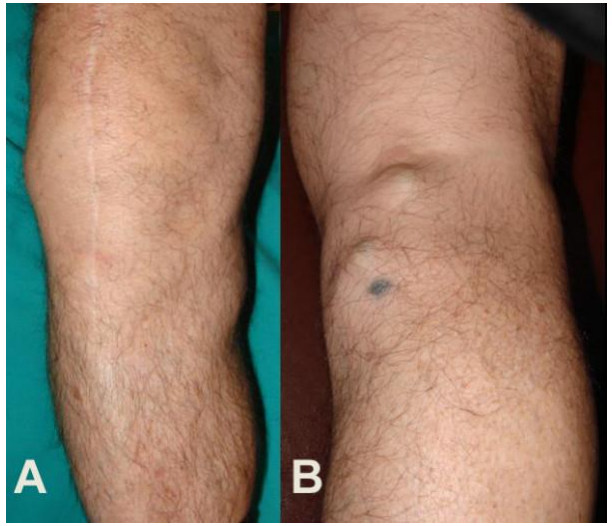
Kopás

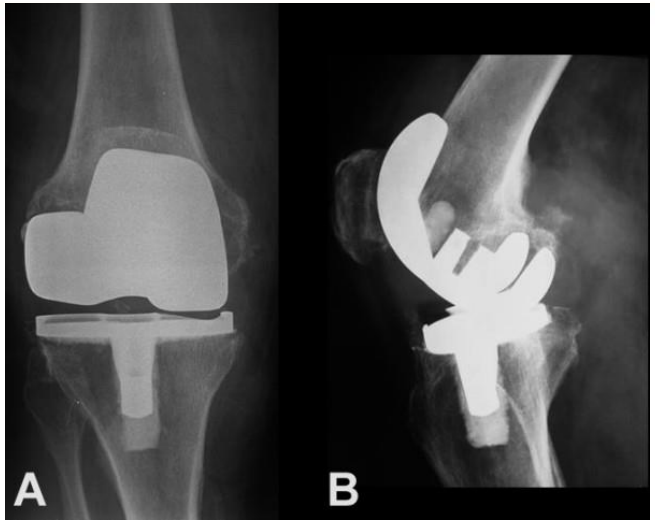
- Adhéziós kopás:
  - tényleges érintkezési felületen kialakuló adhéziós kapcsolatok elszakadásakor létrejövő anyagveszteség
  - megjelenési formái: berágódás, lyukak, pikkely, anyagátvitel, anyagkiszakadás
- Abráziós kopás:
  - benyomódó érdességcsúcs vagy kemény szemcse barázdát húz: a barázdából kinyomódó anyag, részben kopási részecske formájában leválik
  - megjelenési formái: rovátkolódás, kaparási nyom, vájat, hullámok, kráter
- Fáradásos kopás:
  - csúszás vagy gördülés során a felszíni réteg tartományában kialakuló ismétlődő tribológiai igénybevételek okozzák
  - megjelenési formái: repedés, gödrösödés, pitting, lehámlás

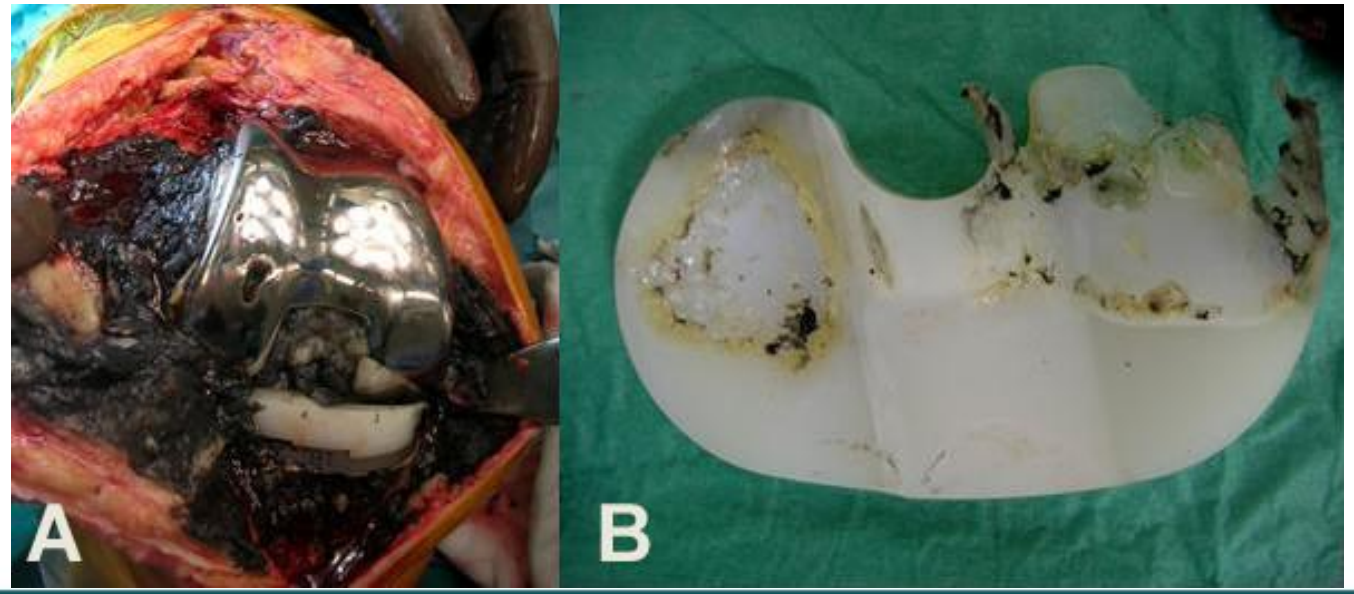




Kopás és metallózis

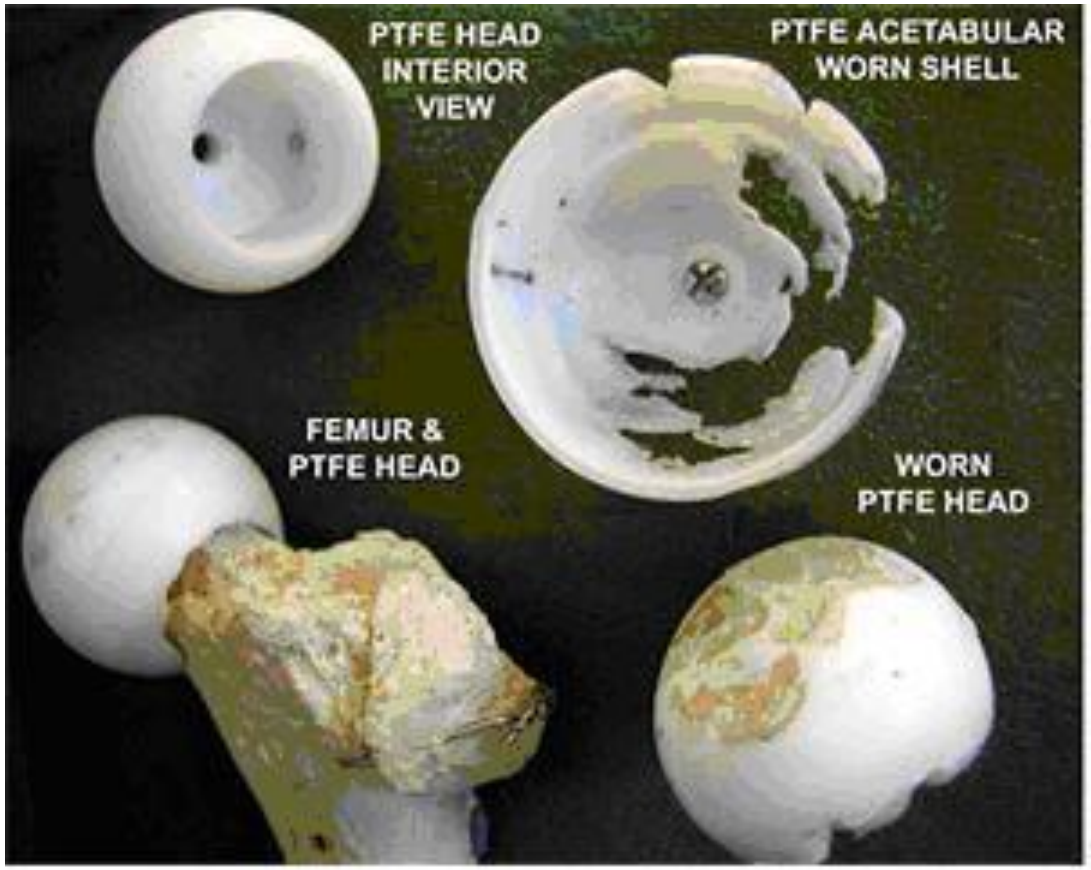






Kopás

- Csípőimplantátumoknál leggyakrabban a vápa betét kopik el



Leromlás, degradáció

- Az anyagban igen lassan végbemenő kémiai és/vagy fizikai folyamatok következtében az anyagok tulajdonságainak többnyire kedvezőtlen változása.
- Fémeknél:
  - Öregedés: túltelített szilárd oldatból kiválások, nagyfrekvenciás rezgések hatására képlékeny anyagokban a feszültségmező megváltozása, sugárzások hatására ridegedés
- Polimereknél:
  - Oxigén és/vagy ibolyántúli sugárzás hatására depolarizáció
- Kerámiáknál:
  - Kiválások

Biodegradábilis fémek

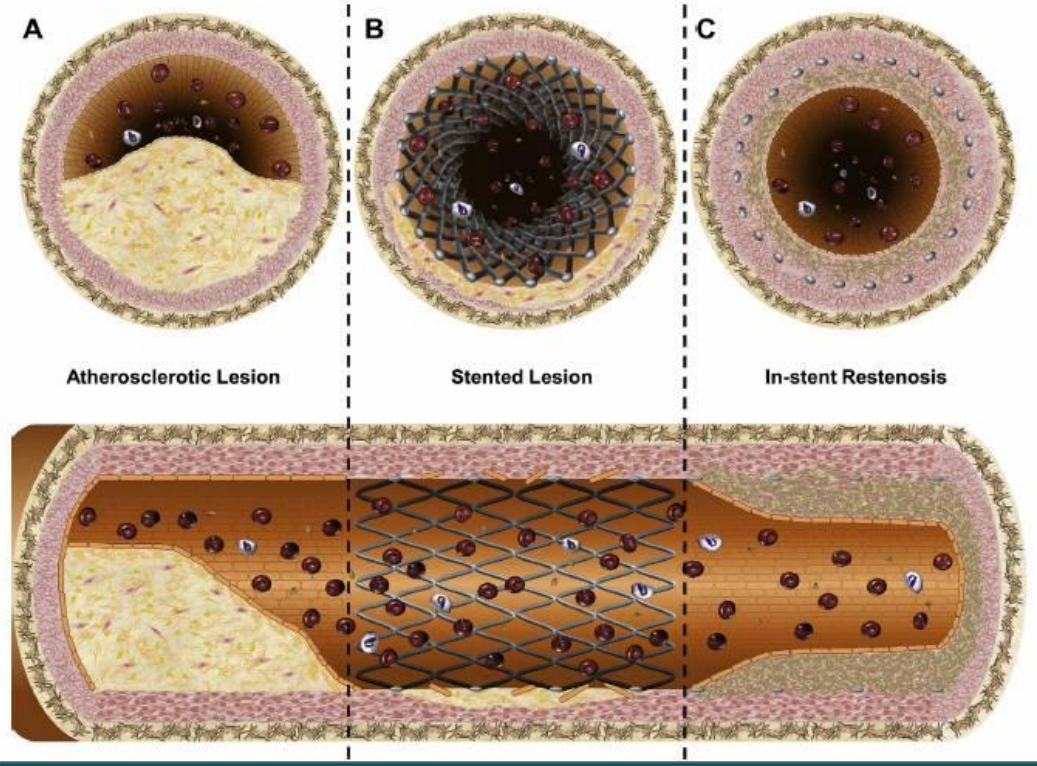
- A biológiailag lebontható fémek alapvető elve az, hogy olyan fémes elemeket tartalmaz, amelyek fiziológiás úton eltávolíthatók a testből, és amelyek a korróziós folyamat során a szervezetbe lépve nem lépik túl a toxicitási határértékeket
- Kezdeti próbálkozások tiszta ezüsttel és vassal, de mechanikai tulajdonságaik nem bizonyultak kielégítőnek
- A magnézium alapú ötvözetek ígéretes útnak számítanak, de a korrózió nehezen szabályozható folyamat

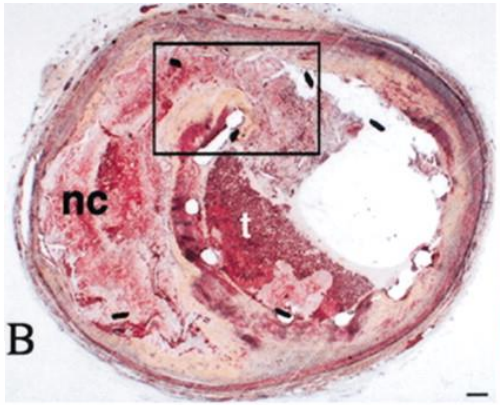
Általános tönkremenetelek

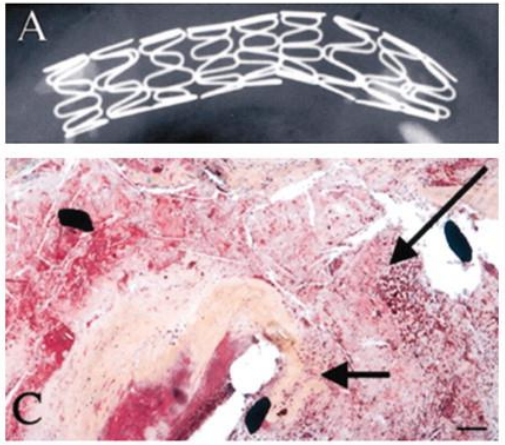
- Metallózis: kopás, korrózió, degradáció során
- Csontba ültethető implantátum: kilazulás, nem megfelelő osszeointegráció, törés
- Ízületi implantátum: kopás és ebből adódó metallózis
- Endovaszkuláris implantátum: trombózis, resztenózis
- Csontrögzítő lemezek és csavarok: törés (fáradás)
- Lebomló implantátumok: gyulladáskeltés
- Polimer implantátumok: sugárzás miatti leromlás, kiszakadás, eresztés

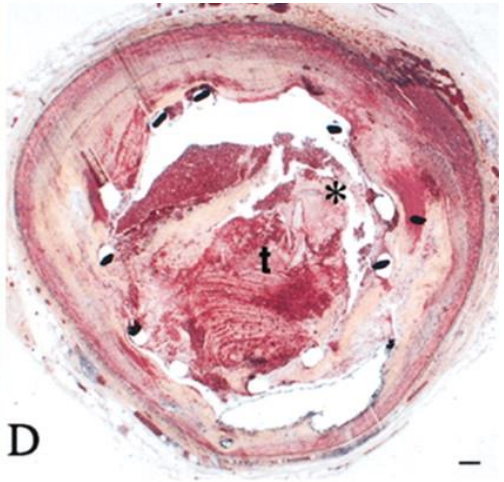
Koszorúérsztentek

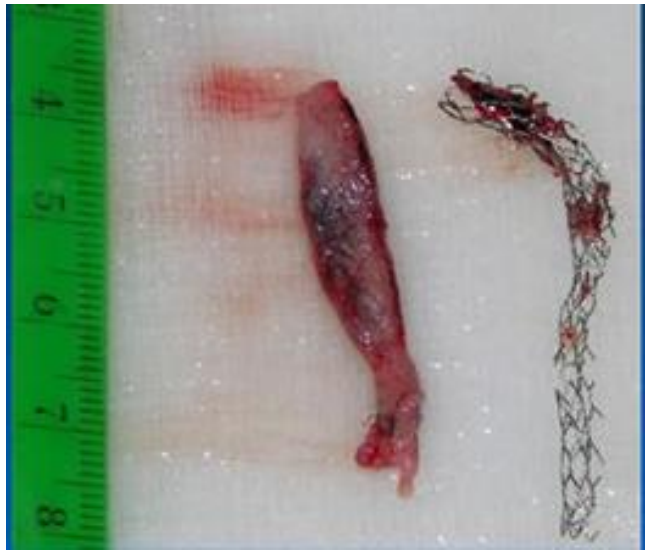
- Resztenózis
- Trombózis





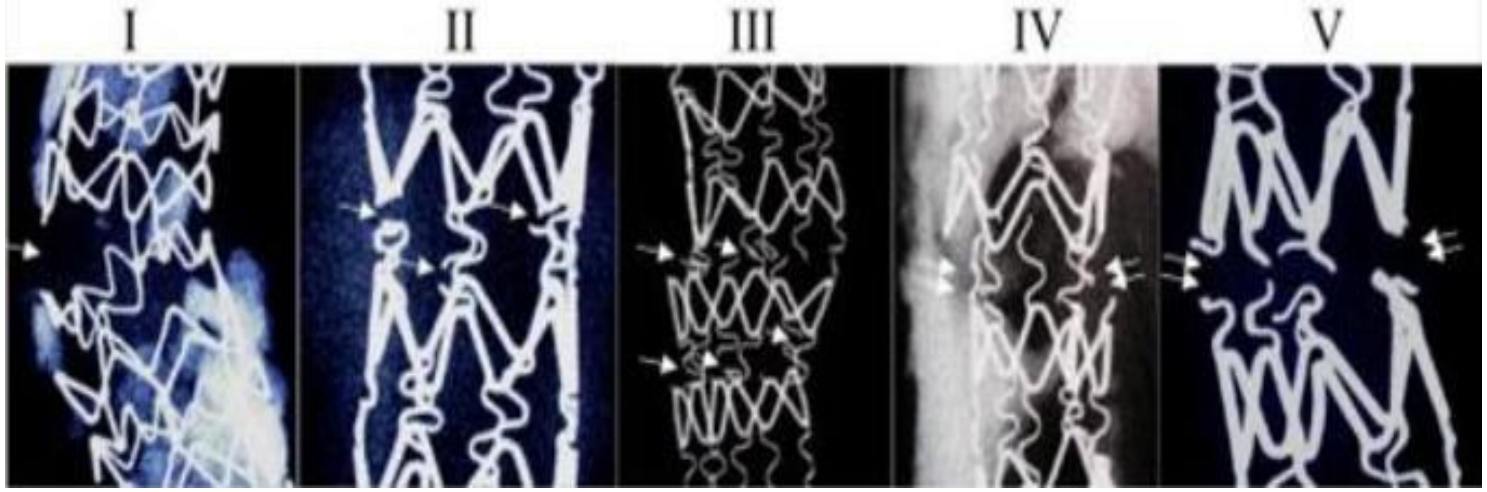


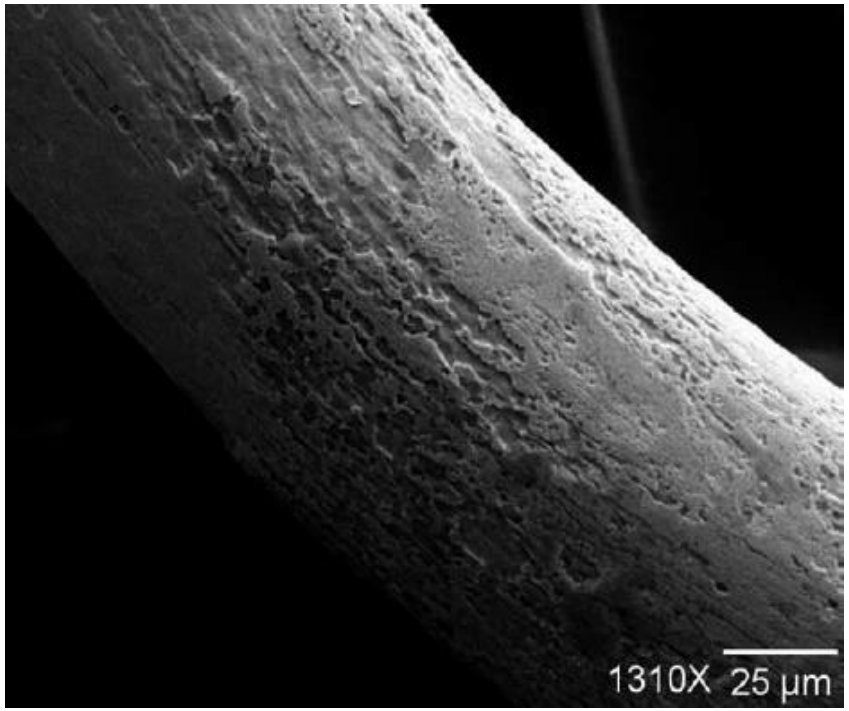




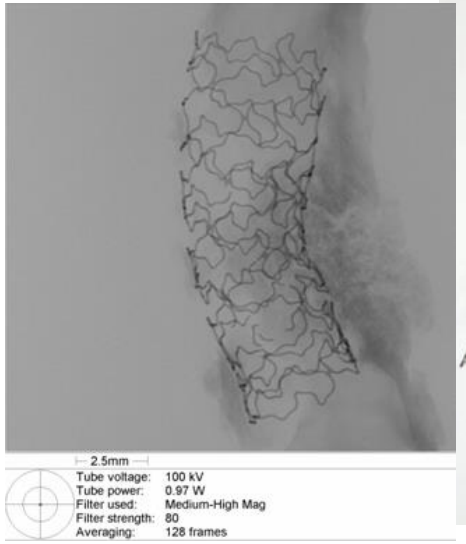
Koszorúérsztentek

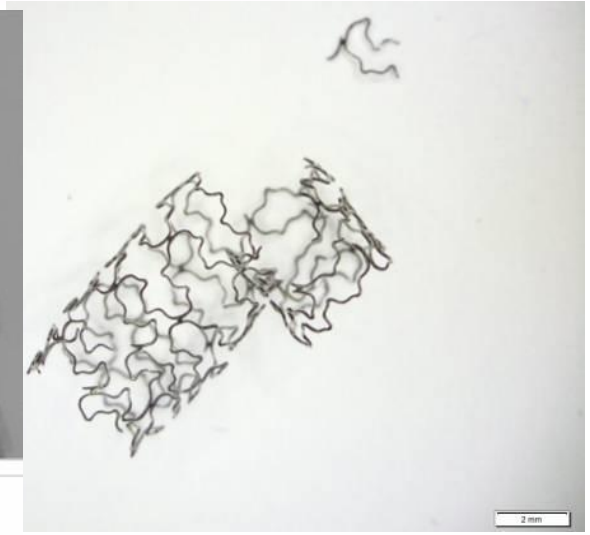
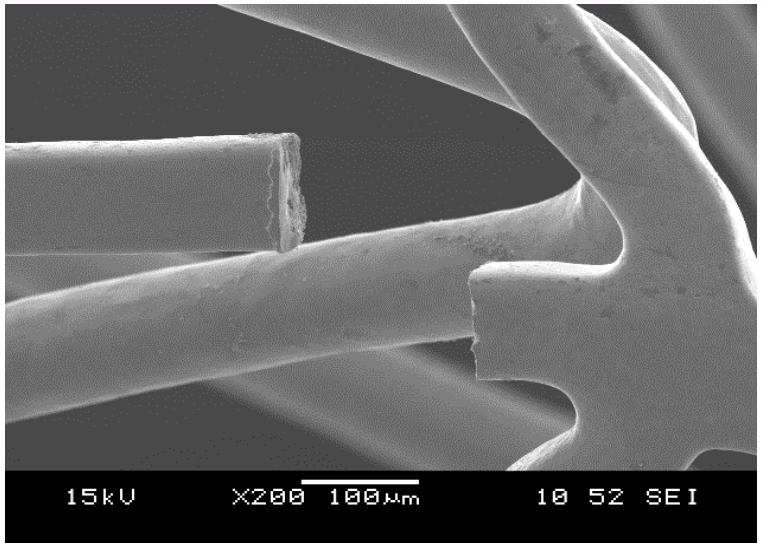
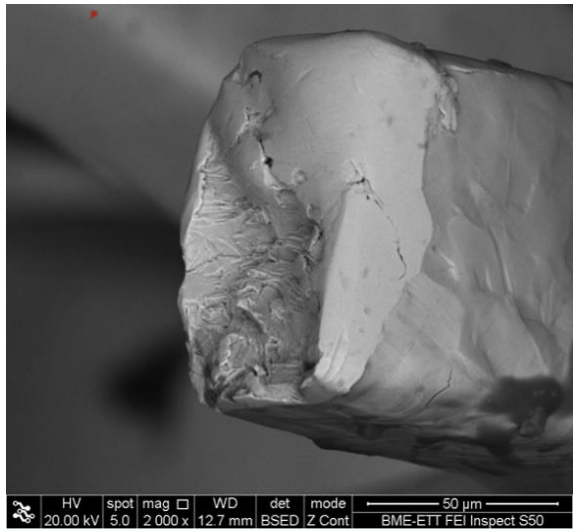
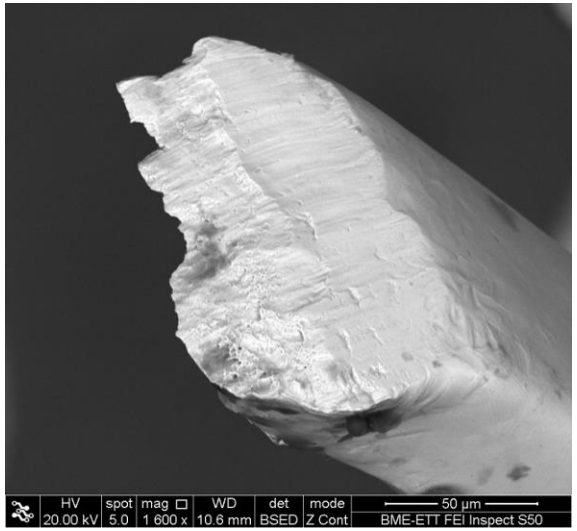
- Törés
- Korrózió





Koszorúérsztentek





Törés