

ORTOPEDİK UYGULAMALAR İÇİN OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİKLERİN NİTRASYONU

NITRIDING OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS FOR ORTHOPEDIC APPLICATIONS

Özgür ÇELİK^a, E.Sabri KAYALI^b ve Hüseyin ÇİMENOĞLU^c
İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü 34469 Maslak İSTANBUL
^a celikozgu@itu.edu.tr, ^b kayali@itu.edu.tr, ^c cimenoglu@itu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada akışkan yatak fırınında düşük sıcaklık nitrasyonuna tabi tutulan 316 Ti kalite ostenitik paslanmaz çeliğin yüzey karakteristikleri incelenmiştir. Uygulanan nitrasyon işlemi ile karbür ve/veya nitrür çökmesi olmadan yüzey S-fazı ile kaplanmış, yüzey sertliği 295 HV_{0,05}'den 1690 HV_{0,05}'ye artırılmıştır. Yüzey sertliğindeki artışa korozyon direncinde artış da eşlik etmiştir. Bu bulgular S-faz kaplamanın ostenitik paslanmaz çelikler için çok faydalı bir yüzey işlemi olduğunu göstermektedir. Ostenitik paslanmaz çelikten üretilen ortopedik implantların vücut içindeki hasar mekanizması çoğunlukla aşınma ve/veya korozyon olduğundan, S-fazı kaplamanın implantların vücut içinde kalma süresini önemli oranda artırabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: S-fazı kaplama, Ostenitik paslanmaz çelik, Korozyon, Sertlik

Abstract

In this study surface characteristics of a 316 Ti austenitic stainless steel is examined after low temperature nitriding process conducted in a fluidized bed furnace. The applied nitriding process formed S-phase on the surface without precipitation of carbides and/or nitrides. Upon nitriding the surface hardness increased from 295 HV_{0,05} to 1690 HV_{0,05}. It is interesting to note that, such a dramatic enhancement in the surface hardness was accompanied by a considerable increase in the corrosion resistance. It is therefore concluded that, S-phase coating is very beneficial process for austenitic stainless steels. Since, corrosion and/or wear are the most common failure modes for stainless steel orthopedic implants, their service life can considerably be extended by S-phase coating.

Key words: S-phase coating, austenitic stainless steel, corrosion, hardness

1. Giriş

Paslanmaz çeliklerde bileşimde % 12'den yüksek oranlarda bulunan krom, yüzeyde kararlı bir oksit tabakası oluşturarak korozyon direncinin gelişmesini sağlar. Bu çeliklerde nikelin % 8'in üzerinde olması ostenitin oda sıcaklığında kararlı hale getirdiğinden, bu tür paslanmaz çelikler ostenitik paslanmaz çelik olarak isimlendirilir. Ostenitik paslanmaz çeliklerde karbon içeriği % 0.03'den fazla ise, tane sınırlarında krom karbür çökme olasılığı söz konusudur. Krom karbür çökmesi, etrafındaki kromu tüketerek ostenitik paslanmaz çeliğin tane sınırlarında

korozyon gelişmesini (tanelerarası korozyon) teşvik eder. Bu nedenle, implant uygulamalarında kullanılan ostenitik paslanmaz çelikler, vücut sıvısının sebep olacağı korozyon riskini minimize etmek için % 0.03'den daha az oranda karbon içermelidir. Tanelerarası korozyon direncini artırmak amacıyla karbon oranı düşürülmüş olan en basit ostenitik paslanmaz çelik sınıfı 304L kalitedir. Bu çeliğin korozif ortamda oyulanmaya karşı direncini geliştirmek amacıyla bileşime % 2 mertebesinde Mo ilave edilmiş versiyonu 316L kalitedir. Günümüzde ortopedik uygulamalarda en yaygın kullanılan ostenitik paslanmaz çelik sınıfı olan 316L kalitede % 17-19 oranlarında krom ve % 12-14 nikel bulunmaktadır. 316 L kalite paslanmaz çeliğin modifiye edilmiş versiyonu olan 316 Ti kalitede ise krom karbür veya krom nitrür çökmesinin engelleyerek çeliğin korozyon duyarlılığını daha da azaltmak amacıyla az miktarda (%0,2 mertebesinde) titanyum içermektedir [1].

Günümüzde ostenitik paslanmaz çeliklere vücut içi implant uygulamalarında 10-15 yıl arası bir kullanım ömrü biçilmektedir. Bu çeliklerin özellikle yüzey özelliklerinin geliştirilmesi yoluyla aşınma dirençleri ve mukavemetleri artırılarak kullanım ömürleri 20-25 yıla kadar çıkarılması hedeflenmektedir [2,3].

Nitrüleme, yüzey sertliğini artırmak amacıyla çeliklere uygulanan en yaygın işlemlerden birisidir. Ancak 550 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda düşük karbonlu çeliklere ve takım çeliklerine uygulanan konvansiyonel nitrüleme işleminin ostenitik paslanmaz çeliklere uygulanması durumunda, azotun yapıdaki kromla birleşerek krom nitrürler şeklinde çökmesi gerçekleşecek ve bu da matrisdeki kromun tükenmesine bağlı olarak paslanmaz çeliğin korozyon direncini azaltacaktır [4,5]. İchi ve diğerleri [6], 1986 yılında yapmış oldukları çalışmada, 400 °C'de yaptıkları iyon nitrüleme işlemi ile ostenitik paslanmaz çelik yüzeyinde ilk kez S-fazı olarak adlandırdıkları krom nitrür çökeltisi içermeyen azotça aşırı doymuş ostenit katı eriyik tabakası oluştuğunu belirtmişlerdir. Daha sonraki çalışmalarda [7-9], azotun krom nitrür çökeltisi oluşturmaksızın katı eriyikte kaldığı bu yarı kararlı fazın ostenitik paslanmaz çeliklerin yüzeylerinde oluşturulması ile bu çeliklerin korozyon özellikleri kötüleşmeden yüzey sertliklerinin 15-20 GPa'a kadar yüksek değerlere arttığı, aşınma dirençlerinin ise 5 kata kadar geliştiği saptanmıştır.

Ostenitik paslanmaz çeliklerin düşük sıcaklıkta (<450 °C) nitrülenmesi günümüzde genellikle plazma daldırma iyon implantasyonu, iyon demet implantasyonu, düşük basınç ark deşarjı, plazma nitrüleme gibi plazma-bazlı yöntemler tercih edilmektedir [10,11].

Kurulum maliyeti ve enerji sarfiyatının daha düşük olması bakımından değişik gaz nitrasyon yöntemleri plazma-bazlı yöntemlerin iyi bir alternatifi olmalarına rağmen gaz nitrasyon kullanılarak S-fazı oluşturulmasına yönelik yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Akışkan yatak teknolojisi temel olarak elektriksel veya gazlı ısıtılan fırın sistemine alttan verilen işlem gazlarının sıcaklıkla birlikte haznede yer alan ince partikülleri (genellikle alüminyum oksit partikülleri) mikroskobik olarak birbirinden ayırarak akışkanlaştırdığı ve sıvı olarak davranan bu partiküllerin taşıdığı gaz karışımının hazneye yerleştirilen numune üzerine tatbik edildiği bir sistemdir. Akışkan yatak ismini sistem içerisinde sıcaklık ve ortama verilen gazların basıncının etkisiyle fırın içerisinde yer alan ince partiküllerin akışkanlaşmasından ve bir sıvı gibi davranmasından almaktadır. Üniform ısı transferi sağlayarak işlem gören yüzeylerde oldukça homojen kalınlıkta bir işlem tabakası oluşturması, kurulum, işletim ve bakım masraflarının plazma-bazlı yöntemlere göre daha ucuz olması, sürekli işletim ile fazla sayıda parçaya hızlı bir şekilde işlem uygulama imkanı sunması ve sağlık ve çevreye herhangi bir toksik atığının olmaması akışkan yatak teknolojisinin en büyük avantajlarıdır [12, 13]. Bugüne kadar uluslararası literatür tarandığında akışkan yatak teknolojisi kullanılarak ostenitik paslanmaz çeliklerin düşük sıcaklık nitrülmesine ilişkin Haruman ve diğerlerinin [14] yapmış olduğu yalnızca bir çalışmaya rastlanmıştır.

Bu çalışmada yüzeyinde ülkemiz medikal sektöründe yaygın olarak kullanılmakta olan 316L kalite ostenitik paslanmaz çeliğin bir versiyonu olan 316 Ti kalite paslanmaz çeliğe akışkan yatak fırınında uygulanan S-fazı kaplama işleminin korozyon direnci ve yüzey sertliği üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2. Deneysel Çalışmalar

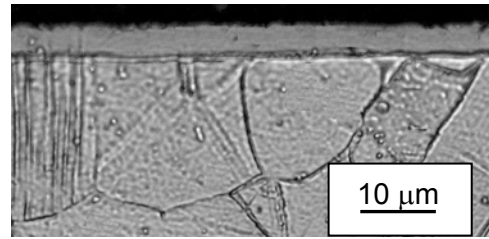
16 mm çaplı AISI 316 Ti ostenitik paslanmaz çelik çubuktan 5 mm kalınlıklarda kesilerek çıkartılan disk şekilli numuneler % 60 amonyak + % 40 azotluk gaz karışımının kullanıldığı akışkan yatak ortamında düşük sıcaklık nitrasyonuna tabi tutulmuştur. Gerek orijinal durumdaki ve gerekse nitrülenen paslanmaz çeliklerin karakterisitikleri mikroskobik incelemeler, X-ışınları difraksiyon analizi, yüzey sertlik ölçümü ve elektrokimyasal korozyon deneyleri ile karşılaştırılmıştır.

3. Sonuçlar

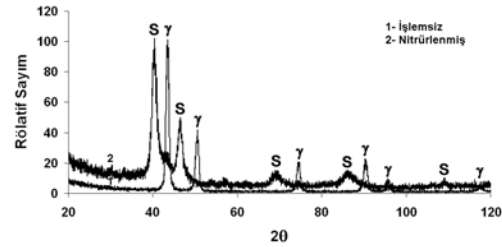
Yüzeyde S-fazı oluşturmak amacıyla akışkan yatak ortamında düşük sıcaklıkta nitrürlenmiş 316 Ti kalite ostenitik paslanmaz çeliğin yapısal özellikleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1a'dan da görüldüğü gibi 316 Ti paslanmaz çeliğin yüzeyinde üniform, matris ile iyi bağlanmış bir S-fazı tabakası oluşmuştur. X-ışınları difraktometresi ile CuK α radyasyonu kullanılarak 2 $^{\circ}$ sabit geliş açısında yapılan X-ışınları difraksiyonu analizi sonucu elde edilen paternlerde, işlem görmemiş çelik ile karşılaştırıldığında nitrülenen çelikte oluşan ostenit piklerinin daha düşük 2 θ açılara kaydığı ve aynı zamanda genişlediği görülmüştür (Şekil 1b). Piklerde meydana gelen bu ötelenme ve genişleme arayer atomlarının ostenit içerisinde çözümleri ile ilişkilidir. Azot atomları yüzey merkezli kübik ostenitik latisde çözünerek

latis genişlemesine ve distorsiyonuna sebep olmaktadır. Nitrürlenmiş ostenitik paslanmaz çeliğin X-ışınları difraksiyon paternine bakıldığında, yüzeyde aşırı doymuş ostenit katı eriyik tabakası olan S-fazından oluştuğu, bunun dışında herhangi bir nitrür ve/veya karbür çökmesinin olmadığı görülmektedir. Mikrosertlik ölçümleri uygulanan nitrasyon işlemi ile 316Ti paslanmaz çeliğin sertliğinin 295 HV $_{0,05}$ 'den 1690 HV $_{0,05}$ 'e arttığını ortaya çıkarmıştır.

İşlemsiz ve nitrürlenmiş ostenitik paslanmaz çeliklerin elektrokimyasal davranışı anodik potansiyodinamik polarizasyon tekniği ile incelenmiştir (Şekil 2). Anodik potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri doğal vucut ortamını simüle etmek için pH = 7.4 olan ve 37 °C sıcaklığa sahip simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde Gamry PC4/750 model P600 Potansiyostat/Galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak platin levha kullanılırken potansiyeller standart kalomel elektrota göre kaydedilmiştir.



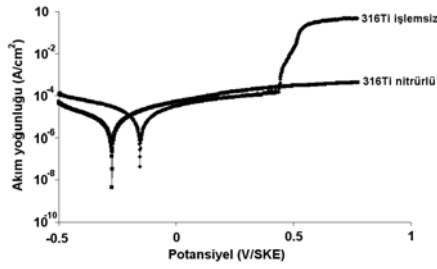
(a)



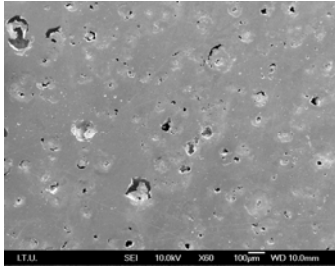
(b)

Şekil 1 - Nitrürlenmiş AISI 316 Ti ostenitik paslanmaz çeliğin ışık mikroskop kesit görünümü ve işlem görmemiş AISI 316 Ti ostenitik paslanmaz çelik ile karşılaştırmalı X-ışınları paterni (γ : ostenit, S: S-fazı).

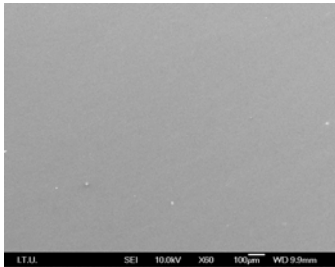
Şekil 2a'daki anodik polarizasyon eğrisinden, işlemsiz ostenitik paslanmaz çelik yüzeyde yaklaşık 0.43 V potansiyelde akım yoğunluğunun ani olarak arttığı görülmektedir. Jeol JSM-7000 F marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenen yüzeylerde oyuklanma korozyonunun oluştuğu açıkça görülmektedir (Şekil 2b). Nitrürlenmiş çelikte ise 0.8 V'a kadar (Şekil 2a) yüksek potansiyelde herhangi bir oyuklanma korozyonunun oluşmadığı belirlenmiştir (Şekil 2c). Bu da, akışkan yatak teknolojisi kullanılarak yapılan düşük sıcaklıkta nitrüleme işleminin incelenen ostenitik paslanmaz çeliğin oyuklanma korozyon direncini arttırdığını belirtmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2 a) İşlemsiz ve nitrülenmiş AISI 316 Ti ostenitik paslanmaz çeliklere ait anodik polarizasyon eğrileri ve deney sonrası (b) işlemsiz ve (c) nitrürlü çeliklerin yüzey görünümleri

4. Genel Sonuç

Ülkemiz medikal sektöründe yaygın olarak kullanılan 316 L kalite ostenitik paslanmaz çeliğin bir versiyonu olan 316 Ti kalite ostenitik paslanmaz çelik, akışkan yatak fırınında düşük sıcaklık nitrasyonuna tabi tutulduğunda karbür ve/veya nitrür çökmesi olmadan yüzeyi S-fazı ile kaplanabilmektedir. Yüzeyin S fazı ile kaplanması 316 Ti kalite paslanmaz çeliğin yüzey sertliği önemli oranda (295 HV_{0,05}'den 1690 HV_{0,05}'ye) artırmaktadır. Simule vucut sıvısı içinde yapılan elektro kimyasal korozyon deneyleri, S-fazı kaplama işleminin yüzey sertliğindeki artışa paralel olarak çeliğin korozyon direncinde artırdığını ortaya çıkarmıştır.

S-faz kaplama ile yüzey sertliğinin ve korozyon direncinin birlikte artması, düşük sıcaklık nitrasyon işleminin ostenitik paslanmaz çelikler için çok faydalı bir yüzey işlemi olduğunu göstermektedir. Ostenitik paslanmaz çelikten üretilen ortopedik implantların vucut içindeki hasar mekanizması çoğunlukla aşınma ve/veya korozyon olduğundan, S-fazı kaplamanın implantların vucut içinde kalma süresini önemli oranda artırdığı ve bu işlemin

akışkan yatak fırınında başarı ile yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma 107M409 numaralı Tübitak projesi kapsamında yapılmıştır.

Kaynaklar

- [1] J.R. Davis, ed., Stainless Steels, ASM International, Ohio: ASM International, 1994.
- [2] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, J.E. Lemons, and F.J. Schoen, eds., Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, San Diego, CA: Academic Press, 1996, 37-50.
- [3] P.A. Dearnley, "A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements," Proc Instn Mech Engrs, 213 (H) (1999), 107-135.
- [4] M. Samandi, B. A. Shedden, D. I. Smith, G. A. Collins, R. Hutchings and J. Tendys, "Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel", Surface Coatings and Technology, 59, (1993), 261-266.
- [5] E. Menthe, A. Bulak, J. Olfe, A. Simmermann and K.-T. Rie, "Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding", Surface and Coating Technology, 133-134, (2000), 259-263
- [6] K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase, Technol.Rep. Kansai Univ., 127, (1986), 134.
- [7] K.L. Dahm, and P.A. Dearnley, "On the nature, properties and wear response of s-phase (nitrogen-alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L", Proc Instn Mech Engrs, 214, Part L, (2000), 181-198.
- [8] J.P. Riviere, P. Meheust and J.P. Villian, "Wear resistance after low-energy high-flux nitrogen implantation of AISI 304L stainless steel", Surface and Coating Techonology, 158-159, (2002), 647-652.
- [9] C. Blawert and B.L. Mordike, "Nitrogen plasma ion implantation for surface treatment and wear protection of austenitic stainless steel X6CrNiTi1810", Surface and Coating Techonology, 116-119, (1999), 352-360.
- [10] T. Czerwec, N. Renevier, and H. Michel, "Low temperature plasma-assisted nitriding", Surface and Coating Techonology, 131, (2000), 267-277.
- [11] B. Larisch, U. Brusky, and H.-J. Spies, "Plasma nitriding of stainless steels at low temperature", Surface and Coating Techonology, 116-119, (1999), 205-211.
- [12] G.E. Totten and M.A.H. Howes, eds., Steel Heat Treatment Handbook, Marcel Dekker Inc., New York, 1997.
- [13] C.K. Gupta, and D. Sathiyamoorthy, Fluid Bed Technology in Material Processing, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
- [14] E. Haruman, Y. Sun, H. Malik, A.G.E. Sutjipto, S. Mridha and S.Widi, "Low temperature fluidized bed nitriding of austenitic stainless steel", Solid State Phenomena, 118, (2006), 125-130.