

Využití PVD povlaků pro řezné nástroje ve zdravotnictví

Use of PVD Coatings for Cutting Tools in Healthcare

Mgr. Simona Gorošová¹; Ing. Petr Unucka, Ph.D.¹; Ing. Karel Malaník, CSc.²; Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.³

¹ VÚHŽ a.s., Dobrá 240, 739 51 Dobrá, Česká republika

² MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Pohraniční 693/31, 703 00 Ostrava - Vítkovice, Regionální materiálově technologické centrum, detašované pracoviště VÚHŽ a.s., 739 51 Dobrá, Česká republika

³ ČVUT v Praze, Jugoslávských partyzánů 1580/3, 160 00 Praha 6 – Dejvice, Česká republika

Příspěvek pojednává o hodnocení vybraných povlaků připravených rozdílnými technologiemi a využívaných ve zdravotnictví z pohledu korozní odolnosti. Povlaky byly testovány na korozní odolnost během sterilizace parou. Sterilizace v parním sterilizátoru potvrdila dobrou korozní odolnost substrátu i povlaku TiN (PVD a PACVD), testu nevyhověl povlak TiNbN a TiN vyrobený technologií PVD bez iontového čištění (EI). Následná expozice vzorku s povlakem TiN ve fyziologickém roztoku prokázala citlivost tohoto povlaku na dobu výdrže v tomto prostředí. Po 6 hodinách ve fyziologickém roztoku povlak nevykazoval známky korozního napadení, po 15 hodinách se objevily známky korozního napadení. Povlakované nástroje by proto měly být do 30 minut po použití při operaci mechanicky očištěny a opláchnuty od čistících chemikálií. Tato informace by měla být uvedena v příbalovém letáku konkrétního zdravotnického prostředku.

Klíčová slova: PVD a PACVD povlaky; TiN coating; SEM/EDX mikroanalýza; profilová elementární analýza; korozní odolnost; zdravotnictví

The paper deals with the evaluation of selected coatings prepared by different technologies and used in healthcare from the point of view of corrosion resistance. The chemical composition of the coatings was verified by GDOES. The area of corrosion attack was observed by SEM, and the chemical composition of corrosion products was verified by EDX spectroscopy. The coatings were tested for corrosion resistance during steam sterilization. Sterilization in the steam sterilizer confirmed good resistance of the substrate and the TiN coating to corrosion (PVD and PACVD). Signs of the corrosive attack appeared in TiNbN coating and TiN produced by PVD technology without EI (ion purification). Therefore, it is desirable to include EI in the coating process. The increase in corrosion resistance by the addition of niobium has not been confirmed. The following exposure of the samples in the physiological saline solution demonstrated the sensitivity of the TiN coating on the duration of dwell in physiological saline solution. After 6 hours in a physiological saline solution, the coating showed no signs of corrosion; after 15 hours there were signs of corrosion. With the increasing duration of sample exposure in a physiological saline solution, the extent of corrosion attack increases. Corrosion is caused by chloride ions present in a physiological saline solution. These coatings can be used in healthcare, with some limitations. Coated tools should be mechanically cleaned and rinsed with cleaning chemicals within 30 minutes after surgery. This information should be included in the package leaflet of the particular medical device. However, there are high risks of corrosive products entering the patient during surgery.

Key words: PVD and PACVD coatings; TiN coating; SEM/EDX microanalysis; profile elemental analysis; corrosion resistance, healthcare

Moderní technologie povrchových úprav, jako je PVD (Physical Vapour Deposition), je stále více využívána v oblasti konečných povrchových úprav strojních dílů, řezných, lisovacích a střížných nástrojů, v tribologických aplikacích apod. Využití povlaků na bázi nitridu titanu se objevuje také ve speciálních oborech, jako je výroba zdravotnických prostředků (implantáty, řezné nástroje, díly instrumentária). Tyto povlaky se vyznačují vysokou tvrdostí (až 4000 HV), nízkým součinitelem tření (0,1 – 0,5) nebo dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí a slouží u řezných nástrojů ke zvýšení odolnosti proti abrazi a přilnavosti obráběných materiálů. Všeobecně však neslouží jako protikorozní ochrana. U opakovaně používaných nástrojů v lékařství je však korozní odolnost nutná,

protože nástroje jsou před každým použitím čištěny a sterilizovány. Zacházení se zdravotnickými prostředky je v Evropské unii, resp. v České republice regulováno právními a technickými normami, např. zákonem č. 286/2014 Sb. o zdravotnických prostředcích, radou vyhlášek a nařízení vlády, např. č. 54/2015 Sb. o technických požadavcích na zdravotnické prostředky, přičemž výrobci mají jednak ohlašovací povinnost o své činnosti vůči Státnímu ústavu pro kontrolu léčiv, dále musí být pro zdravotnický prostředek uváděný na trh vydáno prohlášení o shodě a certifikace notifikační osobou. Výrobci a dodavatelé se pak řídí dalšími předpisy, jako např. ČSN EN ISO 14971 – Aplikace řízení rizika na zdravotnické prostředky či ČSN EN ISO 10993-1

Biologické hodnocení zdravotnických prostředků atd. Každá změna ve výrobě zdravotnických prostředků tak prochází velmi komplexním posouzením.

Pro aplikaci povlaku byla jako nástroj zvolena košíčková fréza (obr. 1), určená pro frézování dutiny v pánevní kosti na osazení implantabilní jamky kyčelní kloubní náhrady, vyrobená z korozivzdorné oceli 1.4021. Pro testování byl zvolen povlak typu TiN, vyznačující se typicky zlatou barvou. Slitiny titanu jsou biologicky kompatibilní s živou tkání, což byl velký problém dříve používaných korozivzdorných ocelí či slitiny CoCrMo. Přesto se s rostoucí sterilitou životního prostředí člověka začínají objevovat dříve nezvyklé alergické reakce na titan a jeho slitiny. V budoucnu tak bude třeba hledat další možné technické slitiny z jiných, zatím plně biokompatibilních kovů, jako např. z niobu či tantalu. Titano-nitridový povlak deponovaný na povrchu řezného nástroje přináší kromě vyšší životnosti ostří také barevné odlišení určité rozměrové řady nástrojů při zachování vysoké biologické kompatibility. Tento povlak byl vývojově jedním z prvních používaných povlaků pro povrchovou úpravu řezných nástrojů pro obrábění kovu i dřeva (frézy, vrtáky, závitníky). Frézy používané při operacích jsou v krátkodobém styku s tělem pacienta, a to s kostí, tkání a tělními tekutinami, včetně fyziologického roztoku používaného při vyplachování operačních ran.

Povlak TiN byl nanesen metodou obloukového napařování na zařízení Hauzer Fx1200 s tloušťkou 6 μm . Následně byly frézy otestovány přímo v rámci reálných operací v nemocnici. Nástroje byly vždy před použitím mechanicky očištěny v chemickém roztoku Getinge Clean – Universal Detergent a následně opakovaně sterilizovány při teplotě 137 $^{\circ}\text{C}$ v parním sterilizátoru.



Obr. 1 Košíčková fréza
Fig. 1 Basket cutter

Roztok Getinge Clean je mírně alkalický prací prostředek pro dezinfekci ve sterilizátorech, v ultrazvukových koupelích a pro ruční čištění zdravotnických prostředků. Je vhodný pro použití na povrchy odolné proti alkáliím, jako je korozivzdorná ocel, keramika, sklo, odolné plasty a měkké kovy. Hodnota pH dosahuje u tohoto přípravku 10,9. Bylo zjištěno, že po několikanásobném použití pracího prostředku se objevily korozní spodiny na

povrchu nástrojů. Korozní zplodiny prostupovaly z povrchu povlaku až k povrchu nástroje. Po chemickém odstranění povlaku TiN zůstávaly korozní zplodiny na povrchu frézy a bylo nutno je odstranit mechanicky.

Metody a materiál

Pro ověření korozní odolnosti byly provedeny následující analýzy a testy: elementární analýzy, profilová analýza, testy korozní odolnosti.

Zkorodovaná košíčková fréza byla podrobena SEM/EDX analýze (skenovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem). SEM k zobrazování využívá pohyblivého svazku urychlených elektronů, který dopadá na vzorek. Při interakci elektronů se vzorkem vzniká mnoho druhů záření. Záření jsou detekována a jsou vytvořeny různé typy obrazů, které poskytují informace o vzorku. Skenovací mikroskop s energiově disperzním analyzátozem se využívá pro analýzu prvkového složení vzorků. Tato metoda je založená na detekci charakteristického rentgenového záření, které je vysíláno atomy vybuzenými dopadem svazku elektronů [1].

K ověření korozní odolnosti a jejich příčin, bylo realizováno experimentální ověření korozní odolnosti povlaků nanášených metodami PVD a PACVD. Důvodem je sledování vlivu technologických parametrů jednotlivých technologií (teplota, způsob depozice, iontové čištění povrchu před povlakováním, chemické složení) na korozní odolnost. U technologie PACVD je pak důležité ověřit vliv obsahu chlóru v povlaku, který je součástí tetrachloridu titanu, který je zdrojem iontů titanu pro povlak. Pro testy byl vybrán následující zkušební materiál (povlaky na základním materiálu 1.4021):

- čistý substrát 1.4021;
- TiN (nanesen na zařízení Ruebig metodou PACVD), ozn. 222;
- TiN (nanesen na Hauzer Fx850 obloukovým napařováním), ozn. A105;
- TiN bez zařazení iontového čištění ozn. EI (nanesen na Hauzer Fx850 obloukovým napařováním), ozn. A118;
- TiNbN (nanesen na PVD Hauzer Fx850 obloukovým napařováním), ozn. A124;
- DLC (Diamond Like Carbon), (nanesen na PVD Hauzer Fx850), ozn. A120.

Chemické složení povlaků, které může ovlivnit biokompatibilitu povlakovacího systému, bylo ověřeno optickou emisní spektrometrií s doutnavým výbojem (GD-OES). K nevhodným prvkům pro zdravotnické aplikace se řadí některé kovy, popř. jejich ionty, např. hliník, kobalt, ale také chrom. K buzení emisních spekter se využívá výbojka pracující v režimu doutnavého výboje. Vzorek je umístěn do excitačního zdroje a je vodivě spojen s katodou. Výbojka se uvnitř odčerpá, napustí pracovním plynem (Ar, tlak řádově stovky Pa) a vloží se vysoké napětí (1000 V). Uvnitř výbojky vznikne doutnavý výboj, kde vzorek plní funkci katody. Ionty

argonu z plazmatu jsou urychlovány elektrickým polem k povrchu vzorku a vyrážejí atomy z krystalové mřížky vzorku. Vyrážené atomy v plazmatu s velkou koncentrací volných elektronů jsou excitovány při srážkách a při jejich deexcitaci dochází k vysílání charakteristického záření. Povrchové vrstvy vzorku jsou odprašovány postupně. Tento proces poskytuje informaci o rozložení daného prvku v závislosti na hloubce. Je tedy měřen hloubkový koncentrační profil prvků ve vzorku [2 – 4].

První korozní test modeloval sterilizaci. Sterilizace byla prováděna při teplotě 137 °C v autoklávu po dobu 60 minut. Celý proces byl 10x opakován. Následně bylo pozorováno korozní napadení na povrchu povlaku (vždy jen na čelní straně). Pro druhý korozní test, který modeloval citlivost na fyziologický roztok, byl vybrán vzorek s povlakem TiN (PACVD), ozn. 222. Expozice ve fyziologickém roztoku probíhala při laboratorní teplotě po dobu 6, 15, 30 a 50 hodin.

Výsledky zkoušek

Pomocí SEM byly pořízeny snímky korozních produktů na košíčkové fréze při různém zvětšení (obr. 2). V tab. 1 jsou uvedeny výsledky stanovení majoritních prvků pomocí EDX analýzy matrice košíčkové frézy. Chemické složení nástroje odpovídá materiálu 1.4021.



Obr. 2 Oblast koroze na košíčkové fréze při zvětšení 30×, 100×, 1000× (SEM, 20 kV, BSED)

Fig. 2 Corrosion area on basket cutter at magnification 30×, 100×, 1,000× (SEM, 20 kV, BSED)

Tab. 1 Chemické složení matrice košíčkové frézy

Tab. 1 Chemical composition of the basket cutter matrix

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
C	3,8	15,3
Cr	12,4	11,6
Fe	83,8	73,1

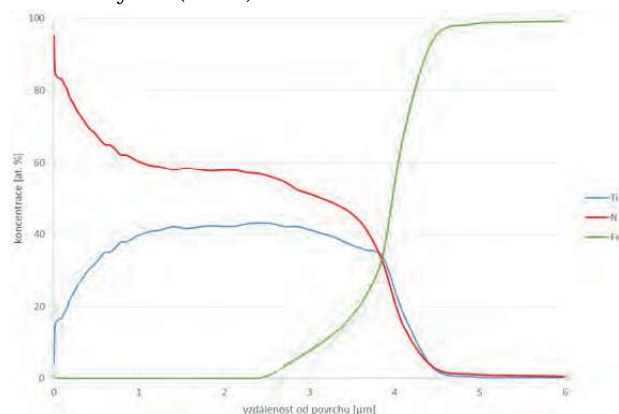
Tab. 2 Chemické složení v oblasti koroze na košíčkové fréze

Tab. 2 Chemical composition in the area of corrosion on basket cutters

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
C	4,1	10,8
O	24,8	48,4
Na	0,6	0,8
Si	0,4	0,4
P	0,5	0,4
Cl	0,4	0,4
Cr	1,5	0,9
Mn	0,5	0,3
Fe	67,2	37,6

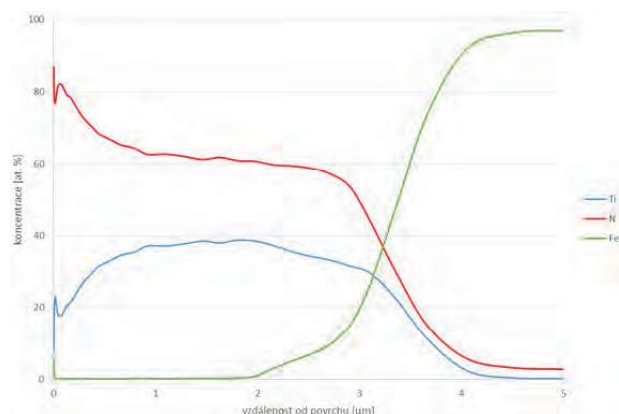
SEM/EDX analýza v oblasti koroze (tab. 2) poukázala na přítomnost dalších prvků, jako např. Na, P, především pak Cl. Obsah Cl v povlaku ve vodném korozním prostředí za přístupu vzduchu má negativní dopad na korozní odolnost povlaku [5].

Metodou GD-OES byl změřen koncentrační profil povlaku TiN nanášený technologií PVD (obr. 3) a PACVD (obr. 4). U povlaku TiN nanášeného metodou PACVD byla prokázána také přítomnost chloru EDX analýzou (obr. 5).



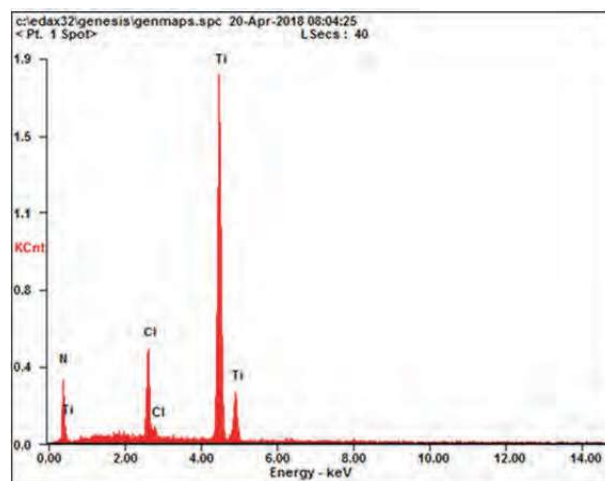
Obr. 3 Koncentrační profil TiN povlaku (PVD)

Fig. 3 Concentration profile of TiN coating (PVD)



Obr. 4 Koncentrační profil TiN povlaku (PACVD)

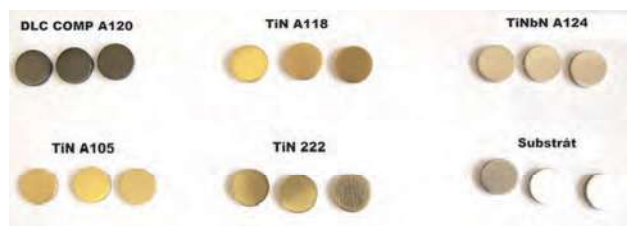
Fig. 4 Concentration profile of TiN coating (PACVD)



Obr. 5 Chemické složení TiN (PACVD) povlaku s obsahem chlóru

Fig. 5 Chemical composition of TiN coating (PACVD) with chlorine content

Uvedené vzorky (obr. 6) byly podrobeny opakované sterilizaci. Sterilizace probíhala při teplotě 137 °C v autoklávu s destilovanou vodou po dobu 60 minut, celý proces byl 10x opakován. Výsledky procesu opakované sterilizace jsou uvedeny v tab. 3.



Obr. 6 Výchozí stav vzorků před procesem opakované sterilizace
Fig. 6 The initial state of the samples before the sterilization process

Povrch vzorků byl nakonec vyhodnocen dle stupně ochrany dle ČSN EN ISO 10289 (tab. 4). Všechny typy povlaků, kromě povlaku TiN (PVD bez iontového čištění EI) a TiNbN (PVD), byly bez vad. Povlak TiN (PVD bez EI) vykazoval značné korozní napadení stupně 2. O tři stupně lépe dopadl povlak TiNbN (PVD). Je zřejmé, že povlak nanesený bez iontového čištění povrchu nástroje má nižší korozní odolnost a dokazuje nutnost zařazení tohoto technologického kroku do přípravy nástroje.

Tab. 3 Hodnocení vzorků po procesu opakované sterilizace dle ČSN EN ISO 10289

Tab. 3 Evaluation of samples after repeated sterilization according to ČSN EN ISO 10289

Vzorek	Technologie	Ozn.	Koroze Y/N	Stupeň ochrany Rp
základní materiál	-	1.4021	N	10
povlak TiN	PVD	B120	N	10
povlak TiN	PVD bez EI	A118	Y	2
povlak TiN	PACVD	222	N	10
povlak TiNbN	PVD	A124	Y	5
povlak DLC	PACVD	A120	N	10

Tab. 4 Stupnice hodnocení dle ČSN EN ISO 10289

Tab. 4 Rating scale according to ČSN EN ISO 10289

Stupeň	Plocha vad (A) [%]
10	bez vad
9	$0 < A \leq 0,1$
8	$0,1 < A \leq 0,25$
7	$0,25 < A \leq 0,5$
6	$0,5 < A \leq 1$
5	$1,0 < A \leq 2,5$
4	$2,5 < A \leq 5,0$
3	$5,0 < A \leq 10,0$
2	$10 < A \leq 25,0$
1	$25 < A \leq 50$
0	$50 < A$

Na základě výsledků opakované sterilizace byl pro test expozice ve fyziologickém roztoku vybrán vzorek TiN 222 (PACVD). Vzorek byl ponechán ve fyziologickém roztoku po dobu 6, 15, 30 a 50 hodin. Po 6 hodinách ve fyziologickém roztoku vzorek nevykazoval známky korozního napadení. Po 15 hodinách vzorek vykazoval počáteční známky koroze. S rostoucím časem rozsah korozního napadení rozrůstal (obr. 7).



Obr. 7 Stav povlaku TiN222/2017 po expozici ve fyziologickém roztoku

Fig. 7 TiN222/2017 coating state after exposure in a physiological solution

Závěr

Výsledky korozního testu opakované sterilizace ukazují, že sterilizace v páře nemá vliv na vznik korozních produktů na povlaku typu TiN. Vliv úpravy technologie na vznik korozních produktů je zřejmý jen u iontového čištění. Vliv existence zbytkových iontů chloru při depozici PACVD technologií neprokázal zhoršení korozní odolnosti povlaku. Jak korozivzdorná ocel, tak povlak TiN vykazují dobrou korozní odolnost a v korozním prostředí se uplatňují především rozdíly jejich korozních potenciálů [6]. Z výsledků druhého korozního testu expozice ve fyziologickém roztoku vyplývá, že povlak TiN je citlivý na dobu výdrže ve fyziologickém roztoku. Dle literatury [5] má obsah Cl⁻ v povlaku pro vodní korozní prostředí za přístupu vzduchu negativní vliv na vznik korozních produktů. Očekávaný efekt zvýšení korozní odolnosti přidávkem niobu nebyl potvrzen [6].

Na základě této studie je doporučeno nástroje do doby 30 minut po použití mechanicky očistit a opláchnout od čistících chemikálií a je nutné tento postup uvést v příbalové informaci zdravotnického přípravku. Dodržení této podmínky není však v kompetenci výrobce. Bude také nutné zhodnotit vznik nových rizik spojených se zanesením korozních zplodin do těla pacienta po případném povlakování, jako nové technologické úpravy povrchu zdravotnických prostředků dle ČSN EN ISO 14971 [7].

Poděkování

Práce byla vytvořena v rámci projektu TA04010100 s názvem: Tribologické povlaky se zvýšenou korozní ochranou pro ortopedické a traumatologické aplikace poskytnuté Technologickou agenturou České republiky ze 4. veřejné soutěže programu ALFA a při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] VODÁREK, V. *Metody studia struktury*. Studijní materiál. Ostrava: VŠB-TUO, 2012, 172 s. ISBN 978-80-248-2559-5.
- [2] WEISS, Z. *Optická spektrometrie s doutnavým výbojem (GD-OES)*. Informační materiál. LECO Instrumente Plzeň, spol. s.r.o., Plzeň, 2004, 12 s.
- [3] MALANÍK, K., GABOR, R. Hodnocení povrchových vrstev a povlaků. *Hutnické listy*, 69 (2016), 3, 47–51, ISSN 0018-8069.
- [4] FALTÝNKOVÁ, L., GABOR, R. Stanovení koncentrace prvků v závislosti na analyzované hloubce s využitím techniky GD-OES. *Hutnické listy*, 67 (2014), 6, 63–66, ISSN 0018-8069.
- [5] GOGOLÍN, O. *Korozní odolnost technicky významných kovů*. (Bakalářská práce) Brno: VUT v Brně, 2008, 39 s.
- [6] CVRČEK, L. *Tribologické povlaky se zvýšenou korozní ochranou pro ortopedické a traumatologické aplikace*. (Závěrečná zpráva výzkumného projektu TA04010100) Praha: ČVUT v Praze, 2017.
- [7] ČSN EN ISO 14971. *Zdravotnické prostředky – Aplikace řízení rizika na zdravotnické prostředky*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.

Modernizace klíčových zařízení v prvovýrobě a v druhovýrobě ArcelorMittal Ostrava

Firemní měsíčník AMO – březen 2019, str. 3.

Z úvodního slova Ashoka Patila, GŘ a správce odděleného majetku ArcelorMittal Ostrava, kterým oslovil zaměstnance AMO, citujeme dvě pasáže týkající se jednak modernizačních projektů, a také současného stavu prodeje AMO.

„V letošním roce hodláme modernizovat několik našich klíčových zařízení v prvovýrobě a také v druhovýrobě. Jedním z těchto významných projektů je například rekonstrukce chladičů koksárenského plynu, která zvýší jejich výkon a sníží náklady na údržbu. Pracujeme na modernizaci spékacího pásu a také elektrostatického filtru na aglomeraci Sever. To zvýší produktivitu aglomerátu, jakožto klíčové suroviny pro vysoké pece. Na koksovně probíhá ekologická investice – stavba nového odháněče čpavku, který sníží emise pod předepsané limity. Na stejném závodě pracujeme na zevrubném strojírenském projektu týkajícím se rekonstrukce obslužných strojů koksárenské baterie jedna a dvě. Ocelárna získá nový jeřáb pro surovinovou halu. Řada projektů bude také probíhat ve válcovnách dlouhých výrobků. Na hrubé válcovně hodláme rekonstruovat válcovací stolice pro střední a hotovni pořadí a realizovat další fázi rekonstrukce stávajících rovnaček. Tyto kroky odráží naši neustálou aktivitu zaměřenou na modernizaci, udržitelnost a spolehlivost, což je důležité pro naši konkurenceschopnost.“

K současnému stavu prodeje AMO: “Na stránkách Evropské komise (EK) se objevil nový dokument související s prodejem firem skupiny ArcelorMittal včetně ostravské huti a je v něm uveden jako provizorní termín rozhodnutí 26. duben 2019. Jedná se o záměr společnosti Liberty House provést akvizici podniků prodávaných skupinou AM, včetně ostravské huti a bude posuzován podle zákona o hospodářské soutěži. Nicméně tento nově podaný záměr nemá žádný vliv na současný proces schválení kupujícího, který je nezbytnou podmínkou prodeje ostravské huti. Tento proces stále samostatně pokračuje a EK pro něj nestanovila žádný konkrétní termín.“

Výzkumný a zkušební ústav ostravské huti slaví 60 let od založení. V modernizované podobě funguje dodnes.

www.arcelormittal.com/ostrava tisková zpráva z 4.4.2019

V těchto dnech si ArcelorMittal Ostrava připomíná 60 let od dob, kdy v tehdejší ostravské Nové huti v prvních měsících roku 1959 byl naplno spuštěn provoz výzkumný a zkušební ústav. Kromě vlastního výzkumu **zajišťoval od začátku veškeré zkušební aktivity od průběžné kontroly výrobních procesů po kontrolu jakosti hotových výrobků. V modernizované podobě funguje jako oddělení výzkumu a hutních a chemických laboratoří dodnes.**

Zprovoznění ústavu znamenalo pro tehdejší Novou huť investici 45 milionů korun. Dobré technické vybavení pomohlo ke zvýšení produktivity: zatímco v roce 1960 provedly centrální laboratoře celkem 612 tisíc analytických stanovení při stavu 265 pracovníků, v roce 1964 vzrostl při 197 pracovnících počet analytických stanovení na více než 1,2 milionu. Potrubní pošta vyvinutá v ústavu se využívá v modernizované podobě dodnes. Umožňuje získávat vzorky k analýze přímo z konkrétních výrobních provozů a urychluje tak celkovou komunikaci i vývoj nových postupů. Zdejší defektoskopická laboratoř a kvantometrická stanice dokonce ve své době patřily k nejlepším v Evropě. Postupně se zřizovala další oborová pracoviště jako například koksárenský výzkum, velkotónážní ocelářské pece nebo výzkum automatizace a měřicí techniky pro hutní provozy.

Činnost výzkumu a laboratoří je i dnes nezbytnou součástí huti. Zahrnuje vše, co souvisí s vývojem nových výrobků i testováním kvality všech ocelářských i chemických výrobků, které se zde vyrábějí. Pro technický rozvoj celé huti je nepostradatelná.