



Badanie wpływu dodatku Fe i Al na odporność korozyjną stopu CoCrMoW stosowanego w stomatologii

O. Petka^a, Ł. Reimann^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: olga.petka@op.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: lukasz.reimann@polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy było badanie wpływu dodatków stopowych (aluminium lub żelaza) na odporność korozyjną stopu kobaltu Remanium 2000+ w środowisku korozyjnym sztucznej śliny. Oceny odporności korozyjnej dokonano na podstawie krzywych polaryzacji anodowej zarejestrowanych podczas elektrochemicznego badania potencjodynamicznego. Badaniu poddano również próbki po jednogodzinnej oraz dwunastogodzinnej pasywacji. Jako kryterium oceny materiałów przyjęto wartości potencjałów korozyjnych, potencjałów repasywacji oraz gęstości prądu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż oba dodatki stopowe charakteryzują się niewielkim wpływem na odporność na korozję wżerową stopu, natomiast porównując stopy ze sobą stwierdzono, że lepszymi własnościami charakteryzują się próbki z dodatkiem aluminium. Na podstawie wykonanych obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że badane stopy posiadają strukturę z wyraźnymi wydzieleniami w postaci dendrytów.

Abstract: The aim of this study was to evaluate the influence of alloying additions (iron or aluminium) on corrosion resistance in artificial saliva solution of a dental cobalt alloy Remanium 2000+ after casting. Pitting corrosion resistance was evaluated on the basis of anodic polarization curves obtained during electrochemical potentiodynamic polarization tests. The test was also performed for samples after one and twelve hours of passivation. Corrosion potential, repassivation potential and corrosion current were picked as an assessment criteria. Results obtained in the test showed that both alloying additions did not have much influence on the pitting corrosion resistance of the tested alloy. Nevertheless, comparing iron and aluminium additions, corrosion parameters values were better for samples admixed with aluminium. On the basis of microscopic observations it was stated, that tested alloys have the structure with noticeable dendritic segregation.

Słowa kluczowe: badania potencjodynamiczne, korozja, stopy kobaltu, pasywacja

1. WPROWADZENIE

Biomateriałem jest każda substancja nie będąca lekiem, która w dowolnym czasie może zastąpić, częściowo lub w całości, tkankę lub organ bądź przejąć ich funkcje. Wyróżnić można biomateriały metaliczne, ceramiczne, polimerowe, węglowe oraz kompozytowe. Wśród nich jedną z najczęściej stosowanych w stomatologii grup materiałów są stopy metali (tab. 1) [1].

Tablica 1. Grupy stopów metali stosowanych w stomatologii [2, 3]

Table 1. Groups of alloys used in dentistry [2, 3]

Grupa		Podstawowe pierwiastki	Podstawowe zastosowanie
Amalgam	stop na bazie rtęci	Hg, Ag, Sn, Pd, Cu, In	wypełnienia
Metale szlachetne	stopy na bazie złota	Au, Ag, Cu, In, Pd, Pt, Zn	uzupełnienia protetyczne, luty
	stopy na bazie srebra	Ag, Pd	uzupełnienia protetyczne, luty
	stopy na bazie palladu	Pd, Ag, Ga, Cu	uzupełnienia protetyczne
Metale nieszlachetne	stopy na bazie kobaltu	Co, Cr, Mo, Fe, C, Si, Mn	uzupełnienia protetyczne, implanty
	stopy na bazie niklu	Ni, Mo, Fe, C, Be, Mn	uzupełnienia protetyczne, materiały ortodontyczne
	stopy na bazie żelaza	Fe, C, Ni, Cr	materiały ortodontyczne, implanty
	stopy na bazie tytanu	Ti, O, N, C, Fe, H	implanty

Zastosowanie materiałów metalicznych na implanty biomedyczne wiąże się z ich bezpośrednim kontaktem ze środowiskiem wewnętrznym organizmu i płynami ustrojowymi. Takie warunki sprzyjają korozji, a co za tym idzie obniżeniu własności mechanicznych stopu. Dlatego tak ważne jest, aby materiał biomedyczny wykazywał nie tylko biokompatybilność ale i wysoką odporność na korozję. Do tego rodzaju materiałów, cechujących się dobrą odpornością na korozję wżerową i szczelinową oraz dodatkowo posiadających zdolność do pasywacji i repasywacji w roztworach fizjologicznych, co umożliwia ich zastosowanie na implanty długotrwałe, należą stopy na osnowie kobaltu. W celu polepszenia własności, stopy kobaltu domieszkuje się głównie chromem, molibdenem oraz niklem. Głównym czynnikiem determinującym strukturę stopu jest sposób wytwarzania. Obecnie stosowane stopy kobaltu podzielić można na trzy podstawowe grupy [4÷8]:

- stopy odlewnicze,
- stopy do przeróbki plastycznej,
- stopy wytwarzane metodą metalurgii proszków.

W porównaniu z innymi stopami metali stosowanymi w stomatologii, stopy kobaltu wykazują w badaniach elektrochemicznych nieco gorsze własności. Potencjał przebicia jest dla nich niższy nawet o 150 mV w stosunku do stopów złota czy palladu. Ich odporność na

korozję jest jednak wystarczająca do zastosowania w medycynie. Dodatkowo wykazują one dobre własności mechaniczne oraz trybologiczne i są dużo tańsze, co decyduje o powszechności ich wykorzystania [2,9÷11].

2. MATERIAŁ I METODOLOGIA BADAŃ

Materiałem do badań był stop kobaltu Remanium 2000+ firmy Dentaureum, którego skład chemiczny przedstawiono w tablicy 2, domieszkowany odpowiednio aluminium lub żelazem. Temperatura topnienia stopu wynosi 1415°C.

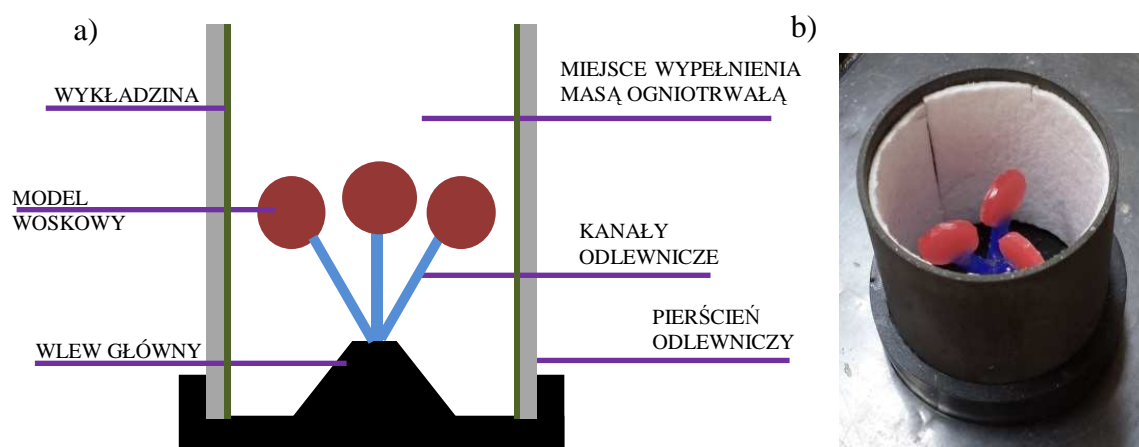
Tablica 2. Skład chemiczny badanego stopu

Table 2. Chemical composition of the tested alloy

Pierwiastek	Co	Cr	Mo	W	Si	reszta (Mn,N)
Stężenie masowe, %	61	25	7	5	1,5	poniżej 1

Próbki do badań wytworzono przy zastosowaniu technologii odlewania metodą odśrodkową na maszynie Fornax T firmy Bego. Formę odlewniczą wykonano metodą traconego wosku. Metodologia przygotowania formy odlewniczej obejmowała:

- przygotowanie modeli woskowych (w kształcie dysków) oraz kanałów odlewniczych;
- przymocowanie modelu do wlewu głównego i naniesienie na jego powierzchnię preparatu Aurofilm firmy Bego, w celu lepszej zwilżalności modeli woskowych przez masę osłaniającą;
- wyłożenie pierścienia form odlewniczych specjalną wykładziną, zapewniającą lepszą rozszerzalność masy odlewniczej (rys. 1);
- przygotowanie masy ogniotrwałej: na 400 g proszku WiroFine, 80 ml 70% roztworu BegoSol K;
- mieszanie ręczne masy przez 15 s, a następnie w mieszadłe próżniowym przez 60 s;
- zalewanie formy z wykorzystaniem wstrząsarki protetycznej;
- usunięcie stożka odlewniczego po upływie 10 minut;
- umieszczenie formy w piecu nagrzanym do temperatury 950°C na 30 minut.



Rysunek 1. Forma odlewnicza z modelem woskowym: a) schemat poglądowy, b) model woskowy w pierścieniu wyłożonym wykładziną

Figure 1. Casting mould: a) pictorial diagram, b) wax model inside casting ring with covering

Wsad metalowy (stop kobaltu z dodatkiem ok. 1% proszku żelaza) stopiono indukcyjnie i odlano. Proces powtórzono dla drugiej formy, przy czym wsad metalowy zawierał około 0,5% aluminium o czystości 99,9%. Po odlewaniu formy pozostawiono do wystygnięcia, a następnie próbki odcięto od układu wlewowego i poddano piaskowaniu. W kolejnym etapie próbki szlifowano na papierach ściernych z SiC o ziarnistości kolejno 220, 500, 800 oraz 1200 μm . Każdą próbkę polerowano przez 2 minuty przy użyciu pasty diamentowej 9 μm , bezpośrednio przed badaniem odporności korozyjnej.

Oceny odporności korozyjnej odlewów dokonano w badaniu elektrochemicznym metodą potencjodynamiczną, rejestrując krzywe polaryzacji anodowej. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej, a środowisko korozyjne stanowił roztwór sztucznej śliny, o składzie chemicznym zaproponowanym przez Fusayamę (tab. 3).

Tablica 3. Skład chemiczny roztworu sztucznej śliny wg Fusayamy [12]

Table 3. Chemical composition of artificial saliva solution by Fusayama [12]

woda destylowana	Na ₂ S	NaCl	KCl	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	CaCl ₂ ·H ₂ O	mocznik
1 l	0,005 g	0,4 g	0,4 g	0,69 g	0,79 g	1 g

Badania korozyjne wykonano przy użyciu potencjostatu ATLAS 0531 firmy Atlas Sollich, połączonego z komputerem z zainstalowanym oprogramowaniem AtlasCorr05, posiadającym funkcje sterowania warunkami oraz rejestrowania wyników pomiarów. Zastosowano naczynko elektrochemiczne trójelektrodowe (rys. 2). W badaniach wykorzystywano trzy elektrody:

- roboczą – badana próbka ze stopu kobaltu, o powierzchni ok. 0,5 cm²,
- odniesienia – elektroda chlorosrebrowa umieszczona w kapilarze Ługgina,
- pomocniczą – elektroda platynowa.



Rysunek 2. Stanowisko do badań elektrochemicznych składające się z potencjostatu oraz naczynka elektrochemicznego

Figure 2. Electrochemical test bench which consists of a potentiostat and an electrochemical cell

Odległość między elektrodą badaną, a elektrodą odniesienia była zbliżona do podwojonej średnicy elektrody roboczej. Zbyt mała odległość powoduje ekranowanie powierzchni próbki, natomiast zbyt duża, błędy odczytu pomiarów potencjału [13,14].

Badanie odporności korozyjnej polegało na:

- wyznaczeniu potencjału obwodu otwartego (swobodnego) w warunkach bezprądowych w czasie jednej godziny;
- zarejestrowaniu krzywych polaryzacji anodowej przy wymuszeniu zmiany potencjału co 1 mV/s. Potencjał początkowy stanowiła wartość potencjału obwodu otwartego pomniejszona o 100 mV. Zarejestrowano krzywą pierwotną oraz powrotną;
- pasywacji próbki przy potencjale 0 mV przez jedną oraz dwanaście godzin.

Dodatkowo dokonano oceny struktury stopu przy wykorzystaniu technik mikroskopowych (mikroskop świetlny, konfokalny oraz elektronowy skaningowy) oraz zbadano skład chemiczny w mikroobszarach, w celu potwierdzenia obecności żelaza i aluminium w stopie. Analizę składu chemicznego wykonano metodą spektroskopii EDS.

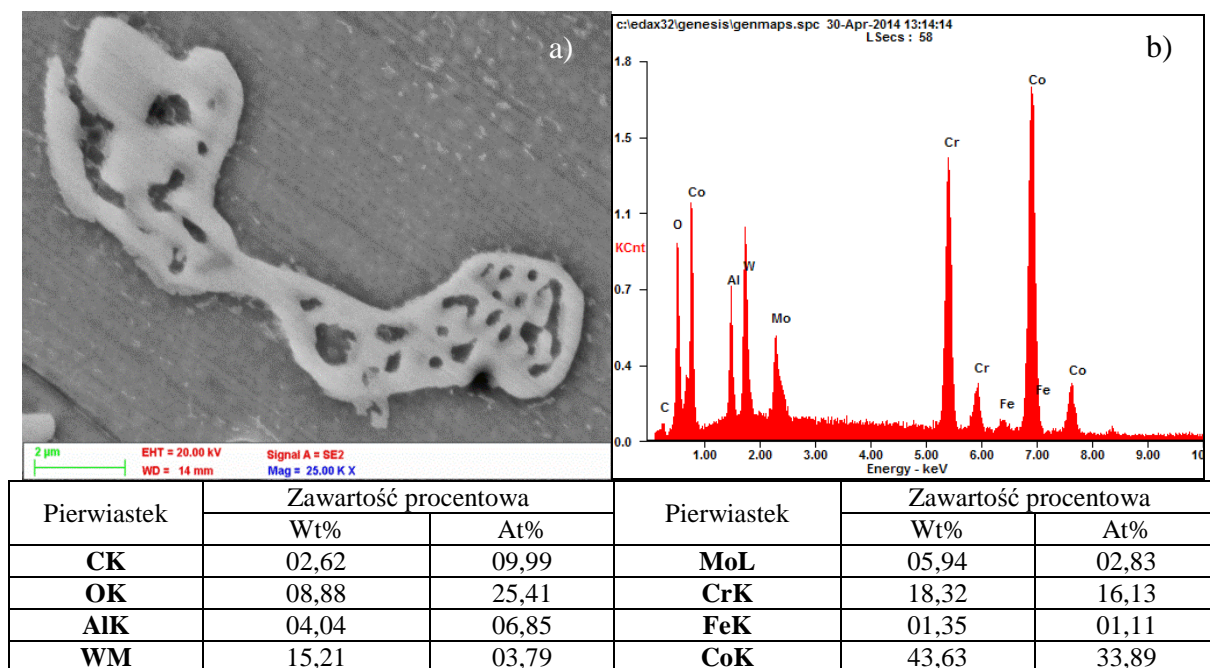
3. WYNIKI I DYSKUSJA

Analiza EDS potwierdziła zawartość aluminium oraz żelaza w badanym stopie (rys. 3, 4 oraz tab. 4, 5). Analizując wyniki badań elektrochemicznych stwierdzono, że wartości potencjału repasywacji są wyraźnie wyższe dla próbek z dodatkiem Al (898÷929 mV), niż dla próbek z Fe (830÷884 mV). Jednakże w porównaniu ze stopem oryginalnym potencjał repasywacji domieszkowanych stopów był niższy, czyli istniejące uszkodzenia na powierzchni stopu szybciej powodowały powstawanie wżerów. Potencjał przebicia dla próbek domieszkowanych żelazem przyjmuje wartość ok. 970 mV i jest wyższy niż potencjał przebicia dla stopu z dodatkiem Al, dla którego wynosił średnio 900 mV. Obie te wartości są nieznacznie niższe niż dla czystego stopu. Przyjmuje się, że wartości potencjału przebicia przekraczające 600 mV wskazują na optymalne własności. Dodatek Al spowodował zwiększenie potencjału korozyjnego jedynie po pasywacji, natomiast dodatek Fe dla wszystkich próbek, przy czym potencjał korozyjny dla próbek pasywowanych zwiększał się znacząco, o około 80%. Wartości prądu korozyjnego były mniejsze dla próbek domieszkowanych, niż dla czystego stopu, osiągając minimalne wartości dla próbek pasywowanych przez 12 godzin [15].

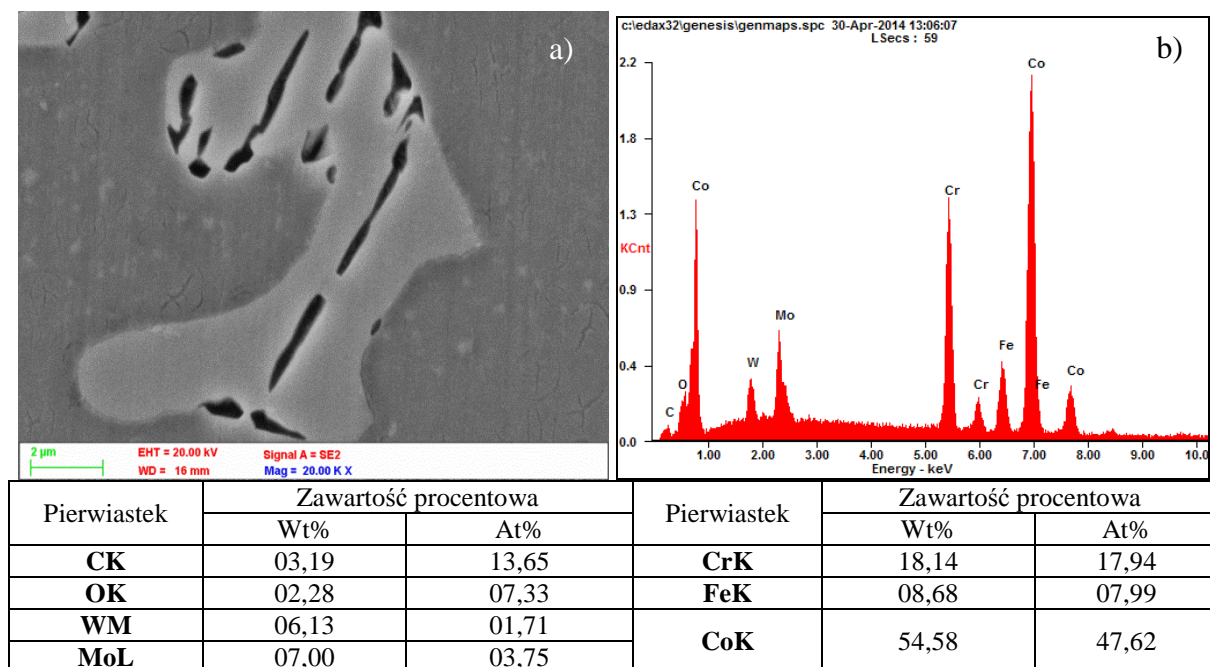
W literaturze znaleźć można wiele prac dotyczących badań odporności na korozję przy wprowadzeniu różnych dodatków stopowych. Przykładowo stop CoCrMo domieszkowany metalami szlachetnymi (Au, Pt, Ru) wykazał spadek wartości parametrów korozyjnych w stosunku do stopu czystego. Potencjał przebicia dla niektórych próbek spadł nawet o 700 mV, sięgając wartości -250 mV. Z kolei w przypadku zastąpienia molibdenu tytanem uzyskano polepszenie odporności korozyjnej, a wartości potencjału przebicia sięgały nawet 1150 mV (przy średniej wartości 1000 mV dla wszystkich badanych próbek) [16,17].

Wyniki badania elektrochemicznego mogą się różnić nawet przy niewielkiej zmianie parametrów, w których są prowadzone lub sposobu przygotowania próbek. Dlatego nie jest wskazane porównywanie wartości uzyskiwanych w odrębnych badaniach. Trudne jest również ustalenie dokładnych współzależności procesów korozyjnych dla różnych materiałów [2,9,18].

Wyniki uzyskane podczas badania korozyjnego przedstawiono w tablicy 6 oraz na rysunkach 5÷9.



Rysunek 3. Analiza składu chemicznego mikroobszaru próbki z dodatkiem Al: a) zdjęcie SEM analizowanego obszaru; b) wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego
 Figure 3. Chemical composition analysis of microsite of the specimen admixed with Al: a) SEM photograph of the analyzed microsite; b) graph showing scattered X-radiation energy

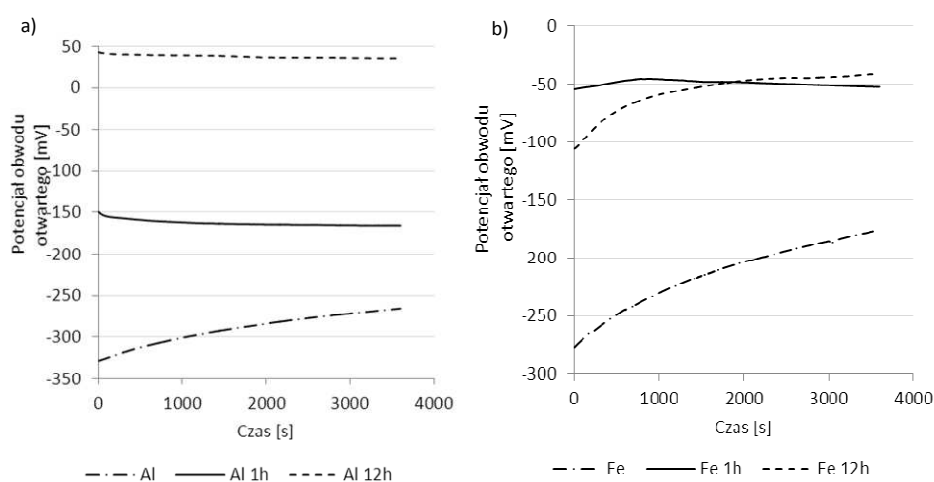
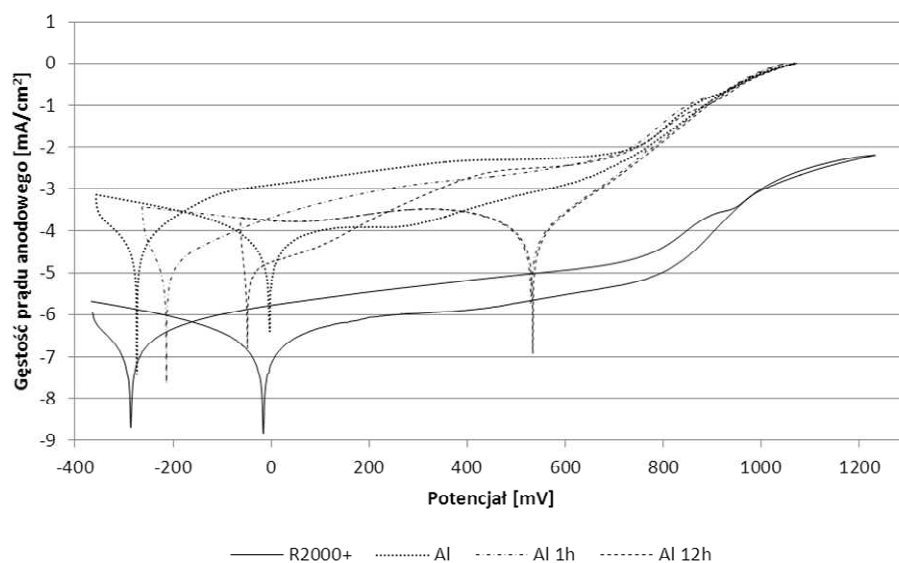


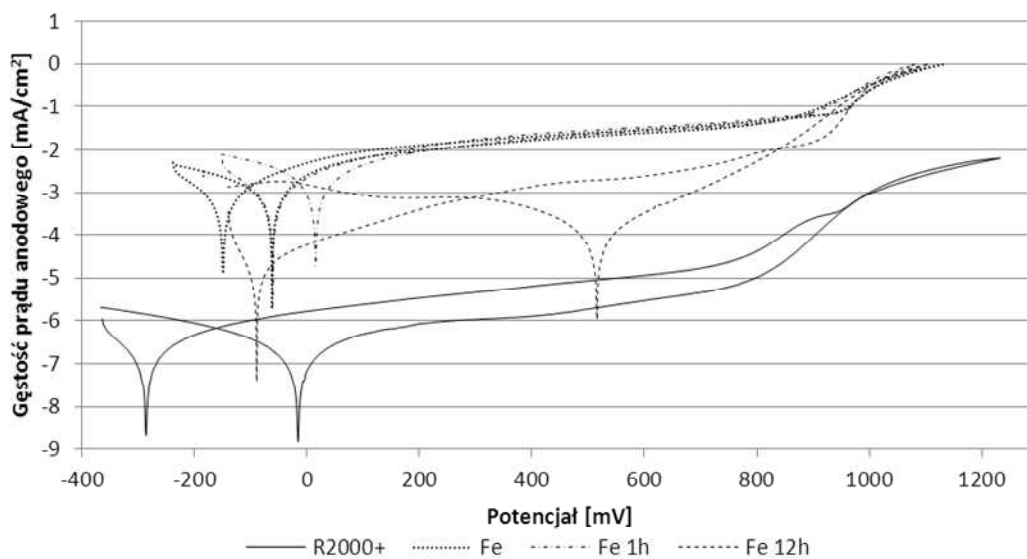
Rysunek 4. Analiza składu chemicznego mikroobszaru próbki z dodatkiem Fe: a) zdjęcie SEM analizowanego obszaru; b) wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego
 Figure 4. Chemical composition analysis of microsite of the specimen admixed with Fe: a) SEM photograph of the analyzed microsite; b) graph showing scattered X-radiation energy

Tablica 6. Wartości parametrów korozyjnych uzyskanych podczas badania

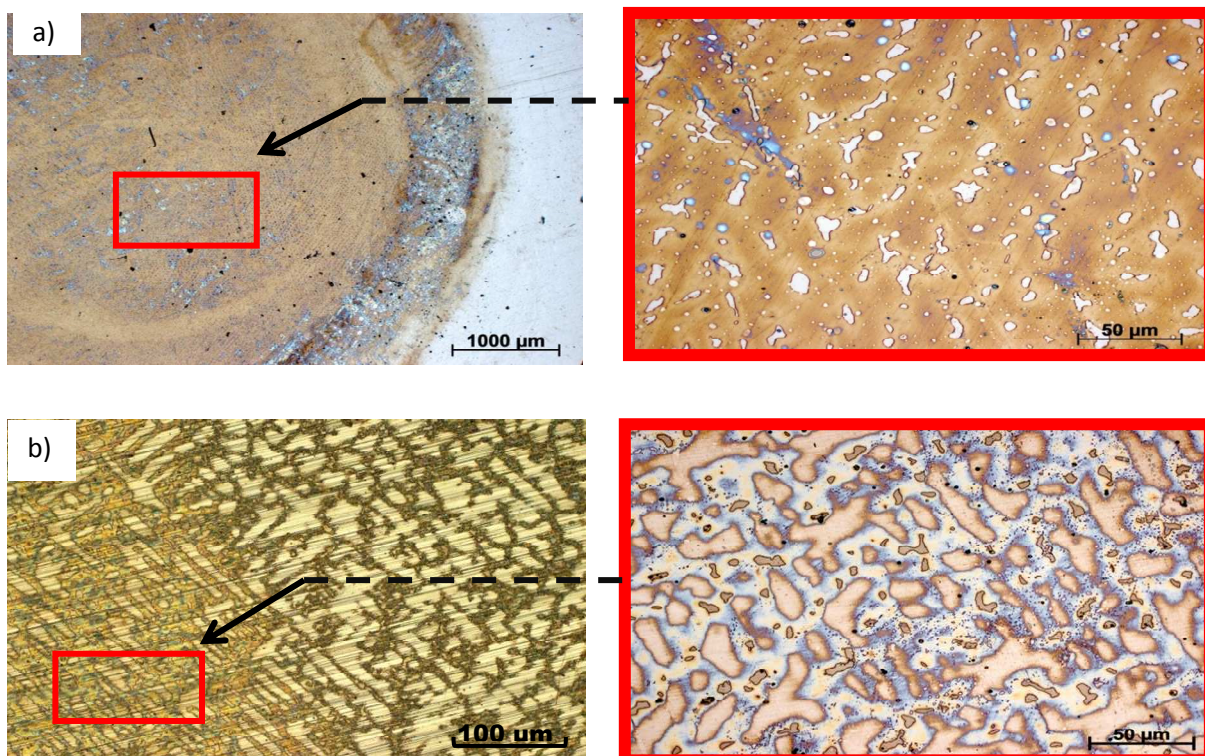
Table 6. Corrosion parameters values obtained during the test

próbka	potencjał korozyjny, mV	potencjał przebicia, mV	prąd korozyjny, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	opór polaryzacji, $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	potencjał repasywacji, mV
Remanium 2000+	-279	1002	0,687	160	986
Al	-277	894	0,593	454	922
Al 2/1	-236	896	0,014	595	918
Al 1/12	-54	901	0,0092	341	898
Fe	-192	972	0,631	139	850
Fe 2/1	-63	963	0,845	33	884
Fe 3/12	-105	965	0,0065	1200	841

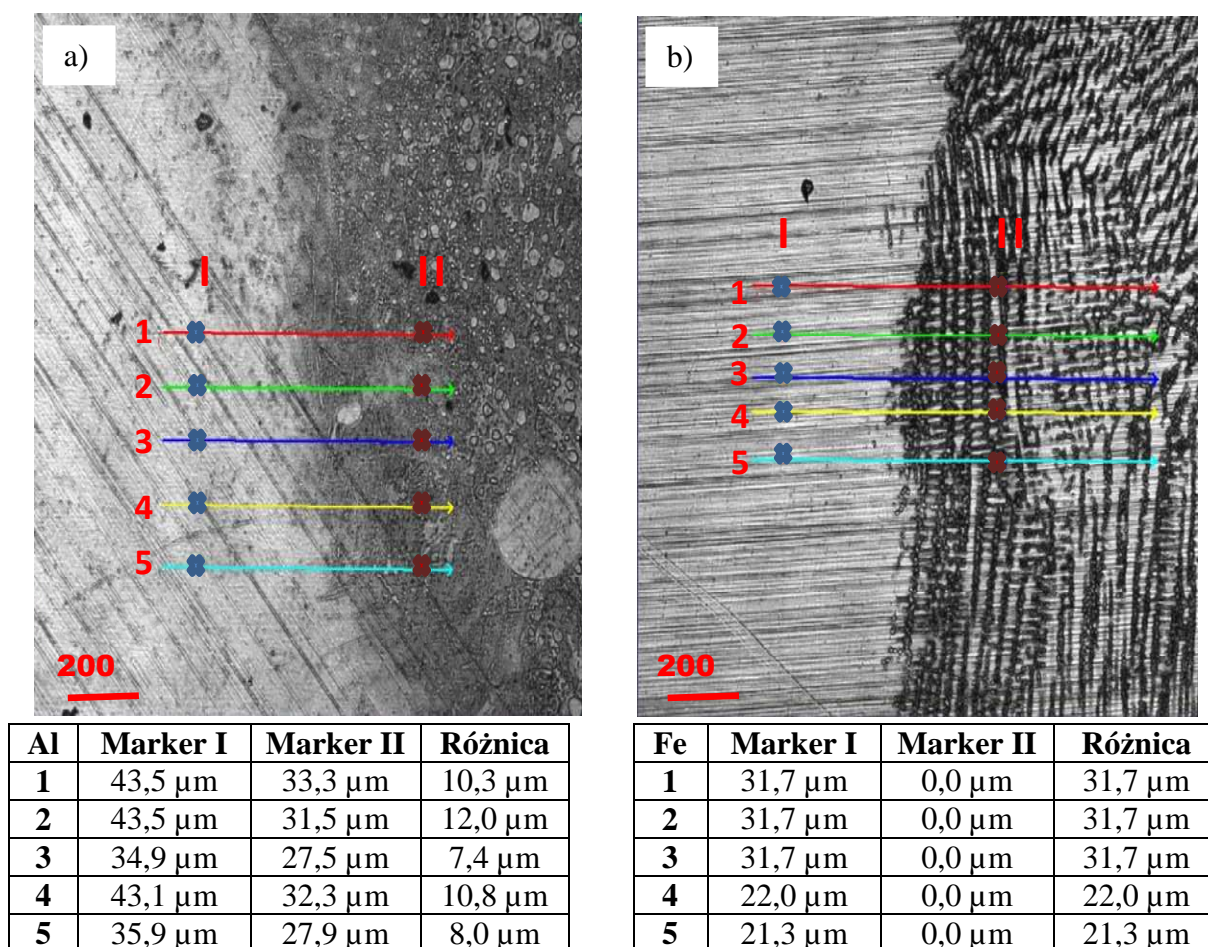
Rysunek 5. Potencjał obwodu otwartego dla próbek domieszkowanych: a) Al, b) Fe
Figure 5. Open circuit potential for samples admixed with: a) Al, b) FeRysunek 6. Krzywe potencjodynamiczne dla próbek domieszkowanych aluminium
Figure 6. Potentiodynamic curves for samples admixed with aluminium



Rysunek 7. Krzywe potencjodynamiczne dla próbek domieszkowanych żelazem
 Figure 7. Potentiodynamic curves for samples admixed with iron



Rysunek 8. Struktura badanych materiałów: a) próbka z dodatkiem aluminium, b) próbka z dodatkiem żelaza; strzałka wskazuje obszar badania
 Figure 8. Tested alloys structure: a) sample admixed with aluminium, b) sample admixed with iron; an arrow points the area of testing



Rysunek 9. Porównanie topografii powierzchni materiałów po badaniu korozyjnym: a) Al, b) Fe, z zaznaczonymi markerami do pomiaru różnicy wysokości; mikroskop konfokalny
 Figure 9. Topography comparison of material surfaces after corrosion test: a) Al, b) Fe, with the height difference markers flagged; confocal microscope

4. WNIOSKI

Na podstawie zrealizowanych badań stwierdzono, że kształt krzywych polaryzacyjnych wskazuje, iż badane próbki ulegają korozji lokalnej (wżerowej) w użytym elektrolicie. Nachylenie prostoliniowych odcinków krzywych anodowych i nagły wzrost gęstości prądu świadczą o szybkim rozwoju wżerów. Widoczna na wykresie krzywa powrotna zamykająca pętlę histerezy świadczy o zaistnieniu procesu repasywacji – tworzenia wtórnej warstewki ochronnej. Wszystkie badane materiały wykazują odporność na rozwój i tworzenie wżerów do 840 mV, co świadczy o ich dobrej odporności korozyjnej w środowisku sztucznej śliny.

Wprowadzenie dodatku aluminium i żelaza nie wykazało znaczących zmian własności antykorozyjnych. Badane stopy charakteryzowały się potencjałem przebicia powyżej 890 mV, co pozwala zakwalifikować je jako stopy odporne na korozję. Wprowadzenie do składu chemicznego żelaza wpłynęło na zwiększenie o ponad 30% potencjału korozyjnego badanego stopu. Jednocześnie, dodatki Al oraz Fe spowodowały zmniejszenie prądu korozyjnego o średnio 10%. Poprawę odporności korozyjnej stopów z wprowadzonymi dodatkami

uzyskano po pasywacji powierzchni próbek, dzięki której potencjał korozyjny zwiększył się o ponad 80%, a prąd korozyjny zmniejszył się nawet o dwa rzędy wielkości.

Badane stopy charakteryzują się typową dla tego rodzaju materiałów strukturą dendrytyczną.

LITERATURA

1. M. Jurczyk, J. Jakubowicz, *Bionanomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2008.
2. D. Upadhyay, M.A. Panchal, R.S. Dubey, V.K. Srivastava, Corrosion of alloys used in dentistry: A review, *Materials Science and Engineering A* 432 (2006) 1-11.
3. H. Zohdi, M. Emami, H.R. Shahverdi, *Environmental and Industrial Corrosion – Practical and Theoretical Aspects: Galvanic Corrosion Behavior of Dental Alloys*, Intech, December, 2012.
4. Ł. Reimann, L.A. Dobrzański, B. Nieradka, M. Kusy, R. Riedlmajer, Influence the heat treatment of two base metal alloys used on dental prosthesis on corrosion resistance, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 57/2 (2013) 83-90.
5. J. Marciniak, M. Kaczmarek, A. Ziębowicz, *Biomateriały w Stomatologii*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.
6. J. Łaskawiec, R. Michalik, *Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
7. B. Stodolnik, Badania materiałowe i biologiczne stopów kobaltowych Endocast i Endocast SL o przeznaczeniu biomedycznym, *Mechanika w Medycynie* 6 (2002) 159-165.
8. W. Walke, Z. Paszenda, A. Ziębowicz, Corrosion behaviour of Co-Cr-W-Ni alloy, *Achieves of Materials Science and Engineering* 28/5 (2007) 293-296.
9. R.R. Al-Hity, H.F. Kappert, S. Viennot, F. Dalard, B. Grosgeat, Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated?, *Dental Materials* 23 (2007) 679-687.
10. Ł. Reimann, L.A. Dobrzański, Influence of the casting temperature on dental Co-base alloys properties, *Achieves of Materials Science and Engineering* 60/1 (2013) 5-12.
11. I. Peter, M. Rosso, A. Toppi, I. Dan, B. Ghiban, Investigation on Cobalt based alloy modified by Titanium for dental applications, *Achieves of Materials Science and Engineering* 61/2 (2013) 62-68.
12. L.A. Dobrzański, Ł. Reimann, C. Krawczyk, Effect of age hardening on corrosion resistance and hardness of CoCrMo alloys used in dental engineering, *Achieves of Materials Science and Engineering* 57/1 (2012) 5-12.
13. J. Baszkiewicz, M. Kamiński, *Podstawy korozji metali*, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa, 2006.
14. C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
15. L.E. Kay, *Cyclic Potentiodynamic Survey of Medical Materials*, IPFW, 2010.
16. L. Reclaru, H. Luthy, P. Eschler, A. Blatter, C. Susz, Corrosion behaviour of cobalt–chromium dental alloys doped with precious metals, *Biomaterials* 26 (2005) 4358-4365.
17. T. Matkovic, L. Slokar, P. Matkovi, Structure and properties of biomedical Co-Cr-Ti alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 407 (2006) 294-298.
18. W. Kajzer, M. Kaczmarek, J. Marciniak, Influence of medium and surface modification on corrosion behaviour of the cobalt alloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 26/2 (2008) 131-134.