



Wpływ przygotowania powierzchni na odporność korozyjną stopów na bazie kobaltu

M. Budziszewska^a, Ł. Reimann^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Studenckie Koło Naukowe Inżynierii Stomatologicznej
e-mail: magdalena.budziszewska92@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: lukasz.reimann@polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy było określenie wpływu przygotowania powierzchni na odporność korozyjną stopów na bazie kobaltu. Badanie elektrochemiczne jest badaniem wykazującym odporność korozyjną przy określeniu kinetyki elektrochemicznej reakcji anodowych i katodowych, występowaniu korozji lokalnej oraz zdolności metalu do repasywacji w danych warunkach. Badania wykonano dla czterech typów próbek o różnym przygotowaniu powierzchni, wykonano pomiar chropowatości, poddano próbki badaniom odporności na korozję oraz wykonano obserwacje metalograficzne. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że przygotowanie powierzchni próbek przez polerowanie oraz szlifowanie nieznacznie wpływa na odporność korozyjną stopu. W wykonanych obserwacjach mikroskopowych stwierdzono, że badany materiał charakteryzuje się typową dla stopów odlewniczych strukturą z wyraźnie widocznymi ziarnami dendrytycznymi.

Abstract: The main aim of the work was defined influence of surface preparation for cobalt alloys' corrosion resistance. Furthermore, in the thesis potentiodynamic tests are introduced and the final thing was photos, which thanks to microscope were taken. During tests, four samples take part in the experience and samples were submitted to cutting them, polishing, roughness tests, potentiodynamic tests and taking picture. The result of potentiodynamic tests are showing analyses of corrosion resistance during anodic and cathode reaction, checking type of local corrosion and checking possible of metal repassivation in given conditions. After all microscopes' tests are said that the given material is typical for cast alloy and structure of the material is dendritic.

Słowa kluczowe: odporność korozyjna, stopy kobaltu, badania potencjodynamiczne

1. WSTĘP

Korozja jest to oddziaływanie fizykochemiczne oraz elektrochemiczne pomiędzy materiałem metalowym, a otaczającym go środowiskiem. W jego wyniku dochodzi do uszkodzenia korozyjnego, które wpływa na zmniejszenie własności metalu. Ze względu na różne typy reakcji, które mają wpływ na zniszczenia materiałów lub stopów może być dokonany podstawowy podział dotyczący korozyjności metali i stopów na chemiczny oraz elektrochemiczny [1, 2].

W zakresie stomatologii, korozyjność implantu jest definiowana jako korelacja pomiędzy środowiskiem, w którym został umieszczony, a zespołem jego własności fizykochemicznych. Korozyjność jest jednym z najczęściej zachodzących procesów zachodzących przy użyciu metali na implanty. Aby nie dopuścić do zniszczenia struktury stopu stosuje się najczęściej tytan oraz jego stopy, kobalt i jego stopy, stale austenityczne. Rezultatem korozyjności mogą być powstające nowe związki metali [1, 3, 4].

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem do badań był stop na bazie kobaltu CoCrMoW o nazwie handlowej Remanium 2001+ o składzie chemicznym przedstawionym w tabelicy 1. Stop wytwarza się metodą odlewania ciągłego. Stop charakteryzuje się odpornością na korozyjność w płynach fizjologicznych co jest związane z jego skłonnością do samopasywacji. Dodatkowo stop ma bardzo dobre własności mechaniczne przedstawione w tabelicy 2 [4 - 7].

Tablica 1. Skład chemiczny stopu kobaltu Remanium 2001+ [8]

Table 1. Chemical composition of cobalt's alloy Remanium 2001 [4-7]

Pierwiastek	Co	Cr	Mo	W	Si	Mn, N
Skład chemiczny [%]	63	23	7,3	4,3	1,6	>1

Tablica 2. Własności stopu kobaltu Remanium 2001 + [8]

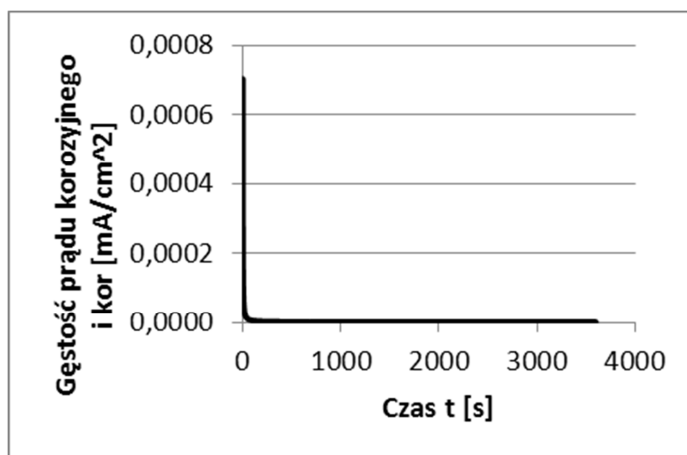
Table 2. Properties of cobalt's alloy Remanium 2001 [8]

Własności	Wartość
Granica plastyczności Rp0,2	660 MPa
Wytrzymałość na rozciąganie Rm	850 MPa
Twardość HV 10	336 HV
Wydłużenie całkowite po rozerwaniu A5	5,50%
Moduł Younga	195 GPa
Gęstość	8,6 g/cm ³
Temp. Początkowa topnienia	1325 °C
Temp. Końcowa topnienia	1415 °C

Przygotowanie powierzchni próbek

Pierwszym etapem przygotowania materiału do badań było pocięcie próbki stopu na bazie kobaltu Remanium 2001+ na pile automatycznej firmy Struers. Zostały przygotowane cztery partie próbek. Do cięcia na mokro, próbek na bazie kobaltu wykorzystano ściernicę SiC o

osnowie bakielitowej. W następnym etapie wyszlifowano próbki przy użyciu tarcz szlifierskich SiC o oznaczeniu 500 μm , 800 μm oraz 1200 μm . Kolejno próbki poddano polerowaniu na tarczy polerskiej z sukna MDNap wykorzystując pastę diamentową 9 μm . Urządzeniem do polerowania była szlifierko - polerka firmy Struers Pedemax – S. Jedną z partii próbek poddano pasywacji przez 1 h w celu wytworzenia na niej warstwy tlenków rys.1.



Rysunek 1. Wyniki badań odporności na korozję dla próbek po szlifowaniu na papierze o ziarnistości 800 μm wraz z pasywacją

Figure 1. Results of corrosion resistance tests after polishing with granularity 800 μm with passivation

Badania chropowatości

Badania chropowatości wykonano metodą profilometrii stykowej przy użyciu profilometru firmy Surtronic 25. Zapis profilu próbek wykonano na odcinku badawczym o długości 1,25 mm i 2,5 mm.

Na podstawie badania wyznaczono wartość R_a to średnie arytmetyczna odchylenie profilu od linii średniej gdzie y_n to odległość wniesień, n – ilość wniesień [9].

$$R_a = \sum y_n / n \quad (1)$$



Rysunek 2. Profilometr do badania chropowatości, firmy Surtronic 25

Figure 2. The profilometre for testing sample's roughness, company Surtronic 25

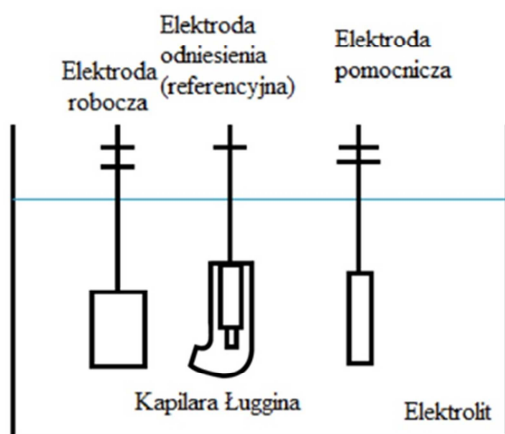
Metodyka badań korozyjnych

Badania odporności korozyjnej wykonano z wykorzystaniem potencjostatu Atlas Sollich – Atlas 0351 Electrochemical Unit & Impedance Analyser połączonego z komputerem z zainstalowanym oprogramowaniem AtlasCorr [10].

Do badania wykorzystano również:

- naczynie pomiarowe,
- elektrody: pomocnicza wykonana z Pt, referencyjna Ag/AgCl oraz elektroda badana
- elektroda referencyjna umieszczona została w kapilarze Ługgina, a jej wylot znajdował w odległości 2 mm od powierzchni elektrody badanej w sposób, aby uniknąć spadku napięcia
- środowisko badawcze : 160 ml roztworu sztucznej śliny o składzie chemicznym podanym w tablicy 5.

Na rysunku 3 został przedstawiony sposób połączenia elektrod podczas badań elektrochemicznych.



Rysunek 3. Stanowisko do badań elektrochemicznych ze schematem potencjostatu elektrochemicznego w naczyniu pomiarowym

Figure 3. A place for electrochemical tests with scheme of electrochemical potentiostat in measuring vessel

Badanie odporności korozyjnej podzielone było na 2 etapy:

1. Wyznaczenie E_{OT} (potencjał obwodu otwartego) w warunkach bezprądowych przez 1 h.
2. Badanie potencjodynamiczne przy wymuszeniu potencjału od wartości $E_{OT} - 100$ mV do potencjału 1400 mV lub prądu 1 mA/cm^2 co 1 mV/s , a następnie polaryzacja przeciwnym kierunku do potencjału początkowego.

Badanie wykonano w roztworze sztucznej śliny wg. przepisu Fusayamy w modyfikacji Hollanda (tabl. 3) [11].

Do wyznaczenia E_{kor} i i_{kor} wykorzystano metodę ekstrapolaryzacji krzywych metodą Tafela oraz metodą Sterna- Geary'ego korzystając z równania:

$$i_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,3(b_a + b_k) R_p} \quad (2)$$

gdzie:

- b_a - nachylenie anodowego odcinka Tafela [$V^{dec^{-1}}$];
- b_k - nachylenie katodowego odcinka Tafela [$V^{dec^{-1}}$],
- R_p to opór polaryzacyjny przy potencjale korozyjnym [$\Omega \cdot cm^2$]

Tablica 3 Skład chemiczny sztucznej śliny [11]

Table 3 Chemical composition of artificial saliva [11]

Zawartość	Związek
0,4 ml	NaCl
0,4 g	KCl
0,69 g	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$
0,79 g	$CaCl_2 \cdot H_2O$
1g	Mocznik
1l	Woda destylowana
0,005 g	Siarczek sodu

Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczone zostały charakterystyczne dane opisujące odporność korozyjną:

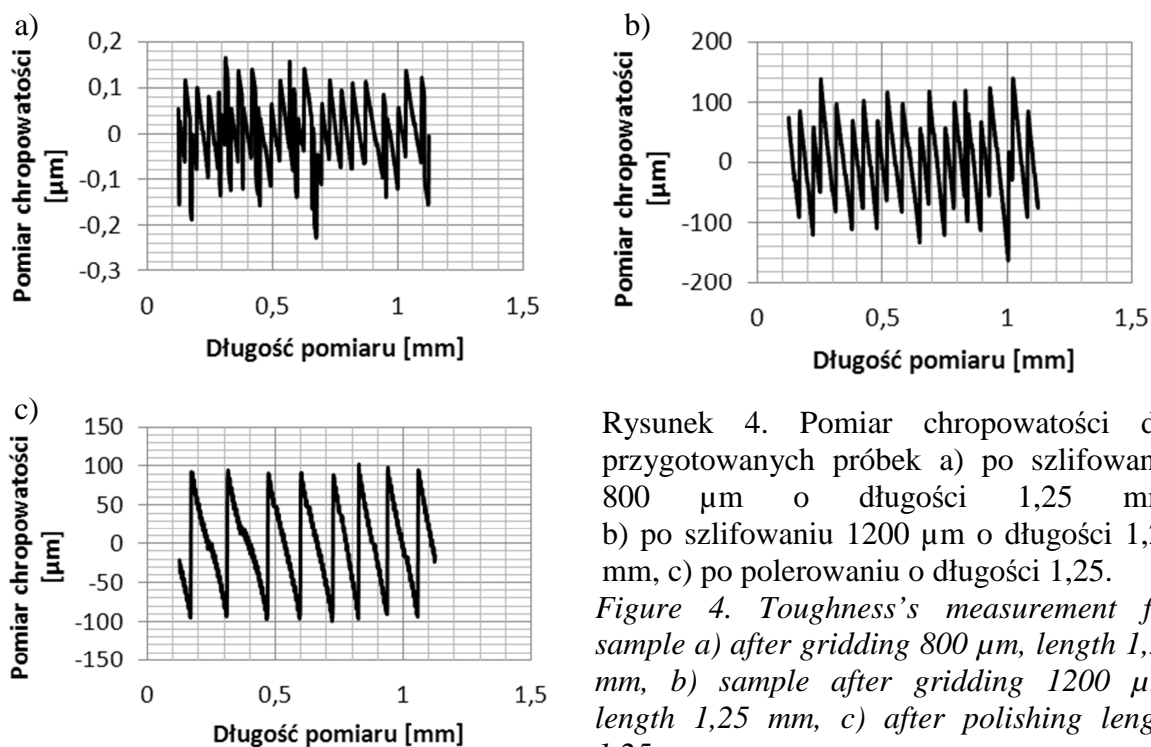
- potencjał obwodu otwartego E_{ot} [V],
- potencjał korozyjny E_{kor} [V],
- potencjał repasywacji E_{re} [V],
- potencjał przebicia E_{pr} [V],
- gęstość prądu korozyjnego i_{kor} [A/cm^2],
- opór polaryzacyjny R_p [$\Omega \cdot cm^2$],
- współczynnik kierunkowy linii polaryzacji anodowy b_a ,
- współczynnik kierunkowy linii polaryzacji katodowy b_c .

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Badania chropowatości

W badaniu dla przygotowanych próbek zarejestrowano profile chropowatości przedstawione na rysunku 4 oraz na ich podstawie wyznaczono współczynnik R_a [12] :

- po szlifowaniu 800 μm , $R_a = 2,370 \mu m$ (Rys. 4 a),
- po szlifowaniu 1200 μm , $R_a = 1,552 \mu m$, (Rys. 4 b),
- po polerowaniu, $R_a = 1,042 \mu m$ (Rys. 4 c).



Rysunek 4. Pomiar chropowatości dla przygotowanych próbek a) po szlifowaniu 800 μm o długości 1,25 mm, b) po szlifowaniu 1200 μm o długości 1,25 mm, c) po polerowaniu o długości 1,25 mm.
 Figure 4. Toughness's measurement for sample a) after gridding 800 μm , length 1,25 mm, b) sample after gridding 1200 μm , length 1,25 mm, c) after polishing length 1,25 mm

3.2. Wyniki badań potencjodynamicznych

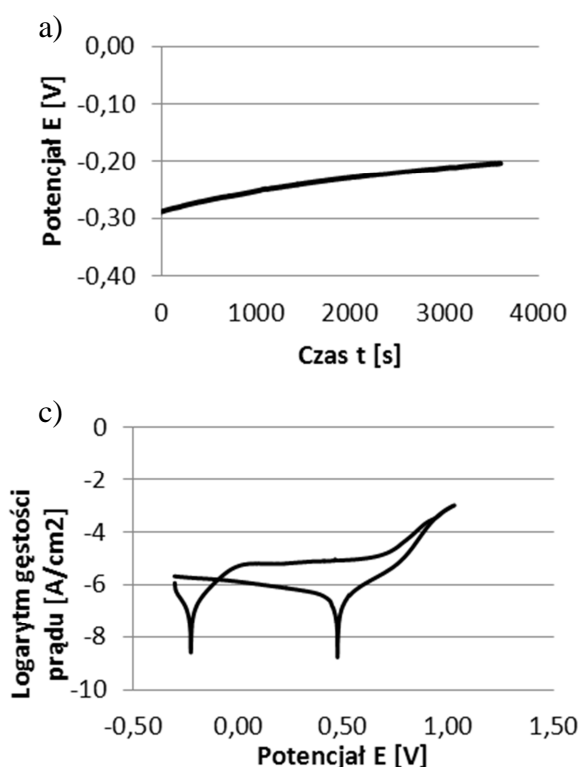
W pierwszej kolejności wykonano badania w warunkach bezprądowych rejestrujących potencjał w funkcji czasu (rys. 5 a- 8a).

Tablica 4 Wyniki badań potencjodynamicznych

Table 4 Results of potentiodynamic tests

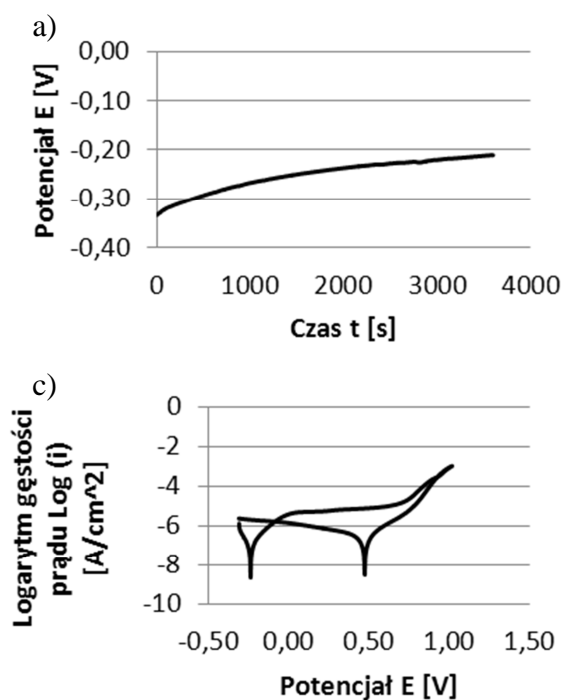
	E ot [mV]	Ekor [mV]	β_a [mV]	β_k [mV]	ikor [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Rp [kOhm* cm^2]	Epr [mV]	Ere [mV]
Polerowanie	-203	-223	0,154	0,161	0,23	149	904	940
Szlifowanie 1200	-211	-237	0,178	0,13	0,22	151	909	926
Szlifowanie 800	-182	-211	0,171	0,131	0,28	115	914	929
Szlifowanie 800 +pasywacja	45	-31	0,154	0,015	0,05	124	914	933

Przygotowanie powierzchni próbek przez polerowanie oraz szlifowanie nieznacznie wpływa na odporność korozyjną stopu Remanium 2001+ gdyż wartość oporu korozyjnego zmieniła się o ok. 10 % rys. 5-6. Próbki po pasywacji wykazują znaczny wzrost potencjału korozyjnego rys. 8. Próbki po szlifowaniu 800 μm i po polerowaniu wykazują wzrost wartości oporu polaryzacyjnego. Im większy opór tym próbka jest odporniejsza na korozję. Prąd korozyjny próbki po szlifowaniu na papierze o ziarnistości 800 μm wynosił 0,28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, a dla próbki po pasywacji 0,05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, czyli zmniejszył się o ok 83% dla próbek po pasywacji.



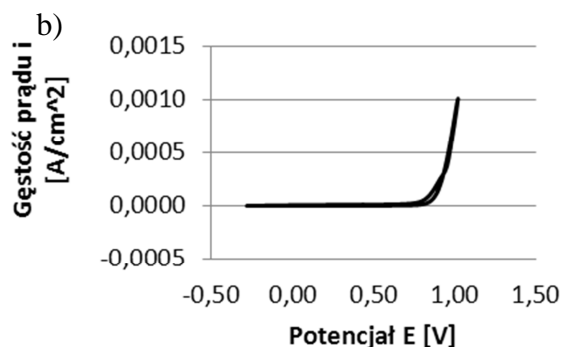
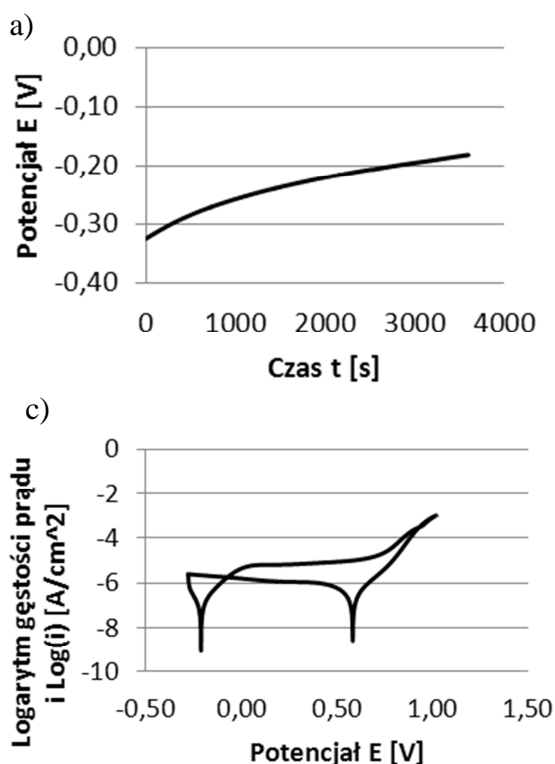
Rysunek 5. Wyniki badań odporności na korozję dla próbek po polerowaniu: a) zależność potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu, b) zależność gęstości prądu w funkcji potencjału c) zależność logarytmu gęstości prądu w funkcji potencjału.

Figure 5. Result of corrosion resistance for polished samples a) dependence of the open circuit potential function of time, b) the dependence of the current density versus potential c) logarithm of current density as a function of potential

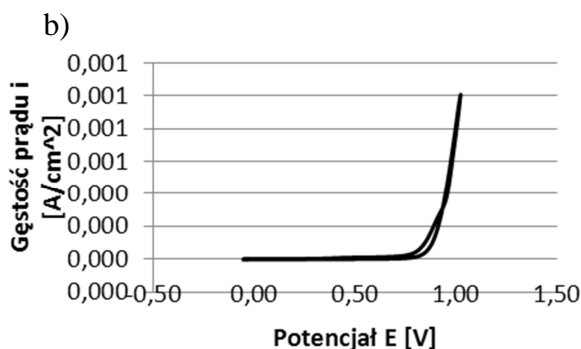
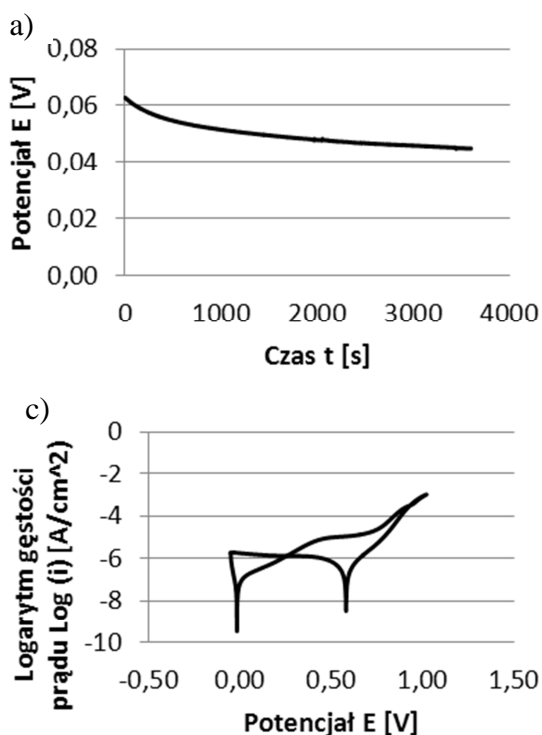


Rysunek 6. Wyniki badań odporności na korozję dla próbek po szlifowaniu na papierze o ziarnistości 1200 μm : a) zależność potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu b) zależność gęstości prądu w funkcji potencjału c) zależność logarytmu gęstości prądu w funkcji potencjału

Figure 6. Result of corrosion resistance for samples after grinding, 1200 μm a) dependence of the open circuit potential function of time, b) the dependence of the current density versus potential c) logarithm of current density as a function of potential



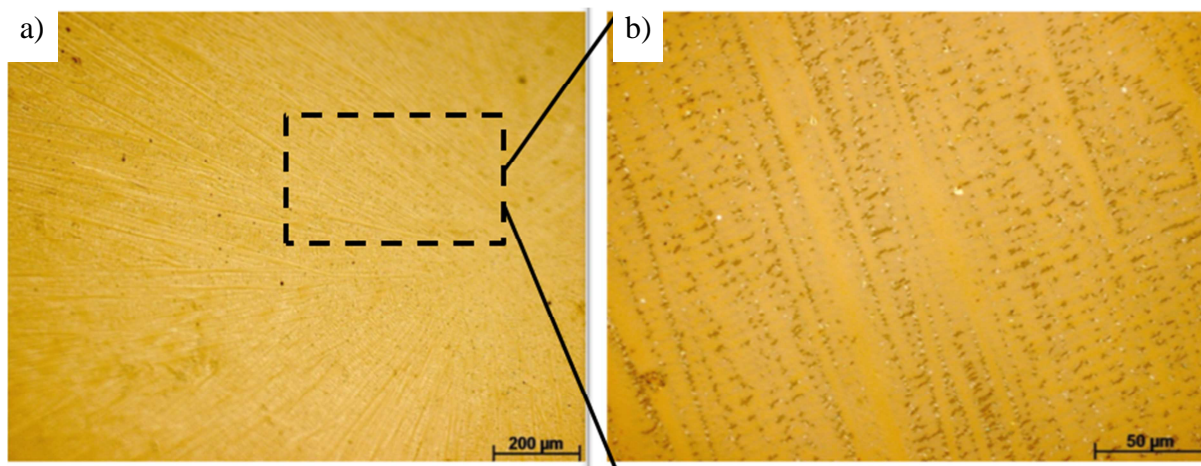
Rysunek 7. Wyniki badań odporności na korozję dla próbek po szlifowaniu na papierze o ziarnistości 800 μm : a) Zależność potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu b) Zależność gęstości prądu w funkcji potencjału c) zależność logarytmu gęstości prądu w funkcji potencjału.
 Figure 7. Result of corrosion resistance for samples after gridding, 800 μm , a) dependence of the open circuit potential function of time, b) the dependence of the current density versus potential c) logarithm of current density as a function of potential



Rysunek 8. Wyniki badań odporności na korozję dla próbek po szlifowaniu na papierze o ziarnistości 800 μm i po pasywacji: a) Zależność potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu, b) Zależność gęstości prądu w funkcji potencjału, c) zależność logarytmu gęstości prądu w funkcji potencjału.
 Figure 8. Result of corrosion resistance for samples after gridding, 800 μm and passivation a) dependence of the open circuit potential function of time, b) the dependence of the current density versus potential, c) logarithm of current density as a function of potential

3.3. Wyniki obserwacji mikroskopowych

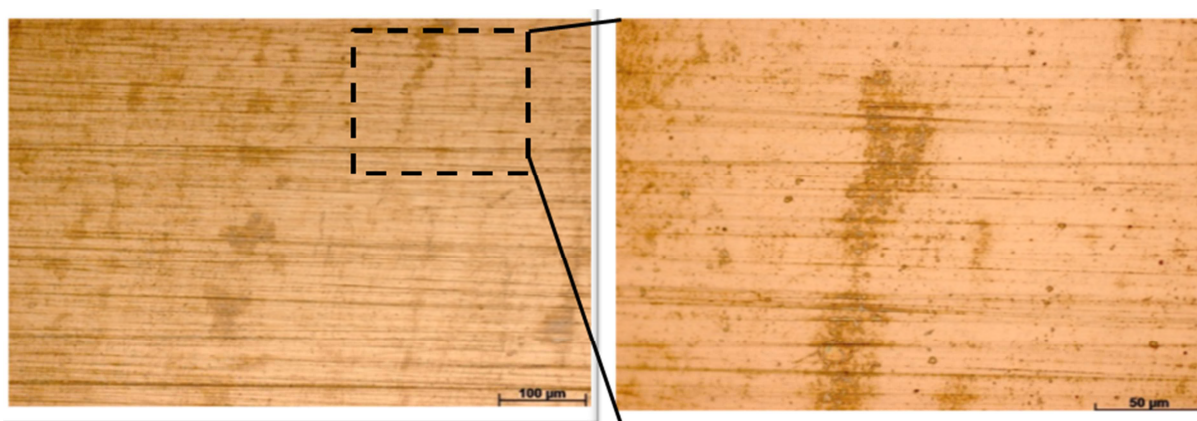
Badany stop charakteryzuje się strukturą dendrytyczną, wyraźnie widoczną na rysunku 9 typową dla tego rodzaju stopów odlewniczych.



Rysunek 9. Struktura stopu kobaltu po szlifowaniu na papierze o ziarnistości 1200 μm i polerowaniu a) powiększenie 100 x, b) powiększenie 200 x

Figure 9. Cobalt alloy's structure after gridding, 1200 μm and polishing a) mag. 100x, b) mag. 200x

Na podstawie wykonanych badań korozyjnych zaobserwowano wyraźne zniszczenie powierzchni próbek, a także miejsca z uszkodzeniami korozyjnymi w postaci wżerów rys. 14. widoczna jest różnica pomiędzy miejscem poddanym badaniom elektrochemicznym a nienaruszoną powierzchnią. Zmiana ta jest widoczna na rysunkach 14. a) i b), miejsce nie poddane badaniu ma jaśniejszą barwę. Przy powiększeniu 500 x są zauważalne wżery.



Rysunek 10. Mikrostruktura stopu kobaltu po szlifowaniu na papierze o ziarnistości 800 μm i po pasywacji a) powiększenie 200 x, b) powiększenie 500x.

Figure 10. Cobalt alloy's microstructure, after gridding, 800 μm and passivation a) mag 200x, b) 500x

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że przygotowanie powierzchni próbek przez polerowanie oraz szlifowanie nieznacznie wpływa na odporność korozyjną stopu Remanium 2001+ gdyż wartość obowdu korozyjnego zmieniła się o ok. 10 %, a po pasywacji powoduje wzrost E_{kor} o 7x. Stwierdzono również, że potencjał obwodu otwartego zmienił się o 4,5x biorąc pod uwagę polerowanie i szlifowanie + pasywację próbki. Dodatkowo poprzez szlifowanie na papierze o ziarnistości 800 μm , opór polaryzacyjny wynosił $115 \text{ kOh}\cdot\text{cm}^2$, jest to o ok 23% mniej niż po polerowaniu gdzie opór wynosił $149 \text{ kOh}\cdot\text{cm}^2$. Im większy opór tym próbka jest odporniejsza na korozję. Potencjał korozyjny próbki po szlifowaniu na papierze o 800 μm ziarnistości wynosił $0,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a dla próbki po pasywacji $0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, jest to o ok 83% różnicy między tymi próbkami. W wykonanych obserwacjach mikroskopowych stwierdzono, że badany materiał charakteryzuje się typową dla stopów odlewniczych strukturą z wyraźnie widocznymi ziarnami dendrytycznymi.

LITERATURA

1. Dobrzański L.A.: Podstawy nauk o materiałach i metaloznastwo, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2012
2. Świczko-Żurek B.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2009.
3. Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
4. Paszenda Z.: Badania własności warstwy węglowej na powierzchni implantów z odlewniczego stopu Co-Cr-Mo. Inżynieria Materiałowa, 1999, 2, s. 66-71.
5. Bojar Z.: Analiza wpływu struktury na odporność korozyjną i mechanizm pęknięcia stopów typu Vitallium, Rozprawa habilitacyjna, Wojskowa Akademia Techniczna, Wrocław 1992.
6. Balamurugan, S. Rajeswari, G. Balossier, Rebelo A. H. S. and Ferreira J. M. F.: Corrosion aspects of metallic implants – An overview, Materials and corrosion, 59, 2008, s. 858 – 865.
7. Marti A.: Cobalt – base alloys used in bone surgery, Injury, 31, 2000, s. 18-21.
8. Strona internetowa: www.babachan.pl (12.2014).
9. Strona internetowa: www.struers.com (12.2014).
10. Norma PN-ISO 17475:2008 Korozja metali i stopów. Elektrochemiczne metody pomiarowe. Wytyczne do prowadzenia potencjostatycznych i potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych.
11. Holland R.I.: Galvanic currents between gold and amalgam. Scand.J. Dent.Res. 1980, 88, s. 269-272.
12. Norma EN ISO 4287:1999 Geometrical product specification (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters.