



Wpływ oddziaływania środowiska na odporność korozyjną stopów kobaltu

S. Lasok^a, Ł. Reimann^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Studenckie Koło Naukowe Inżynierii Stomatologicznej
e-mail: sandra.lasok@onet.pl

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

Streszczenie: W artykule opisano wpływ środowiska na odporność korozyjną stopów kobaltu, które mają zastosowanie w medycynie do produkcji różnego rodzaju endoprotez, wkrętów, drutów, jak również w stomatologii do produkcji protez, koron i mostów. Badanie odporności korozyjnej wykonano przy użyciu sprzętu do badań potencjodynamicznych: Potencjostat - Galwanostat ATLAS 0531 EU ATLAS-SOLLICH, wyniki wygenerowano za pomocą programu AtlasCorr05. Badanie przeprowadzono dla czterech różnych środowisk korozyjnych tj.: wody destylowanej, napoju typu coca-cola, roztwór soku z cytryn i wody destylowanej oraz 0,3% roztwór NaCl.

Abstract: The article describes the impact of the environment on the corrosion resistance of cobalt alloys that are used in medicine to produce various kinds of implants, screws, wires, as well as in dentistry for the manufacture of dentures, crowns and bridges. Corrosion resistance test was performed using test equipment potentiodynamic: Potentiostat-Galvanostat ATLAS ATLAS 0531 EU - SOLLICH, the results generated by the program AtlasCorr05. The study was conducted for four different corrosive environments: distilled water, type drink coca-cola, solution of lemon juice and distilled water and 0.3 % NaCl solution.

Słowa kluczowe: korozja, środowisko korozyjne, badanie potencjodynamiczne, stop kobaltu.

Key words: corrosion, corrosive environment, potentiodynamic study, cobalt alloy.

1. WSTĘP

W obecnych czasach coraz częściej stosuje się różnego rodzaju implanty, wykorzystywane w celu zastąpienia tkanek, stawów czy nawet organów w organizmie ludzkim. Implanty pod powierzchnią nabłonka mogą przebywać w żywym organizmie przez dłuższy okres czasu. W związku z tym istotne są takie cechy biomateriału jak [1]:

- biotolerancja,
- biogodność,
- wysoka odporność na korozję,
- brak reakcji uczulających,
- odpowiednie własności mechaniczne.

Odporność na korozję biomateriałów jest istotnym czynnikiem, bowiem ściśle wiąże się z ich wykorzystaniem w medycynie [1].

Wykorzystywane w medycynie stopy kobaltu charakteryzują się dobrymi własnościami mechanicznymi, jak również wysoką odpornością na korozję. W porównaniu do stali 316L, stopy te są bardziej odporne na korozję, ze względu na większy potencjał standardowy. Posiadają też większą zdolność do repasywacji. Skłonność stopu do korozji szczelinowej jest znacznie mniejsza niż stali. Wykazują też dobrą odporność na korozję wżerową i szczelinową w roztworach chlorków i fizjologicznych. Istnieje różnica w odporności korozyjnej stopów kobaltu obrabianych plastycznie i odlewniczych [2].

Odporność korozyjna stopów odlewanych na bazie kobaltu jest mniejsza od stopów kobaltu przerobionych plastycznie. Przeróbka plastyczna stopu przyczynia się do zwiększenia odporności na korozję zmęczeniową – brak inicjacji pęknięć zmęczeniowych.

Celem pracy było określenie odporności korozyjnej biomateriału, jakim był stop kobaltu, przy wykorzystaniu badań potencjodynamicznych, ze względu na zastosowanie różnego rodzaju środowisk korozyjnych, na które narażona może być metalowa proteza stomatologiczna [3].

2. METODYKA BADAŃ

Materiał do badań

Badaniu odporności korozyjnej zostały poddane próbki ze stopu kobaltu – Wirobond LFC Bego. Skład chemiczny stopu kobaltu Wirobond LFC Bego przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Skład chemiczny stopu Wirobond LFC Bego [4]

Table 1. The chemical composition of the alloy LFC Bego Wirobond [4]

Pierwiastek stopowy	Zawartość [%]
Co	33,9
Cr	28,5
Fe	30
Mo	5
Mn	1

Charakterystykę własności mechanicznych i fizycznych stopu kobaltu przedstawiono w tablicy 2 [4].

Tablica 2. Charakterystyka stopu Wirobond LFC Bego [4]
Table 2. Characteristics of the alloy Wirobond Bego LFC [4]

Cecha	Wartość
gęstość	8,2 g/cm ³
temperatura wrzenia	900 – 1000°C
temperatura topnienia	1280 – 1350°C
temperatura odlewania	1480°C
moduł sprężystości	200 GPa
wytrzymałość na rozciąganie (R _m)	950 MPa
granica plastyczności (R _{p0,2})	660 MPa
wydłużenie A ₅	16%
twardość w skali Vickersa (HV 10)	315 HV

Metodyka badawcza

Stop Wirobond LFC Bego charakteryzuje się dużą ekspansją, stosuje się go do licowania niskotopliwą ceramiką, może być stosowany również na mosty protetyczne.

Próbki, zostały pobrane ze stopu kobaltu w stanie po dostawie, poprzez zastosowanie cięcia z użyciem przecinarki automatycznej firmy *Struers*.

Następnym etapem było szlifowanie przy użyciu papieru SiC, o następującej wielkości ziarna:

1. 500 μm,
2. 800 μm,
3. 1200 μm.

Kolejnym etapem przygotowania powierzchni próbek było polerowanie. Do tego celu wykorzystano tarczę z sukna polerskiego oraz pastę diamentową o wielkości ziarna 9 μm. Przygotowaną próbkę wypłukano w acetonie, w celu oczyszczenia powierzchni z zanieczyszczeń.

Badanie elektrochemiczne odporności korozyjnej próbek ze stopu kobaltu wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 17475:2008 [5].

W celu przeprowadzenia badania potencjodynamicznego zastosowano urządzenie Potencjostat - Galwanostat ATLAS 0531 EU ATLAS-SOLLICH, wyniki wygenerowano za pomocą programu AtlasCorr05.

Elektrodą roboczą (elektroda pracująca, WE) była próbka stopu kobaltu. Elektroda odniesienia (RE) była Ag/AgCl, która była zanurzona w kapilarze Ługgina w roztworze przewodzącym. Zastosowano platynową elektrodę pomocniczą.

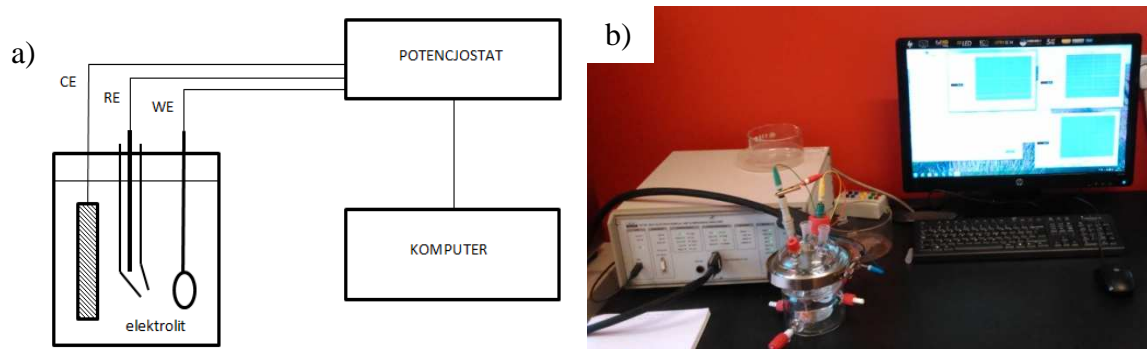
Badanie potencjodynamiczne było wykonane w czterech roztworach, których objętość za każdym razem wynosiła 160 ml:

- woda destylowana,
- napój typu coca- cola o pH ok. 2,80,
- roztwór soku z cytryn i wody destylowanej: 50 ml soku z cytryn o pH 2,40 oraz 110 ml wody destylowanej,
- 0,3% roztwór NaCl o pH ok. 8.

Badanie potencjodynamiczne odporności korozyjnej próbek odbyło się w dwóch etapach:

1. wyznaczenie potencjału E_{ot} bez przepływu prądu, w czasie 1 godziny,
2. badanie potencjodynamiczne gdzie:
 - potencjał początkowy wynosił $E_{ot} - 100$ mV,
 - tempo przyrostu potencjału oraz opadania potencjału : 1 mV/s,
 - temperatura roztworu w naczyniu pomiarowym wynosiła 20°C przy wskaźniku pH równym 7,
 - warunki przerywania badania i rozpoczęcia polaryzacji w przeciwnym kierunku: gęstość prądu o wartości 1 mA/cm² lub wartość potencjału 1400 mV.

Układ pomiarowy użyty do badania przedstawiono na rysunku 1 a) , zaś jego rzeczywisty wygląd przedstawiono na rysunku 1 b).



Rysunek 1. Układ pomiarowy a) schemat, b) obraz rzeczywisty
Figure 1. The measuring system a) diagram, b) real image

Kolejnym etapem pracy było wykonanie obserwacji powierzchni próbek przy użyciu mikroskopu świetlnego. Zastosowano mikroskop Axiovert firmy Zeiss, technikę obserwacji w polu jasnym, w zakresie powiększeń od 50 do 500x.

3. WYNIKI BADAŃ

Wynikami badań potencjodynamicznych były krzywe zależności gęstości prądu od wartości potencjału. Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczono poszczególne wielkości, charakteryzujące odporność korozyjną materiału, a wyniki przedstawiono w tabelicy 2.

Tablica 2. Wyniki badań potencjodynamicznych

Table 2. The results of potentiodynamic test

Środowisko	E_{ot} [mV]	E_{kor} [mV]	β_a [mV]	β_k [mV]	i_{kor} [$\mu A/cm^2$]	R_p [$k\Omega \cdot cm^2$]	E_{pr} [mV]	E_{re} [mV]
Woda destylowana	-163	-192	0,282	0,097	0,18	171	1177	983
Napój typu cola - cola	-123	-173	0,18	0,048	0,2	81	1095	988
Roztwór soku z cytryn + woda destylowana	-45	-87	0,147	0,065	0,15	133	918	848
0,3% roztwór NaCl	-127	-172	0,157	0,054	0,15	117	1024	867

Na podstawie badań potencjodynamicznych wykazano, że największy opór polaryzacyjny posiadała próbka, która poddana była badaniu w środowisku wody destylowanej, której opór polaryzacyjny wyniósł $171 k\Omega \cdot cm^2$. Natomiast najmniejszym oporem polaryzacyjnym charakteryzowała się próbka, badana w środowisku napoju typu coca-cola $81 k\Omega \cdot cm^2$. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że środowisko napoju typu coca-cola sprzyja zachodzeniu korozji, ponieważ im wyższy opór posiada próbka tym jest bardziej odporna na korozję.

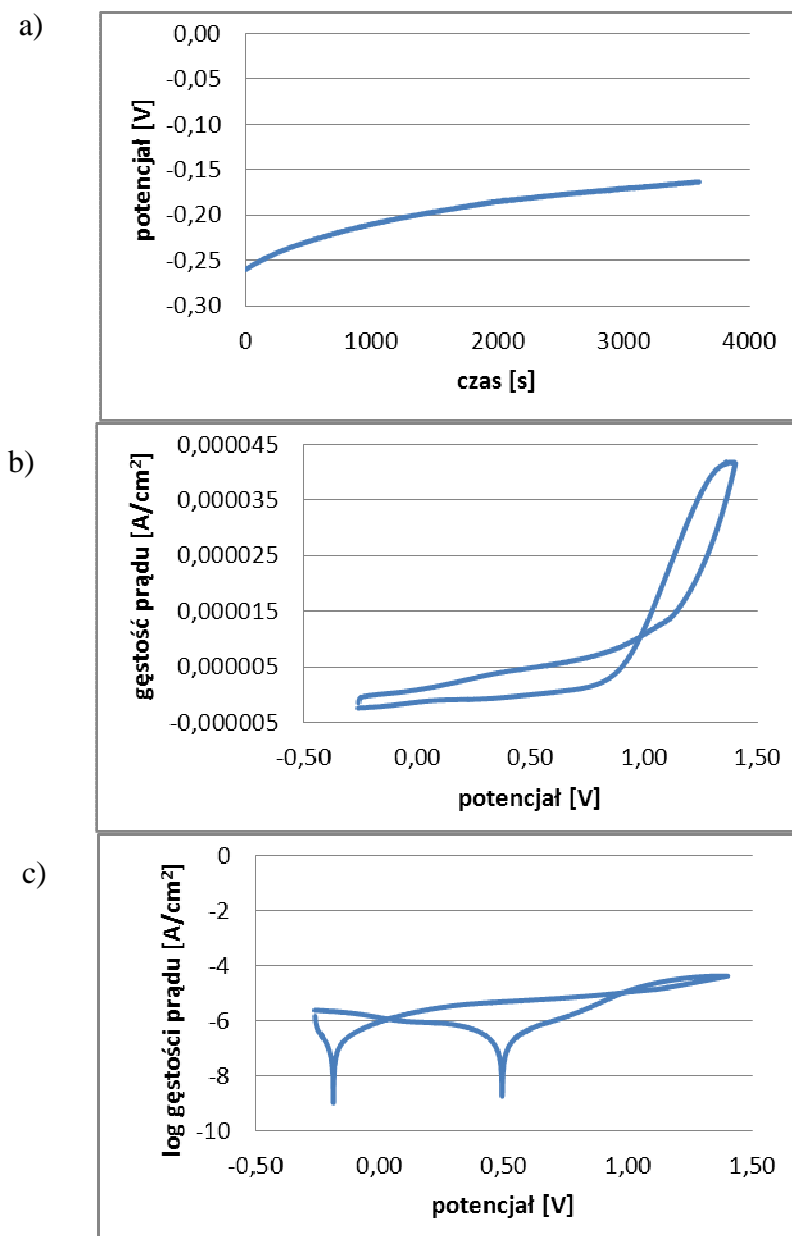
Analizując wartości potencjału repasywacji, stwierdzono, że największą jego wartość posiada próbka, która badana była w napoju typu coca-cola. Wartość potencjału repasywacji była równa 988 mV. Przy odwróconym kierunku polaryzacji warstwa pasywna najwolniej powstawała na powierzchni próbki, która umieszczona była w środowisku roztworu soku z cytryn. Wartość potencjału repasywacji dla tej próbki była równa 848 mV.

Wartość potencjału przebicia określa, kiedy dojdzie do zarodkowania wżerów na badanym materiale. Najmniejszą wartością potencjału przebicia równą 918 mV, charakteryzowała się próbka badana w roztworze soku z cytryn. Natomiast największą wartość równą 1177 mV, posiada próbka badana w środowisku wody destylowanej. Wartości te różnią się o 22%.

Kolejną ważną cechą określającą podatność materiału do korozji jest wartość gęstości prądu korozyjnego. Największą gęstość prądu stwierdzono dla próbki poddanej badaniu potencjodynamicznemu w środowisku napoju typu coca-cola, natomiast najmniejszą dla

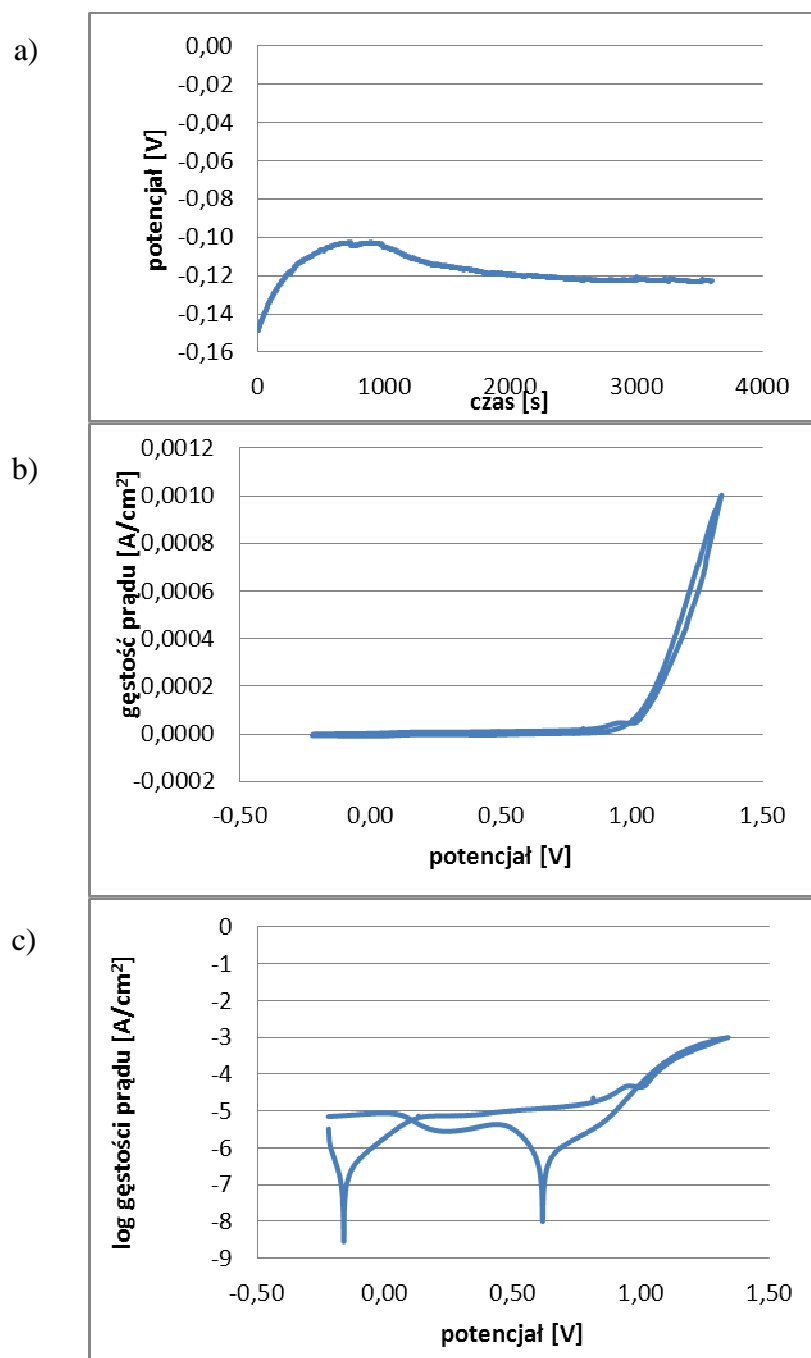
próbki badanej w roztworze soku z cytryn oraz w 0,3% roztworze NaCl. Gęstość prądu dla roztworu soku z cytryn osiągnęła wartość $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, natomiast dla 0,3% roztworu NaCl gęstość prądu korozyjnego zmniejszyła się o 25% i wyniosła $0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Wykresy przedstawiające zarejestrowane krzywe badań potencjodynamicznych dla poszczególnych środowisk korozyjnych przedstawiono na rysunkach 2- 5.



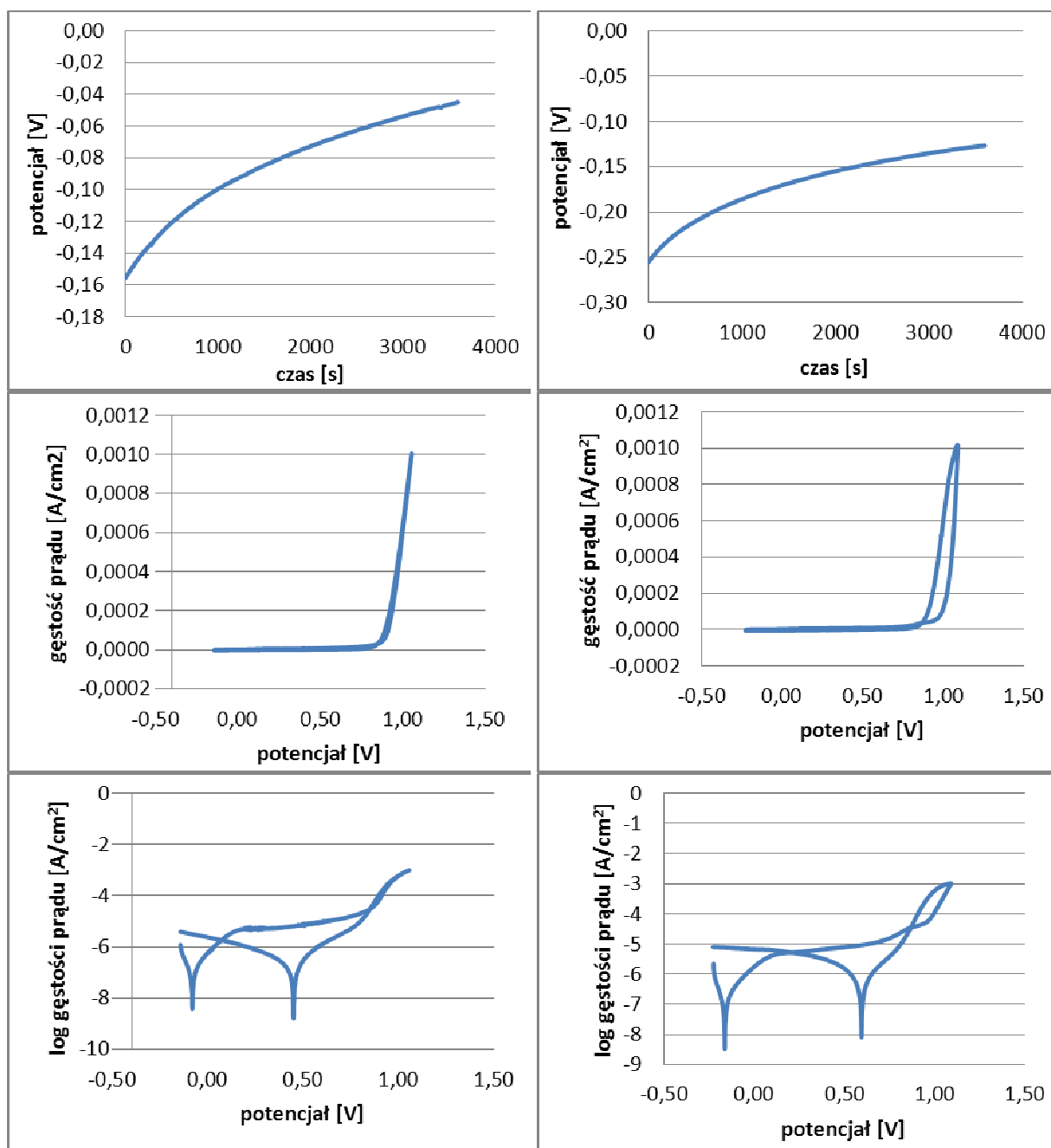
Rysunek 2. Wyniki badań potencjodynamicznych próbki w wodzie destylowanej: a) krzywa rejestracji potencjału obwodu otwartego, b), c) krzywe polaryzacji anodowej przy wymuszeniu zmiany potencjału

Figure 2. The results of potentiodynamic the sample in distilled water: a) the registration of the curve open circuit potentia , b), c) the anodic polarization curves by applying to the potential changes



Rysunek 3. Wyniki badań potencjodynamicznych próbki w napoju typu coca-cola: a) krzywa rejestracji potencjału obwodu otwartego, b), c) krzywe polaryzacji anodowej przy wymuszeniu zmiany potencjału

Figure 3. The results of potentiodynamic sample drink cola type: a) the registration of the curve open circuit potential, b), c) the anodic polarization curves by applying to the potential changes



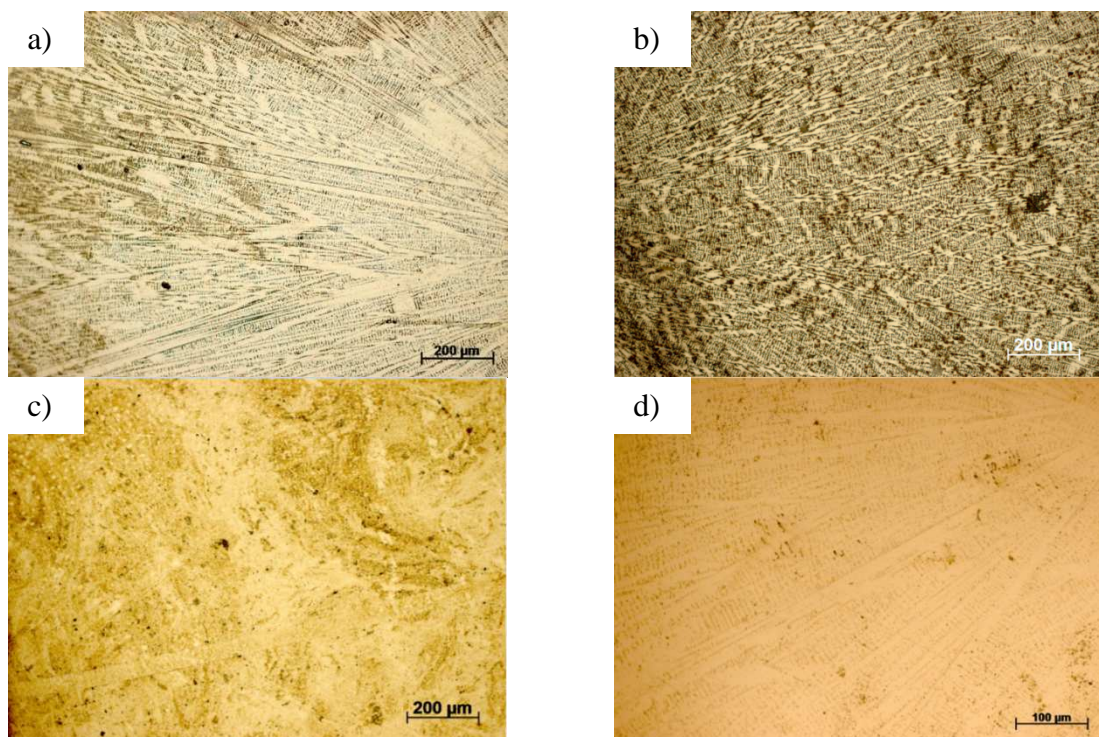
Rysunek 4. Wyniki badań potencjodynamicznych próbki w soku z cytryn: a) krzywa rejestracji potencjału obwodu otwartego, b), c) krzywe polaryzacji anodowej przy wymuszeniu zmiany potencjału

Figure 4. The results of potentiodynamic sample with lemon juice: a) the registration of the curve open circuit potential, b), c) the anodic polarization curves by applying to the potential changes

Rysunek 5. Wyniki badań potencjodynamicznych próbki w 0,3% roztworze NaCl: a) krzywa rejestracji potencjału obwodu otwartego, b), c) krzywe polaryzacji anodowej przy wymuszeniu zmiany potencjału

Figure 5. The results of potentiodynamic sample in 0.3 % NaCl solution: a) the registration of the curve open circuit potential, b), c) the anodic polarization curves by applying to the potential changes

Wyniki obserwacji mikroskopowych przedstawiono na rysunkach 6 a-d.



Rysunek 6. Struktura stopu kobaltu po badaniu potencjodynamicznym w a) wodzie destylowanej, b) napoju typu coca-cola, c) soku z cytryn, d) 0,3% NaCl.

Figure 6 Structure of the cobalt alloy after the potentiodynamic test in a) distilled water, b) type of drink coca-cola, c) lemon juice, d) 0.3 % NaCl.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania potencjodynamiczne odporności korozyjnej, pozwoliły w przyspieszony sposób określić odporność korozyjną stopu kobaltu, w zależności od środowiska, w którym badana była próbka.

Na podstawie otrzymanych wyników, charakteryzujących odporność korozyjną materiału stwierdzono, że największą wartość oporu polaryzacyjnego równą $171 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, osiągnęła próbka, która poddana była badaniu w środowisku wody destylowanej. Woda destylowana nie jest środowiskiem, które pozwala na szybkie zachodzenie procesów korozyjnych i niszczenie materiału. Środowiskiem, który sprzyja zachodzeniu korozji jest środowisko napoju typu coca-cola, co wywnioskowano na podstawie uzyskania przez próbkę najniższej wartości oporu polaryzacyjnego. Opór polaryzacyjny dla próbki badanej w napoju typu coca-cola zmniejszył się o 53% i wynosił $81 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Wyznaczenie wartości potencjału repasywacji, pozwala określić zakres potencjałów, w których nie będzie dochodziło do rozwoju korozji wżerowej. Analizując wyniki, można potwierdzić fakt, że woda destylowana nie jest środowiskiem sprzyjającym inicjacji procesów korozyjnych, gdyż badana w tym środowisku próbka, osiąga wysoką wartość potencjału repasywacji, równą 983 mV. Najniższą wartość potencjału repasywacji równą 848 mV i mniejszą o 14% od potencjału próbki badanej w środowisku wody destylowanej, osiągnęła

próbka, badana w roztworze soku z cytryn. Wiąże się to z niekorzystnym oddziaływaniem tego środowiska na badany materiał.

Na podstawie literatury stwierdzono, że stop kobaltu pokrywa się na powierzchni warstwę pasywną. W trakcie badań, próbki pokryły się warstwą pasywną po przekroczeniu przez potencjat wartości potencjału korozyjnego, warstwa ta była zwarta aż do osiągnięcia przez próbki potencjału przebicia. Po przekroczeniu przez potencjat tej wartości, na powierzchni rozwijały się wżery, a ponowne uzyskanie na powierzchni badanych materiałów warstwy tlenkowej, następowało po polaryzacji w przeciwnym kierunku i przecięciu się krzywej pierwotnej z krzywą powrotną. Punkt przecięcia się krzywych, wyznaczał wartość potencjału repasywacji. Przy odwrotnej polaryzacji, poniżej potencjału repasywacji, materiał charakteryzował się występowaniem na powierzchni ochronnej warstwy pasywnej.

Analizując wartości potencjału korozyjnego, otrzymanym jako wynik badania, stwierdzono, iż próbka która badana była w środowisku wody destylowanej najwolniej uległa procesowi korozji. Zaobserwowano, że procesy niszczenia powierzchni próbki najszybciej zachodziły na próbce badanej w roztworze soku z cytryn. Wartość potencjału korozyjnego dla próbki badanej w środowisku wody destylowanej jest dwa razy większa, od wartości potencjału korozyjnego, jaki osiągnęła próbka badana w roztworze soku z cytryn.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych próbek stwierdzono, że brak jest znacznych zniszczeń powierzchni. Widoczne rysy na próbce, mogą być efektem szlifowania lub polerowania powierzchni. Największe zmiany zaobserwowano na powierzchni próbki, która badana była w środowisku napoju typu coca-cola.

W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono, aby stop Wirobond LFC Bego, uległ znacznym uszkodzeniom korozyjnym w zastosowanych środowiskach, co pozwala zakwalifikować badany stop jako możliwy do zastosowania jako biomateriał. Dodatkowo wykazano, że stopy kobaltu cechują się zdolnością do repasywacji uszkodzonej powierzchni.

LITERATURA

1. Kalukin B, Kalukin A. Ocena stanu stomatologicznych materiałów po długotrwałej implantacji w organizmie ludzkim. *Ochrona przed korozją*. 2009; 4-5:166-169.
2. Orlicki R. Biomateriały metaliczne na konstrukcje stomatologiczne i ich odporność korozyjna. *Ochrona przed korozją*. 2005; 11:358-362.
3. Marciniak J. Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej: Gliwice, Polska, 2002.
4. www.begocanada.com (12.11.2014)
5. PN-EN ISO 8044. Korozja metali i stopów. Podstawowe terminy i definicje. 2002.