

# Zachowanie korozyjne stopów kobaltu w roztworze sztucznej śliny

J. Loch \*, H. Krawiec

Katedra Chemii i Korozji Metali, Wydział Odlewnictwa,  
Akademia Górniczo-Hutnicza, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

\*Kontakt korespondencyjny: e-mail: joanna.loch@agh.edu.pl

Otrzymano 22.10.2013; zaakceptowano do druku 12.12.2013

## Streszczenie

Stopy kobaltu są materiałami wykorzystywanymi w medycynie oraz stomatologii ze względu na swoje idealne połączenie dobrych właściwości wytrzymałościowych, korozyjnych oraz biokompatybilność. Obecnie stopy kobaltu są jednymi z najbardziej atrakcyjnych materiałów metalowych, używanych do wyrobu implantów w tym: sztucznych stawów biodrowych, kolanowych, dysków miedzykręgowych, śrub zabezpieczających złamania. W stomatologii wykonuje się z nich wszelkiego rodzaju wkręty, stanowiące podstawę do przytwierdzenia zębowych protez ceramicznych. Ze względu na powszechne wykorzystanie stopów kobaltu w stomatologii, w pracy podjęto badania elektrochemiczne wybranych stopów kobaltu: Co-Cr-Mo i Co-Cr-W, których celem było określenie właściwości korozyjnych podczas ekspozycji w fizjologicznym roztworze sztucznej śliny, w temperaturze 37 °C, pH = 8,3 i swobodnym dostępie tlenu.

**Słowa kluczowe:** stopy odporne na zużycie, korozja, stopy stomatologiczne, stopy kobaltu, sztuczna ślina.

## 1. Wprowadzenie

Stopy na osnowie kobaltu są powszechnie wykorzystywanymi materiałami posiadającymi dobre właściwości korozyjne zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej. Posiadają cenne właściwości użytkowe, ale ze względu na ograniczoną plastyczność są skłonne do pojawiania się wad materiałowych [1].

Stopy kobaltu z dodatkiem chromu, molibdenu i wolframu są wykorzystywane głównie jako implanty medyczne ze względu na swoje dobre właściwości wytrzymałościowe i odporność korozyjną. Znane są z szerokiego wykorzystania w stomatologii i protetyce w postaci wkrętów kostnych. Wytwarzane z nich ortopedyczne części stawów: kolanowego i skokowego, śruby, szpilki i płytki metalowe [2-3] obok stopów tytanu, niklu i stali stanowią główny materiał do produkcji zamiennych części kostnych organizmu ludzkiego.

W trosce o dobro pacjentów, wymagających wszczepianie do organizmu implantów metalowych, prowadzi się wieloletnie

badania, które pozwalają na określenie właściwości używanych stopów. Trwałość i niezawodność działania podczas eksploatacji jest priorytetem stawianym tym wyrobom. Jednak proces niszczenia materiału w warunkach użytkowania występuje – w większym lub mniejszym stopniu – na co wpływ mają obciążenia mechaniczne oraz działanie środowiska korozyjnego [4].

Za agresywne środowisko wodne pod względem występujących dużej ilości jonów chlorkowych oraz zmiennego pH jest środowisko organizmu człowieka. Z racji umiejscowienia implantu metalowego, narażony jest on na działanie różnych płynów fizjologicznych. Stopy stomatologiczne umieszczone w jamie ustnej, mają stały kontakt ze śliną, której skład chemiczny oraz pH może ulegać zmianie ze względu na rodzaj przyjmowanych posiłków oraz występujących stanów zapalnych. Ludzka ślina ma wysokie zasolenie, szeroki zakres pH w granicach 2÷10, a jej temperatura może wahać się w szerokich granicach od 0÷100 °C [5].

Wymagania korozyjne, jakie stawia się stopom kobaltu są wysokie. Dostępne techniki elektrochemiczne pozwalają na

badanie powierzchni stopów oraz dostarczają informacji o przebiegu procesu korozyjnego w skali globalnej i lokalnej. Skład i grubość powstających tlenków i innych trwałych związków na powierzchni stopu decydują o odporności korozyjnej biomateriału oraz o uwalnianiu jonów metali z implantu, które mogą wpływać na stan zdrowia człowieka [6]. Obecnie najczęściej wykorzystywanymi stopami są stopy na bazie kobaltu z chromem, molibdenem lub wolframem i w mniejszej ilości - z innymi dodatkami stopowymi.

Ze względu na różnorodność dodatków stopowych stopów stomatologicznych w pracy podjęto badania elektrochemiczne w skali globalnej wybranych stopów kobaltu: Co-Cr-Mo i Co-Cr-W, których celem było określenie właściwości korozyjnych podczas ekspozycji w fizjologicznym roztworze sztucznej śliny w temperaturze 37 °C, pH = 8,3 i swobodnym dostępie tlenu. Za pomocą wyznaczonego potencjału korozyjnego i krzywych polaryzacyjnych porównano stopy różniące się składem chemicznym, w celu określenia zachowania warstwy pasywnej.

Duża zawartość jonów  $\text{HCO}_3^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  środowisko roztworu sztucznej śliny uważane jest za dość agresywne dla stopów wykorzystywanych w stomatologii. Produkty korozyjne uwalniane do środowiska organizmu ludzkiego w wyniku reakcji powodują powstawanie nowych, których zbyt duże nagromadzenie może powodować niepożądane skutki uboczne po zaimplantowaniu stopu. Podgląd na ilość wydzielanych produktów korozyjnych pozwoliły uzyskać wykonane badania spektrometryczne roztworów po korozji.

## 2. Metodyka i analiza przeprowadzonych badań

### 2.1. Materiały

Celem pracy było zaprezentowanie zachowania korozyjnego czterech stopów na bazie kobaltu, używanych w stomatologii. Wszystkie użyte stopy różniły się składem chemicznym, który określono w Tabeli 1. Niemniej jednak bazowym składnikiem wszystkich stopów jest kobalt i chrom, natomiast znaczące różnice można zauważyć w ilości zawartego molibdenu i wolframu.

Każdorazowo powierzchnia badanej próbki stopu wynosiła 50 mm<sup>2</sup>. Próbkę polerowano przy użyciu papierów ściernych z węgla

krzemu (SiC) o ziarnistości do 4000. Między kolejnymi etapami polerowania próbki czyszczono w etanolu za pomocą ultradźwięków.

Trzy spośród badanych stopów zawierało 60% lub więcej kobaltu i 25% lub więcej chromu (stopy *Wir\_280*, *Com\_BST*, *Rob\_400*). Natomiast tylko jeden stop (*Her\_PW*) zawiera mniejszą ilość kobaltu (55%) i chromu (24%) kosztem dużej zawartości wolframu – 15%. Wyróżniającym się również pod względem zawartości wolframu jest stop *Com\_BST*, bo aż 9% składu całego stopu. Molibden stanowi nie więcej niż 6% składu chemicznego wszystkich stopów, przy czym dla stopów *Her\_PW* i *Com\_BST* jest to niewielka ilość poniżej 1%.

### 2.2. Zakres badań, stanowiska pomiarowe

Globalne badania elektrochemiczne zostały przeprowadzone w wodnym roztworze sztucznej śliny o pH = 8,3, ze swobodnym dostępem tlenu w temperaturze 37 °C. Skład chemiczny roztworu sztucznej śliny podaje Tabela 2.

Tabela 2. Skład chemiczny roztworu sztucznej śliny [7]

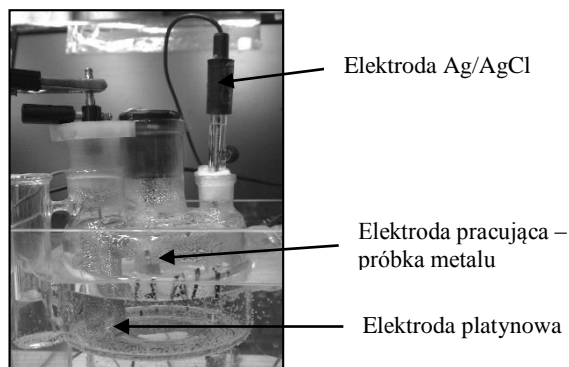
Związek chemiczny	Zawartość g/l
<i>NaCl</i>	0,7
<i>KCl</i>	1,2
<i>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></i>	0,2
<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	1,5
<i>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></i>	0,26
<i>KSCN</i>	0,33

Dla każdego stopu wyznaczono potencjał korozyjny oraz krzywą polaryzacji prędkością zmiany potencjału 1mV/s, na podstawie których określono ich właściwości korozyjne. Badania elektrochemiczne przeprowadzono w układzie trójelektrodowym (elektroda pomiarowa – Ag/AgCl w 3M KCl, platynowa elektroda odniesienia (Rys. 1)) przy użyciu potencjostatu Autolab PGSTAT302N.

Dodatkowo wykonano pomiary chronoamperometrii każdego ze stopów przy założonych charakterystycznych potencjałach w funkcji czasu, w celu określenia zachowania się stopów pod wpływem przyłożonego potencjału oraz uzyskania roztworu sztucznej śliny po zanurzeniu w niej próbki stopu. Roztwory sztucznej śliny (100 ml użyte do badań chromamperometrii i odzyskane) posłużyły do kolejnych pomiarów spektrometrycznych.

Tabela 1. Zawartość chemiczna pierwiastków w stopach na bazie kobaltu

nr	Oznaczenie	Nazwa handlowa	Skład	Co	Cr	Mo	W	Si	Mn	C	Fe	Ga	Nb	V
1	<b>Wir_280</b>	Wirobond 280	Co-Cr-W	60	25	4,8	6,2					2,9		
2	<b>Com_BST</b>	Combibond BST Triumph	Co-Cr-W	60	25	1	9	1	<1	<0,1	<1		2	1
3	<b>Rob_400</b>	Robur 400	Co-Cr-Mo	62	28	6	1	0,4	0,6	0,5	<1			
4	<b>Her_PW</b>	Heraenium PW	Co-Cr-W	55	24	0,8	15	1			4			

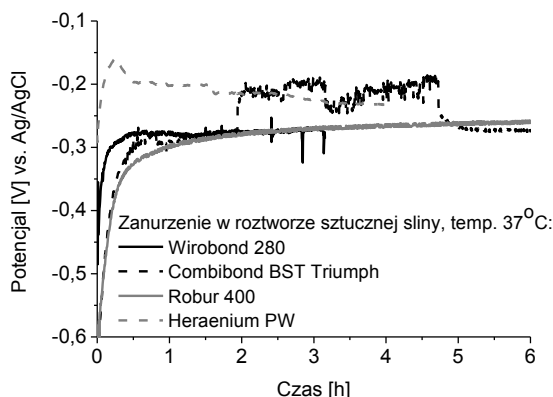


Rys. 1. Układ pomiarowy trójelektrodowy w naczynku elektrochemicznym z roztworem sztucznej śliny, umieszczony w łaźni wodnej utrzymującej stałą temperaturę 37 °C

Badania spektrometryczne roztworów po korozji na obecność jonów i innych związków (po wytrzymaniu w nich próbek każdego ze stopów kobaltu przy określonym potencjale i w określonym czasie) wykonano za pomocą spektrometru UV-Vis Lambda 25 PerkinElmer. Spektrometr był wyposażony w lampę UV o rozdzielczości 1 nm i kuwety na roztwory o objętości 4 cm<sup>3</sup>. Zakres widma UV-Vis od 190 do 900 nm badano przy szybkości skanowania 480 nm/min.

### 2.3. Badania elektrochemiczne

Dla każdego ze stopów określono potencjał stacjonarny w funkcji czasu (ang. open circuit potential, OCP) w badanym roztworze. Rys. 2. przedstawia zmianę potencjału korozyjnego w czasie. Potencjał korozyjny wzrastał dla każdego stopu i osiągnął stabilną wartość po około 2 godzinach. Najwyższy poziom potencjału jest zauważalny dla stopu *Her\_PW*, który osiąga wartość stabilną około -200 mV vs. Ag/AgCl. Dla pozostałych stopów potencjał jest ten nieco niższy i wynosi około -300 mV vs. Ag/AgCl.



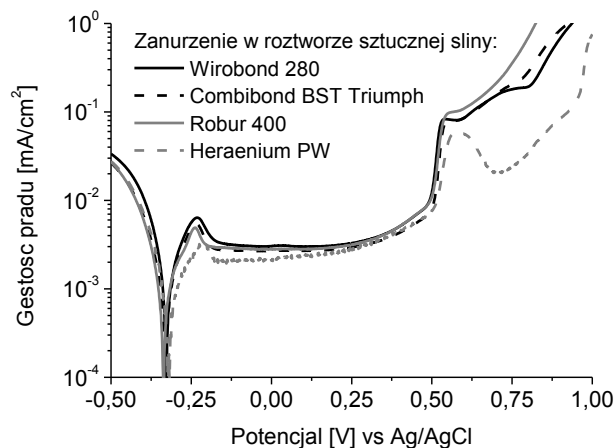
Rys. 2. Potencjał obwodu otwartego (OCP) w funkcji czasu dla stopów kobaltu w roztworze sztucznej śliny, temp. 37 °C

Podobną charakterystykę zmiany potencjału stacjonarnego widać dla dwóch stopów kobaltu: *Wir\_280* oraz *Rob\_400*, w których potencjał ten początkowo gwałtownie wzrasta przez 30 min, po czym

utrzymuje już stały poziom. Nieco odmienny przebieg krzywej potencjału stacjonarnego ma stop *Com\_BST*, który po pierwszych 30 min zachowuje się podobnie, jak dwa wcześniej opisane stopy, natomiast po około 2 godzinach dochodzi do częściowego wzrostu potencjału i po około 5 godzinach powrotu do niższych wartości potencjału.

Na każdej próbce stopu, o tej samej powierzchni wymiarowej, wykonano klasyczne krzywe polaryzacyjne (ang. linear sweep voltammetry) w skali globalnej w roztworze sztucznej śliny (rys. 3).

Dla wszystkich badanych stopów krzywe polaryzacyjne mają podobny charakter. Powyżej potencjału bezprądowego istnieje plateau do wartości 0,55 V vs. Ag/AgCl, a następnie widoczny jest wyraźny wzrost gęstości prądu anodowego. Za stan pasywny tych stopów odpowiedzialne są w dużej mierze związki kobaltu Co(II) powodujące tworzenie nierozpuszczalnej warstwy związków na powierzchni badanego stopu. Literatura wskazuje, że są to najprawdopodobniej związki CoO, CoCO<sub>3</sub> i Co(OH)<sub>2</sub>. W środowisku jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a takie zawiera roztwór sztucznej śliny, związek CoCO<sub>3</sub> zostaje rozpuszczony i powstaje Co(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> w końcowym zakresie pasywacji stopów.

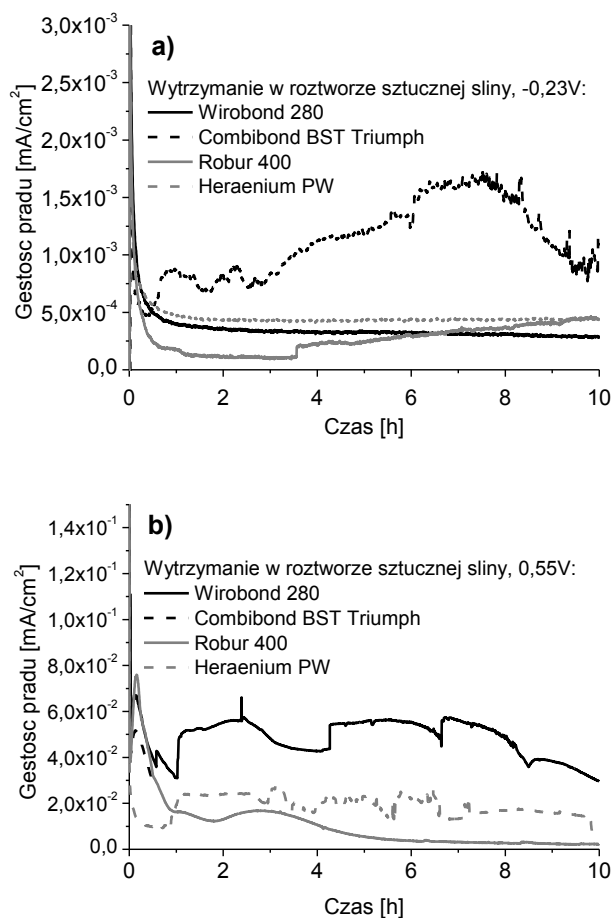


Rys. 3. Krzywe polaryzacyjne (LSV) stopów kobaltu w roztworze sztucznej śliny, temp. 37 °C, 1 mV/s.

Za pasywację odpowiedzialne są formy tlenu na powierzchni badanej próbki prowadząc do uformowania warstwy pasywnej chromu Cr(III) najczęściej w postaci tlenku Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub CrOOH. Region transpasywny dla wszystkich stopów rozpoczyna się od wartości około 0,65 V vs. Ag/AgCl związany z intensywnym utlenianiem kobaltu Co(III) do Co(IV) i dla pH > 8 powstania jonów CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [8].

Na krzywej polaryzacyjnej zarejestrowanej dla stopu *Her\_PW* zauważalny jest dodatkowy, pozytywny, gwałtowny spadek gęstości prądu anodowego, który pojawia się przy potencjale około 0,75 V wzgl. Ag/AgCl. Po przekroczeniu tej wartości gęstość prądu wzrasta.

W celu określenia zachowania stopów przy określonym potencjale w funkcji czasu wykonano badania chronoamperometryczne badanych stopów kobaltu w roztworze sztucznej śliny w temperaturze 37 °C przez czas 10 h.



Rys. 4. Chronoamperometria przy potencjale a) – 0,23 V vs. Ag/AgCl i b) 0,55 V vs Ag/AgCl stopów kobaltu w roztworze sztucznej śliny, temp. 37 °C, t = 10 h

Wartość potencjału, który narzucono do badań dobrano na podstawie krzywych polaryzacyjnych. Rysunek 4a przedstawia krzywe wykonane dla każdego ze stopów przy potencjale – 0,23 V vs. Ag/AgCl. Przy tym potencjale dochodzi do anodowego utleniania i początkowej fazy pasywacji każdego ze stopów. Gęstości prądów dla stopu *Wir\_280*, *Rob\_200* i *Her\_PW* są do siebie bardzo zbliżone i charakteryzują się dużą stabilnością w czasie 10 godzinnego pomiaru. Natomiast tylko stop *Com\_BST* wykazuje nieco większy prąd korozyjny i jest w tym zakresie czasowym niestabilny. W początkowych 2 godzinach pomiaru prąd jest niski po czym wzrasta, by przy końcowej fazie pomiaru osiągnąć początkowy stan. Niemniej jednak gęstości prądów mają małe wartości, wahające się w granicach  $0 \div 2 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>.

Drugi pomiar chronoamperometryczny wykonano przy wartości potencjału 0,55 V vs Ag/AgCl (rys. 4b). Przy tej wartości potencjału dla każdego ze stopów rozpoczyna się stan transpasywnego roztwarzania i przechodzenia pierwiastków na wyższe stopnie utlenienia. Gęstości prądów korozyjnych są w tym przypadku wyższe i wahają się w granicach  $0 \div 6 \times 10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup>. Warstwa pasywna wyraźnie widać nie jest stabilna i ulega ciągłym przemianom

spowodowanymi na przemian występującym: rozpuszczaniem i pasywacją.

## 2.4. Badania spektrometryczne roztworów po chronoamperometrii

Roztwory sztucznej śliny, w których wykonano badania chronoamperometryczne, zlano i zanalizowano na spektrometrze UV-Vis pod względem zawartości produktów korozyjnych. Dodatkowo wykonano krzywą bazową charakteryzującą czysty roztwór sztucznej śliny, który umożliwił porównywanie uzyskiwanych widm roztworów korozyjnych.

Do największego uwalniania produktów korozji dochodziło w stopie *Wir\_280* i *Rob\_400*, w których widoczne są największe odchylenia od bazowego widma roztworu sztucznej śliny (rys. 5a i 5c). Najbardziej widoczny pik zauważalny jest przy długości fali 380 nm, który pojawia się na każdym z widm. Można domyślać się, że jest wynikiem pojawiania się związków bądź jonów chromu, który uwalniany jest przy tych wartościach potencjału w intensywny sposób.

Bardzo podobny przebieg widma roztworów po chronoamperometrii przy potencjale -0,23 V i 0,55 V wzgl. Ag/AgCl i bazowej sztucznej śliny został zarejestrowany dla stopu *Her\_PW* (Rys. 5d). Pik przy długości fali 380 nm jest minimalny. Podobieństwo to świadczy o bardzo małej zawartości produktów anodowego roztwarzania w tym roztworze i dużej pasywności powierzchni stopu w środowisku sztucznej śliny.

Wyraźne piki w widmach pojawiają się przy długości fali około 750 nm i 1000 nm, których obecność jest również rejestrowana przy bazowym widmie sztucznej śliny. Możliwe, że są to widma związków chlorkowych występujących w roztworach.

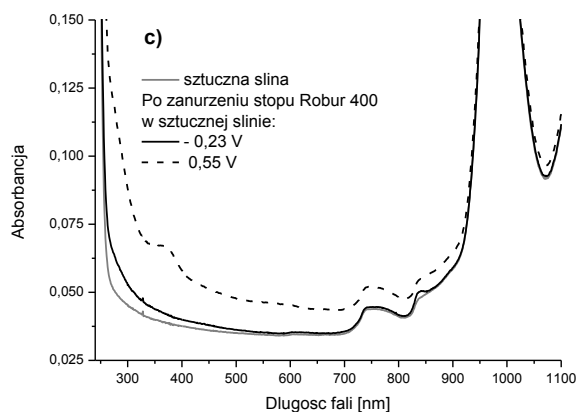
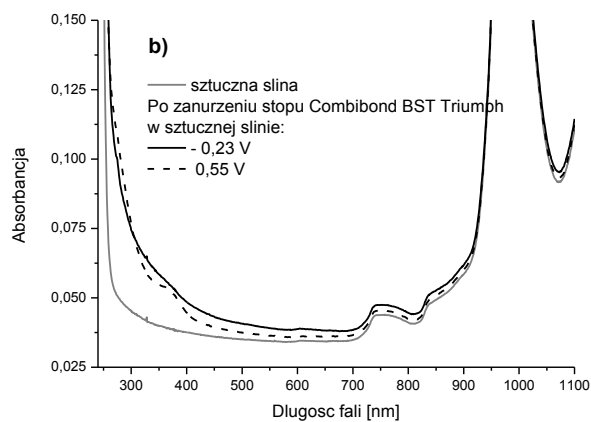
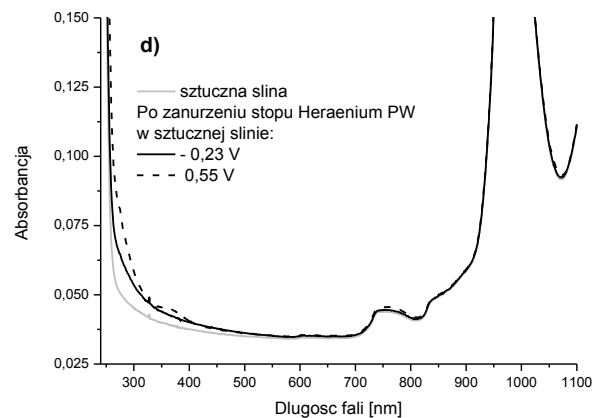
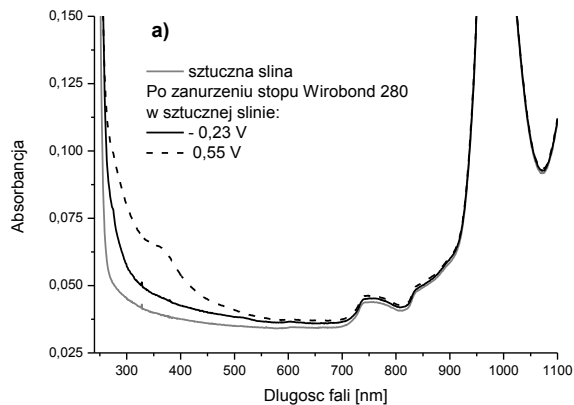
Dokładne określenie składu chemicznego absorbowanych związków bądź też jonów byłoby możliwe po obserwacji powierzchni próbki po wytrzymaniu w roztworze sztucznej śliny przy określonym potencjale.

## 3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania elektrochemiczne stopów kobaltu pozwoliły wstępnie określić, który z nich jest najodporniejszy w środowisku sztucznej śliny. Dodatkowe badania elektrochemiczne pozwolą zweryfikować tę wiedzę pod względem dokładnego zachowania warstwy pasywnej i zachodzących w niej zjawiskach korozyjnych i dyfuzyjnych przy różnych potencjałach.

Na podstawie podstawowych globalnych badań elektrochemicznych czterech stopów kobaltu można stwierdzić, że najbardziej odporny w środowisku sztucznej śliny jest stop *Her\_PW*, który ma najwyższy potencjał korozyjny odpowiadający stanowi pasywnemu odczytanemu z krzywej polaryzacyjnej. Stop ten charakteryzował się najmniejszą zawartością kobaltu i zwiększoną ilością wolframu, co mogło mieć wpływ na uzyskane parametry korozyjne.

Również badania spektrometryczne pokazują, że niewielka ilość produktów korozyjnych jest uwalniana do środowiska korozyjnego, co jest jednoznaczne z jego bezpieczeństwem implantowania jako podstawy koron ceramicznych zębów.



Rys. 5. Spektrometria UV-Vis roztworu sztucznej śliny po ekspozycji każdego z badanych stopów przy założonym potencjale:  $-0,23$  V vs. Ag/AgCl i  $0,55$  V vs. Ag/AgCl a) Wirobond 280, b) Combibond BST Triumph, c) Robur 400, d) Heraenium PW

## Literatura

- [1] Komorek, Z., Kuchta, M. & Techniczna, W.A. (2006). Wpływ warunków wytwarzania na właściwości mechaniczne stopu stomatologicznego Co-Cr-Mo-C. *Arch. Foundry*, vol. 6, no. 18, pp. 279–282.
- [2] Balagna, C., Spriano, S. & Faga, M.G. (2012). Characterization of Co–Cr–Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance. *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 7, pp. 1868–1877.
- [3] Contu, F., Elsener, B. & Böhni, H. (2005). Corrosion behaviour of CoCrMo implant alloy during fretting in bovine serum. *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 8, pp. 1863–1875.
- [4] Trzaska M. & Trzaska, Z. (2010). *Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- [5] Chang, H., Tomoda, S., Silwood, C.J.L., Lynch, E. & Grootveld, M. (2012).  $^1\text{H}$  NMR investigations of the molecular nature of cobalt(II) ions in human saliva. *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 520, no. 1, pp. 51–65.
- [6] Cvijović-Alagić, I., Cvijović, Z., Mitrović, S., Panić, V. & Rakin, M. (2011). Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution. *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 796–808.
- [7] PN-EN ISO 10993-15, *Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Cz. 15; Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów*. 2005.
- [8] Metikos-Huković, M., Pilić, Z., Babić, R. & Omanović, D. (2006). Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution. *Acta Biomater.*, vol. 2, no. 6, pp. 693–700.

# Corrosion Behaviour of Cobalt Alloys in Artificial Saliva Solution

## Abstract

Cobalt alloys are used in medicine and dentistry due to perfect combination of their high strength, corrosion resistance and biocompatibility. Currently, cobalt alloys are among the most attractive metallic materials used to manufacture such implants as artificial hip joints, knee joints, intervertebral discs, screws securing the fracture. All kinds of screws used in dentistry for basic fixing of ceramic dental prostheses are made from cobalt alloys. Widespread use of cobalt alloys in dentistry is the reason for electrochemical research on selected cobalt alloys (Co-Cr-Mo and Co-Cr-W). The aim of the research was to determine the corrosion when the alloy is exposed to physiological artificial saliva solution at the temperature of 37 °C, pH = 8.3 and in aerated solution..