



Korozja elektrochemiczna drutów stosowanych w chirurgii twarzowo-szczękowej

Electrochemical corrosion of wires used in maxillo-facial surgery

(1) Joanna Przondziona^{1*}, (2) Marek Tkocz¹, (3) Mateusz Wojciechowski¹, (4) Witold Walke²,
(5) Jacek Mendala¹

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, Poland

² Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej, ul. de Gaulle'a 66, 41-800 Zabrze, Poland

Informacje o artykule

Data przyjęcia: 20.06.2016

Data recenzji: 4.07.2016

Data akceptacji: 30.09.2016

Wkład autorów

- (1) Koncepcja i założenia pracy, dobór metodyki i realizacja badań, analiza i interpretacja wyników badań
- (2) Realizacja badań, analiza oraz interpretacja wyników badań
- (3) Realizacja badań, analiza oraz interpretacja wyników badań
- (4) Realizacja badań, analiza oraz interpretacja wyników badań
- (5) Realizacja badań, analiza oraz interpretacja wyników badań

Streszczenie

Celem zrealizowanych badań była ocena odporności na korozję elektrochemiczną drutów wykonanych ze stali nierdzewnej X2CrNiMo 17-12-2 przeznaczonych dla chirurgii twarzowo-szczękowej. Dokonano oceny wpływu odkształcenia w procesie ciągnięcia oraz modyfikacji powierzchni na własności korozyjne drutów. Druty po ciągnięciu poddano zabiegom szlifowania, elektrolitycznego polerowania oraz chemicznej pasywacji. Testy potencjodynamiczne realizowano w roztworze sztucznej śliny, wykorzystując system do badań VoltaLab PGP201 firmy Radiometer. Badania pozwoliły na rejestrację krzywych polaryzacji anodowej. Właściwości fizykochemiczne powierzchni oceniano metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomiar przeprowadzono z wykorzystaniem systemu pomiarowego AutoLab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2 (*Frequency Response Analyser*). Przeprowadzone badania umożliwiły bezpośrednie porównanie zachowania się rzeczywistego obiektu z jego układem zastępczym, który jest modelem odnoszącym się do fizycznie realizowanej impedancji. Właściwości mechaniczne wyznaczono przy pomocy statycznej próby jednoosiowego rozciągania. Ustalono przebieg krzywej umocnienia drutów. Podano krzywe obrazujące zależność oporu polaryzacji w funkcji odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia. Wyniki badań wskazują na pogorszenie właściwości korozyjnych drutów wraz z zachodzącym w procesie ciągnięcia umocnieniem odkształceniowym. Stwierdzono, że zabiegi modyfikacji powierzchni spowodowały wzrost odporności drutów wykonanych ze stali nierdzewnej X2CrNiMo 17-12-2 na korozję wżerową w roztworze sztucznej śliny. Wyższą odpornością charakteryzują się druty, dla których finalnym zabiegiem obróbki powierzchniowej była chemiczna pasywacja.

Słowa kluczowe: druty ze stali nierdzewnej X2CrNiMo 17-12-2, korozja elektrochemiczna w sztucznej ślinie, krzywe polaryzacji anodowej, EIS

Article info

Received: 20.06.2016

Reviewed: 4.07.2016

Accepted: 30.09.2016

Authors' contribution

- (1) Concept and assumptions of the article, methodology and testing, analysis and interpretation of the results
- (2) Testing, analysis and interpretation of the results

Abstract

The purpose of performed tests was evaluation of resistance to electrochemical corrosion of wires made of stainless steel X2CrNiMo 17-12-2 used in maxillo-facial surgery. Evaluation was made of the impact of strain applied in drawing process and surface modification on wire corrosion characteristics. Drawn wires were subject to grinding, electrolytic polishing and chemical passivation. Potentiodynamic tests were performed in artificial saliva with application of testing system VoltaLab PGP201 by Radiometer. The tests enabled to register anodic polarization curves. Physical and chemical properties of the surface were evaluated with application of electrochemical impedance spectroscopy. Measurements were made with application of measuring system AutoLab PGSTAT 302N equipped with FRA2 module (*Frequency Response Analyser*). Performed tests enabled direct comparison of behaviour of the real object with its equivalent circuit, which

* Autor do korespondencji. Tel.: +48 32 603 44 36; fax: +48 32 603 44 69; e-mail: joanna.przondziona@polsl.pl

* Corresponding author. Tel.: +48 32 603 44 36; fax: +48 32 603 44 69; e-mail: joanna.przondziona@polsl.pl

- (3) *Testing, analysis and interpretation of the results*
- (4) *Testing, analysis and interpretation of the results*
- (5) *Testing, analysis and interpretation of the results*

which is a model referring to physically realised impedance. Mechanical properties were tested by means of static uniaxial tensile test. The course of wire flow curve was determined. Curves demonstrating the dependence of polarization resistance as the function of strain applied in drawing process were presented. Test results show deterioration of corrosion characteristics of wires with work hardening taking place in drawing process. It was proved that surface modification treatment caused the increase of the resistance of wires made of stainless steel X2CrNiMo 17-12-2 to pitting corrosion in artificial saliva. Wires whose final treatment was chemical passivation featured the highest resistance.

Keywords: *wires made of stainless steel X2CrNiMo 17-12-2, electrochemical corrosion in artificial saliva solution, anodic polarisation curves, EIS*

1. WSTĘP

Chirurgia twarzowo-szczękowa zajmuje się zespалaniem odłamów kostnych twarzoczaszki, wypełnianiem ubytków powstałych podczas urazu, estetyką twarzy. Ortopedia stomatologiczna zajmuje się natomiast korektą wad narządu żucia wrodzonych lub nabytych. Rozwój tych dziedzin medycyny doprowadził do wydajniejszych rozwiązań w leczeniu wewnętrznym i zewnętrznym [1–4].

Do materiałów powszechnie stosowanych zarówno w chirurgii twarzowo-szczękowej, jak i ortopedii stomatologicznej należą druty i wyroby z drutu wykonane ze stali nierdzewnej X2CrNiMo 17-12-2. Charakteryzują się one odpornością na korozję w środowisku jamy ustnej. Nie ulegają działaniu kwasów i związków chemicznych, powstających pod wpływem gnicia i fermentacji pokarmów [5, 6]. Zadaniem drutów i wykonanych z nich wiązań, klamer, szyn, czy aparatów jest nastawianie, unieruchamianie i zspалanie wszelkiego rodzaju odłamów kostnych. Proste i łatwe do wykonania są wiązania druciane, wśród których wyróżnić można wiązania umocowujące szyny do zębów, wiązania służące do jednoszczękowego unieruchomienia odłamów kostnych lub unieruchomienia zębów, wiązania wykorzystywane do międzyszczękowego unieruchamiania. Szyny wykonane z drutu stosowane są podczas leczenia złamań z przemieszczeniami odłamów kostnych. Druty ze stali nierdzewnej X2CrNiMo 17-12-2 stosowane są również w aparatach ortodontycznych [7].

W pracy przedstawiono ocenę wpływu odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia na zimno oraz modyfikacji powierzchni na odporność korozyjną drutów ze stali X2CrNiMo

1. INTRODUCTION

Maxillo-facial surgery deals with connecting bone splinters of facial skeleton, filling the holes resulting from injuries or face beautification, and orthodontics deals with correcting masticatory apparatus defects, congenital or acquired. Development of those branches of medicine led to more and more efficient solutions in internal and external treatment [1–4].

Materials widely used both in maxillo-facial surgery as well as in orthodontics include wires and wire-based products, made of stainless steel X2CrNiMo 17-12-2. They feature resistance to corrosion in the environment of oral cavity. They are not susceptible to the action of acids and chemical compounds that are created as the result of food putrefaction and fermentation [5, 6]. The purpose of wires and also bindings, clamps, splints or appliances made of wire, is to reposition, immobilize and join any types of bone splinters. Wire bindings are simple and easy to make and they include bindings fixing splints to teeth, bindings used for single-jaw immobilization of bone splinters, or teeth immobilization, bindings used for inter-maxillary immobilization. Stitches made of wire are used during treatment of fractures with bone splinters dislocation. Wires made of stainless steel X2CrNiMo 17-12-2 are also used in braces [7].

The study presents evaluation of the impact of strain applied in cold drawing process and surface treatment on corrosion resistance of wires made of stainless steel X2CrNiMo 17-12-2 for maxillo-facial surgery. Resistance to electro-

17-12-2, przeznaczonych dla chirurgii twarzowo-szczękowej. Odporność na korozję elektrochemiczną oceniano w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną. Badania przeprowadzono w roztworze symulującym środowisko śliny człowieka. Własności fizykochemiczne powierzchni oceniano metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Ustalono przebieg krzywej umocnienia drutów. Podano krzywe obrazujące zależność oporu polaryzacji w funkcji odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiałem wyjściowym do badań była walcówka średnicy 5,5 mm wykonana ze stali X2CrNiMo 17-12-2, którą poddano ciągnięciu do średnicy 1,3 mm. Całkowite odkształcenie logarytmiczne w procesie ciągnięcia wynosiło $\varphi = 2,88$. Przygotowanie próbek obejmowało dokładne oczyszczenie drutów z pozostałości smarów ciążarskich i zanieczyszczeń pochodzących z procesu produkcyjnego za pomocą alkoholu etylowego 96%. Druty były następnie poddane zabiegom modyfikacji powierzchni metodą szlifowania na papierach ściernych o ziarnistości 260–2000 i polerowania elektrochemicznego. Część drutów poddano następnie pasywacji chemicznej. Pasywację realizowano w 40% roztworze kwasu azotowego w temperaturze 60°C i czasie 60 min.

Odporność na korozję elektrochemiczną oceniano w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej przy pomocy systemu do badań VoltaLab PGP201 firmy Radiometer. Temperatura roztworu podczas badania wynosiła $37 \pm 1^\circ\text{C}$, a $\text{pH} = 7,2$. Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa (NEK) typu KP-113, natomiast elektrodą pomocniczą – elektroda platynowa typu PtP–201. Przed przystąpieniem do badań wszystkie próbki oczyszczono w 96% alkoholu etylowym w płuczce ultradźwiękowej. Badania rozpoczynano od wyznaczenia potencjału korozyjnego, a następnie zarejestrowano krzywe polaryzacji anodowej. Potencjał korozyjny wszystkich badanych próbek ustalał się po 30 min. Na podstawie zarejestro-

chemical corrosion was evaluated on the ground of registered anodic polarization curves with application of potentiodynamic method. Tests were performed in solution simulating human saliva. Physical and chemical properties of the surface were evaluated with application of electrochemical impedance spectroscopy. Wire work-hardening curve course was determined. Curves presenting dependence of polarization resistance as the function of strain applied in drawing process were given.

2. TESTING MATERIAL AND METHODOLOGY

Wire rod with diameter of 5.5 made of stainless steel X2CrNiMo 17-12-2 that was drawn to wire with diameter of 1.3 mm served as stock material. Total logarithmic strain in drawing process was $\varphi = 2.88$. Samples preparation included thorough cleaning of wire to get rid of the remains of drawing greases and impurities coming from production process with 96% ethanol. Next, wires were subject to surface treatment consisting in grinding with abrasive paper with granularity of 260–2000 and electrochemical polishing. A part of wires was then subject to chemical passivation. Passivation was performed in 40% solution of nitric acid at the temperature of 60°C and time 60 min.

Resistance to electrochemical corrosion was evaluated on the ground of registered anodic polarization curves with application of testing system VoltaLab PGP201 by Radiometer. Solution temperature during the test was $37 \pm 1^\circ\text{C}$, and $\text{pH} = 7.2$. Saturated calomel electrode (NEK) of KP-113 type served as reference electrode. Platinum electrode of PtP–201 type served as auxiliary electrode. Prior to commencement of tests, all samples were cleaned in 96% ethanol in ultrasound washer. The tests started with determination of corrosion potential and then anodic polarization curves were registered. Corrosion potential for all tested samples settled after 30 min. Registered curves made the ground for determination of typical values describing pitting corrosion, i.e. corrosion potential E_{corr} , break-

wanych krzywych wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał korozyjny E_{kor} , potencjał przebiccia E_b , potencjał repasywacji E_{cp} lub potencjał transpasywacji E_{tr} oraz gęstość prądu korozyjnego I_{kor} . Do wyznaczenia oporu polaryzacji R_p zastosowano metodę Sterna. Badania przeprowadzono w sztucznej ślinie.

W celu uzyskania informacji o własnościach fizykochemicznych powierzchni drutów przeprowadzono badania przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Pomiar przeprowadzono z wykorzystaniem systemu pomiarowego AutoLab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2 (Frequency Response Analyser). Zarejestrowano wykresy Nyquista oraz Bodego. Przeprowadzone badania umożliwiły bezpośrednie porównanie zachowania się rzeczywistego obiektu z jego układem zastępczym, który jest modelem odnoszącym się do fizycznie realizowanej impedancji.

Wykonano badania własności mechanicznych ciągnionych drutów i ustalono przebieg krzywej umocnienia. Ponadto podano krzywe opisujące zależność oporu polaryzacji w funkcji odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Badania potencjodynamiczne drutów zrealizowano w sztucznej ślinie, której skład chemiczny podano w tab. 1 [8]. W tab. 2 przedstawiono wyniki badań. Rys. 1a ilustruje wybrane krzywe polaryzacji anodowej drutu polerowanego, natomiast rys. 1b – drutu polerowanego, a następnie pasywowanego.

down potential E_b , repassivation E_{cp} or transpassivation E_{tr} potential and corrosion current density I_{corr} . Stern method was used for determination of polarisation resistance R_p . Tests were performed in artificial saliva.

In order to obtain information regarding physical and chemical properties of wire surface, tests with application of EIS (electrochemical impedance spectroscopy) were performed. Measurements were made with testing system AutoLab PGSTAT 302N equipped with FRA2 (Frequency Response Analyser) module. Nyquist and Bode diagrams were registered. Performed test enabled direct comparison of behaviour of the real object with its equivalent circuit that is a model referring to physically realised impedance.

Tests of mechanical properties of drawn wire were performed and the course of flow curve was determined. Moreover, curves presenting the dependence of polarisation resistance as the function of strain applied in drawing process were given.

3. TEST RESULTS AND ANALYSIS

Wire potentiodynamic tests were performed in artificial saliva whose chemical composition has been presented in Tab. 1 [8]. Tab. 2 shows test results. Fig. 1a presents selected anodic polarisation curves of polished wire, whereas Fig. 1b – of polished and then passivated wire.

Tab. 1. Skład chemiczny sztucznej śliny

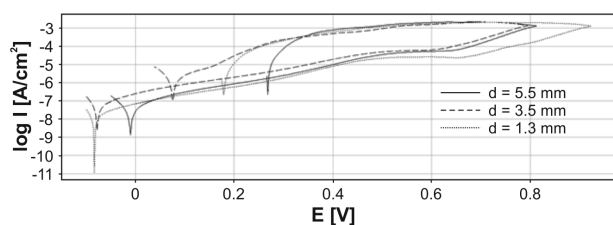
Tab. 1. Chemical composition of artificial saliva

Składnik Component	Ilość wody destylowanej, g/l Amount of distilled water, g/l
Na ₂ HPO ₄	1,3
NaCl	3,5
KSCN	1,65
KH ₂ PO ₄	1,0
NaHCO ₃	7,5
KCl	6,0

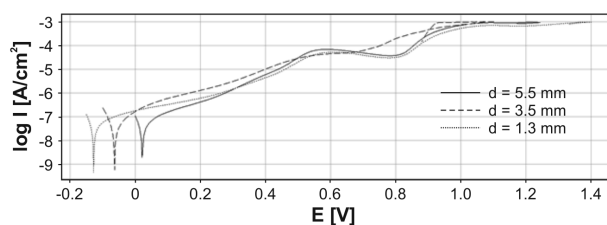
Tab. 2. Wyniki badań odporności na korozję elektrochemiczną drutów

Tab. 2. Test results of electrochemical corrosion resistance of wires

Powierzchnia drutu Wire surface	d, mm	E_{kor} , mV E_{corr} , mV	E_b , mV	E_{cp} , mV	R_p , $k\Omega cm^2$	I_{kor} , $\mu A/cm^2$ I_{corr} , $\mu A/cm^2$
Polerowana Polished	5,5	-6	+721	+274	809	0,032
	4,3	-59	+693	+138	701	0,037
	3,5	-85	+676	+88	553	0,047
	2,0	-7	+788	+262	450	0,058
	1,6	-87	+698	+142	273	0,095
	1,3	-133	+789	+185	198	0,131
	d, mm	E_{kor} , mV E_{corr} , mV	-	E_{tr} , mV	R_p , $k\Omega cm^2$	I_{kor} , $\mu A/cm^2$ I_{corr} , $\mu A/cm^2$
Polerowana i pasywowana Polished and passivated	5,5	-5	-	+841	1382	0,019
	4,3	-118	-	+821	1272	0,020
	3,5	-171	-	+815	1101	0,024
	2,0	-132	-	+821	854	0,030
	1,6	+24	-	+817	760	0,034
	1,3	-129	-	+819	742	0,035



a)



b)

Rys. 1. Krzywe polaryzacji anodowej dla drutu: a) polerowanego; b) polerowanego i pasywowanego

Fig. 1. Anodic polarisation curves determined for wire: a) polished, b) polished and passivated

Analizując wyniki badań, stwierdzono, że odkształcenie zadawane w procesie ciągnięcia drutu istotnie wpływa na własności korozyjne drutu. Najwyższą odpornością korozyjną charakteryzuje się walcówka średnicy 5,5 mm. Wraz ze wzrostem odkształcenia zadawanego podczas ciągnięcia następuje znaczący spadek oporu polaryzacji, jak również wzrost gęstości prądu korozyjnego. Przykładowo, opór polaryzacji polerowanej walcówki uległ zmniejszeniu z wartości $R_p = 809 k\Omega cm^2$ do $R_p = 198 k\Omega cm^2$ dla drutu średnicy 1,3 mm. Dla drutów polerowanych i chemicznie pasywowanych opór polaryzacji zmniejszył się z $R_p = 1382 k\Omega cm^2$ (walcówka) do $R_p = 742 k\Omega cm^2$ (drut średnicy 1,3 mm).

Modyfikacja powierzchni drutów wykonanych ze stali X2CrNiMo 17-12-2 skutkuje poprawą ich charakterystyk korozyjnych. Proces chemicznej pasywacji znacząco podwyższył wartość oporu polaryzacji. Przykładowo opór pola-

Analysing test results it was proved that strain applied in wire drawing process has a significant impact on wire corrosion characteristics. Wire rod with diameter of 5.5 mm features the highest corrosion resistance. As strain applied in drawing increases, polarisation resistance decreases significantly and corrosion current density increases. For instance, polarization resistance of polished wire rod changed from $R_p = 809 k\Omega cm^2$ to $R_p = 198 k\Omega cm^2$ for wire with diameter of 1.3 mm. For polished and chemically passivated wires, polarisation resistance decreased from $R_p = 1382 k\Omega cm^2$ (wire rod) to $R_p = 742 k\Omega cm^2$ (wire with diameter of 1.3 mm).

Modification of the surface of wires made of steel X2CrNiMo 17-12-2 results in the improvement of their corrosion characteristic. Chemical passivation process significantly increased the value of polarisation resistance. For instance, pola-

ryzacji walcówki polerowanej wynosił $R_p = 809 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, a walcówki polerowanej i pasywowanej $R_p = 1382 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Zaobserwowano wystąpienie pętli histerezy na przebiegu krzywych polaryzacji anodowej w przypadku wszystkich drutów polerowanych, co świadczy o początku rozwarstwiania warstwy ochronnej na granicy faz „metal – elektrolit” oraz inicjacji powstawania wżerów. Dla drutów pasywowanych nie stwierdzono obecności pętli histerezy, a tym samym potencjału przebicia i repasywacji, co świadczy o odporności drutów na korozję wżerową. Potencjał transpasywacji kształtował się w zakresie 815–841 mV.

Zrealizowane badania impedancyjne potwierdziły korzystny wpływ procesu chemicznej pasywacji na odporność korozyjną drutów. Zarejestrowane diagramy Nyquista przedstawiają fragmenty niepełnych, dużych półokręgów, co jest typową odpowiedzią impedancyjną dla cienkich warstw tlenkowych. Z kolei maksymalne wartości kątów przesunięcia fazowego w szerokim zakresie częstotliwości, przedstawione na diagramach Bodego, mieszczą się w zakresie $\Theta \approx 70\text{--}90^\circ$. Nachylenie $\log |Z|$ w całym obszarze zmian częstotliwości jest bliskie -1, co świadczy o pojemnościowym charakterze warstwy pasywnej. Tab. 3 przedstawia wyniki badań EIS. Na rys. 2–5 pokazano wybrane diagramy Nyquista i Bodego drutów polerowanych oraz polerowanych i pasywowanych.

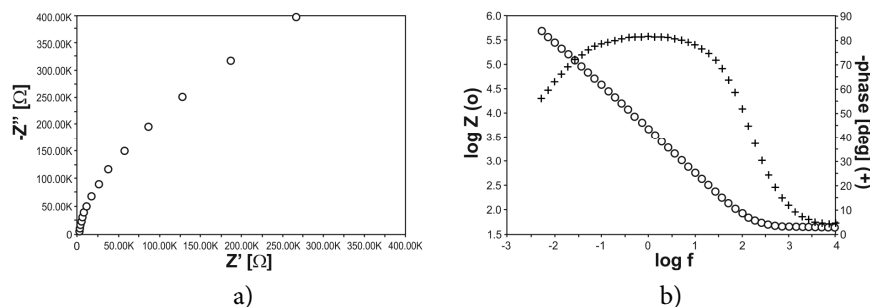
risation resistance of polished wire rod was $R_p = 809 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, and polished and passivated wire rod $R_p = 1382 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Presence of hysteresis loop was observed in the course of anodic polarization curves for all polished wires, which proves the beginning of delamination process of protective layer on the phase boundary: metal – electrolyte, and initiation of pits. For passivated wires no hysteresis loop, and therefore – perforation and repassivation potential, was observed, which proves wire resistance to pitting corrosion. Transpassivation potential remained within the range 815–841 mV.

Performed impedance tests confirmed favourable impact of chemical passivation. Registered Nyquist diagrams show fragments of large incomplete semicircles, which is a typical impedance response for thin oxide layers. Next, maximum values of phase angles, presented in Bode diagrams in a wide range of frequencies, fall within the range of $\Theta \approx 70\text{--}90^\circ$. Slope $\log |Z|$ within the whole range of frequency changes is close to -1, which proves capacitive character of the passive layer. Tab. 3 presents EIS tests results. Fig. 2–5 present selected Nyquist and Bode diagrams for polished as well as polished and passivated wires.

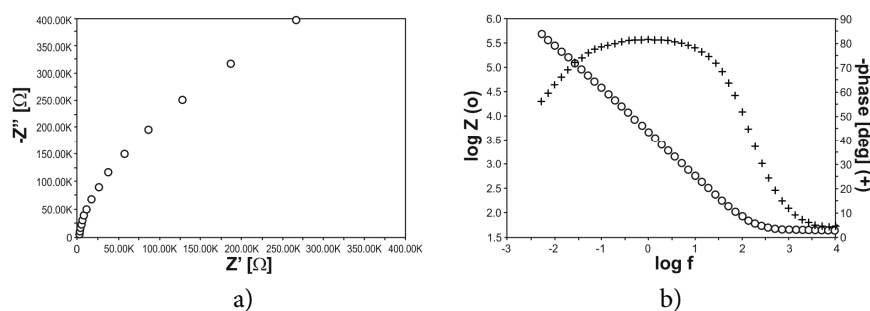
Tab. 3. Wyniki badań EIS

Tab. 3. Results of EIS tests

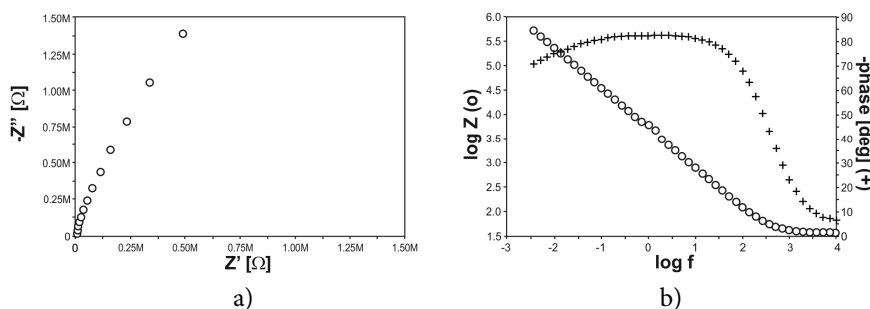
Średnica, mm Diameter, mm	R_s , $\Omega\cdot\text{cm}^2$	R_{ct} , $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$	CPE_{dl}	
			Y_0 , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	n
Druty polerowane / Polished wires				
5,5	36	5,55	0,2027E-4	0,92
4,3	37	3,15	0,1950E-4	0,91
3,5	38	2,76	0,9096E-4	0,91
2,0	35	1,81	04574E-4	0,91
1,6	38	1,46	0,4361E-4	0,87
1,3	36	1,01	0,3994E-4	0,91
Druty polerowane i pasywowane / Polished and passivated wires				
5,5	36	20,15	0,3810E-4	0,89
4,3	37	12,92	0,1949E-4	0,91
3,5	38	5,66	0,3153E-4	0,90
2,0	35	5,00	0,4548E-4	0,89
1,6	38	4,11	0,4355E-4	0,88
1,3	36	2,06	0,3961E-4	0,89



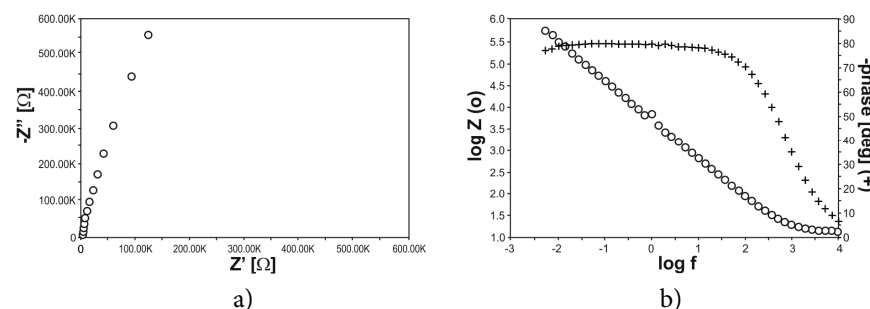
Rys. 2. Widma impedancyjne dla drutów polerowanych (5,5 mm): a) diagram Nyquista, b) diagram Bodego
 Fig. 2. Impedance spectra for wires polished (5.5 mm): a) Nyquist diagram, b) Bode diagram



Rys. 3. Widma impedancyjne dla drutów polerowanych i pasywowanych (5,5 mm): a) diagram Nyquista, b) diagram Bodego
 Fig. 3. Impedance spectra for wires polished and passivated (5.5 mm): a) Nyquist diagram, b) Bode diagram



Rys. 4. Widma impedancyjne dla drutów polerowanych (1,3 mm): a) diagram Nyquista, b) diagram Bodego
 Fig. 4. Impedance spectra for wires polished (1.3 mm): a) Nyquist diagram, b) Bode diagram



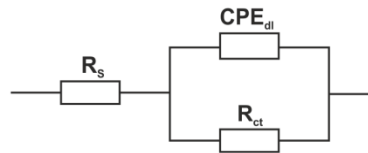
Rys. 5. Widma impedancyjne dla drutów polerowanych i pasywowanych (1,3 mm): a) diagram Nyquista, b) diagram Bodego
 Fig. 5. Impedance spectra for wires polished and passivated (1.3 mm): a) Nyquist diagram, b) Bode diagram

Stwierdzono, że najlepsze dopasowanie eksperymentalnego widma impedancyjnego z generowaną programowo krzywą modelową dla rzeczywistej i urojonej składowej impedancji ob-

It was found that the best matching of experimental impedance spectrum with programme-generated model curve for real and imaginary component impedance of the circuit, depending

wodu w zależności od zmian sygnału pomiarowego uzyskuje się, stosując elektryczny obwód zastępczy złożony z równoległego układu elementu stałofazowego (CPE_{dl} – *Constant Phase Element*) połączonego z oporem przejścia jonów przez granicę faz elektroda – roztwór R_{ct} i oporu przy wysokich częstotliwościach R_s , który może być przypisany oporowi elektrolitu (sztuczna ślina) – rys. 6. Matematyczny model impedancji dla układu: stal X2CrNiMo 17-12-2 – warstwa pasywna – sztuczna ślina przedstawia równanie (1):

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + Y_0(j\omega)^n} \quad (1)$$



Rys. 6. Model elektrycznego obwodu zastępczego dla układu: drut – warstwa tlenkowa – sztuczna ślina

Fig. 6. Electrical model of equivalent circuit for: wire – oxide layer – artificial saliva

Badania EIS potwierdziły wpływ umocnienia odkształceniowego na odporność drutów na korozję elektrochemiczną. Zaobserwowano spadek oporu przejścia jonów R_{ct} wraz z odkształceniem w procesie ciągnięcia zarówno dla drutów polerowanych, jak i polerowanych oraz chemicznie pasywowanych. Potwierdzono także korzystny wpływ zabiegu pasywacji chemicznej. Opór przejścia jonów R_{ct} niezależnie od średnicy drutu był wyższy dla drutów pasywowanych w stosunku do drutów po procesie polerowania – tab. 3.

Druty po procesie ciągnięcia poddano statycznej próbie jednoosiowego rozciągania. Wartości umownej granicy plastyczności posłużyły do wykreślenia krzywej umocnienia badanych drutów oraz ustalenia matematycznej postaci funkcji naprężenia uplastyczniającego. Krzywą aproksymowano funkcją typu $\sigma_p = \sigma_{p0} + C\varphi^n$, która uwzględnia wielkość naprężenia dla stanu początkowego (tzn. dla wyżarzonej walcówki, przeznaczonej do ciągnięcia). Matematyczna postać funkcji naprężenia uplastyczniającego jest następująca:

$$\sigma_p = 224,8 + 878\varphi^{0,4} \quad (2)$$

Rys. 7 przedstawia krzywą umocnienia drutów wykonanych ze stali X2CrNiMo 17-12-2 (φ oznacza odkształcenie logarytmiczne w procesie ciągnięcia).

on changes of measuring signals, is obtained when using electric equivalent circuit that consists of a parallel Constant Phase Element (CPE_{dl} – *Constant Phase Element*) connected with resistance of ions transition through phase boundary: electrode – solution R_{ct} and resistance at high frequencies R_s , that can be attributed to electrolyte resistance (artificial saliva) – Fig. 6. Mathematical model of impedance for the system: steel X2CrNiMo 17-12-2 – passive layer – artificial saliva is presented in the equation (1):

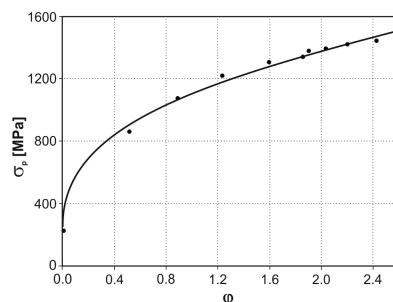
$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + Y_0(j\omega)^n} \quad (1)$$

EIS tests confirmed the influence of work hardening on wire resistance to electrochemical corrosion. It was observed that resistance of ion transition R_{ct} decreased with strain applied in drawing process both for polished as well as polished and chemically passivated wires. Favorable impact of chemical passivation was also confirmed. Resistance of ion transition R_{ct} irrespective of wire diameter was higher for passivated wires compared to polished wires – Tab. 3.

Drawn wires were subject to static uniaxial tensile test. Values of proof stress were used for determination of work hardening curve of tested wires and determination of mathematical form of flow stress function. The curve was approximated with function of $\sigma_p = \sigma_{p0} + C\varphi^n$ type that considered the value of stress for initial state (i.e. annealed wire rod for drawing). Mathematical form of flow stress function is as follows:

$$\sigma_p = 224,8 + 878\varphi^{0,4} \quad (2)$$

Fig. 7 presents flow curve of wires made of steel X2CrNiMo 17-12-2 (φ means logarithmic strain in drawing process).



Rys. 7. Krzywa umocnienia drutów ze stali X2CrNiMo 17-12-2

Fig. 7. Flow curve of wire made of X2CrNiMo 17-12-2 steel

Wyniki badań potencjodynamicznych poddano analizie statystycznej. Ustalono, czy istnieje istotna zależność między właściwościami korozyjnymi a odkształceniem w procesie ciągnięcia. Przeprowadzone badania pozwoliły na dobranie funkcji obrazujących zmianę oporu polaryzacji w zależności od odkształcenia zadawanego podczas ciągnięcia. Mają one postać następującą:

$$R_p = -202,59\varphi + 793,45 \quad (3)$$

(druty polerowane),

$$R_p = -233,34\varphi + 1359,6 \quad (4)$$

(druty polerowane i pasywowane).

W badanych przypadkach poziom istotności wynosi $p < 0,05$.

Na rys. 8 pokazano proste otrzymane na podstawie wybranych wyników badań korozyjnych; zmianę oporu polaryzacji w funkcji odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia. Wartości oporu polaryzacji R_p wyznaczone z opracowanych zależności (3 i 4) są zbliżone do ustalonych eksperymentalnie. Analiza statystyczna wykazała, że istnieje istotna zależność między właściwościami korozyjnymi (oporem polaryzacji) a odkształceniem w procesie ciągnięcia.

Potentiodynamic tests results were subject to statistical analysis. It was determined whether there is a significant dependence between corrosion properties and strain applied in drawing process. Performed tests enabled to select functions presenting change of polarization resistance depending on strain applied in drawing process. They have the following form:

$$R_p = -202,59\varphi + 793,45 \quad (3)$$

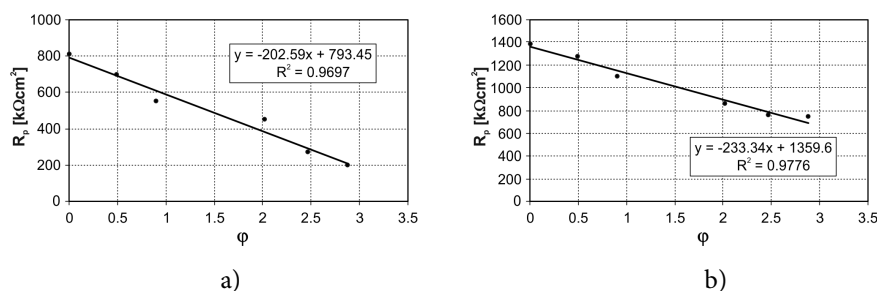
(polished wires),

$$R_p = -233,34\varphi + 1359,6 \quad (4)$$

(polished and passivated wires).

In tested cases the level of significance was $p < 0,05$.

Fig. 8 presents curves obtained on the ground of selected results of corrosion tests, namely the change of polarization resistance as the function of strain applied in drawing process. Values of polarization resistance R_p determined from those relations (3 and 4) are similar to those determined experimentally. Static analysis proved that there is a significant dependence between corrosion properties (polarisation resistance) and strain applied in drawing process.



Rys. 8. Zależność oporu polaryzacji od odkształcenia w procesie ciągnięcia: a) drutu polerowanego, b) drutu polerowanego i pasywowanego

Fig. 8. Dependence of polarisation resistance on strain in the drawing process of: a) polished wire, b) polished and passivated wire

4. PODSUMOWANIE

Jednym z podstawowych kryteriów oceny biomateriałów stosowanych na implanty jest ich biotolerancja w warunkach kontaktu z tkankami i płynami fizjologicznymi. Pomimo tego, że stale nierdzewne typu Cr-Ni-Mo są materiałem o najniższej odporności korozyjnej spośród tworzyw metalowych stosowanych na implanty, druty z nich wykonane są powszechnie stosowane w chirurgii twarzowo-szczękowej. Właściwości mechaniczne, decydujące o prawidłowym funkcjonowaniu drutów, są zależne od umocnienia odkształceniowego zachodzącego w procesie ciągnięcia. Odkształcenie zadawane w procesie przeróbki plastycznej na zimno wpływa również na odporność drutów na korozję elektrochemiczną [9, 10].

Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że odporność na korozję elektrochemiczną drutów wykonanych ze stali X2CrNiMo 17-12-2 ulega pogorszeniu wraz ze wzrostem odkształcenia stosowanego w procesie obróbki plastycznej. Najwyższymi właściwościami korozyjnymi w sztucznej ślinie charakteryzuje się walcówka – materiał wyjściowy stosowany do ciągnięcia drutów.

Odporność korozyjna drutów zależy również od sposobu przygotowania ich powierzchni. Druty, dla których finalnym zabiegiem obróbki powierzchniowej była chemiczna pasywacja, charakteryzowały się wyższymi właściwościami korozyjnymi w stosunku do drutów poddanych jedynie elektrochemicznemu polerowaniu.

Zrealizowane badania mają bezpośredni efekt aplikacyjny, ponieważ łączą proces technologiczny wytwarzania drutów dla chirurgii twarzowo-szczękowej z ich właściwościami korozyjnymi. Z uwagi na to, że druty powinny charakteryzować się odpowiednimi dla danego zastosowania właściwościami mechanicznymi, a od nich przede wszystkim zależna jest technologia ciągnięcia, nie jest możliwe wpływanie na ich odporność korozyjną odkształceniem zadawanym w procesach przeróbki plastycznej na zimno. Dlatego też odpowiednie przygotowanie powierzchni drutu po procesie ciągnięcia decyduje o jakości wyrobu, a tym samym wpływa na prawidłowe użytkowanie drutów w chirurgii twarzowo-szczękowej.

4. SUMMARY

One of the basic criteria of evaluation of biomaterials used for implants is their biotolerance when they come into contact with body fluids. Despite the fact that stainless steel of Cr-Ni-Mo type is a material featuring the lowest corrosion resistance among metallic materials used for implants, wires made of it are widely used in maxilla-facial surgery. Mechanical properties necessary for proper functioning of wires depend on work hardening taking place in drawing process. Strain applied in cold plastic forming also influences wire resistance to electrochemical corrosion [9, 10].

Performed tests enabled to ascertain that resistance to electrochemical corrosion of wires made of X2CrNiMo 17-12-2 steel deteriorates with strain applied in plastic forming. The highest corrosion properties in artificial saliva can be attributed to wire rod – stock material for drawing.

Corrosion resistance of wires also depends on the way of their surface preparation. Wires whose final surface treatment was chemical passivation featured higher corrosion properties than wires that were only subject to electrochemical polishing.

Performed tests results can be directly applied as they connect technological process of production of wire for maxillo-facial surgery with their corrosion characteristics. As wires should feature mechanical properties suitable for respective application, and mostly they condition drawing technology, it is not possible to influence their corrosion resistance with strain applied in cold plastic forming. Therefore, proper preparation of wire surface after drawing process is crucial for product quality and at the same time it influences proper usage of wires in maxillo-facial surgery.

Wyznaczenie zależności funkcyjnych, obrazujących wpływ odkształcenia w procesie ciągnięcia na zmianę oporu polaryzacji, może być pomocnym narzędziem dla producentów drutu i wyrobów z drutu przeznaczonych dla medycyny. Mając do dyspozycji podane krzywe lub funkcje, można z góry przewidzieć, jakimi własnościami korozyjnymi będzie charakteryzował się drut o żądanej wytrzymałości ciągniony z zadaniem odkształceniem.

Obtaining functional relations presenting the impact of strain in drawing process on modification of polarization resistance might be a helpful tool for manufacturers of wire and wire-based products for medicine. Having given curves or functions at disposal it is possible to anticipate in advance what corrosion characteristics will wire of the required strength drawn with the applied strain feature.

PODZIĘKOWANIA

Ta praca została wsparta przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu wewnętrznego BK264/RM2/2016 dla Instytutu Technologii Metali, Politechnika Śląska, Polska.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Polish Ministry for Science and Higher Education under internal grant BK264/RM2/2016 for Institute of Metals Technology, Silesian University of Technology, Poland.

LITERATURA

- [1] Kryst Leszek. 2010. „Chirurgia twarzowo-szczękowa”. Warszawa: PZWL.
- [2] Bohdanowicz Franciszek. 1973. „Chirurgia stomatologiczna”. Warszawa: PZWL.
- [3] Parulska Olga, Maciej Dobrzyński. 2011. „Rys historyczny traumatologii szczękowo-twarzowej”. *Dental and Medical Problems* 48 (4): 595–600.
- [4] Gierzyńska-Dolna Monika, Adrian Mróz, Dariusz Garbiec, Joanna Sulej-Chojnacka. 2014. „Badania naukowe z zakresu inżynierii biomedycznej realizowane w Instytucie Obróbki Plastycznej”. *Obróbka Plastyczna Metali* 25 (4): 333–346.
- [5] Marciniak Jan, Marcin Kaczmarek, Anna Ziębowicz. 2008. „Biomateriały w stomatologii”. Gliwice: Wyd. Politechniki Śl.
- [6] Marciniak Jan. 2002. „Biomateriały”. Gliwice: Wyd. Politechniki Śl.
- [7] Zmorzyński Michał, Hubert Wanyura, Zygmunt Stopa. 2009. „Leczenie złamań żuchwy – przegląd metod od starożytności do czasów współczesnych”. *Czasopismo Stomatologiczne* 62 (12): 974–991.
- [8] Przondziona Joanna, Eugeniusz Hadasik, Witold Walke, Janusz Szala. 2015. „Impact of strain in drawing process and surface modification on resistance to electrochemical corrosion of wires used in dentistry”. *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (3): 1865–1869.
- [9] Przondziona Joanna, Witold Walke, Eugeniusz Hadasik, Rafał Młynarski. 2013. „Forecasting of corrosion properties of steel wires for production of guide wires for cardiological treatment”. *Advances*

REFERENCES

- [1] Kryst Leszek. 2010. „Chirurgia twarzowo-szczękowa”. Warszawa: PZWL.
- [2] Bohdanowicz Franciszek. 1973. „Chirurgia stomatologiczna”. Warszawa: PZWL.
- [3] Parulska Olga, Maciej Dobrzyński. 2011. „Rys historyczny traumatologii szczękowo-twarzowej”. *Dental and Medical Problems* 48 (4): 595–600.
- [4] Gierzyńska-Dolna Monika, Adrian Mróz, Dariusz Garbiec, Joanna Sulej-Chojnacka. 2014. „Research activity in the field of biomedical engineering realized in the Metal Forming Institute”. *Obróbka Plastyczna Metali* 25 (4): 333–346.
- [5] Marciniak Jan, Marcin Kaczmarek, Anna Ziębowicz. 2008. „Biomateriały w stomatologii”. Gliwice: Wyd. Politechniki Śl.
- [6] Marciniak Jan. 2002. „Biomateriały”. Gliwice: Wyd. Politechniki Śl.
- [7] Zmorzyński Michał, Hubert Wanyura, Zygmunt Stopa. 2009. „Leczenie złamań żuchwy – przegląd metod od starożytności do czasów współczesnych”. *Czasopismo Stomatologiczne* 62 (12): 974–991.
- [8] Przondziona Joanna, Eugeniusz Hadasik, Witold Walke, Janusz Szala. 2015. „Impact of strain in drawing process and surface modification on resistance to electrochemical corrosion of wires used in dentistry”. *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (3): 1865–1869.
- [9] Przondziona Joanna, Witold Walke, Eugeniusz Hadasik, Rafał Młynarski. 2013. „Forecasting of corrosion properties of steel wires for production of guide wires for cardiological treatment”. *Advances*

in Materials Science and Engineering. Article ID 349195. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/349195>.

- [10] Walke Witold, Joanna Przondziona, Małgorzata Filipek, Marta Korcz. 2012. „Wpływ sterylizacji i odkształcenia w procesie ciągnięcia na właściwości korozyjne drutów stosowanych w kardiologii”. *Hutnik - Wiadomości Hutnicze* 79 (8): 656–658.

in Materials Science and Engineering. Article ID 349195. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/349195>.

- [10] Walke Witold, Joanna Przondziona, Małgorzata Filipek, Marta Korcz. 2012. „Wpływ sterylizacji i odkształcenia w procesie ciągnięcia na właściwości korozyjne drutów stosowanych w kardiologii”. *Hutnik - Wiadomości Hutnicze* 79 (8): 656–658.