

WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNE STOPÓW BIOMEDYCZNYCH REX 734 I PANACEA P558 MODYFIKOWANYCH WARSTWAMI NANOKRYSTALICZNEGO DIAMENTU

TADEUSZ BŁASZCZYK* BARBARA BURNAT* ANDRZEJ LENIART*
HENRYK SCHOLL* LESZEK KLIMEK** WITOLD KACZOROWSKI**

*UNIwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii, Katedra Chemii
Ogólnej i Nieorganicznej,
90-136 Łódź, Narutowicza 68;

**POLITECHNIKA Łódzka, Wydział Mechaniczny,
Instytut Inżynierii Materiałowej,
Zakład Inżynierii Biomedycznej,
90-924 Łódź, Stefanowskiego 1/15
(E-MAIL: TEBE@CHEMUL.UNI.LODZ.PL)

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań elektrochemicznych i korozyjnych dwóch stopów biomedycznych typu Fe-Cr-Mo: Rex 734 i Panacea P558 bez warstw i z warstwami węglowymi o strukturze nanokrystalicznego diamentu (NCD) o 3 grubościach. Badania prowadzono w roztworze 0.5 M NaCl i roztworze Tyrode'a w cyklach 7. dniowych w temperaturze 37°C (310 K). Stwierdzono, że obydwa stopy charakteryzują się różnymi potencjałami korozyjnymi, oporami polaryzacyjnymi, oraz potencjałami korozji szczelinowej i wżerowej. Stwierdzono również, że warstwy NCD poprawiają parametry korozyjne obydwu stopów - przesuwają potencjały korozyjne w kierunku anodowym i zwiększają opory polaryzacyjne. Wpływ warstw NCD na korozję szczelinową i wżerową nie jest jednoznaczny. Dla obydwu stopów nie uzyskano zależności wyżej wymienionych parametrów korozyjnych od grubości warstw NCD.

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),65-68]

Wprowadzenie

Stopy typu Fe-Cr-Mo są bardzo często stosowane do wytwarzania implantów kostnych [1]. Charakteryzują się one dobrą wytrzymałością mechaniczną, małym zużyciem, dobrą odpornością korozyjną i relatywnie niskimi kosztami. Wśród tych stopów ważną rolę odgrywają stop Rex 734 zawierający Ni w zakresie od 9% do 11% oraz podobny stop Panacea P558, w którym zawartość Ni wynosi 0.08%. Stop ten jest alternatywą dla pacjentów uczulonych na Ni [2, 3]. Badania elektrochemiczne i korozyjne stopu Rex 734 w różnych roztworach opisane zostały przez U.I. Thomanna i P.J. Uggowitza [2], J. Pan i wsp. [4] i L. Reclaru i wsp. [5]. Stop Panacea P558 badany był przez P.J. Uggowitza i wsp. [2, 3] oraz G. Rondelli'ego i wsp. [6]. Poprawę biokompatybilności implantów uzyskać można przez modyfikację ich powierzchni. Ważną rolę odgrywają warstwy węglowe o strukturze diamentopodobnej (DLC) i nanokrystalicznego diamentu (NCD) [1, 7]. S. Mitura i wsp. [7] wykazali bardzo korzystny wpływ warstw NCD na poprawę parametrów mechanicznych, korozyjnych i biokompatybilności różnych biomateriałów.

Celem tej pracy jest przedstawienie wyników elektrochemicznych i korozyjnych badań stopów Rex 734 i Pa-

CORROSION FEATURES OF BIOMEDICAL ALLOYS REX 734 AND PANACEA P558 MODIFIED BY NANOCRYSTALLINE DIAMOND

TADEUSZ BŁASZCZYK* BARBARA BURNAT* ANDRZEJ LENIART*
HENRYK SCHOLL* LESZEK KLIMEK** WITOLD KACZOROWSKI**

*UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF PHYSICS AND CHEMISTRY,
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY,
90-136 LODZ, NARUTOWICZA 68

*TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
DIVISION OF BIOMEDICAL ENGINEERING,
90-924 LODZ, STEFANOWSKIEGO 1/15
(E-MAIL: TEBE@CHEMUL.UNI.LODZ.PL)

Abstract

In this paper are presented the results of electrochemical and corrosion investigations of Fe-Cr-Mo biomedical alloys Rex 734 and Panacea P558 without and with carbon layers of nanocrystalline diamond structure (NCD) with 3 different thickness. The investigations were carried out in 0.5 M NaCl and Tyrode's solutions in 7-days measurement cycles at the temperature of 37°C (310 K). It has been stated that both alloys have different corrosion potentials, polarization resistances and crevice-pitting corrosion potentials. Additionally, it was found that NCD layers improve corrosion parameters of both alloys - they shift corrosion potentials in anodic direction and cause an increase of polarization resistances. The influence of NCD layers on crevice - pitting corrosion is ambiguous. For both alloys did obtain any relationship between above mentioned corrosion parameters and the thickness of NCD layers.

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),65-68]

Introduction

Fe-Cr-Mo alloys are very often used for bone implants [1]. These alloys have a very good mechanical strength, wear, good corrosion resistance and relatively low costs. Very important in group of Fe-Cr-Mo alloys are Rex 734 containing 9-11% Ni and similar Panacea P558 with 0.08% Ni. Panacea P558 is an alternative alloy for patients with negative reaction on Ni content [2, 3]. Electrochemical and corrosion investigations of Rex 734 alloy in different solutions were described by U.I. Thomann and P.J. Uggowitza [2], J. Pan et al. [4] and L. Reclaru et al. [5]. Panacea P558 alloy was investigated by P.J. Uggowitza et al. [2, 3] and G. Rondelli et al. [6]. An improvement of implants' biocompatibility can be obtained by surface modification by means carbon layers of diamond like carbon (DLC) and nanocrystalline diamond (NCD) structure [1, 7]. S. Mitura et al. [7] showed an advantageous influence of NCD layers on mechanical and corrosion parameters, and biocompatibility of different biomaterials.

The aim of this paper is a presentation of results of electrochemical and corrosion investigations of Rex 734 and Panacea P558 alloys. Additionally, this paper presents the influence of surface modification by NCD layers on main corrosion parameters of these alloys.

nacea P558 bez warstw węglowych oraz modyfikowanych warstwami węglowymi NCD oraz określenie wpływu takiej modyfikacji powierzchni na główne parametry korozyjne tych stopów.

Materiały i metodyka badań

Próbki Rex i Panacea miały kształt walców o średnicy odpowiednio 28 mm i 30 mm. Powierzchnie obydwu próbek przygotowywano poprzez szlifowanie i polerowanie mechaniczne i oczyszczanie w myjce ultradźwiękowej. Przed pomiarami lub przed naniesieniem warstw NCD powierzchnię próbek przemywano alkoholem etylowym i osuszano w strumieniu Ar. Nanoszenie warstw NCD prowadzone było dla serii od 3 do 5 próbek w Zakładzie Inżynierii Biomedycznej Politechniki Łódzkiej metodą plazmową ze wzbudzeniem częstotliwością mikrofalową i radiową (MW / RF PACVD) [8]. Zmianę grubości warstw NCD uzyskiwano poprzez zmianę czasu nanoszenia od 1 min do 5 min. Otrzymano warstwy o grubości ok. 0.15 μm (oznaczone NCD1), ok. 0.45 μm (NCD2) i ok. 0.60 μm (NCD3). Parametry procesu nanoszenia warstw NCD przedstawione są w pracy [9].

Badania elektrochemiczne wykonywano w szklanym naczyniu pomiarowym, w którym elektrodą roboczą E_w była próbka, elektrodą pomocniczą E_c folia Pt, a elektrodą odniesienia E_{ref} elektroda kalomelowa w nasyconym roztworze NaCl. Wszystkie potencjały w tej pracy podawane są do stosowanej elektrody kalomelowej ($E^0 = 0.236 \text{ V}$ wzgl. NEW). Powierzchnia robocza wszystkich próbek wynosiła ok. 3.14 cm^2 . Pomiary wykonywano w cyklach 7. dniowych wykorzystując potencjostat / galvanostat PGSTAT 30 (EcoChemie AutoLab). Pierwszy pomiar wykonywany był po 24 h od zamontowania próbki i nalania roztworu pomiarowego. Codziennie realizowano cykl składający się z wyznaczenia potencjału korozyjnego E_{cor} próbki w otwartym obwodzie, oporu polaryzacyjnego R_p metodą Stern - Geary'ego i spektroskopowej charakterystyki impedancyjnej (EIS). W 7. dniu dodatkowo wykonywano charakterystyki potencjodynamiczne w cyklu anodowej polaryzacji od $E_{cor} - 0.100 \text{ V}$ do potencjału, przy którym gęstość prądu osiągała wartość 1 mA/cm^2 lub 5 mA/cm^2 . Przy tym potencjale zmieniano kierunek polaryzacji na katodowy i wracano do potencjału startowego. Powierzchnię próbek analizowano stosując metalograficzny mikroskop optyczny oraz mikroskop elektronowy z analizatorem rentgenowskim.

Pomiary prowadzono w roztworze 0.5 M NaCl i roztworze Tyrode'a (0.8 g NaCl, 0.02 g CaCl_2 , 0.02 g KCl, 0.1 g NaHCO_3 , 0.1 g D-glukozy, 0.1 g MgCl_2 , 0.005 g Na_2PO_4 i 100 cm^3 3-krotnie destylowanej H_2O). Pomiary wykonywano w temperaturze $37^\circ \text{C} \pm 0.5^\circ \text{C}$ (310 K \pm 0.5 K), z mieszaniem mechanicznym i z odtlenianiem Ar (99.999%).

Wyniki i podsumowanie

Przykładowe przebiegi potencjału korozyjnego E_{cor} (z zaznaczonym odchyleniem standardowym) od czasu próbek Rex bez warstw i z warstwami NCD w roztworze 0.5 M NaCl pokazane są na RYS.1. Potencjał E_{cor} próbek Rex bez warstw NCD rośnie od wartości ok. -0.18 V do ok. 0.16 V w ciągu pierwszych 7 dni. W ciągu kolejnych 7 dni praktycznie jest stały. Przyczyną tego może być ustalanie się równowagi między powierzchnią warstwą tlenkową a roztworem korozyjnym. Całkowicie inaczej zachowują się potencjały E_{cor} próbek z warstwami NCD - potencjał ten ustala się już pierwszego dnia i jest praktycznie niezmienny w czasie cyklu pomiarowego. Potencjał E_{cor} próbek Rex w roztworze Tyrode'a praktycznie nie zmienia się w czasie zarówno dla „czystych” próbek jak i z warstwami NCD. Podobnie też

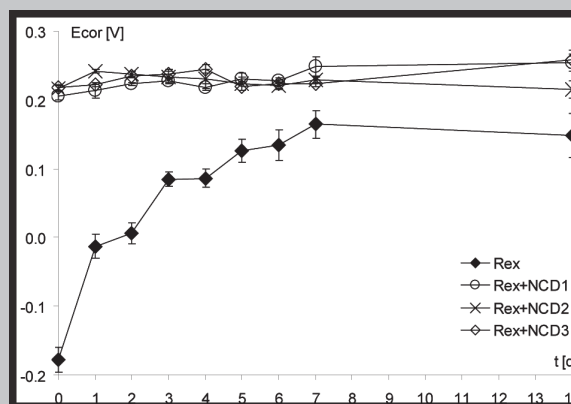
Materials and methods

Samples of Rex and Panacea had a shape of a cylinder with 28 mm and 30 mm in diameter respectively. The surfaces of both samples were prepared by mechanical grinding and polishing, and cleaning in ultrasonic bath. Before each measurement or NCD layers deposition the sample's surface was rinsed with ethanol and dried with Ar. Deposition of NCD layers was done for series of 3 - 5 samples in Division of Biomedical Engineering of Technical University of Lodz using a dual mode microwave / radio frequency plasma method (MW / RF PACVD) [8]. The difference of NCD layers thickness was derived by change of deposition time from 1 min to 5 min. The obtained layers had a thickness of ca. 0.15 μm (designed as NCD1), ca. 0.45 μm (NCD2) and ca. 0.60 μm (NCD3). The parameters of NCD layers deposition were presented in [9]. The electrochemical investigations were carried out in a glass electrolytic cell with a sample as a working electrode E_w , Pt foil as a counter electrode E_c , and calomel electrode in saturated NaCl solution as reference electrode E_{ref} . All potentials in this paper are given versus above reference electrode ($E^0 = 0.236 \text{ V}$ vs. SHE). Exposed area of each sample was ca. 3.14 cm^2 . The investigations were carried out in 7-days measurement cycles using potentiostat / galvanostat PGSTAT 30 (EcoChemie AutoLab). The first measurement was performed in 24 hours after sample installation and filling the cell by solution. Every day were measured corrosion potential E_{cor} in open circuit, polarization resistance R_p according to Stern - Geary's method and spectroscopic impedance characteristic (EIS). Additionally, at 7th day were recorded the potentiodynamic characteristics in anodic polarization cycle from $E_{cor} - 0.100 \text{ V}$ up to potential, at which current density reached a value of 1 mA/cm^2 or 5 mA/cm^2 . At this potential a polarization was changed in cathodic direction and returned to start potential. Afterwards, surfaces of samples were analyzed using both an optical and electron microscope with X-Ray microprobe analyzer.

The measurements were carried out in 0.5 M NaCl and Tyrode's solutions (0.8 g NaCl, 0.02 g CaCl_2 , 0.02 g KCl, 0.1 g NaHCO_3 , 0.1 g D-glucose, 0.1 g MgCl_2 , 0.005 g Na_2PO_4 in 100 cm^3 3-times distilled H_2O) at a temperature of $37^\circ \text{C} \pm 0.5^\circ \text{C}$ (310 K \pm 0.5 K) with mechanical stirring and deoxygenating with Ar (99.999%).

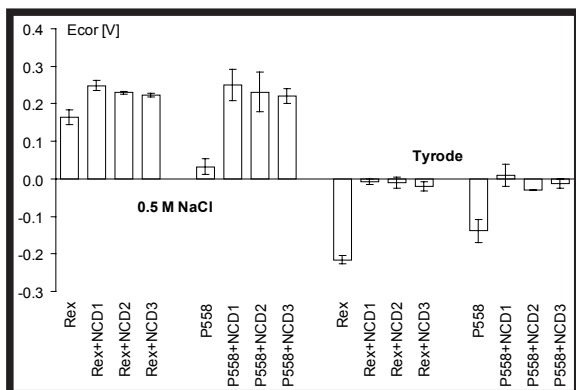
Results and conclusions

An exemplary dependences of corrosion potential E_{cor} (with standard deviation) vs. time for Rex without and with



RYS.1. Zależność E_{cor} od czasu dla próbek Rex w roztworze 0.5 M NaCl.

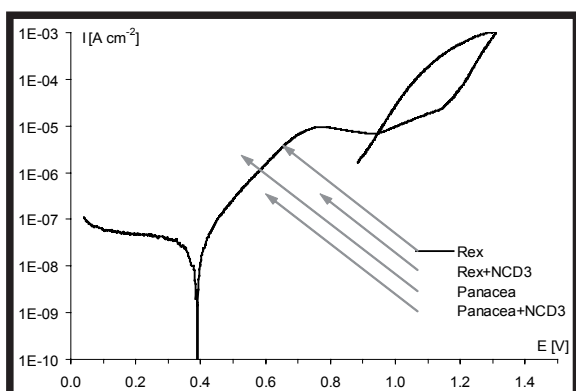
FIG.1. Dependence of E_{cor} vs. time for Rex in 0.5 M NaCl solution.



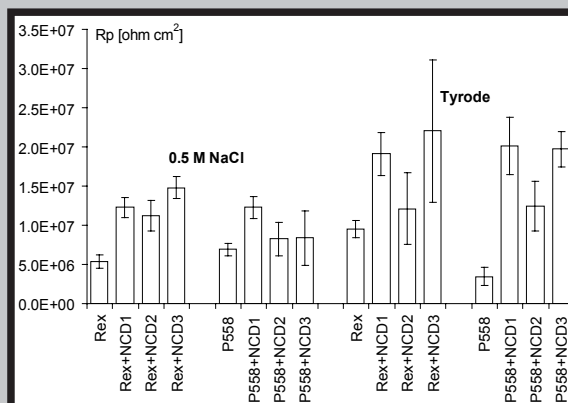
RYS. 2. Potencjał E_{cor} próbek w roztworach korozyjnych w 7. dniu pomiarowym.
FIG. 2. E_{cor} potential of samples in corrosion solutions at 7th measurement day.

zachowują się próbki Panacea - jedyną różnicą jest duża zmiana potencjału E_{cor} w pierwszym dniu kontaktowania się próbek z warstwami NCD w roztworze Tyrode'a [9]. Wpływ warstw NCD na potencjał E_{cor} badanych próbek w 7. dniu pomiarowym przedstawiony jest na RYS. 2. Z rysunku tego wynikają następujące wnioski: 1) dla wszystkich próbek warstwy NCD powodują przesunięcie potencjału E_{cor} w stronę anodową, 2) przesunięcie to jest praktycznie niezależne od grubości warstw NCD i 3) potencjały E_{cor} w roztworze Tyrode'a są niższe niż w roztworze 0.5 M NaCl. Z dodatkowych pomiarów wynika, że przyczyną tego może być specyficzna adsorpcja jonów HCO_3^- na powierzchni próbek.

Opór polaryzacyjny R_p próbek Rex bez warstw NCD w roztworze 0.5 M NaCl nie stabilizuje się i rośnie aż do 14. dnia pomiarowego. Opór R_p próbek z warstwami NCD wykazuje jedynie oscylacje. Dla próbek Rex w roztworze Tyrode'a oraz dla wszystkich próbek Panacea w obydwu badanych roztworach korozyjnych zaobserwowano monotoniczny wzrost R_p w czasie pierwszych 2 - 4 dni, a następnie jedynie jego oscylacje [9]. Wartości oporów R_p , jakie uzyskano w 7. dniu pomiarowym, przedstawione są dla wszystkich typów próbek na RYS.3. Analizując pokazane zależności można stwierdzić następujące fakty: 1) większy opór R_p mają wszystkie próbki z warstwami NCD w porównaniu do próbek „czystych”, 2) wzrost oporu R_p nie wykazuje żadnej zależności od typu roztworu korozyjnego i 3) nie wykazuje też żadnej zależności od grubości warstw



RYS.4. Charakterystyki potencjodynamiczne w roztworze 0.5 M NaCl ($v = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).
FIG.4. Potentiodynamic characteristics in 0.5 M NaCl solution ($v = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).



RYS. 3. Opór R_p próbek w roztworach korozyjnych w 7. dniu pomiarowym.
FIG. 3. R_p resistance of samples in corrosion solutions at 7th measurement day.

NCD layers in 0.5 M NaCl solution are presented in FIG.1. Potential E_{cor} of Rex without NCD layers increases from ca. -0.18 V to ca. 0.16 V for the first 7 days and practically is stable for the next 7 days. The cause of this effect may be a formation an equilibrium between the surface oxide layer and corrosion solution. For Rex with NCD layers the potentials E_{cor} are completely different - these potentials reached a stable value already in the first day and practically are constant during measurement cycle. Potentials E_{cor} in Tyrode's solution are stable for "plain" Rex samples and the same samples with NCD layers. The behavior of Panacea samples is similar - all E_{cor} potentials have a stable value, except E_{cor} for samples with NCD layers in Tyrode's solution at the first day [9]. The influence of NCD layers on corrosion potential E_{cor} of investigated samples at 7th measurement day is presented in FIG.2. Based on this figure can make the following conclusions: 1) NCD layers shift a corrosion potential E_{cor} in more anodic direction for all samples, 2) this shift is practically independent on NCD thickness and 3) potentials E_{cor} in Tyrode's solution are lower than in 0.5 M NaCl solution. According to additional measurements the last conclusion can be explain by specific adsorption of HCO_3^- ions on samples' surface.

Polarization resistance R_p for Rex without NCD layers in 0.5 M NaCl is not stable and rises up to 14th measurement day. Values of R_p for Rex with NCD layers only oscillates. For all Rex samples in Tyrode's solution and for all Panacea samples in both solutions was observed a monotonic increase of R_p during the 2 - 4 first days and next only its oscillations [9]. In FIG.3 are presented the R_p values obtained at 7th measurement day for all samples. Analyzing the showed dependencies can be stated the following facts: 1) all samples with NCD layers with comparison to "plain" samples have higher R_p values, 2) the increase of R_p has any correlation with corrosion solution and 3) it has any correlation with NCD layers' thickness. Values of R_p have a high statistical error. The high value of R_p error is connected with the disturbances (measured current was of the order of 10^{-9} A) and with the irreversibility of electrochemical processes. This irreversibility gives a hysteresis between cathodic and anodic slopes. From these reasons R_p values should be treated rather carefully.

The exemplary potentiodynamic characteristics of Rex and Panacea samples in 0.5 M NaCl solution are presented in FIG.4. Characteristics for all investigated samples in Tyrode's solution are similar. The following conclusion can be drawn: 1) equilibrium potentials of samples with NCD layers are shifted in anodic direction in relation to "plain" samples,

NCD. Wyniki pomiarów R_p obarczone są dużymi błędami statystycznymi. Przyczyną tak dużych błędów jest z jednej strony wpływ czynników zakłócających (mierzone prądy były rzędu 10^{-9} A), a z drugiej strony nieodwracalność procesów elektrochemicznych, która powodowała powstawanie histerezy między cyklem polaryzacji katodowej i anodowej. Z tego powodu do wyników pomiarów R_p należy podchodzić dosyć ostrożnie.

Przykładowe charakterystyki potencjodynamiczne w roztworze 0.5 M NaCl próbek Rex i Panacea przedstawione są na RYS. 4. W roztworze Tyrode'a charakterystyki wszystkich próbek mają podobne przebiegi. Wnioski jakie można wyciągnąć są następujące: 1) potencjały równowagowe próbek z warstwami NCD są przesunięte w stronę anodową w relacji do próbek "czystych", 2) podobnie w stronę anodową przesunięte są potencjały pasywacji, 3) gęstość prądu próbek z warstwami NCD jest ok. rząd mniejsza od gęstości prądu tych próbek bez warstw w zakresie od potencjału równowagowego do potencjału, przy którym szybko rośnie prąd korozyjny, 4) warstwy NCD nie powodują jednoznacznych zmian potencjałów związanych z korozją szczelinową i wżerową. W oparciu o kształt charakterystyk potencjodynamicznych nie można wyznaczyć dokładnych wartości potencjału przebiccia E_b . Na podstawie analizy uszkodzeń korozyjnych dla różnych maksymalnych zakresów polaryzacji stwierdzono, że dla próbek Rex potencjał E_b może zawierać się w przedziale od ok. 1.1 V do ok. 1.3 V, natomiast dla próbek Panacea od ok. 1.35 V do ok. 1.5 V [9].

Podsumowując krótko uzyskane wyniki można stwierdzić, że modyfikacja powierzchni próbek Rex i Panacea warstwami NCD powoduje korzystną zmianę parametrów korozyjnych tych próbek. Reakcje elektrochemiczne opisujące zachodzące procesy korozyjne można będzie postulować po wykonaniu dodatkowych badań związanych z pomiarami składu pierwiastkowego i struktury powierzchni próbek.

Podziękowania

Praca wykonana została w ramach grantu 3T08C 036 27. Autorzy wyrażają podziękowania Prof. P. J. Uggowitzerowi i Böhler Edelstahl GmbH za stop PANACEA P558 oraz J. Borowskiemu - MEDGAL (Białystok) za stop Rex 734.

2) also passivation potentials are shifted in anodic direction, 3) current density of samples with NCD layers is ca. one order of magnitude lower than for samples without NCD layers in the range from equilibrium potential to potential at which corrosion current increase rapidly, 4) NCD layers give any unequivocal changes of potentials connected with crevice-pitting corrosion. Based on the shape of potentiodynamic characteristics can not be determined the accurate values of breakdown potential E_b . Analyzing the corrosion damages obtained for different polarization ranges it can be stated that for Rex samples E_b potential is within the range of 1.1 V-1.3 V, while the same potential for Panacea is in the range of 1.35 V-1.5 V [9].

To summarize briefly it can be stated that Rex and Panacea surface modification by NCD layers cause advantageous changes of corrosion parameters of these samples. Electrochemical reactions connected with corrosion processes would be postulated after additional investigations of elemental composition and structure of samples surface.

Acknowledgements

This work was supported by grant No. 3 T08C 036 27. The authors thank Prof. P. J. Uggowitzer and Böhler Edelstahl GmbH for PANACEA P558 alloy and J. Borowski - MEDGAL (Białystok) for Rex 734 alloy.

Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2002)
- [2] Thomann U. I., Uggowitzer P. J.: Wear-corrosion behavior of biocompatible austenitic stainless steel, *Wear*, 239, (2000), 48-58
- [3] Uggowitzer P. J., Wohlfromm H.: P.A.N.A.C.E.A. provides the answer to Ni allergy, *Metal Powder Report*, 53, (1998), 48-52
- [4] Pan J., Karlen C., Ulfvin C.: Electrochemical study of resistance to localized corrosion of stainless steels for biomedical applications, *J. Electrochem. Soc.*, 147, (2000), 1021-1025
- [5] Reclaru L., Lurf R., Eschler P.Y., Blatter A.: Meyer J.M.: Pitting, crevice and galvanic corrosion of REX stainless-steel/CoCr orthopedic implant material, *Biomaterials*, 23, (2002), 3479-3485

References

- [6] Rondelli G., Torricelli P., Fini M., Giardino R.: In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications, *Biomaterials*, 26, (2005), 739-744
- [7] Mitura S., Mitura A., Niedzielski P., Couvrat P.: Nanocrystalline Diamond Coatings. Nanotechnology in Material Science, Ed. S. Mitura, Elsevier (2000)
- [8] Kaczorowski W., Niedzielski P., Cłapa M., Mitura S.: Charakteryzacja warstw węglowych wytwarzanych metodą MW/RF PACVD, *Inżynieria Materiałowa*, 5, (2005), 239-241
- [9] Błaszczak T., Burnat B., Leniart A., Scholl H., Kaczorowski W.: Właściwości korozyjne bezniklowego stopu PANACEA P558 i wpływ warstw NCD na te właściwości, *Inżynieria Materiałowa - przyjęte do druku*