

BADANIA POTENCJODYNAMICZNE DRUTÓW ZE STALI NIERDZEWNYCH W ŚRODOWISKU PŁYNÓW USTROJOWYCH

JOANNA PRZONDZIOŃ^{1*}, WITOLD WALKE², KATARZYNA KULAK³

¹ POLITECHNIKA ŚLĄSKA W KATOWICACH,
KATEDRA MODELOWANIA PROCESÓW I INŻYNIERII MEDYCZNEJ,

² POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH,
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH

³ POLITECHNIKA ŚLĄSKA W KATOWICACH,
STUDENCKIE KOŁO NAUKOWE MEDITECH

* E-MAIL: JOANNA.PRZONDZIOŃ@POLSL.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 104-106]

Wprowadzenie

Biokompatybilność drutów stosowanych na implanty ortopedyczne związana jest z ich odpornością korozyjną oraz właściwościami fizykochemicznymi powierzchni [1,2]. Charakterystyki te w dużym stopniu uzależnione są od parametrów procesów obróbki cieplnej, przeróbki plastycznej oraz obróbki powierzchniowej drutu. Druty na implanty krótkotrwałe stosowane w chirurgii urazowej produkowane są najczęściej ze stali nierdzewnych typu Cr-Ni-Mo. Mogą być one przeznaczone na gwoździe śródszpikowe, druty do wiązania odłamów kostnych, elementy stabilizatorów zewnętrznych, czy też jako implanty stosowane w stabilizacji kręgosłupa.

W pracy przedstawiono wyniki badań odporności na korozję wżerową drutów wykonanych ze stali nierdzewnej X2CrNiMo 17-12-2 w środowisku płynów ustrojowych. Ustalono wpływ odkształcenia w procesie ciągnięcia oraz sposobu przygotowania powierzchni drutów na ich odporność korozyjną.

Metodyka badań

Odporność na korozję wżerową oceniano w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną z wykorzystaniem systemu do badań elektrochemicznych VoltaLab® PGP 201 [3-5]. Materiałem wyjściowym do badań była walcówka wykonana ze stali X2CrNiMo 17-12-2 (1.4404) średnicy 5,5 mm w stanie przesyconym. Walcówkę ciągniono do średnicy 1,35 mm. W trakcie realizacji procesu ciągnięcia odcinano próbki do badań korozyjnych. Celem usunięcia smarów oraz podkładów stosowanych podczas ciągnięcia próbki te następnie poddawano zabiegowi szlifowania oraz elektrolitycznego polerowania. Szlifowanie realizowano przy użyciu wodnego papieru ściernego o ziarnistości w zakresie 120÷500 ziaren/mm². Parametry polerowania podano w TABELI 1.

Badania korozyjne drutów przeprowadzono w roztworze Tyroda. Pomiarzy rozpoczęto od wyznaczenia potencjału korozyjnego E_{corr} . Kolejno zarejestrowano krzywe polaryzacji anodowej, a następnie wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał przebicia E_b , potencjał repasywacji E_{cp} , opór polaryzacyjny R_p , gęstość prądu korozyjnego i_{corr} a także szybkość korozji.

POTENTIODYNAMIC RESEARCH OF WIRES MADE OF STAINLESS STEELS IN THE ENVIRONMENT OF BODY FLUIDS

JOANNA PRZONDZIOŃ^{1*}, WITOLD WALKE², KATARZYNA KULAK³

¹ SILESIAŃ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN KATOWICE,
DEPARTMENT OF PROCESS MODELLING AND MEDICAL ENGINEERING

² SILESIAŃ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN GLIWICE,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS

³ SILESIAŃ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN KATOWICE,
STUDENT RESEARCH GROUP MEDITECH

* E-MAIL: JOANNA.PRZONDZIOŃ@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 104-106]

Introduction

Biocompatibility of wires used as orthopaedic implants is connected with their corrosion resistance and physicochemical properties of surface [1,2]. These characteristics depend to a great extent on parameters of heat treatment, plastic working and surface treatment of wire. Wires used as short term implants used in orthopaedic surgery are usually made of Cr-Ni-Mo stainless steels. These wires can be used as intramedullary nails, cerclage wires, parts of external stabilizers or implants used in spine stabilization.

In the study test the results of pitting corrosion resistance of wires of X2CrNiMo 17-12-2 stainless steel in environment of body fluids were shown. The influence of the deformation of wire in drawing process and surface preparation on the corrosion resistance was determined.

Research methods

Pitting corrosion resistance was evaluated on the ground of recording of anodic polarization curves with the use of potentiodynamic method. VoltaLab® PGP 201 system for electrochemical tests was applied [3-5]. Initial material was solutioned wire rod made of X2CrNiMo 17-12-2 (1.4404) steel with diameter of 5,5 mm. Wire rod was drawn up to diameter of 1,35 mm. After each drawing process samples were cut off to be put to corrosion tests. Samples were ground and electropolished in order to remove drawing lubricants and undercoaters. Grinding was performed with the use of emery paper (granularity: 120÷500 grain/mm²). TABLE 1 shows parameters of polishing.

TABELA 1. Skład roztworu i parametry procesu polerowania drutów.

TABLE 1. Solution composition and parameters of wires polishing.

Substancja Substance	Ilość Quantity	Parametry procesu Parameters of polishing
Kwas fosforowy Phosphoric acid	55-60%mas.	Temperatura / Temperature 60±1°C Gęstość prądu / Current density 40±1A/dm ² Czas / Time 4 min.
Kwas siarkowy Sulphuric acid	35-45%mas.	
Kwas szczawiowy Oxalic acid	40-60 g/dm ³	
Acetanilid Acetanilide	40-60 g/dm ³	
Inhibitor korozji Corrosion inhibitor	3 g/dm ³	

Wyniki badań

Badania elektrochemiczne przeprowadzone w roztworze Tyroda wykazały zróżnicowaną odporność drutów na korozję wżerową. Była ona zależna zarówno od odkształceniem zadawanego w procesie ciągnięcia, jak i od sposobu przygotowania powierzchni drutów. Wyniki badań korozyjnych drutów wykonanych ze stali X2CrNiMo 17-12-2 o powierzchni szlifowanej podano w TABELI 2, a elektrolitycznie polerowanych w TABELI 3.

Analiza wyników badań wskazuje, że najlepszą odpornością korozyjną charakteryzuje się walcówka w stanie przesyconym. Wzrost odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia drutu do wartości $\epsilon_c=2,81$ spowodował obniżanie się wartości potencjału korozyjnego, potencjału przebicia oraz oporu polaryzacji. Jednocześnie następował wzrost gęstości prądu korozyjnego i szybkości korozji. Tendencje te dotyczą zarówno drutów szlifowanych, jak i elektrolitycznie polerowanych.

Corrosion resistance tests were carried out in Tyrode solution. At the beginning of measurements corrosion potential E_{corr} was determined. Recording of anodic polarization curves was carried out, and then breakdown potential E_b , repassivation potential E_{rp} , polarization resistance R_p , corrosion current density i_{corr} and corrosion rate were determined on the basis of the obtained curves.

Results

Electrochemical tests carried out in Tyrode solution showed diversified pitting corrosion resistance of wires. Corrosion resistance depended on deformation in drawing process and surface preparation of wires. Results of pitting corrosion resistance tests of wires of X2CrNiMo 17-12-2 steel with ground surface are given in TABLE 2. TABLE 3 shows results of pitting corrosion resistance tests of electropolished wires.

TABELA 2. Wyniki badań odporności na korozję wżerową drutów szlifowanych.
TABLE 2. Results of pitting corrosion resistance tests of ground wires.

Średnica drutu d Diameter of wire d [mm]	Odształcenie logarytmiczne w procesie ciągnięcia ϵ_c Logarithmic deformation in drawing process ϵ_c	Potencjał Korozyjny E_{corr} Corrosion potential E_{corr} [mV]	Potencjał Przebiecia E_{np} Breakdown potential E_b [mV]	Opór Polaryzacyjny R_p Polarization resistance R_p [kΩcm ²]	Gęstość prądu korozyjnego i_{corr} Corrosion current density i_{corr} [μA/cm ²]	Szybkość korozji Corrosion rate corr [μm/year]
5,5	-	-15	+615	1000	0,026	0,46
4,3	0,49	-24	+657	888	0,029	0,52
3,0	1,21	-88	+621	843	0,030	0,54
2,5	1,58	-73	+557	640	0,040	0,71
2,2	1,83	-66	+504	540	0,048	0,86
2,0	2,02	-66	+460	529	0,049	0,85
1,85	2,18	-100	+440	434	0,059	1,05
1,65	2,41	-96	+354	438	0,059	1,04
1,45	2,67	-91	+304	459	0,057	1,00
1,35	2,81	-117	+274	378	0,069	1,21

TABELA 3. Wyniki badań odporności na korozję wżerową drutów elektrolitycznie polerowanych.
TABLE 3. Results of pitting corrosion resistance tests of electropolished wires.

Średnica drutu d Diameter of wire d, [mm]	Odształcenie logarytmiczne w procesie ciągnięcia ϵ_c Logarithmic deformation in drawing process ϵ_c	Potencjał korozyjny E_{corr} Corrosion potential E_{corr} [mV]	Potencjał przebicia E_{np} Breakdown potential E_b [mV]	Opór Polaryzacyjny R_p Polarization resistance R_p [kΩcm ²]	Gęstość prądu korozyjnego i_{corr} Corrosion current density i_{corr} [μA/cm ²]	Szybkość korozji Corrosion rate corr [μm/year]
5,5	-	+73	+896	1520	0,017	0,30
4,3	0,49	+7	+721	1030	0,025	0,44
3,0	1,21	+21	+605	1010	0,022	0,45
2,5	1,58	-14	+592	976	0,026	0,47
2,2	1,83	-55	+526	930	0,027	0,49
2,0	2,02	-51	+503	873	0,028	0,52
1,85	2,18	-70	+419	972	0,030	0,47
1,65	2,41	-70	+396	741	0,027	0,62
1,45	2,67	-80	+362	711	0,036	0,64
1,35	2,81	-123	+310	456	0,057	1,00

Przykładowo, wartość potencjału korozyjnego zmalała z $E_{\text{corr}}=-15\text{mV}$ (walcówka szlifowana) do $E_{\text{corr}}=-117\text{mV}$ (szlifowany drut 1,35 mm). Potencjał przebicia uległ obniżeniu z $E_{\text{np}}=+615\text{mV}$ do $E_{\text{np}}=+274\text{mV}$. Opór polaryzacyjny zmalał z $R_p=1000\text{k}\Omega\text{cm}^2$ do $R_p=378\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Gęstość prądu korozyjnego wzrosła z $i_{\text{corr}}=0,026\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ do $i_{\text{corr}}=0,069\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Zaobserwowano również wzrost szybkości korozji z $0,46\text{ }\mu\text{m/rok}$ (walcówka) do $1,21\text{ }\mu\text{m/rok}$ (drut średnicy 1,35 mm).

Proces polerowania elektrolitycznego spowodował poprawę odporności na korozję wżerową drutów. Stwierdzono, że potencjał korozyjny wzrasta z $E_{\text{corr}}=-15\text{mV}$ (walcówka szlifowana) do $E_{\text{corr}}=+73\text{mV}$ (walcówka polerowana). Potencjał przebicia wzrósł z $E_{\text{np}}=+615\text{mV}$ do $E_{\text{np}}=+896\text{mV}$, a opór polaryzacji z $R_p=1000\text{k}\Omega\text{cm}^2$ do $R_p=1520\text{k}\Omega\text{cm}^2$. W wyniku polerowania zmniejszeniu uległa gęstość prądu korozyjnego, jak również szybkość korozji.

Podsumowanie

Badania potencjodynamiczne przeprowadzone w roztworze Tyroda dostarczyły informacji o odporności na korozję wżerową drutów wykonanych ze stali nierdzewnej X2CrNiMo 17-12-2 przeznaczonych do wyrobu implantów kostnych. Najwyższą odpornością korozyjną charakteryzuje się walcówka w stanie przesyconym. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia następuje obniżenie właściwości korozyjnych drutów. Niezależnie od stosowanego odkształcenia na powierzchni drutów obserwowano korozję wżerową.

Badania potwierdziły zasadność stosowania zabiegów obróbki powierzchniowej drutów, których skutkiem jest polepszenie właściwości fizykochemicznych warstwy powierzchniowej. Przeprowadzone pomiary wykazały korzystny wpływ na odporność korozyjną drutów zastosowanego po zabiegu szlifowania procesu elektrolitycznego polerowania. Modyfikacja warstwy wierzchniej w znaczący sposób poprawiła biokompatybilność drutów. W następnej kolejności przewiduje się zrealizowanie badań odporności na korozję wżerową drutów, których powierzchnia po procesie szlifowania i elektrolitycznego polerowania poddana zostanie zabiegowi chemicznej pasywacji. Badania pozwolą na wyjaśnienie, w jakim stopniu utworzenie warstw pasywnych na powierzchni drutów charakteryzujących się zróżnicowanym umocnieniem odkształceniowym wpłynie na zmianę ich odporności na korozję elektrochemiczną.

The analysis of the obtained results show that the solutioned wire rod have the highest corrosion resistance among all investigated samples. The increase in deformation in drawing process to the value of $\epsilon_c=2,81$ caused the decrease in corrosion potential, breakdown potential and polarization resistance. The increase in corrosion current density and corrosion rate was observed. These characteristics concerns ground wires and polished wires as well.

For example, decrease in corrosion potential E_{corr} was observed, from the value of $E_{\text{corr}}=-15\text{mV}$ (ground wire rod) to the value of $E_{\text{corr}}=-117\text{mV}$ (ground wire with diameter of 1,35 mm). Decrease in breakdown potential was observed, from the value of $E_b=+615\text{mV}$ to the value of $E_b=+274\text{mV}$. Decrease in polarization resistance R_p was observed, from the value of $R_p=1000\text{k}\Omega\text{cm}^2$ to the value of $R_p=378\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Increase in corrosion current density was observed from the value of $i_{\text{corr}}=0,026\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ to the value of $i_{\text{corr}}=0,069\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Increase in corrosion rate was observed from the value of $0,46\text{ }\mu\text{m/year}$ (wire rod) to the value of $1,21\text{ }\mu\text{m/year}$ (wire with diameter of 1,35 mm).

Electropolishing improved pitting corrosion resistance of wires. The increase in corrosion potential was observed from the value of $E_{\text{corr}}=-15\text{mV}$ (ground wire rod) to the value of $E_{\text{corr}}=+73\text{mV}$ (polished wire rod). Increase in breakdown potential was observed from the value of $E_b=+615\text{mV}$ to the value of $E_b=+896\text{mV}$. Polarization resistance was observed from the value of $R_p=1000\text{k}\Omega\text{cm}^2$ to the value of $R_p=1520\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Polishing contributed to decrease in corrosion current density and corrosion rate.

Summary

Potentiodynamic tests carried out in Tyrode solution supplied information about pitting corrosion resistance of X2CrNiMo 17-12-2 stainless steel wires used in production of implants applied in orthopaedic surgery. The lowest corrosion resistance value was obtained for solutioned wire rod. Together with increase in deformation in drawing process, decrease in corrosion properties of wires was observed. Irrespective of deformation, pitting corrosion was observed on the surface of wires.

The research confirmed purposefulness of application of surface preparation that results in the improvement of physicochemical properties of surface layer. Measurements showed that electropolishing improves corrosion resistance of the tested wires. Biocompatibility was improved substantially due to surface modification. Pitting corrosion tests of wire whose surface, after grinding and electropolishing, will be subject to chemical passivation, are planned next. They will help to explain to what extent passive layers on the surface of wire characterised by diversified strain hardening influence their electrochemical corrosion resistance.

Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [2] Marciniak J.: Perspectives of employing of the metallic biomaterials in the reconstruction surgery. Engineering of Biomaterials 1, 1997, s. 12-20.
- [3] Baszkiewicz J., Kamiński M.: Korozja materiałów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006.

References

- [4] Zajt T.: Metody woltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Wyd. Gdańskie Sp. z o.o., Gdańsk 2001.
- [5] Kajzer W., Krauze A., Walke W., Marciniak J.: Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 18, 2006, Nr 1-2, s. 115-118.