

Náchylnost k nerovnoměrným formám koroze slitin na bázi kobaltu a niklu užívaných v bioaplikacích

Susceptibility of cobalt and nickel based alloys for bioapplication to nonuniform forms of corrosion

Výstrčil J., Fojt J., Moravec H., Joska L.

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

E-mail: jiri.vystrcil@vscht.cz

Kobaltové a niklové slitiny jsou běžně používaným materiálem v zubním lékařství. Jedním z důvodů použití je snaha o nahrazení slitin drahých kovů, jejichž cena neustále vzrůstá. Slitiny navíc v porovnání se zlatem a jeho slitinami dosahují vyšších modulů pružnosti, což umožňuje zmenšení hmotnosti dentálních prací při zachování stejných pevnostních charakteristik. Práce byla zaměřena na studium korozního chování komerčně dostupných slitin niklu a kobaltu užívaných v bioaplikacích. Byla studována náchylnost k nerovnoměrným formám koroze a posouzen vliv mikrostruktury na charakter korozního napadení. Korozní chování slitin bylo hodnoceno v modelových tělních tekutinách s použitím elektrochemických technik. Materiály s výjimkou niklové slitiny s obsahem ceru vykazovaly dobrou korozní odolnost při potenciálech odpovídajících oxidačně redukčním potenciálům prostředí lidského organismu. Výrazná korozní aktivita niklové slitiny s obsahem ceru byla dána přítomností neušlechtilé fáze bohaté na cer. Bylo prokázáno, že mikrostrukturní heterogenita studovaných materiálů má vliv na korozní chování.

Cobalt-nickel alloys are a normally used material in dentistry. One of the reasons is the attempt to replace alloys of precious metals, the price of which keeps growing. Moreover, compared to gold and its alloys, the alloys achieve higher flexibility modules, which enable reduction of weights of dental works while retaining the same strength properties. The study focused on corrosion behaviour of commercially available cobalt and nickel alloys utilised in bio-applications. The susceptibility to non-uniform types of corrosion was studied and the impact of a microstructure on the character of corrosion was assessed. Corrosion behaviour of alloys was evaluated in a model body fluid, using electrochemical techniques. Except for a nickel alloy containing cerium, materials showed good corrosion resistance at potentials corresponding to red-ox potentials of human body. The significant corrosion activity of the nickel alloy containing cerium resulted from the presence of non-noble phase rich in cerium. It was demonstrated that the microstructure heterogeneity of the studied materials affected corrosion behaviour.

ÚVOD

Kobaltové a niklové slitiny jsou běžně používaným materiálem v zubním lékařství na výrobu korunek, můstků a implantátů [1]. Intenzivní vývoj těchto materiálů probíhá ve snaze možného nahrazení slitin drahých kovů, jejichž cena neustále vzrůstá. Slitiny navíc v porovnání se zlatem a jeho slitinami dosahují vyšších modulů pružnosti, což umožňuje zmenšení hmotnosti dentálních prací při zachování stejných pevnostních charakteristik.

Slitiny kromě základního kovu obsahují legující prvky, zlepšující mechanické vlastnosti a zajišťující dobrou korozní odolnost a s tím související biokompatibilitu [2]. Korozní odolnost je založena na tvorbě stabilní oxidické pasivní vrstvy. Stabilita pasivního stavu, popřípadě rychlost repasivace v místě porušení pasivní vrstvy, je jedním ze základních hodnotících parametrů korozního chování.

Mezi hlavní legující prvky slitin patří chrom a molybden. Chrom určuje tvorbu stabilní pasivní vrstvy, molybden mimo jiné zvyšuje odolnost k nerovnoměrným formám koroze [3]. I přes velmi nízkou korozní rychlost v pasivitě je do lidského těla dávkováno určité množství kovů v podobě korozních produktů. Vzhledem k tomu, že dentální práce jsou v přímém styku s měkkou tkání, může v případě vyšší citlivosti organismu na uvolňující se prvky docházet k nežádoucím alergickým reakcím [4]. Hlavním uvolňujícím se prvkem je nikl, v menší míře i chrom a molybden, které jsou považovány za méně nebezpečné [5].

Podmínkou dobré korozní odolnosti není pouze dostatečně vysoký obsah chromu a molybden, ale svou roli hraje i homogenita materiálu a stav povrchu. Slitiny jsou z důvodu vysoké tvrdosti zpracovávány převážně odléváním. Strukturní změny plynoucí z procesu odlévání mohou negativním způsobem ovlivňovat tvorbu pasivní vrstvy a vést k lokálnímu poklesu ochranného účinku.

V práci byla studována náchylnost niklových a kobaltových slitin k nerovnoměrným formám koroze v modelových tělních tekutinách. Byl studován též vliv mikrostruktury na charakter korozního napadení.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V práci bylo testováno chování čtyř komerčně dostupných slitin. Jednalo se o slitiny na bázi prvků nikl, chrom a molybden NiCr27Mo6Si a NiCr23Mo11SiCe (v článku kódově označeny NiCrMo 1 a 2) a materiály obsahující kobalt, chrom, molybden - CoCr30Mo8NiFe a CoCr24Mo10WSi (v článku kódově označeny CoCrMo 1 a 2). Chemické složení je uvedeno v Tab. 1.

Pro analýzu mikrostruktury byl povrch vzorků broušen a leštěn (diamantová pasta D0,7). Kobaltové slitiny byly leptány roztokem kyseliny dusičné, chlorovodíkové a chloridu železitého. V případě niklových slitin se jednalo o vodný roztok kyseliny pikrové, etanolu a kyseliny octové. Pro mikroskopickou studii byl použit rastrovací elektronový mikroskop Tescan VEGA 3 LMU s EDS analyzátozem Oxford Instruments INCA 350.

Pro elektrochemická měření byl použit potenciostat Gamry Reference 600. Potenciál byl měřen proti referenční chloridostříbrné elektrodě s koncentrací chloridu draselného 3 mol l⁻¹ (ACLE). Všechna elektrochemická měření proběhla při teplotě 37 °C.

Jako expozičního prostředí byl použit standardní fosfátem pufovaný solný roztok (PBS) s rovnovážným obsahem kyslíku a modelový roztok slin (MTZ) 30 minut probublávaný vzduchem s 10 obj. % CO₂, konečně pH=6,8 [6]. V části měření byl použit modelový roztok slin bez obsahu thiokyanatanu draselného (MTZ-KSCN). Složení elektrolytů je uvedeno v tabulce Tab. 2.

Před každým měřením byl povrch vzorků broušen brusným papírem P1200, odmaštěn v komerčním de-

tergentu a acetonu v ultrazvukové lázni, následoval oplach destilovanou vodou. Na vzorcích tvaru válce průměru 8 mm a délky 20 mm byla v případě hodnocení náchylnosti k nerovnoměrným formám koroze vytvořena bezprostředně před měřením štěrbiná pomocí o-kroužku (Viton).

V prostředí PBS byly potenciodynamické křivky měřeny po jednodinové stabilizaci samovolného korozního potenciálu (E_{kor}). Poté následovala polarizace rychlostí 0,5 mV s⁻¹ od -100 mV/ E_{kor} do 1000 mV/ACLE.

Náchylnost zkoumaných slitin k nerovnoměrným formám koroze byla měřena potenciostatickou polarizací podle normy ASTM F 746-04 [7]. Polarizační potenciál byl po prvních testech na 700 mV/ACLE. Při normou požadované polarizaci na 800 mV/ACLE již docházelo k rozkladu prostředí. Měření probíhalo tak, že po jednodinové stabilizaci samovolného korozního potenciálu byl vzorek 900 s polarizován na potenciálu 700 mV/ACLE. V případě lokálního napadení, indikovaného nárůstem proudu, následovala zpětná polarizace na -250 mV/ACLE.

Další použitou technikou k určení náchylnosti slitin k nerovnoměrným formám koroze, byla krokově realizovaná potenciostatická polarizační měření. Po jednodinové stabilizaci samovolného korozního potenciálu byl vzorek polarizován od 0 mV/ACLE do 700 mV/ACLE v krocích po 100 mV s třicetiminutovou výdrží na dané hodnotě.

VÝSLEDKY A DISKUZE

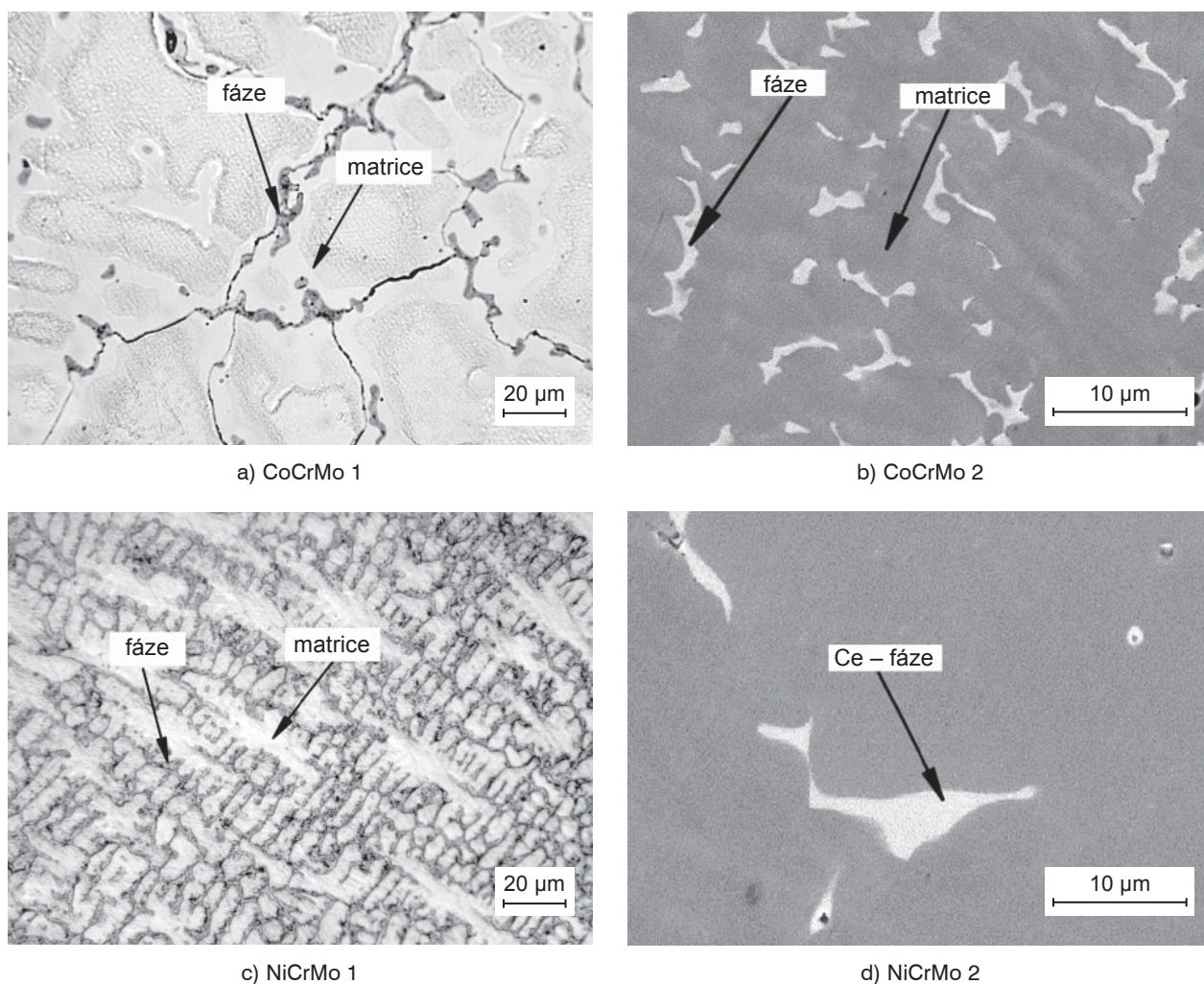
Mikrostruktura studovaných materiálů je uvedena na Obr. 1. Materiály obsahují rovnoměrně rozložené fáze v dendritické matici. Fáze do sebe koncentrují převážně chrom a molybden a ochuzují tak okolní matici o prvky, které mají pozitivní vliv na korozní chování.

Tab. 1. Složení studovaných slitin (hm.%) / *Composition of studied materials*

Slitina	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	W	Si	Ce	Nb	C
CoCrMo1 (CoCr30Mo8NiFe)	61,6	29,7	7,5	0,5	0,3	–	–	–	–	0,04
CoCrMo2 (CoCr24Mo10WSi)	60,4	23,6	9,6	–	–	4,7	1,6	–	–	0,03
NiCrMo1 (NiCr27Mo6Si)	–	27,2	6,0	64,9	–	–	1,9	–	–	–
NiCrMo2 (NiCr23Mo11SiCe)	–	23,1	10,5	63,2	0,4	–	1,5	0,7	0,6	–

Tab. 2. Složení elektrolytů (g l⁻¹) / *Composition of electrolytes*

Model	NaCl	KCl	Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O	KH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	KSCN
PBS	8,0	0,2	1,15	0,2	–	–
MTZ	1,5	–	0,5	–	1,5	–
MTZ-KSCN	1,5	–	0,5	–	1,5	0,5



Obr. 1. Mikrostruktura studovaných materiálů: a) CoCrMo 1, b) CoCrMo 2, c) NiCrMo 1, d) NiCrMo 2
 Fig. 1. Microstructure of studied materials: a) CoCrMo 1, b) CoCrMo 2, c) NiCrMo 1, d) NiCrMo 2

Jak bylo výše uvedeno, je chrom hlavní složkou tvořící pasivní vrstvu a spolu s molybdenem jsou významnými nositeli korozní odolnosti. Strukturální heterogenity proto vedou ke vzniku oblastí se zhoršenými korozními vlastnostmi. Ve struktuře materiálu NiCrMo2 se vyskytovaly neušlechtilé fáze obsahující cer a křemík. Jejich složení a složení matrice těchto vzorků je uvedeno v Tab. 3.

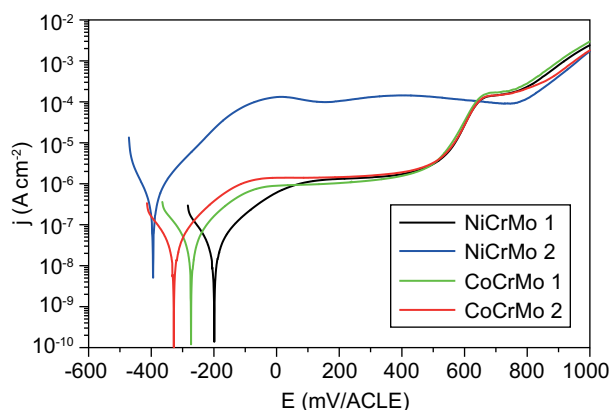
Průběh potenciodynamických křivek ukázal, že studované materiály vykazují v širokém rozmezí potenciálů oblast stabilní pasivity (Obr. 2). Při potenciálu nad 500 mV/ACLE dochází k nárůstu pasivního proudu, materiály přecházejí do transpasivního stavu. Při potenciálech na úrovni 800 mV/ACLE se na křivky superponuje další elektrochemický děj - rozklad prostředí. Materiál NiCrMo2 vykazoval ve srovnání s ostatními slitinami řádově vyšší úroveň pasivního proudu. V tomto případě docházelo k přednostní korozi cerových fází a tato skutečnost vedla k nárůstu pasivního proudu.

Tab. 3. Chemické složení strukturálních fází a matrice (hm.%) /
 Chemical composition of phases and matrix (wt. %)

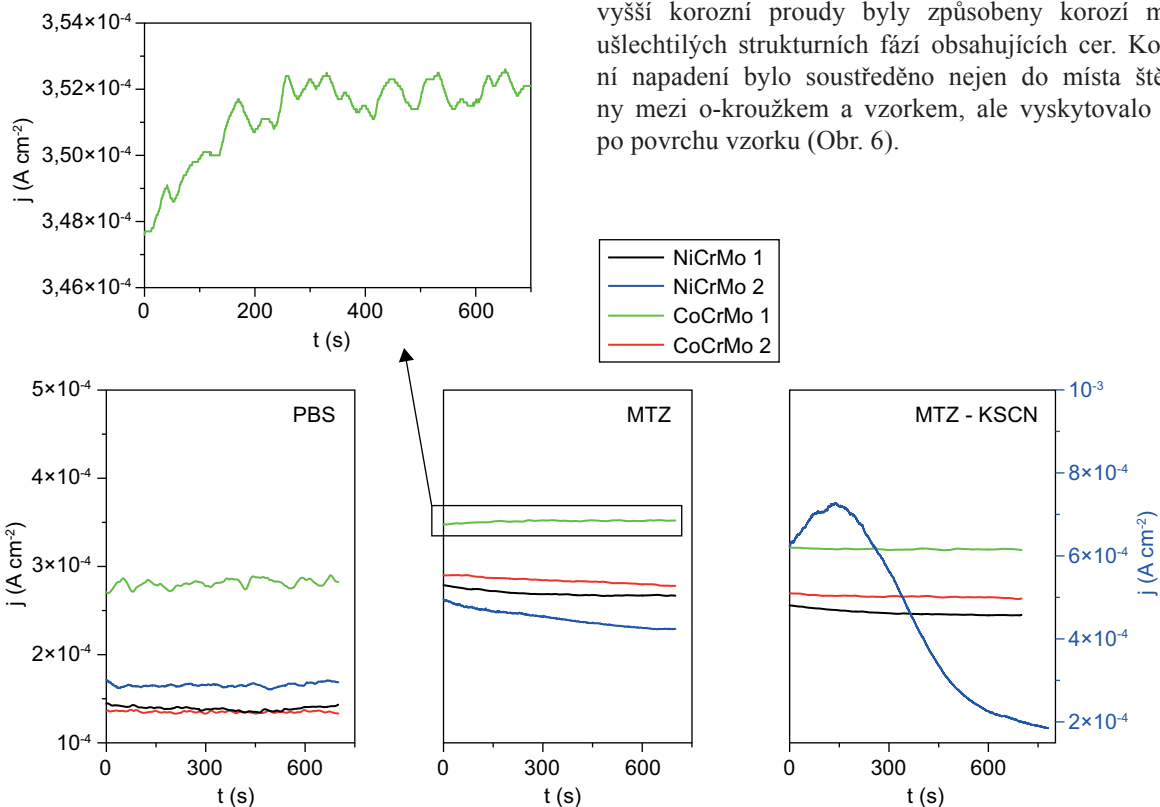
		Cr	Mo	Ce	Si
CoCrMo1	matrice	28,8	5,9	–	–
	fáze	41,3	23,1	–	–
CoCrMo2	matrice	23,9	8,4	–	–
	fáze	23,1	16,3	–	–
NiCrMo1	matrice	27,7	4,6	–	–
	fáze	34,3	11,9	–	–
NiCrMo2	matrice	23,9	10,2	–	1,0
	fáze	12,4	6,2	11,0	4,2

Při potenciostatické polarizaci vzorků na 700 mV/ACLE dle ASTM normy nebylo zaznamenáno selhání pasivní vrstvy ve štěrbině pod o-kroužkem. Oscilace proudu během polarizace (Obr. 3) jsou pravděpodobně

odrazem plošného napadení povrchu vzorku soustředěného do míst s nižší korozní odolností. Materiál NiCrMo2 obsahuje fáze bohaté na cer, v ostatních materiálech byly detekovány fáze se zvýšenou koncentrací chromu a molybdenu, což mělo zákonitě za následek pokles korozní odolnosti přilehlé matrice. Při potenciálu 700 mV/ACLE se tyto materiály nacházejí ve stavu transpaktivy (Obr. 2). Z tohoto důvodu dochází spíše k celkové korozi a ne k lokálnímu porušování pasivní vrstvy. I v tomto případě se pravděpodobně uplatňuje



Obr. 2. Potenciodynamické křivky
Fig. 2. Potentiodynamic curves

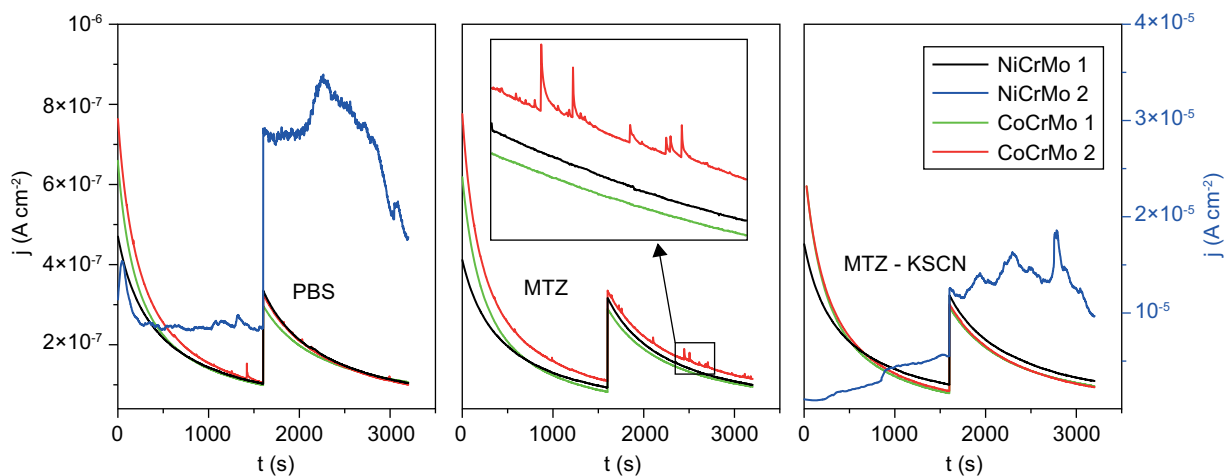


Obr. 3. Potenciostatická polarizace 700 mV/ACLE
Fig. 3. Potentiostatic polarization at 700 mV/ACLE

heterogenita zkoumaných materiálů. Testy dle ASTM normy nemohly proto být u studovaných slitin úspěšné.

Výsledky měření s krokovou změnou potenciálu jsou shrnuty v Obr. 4. Při potenciálech do 500 mV/ACLE se studované materiály nacházely v oblasti pasivity (Obr. 2). Potenciostatická polarizace vede za normálních okolností k exponenciálnímu poklesu proudu danému tvorbou a stabilizací pasivní vrstvy. V průběhu expozic však docházelo ke krátkodobým nárůstům proudu s jeho následným exponenciálním poklesem. Toto chování je důsledkem vzniku metastabilních poruch pasivní vrstvy, které jsou ihned repasivovány. To znamená, že systém je, byť s problémy, schopen pasivní stav udržet. K iniciaci metastabilně korodujících míst docházelo v uměle vytvořené štěrbině mezi o-kroužkem a vzorkem. Po expozici bylo na vzorcích pod o-kroužkem prokazatelné korozní napadení (Obr. 5a) V několika případech se na exponovaných vzorcích zachytily bublinky vzduchu, které se také uplatnily jako centra pro vznik lokalizovaného korozního napadení (Obr. 5b).

Krokově realizovaná potenciostatická měření proběhla ve všech třech typech prostředí (PBS, MTZ, MTZ-KSCN). U studovaných materiálů nebyl měřením prokázán vliv elektrolytu na charakter korozního napadení. Materiály se nacházely do potenciálu 500 mV/ACLE ve všech elektrolytech v oblasti pasivity s výjimkou slitiny NiCrMo2, u které docházelo i při nižších potenciálech ke značné korozní aktivitě (Obr. 4). Řádově vyšší korozní proudy byly způsobeny korozi méně ušlechtilých strukturních fází obsahujících cer. Korozní napadení bylo soustředěno nejen do místa štěrbiny mezi o-kroužkem a vzorkem, ale vyskytovalo se i po povrchu vzorku (Obr. 6).



Obr. 4. Potenciostatická polarizace 0, 100 mV/ACLE
 Fig. 4. Potentiostatic polarization at 0 and 100 mV/ACLE

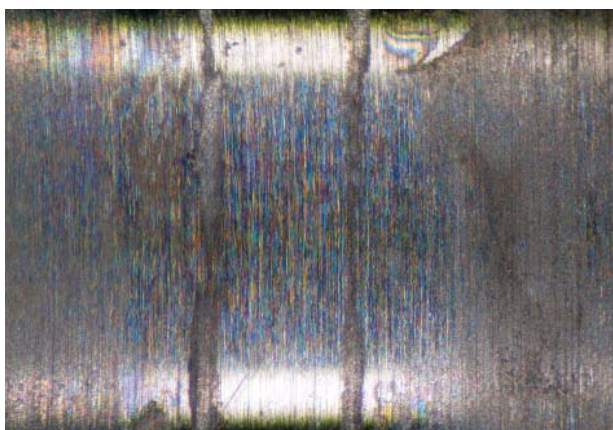


a) NiCrMo 1

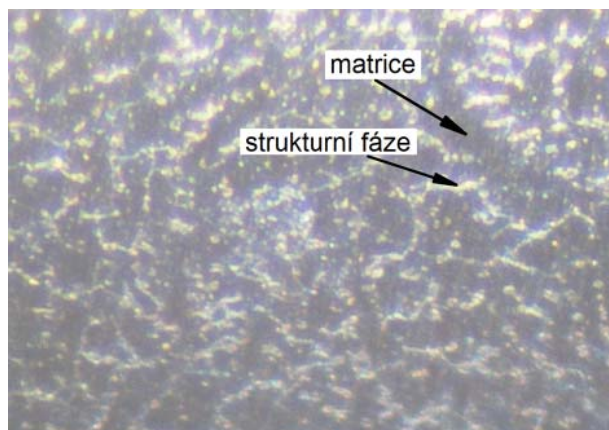


b) CoCrMo 2

Obr. 5. Štěrbinová koroze a) pod o-kroužkem b) pod bublinou
 Fig. 5. Crevice corrosion under a) o-sealing and b) bubble



Obr. 6. Stav povrchu materiálu NiCrMo 2 po krokové potenciostatické expozici
 Fig. 6. Surface state of NiCrMo 2 after step potentiostatic polarization



Obr. 7. Stav povrchu materiálu CoCrMo 1 po krokové potenciostatické expozici
 Fig. 7. Surface state of CoCrMo 1 after step potentiostatic polarization

Polarizací na potenciály nad 500 mV/ACLE se systém dostává do oblasti nestability pasivního stavu a lokální porušování pasivní vrstvy ve štěrbinách je překryto plošnou korozí. V našem případě došlo ke zvýraznění ušlechtilých strukturních fází bohatých na chrom a molybden. Oblasti v jejich okolí, ochuzené o pasivující prvky chrom a molybden, byly vyleptány pod reliéf strukturních fází. To je dokumentováno na Obr. 7.

ZÁVĚR

Do úrovně potenciálu 500 mV/ACLE byly studované materiály v oblasti pasivity. Naměřené závislosti však vykazovaly lokální metastabilní porušování pasivní vrstvy v uměle vytvořené štěrbině. Nad potenciálem 500 mV/ACLE bylo lokální porušování pasivní vrstvy ve štěrbině překryto korozním dějem na celém povrchu vzorku. Koroze se soustředila do míst v okolí strukturních fází, ve kterých byl prokázán nárůst koncentrace chromu a molybdenu ve srovnání s matricí.

Slitiny CoCrMo 1, CoCrMo 2 a NiCrMo 1 vykazovaly dobrou korozi odolnost při potenciálech odpovídajících oxidačně redukčním potenciálům prostředí lidského organismu, tj. až do hodnoty 400 mV/ACLE. Na základě výsledků je zřejmé, že odstranění heterogenit ve struktuře homogenizačním žiháním by vedlo k dalšímu zvýšení jejich korozi odolnosti.

Materiál NiCrMo 2 vykazoval výraznou korozi aktivitu i při nižších potenciálech, což bylo dáno při-

tomností neušlechtilé fáze bohaté na cer. Z tohoto hlediska není možné doporučit uvedenou slitinu pro bio-aplikace.

Poděkování

Práce proběhly v rámci řešení grantu NT/12206-4 (IGA MZdČR).

LITERATURA

1. Saji, S.; Choe, H. Ch. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2009**, *19* (4), 785–790.
2. Reclaru, L.; Unger, R. E.; Kirkpatrick, C. J.; et al. Ni-Cr based dental alloys; Ni release, corrosion and biological evaluation. *Mater. Sci. Eng., C* **2012**, *32* (6), 1452–1460.
3. Wylie, Ch. M.; Shelton, R. M.; Fleming, G. J. P.; et al. Corrosion of nickel-based dental casting alloys. *Dental Materials* **2007**, *23* (6), 714–723.
4. Hansen, M. B.; Johansen, J. D.; Menne, T., Chromium allergy: significance of both Cr(III) and Cr(VI). *Contact Dermatitis*. **2003**, *49*, 206-212.
5. Petruželka, J. Nanostrukturní titan – nový materiál pro dentální implantáty. *Česká stomatologie*. **2006**, vol. 106, no. 3, p. 72–77.
6. Marek, M., Interactions between dental amalgams and the oral environment. *Advances in dental research*. **1992**, *6*, 100–9.
7. ASTM: F 746-04. *Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials*. 2004. 6 p. 2004. 6 p.