

Jan MARCINIAK,

Instytut Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Zbigniew PASZENDA, Jacek BOBA

Główny Instytut Górnictwa w Katowicach

WPLYW WARSTWY PASYWNEJ I KOMPOZYTOWEJ NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ IMPLANTATÓW ZE STALI Cr-Ni-Mo

Streszczenie. Zbadano odporność na korozję wżerową warstwy pasywnej oraz pasywnej i diamentopodobnej wytworzonych na stali AISI 316L w roztworze fizjologicznym Tyroda. Zbadano również odporność stali pokrytej wymienionymi warstwami na korozję naprężeniową we wrzącym roztworze $MgCl$ i w roztworze Tyroda.

Summary. The resistance of passive and composite passive and diamond-like carbon layers to be formed on AISI 316L steel to pitting corrosion in Tyrod's physiological solution was investigated. The resistance of AISI 316L steel coated with these layers to stress corrosion in boiling solution of 42% $MgCl_2$ and in Tyrod's physiological solution was studied too.

Zusammenfassung. Es wurde die Korrosionsbeständigkeit des AISI 316L Stahls mit einer passiver Schicht und einer diamentähnlicher Schicht in physiologischer Tyrod-Lösung untersucht. In den Untersuchungen wurde hauptsächlich die Lochfrasskorrosion beachtet. Auch wurde die Beständigkeit des Stahls mit den obenerwähnten Schichten auf die Spannungsrissskorrosion untersucht. In diesem Bereich wurden die Untersuchungen sowohl in der siedender $MgCl$ -Lösung als auch in der Tyrod-Lösung durchgeführt.

1. WSTĘP

Stal AISI 316L jest powszechnie stosowana w chirurgii kostnej na implantaty krótkotrwałe [1]. Odporność korozyjną determinuje struktura oraz jej warstwa wierzchnia [2]. Stal ta posiada strukturę austenitu o określonym stopniu umocnienia, w której mogą wystąpić także niekorzystne wydzielenia węglików $M_{23}C_6$. Poprzez kształtowanie struktury zabiegami technologicznymi nie udaje się osiągnąć zasadniczej poprawy odporności korozyjnej i biotolerancji [3]. Aktualnie wysiłki badaczy koncentrują się na uszlachetnianiu powierzchni warstwami pasywnymi lub też kompozytowymi. Warstwy te poprawiają wyraźnie odporność korozyjną, a przez to zmniejsza się ryzyko powikłań pooperacyjnych [3-6].

2. BADANIA WŁASNE

Badania przeprowadzono na próbkach ze stali chromowo-niklowo-molibdenowej 00H17N14M2APr, o składzie chemicznym zgodnym z BN-86/06555-05 (tabl. 1) w stanie zgniecionym (po 30% gnioicie) i przesyconym (tabl. 2).

Tablica 1

Skład chemiczny stali 00H17N14M2APr

Gatunek stali	Zawartość pierwiastków, [%]							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
00H17N14M2APr (AISI 316L)	0.03	036	1.0	0.015	0.003	17.3	13.5	2.2

Tablica 2

Własności mechaniczne stali 00H17N14M2APr

Stan stali	R_m [Mpa]	$R_{0.2}$ [Mpa]	A_5 [%]
przesycony	667	270	48
zgnieciony	1020	876	19

Próbki po wstępnej obróbce i szlifowaniu z chropowatością $40 \div 60 \mu\text{m}$ poddano polerowaniu elektrolitycznemu w roztworze kwasu ortofosforowego, siarkowego z dodatkiem acetanilidu i kwasu szczawiowego, a następnie pasywowano w roztworze kwasu azotowego (wg technologii opracowanej w Instytucie Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej) [3]. Warstwę diamentopodobną wytworzono przez implantację jonową (wg technologii opracowanej w Instytucie Metaloznawstwa i Technologii Metali Politechniki Łódzkiej) [3]. Badania odporności próbek na korozję wżerową przeprowadzono metodą potencjodynamiczną w roztworze Tyroda o temperaturze 37-1 C.

Badania wykonano za pomocą zestawu Tacussel. Szybkość zmiany potencjału wynosiła 150 mV/min. Wszystkie potencjały mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). W badaniach określono wartości: potencjału przebicia (E_{np}), potencjału repasywacji (E_{cp}), gęstość prądu w zakresie pasywnym (i_p), gęstość prądu przy potencjale równym 600 mV oraz stopień skorodowania próbki (tabl.3).

Tablica 3

Wyniki badań potencjodynamicznych stali 00H17N14M2APr w roztworze Tyroda

Stan powierzchni próbki	E_{np} [mV]	E_{cp} [mV]	i_p [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	i_{600V} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Stopień skorodowania
polerowana z warstwą diamentopodobną	+220 – +355	-225 – -245	0.1 – 5.0	0.5×10^3 – 20×10^3	około 3000 wżerów/ cm^2
polerowana i pasywowana	+900 – +1020	+150 – +50	0.01 – 1.0	0.1 – 0.8	pojedyncze wżery
polerowana, pasywowana z warstwą diamentopodobną	+950 – +1090	+370 – -80	0.02 – 0.8	0.1 – 0.5	około 50 wżerów/ cm^2

Badania odporności na korozję naprężeniową prowadzono przy stałym ogólnym odkształceniu oraz przy stałej szybkości rozciągania. Pierwszy rodzaj badań zrealizowano na płaskich próbkach polerowanych i pasywowanych. Próbki te były eksponowane przez okres 2 lat w roztworze Tyroda o temperaturze pokojowej. Próbki odkształcono przy założonych wartościach naprężenia odpowiadających 0,8, 1, 1,2 umownej granicy plastyczności $R_{0,2}$. W celu ustalenia ewentualnego wpływu powłoki diamentopodobnej na proces pękania korozyjnego przeprowadzono badania przy stałej szybkości rozciągania. Badania przy stałej szybkości rozciągania prowadzono we wrzącym 42% roztworze wodnym $MgCl_2$ oraz w glicerynie przy temperaturze 154 °C.

Tablica 4

Wyniki badań odporności na korozję naprężeniową stali 00H17N14M2APr w warunkach rozciągania ze stałą szybkością.

Stan powierzchni próbki po polerowaniu	Gliceryna $t=154\text{ }^{\circ}\text{C}$		42 % $MgCl_2$ $t=154\text{ }^{\circ}\text{C}$		$K_{\sigma} = \frac{\sigma_{kmax}}{\sigma_{omax}}$	$K_{\tau} = \frac{\tau_k}{\tau_0}$
	Naprężenie maksymalne σ_{omax} [MPa]	Czas do zerwania próbki τ_0 [h]	Naprężenie maksymalne σ_{kmax} [MPa]	Czas do zerwania próbki τ_k [h]		
	862.3	14.9	736.8	12.5	0.85	0.84
pasywowa- na	---	---	563.7	11.16	0.65	0.75
pasywowa- na z warstwą diamen- topodobną	---	---	552	11.08	0.64	0.74

Zastosowano próbki walcowe o średnicy 3 mm i długości pomiarowej 15 mm. Rozciąganie prowadzono ze stałą szybkością wynoszącą 1.44×10^{-4} mm/s na urządzeniu skonstruowanym w Instytucie Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jako kryterium odporności na korozję naprężeniową zastosowano wskaźniki K_{σ} i K_{τ} wyrażające odpowiednio stosunek maksymalnego naprężenia rozciągającego w środowisku korozyjnym σ_{kmax} do maksymalnego naprężenia rozciągającego w środowisku obojętnym σ_{omax} oraz stosunek czasu do zerwania próbek w środowisku korozyjnym τ_k i w środowisku obojętnym τ_0 (tabl. 4).

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu sposobu obróbki powierzchni stali 00H17N14M2Apr (tabl. 1) na jej odporność korozyjną w płynie fizjologicznym. Badania potencjodynamiczne potwierdziły ścisłą zależność pomiędzy sposobem przygotowania powierzchni próbek a ich odpornością na korozję wżerową w roztworze Tyroda (tabl. 3). Nałożenie warstewki diamentopodobnej na powierzchnię polerowaną i pasywowaną zwiększa wartości potencjałów przebicia ponad trzykrotnie w stosunku do próbek polerowanych z warstwą diamentopodobną. O dużej odporności tak przygotowanej powierzchni świadczą również wartości gęstości prądów w zakresie pasywnym, jak i przy potencjale równym 600mV. Przeprowadzone badania odporności na korozję naprężeniową przy stałym ogólnym odkształceniu na próbkach polerowanych i pasywowanych nie wykazały śladów korozji naprężeniowej. W celu określenia wpływu warstewki węglowej na proces korozji naprężeniowej przeprowadzono badania ze stałą szybkością rozciągania. Przyspieszone badania we wrzącym MgCl wykazały, że warstwa diamentopodobna w minimalnym stopniu zwiększa skłonność tej stali do korozji naprężeniowej. Wskaźniki kryterialne K_{σ} i K_{τ} dla próbek pokrytych warstwą diamentopodobną maleją o wartość równą 0.01 w stosunku do wartości tych wskaźników dla próbek polerowanych i pasywanych.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- proponowany proces uszlachetniania powierzchni stali 00H17N14M2Apr poprzez elektropolerowanie, pasywację i wytworzenie warstwy diamentopodobnej gwarantuje uzyskanie bardzo dobrej odporności na korozję wżerową tej stali w roztworze fizjologicznym Tyroda,
- węglowa warstwa diamentopodobna stanowi dodatkową barierę dla ewentualnej migracji produktów korozji implantatu do organizmu,
- warstwa diamentopodobna w minimalnym stopniu intensyfikuje korozję naprężeniową stali 00H17N14M2Apr we wrzącym chlorku magnezu.

LITERATURA

- [1] Marciniak J.: Stopy stosowane w chirurgii kostnej. *Wiadomości Hutnicze*, 1986, 6, s.103.
- [2] Marciniak J.: Problemy stosowania stali Cr-Ni-Mo w chirurgii kostnej. *Przegląd Mechaniczny*, 1988, 8, s.5.
- [3] Marciniak J. i inni: Biomechaniczne, metaboliczne, bioelektroniczne i kliniczne aspekty złamań. Praca badawcza Instytutu Metaloznawstwa Pol.Śląskiej, Gliwice 1986-1990.
- [4] Marciniak J., Nawrat G.: Zagadnienia odporności korozyjnej implantatów ze stali Cr-Ni-Mo. Mater. Ogólnopolskiej Konferencji Biomechaniki, Gdańsk 1987, s.521.
- [5] Szczurek Z., Koczy B., Myrcik H.: Ocena biotolerancji implantatów ze stali Cr-Ni-Mo. Mater. Ogólnopolskiej Konferencji Biomechaniki. Gdańsk 1987, s.537.
- [6] Marciniak J., Koczy B., Myrcik H.: Tendencje rozwojowe implantatów z tworzyw metalicznych. *Przegląd Mechaniczny*, 1989, 13, s.16.

INFLUENCE OF THE PASSIVE AND COMPOSITE LAYERS ON CORROSION RESISTANCE OF Cr-Ni-Mo STEEL IMPLANTS

Abstract

The aim of carried out investigations was to determine the influence of the processing procedure of AISI 316L steel (tabl.1) with a different hardening (tabl.2) on its corrosion resistance in Tyrod's physiological solution. The potentiostatic and potentiodynamic investigations confirmed a close dependence on preparation procedure of the steel layer and on its resistance to pitting corrosion in Tyrod's solution (tabl.3). To put a diamond-like layer on a polished and passivated surface - in comparison with only polished samples with a diamond-like layer - increases even three times the breakdown potential values. About the high resistance of so prepared surface gives evidence the values of current densities in a passive range as well as a potential equal to 600 mV. The carried out investigations of stress corrosion resistance of polished and passivated samples with a constant general deformation have not shown traces of stress corrosion. To determine the effect of a diamond-like layer on the stress corrosion process investigations were carried out with a constant tension speed. Accelerated investigations in a boiling MgCl solution have shown that a diamond-like layer only slightly increases the inclination to stress corrosion of the steel. Indexes K and K of samples coated with a diamond-like layer decrease to a value equal to 0.01 compared with values of these indexes for polished and passivated samples (tabl.4).

Recenzent: Prof. Krzysztof Kędzior

Wpłynęło do redakcji w styczniu 1992