

# ODPORNOŚĆ KOROZYJNA DRUTÓW WYKONANYCH ZE STALI X2CrNiMo 17-12-2

**Roksana POLOCZEK, Krzysztof NOWACKI**

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono wpływ odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia oraz sposobu przygotowania powierzchni na odporność drutów na korozję wżerową. Przeprowadzono badanie korozji elektrochemicznej drutów wykonanych ze stali X2CrNiMo17-12-2 (316L) przeznaczonych na implanty urologiczne.

**Słowa kluczowe:** implanty, korozja elektrochemiczna, odkształcenie

## 1. Wstęp

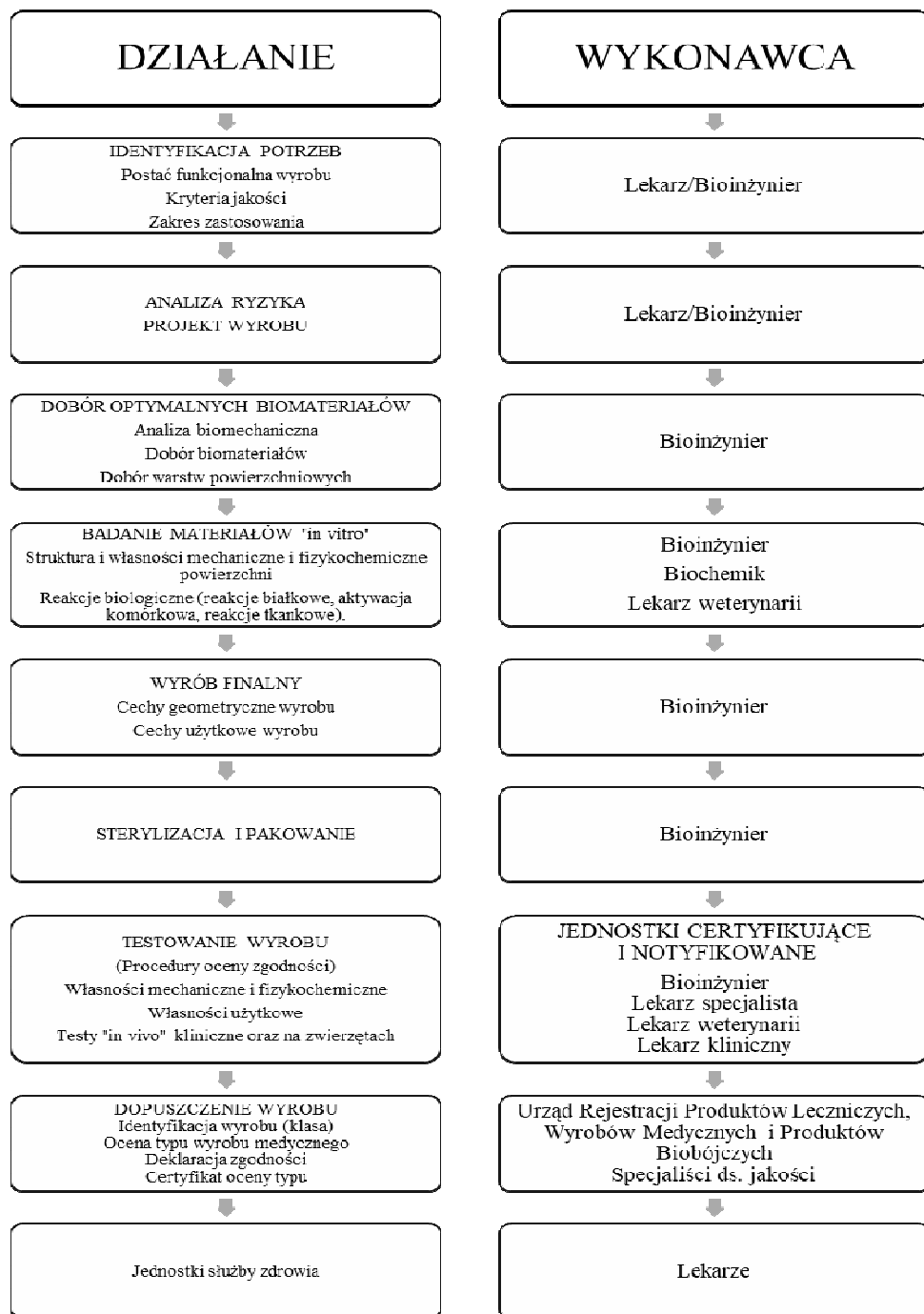
Biomateriały metalowe odznaczają się dobrą odpornością na korozję, biotolerancją oraz odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi. Prowadzone są badania nad oceną przydatności użytkowej, dzięki którym wybrano te metale i stopy, które mogą być zastosowane w praktyce chirurgicznej.

Aktualnie ocenia się, że około 30% zabiegów chirurgicznych to zabiegi urologiczne. Coraz rzadziej wykonywane są jako otwarte operacje, a coraz częściej jako zabiegi endoskopowe lub różnego rodzaju techniki minimalnie inwazyjne.

## 2. Charakterystyka biomateriałów metalowych

W celu doboru odpowiednich właściwości biomateriału metalowego niezbędna jest analiza stanu naprężeń i odkształceń, weryfikacja modelu implant – tkanka w stymulowanych warunkach laboratoryjnych i ostateczna ocena kliniczna. Badania biologiczne pozwalają na ocenę biokompatybilności implantów w tkankach zwierząt doświadczalnych w celu ujawnienia niepożądanych reakcji. Następuje wszczepienie implantu do odpowiednich tkanek na okres 30 dni. Po przeprowadzeniu badania następuje ocena pod względem cytotoksyczności, działania uczulającego i drażniącego, reaktywności śródskórnej, toksyczności ogólnoustrojowej oraz genotoksyczności.

Produkty implantacyjne oceniane są pod względem czystości mikrobiologicznej w odpowiednich warunkach i według procedur kwalifikacji jakości. Zgodnie z rysunkiem 1 bardzo złożone są etapy i fazy wdrażania implantacyjnych wyrobów medycznych. Pozytywny wynik wszystkich badań uprawnia do wydania certyfikatu, dzięki któremu wytwórca implantów wprowadza je na rynek. Ważna jest kontrola, bez której wzrasta niebezpieczeństwo powikłań o różnym charakterze. Złożona procedura kontroli jakości zapewnia produktom wysoką jakość wyjściową. W wyniku zmian rynkowych, ważne jest przed zakupem implantów zażądać udokumentowania jakości z aktualnym upoważnieniem producenta do klinicznej dystrybucji [1].



Rys. 1. Etapy i fazy wdrażania implantacyjnych wyrobów medycznych

## **2.1. Charakterystyka stali chromowo – niklowo – molibdenowej stosowanej na implanty urologiczne**

Stale chromowo-niklowo-molibdenowe są znanymi biomateriałami metalowymi, z których wytwarza się implanty stosowane w medycynie (m.in. płytki, wkręty, druty, stabilizatory, stenty). Skład chemiczny stali został ustalony na podstawie wieloletnich badań nad biokompatybilnością. Znormalizowane składy chemiczne powinny gwarantować dobrą odporność na korozję i jednofazową strukturę austenityczną [2].

W strukturach stali austenitycznych jest ograniczona wielkość ziarna austenitu oraz poziom zanieczyszczeń wtrąceniami niemetalicznymi. Spełnienie tych warunków zapewnia dobrą wytrzymałość, ciągliwość stali, zmniejsza podatność na pękanie, szczególnie w implantach o małych przekrojach poprzecznych. Ważną kwestią decydującą o jakości implantów jest ocena obecności w strukturze faz ferromagnetycznych.

Dla stali austenitycznych stosowanych na implanty wprowadzono ograniczenia. Według zaleceń Medycznego Komitetu ASTM ds. Materiałów Chirurgicznych, ustala się rodzaj wtrąceń, ich rozmieszczenie, maksymalną wielkość ziarna oraz wyklucza się obecność ferrytu  $\delta$  w strukturze [3]. Stale austenityczne stosowane na implanty medyczne są narażone na korozję naprężeniową z powodu najniższej samopasywacji oraz odporności na korozję elektrochemiczną w środowisku ustrojowym. Przyjęto, że czas implantacji tego materiału nie powinien być dłuższy niż dwa lata [4].

## **3. Korozja elektrochemiczna drutów ze stali austenitycznej**

Przeprowadzono badanie korozji elektrochemicznej drutów wykonanych ze stali X2CrNiMo17-12-2 (316L) przeznaczonych na implanty urologiczne oraz ustalono wpływ odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia i sposobu przygotowania powierzchni na odporność drutów na korozję wżerową. Badania przeprowadzono na drutach ze stali 316L. Druty po procesie ciągnięcia na zimno poddano zabiegom szlifowania, polerowania, a część z nich pasywowano. Badania korozyjne zostały przeprowadzone również w środowisku sztucznego moczu.

Odporność na korozję elektrochemiczną badano metodą rejestracji krzywych polaryzacji (testami potencjodynamicznymi) oraz metodą pomiaru cech geometrycznych drutów po badaniach korozyjnych.

## **4. Metodyka badań**

Do badań wykorzystano druty ze stali X2CrNiMo17-12-2 (316L), w tablicy 1 przedstawiono skład chemiczny badanej stali. Przygotowano próbki do badań korozyjnych o powierzchni 1 cm<sup>2</sup>.

W celu wykonania dokładnych badań niezbędne było odpowiednie przygotowanie próbek, czyli dokładne oczyszczenie z pozostałości smarów i zanieczyszczeń niemetalowych. Druty poddane były zabiegom szlifowania papierami ściernymi o szerokiej ziarnistości (120 – 1300). Po szlifowaniu druty polerowano elektrochemicznie. Skład roztworu i parametry procesu polerowania podano w tablicy 2.

Do badań wykorzystano druty polerowane oraz polerowane i pasywowane. Próbki polerowane poddano pasywacji w 40% roztworze kwasu azotowego (V) w czasie 1h i temperaturze 60°C.

Tab. 1. Skład chemiczny badanej stali 316L (zawartość pierwiastków podana w % mas.)

Pierwiastek	Zawartość [%]
Węgiel	0,03
Chrom	18
Nikiel	14
Molibden	3,0
Mangan	2,0
Krzem	0,75
Fosfor	0,045
Siarka	0,03
Żelazo	62

Tab. 2. Skład roztworu oraz parametry procesu polerowania drutów

Substancja	Ilość	Parametry procesu
Kwas fosforowy	55 ÷ 60% mas.	Temp. $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ Gęstość prądu: $40 \pm 1 \text{ A/dm}^2$ Czas: 4 min.
Kwas siarkowy	35 ÷ 45% mas.	
Kwas szczawiowy	40 ÷ 60 g/ dm <sup>3</sup>	
Acetanilid	40 ÷ 60 g/ dm <sup>3</sup>	
Inhibitor korozji	3 g/ dm <sup>3</sup>	

Wykonano testy potencjodynamiczne dla próbek poddanych zabiegom polerowania oraz polerowania i pasywowania. Odporność na korozję elektrochemiczną oceniano w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji metodą potencjodynamiczną. Badania przeprowadzono w alternatywnym roztworze symulującym środowisko moczu człowieka – sztucznej urynie o składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 3. Oba roztwory A i B wchodzące w skład sztucznej uryny były mieszane ze sobą w stosunku 1:1. Temperatura roztworu podczas badania wynosiła  $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , a  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$ . Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa (NEK) typu KP-113. Elektroda pomocniczą była elektroda platynowa typu PtP-201. Przed przystąpieniem do badań wszystkie próbki oczyszczono w 96% alkoholu etylowym w płuczce ultradźwiękowej. Badania rozpoczęto od wyznaczenia potencjału korozyjnego oraz rejestrowano krzywe polaryzacji. Dla wszystkich badanych próbek potencjał ustalał się po 60 min.

Przy pomocy krzywych polaryzacji wyznaczono wielkości charakteryzujące odporność na korozję elektrochemiczną, tj.: potencjał korozyjny  $E_{\text{kor}}$ , potencjał przebicia  $E_b$ , gęstość prądu korozyjnego  $i_{\text{kor}}$ , opór polaryzacyjny  $R_p$ . Wyniki pomiarów po testach potencjodynamicznych przedstawiono w tablicy 4. Krzywe polaryzacji anodowej próbek polerowanych oraz polerowanych i pasywowanych zestawiono na rysunkach 2 - 7.

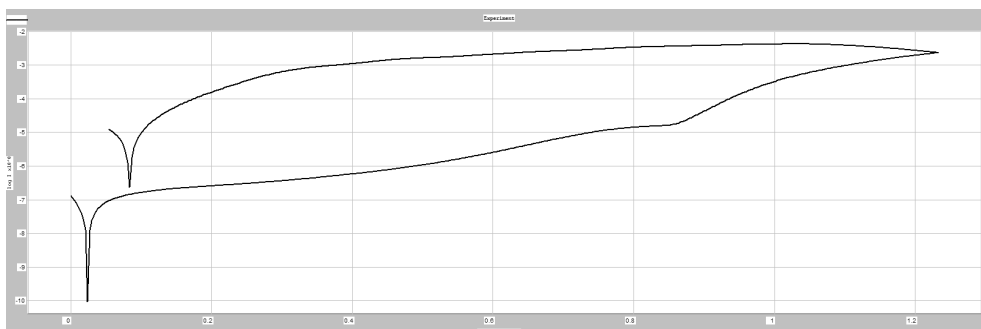
Tab. 3. Skład chemiczny roztworu sztucznego moczu

Związek chemiczny	Ilość wody destylowanej [g/l]
Roztwór A	
CaCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	1,765
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,862
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1,462
NH <sub>4</sub> Cl	4,643
KCl	12,130
Roztwór B	
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2,660
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,869
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1,168
NaCl	13,545

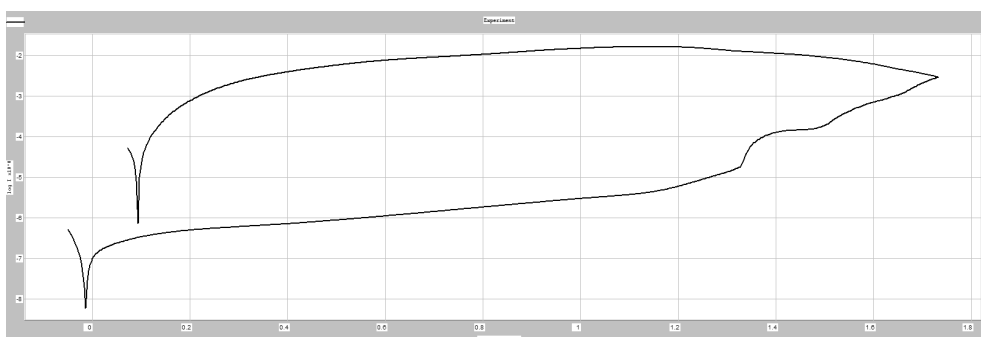
Tab. 4. Wyniki z rejestratora krzywych polaryzacji anodowej

Próbka	Potencjał korozyjny E <sub>kor</sub> [mV]	Potencjał przebicia E <sub>b</sub> [mV]	Gęstość prądu korozyjnego i <sub>kor.</sub> [μA/cm <sup>2</sup> ]	Opór polaryzacji R <sub>p</sub> [kΩcm]
POLEROWANE				
4,33	+23	+972	0,099	263,37
2,62	-62	+723	0,372	69,97
1,30	-117	+465	0,938	27,73
PASYWOWANE				
4,33	-22	+1387	0,083	311,68
2,62	-65	+1270	0,167	155,62
1,30	-86	+771	0,352	73,96

Dla drutu o średnicy 4,33 mm po zabiegu polerowania wartość potencjału korozyjnego wyniosła E<sub>kor</sub> = +23 mV. Potencjał przebicia wyniósł E<sub>b</sub> = +972 mV. Wartość gęstości prądu korozyjnego wyniosła i<sub>kor.</sub> = 0,099 μA/cm<sup>2</sup>, a oporu polaryzacyjnego R<sub>p</sub> = 263,37 kΩcm. Zmiana kierunku polaryzacji spowodowała wystąpienie pętli histerezy. Pętla histerezy świadczy o inicjacji i rozwoju procesów korozyjnych. Na rysunku 2 pokazano krzywą polaryzacji anodowej próbki 4,33 mm po polerowaniu.

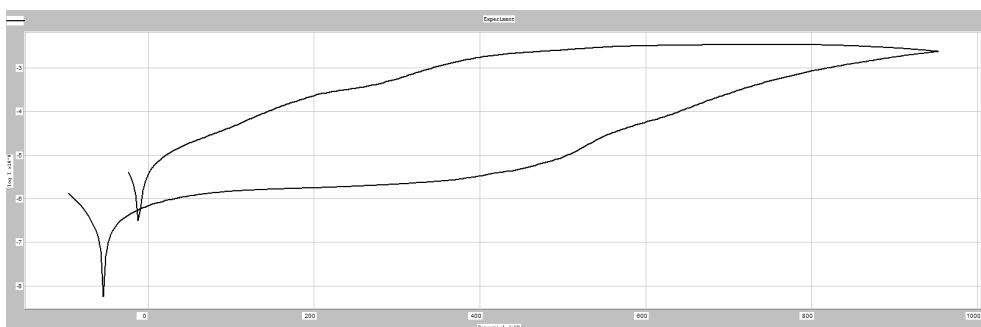


Rys. 2. Krzywa polaryzacji dla próbki 4,33 mm polerowanej



Rys. 3. Krzywa polaryzacji dla próbki 4,33 mm polerowanej i pasywowanej

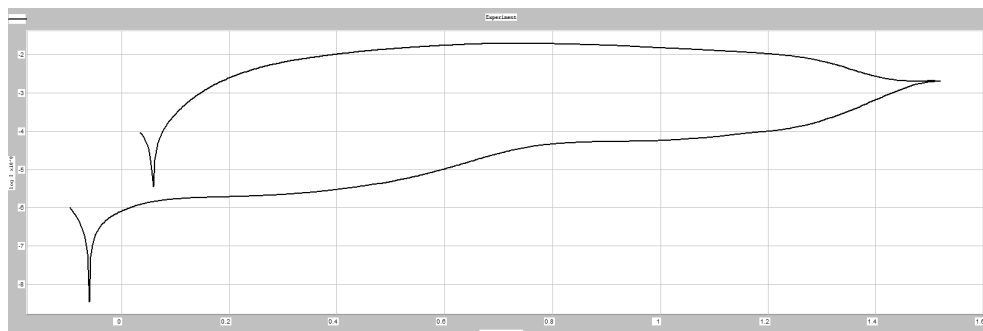
Dla drutu o średnicy 4,33 mm po zabiegu polerowania i pasywowania wartość potencjału korozyjnego wyniosła  $E_{kor} = -22$  mV. Potencjał przebicia wyniósł  $E_b = +1387$  mV. Wartość gęstości prądu korozyjnego wyniosła  $i_{kor.} = 0,083$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a oporu polaryzacyjnego  $R_p = 311,68$  k $\Omega\text{cm}$ . Na rysunku 3 pokazano krzywą polaryzacji anodowej próbki 4,33 mm po zabiegu polerowania i pasywowania.



Rys. 4. Krzywa polaryzacji dla próbki 2,62 mm polerowanej

Dla drutu o średnicy 4,33 mm po zabiegu polerowania wartość potencjału korozyjnego wyniosła  $E_{kor} = +62$  mV. Potencjał przebicia wyniósł  $E_b = +723$  mV. Wartość gęstości prądu korozyjnego wyniosła  $i_{kor.} = 0,372$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a oporu polaryzacyjnego  $R_p = 69,97$  k $\Omega\text{cm}$ . Zmiana kierunku polaryzacji spowodowała wystąpienie pętli histerezy.

Pętla histerezy świadczy o inicjacji i rozwoju procesów korozyjnych. Na rysunku 4 pokazano krzywą polaryzacji anodowej próbki 2,62 mm po zabiegu polerowania.



Rys. 5. Krzywa polaryzacji dla próbki 2,62 mm polerowanej i pasywowanej

Dla drutu o średnicy 2,62 mm po zabiegu polerowania i pasywowania wartość potencjału korozyjnego wyniosła  $E_{kor} = -65$  mV. Potencjał przebicia wyniósł  $E_b = +1270$  mV. Wartość gęstości prądu korozyjnego wyniosła  $i_{kor.} = 0,167$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a oporu polaryzacyjnego  $R_p = 155,62$   $\text{k}\Omega\text{cm}$ . Na rysunku 5 pokazano krzywą polaryzacji anodowej próbki 2,62 mm po zabiegu polerowania i pasywowania.

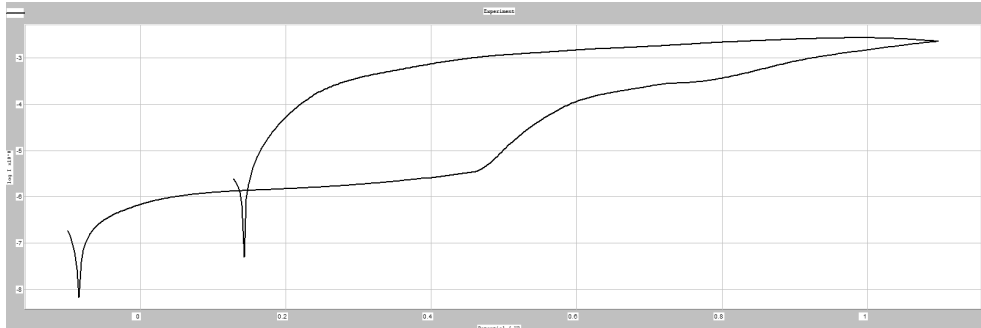


Rys. 6. Krzywa polaryzacji dla próbki 1,30 mm polerowanej

Dla drutu o średnicy 1,30 mm po zabiegu polerowania wartość potencjału korozyjnego wyniosła  $E_{kor} = -117$  mV. Potencjał przebicia wyniósł  $E_b = +465$  mV. Wartość gęstości prądu korozyjnego wyniosła  $i_{kor.} = 0,938$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a oporu polaryzacyjnego  $R_p = 27,73$   $\text{k}\Omega\text{cm}$ . Zmiana kierunku polaryzacji spowodowała wystąpienie pętli histerezy. Pętla histerezy świadczy o inicjacji i rozwoju procesów korozyjnych. Na rysunku 6 pokazano krzywą polaryzacji anodowej próbki 1,30 mm po zabiegu polerowania.

Dla drutu o średnicy 1,30 mm po zabiegu polerowania i pasywowania wartość potencjału korozyjnego wyniosła  $E_{kor} = -86$  mV. Potencjał przebicia wyniósł  $E_b = +771$  mV. Wartość gęstości prądu korozyjnego wyniosła  $i_{kor.} = 0,352$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a oporu polaryzacyjnego  $R_p = 73,96$   $\text{k}\Omega\text{cm}$ . Na rysunku 7 pokazano krzywą polaryzacji anodowej próbki 1,30 mm po zabiegu polerowania i pasywowania.

Analiza porównawcza krzywych polaryzacji wykazała, że odkształcenie zadane w procesie ciągnięcia ma wpływ na ich przebieg. Wraz ze wzrostem odkształcenia obniżyła



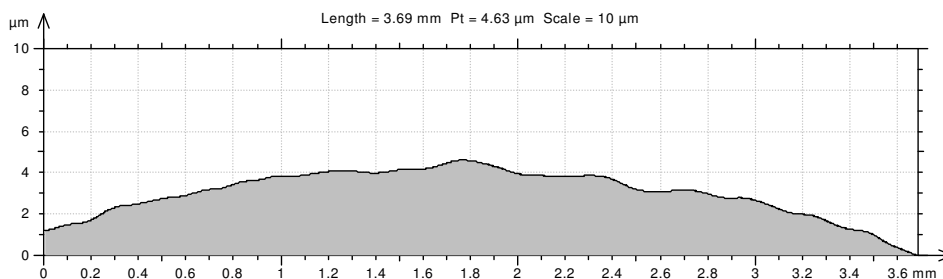
Rys. 7. Krzywa polaryzacji dla próbki 1,30 mm polerowanej i pasywowanej

się wartość potencjału przebicia oraz oporu polaryzacji, ale nastąpił także wzrost gęstości prądu korozyjnego. Otrzymane wyniki wskazują na pogorszenie odporności na korozję wraz z zachodzącym umocnieniem odkształceniowym.

Pasywacja chemiczna powierzchni próbek wpłynęła w sposób znaczący na zwiększenie wartości potencjału przebicia dla każdej z analizowanych średnic drutu. Wartości potencjału korozyjnego nie różniły się znacząco w stosunku do powierzchni polerowanej. Nastąpił wzrost oporu polaryzacji, a tym samym spadek gęstości prądu. Potencjał przebicia drutu 4,33 mm po polerowaniu wzrósł z  $E_b = 972$  mV do wartości  $E_b = +1387$  mV dla drutu tej średnicy po pasywacji.

Wykonano również badania na profilometrze optycznym w celu zrealizowania pomiarów cech geometrycznych powierzchni drutu dla próbki o średnicy 4,33 mm po zabiegu polerowania oraz polerowania i pasywowania. Próbka była uprzednio poddana badaniu potencjodynamicznemu.

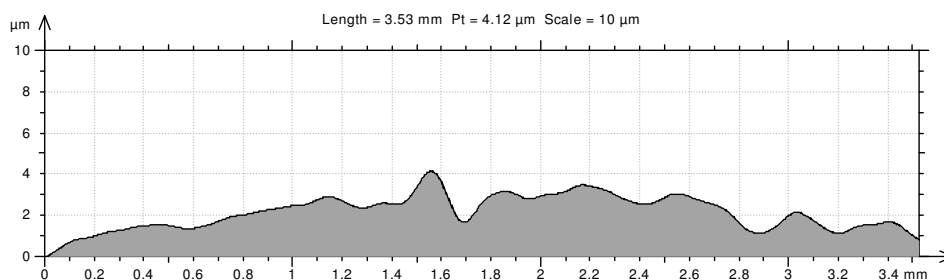
Falistość przekroju drutu polerowanego ilustruje rysunku 8, a przekroju drutu polerowanego i pasywowanego rysunku 9.



Rys. 8. Falistość wybranego przekroju drutu polerowanego

Wyniki zrealizowanych pomiarów cech geometrycznych powierzchni drutów z modyfikowaną powierzchnią wskazują, że po procesie pasywowania zmienia się powierzchnia w porównaniu z drutem, który poddano jedynie polerowaniu. Zaobserwować można, że proces pasywacji spowodował nieco większą nierównomierność falistości powierzchni badanego odcinka drutu.





Rys. 9. Falistość wybranego przekroju drutu pasywowanego

## 5. Wnioski

Stal nierdzewna X2CrNiMo17-12-2 (316L) jest szeroko stosowanym materiałem na implanty. Pomimo wyboru materiałów o lepszych właściwościach, stal 316L znajduje swoje miejsce w leczeniu chorób dolnych dróg moczowych. Badaniom poddano próbki drutów po zabiegu szlifowania, elektrochemicznego polerowania oraz chemicznej pasywacji. Badania potencjodynamiczne przeprowadzone w sztucznym moczu pozwoliły określić jak zmienia się odporność na korozję elektrochemiczną drutów wykonanych ze stali nierdzewnej 316L w zależności od odkształcenia w procesie ciągnięcia. Otrzymane wyniki wskazują na pogorszenie odporności na korozję wraz z zachodzącym umocnieniem odkształceniowym.

Przedstawione wyniki pokazują, że kolejne etapy obróbki powierzchniowej (szlifowanie, elektrochemiczne polerowanie, chemiczna pasywacja) powodują poprawę odporności na korozję elektrochemiczną badanych materiałów. Zaobserwować można, że proces pasywacji spowodował nieco większą nierównomierność falistości powierzchni badanego odcinka drutu.

Rozwój biomateriałów pozwala prowadzić badania, projektować oraz przewidywać właściwości materiału przeznaczonego na implanty. Rozwój nowych technologii oraz niezbędna wiedza o biomateriałach, a w szczególności tworzywach metalicznych pozwala na prawidłowe i nowoczesne leczenie chorych.

## Literatura

1. Norma: PN-EN ISO 10993-1:2010.
2. S.C. Cowin: Mechanical modeling of stress adaptation proces in the bone. *Calcif. Tiss.*, 36, 1984, 98-103.
3. Marciniak J.: *Biomateriały*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
4. Marciniak. J.: Stal austenityczna – podstawowe tworzywo implantacyjne w chirurgii urazowo-ortopedycznej. *Ortopedia. Traumatologia. Rehabilitacja*, 3, 2000, 8-15.

Mgr inż. Roksana POLOCZEK

Dr hab. inż. Krzysztof NOWACKI, prof. nzw. PŚ

Katedra Inżynierii Produkcji

Politechnika Śląska w Katowicach, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii

40-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8

tel./fax: (0-32) 603 41 19

e-mail: roksana.poloczek@polsl.pl

krzysztof.nowacki@polsl.pl