

ELEKTROKEMIJSKE RAZISKAVE VEDENJA ZLITINE Co-Cr-Mo V SIMULIRANI FIZIOLOŠKI RAZTOPINI

ELECTROCHEMICAL STUDIES OF A Co-Cr-Mo ALLOY IN A SIMULATED PHYSIOLOGICAL SOLUTION

Aleksandra Kocijan¹, Ingrid Milošev¹, Boris Pihlar²

¹ Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

² Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
aleksandra.kocijan@ijs.si

Prejem rokopisa - received: 2001-11-12; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-11-30

Raziskovali smo sestavo plasti, ki se tvori na površini zlitine Co-Cr-Mo v simulirani fiziološki raztopini, z dodatkom kompleksanta EDTA in brez njega. Pri tem smo uporabili elektrokemijsko tehniko ciklične voltametrije in potenciodinamske meritve ter površinsko analizo tehniko rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS).

Ključne besede: ortopedski biomateriali, zlitina Co-Cr-Mo, rentgenska fotoelektronska spektroskopija

The structure of the passive layer on the surface of a Co-Cr-Mo alloy in a simulated physiological solution with and without the addition of the complexing agent EDTA was studied with electrochemical techniques, i.e. cyclic voltammetry and potentiodynamic measurements; and with a surface analytical technique, i.e. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Key words: orthopaedic biomaterials, Co-Cr-Mo alloy, X-ray photoelectron spectroscopy

1 UVOD

Zlitine Co-Cr-Mo so material i, ki jih zaradi dobrih mehanskih lastnosti in korozijske odpornosti pogosto uporabljajo za izdelavo sodobnih ortopedskih implantatov.¹ Uporaba le-teh v človeškem telesu postavlja stroge zahteve, ki vključujejo dobro kemijsko stabilnost, biokompatibilnost in dobre mehanske lastnosti.² Na tvorbo zaščitne pasivne plasti na površini implantata vplivata tako sestava zlitine kot tudi sestava korozijskega okolja, to je človeškega telesa. Kljub dobrim korozijskim lastnostim uporabljenih kovinskih materialov pa prihaja do sproščanja kovinskih ionov v okoliško tkivo. Človeško telo je zaradi visoke koncentracije kloridnih ionov in kompleksantov relativno agresivno okolje za kovinske materiale. Sproščeni kovinski ioni lahko tvorijo kloride, okside, hidrokside in organokovinske komplekse, ki se s telesnimi tekočinami raznašajo po telesu ali akumulirajo v nekaterih organih.¹

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Raziskovali smo elektrokemijske lastnosti zlitine Co-Cr-Mo in njenih kovinskih komponent - kobalta, kroma in molibdena v simulirani fiziološki raztopini - Hankovi raztopini z dodatkom kompleksanta, 50 mM raztopine EDTA in brez njega. Dodatek kompleksanta EDTA simulira vlogo proteinov, ki lahko vežejo kovinske ione *in vivo*. Sestavo zlitine Co-Cr-Mo smo ugotovili s spektroskopsko analizo energijske porazdelitve rentgenskih žarkov (EDS): 25 mas. % Cr, 6 mas. %

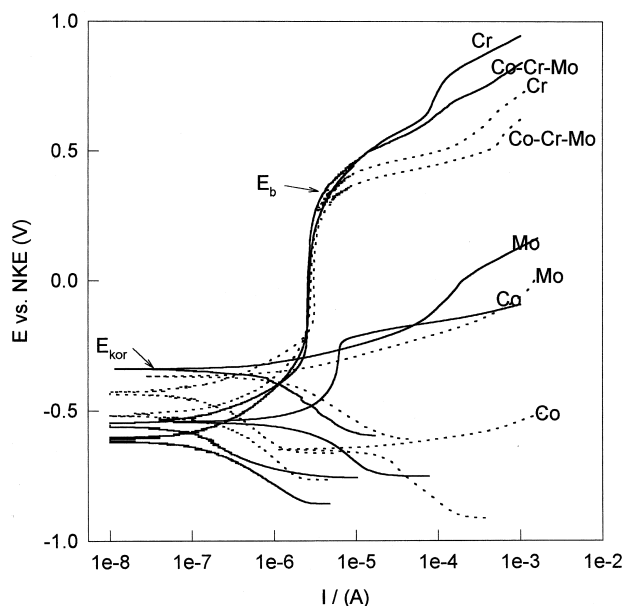
Mo, 0,8 mas. % Si, 0,7 mas. % Fe in drugo Co, kar po sestavi ustreza referenčnemu materialu ASTM 75, 1982³.

Pri elektrokemijskih meritvah smo uporabili ciklično voltametrijo in potenciodinamske meritve. Elektrokemijske meritve smo izvajali na instrumentu Potentiostat/Galvanostat Model 263, PAR EG&G s programoma Softcorr in M252. Trielektrodna celica je bila sestavljena iz delovne elektrode, referenčne nasičene kalomelove elektrode (NKE) in pomožne grafitne elektrode. Delovna elektroda je bila vzorec preiskovane kovine premera 15 mm, ki je bil vpet v teflonski nosilec. Vzorce za elektrokemijske meritve smo pripravili z brušenjem na brusnem papirju SiC gradacije 800 in 1000, za površinsko analizo pa smo vzorce še dodatno spolirali z diamantno pasto.

Pasivno plast na površini zlitine Co-Cr-Mo smo tvorili eno uro pri potenciodinamskih razmerah, pri potencialih -0,7 V, -0,3 V, 0,1 V, 0,6 V in 0,8 V in sestavo določali z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS, instrument Microlab 310 F, VG Scientific). Meritve smo opravili pri konstantni energiji prehoda 20 eV. Za vzbujanje fotoelektronov smo uporabili izvir Al K_α (E = 1486,6 eV). Vsako posamezno področje spektra smo posneli petkrat, pri čemer je bil vmesni čas 200 ms in ločljivost 0,1 eV.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

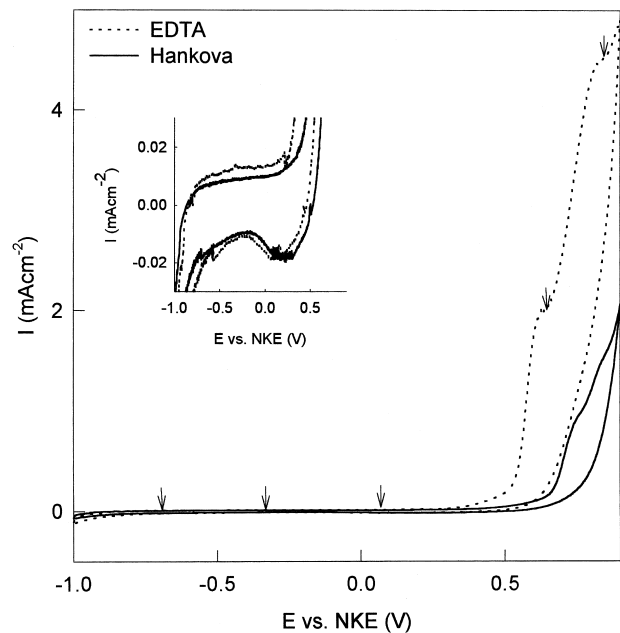
Na **sliki 1** so prikazane potenciodinamske krivulje za zlitino Co-Cr-Mo in njene komponente v simulirani fiziološki raztopini in z dodatkom 50 mM EDTA. Korozijski potencial v simulirani fiziološki raztopini za



Slika 1: Potenciodinamske krivulje za Co-Cr-Mo zlitino (Z2) in njene komponente v simulirani fiziološki raztopini (polne črte) in z dodatkom 50 mM EDTA (črtkane črte)

Figure 1: Potentiodynamic curves for Co-Cr-Mo alloy and its metallic components in simulated physiological solution (full line) and with addition of 50 mM EDTA (dotted line)

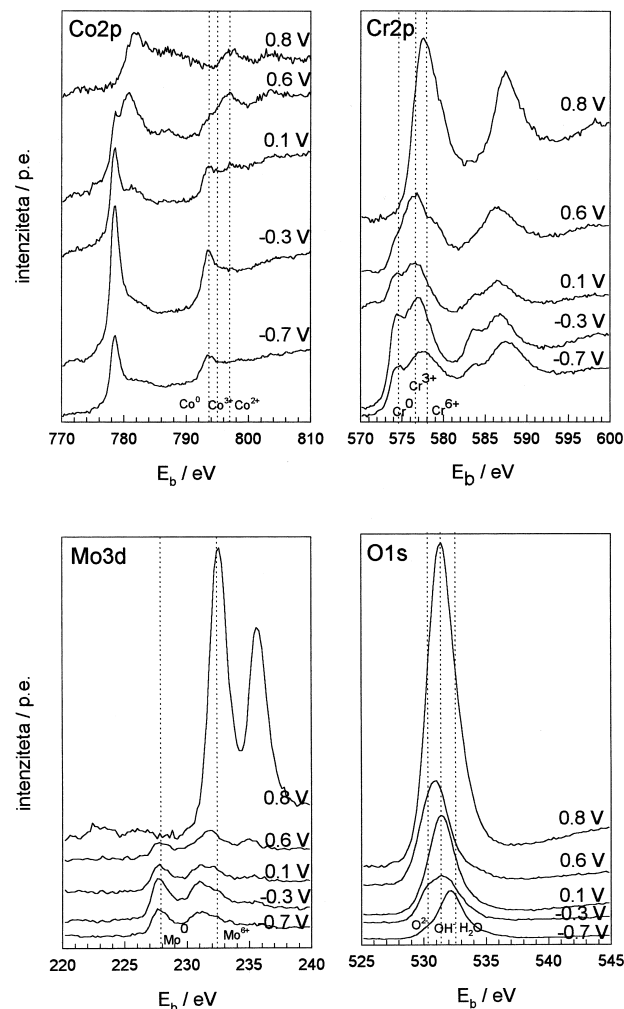
Co je -0,55 V, za Mo -0,32 V, za Cr -0,62 V in za zlitino Co-Cr-Mo -0,55 V. Korozijski tok je največji v primeru Co in je 370 nA, nato pa sledijo Mo z 81 nA, zlitina Co-Cr-Mo z 78 nA in Cr s 70 nA. Mo in Co sta precej slabše korozijsko odporna glede na Cr in zlitino.



Slika 2: Ciklična voltamograma za Co-Cr-Mo zlitino v simulirani fiziološki raztopini in z dodatkom 50 mM EDTA ($dE/dt=20$ mV/s)

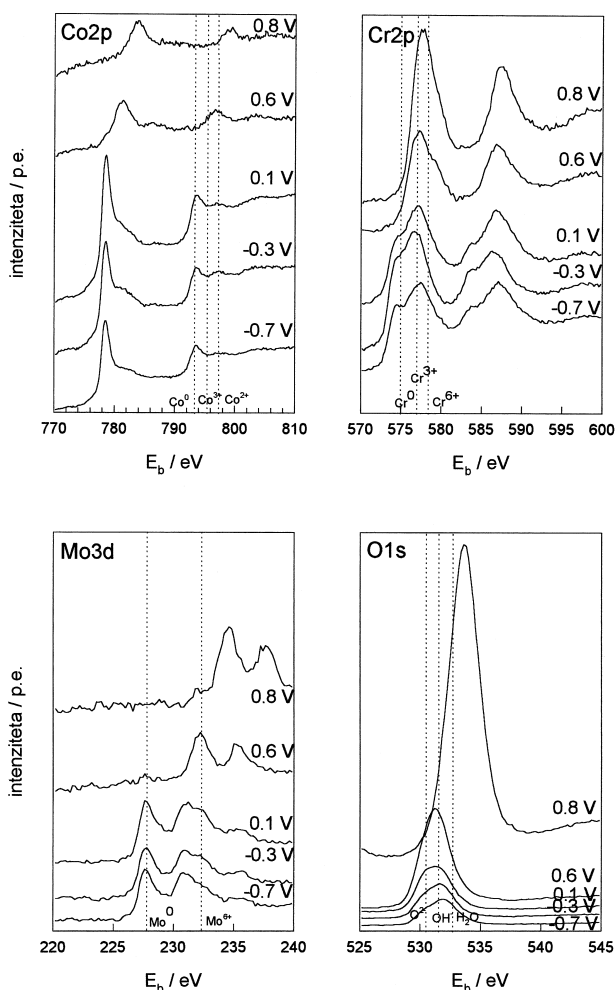
Figure 2: Cyclic voltammograms for Co-Cr-Mo alloy in simulated physiological solution and with addition of 50 mM EDTA ($dE/dt=20$ mV/s)

Korozijski tok je večji in širina pasivnega območja, to je območja, kjer je gostota toka neodvisna od potenciala, je ožja. Pri tem so vrednosti potencialov preboja (E_b) bolj negativne. Potencial preboja je tisti, pri katerem začne gostota toka močno naraščati. Potencial preboja za Co v simulirani fiziološki raztopini je -0,25 V in za Mo 0 V. Krom v zlitini povečuje širino pasivnega območja, ki sedaj sega do 0,4 V za Cr in zlitino Co-Cr-Mo. Prikazane krivulje kažejo na vpliv kompleksanta EDTA na korozijske lastnosti zlitine in njenih komponent. V primeru Co in Mo ne pride do pasivacije v prisotnosti EDTA. Pri Cr in zlitini Co-Cr-Mo se potencial preboja premika bolj k negativnim vrednostim, in sicer na 0,35 V za Cr in 0,3 V za zlitino. Korozijski tokovi se povečajo v primerjavi s simulirano fiziološko raztopino brez dodatka EDTA in so 28,8 μ A za Co, 6,53 μ A za Mo, 0,085 μ A za zlitino Co-Cr-Mo in 0,08 μ A za Cr. Korozijski potenciali po dodatku EDTA so -0,65 V za



Slika 3: Normalizirani Co 2p, Cr 2p, Mo 3d in O 1s XPS-signali, posneti za Co-Cr-Mo zlitino, oksidirano 1 uro pri različnih potencialih v simulirani fiziološki raztopini

Figure 3: Normalised Co 2p, Cr 2p, Mo 3d, and O 1s XPS signals, recorded for Co-Cr-Mo alloy, oxidized 1 hour at different potentials in simulated physiological solution



Slika 4: Normalizirani Co 2p, Cr 2p, Mo 3d in O 1s XPS-signali, posneti za Co-Cr-Mo zlitino, oksidirano 1 uro pri različnih potencialih v simulirani fiziološki raztopini z dodatkom EDTA

Figure 4: Normalised Co 2p, Cr 2p, Mo 3d, and O 1s XPS signals, recorded for Co-Cr-Mo alloy, oxidized 1 hour at different potentials in simulated physiological solution with addition of 50 mM EDTA

Co, -0,35 V za Mo, -0,51 V za Cr in -0,42 V za zlitino Co-Cr-Mo.

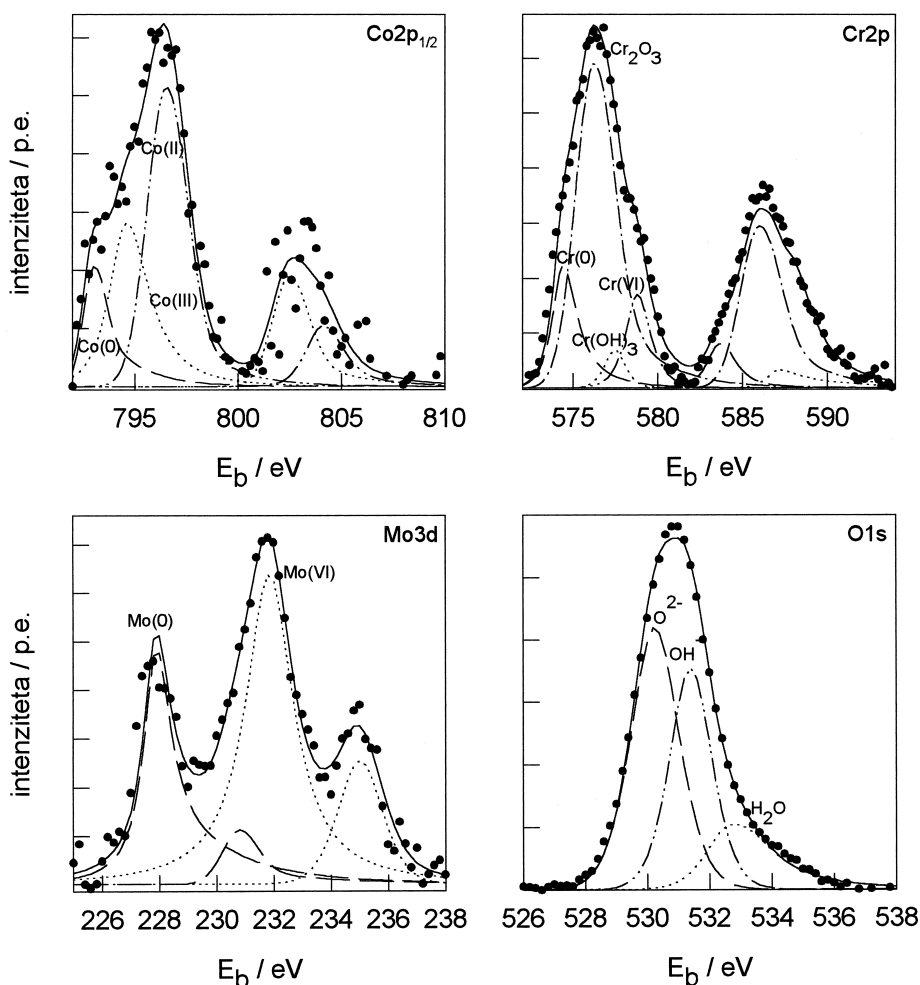
Ciklični voltamogrami (slika 2 - manjši diagram) za zlitino Co-Cr-Mo prikazujejo pasivno območje med -0,5 in 0,2 V, kjer je gostota toka neodvisna od potenciala. Pri potencialih, bolj pozitivnih od 0,2 V, začne gostota toka naraščati. To imenujemo območje transpasivne oksidacije. V redukciji smeri se pri potencialu 0,2 V pojavi vrh. Območje transpasivne oksidacije se v prisotnosti EDTA pojavi že pri nižjih potencialih, in gostota toka narašča bolj intenzivno. Izrazita sta dva značilna prevoja v transpasivnem območju pri potencialih 0,6 in 0,8 V. Da bi določili sestavo pasivne plasti, ki se tvori na površini zlitine Co-Cr-Mo v simulirani fiziološki raztopini pri različnih potencialih, smo uporabili metodo rentgenske fotoelektronske spektrometrije (XPS). Prednost te metode je v možnosti določanja ne le kemijske sestave plasti na površini,

temveč tudi oksidacijskega stanja posameznega elementa v plasti. Plast smo tvorili z elektrokemijsko oksidacijo pri značilnih elektrodnih potencialih, ki smo jih določili glede na potek cikličnega voltamograma, in sicer -0,7 V, -0,3 V, 0,1 V, 0,6 V in 0,8 V.

Sliki 3 in 4 prikazujeta XPS-spektre posameznih komponent zlitine Co-Cr-Mo v odvisnosti od potenciala pasivacije v simulirani fiziološki raztopini in z dodatkom EDTA. Črtkane linije pomenijo posamezne standardne zvrsti z različnim oksidacijskim stanjem in so določene glede na referenčne podatke (tabela 1). Posamezne standarde smo pripravili tudi eksperimentalno. S povečanjem potenciala oksidacije se zmanjšuje intenziteta kovinskega dela spektra posameznih elementov, poveča pa se intenziteta oksidirane del (slika 3). Pri Co je po oksidaciji pri 0,1 V prišlo do premika vrha za Co 2p_{1/2} od 793,1 eV do 796,6 eV in pojava satelita pri 802,3 eV, kar kaže na tvorbo CoO. Pri višjih potencialih je ta vrh sestavljen iz CoO in Co₂O₃, kar smo dokazali z dekonvolucijo signalov (slika 5). Samostojno izraženega vrha za Cr(III) nismo videli, ker je kemijski premik za Co(II) in Co(III) majhen. V primeru kroma se je že pri oksidaciji pri nizkih potencialih poleg vrha pri 574,5 eV, ki ustreza kovinskemu kromu Cr(0), pojavil tudi vrh 2p_{3/2} pri 576,6 eV, ki ustreza tvorbi Cr₂O₃. Intenziteta kovinskega dela se je z naraščajočim potencialom oksidacije manjšala. Pri potencialih, večjih od 0,6 V, je prevladovala oblika kroma Cr(VI), na kar kaže pojav vrha pri 578,7 eV. V primeru molibdena je bila pri nizkih potencialih prevladujoča kovinska oblika, ki je z naraščajočim potencialom prehajala v Mo(VI) s premikom vrha od 227,6 eV do 232,2 eV. Z dodatkom EDTA je v primeru Co, Mo in O prišlo do premika XPS-vrhov po oksidaciji pri potencialu 0,8 V k večjim veznim energijam, kar lahko pripišemo visoki gostoti toka in povečanemu raztapljanju pasivne plasti pri tem potencialu.

Tabela 1: Standardne vezne energije XPS-signalov za Co, Cr, Mo in O
Table 1: Standard binding energies of XPS signals for Co, Cr, Mo and O

	Vezna energija (eV)	
	2p _{1/2}	satelit
Co(0)	793,1	
Co(II)	796,6	802,3
Co(III)	794,8	804,3
	2p _{3/2}	2p _{1/2}
Cr(0)	574,4	583,6
Cr ₂ O ₃	576,3	585,7
Cr(OH) ₃	577,5	587,1
Cr(VI)	578,7	588,2
	3d _{5/2}	3d _{3/2}
Mo(0)	227,9	230,9
Mo(VI)	231,5	235,3
	1s	
O ²⁻	530,2	
OH ⁻	531,4	
H ₂ O	532,7	



Slika 5: Dekonvolucija XPS-signalov za Co, Cr, Mo in O na površini Co-Cr-Mo zlitine v simulirani fiziološki raztopini po oksidaciji pri potencialu 0,6 V

Figure 5: Deconvolution of XPS signals for Co, Cr, Mo and O on the surface of Co-Cr-Mo alloy in simulated physiological solution after oxidation at potential 0.6 V

XPS-signale Co $2p_{1/2}$, Cr $2p$, Mo $3d$ in O $1s$ smo po odstranitvi ozadja po Shirley-u⁴ z dekonvolucijo ločili v prispevke različnih vrst. Njihovo kvantitativno analizo smo izvedli s primerjavo veznih energij z ustrezno pripravljenimi standardi.^{5,6} Le-te smo pripravili s segrevanjem vzorcev v peči, v kisikovi atmosferi pri različnih temperaturah, pri 200 °C za Co(III) in Mo(VI), pri 600 °C za Cr_2O_3 in Cr(VI) ter 950 °C za Co(II). Standard za $Cr(OH)_3$ smo dobili kot razliko med standardi, ki smo jih pripravili pri 600 °C, in tistimi, ki smo jih posneli za elektrokemijsko pripravljene vzorce. V primeru Co smo za analizo uporabili manj intenzivni signal $2p_{1/2}$ namesto bolj intenzivnega $2p_{3/2}$ zaradi večje razlike med Co(II) (796,4 eV) in Co(III) (794,8 eV) za $Co2p_{1/2}$. Na sliki 5 so prikazani primeri dekonvolucije XPS-signalov posameznih komponent zlitine Co-Cr-Mo po pasivaciji pri potencialu 0,6 V. Vsota prispevkov različnih komponent se dobro ujema z eksperimentalnimi podatki, kar kaže na kvaliteto dekonvolucije in dobro pripravo in izbiro standardnih komponent.

Na osnovi dobljenih rezultatov lahko ugotovimo sestavo pasivne plasti na površini zlitine Co-Cr-Mo v odvisnosti od potenciala. Za zlitino Co-Cr-Mo je značilno, da se že na zraku na površini tvori zaščitna plast Cr_2O_3 . Z elektrokemijsko oksidacijo pri potencialih, večjih od -0,3 V, se tvori še plast CoO. Torej je pasivna plast v glavnem sestavljena iz Cr_2O_3 in CoO. Pri potencialih, bolj pozitivnih od 0,1 V, se sestava plasti začne spreminjati, kar je posledica nadaljnje oksidacije posameznih elementov v višja valenčna stanja. Pri tem se Cr(III) oksidira v Cr(VI), Co(II) v Co(III). V tem potencialnem območju zaznamo tudi Mo(VI). V katodnem delu krivulje se pojavi vrh pri 0,2 V, ki ga pripisujemo redukciji Cr(VI) v Cr(III) v oksidu.⁵ XPS-analiza je pokazala kar 2-3-krat večji delež kromovega oksida v plasti v primerjavi z deležem kroma v zlitini, delež kobaltovega oksida je bil 2-3-krat manjši, delež molibdenovega oksida pa do 2-krat večji. V simulirani fiziološki raztopini se je delež kromovega oksida nekoliko zmanjšal z naraščajočim potencialom oksida-

cije, delež kobaltovega in molibdenovega oksida pa se je nekoliko povečal. V prisotnosti EDTA se je v nasprotju s simulirano fiziološko raztopino brez dodatka EDTA delež kromovega oksida povečeval z naraščajočim potencialom oksidacije, delež kobaltovega in molibdenovega oksida pa zmanjševal, kar kaže na povečano raztapljanje teh dveh kovin v pasivni plasti.

4 SKLEPI

Pri našem delu smo raziskovali elektrokemijsko vedenje zlitine Co-Cr-Mo v simulirani fiziološki raztopini in z dodatkom kompleksanta EDTA. Z XPS-meritvami smo ugotovili sestavo pasivne plasti na površini zlitine Co-Cr-Mo po oksidaciji na različnih potencialih. Biokompatibilnost oziroma dobra korozijska odpornost zlitine Co-Cr-Mo v človeškem telesu je zasnovana na tvorbi zaščitne oksidne plasti, ki je sestavljena po večini iz Cr_2O_3 in CoO . Taka plast se tvori v simulirani fiziološki raztopini pri potencialih med -0,7 V in 0,2 V. Pri višjih potencialih prihaja do tvorbe oksidov z višjim oksidacijskim stanjem in plast ni več

zaščitna. Na podlagi elektrokemijskih meritev smo ugotovili zmanjšano korozijsko odpornost preiskovanih materialov v prisotnosti kompleksanta. Razlog za to je v kompleksaciji sproščenih kovinskih ionov, kar ima za posledico povečano raztapljanje osnovne zlitine. Kombinacija elektrokemijskih meritev in spektroskopske analize se je pokazala kot primerno orodje za raziskave vedenja kovin v simuliranem biološkem okolju.

5 LITERATURA

- ¹ R. A. Silva et al.: *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.* 5 (1994) 353-356
- ² K. L. Wapner, D. M. Morris, J. Black, *J. Biomed. Mater. Res.* 20 (1987), 219
- ³ Materials Science and Technology; A Comprehensive Treatment, editors: R. W. Cahn et al.: 14 Medical and Dental Materials, editor D. F. Williams, VHC, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1992
- ⁴ D. A. Shirley, *Phys. Rev.* 5 (1972) 4709
- ⁵ I. Milošev, *Ph. D. Thesis*, Ljubljana 1993
- ⁶ A. Foelske, H.-H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.* 29 (2000) 548-555