

ELEKTROKEMIJSKE IN XPS-RAZISKAVE KOBALTOVIH ZLITIN V SIMULIRANI FIZIOLOŠKI RAZTOPINI

ELECTROCHEMICAL AND XPS STUDIES OF COBALT-BASED ALLOYS IN A SIMULATED PHYSIOLOGICAL SOLUTION

Aleksandra Kocijan¹, Ingrid Milošev²

¹ Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

² Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija
aleksandra.kocijan@imt.si

Prejem rokopisa – received: 2004-10-26; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-11-30

Elektrokemijske lastnosti zlitin Co-Cr-Mo in Co-Ni-Cr-Mo ter kemijsko sestavo pasivne plasti na površini obeh zlitin v simulirani fiziološki raztopini (SFR) ter vpliv kompleksantov EDTA in citrata smo raziskovali z uporabo elektrokemijskih tehnik in XPS-analizo. Rezultati elektrokemijskih meritev so pokazali, da se zlitini Co-Cr-Mo in Co-Ni-Cr-Mo dobro pasivirata v SFR in da se vedeta podobno kot krom. Globinski profili potrjujejo tvorbo pasivne plasti na površini zlitine Co-Cr-Mo, obogatene s kromom in osiromašene s kobaltom, na površini zlitine Co-Ni-Cr-Mo pa so obogatene s kromom in osiromašene z nikljem ter kobaltom. Kromov (III) oksid je glavni gradnik pasivne plasti na površini obeh zlitin, ne glede na to, ali je po kemijski sestavi še drugi in tretji kovinski konstituent v zlitinah. Molibdenov oksid je v obeh primerih zastopan kot manjšinski gradnik pasivne plasti. Dodatek kompleksantov ne vpliva bistveno na elektrokemijske lastnosti zlitine Co-Cr-Mo, bolj pa na zlitino Co-Ni-Cr-Mo. Pri obeh zlitinah pa lahko opazimo spremembe v sestavi pasivne plasti. Vsebnost kobalta, niklja in molibdena je osiromašena na celotnem področju oksidne plasti zaradi preferenčnega raztapljanja na meji oksid/elektrolit na račun kompleksiranja kovinskih ionov z EDTA.

Ključne besede: kobaltove zlitine, fiziološka raztopina, kompleksanti, elektrokemijske tehnike, XPS

The electrochemical behaviour and the composition of the passive layer of Co-Cr-Mo and Co-Ni-Cr-Mo alloys in simulated physiological solution, with and without the addition of the complexing agents EDTA and citrate, were studied by electrochemical techniques and X-ray photoelectron spectroscopy. The electrochemical results show that both Co-based alloys passivate very well in a simulated physiological solution. Their electrochemical characteristics are similar to those of chromium metal. The sputter-depth profiles prove the formation of a chromium-enriched/cobalt-depleted passive layer on the Co-Cr-Mo alloy and a chromium-enriched/nickel- and cobalt-depleted passive layer on the Co-Ni-Cr-Mo alloy. Chromium oxide is the major constituent of the passive layer on the Co-Cr-Mo and Co-Ni-Cr-Mo alloys, despite the fact that it is only the second and third metal component, respectively, of the bulk alloys. Molybdenum oxide is, in both cases, present as a minor constituent of the passive layer. The Ni-free alloy is not significantly affected by the addition of the complexing agents, whereas the Co-Ni-Cr-Mo alloy is affected by both. The complexing agents affect the passivation of both alloys. Cobalt, molybdenum and nickel are depleted throughout the passive layer due to the preferential dissolution at the oxide/electrolyte interface and the complexing of metal cations by EDTA.

Key words: Co-based alloys, physiological solution, complexing agents, electrochemical techniques and X-ray photoelectron spectroscopy

1 UVOD

Kobaltove zlitine so materiali, 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, v katerem se ortopedski implantat nahaja. Na začetku so zlitine Co-Cr uporabljali predvsem v stomatologiji namesto cenovno dražjih zlitin zlata. Odlikovale so jih predvsem dobre mehanske lastnosti zaradi visoke natezne trdnosti kobalta in dobra korozijska odpornost zaradi dodatka kroma. Z dodatkom železa, volframa in molibdena so izboljšali še druge lastnosti, predvsem odpornost pri visokih temperaturah in abrazijsko odpor-

nost. V letu 1937 so zlitino Co-Cr, poimenovano vitallium, prvič uporabili v ortopediji kot alternativo nerjavnemu jeklu ³. Raziskave so pokazale, da je zlitina korozijsko odporna in biokompatibilna. Od takrat dalje se zlitine Co-Cr obsežno uporabljajo predvsem v stomatologiji za izdelavo zobnih protez in v ortopediji kot ena izmed treh glavnih zlitin, poleg nerjavnega jekla in Ti-zlitin. Z leti so doživele številne modifikacije, predvsem v sestavi in strukturi. Sestavljene so lahko iz homogenih kristalitov različnih tipov in velikosti ali pa iz heterogenih kristalitov različnih kovin, kot je v primeru sodobnih zlitin Co-Cr-Mo ⁴. Tako lahko prihaja do korozije tudi v zlitini, v primeru homogenih kristalitov do korozije v zrnih, pri heterogenih kristalinitih pa tudi do medkristalne korozije. Mehanske lastnosti dveh Co-zlitin, ki smo jih raziskovali, so predstavljene v **tabeli 1** ³. Elastični modul je podoben tistemu za nerjavno jeklo in je dvakrat večji kot za titan. Natezne lastnosti

so odvisne od sestave in obdelave zlitine. Lita zlitina ima 0,2-odstotno mejo prožnosti okrog 200 MPa in končno natezno trdnost okrog 600 MPa z raztežkom le 10 %. Dodatek karbida poveča trdnost te zlitine. Kovana zlitina ima boljše elastične lastnosti, predvsem zato, ker se poveča delež niklja na račun zmanjšanega deleža kobalta, s kovanjem pa se spremeni tudi struktura zlitine.

Tabela 1: Mehanske lastnosti za zlitini Co-Cr-Mo in Co-Ni-Cr-Mo ³
Table 1: Mechanical characteristics of Co-Cr-Mo and Co-Ni-Cr-Mo alloys ³

mehanska lastnost	Co-Cr-Mo (lita, ASTM-F75-87) ⁵	Co-Ni-Cr-Mo (kovana, ASTM-F562-84) ⁵
gostota /g cm ⁻³	7,8	7,8
elastični modul /GPa	200	230
trdota /HV	300	470
$\sigma_{0,2}$ /MPa	455	240 – 450
σ_{UTS} /MPa	665	795 – 1000
raztezek /min. %	10	50

Namen našega dela je bil raziskati elektrokemijske lastnosti in kemijsko sestavo pasivne plasti na površini zlitin Co-Cr-Mo in Co-Ni-Cr-Mo, zlitini medsebojno primerjati in poiskati skupne točke z njunimi kovinskimi komponentami: kobaltom, kromom, nikljem in molibdenom, v simulirani fiziološki raztopini, to je v Hankovi raztopini, pri pH = 7,8. Raziskovali smo tudi vpliv dodatka dveh kompleksantov, EDTA in citrata, na korozijsko vedenje omenjenih materialov. Pri tem smo uporabili elektrokemijske tehnike (linearno polarizacijo, Tafelove krivulje, potenciodinamske krivulje in elektrokemijsko impedančno spektroskopijo) ter rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS).

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri delu smo uporabili čiste kovine Co, Cr, Ni in Mo (čistota z masnim deležem 99,9 %, proizvajalec Metalle und Materialien GmbH, Nürnberg, Nemčija) ter dve kobaltovi zlitini, ki sta bili izrezani iz originalnih protez proizvajalca Protek, Sulzer, Bern, Švica. Kemijska sestava zlitin je bila določena s spektroskopsko analizo energijske porazdelitve rentgenskih žarkov (EDS) in je prikazana v **tabeli 2**.

Tabela 2: Sestava preiskovanih kobaltovih zlitin
Table 2: The composition of the two cobalt-based alloys

zlitina	W / %	Co	Cr	Ni	Mo	Fe	Si	Ti
Co-Cr-Mo (ASTM F75, 1982) ⁵	66,4	27,9	/	3,4	0,7	1,6	/	
Co-Ni-Cr-Mo (ASTM F562, 1984) ⁵	33,4	23	36	6,1	0,5	/	1	

Preiskovani vzorci so bili izdelani v obliki okroglih ploščic premera 15 mm in debeline 2 mm. Pred elektrokemijskimi meritvami smo vzorce mehansko zbrusili na

brusnem SiC-papirju gradacije 600, 800 in 1000 ter sprali z destilirano vodo. Pred XPS-meritvami smo vzorce dodatno zbrusili na papirju gradacije 4000 in spolirali z diamantno pasto Struers z delci premera 1 μ m. Vzorce smo pustili nekaj minut v ultrazvočni kopeli v etanolu in jih nato posušili.

Meritve smo izvajali v Hankovi raztopini, simulirani fiziološki raztopini (SFR) s pH = 7,8 pri 37 °C. Osnovni fiziološki raztopini smo dodali kompleksanta EDTA in Na-citrat koncentracij 0,1 mM, 1 mM, 5 mM, 10 mM in 50 mM. V vseh primerih smo pH uravnali na vrednost 7,8 z dodatkom natrijevega hidroksida. Vse uporabljene kemikalije so p. a.-kvalitete, proizvajalca Merck, Darmstadt, Nemčija.

Pri elektrokemijskih meritvah smo uporabili trielektrodno celico s plaščem, povezano s termostatom Haake D8 pri 37 °C. Preiskovane vzorce smo vpeli v teflonski nosilec PAR, tako da je bila izpostavljena površina s ploščino 0,785 cm², in jih uporabili kot delovno elektrodo. Drugi dve elektrodi sta bili nasičena kalomelova elektroda (NKE, $E = 0,242$ V glede na standardno vodikovo elektrodo SVE) kot referenčna elektroda in pomožna grafitna elektroda. V besedilu se vsi navedeni potenciali nanašajo na nasičeno kalomelovo elektrodo. Meritve linearne polarizacije, Tafelove krivulje in potenciodinamske meritve smo opravili na sistemu EG&G PAR Model 263, povezanem z osebnim računalnikom s programom M252 in Softcorr. Za meritve elektrokemijske impedančne spektroskopije (EIS) smo uporabili analizador frekvenčnega odziva Solartron 1250 s potencioatom/galvanostatom Solartron 1286 in računalniškima programoma ZPlot in ZView. Meritve impedance smo izvedli v frekvenčnem območju 10 kHz do 10 mHz.

Sestava pasivne plasti na površini zlitin Co-Cr-Mo in Co-Ni-Cr-Mo v SFR in z dodatkom 50 mM EDTA je bila določena z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) na instrumentu Microlab 310 F, VG Scientific. Za vzbujanje elektronov je bil uporabljen izvor Al K α ($E = 1486,6$ eV) pri konstantni energiji prehoda 20 eV.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

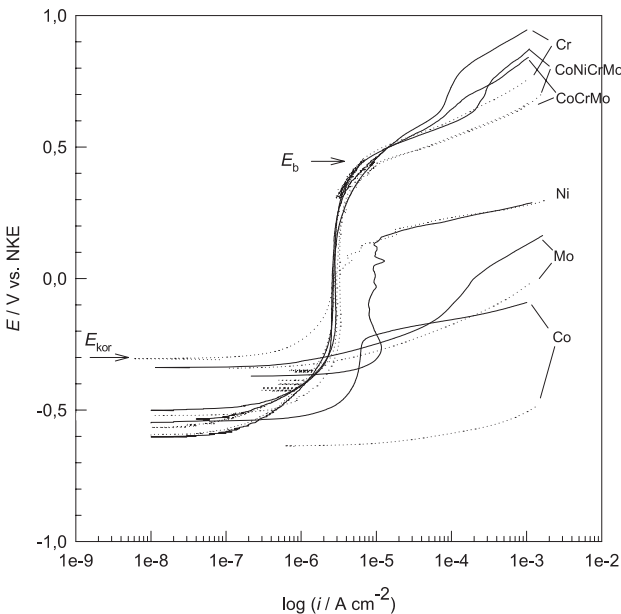
V **tabeli 3** so prikazane Tafelove konstante ter vrednosti gostote korozijskega toka (i_{kor}) in potenciala pri ničelnem toku ($E_{I=0}$), ki smo jih določili iz Tafelovih krivulj za obe zlitini. Rezultati so podobni kot za vrednosti, ki smo jih določili iz meritev linearne polarizacije. Gostota korozijskega toka narašča, $E_{I=0}$ pa se pomika k bolj negativnim vrednostim z naraščajočo koncentracijo kompleksantov. Zlitina Co-Cr-Mo kaže manjši korozijski tok in bolj pozitiven $E_{I=0}$ kot zlitina Co-Ni-Cr-Mo.

Na **sliki 1** so prikazane anodne potenciodinamske krivulje za zlitini Co-Cr-Mo in Co-Ni-Cr-Mo ter čiste kovine v SFR in z dodatkom 50 mM EDTA. Vzorce smo pred meritvami eno uro stabilizirali v različnih razto-

Tabela 3: Vrednosti Tafelovih konstant, i_{kor} in $E_{I=0}$ za zlitini Co-Cr-Mo in Co-Ni-Cr-Mo
Table 3: Tafel constants, i_{kor} and $E_{I=0}$ for Co-Cr-Mo and Co-Ni-Cr-Mo alloys

	Co-Cr-Mo				Co-Ni-Cr-Mo			
	β_a	β_k	I_{kor} / nA	$E_{I=0} / \text{mV}$	β_a	β_k	I_{kor} / nA	$E_{I=0} / \text{mV}$
SFR	0,298	0,285	138	-317	0,371	0,153	184	-443
0,1 mM EDTA	0,287	0,295	150	-376	0,457	0,184	278	-450
1 mM EDTA	0,333	0,446	154	-383	0,389	0,168	354	-470
5 mM EDTA	0,341	0,480	197	-419	0,390	0,177	381	-472
10 mM EDTA	0,397	0,403	233	-426	0,367	0,149	579	-488
50 mM EDTA	0,269	0,394	271	-512	0,260	0,166	722	-522
0,1 mM citrat	0,265	0,223	114	-425	0,399	0,195	131	-439
1 mM citrat	0,379	0,480	199	-441	0,336	0,148	247	-489
5 mM citrat	0,430	0,400	206	-462	0,451	0,160	376	-492
10 mM citrat	0,354	0,343	265	-453	0,339	0,168	456	-489
50 mM citrat	0,430	0,391	268	-511	0,380	0,179	558	-517

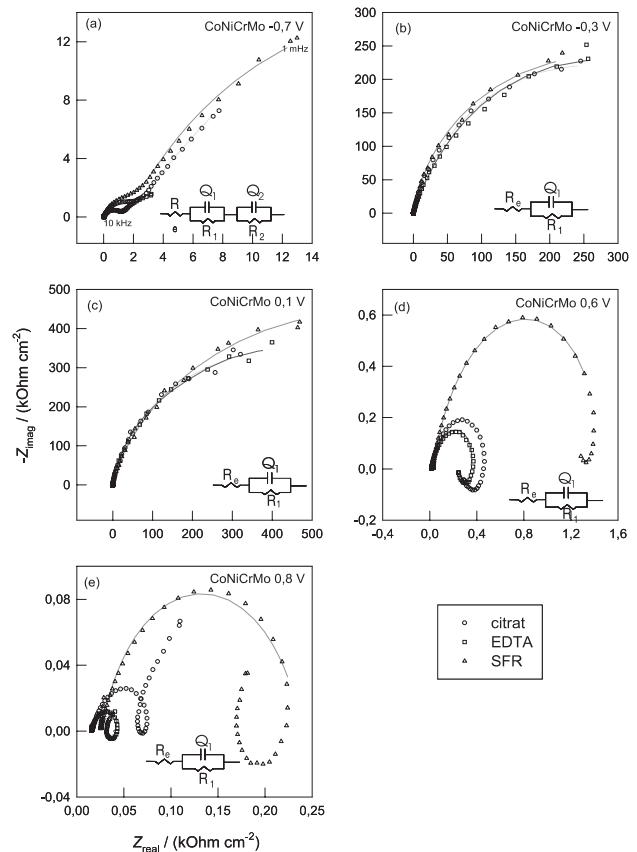
pinah pri korozijskem potencialu (E_{kor}). Za Tafelovim območjem vsi vzorci, razen Mo, kažejo pasivne lastnosti. Širina pasivnega območja narašča od Co, Ni do Cr in obeh zlitin. Pasivno območje je omejeno s potencialom preboja (E_b), kjer gostota toka začne intenzivno naraščati zaradi prehoda v transpasivno območje. V prisotnosti EDTA Mo in Co ne kažeta tendence pasiviranja. V primeru obeh zlitin se E_b premakne za približno 0,05 V bolj negativno, v primeru Ni in Cr, pa ostaja E_b nespremenjen. V primeru Cr gostota toka zelo narašča pri $E > E_b$ v prisotnosti kompleksantov. V primeru niklja je gostota toka v pasivnem območju precej višja v prisotnosti EDTA kot v čisti SFR in z dodatkom citrata.



Slika 1: Anodne potenciodinamske krivulje za zlitini Co-Cr-Mo in Co-Ni-Cr-Mo ter čiste kovine v SFR (polne krivulje) in z dodatkom 50 mM EDTA (črtkane krivulje)

Figure 1: Potentiodynamic curves for Co-Cr-Mo and Co-Ni-Cr-Mo alloys and individual metals Co, Cr, Mo and Ni in SPS (full line) and SPS containing 50 mM EDTA (dotted line)

Rezultati EIS za zlitino Co-Ni-Cr-Mo kažejo, da je impedančni odziv pri potencialu $-0,7 \text{ V}$ sestavljen iz odseka na abscisi in dveh polkrogov (slika 2). Polkrog pri višjih frekvencah smo pripisali elektrodni reakciji, vrednosti polarizacijske upornosti so reda velikosti $1000 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$. Pri nižjih frekvencah se pojavi difuzija, kar je



Slika 2: Nyquist-ovi diagrami za zlitino Co-Ni-Cr-Mo pri (a) $-0,7 \text{ V}$, (b) $-0,3 \text{ V}$, (c) $0,1 \text{ V}$, (d) $0,6 \text{ V}$ in (e) $0,8 \text{ V}$ v SFR in v prisotnosti 50 mM EDTA ali 50 mM citrata z ustreznimi nadomestnimi vezji

Figure 2: Nyquist plot recorded for the Co-Ni-Cr-Mo alloy at (a) $-0,7 \text{ V}$, (b) $-0,3 \text{ V}$, (c) $0,1 \text{ V}$, (d) $0,6 \text{ V}$ in (e) $0,8 \text{ V}$ in SPS and SPS containing 50 mM EDTA or citrate. The equivalent circuit models are inserted in the figure.

razvidno tudi iz vrednosti faznega premika med tokom in napetostjo (n_2) okrog 0,5, ki so značilne za difuzijski proces, v tem primeru gre verjetno za difuzijo ionov Co^{2+} .

Pri potencialih $-0,3$ V in $0,1$ V je zlitina Co-Ni-Cr-Mo v pasivnem področju, impedančni odziv je sestavljen iz odseka na abscisi in enega polkroga. Vrednosti polarizacijske upornosti so visoke, reda velikosti $10^5 \Omega / \text{cm}^2$, kar potrjuje prisotnost izredno stabilne pasivne plasti, zato je tudi vpliv kompleksantov na impedančni odziv zanemarljiv.

Pri potencialih $0,6$ V in $0,8$ V preide zlitina Co-Ni-Cr-Mo v območje transpasivne oksidacije, kjer pride do raztapljanja pasivne plasti. Impedančni odziv je značilen za korozijske procese in je v obliki polža. Polarizacijske upornosti se zmanjšajo za 4-krat, kar potrjuje rezultate anodne polarizacije, kjer gostota toka močno naraste pri potencialih, večjih od $0,4$ V.

Rezultati impedančnih meritev za zlitino Co-Cr-Mo so podobni tistim za zlitino Co-Ni-Cr-Mo. Vrednosti polarizacijskih upornosti so nekoliko višje od tistih za zlitino Co-Ni-Cr-Mo, kar kaže na večjo stabilnost zlitine Co-Cr-Mo. Obe zlitini sta najbolj stabilni v SFR in najmanj v EDTA, kar potrjujejo znižane vrednosti polarizacijskih upornosti v prisotnosti kompleksantov.

Sestava pasivne plasti, ki se tvori na površini zlitin Co-Ni-Cr-Mo in Co-Cr-Mo, je bila raziskana z uporabo 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 eno uro pri značilnih elektrodnih potencialih glede na potek polarizacijskih krivulj, in sicer pri $-0,7$ V, $-0,3$ V, $0,1$ V, $0,6$ V in $0,8$ V proti NKE.

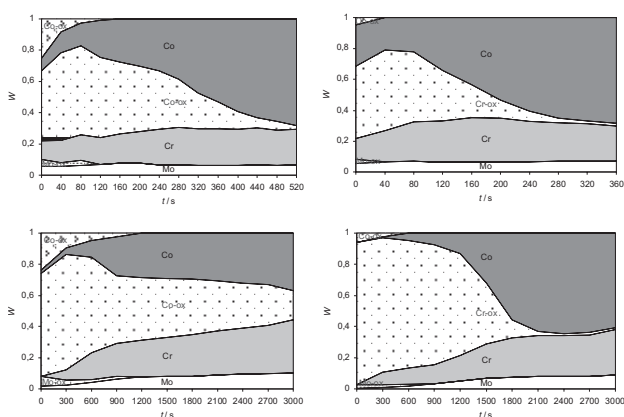
Globinski profil pasivne plasti na površini obeh zlitin smo določili s postopnim jedkanjem z ioni Ar^+ . Hitrost jedkanja, izračunana glede na tantalov oksid, je bila $0,01$

nm/s. Na slikah 3 in 4 so prikazani globinski profili pasivne plasti pri zlitinah Co-Cr-Mo in Co-Cr-Ni-Mo po enurni oksidaciji pri potencialih $0,1$ V in $0,6$ V v SFR in v prisotnosti EDTA. Profili prikazujejo globinsko vsebnost kovinske in oksidirane zvrsti določene kovine. Pri tem ne moremo določiti točnega oksidacijskega stanja zvrsti zaradi efektov, povezanih z jedkanjem, kjer prihaja do spremembe oksidacijskih stanj^{6,7}.

Globinski profil po pasivaciji zlitine Co-Cr-Mo pri $0,1$ V kaže na tvorbo pasivne plasti obogatene s kromom, in z manjšo vsebnostjo kobalta (slika 3a). Prevladujoč gradnik na površini pasivne plasti je torej kromov oksid. Pasivna plast je sestavljena iz Cr_2O_3 , CoO in MoO_3 . Kobaltov oksid je navzoč do globine $1,6$ nm, z nadaljnjim jedkanjem pa smo izmerili le kovinsko obliko. Molibdenov oksid je prisoten do $1,2$ nm, nato le v kovinski obliki. Kromov oksid je prisoten po celotni globini jedkanja do $5,2$ nm.

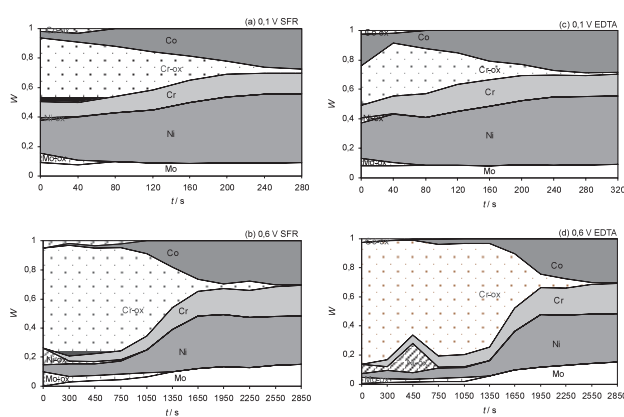
Po pasivaciji zlitine Co-Cr-Mo pri $0,6$ V se debelina plasti bistveno poveča (slika 3b). Po jedkanju zunanje plasti se delež kroma praktično ne spreminja skozi celotno pasivno plast. V nasprotju s pasivacijo pri $0,1$ V, kjer se delež kobalta povečuje skozi pasivno plast proti notranjosti, pri pasivaciji pri $0,6$ V doseže plato med 9 nm in 30 nm. Kobaltov in molibdenov oksid sta prisotna do globine 12 nm, pri večji globini pa sta oba v kovinski obliki.

V prisotnosti EDTA se pojavijo bistvene razlike (slika 3c, d). Vsebnost kobaltovega in molibdenovega oksida je nižja pri pasivaciji pri obeh potencialih. Kobaltov oksid je prisoten do globine $0,4$ nm po oksidaciji pri $0,1$ V in 6 nm po oksidaciji pri $0,6$ V, kar je precej manj kot v SFR, kjer je prisoten do $1,6$ nm in 12 nm. Pri nadaljnjem jedkanju lahko zaznamo kobalt le v kovinski obliki. Delež molibdenovega oksida je zelo nizek in ga lahko zaznamo le do globine $0,4$ nm in 9 nm po oksidaciji pri $0,1$ V in $0,6$ V v primerjavi z $1,2$ nm in



Slika 3: Globinski profil pasivne plasti na površini zlitine Co-Cr-Mo po oksidaciji na (a) $0,1$ V in (b) $0,6$ V v SFR in v prisotnosti 50 mM EDTA; t je čas razprševanja

Figure 3: Depth profile of Co-Cr-Mo alloy after oxidation at (a) $0,1$ V and (b) $0,6$ V for 1 h in SPS and SPS containing 50 mM EDTA as a function of sputtering time



Slika 4: Globinski profil pasivne plasti na površini zlitine Co-Ni-Cr-Mo po oksidaciji na (a) $0,1$ V in (b) $0,6$ V v SFR in v prisotnosti 50 mM EDTA; t je čas razprševanja

Figure 4: Depth profile of Co-Ni-Cr-Mo alloy after oxidation at (a) $0,1$ V and (b) $0,6$ V for 1 h in SPS and SPS containing 50 mM EDTA as a function of sputtering time

12 nm v čisti SFR. Prevladujoč oksid je tudi v tem primeru kromov oksid in je v celotni pasivni plasti.

Kromov oksid je glavni konstituent pasivne plasti na zlitinah Co-Cr-Mo in Co-Ni-Cr-Mo, vendar je v primeru slednje njegov delež manjši na račun tvorbe nikljevega, pa tudi kobaltovega oksida (**slika 4**). Zunanji del pasivne plasti je obogaten s kromovim oksidom, oksidi ostalih treh kovin pa so prisotni v manjšini. Delež nikljevih, kobaltonih in molibdenovih zvrsti naraste po jedkanju proti notranjosti plasti. Po oksidaciji zlitine Co-Ni-Cr-Mo pri 0,1 V so kobaltov, nikljev in molibdenov oksid prisotni do globine 0,8 nm, nato pa v kovinski obliki (**slika 4a**). Kromov oksid je v celotni plasti.

Po jedkanju zunanjega dela pasivne plasti zlitine Co-Ni-Cr-Mo po oksidaciji pri 0,6 V ostaja delež kroma nespremenjen v celotni plasti (**slika 4b**). Kobaltov in nikljev oksid sta prisotna do globine 10,5 nm, nato pa sta oba v kovinski obliki. Molibdenov oksid smo določili do 13,5 nm, nato pa se nahaja le v obliki kovine.

V prisotnosti EDTA po oksidaciji pri 0,1 V je kromov oksid prisoten v celotni plasti, drugi trije oksidi pa do globine 0,8 nm (**slika 4c**). Po oksidaciji pri 0,6 V se delež kromovega oksida izrazito poveča (**slika 4d**). Delež drugih treh je v zunanji plasti bistveno manjši in narašča proti notranjosti. Kobaltov oksid je prisoten do globine 8 nm, nikljev in molibdenov oksid pa do 12 nm, nato so prisotni v kovinski obliki.

4 SKLEPI

Rezultati elektrokemijskih meritev so pokazali izrazit vpliv kompleksantov na elektrokemijsko vedenje čistih kovin Co, Ni in Mo, kar smo potrdili s povečanjem i_{kor} , premikom E_{kor} k bolj negativnim vrednostim, zožanjem pasivnega območja in zmanjšanjem R_p vrednosti. Opazili

smo tudi zanemarljiv vpliv kompleksantov na korozijske lastnosti Cr zaradi tvorbe izredno stabilne pasivne plasti Cr_2O_3 .

Iz dobljenih rezultatov lahko sklenemo, da se obe zlitini precej podobno vedeta v simulirani fiziološki raztopini, vendar pa je zlitina Co-Ni-Cr-Mo kljub vsemu nekoliko manj korozijsko odporna, predvsem v bolj agresivnem okolju v prisotnosti kompleksantov, kar se kaže v nekoliko tanjši pasivni plasti, manjših vrednostih R_p in večjem vplivu kompleksantov na elektrokemijske karakteristike te zlitine. Glavni gradnik pasivne plasti pri obeh zlitinah je Cr-oksihidroksid. Rezultati so tako potrdili naše domneve, da je zlitina brez niklja in z večjim deležem kroma bolj korozijsko stabilna, obe zlitini pa sta glede na elektrokemijske karakteristike primerni za uporabo v fiziološkem okolju.

5 LITERATURA

- ¹ H. B. Skinner v: Current; Diagnosis and Treatment in Orthopedics (Appleton & Lange, Norwalk, Connecticut, 1995), 19
- ² K. L. Wapner, D. M. Morris, J. Black, Release of corrosion products by F-75 cobalt base alloy in the rat. 2. morbidity apparently associated with chromium release in vivo – 120 day rat study, *J. Biomed. Mater. Res.* 20 (1986), 219–233
- ³ J. Black v: Biological Performance of Materials (Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1999), 233
- ⁴ M. Schmidt, H. Weber, R. Schön, Cobalt chromium molybdenum metal combination for modular hip prostheses, *Clin. Orthop.* 329 (1996), 35–47
- ⁵ Annual Book of ASTM Standards, vol. 13.01. Medical Devices. Philadelphia: ASTM, 1988
- ⁶ N. S. McIntyre, D. Zetaruk, E. V. Murphy, X-ray photoelectron spectroscopic study of aqueous oxidation of stellite-6 alloy, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979), 105–110
- ⁷ Hocking WH, Stanchell FW, McAlpine E, Lister DH, Mechanisms of corrosion of stellite-6 in lithiated high temperature water, *Corros. Sci.* 25 (1985), 531–557