



Charakterystyka korozyjna stopu Mg-Zn-Ca

J. Popis ^a, K. Szmajnta ^a, D. Szyba ^b, S. Lesz ^b

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: julia.popis713@onet.pl, katarzyna.szmajnta@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych, Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych
email: sabina.lesz@polsl.pl

Streszczenie: W pracy zaprezentowano wyniki badań oporności korozyjnej stopu $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$.

Do przeprowadzenia eksperymentu użyto próbek wytworzonych metodą spiekania. Badania korozyjne prowadzono przy użyciu potencjostatu, w roztworze Ringera, w temperaturze 37°C. Na bazie ekstrapolacji krzywych Tafela wyznaczono gęstość prądu korozyjnego oraz opór polaryzacyjny, natomiast wartości potencjału korozyjnego oraz potencjału obwodu otwartego zostały określone w oparciu o krzywe OCP.

Abstract: This paper presents the results of examinations of corrosion resistance on $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$ alloy. Samples used in the experiment were made by sintering. Test were executed using potentiostat, in Ringer solution, in constant temperature 37 °C. Density of stray current corrosion and polarizing resistance were determined on the basis of Tafel extrapolation method.

Słowa kluczowe: stop Mg-Zn-Ca, badania potencjostatyczne

1. WPROWADZENIE

1.1. Zjawisko korozji

Korozja jest procesem niszczenia materiału pod wpływem jego chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania ze środowiskiem. Proces korozji chemicznej (tzw. korozji suchej) można zaobserwować w suchych gazach i nieprzewodzących cieczach (nieelektrolitach). Korozja elektrochemiczna (tzw. korozja mokra) zachodzi w substancjach przewodzących prąd elektryczny – elektrolitach. Zjawisko korozyjne zachodzi na różnego

rodzaju materiałach, jednak najbardziej są na nią narażone metale ze względu na duże powinowactwo do tlenu i łatwość z jaką poruszają się w nich elektrony. Skutkuje to niszczeniem metali. W zależności od charakteru uszkodzenia korozyjnego można wyróżnić: korozję równomierną, lokalną, selektywną, międzykrystaliczną oraz pękanie korozyjne. Korozja wżerowa to to najczęściej spotykany rodzaj korozji lokalnej. Charakteryzuje się tworzeniem wżerów podczas zachodzenia reakcji anodowej przez jony aktywujące i reakcji katodowej w obecności czynników utleniających. Proces rozpuszczania metalu zachodzi na anodzie, czyli na dnie wżeru. Katodę stanowi otoczenie wżeru, gdzie zachodzi redukcja tlenu. W metalach korozja ta wnika w głąb pomimo, że obserwowane plamy wydają się być jedynie powierzchniowe. [1-3].

Korozja elektrochemiczna jest zjawiskiem niszczenia metalu podczas pracy ogniwa korozyjnego, czyli układu dwóch elektrod (katody i anody), które znajdują się w elektrolicie. Elektrody muszą wykazywać przewodnictwo elektronowe w kontakcie z elektrolitem. Wykonane są one najczęściej z czystych metali, stopów metali lub grafitu. W wyniku reakcji przewodnika z elektrolitem powstaje potencjał elektrochemiczny. Podczas pracy krótko zwartego ogniwa korozyjnego dochodzi do zniszczenia korozyjnego danego materiału. Na szybkość korozji składa się wiele czynników, jak np. różnica potencjałów składników, elementów makro- i mikrostruktury metalu, rodzaj elektrolitu oraz opór w ogniwie [2].

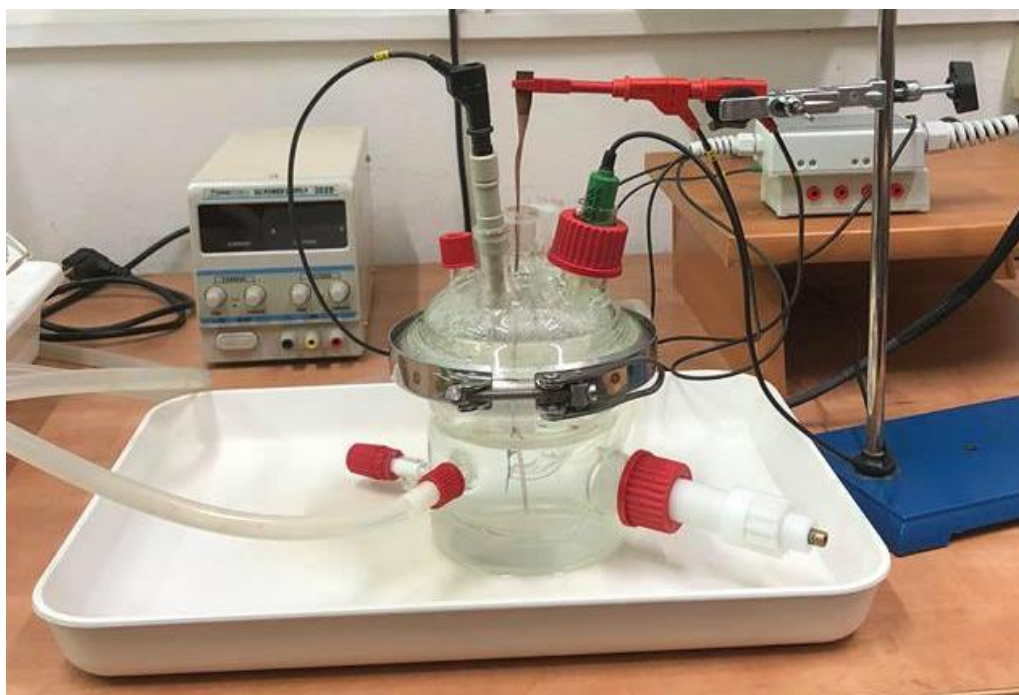
1.2. Iskrowe spiekanie proszków

Próbki do badań zostały wykonane metodą iskrowego spiekania plazmowego (SPS - Spark Plasma Sintering). Metoda ta opiera swoje działanie na prawie Joule'a, które zakłada, że ilość ciepła wydzielanego w czasie przepływu prądu elektrycznego przez przewodnik elektryczny (próbkę) jest wprost proporcjonalna do iloczynu oporu elektrycznego przewodnika, kwadratu natężenia aparatu i czasu jego przepływu. Metoda SPS wykorzystuje więc zamianę energii elektrycznej w energię wewnętrzną. Między cząsteczkami proszku temperatura może dochodzić nawet do 10000 °C, dzięki czemu następuje zespojenie proszku. Proces SPS rozpoczyna się od aktywacji i oczyszczenia powierzchni cząstek proszków, wykorzystując wyładowania mikroplazmowe. Następnie pod wpływem temperatury pomiędzy cząstkami tworzą się charakterystyczne „szyjki”, które w kolejnym etapie procesu wzrastają. Na koniec następuje zagęszczanie materiału w wyniku jego plastycznej deformacji. Proces SPS zachodzi z wykorzystaniem wyładowań elektrycznych o dużym natężeniu i małym napięciu. Generator prądu stałego wytwarza impulsy, trwające zaledwie kilka milisekund. Kolejne serie impulsów wytwarzają nowe połączenia między spiekany materiałem a grafitową matrycą oraz grafitowymi stemplami stykającymi się z elektrodami. Poprzez ciśnienie wywierane między stemplami zachodzi efekt plastycznego płynięcia materiału. Zjawisko to w połączeniu z procesem dyfuzji daje możliwość uzyskania materiału o porowatości mniejszej niż 1%. W metodzie SPS szybkość nagrzewania materiału dochodzi nawet do 1000°C/min. dzięki czemu możliwe jest spiekanie nanokrystalicznych proszków bez efektu rozrostu ziarna [4].

2. OPIS BADANIA

Próba korozyjna została przeprowadzona przy użyciu potencjostatu (Rys. 1.) na próbkach o różnych powierzchniach badania wykonanych ze stopu $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$. Próbki zostały zanurzone w roztworze Ringera o stałej temperaturze 37°C przez 3600s. Materiał do badań został wykonany metodą iskrowego spiekania plazmowego (SPS - Spark Plasma

Sintering). Parametry spiekania były jednakowe. Temperatura procesu spiekania wynosiła 523 K (250 °C). Przed badaniem korozyjnym próbki zostały poddane procesowi szlifowania w celu wyrównania badanej powierzchni. Doświadczenie przeprowadzone na potencjostacie miało na celu wyznaczenie parametrów korozji materiału takich jak opór polaryzacyjny, gęstość prądu korozyjnego oraz szybkość korozji próbki. Do badań wykorzystano elektrodę kalomelową jako elektrodę odniesienia. Przeciwelektrodę stanowił platynowy pręt. W wyniku badań potencjodynamicznych uzyskano krzywe polaryzacji anodowej, dzięki którym wyznaczono wielkości opisujące odporność stopu na korozję wżerową. Badania zostały rozpoczęte od ustalenia odpowiedniej wartości potencjału otwarcia EOCP ($t=60\text{min}$). Podczas badania rejestrowano krzywe polaryzacji anodowej od wartości $E_{\text{start}} = \text{EOCP} - 100\text{mV}$. Eksperyment trwał do osiągnięcia gęstości prądu o wartości $1\text{mA}/\text{cm}^2$. Następnie zmieniono kierunek polaryzacji i uzyskano krzywą powrotną. Na podstawie zarejestrowanych krzywych, to jest krzywych Tafela oraz krzywych OCP wyznaczono odpowiednio gęstość prądu korozyjnego j_{corr} (A/cm^2) i opór polaryzacyjny R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$), oraz wartości potencjału korozyjnego E_{corr} (V), oraz potencjału obwodu otwartego E_{OCP} (V) [5,6].



Rysunek 1. Potencjostat

Figure 1. Potentiostat

3. WYNIKI BADAŃ

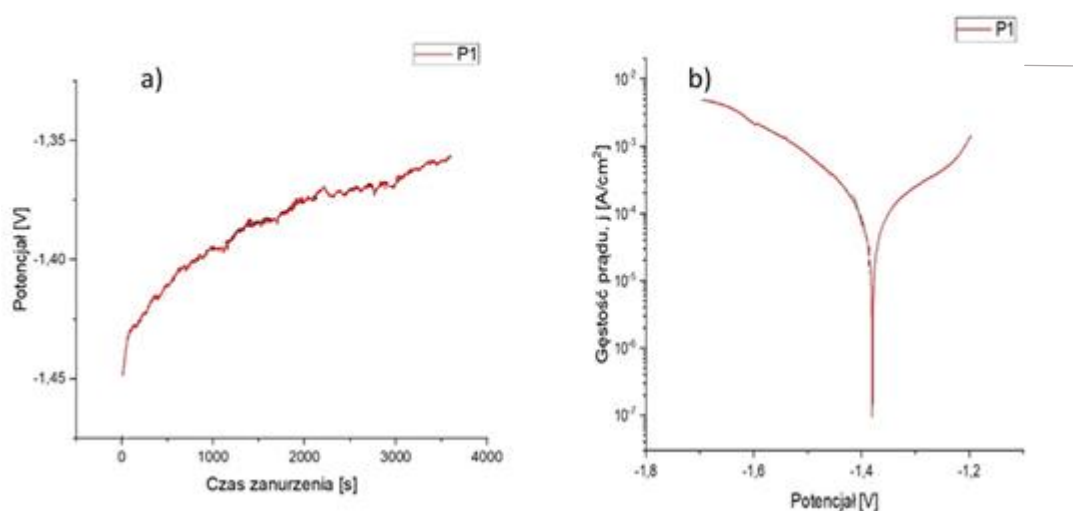
Na Rysunku 2a i 2 b zobrazowano odpowiednio zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu oraz krzywe polaryzacyjne dla reprezentatywnej próbki. Parametry takie jak gęstość prądu korozyjnego i opór polaryzacyjny a także wartości potencjału korozyjnego oraz potencjału obwodu otwartego zostały zaprezentowane w Tabeli 1. Opór polaryzacyjny w

próbki reprezentatywnej P1 wyniósł $56,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a gęstość prądu korozyjnego zmierzonego w próbce, którego wartości wynosi $531,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabela 1. Wyniki próby korozyjnej w roztworze Ringera przeprowadzonej na próbce P1, wykonanej ze stopu $\text{Mg}_{60}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_5$. E_{OCP} – potencjał obwodu otwartego, E_{corr} – potencjał korozyjny, j_{corr} - gęstość prądu korozyjnego

Table 1. The results of tests carried out on the P1 test, made of $\text{Mg}_{60}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_5$ alloy. E_{OCP} - open circuit potential, E_{corr} - corrosion potential, j_{corr} - corrosion current density

Próbka	E_{OCP} [V]	E_{corr} [V]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
P1	-1,38	-1,38	56,4	531,4



Rysunek 2. a) Zmiana potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu zanurzenia próbki b) krzywa polaryzacyjna dla próbki ze stopu $\text{Mg}_{60}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_5$ zanurzonych w roztworze Ringera w temperaturze 37°C

Figure 2. a) Changing the open circuit potential as a function of immersion time of the sample b) Polarizing curve for sample from $\text{Mg}_{60}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_5$ alloy immersed in Ringer's solution at 37°C

4. WNIOSKI

Biorąc pod uwagę wyniki przedstawione w Tabeli 1 oraz krzywe polaryzacyjne przedstawione na Rysunku 2b, wskazujące na małą gęstość prądu oraz duży opór polaryzacyjny można wnioskować o małej szybkości korozji. Wyniki pomiarów potencjału korozyjnego w funkcji czasu zależą w znacznym stopniu od sposobu przygotowania powierzchni badanej próbki, a przede wszystkim szlifowania. Także porowatość powierzchni w decydujący sposób wpływa na uzyskane wartości. Powyższe rozważania informują jedynie o zachowaniu próbek w roztworze Ringera. Uzyskane wyniki można porównywać jedynie dla próbek o identycznej procedurze eksperymentu. Dzięki powolnej korozji badanego stopu możliwe jest wykorzystanie go jako biodegradowalnego materiału na implanty medyczne.

LITERATURA

1. Surowska, Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, Politechnika Lubelska, Lublin, 2002.
2. K. Moskwa, B. Mazurkiewicz, U. Lelek-Borkowska, M. Bisztyga, Z. Szklarz, Korozja, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
3. M. Hebda, Spark Plasma Sintering – nowa technologia konsolidacji materiałów proszkowych, Politechnika Krakowska, Kraków, 2012.
4. D. Zander, N. A. Zumdick, Influence of Ca and Zn on the microstructure and corrosion of biodegradable Mg–Ca–Zn alloys, Corrosion Science 93, 2015, 222–233, Germany.
5. A. Hyla, W. Walke, Badania własności elektrochemicznych stentów wieńcowych, Aktualne Problemy Biomechaniki 7/2013, Politechnika Śląska, Zabrze
6. A. Bavry, R. D. Anderson, W. Bearley, Coronary Stenting, 2010, Oxford American Pocket Notes
7. PN-EN ISO 11463
8. PN-EN ISO 17475