

ZASTOSOWANIE ELEKTROCHEMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ DO OCENY WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH STOPU Ti-6Al-4V ELI O MODYFIKOWANEJ POWIERZCHNI

M. KIEL*, J. MARCINIAK, W. WALKE, J. SZEWCZENKO

ZAKŁAD INŻYNIERII MATERIAŁÓW BIOMEDYCZNYCH,
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY, POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE

* E-MAIL: MARTA.KIEL@POLSL.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 159-163*]

Wprowadzenie

Stopy na osnowie tytanu z uwagi na bardzo dobre własności mechaniczne, mały ciężar właściwy oraz dobrą odporność na korozję wykorzystywane są w różnych dziedzinach medycyny [1,2]. Podstawowym kryterium przydatności biomateriału metalowego na implanty jest jego biokompatybilność, która jest ściśle związana z własnościami fizykochemicznymi powierzchni implantu [1-7]. Stop Ti-6Al-4V ELI jest najczęściej stosowany na implanty w ortopedii, traumatologii, stomatologii czy kardiologii.

Wieloletnie badania i obserwacje kliniczne dotyczące toksykologicznego i alergicznego oddziaływania jonów metali na organizm ludzki dowiodły, że infiltrujące otaczające tkanki jony aluminium i wanału mają własności cytotoksyczne. Produkty degradacji implantów w postaci jonów metali lub produktów korozji mogą oddziaływać z przestrzeni międzykomórkowej na komórki lub też wnikać do ich wnętrza, co w konsekwencji może prowadzić do rozwoju metalozy. Dlatego też, techniki modyfikacji powierzchni odgrywają bardzo dużą rolę w kształtowaniu własności fizykochemicznych i biokompatybilności stopów tytanu. Wpływ na akceptację implantu przez organizm, jak również przebieg procesu osteointegracji ma właściwe przygotowanie jego powierzchni. W celu ograniczenia przenikania jonów pierwiastków stopowych do organizmu można zastosować proces anodyzacji, w wyniku którego na powierzchni implantu wytwarza się warstwa tlenkowa, której własności fizykochemiczne uzależnione są od rodzaju elektrolitu, metody wytwarzania, czasu utleniania oraz parametrów elektrycznych procesu [3-7].

Celem pracy było wytypowanie najkorzystniejszego wariantu modyfikacji powierzchni stopu Ti-6Al-4V ELI stanowiącego skuteczną barierę dla jonów metalicznych przenikających do roztworu w oparciu o badanie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Materiał i metodyka badań

Do badań wykorzystano próbki ze stopu Ti-6Al-4V ELI pobrane z pręta o średnicy $d = 14$ mm. Zarówno skład chemiczny, jak i struktura stopu była zgodna z zaleceniami normy [8].

Modyfikacja powierzchni stopu obejmowała następujące zabiegi: obróbkę mechaniczną (obróbka wibracyjna □ 2, polerowanie mechaniczne □ 3, piaskowanie □ 4) oraz obróbkę elektrochemiczną (polerowanie elektrochemiczne □ 5, proces anodyzacji □ XV).

EIS STUDY USE OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED Ti-6Al-4V ELI

M. KIEL*, J. MARCINIAK, W. WALKE, J. SZEWCZENKO

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL MATERIALS,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
18A KONARSKIEGO STREET, 44-100 GLIWICE, POLAND

* E-MAIL: MARTA.KIEL@POLSL.PL

[*Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 159-163*]

Introduction

Titanium alloys due to their good mechanical properties, low specific weight and good corrosion resistance are used in different fields of medicine [1,2]. Usefulness of metallic material for surgical implants is determined by its biocompatibility which is closely related with physicochemical properties of implant surface layer [1-7]. Ti-6Al-4V ELI alloy is the most commonly used biomaterial for implants in orthopedics and traumatology, stomatology or cardiology.

Long-term research and clinical observations of toxicological and allergic influence of ions on human body proved that infiltration aluminum and vanadium ions have cytotoxic properties. Products of implants degradation in the form of metallic ions or corrosion products could influence intercellular space or penetrate cells, what leads to metalosis. According to that surface treatment methods are very important in forming physicochemical properties and biocompatibility of titanium alloys. There is dependence between the acceptance of implant by a human body and appropriate preparation of the surface layer. The anodization process is used to restrict the infiltration process. Thin oxide layer is growing on implant's surface during this process. Properties of the layer depend of electrolyte, production method, oxidation time and electric parameters of the process [3-7].

The aim of the work was selection of the Ti-6Al-4V ELI alloy surface modification method, which allows to obtain the barrier for metallic ions infiltrating into the solution with the use electrochemical impedance spectroscopy.

Material and method

The samples of Ti-6Al-4V ELI alloy in the form of bar $d = 14$ mm were used in the research. Both chemical composition and structure of alloy were compatible with standard recommendation [8].

Modification of surface layer included: mechanical treatment (shot peening – 2, mechanical polishing – 3, sandblasting – 4) and electrochemical treatment (electropolishing – 5, anodization – XV). Steam sterilization was also considered in the research. The shot peening process was carried out with use of the ceramic plates and wetting medium. The mechanical polishing was performed with the use of sisal brushes and the polishing paste. Next the surface was brightened on the cloth shield with the use of polishing paste until mirror surface has been obtained.

W badaniach uwzględniono również proces sterylizacji parowej. Proces obróbki wibracyjnej realizowany był z użyciem kształtek ceramicznych oraz środka zwilżającego. Polerowanie mechaniczne przeprowadzone było na szlifierni ręcznej z wykorzystaniem szczotek szalowych i pasty polerskiej. Następnie powierzchnię wyblyszczano do uzyskania powierzchni lustrzanej na tarczach płóciennych z wykorzystaniem pasty polerskiej. Powierzchnie po obróbce wibracyjnej poddano śrutowaniu ciśnieniowemu z wykorzystaniem kulek szklanych. Powierzchnie po procesie polerowania mechanicznego i obróbki wibracyjnej poddano polerowaniu elektrochemicznemu w kąpeli na bazie kwasu chromowego (E-395 POLIGRAT GmbH), przy gęstości prądu korozyjnego $i = 10-30 \text{ A/dm}^2$. Proces anodyzacji prowadzony był z użyciem elektrolitu na bazie kwasów fosforowego i siarkowego (Titan Color POLIGRAT GmbH). Proces anodyzacji przeprowadzono przy napięciach o wartościach: 57 V, 77 V, 87 V, 97 V. Proces sterylizacji parowej przeprowadzono w autoklawie parowym MOCOM Basic Plus w temperaturze 134°C , pod ciśnieniem 2,1 bar i w czasie 12 min. Zastosowanie sterylizacji jest celowe z uwagi na fakt, że każdy implant przed wszczepieniem do organizmu ludzkiego musi być poddany temu zabiegowi.

Badania chropowatości powierzchni zostały przeprowadzone z wykorzystaniem profilometru SURTRONIC 3+ firmy Taylor \square Hobson metodą liniowego mechanicznego pomiaru stykowego.

W celu uzyskania informacji o własnościach fizykochemicznych powierzchni próbek ze stopu Ti-6Al-4V ELI przeprowadzono badania z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomiar przeprowadzono z wykorzystaniem układu pomiarowego AutoLab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2 (Frequency Response Analyser). Zastosowany układ umożliwił prowadzenie badań w zakresie częstotliwości 10^4-10^{-3} Hz . Amplituda napięcia sinusoidalnego sygnału pobudzającego wynosiła 10 mV. W badaniach wyznaczono impedancyjne widma układu i dopasowano uzyskane dane pomiarowe do układu zastępczego. Widma impedancyjne badanego układu przedstawiono w postaci wykresów Nyquista dla różnych wartości częstotliwości oraz w postaci wykresów Bode'go. Badania prowadzono w roztworze Ringera firmy B. Braun Melsungen AG w temperaturze $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,9 \pm 0,2$.

Wyniki badań

W pierwszym etapie badań przeprowadzono pomiar chropowatości powierzchni stopu Ti-6Al-4V ELI poddanego różnym zabiegom modyfikacji powierzchniowej. Stwierdzono, że zastosowana w pracy obróbka mechaniczna (obróbka wibracyjna, polerowanie mechaniczne i piaskowanie) pozwoliła na uzyskanie chropowatości powierzchni na poziomie $R_a = 0,50 \mu\text{m}$. Przeprowadzony proces polerowania elektrochemicznego wpłynął korzystnie na gładkość powierzchni powodując obniżenie wartości parametru chropowatości ($R_a = 0,40 \mu\text{m}$). Z kolei proces anodyzacji przeprowadzony przy różnych potencjałach niezależnie od poprzedzających go obróbek powierzchniowych nie miał wpływu na topografię powierzchni.

Widma impedancyjne dla stopu Ti-6Al-4V ELI po różnych zabiegach modyfikacji powierzchni przedstawiono na RYS. 1-4 oraz w TABELI 1.

Następnie na podstawie uzyskanych wykresów dopasowano modele zastępcze, które są modelami fizycznymi opisującymi zjawiska występujące w danym obiekcie. Stwierdzono, że najlepsze dopasowanie eksperymentalnych widm impedancyjnych uzyskuje się, stosując odpowiednio elektryczne obwody zastępcze przedstawione na RYS. 5.

Surface after shot peening was sandblasted in a blast cabinet with lass balls. The electropolishing process was carried out in the bath in chromic acid (E-395 POLIGRAT GmbH) with current density $i = 10-30 \text{ A/dm}^2$. The anodization was made in the electrolyte of phosphoric and sulphuric acid (Titan Color POLIGRAT GmbH). The anodization process was realized at different potentials: 57 V, 77 V, 87 V, 97 V. The steam autoclave MOCOM Basic Plus was used for the sterilization process in the temperature of 134°C , under 2.10 bar pressure, in time of 12 min. The steam sterilization process is important because each implant must be sterilized before implantation into human body.

The surface roughness measurements were performed with the SURTRONIC 3+ (Taylor \square Hobson) profiler, which uses linear mechanical contact measurement method.

In order to obtain information about physicochemical properties of the implants' surface made of Ti-6Al-4V ELI alloy, a test was carried out using the EIS method. Measurements were made using the AutoLab PGSTAT 302N measurement system equipped in the FRA2 (Frequency Response Analyser). The measurement system allowed tests within frequencies in the range of 10^4-10^{-3} Hz . The voltage level of sinusoidal excitation signal was equal to 10 mV. Impedance spectrums of the system were adjusted to equivalent systems. Impedance spectrums of the examined systems were presented in the Nyquist diagrams for different frequency values and in the Bode diagrams. Tests were realized in the Ringer' solution (B. Braun Melsungen AG), for the parameters as follows: temperature $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.9 \pm 0.2$.

Results

In the first step of investigation, roughness of surface Ti-6Al-4V ELI alloy after application of different layer modification techniques was checked. It has been found, that application of mechanical treatment proposed in the work (shot peening, mechanical polishing and sandblasting) allowed the obtainment of surface roughness equal to $R_a = 0.50 \mu\text{m}$. The electropolishing affected the surface smoothness and led to the reduction of roughness parameter ($R_a = 0.40 \mu\text{m}$). The anodization process had no influence on surface topography.

Impedance spectra for modified surface layer of Ti-6Al-4V ELI alloy are presented in FIGs. 1-4 and in TABLE 1.

Next, based on the obtained diagrams, equivalent circuits were matched, which are physical models describing properties of given object. It was determined that the best matching of experimental impedance spectra can be obtained through application of electrical equivalent circuit presented in FIG. 5.

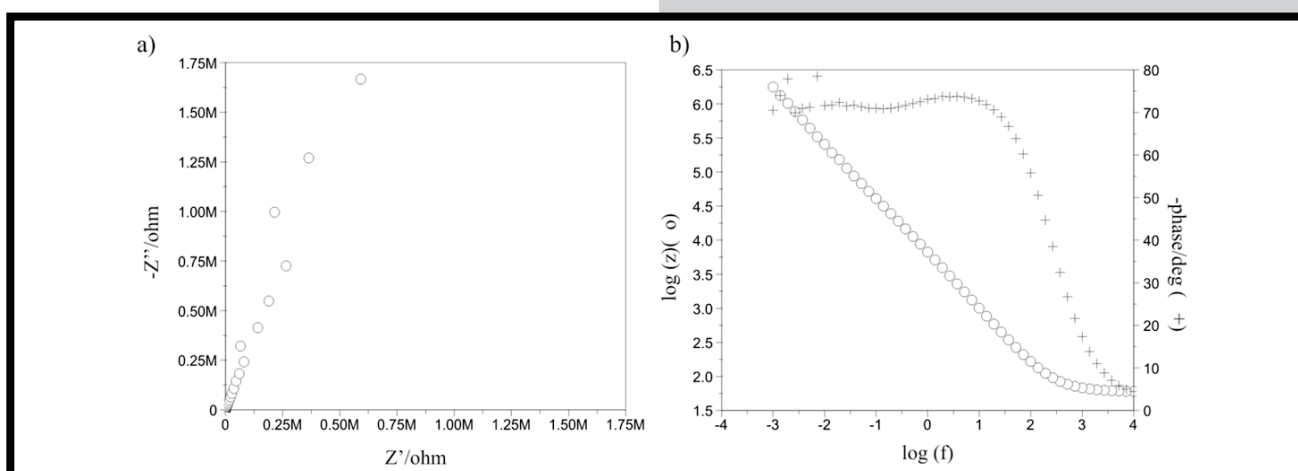
In FIG. 5: R_s – electrolyte resistance, CPE_{dl} – double layer capacity, R_{ct} – charge transfer resistance on the phase boundary (characterizes the corrosion rate), CPE_p – passive layer (oxide) capacity, R_p – passive layer resistance, C_p – passive layer capacity, W – Warburg element.

TABELA 1. Wyniki analizy EIS. / TABLE 1. Results of EIS analysis.

Ti-6Al-4V	R_s , Ωcm^2	R_{ct} , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	CPE _{dl}		R_{p1} , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	CPE _p		C_p , μF	W , $\mu\Omega$
			Y_{dl} , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	n_{dl}		Y_p , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	n_p		
1/2/3/4	57	-	-	-	93300	0.3587e-4	0.81	-	-
1/2/3/4/57V	58	164	0.2823e-6	0.98	11540	0.3796e-6	0.93	-	0.43
1/2/3/4/77V	58	-	-	-	2577	0.4125e-6	0.88	-	0.45
1/2/3/4/87V	57	-	-	-	2210	0.3498e-6	0.85	-	0.65
1/2/3/4/97V	57	676	0.1865e-6	0.89	315500	-	-	0.3	-
1/2/3/4/5	57	-	-	-	10070	0.2916e-4	0.82	-	-
1/2/3/4/5/57V	59	-	-	-	1026	0.2936e-6	0.88	-	0.11
1/2/3/4/5/77V	57	-	-	-	3005	0.1522e-6	0.89	-	0.34
1/2/3/4/5/87V	58	-	-	-	2408	0.2903e-6	0.89	-	-
1/2/3/4/5/97V	59	-	-	-	102100	0.1824e-6	0.92	-	-

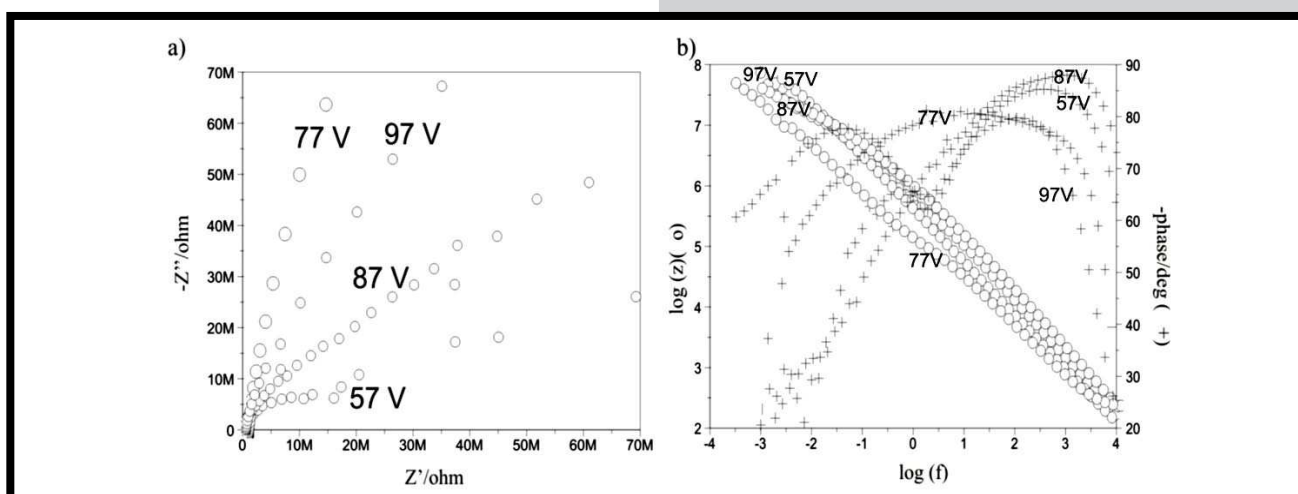
1 □ szlifowanie; 2 □ obróbka wibracyjna; 3 □ polerowanie mechaniczne; 4 □ piaskowanie; 5 □ polerowanie elektrochemiczne; XV □ anodyzacja (X reprezentuje wartość potencjału).

1 – grinding; 2 – shot peening; 3 – mechanical polishing; 4 – sandblasting; 5 – electropolishing; XV – anodization (X represents the applied potential).



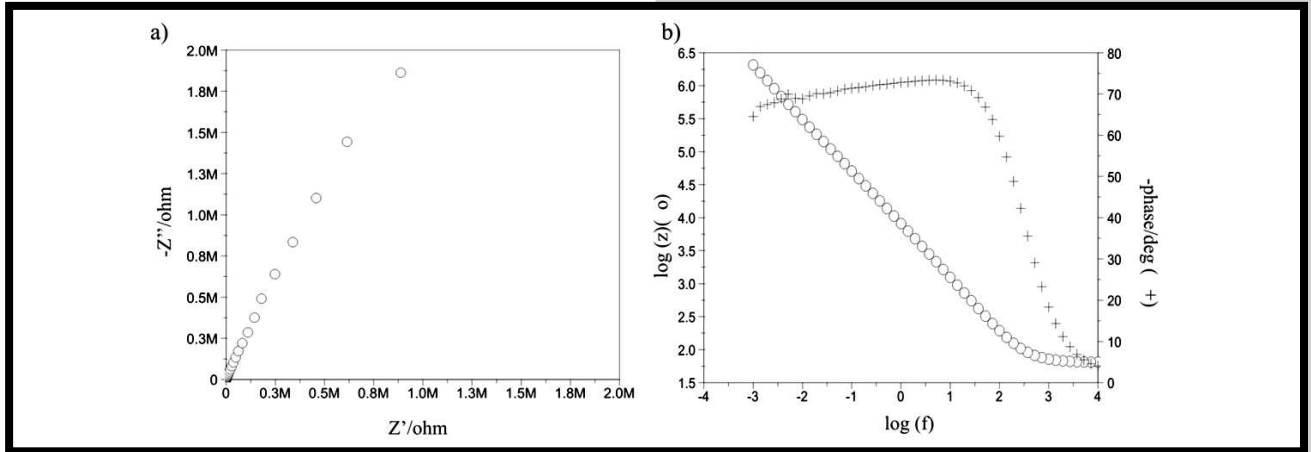
RYS. 1. Widma impedancyjne wyznaczone dla powierzchni poddanych szlifowaniu, obróbce wibracyjnej, polerowaniu mechanicznemu oraz piaskowaniu: a) diagram Nyquista, b) diagram Bode'go.

FIG. 1. Impedance spectrums for surface after grinding, shot peening, mechanical polishing and sandblasting: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram.



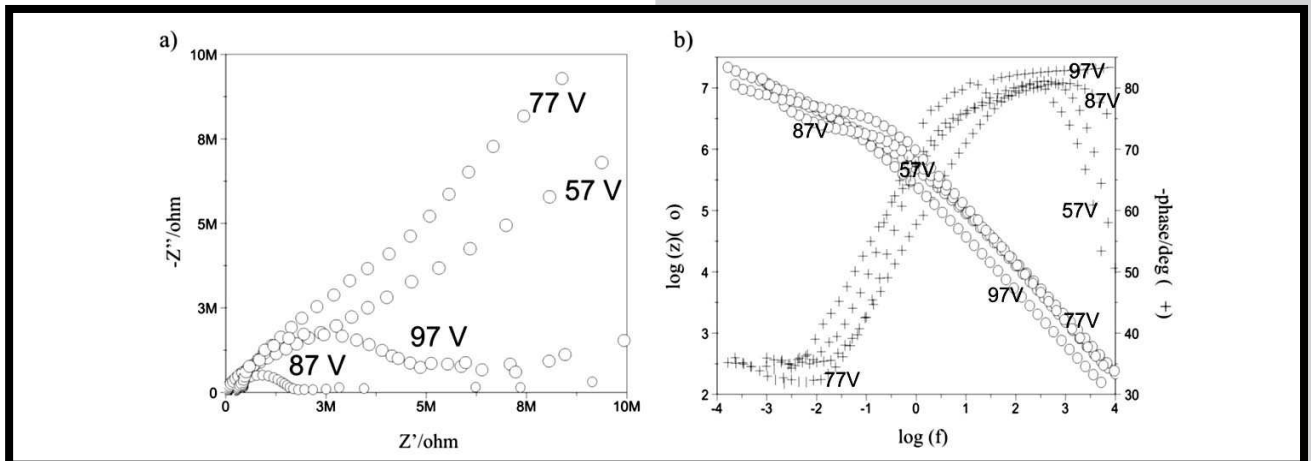
RYS. 2. Widma impedancyjne wyznaczone dla powierzchni poddanych szlifowaniu, obróbce wibracyjnej, polerowaniu mechanicznemu, piaskowaniu oraz anodyzacji przy różnych potencjałach: a) diagram Nyquista, b) diagram Bode'go.

FIG. 2. Impedance spectrums for surface after grinding, shot peening, mechanical polishing, sandblasting and anodization with different potentials: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram.



RYS. 3. Widma impedancyjne wyznaczone dla powierzchni poddanych szlifowaniu, obróbce wibracyjnej, polerowaniu mechanicznemu, piaskowaniu oraz polerowaniu elektrochemicznemu: a) diagram Nyquista, b) diagram Bode'go.

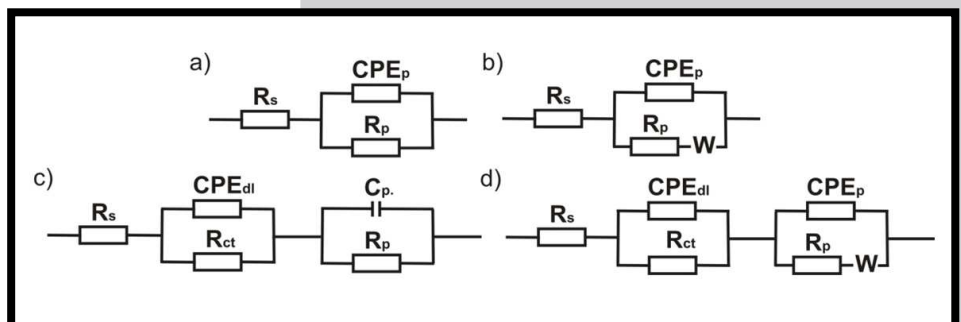
FIG. 3. Impedance spectrums for surface after grinding, shot peening, mechanical polishing, sandblasting and electropolishing: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram.



RYS. 4. Widma impedancyjne wyznaczone dla powierzchni poddanych szlifowaniu, obróbce wibracyjnej, polerowaniu mechanicznemu, piaskowaniu, polerowaniu elektrochemicznemu oraz anodyzacji przy różnych potencjałach: a) diagram Nyquista, b) diagram Bode'go.

FIG. 4. Impedance spectrums for surface after grinding, shot peening, mechanical polishing, sandblasting, electropolishing and anodization with different potentials: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram.

Przedstawione na RYS. 5 symbole oznaczają odpowiednio: R_s – rezystancja elektrolitu, CPE_{dl} – pojemność warstwy podwójnej, R_{ct} – opór przeniesienia ładunku na granicy faz (charakteryzuje szybkość procesu korozyjnego), CPE_p – pojemność warstwy pasywnej (tlenkowej), R_p – opór warstwy pasywnej (tlenkowej), C_p – pojemność warstwy pasywnej (tlenkowej), W – element Warburga.



RYS. 5. Elektryczne schematy zastępcze układu stop Ti-6Al-4V ELI – roztwór Ringera [9,10]: a) dla próbek 1/2/3/4, 1/2/3/4/5, 1/2/3/4/5/87V, 1/2/3/4/5/97V, b) dla próbek 1/2/3/4/5/57V, 1/2/3/4/5/77V, 1/2/3/4/77V, 1/2/3/4/87V, c) dla próbki 1/2/3/4/97V, d) dla próbki 1/2/3/4/57V.

FIG. 5. Physical models of electric equivalent circuit for the system Ti-6Al-4V ELI alloy – Ringer solution [9,10]: a) for samples 1/2/3/4, 1/2/3/4/5, 1/2/3/4/5/87V, 1/2/3/4/5/97V, b) for samples 1/2/3/4/5/57V, 1/2/3/4/5/77V, 1/2/3/4/77V, 1/2/3/4/87V, c) for sample 1/2/3/4/97V, d) for sample 1/2/3/4/57V.

Podsumowanie

Wprowadzenie implantu do środowiska tkankowego inicjuje szereg reakcji zachodzących na granicy faz: implant – tkanka – płyn ustrojowy. Dlatego też, sposób przygotowania powierzchni odgrywa bardzo ważną rolę w kształtowaniu własności fizykochemicznych i elektrochemicznych implantów, a co za tym idzie ma wpływ na prawidłowy przebieg procesu leczenia. Dla weryfikacji przydatności stosowania poszczególnych wariantów obróbki powierzchniowej stopu Ti-6Al-4V ELI, celem poprawy jego własności fizykochemicznych przeprowadzono badania z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Spektroskopia impedancyjna należy do nowych, a zarazem poznawczych metod w badaniach procesów korozyjnych biomateriałów metalowych. Pozwala ona ustalić elektryczne własności biomateriałów oraz określić procesy i zjawiska występujące na granicy faz elektrolit i elektronowo przewodzący materiał. Zastosowanie metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej umożliwiło zatem analizę zjawisk na granicy faz stop Ti-6Al-4V ELI – warstwa powierzchniowa – roztwór Ringera, na drodze aproksymacji danych impedancyjnych, za pomocą modelu elektrycznego obwodu zastępczego.

Przeprowadzone badania elektrochemiczne próbek nie poddanych polerowaniu elektrochemicznemu jednoznacznie wykazały, że proces utleniania anodowego powinien zostać przeprowadzony przy wartości potencjału 97 V. Zaobserwowano wówczas występowanie warstwy pasywnej (tlenkowej) o charakterze pojemnościowym $c_p = 0,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ i dużej rezystancji $R_p = 315500 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Uzyskane wartości świadczą o bardzo dobrych jej własnościach ochronnych. Wykazano również, że na powierzchni warstwy pasywnej występuje warstwa podwójna, której wartość rezystancji przeniesienia ładunku wynosi $R_{ct} = 676 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Warstwa ta jest wynikiem reakcji chemicznej jaka powstała wskutek oddziaływania roztworu Ringera na powierzchnię stopu Ti-6Al-4V ELI. W przypadku zastosowania polerowania elektrochemicznego jako obróbki poprzedzającej proces utleniania anodowego, przeprowadzenie anodyzacji przy potencjale 97 V wydaje się również zabiegiem najkorzystniejszym. Zastosowanie takiej wartości potencjału pozwoli wytworzyć warstwę tlenkową o stosunkowo najlepszych własnościach elektrochemicznych. Badania wykazały, że na powierzchni występuje wówczas pojedyncza warstwa pasywna o bardzo dobrych własnościach zabezpieczających i rezystancji na poziomie $R_p = 102100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy o numerze N N518 405738.

Conclusions

Introduction of implant to tissue environment initiates different reactions on: implant – tissue – body fluid phase boundary. Thus, surface modification manner is very important in forming physicochemical and electrochemical properties of implants, hence its influence on correct treatment process. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to verify the suitability of various surface treatment methods applied before anodization of Ti-6Al-4V ELI alloy on its physicochemical properties improvement. Impedance spectroscopy belong to new and cognitive method in research of metallic biomaterials corrosion process. It allows to determine biomaterial properties, as well as processes and phenomenon present on the phase boundary of electrolyte and electron conductive material. Application of EIS allows the analysis phenomenon which occurs on the phase boundary of Ti-6Al-4V ELI alloy – surface layer – Ringer solution, through the impedance data approximation with the use of an electric equivalent circuit.

Electrochemical research for samples without electrochemical polishing revealed that anodization process should be carried out with potential of 97 V. In such case passive layer with capacitive character $c_p = 0.3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ and big resistance $R_p = 315500 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ was observed. Obtained values confirmed good protective properties of this layer. It was also indicated the existence of double layer on the surface of passive layer. The resistance of charge transfer for double layer was as high as $R_{ct} = 676 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. The double layer is effect of chemical reaction being the result of Ringer solution influence on the Ti-6Al-4V ELI alloy surface. In the case where electrochemical polishing was used before anodic oxidation, the anodization with 97 V potential was also most beneficial. Application of 97 V potential allowed forming of passive layer with relatively best electrochemical properties. On that surface a single passive layer with very good protective properties and resistance on the level $R_p = 102100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ is present.

Acknowledgements

The work was supported by scientific funds in 2010-2012 in the form of research grant N N518 405738.

Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
- [2] Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [3] Trzaska M., Trzaska Z.: Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2010.
- [4] Tamilselvi S., Raman V., Rajendran N.: Evaluation of corrosion behavior of surface modified Ti-6Al-4V ELI alloy in hanks solution. Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 40, No 2, pp. 285-293.
- [5] Garbacz H., Ossowski M., Wieciński P., Wierzchoń T., Kurzydowski K. J.: Mikrostruktura i właściwości warstw międzymetalicznych na stopie Ti-6Al-4V. Problemy Eksploatacji 1/2007, s. 45-55.

References

- [6] Paszenda Z., Walke W., Jadacka S.: Electrochemical investigations of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys used on implants in bone surgery. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 38, I 1, 2010, pp. 24-32.
- [7] Baron A., Simka W., Chrzanowski W.: EIS tests of electrochemical behavior of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloy. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 21, I 1, 2007, pp. 23-26.
- [8] ISO 5832/3:2007: Implants for surgery – metallic materials – Part 3: Wrought Titanium 6Aluminium 4Vanadium alloy.
- [9] Łosiewicz B., Budniok A.: Use of electrochemical impedance spectroscopy technique to investigate the passivation of intermetallic Fe24Al alloy in sulphuric acid. Corrosion of Protection 11s, 2003, pp. 49-54.
- [10] A. K. Shukla, R. Balasubramaniam: Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid, Corrosion Science 48, 2006, pp. 1696-1720.