

Wpływ symulowanych wodnych środowisk fizjologicznych na odporność korozyjną stopów Ti6Al4V i Ti10Mo4Zr oraz ich składników stopowych

J. Loch ^{**, H. Krawiec ^a, A. Łukaszyk ^a}

^a AGH Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Katedra Chemii i Korozji Metali, Wydział Odlewnictwa,
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: joanna.loch@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

Streszczenie

Celem pracy było porównanie korozyjnego zachowania się najbardziej popularnego stopu tytanu Ti-6Al-4V, stosowanego na implanty biomedyczne, ze stopem Ti-10Mo-4Zr. Badania odporności korozyjnej zostały przeprowadzone w fizjologicznym roztworze Hank'a. Odporność korozyjną obu stopów porównano na podstawie badań potencjału korozyjnego i potencjo dynamicznych krzywych polaryzacyjnych wykonanych techniką liniowej voltamperometrii (LSV). Stop tytanu Ti-10Mo-4Zr posiada niższy moduł Younga wynoszący $74 \div 86$ GPa niż stop Ti-6Al-4V (110 GPa). Jest wskazane, aby materiały metaliczne stosowane w implantologii wykazywały moduły Younga raczej niższe, to znaczy zbliżone do modułu Younga kości około 30 GPa. W związku z tym, biorąc pod uwagę właściwości mechaniczne, stop Ti-10Mo-4Zr jest bardziej atrakcyjnym materiałem przeznaczonym na implanty.

Badania odporności korozyjnej w fizjologicznym roztworze Hank'a wykazały jednoznacznie, że stop Ti-10Mo-4Zr, podobnie jak stop Ti-6Al-4V, wykazuje bardzo dobrą odporność na korozję. Wysoka odporność obu stopów tytanu jest związana z tworzeniem się termodynamicznie stabilnej i trwałej warstwy tlenkowej zawierającej głównie tlenek tytanu TiO₂. Bardzo dobra odporność na korozję i korzystniejsze właściwości mechaniczne wskazują, że jednofazowy stop Ti-10Mo-4Zr jest bardzo atrakcyjnym materiałem przeznaczonym na implanty biomedyczne.

Słowa kluczowe: stopy odporne na zużycie, korozja, stopy tytanu, roztwory fizjologiczne

1. Wprowadzenie

Obecne trendy w badaniach nad ulepszonymi bądź całkiem nowymi materiałami do wytwarzania części metalowych implantów medycznych, skłaniają się ku poszukiwaniu takich, które będą dla organizmu człowieka bezpieczne. Założenia te są

realizowane za pomocą modyfikacji składu chemicznego stopów, który w głównej mierze przekłada się na właściwości materiału: jego strukturę, właściwości mechaniczne, plastyczne oraz te dotyczące samej powierzchni: właściwości korozyjne oraz biokompatybilność [1]. Porównywanie poszczególnych materiałów z jednej strony jest bardzo proste, jeżeli dotyczy tylko zawężonego zakresu badań nad określonym parametrem. Utrudnione jest

już porównywanie materiałów pod względem różnych właściwości. Niestety z takimi naukowcy mają najczęściej problem. Dla jednej grupy większe znaczenie ma moduł Younga, który powinien być jak najbardziej zbliżony do modułu kości i wynosić około 30 GPa, dla innej dużą wytrzymałość zmęczeniową i naprężeniową, ze względu na przenoszenie zmiennych obciążeń. Z kolei dla kolejnej grupy dobrą odporność korozyjną, wynikającą z tworzenia spójnej warstwy głównie tlenkowej na powierzchni stopu oraz samej jego mikrostruktury.

Stopy tytanu to dzisiaj najpowszechniej stosowane materiały metalowe do tworzenia implantów medycznych, umieszczanych zastępczo w organizmie człowieka nawet na ponad 20 lat. Skład chemiczny determinuje szereg właściwości tych materiałów. Dotychczas najbardziej popularnym stopem tej grupy jest stop tytanu, zawierający dodatki glinu i wanadu Ti-6Al-4V. Ze względu na udowodnione toksyczne działanie wydzielającego się i kumulującego w organizmie glinu i wanadu dąży się do zastępowania tego stopu innymi, mniej niebezpiecznymi [2]. Badania wykazały, że zatrucie glinem prowadzi do rozwoju choroby Alzheimera i zahamowania wzrostu kości, natomiast zatrucie wanadem może powodować neuropatie obwodowe oraz osteomalację (rozmiękanie kości i lub krzywicę u dorosłych – niedostateczną mineralizację kości w wapń i fosfor) [3]. Procesy niszczenia implantów w organizmie człowieka, spowodowane np. siłami tarcia, mogą powodować przedostawanie się do przestrzeni śródtkankowej lub krwiobiegu groźnych pierwiastków lub ich związków.

„Nowe” biomedyczne stopy tytanu w swoim składzie zawierają takie metale jak niob, tantal, cyrkon, cynę i molibden. Odpowiednie dobranie proporcji pierwiastków i obróbka cieplna wpływa na utworzenie odpowiedniej mikrostruktury, która dotychczas obejmowała głównie stopy dwufazowe $\alpha + \beta$. Taką mikrostrukturę prezentuje stop Ti-6Al-4V. Jednak dążenie do doskonałości przekonało naukowców do produkcji stopów jednofazowych β . Do tej grupy stopów zalicza się znany w przemyśle stop tytanu Ti-10Mo-4Zr z grupy stopów o niższym i konkurencyjnym module Younga wynoszącym $74 \div 86$ GPa (dla Ti-6Al-4V to około 110 GPa), wykazujący dużą odporność korozyjną.

Niemniej jednak wpływ środowiska korozyjnego, jakim jest ludzki organizm, dla stopu Ti-10Mo-4Zr nie został w pełni udokumentowany w literaturze. Próby zostały podjęte przez *Changli Zhao* i jego zespół na stopie pokrewnym Ti-12Mo-5Zr obejmowały badania mikrostrukturalne, XRD i korozyjne na stopach po obróbce cieplnej: homogenizacji oraz przesycaaniu [3]. Dlatego w niniejszej pracy podjęto badania, mające na celu lepsze sprecyzowanie zachowania korozyjnego Ti-10Mo-4Zr w symulowanych roztworach fizjologicznych i porównanie go do stopu Ti-6Al-4V. W tym celu wykonano pomiary elektrochemiczne obejmujące wyznaczenie potencjału korozyjnego oraz krzywych polaryzacyjnych dla samych stopów oraz czystych składników stopowych, w symulowanym roztworze fizjologicznym Hank'a i porównaniu otrzymanych wyników do zachowania korozyjnego badanych materiałów w roztworze Ringera [4], w warunkach, które mogą odpowiadać parametrom środowiska panującego w obrębie implantów. Dobór typów roztworów poddyktowany był powszechnością używania ich przez inne jednostki naukowe w podobnych badaniach podstawowych.

2. Symulowane roztwory fizjologiczne

Stworzenie idealnie odwzorującego symulowanego środowiska ludzkiego organizmu (*SBF – Simulated Body Fluid*) jest trudne, wręcz niemożliwe. Podstawą do przeprowadzania pomiarów elektrochemicznych, w których istnieje potrzeba stworzenia środowiska korozyjnego naśladującego ludzki organizm, są interdyscyplinarne badania łączące głównie inżynierię materiałową, chemię oraz biotechnologię. Kompleksowo przeprowadzone, dające pozytywne wyniki badania *in vivo*, są natomiast możliwością do podjęcia zaawansowanych badań *in vitro*. Podobnie ma się problem dopuszczenia do użytkowania materiałów, których przeznaczeniem mają być implanty medyczne. Procedurą badawczą poddawane są przede wszystkim materiały metalowe, polimerowe, ceramiczne, kompozyty i materiały naturalne [5].

Środowisko płynów ustrojowych ludzkiego organizmu jest dobrze buforowane do pH na poziomie około 7,4 a temperatura głęboka zarówno płynów jak i tkanek wynosi około 37 °C. Stan ten jest utrzymywany dla organizmu będącego w stanie równowagi termodynamicznej i elektrochemicznej. Zmiany tych parametrów mogą być następstwem choroby, urazu, niekorzystnego oddziaływania środowiska zewnętrznego, aktywność fizyczna i wiele innych. Do takich można zaliczyć wprowadzenie do organizmu zastępczej części w postaci implantu medycznego, którego obecność może być odbierana jako pojawianie się ciała obcego oraz wywoływać stan zapalny w najbliższym otoczeniu jego działania. Najistotniejsza zmiana z punktu widzenia chemicznego polega wtedy na zmianie pH symulowanego roztworu.

Literatura podaje dwa główne czynniki regulujące charakter tego środowiska. Pierwszy czyli roztwór soli fizjologicznych, który jest doskonałym elektrolitem ułatwiającym uruchamianie mechanizmów elektrochemicznych korozji i hydrolizy. Drugi natomiast zwraca uwagę na oddziaływanie gatunków molekuł i komórek w tkankach, mających zdolność do katalizowania pewnych reakcji chemicznych albo przyspieszania procesu niszczenia wprowadzanego implantu medycznego, identyfikowanego jako ciało obce w organizmie [6].

Badania podstawowe wpływu środowiska korozyjnego na części metalowe, wprowadzane do ludzkiego organizmu wymuszają tworzenie takich symulowanych roztworów, które w dość dobry sposób będą odwzorowywać płyny ustrojowe człowieka: krew, limfę oraz płyn międzykomórkowy [7]. Ich skład determinowany jest przez określone funkcje pełnione w organizmie. Płyny ustrojowe z chemicznego punktu widzenia są elektrolitami, których głównym składnikiem jest woda. Istotne w ich składzie chemicznym są zmiany w stężeniach kationów sodowych, potasowych, wapniowych oraz anionów chlorkowych i wodorowęglanowych.

Badania elektrochemiczne wykonuje się z wykorzystaniem ubogiej w składzie soli fizjologicznej (0,9 wt% NaCl w wodzie), rozszerzonego o kilka jonów roztworu Ringera (NaCl, KCl, CaCl₂). O dodatkowe jony (HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, Mg²⁺, SO₄²⁻) oraz glukozę jest rozszerzony skład roztworu Hank'a [8]. Roztwór sztucznej śliny odróżnia od pozostałych dodatków wybranych składników spośród wielu np. mocznika, rodanku potasu, siarczku sodu, kwasu cytrynowego, węglanu wapnia i innych [9-10]. Charakterystyczna dla składu sztucznej śliny jest również koncentracja fluorków, które dodatkowo zakwaszają środowisko.

Fluor w tym przypadku ma naśladować pojawienie się w jamie ustnej składnika past do zębów [11].

Szereg badań światowych odbywa się w symulowanych roztworach fizjologicznych, których skład w 100% przypomina wcześniej opisane roztwory. W przypadku tworzenia indywidualnych składów chemicznych roztworów, często określa się je ogólnie jako roztwory buforowane fosforanami (*PBS – Phosphate Buffered Solution*) i podaje użyte w badaniach składy roztworów fizjologicznych [12].

Jednak implanty, umieszczone w ludzkim ciele, zazwyczaj są otoczone przez dobrze ukrwione tkanki i surowicę białek zawartą w krwi, co może istotnie zmieniać odporność korozyjną materiałów metalowych. Do tworzonych symulowanych roztworów fizjologicznych dodaje się składniki organiczne występujące naturalnie w organizmie człowieka lub będące wynikiem np. choroby: albuminy (w postaci surowicy albuminy wołowej: *BSA – Bovine Serum Albumin*), fibrynogen, osteoblasty, bakterie (np. *Streptococcus Mutans*), grzyby (*Candida Albicans*). W literaturze pojawia się roztwór MEM (*Minimum Essential Medium*), którego skład obejmuje jeszcze szereg witamin i aminokwasów [13-18].

3. Metodyka i analiza przeprowadzonych badań

3.1. Materiały

Do badań wykorzystano próbki dwóch stopów na bazie tytanu: Ti-6Al-4V oraz Ti-10Mo-4Zr oraz próbki czystych metali: tytanu, glinu, wanadu, molibdenu i cyrkonu.

Globalne badania elektrochemiczne zostały przeprowadzone w wodnym roztworze Hank'a. Analogiczne badania w roztworze Ringera zostały przedstawione w innej publikacji [4]. Skład chemiczny używanych roztworów podano w przeliczeniu na 1 litr wody w Tabeli 1. Dla każdego roztworu za pomocą dodatku *NaOH* ustalono $pH = 7,4$. Pomiary prowadzono w naczynku elektrochemicznym ze swobodnym dostępem tlenu, które umieszczono w łaźni wodnej o temperaturze 37 °C.

Tabela 1. Skład chemiczny symulowanych roztworów fizjologicznych Ringera i Hank'a

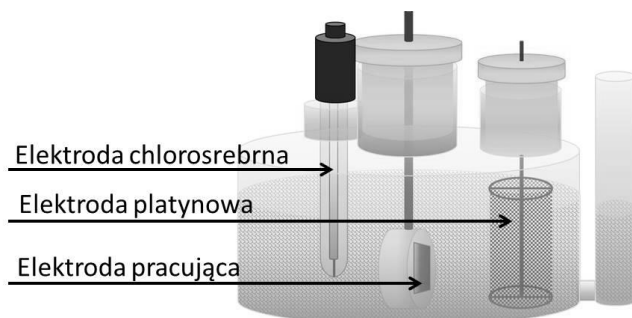
Roztwór	Związek chemiczny	Zawartość [g/l]
Ringera	<i>NaCl</i>	8,6
	<i>KCl</i>	0,3
	<i>CaCl₂ * 2H₂O</i>	0,33
Hank'a	<i>NaCl</i>	8,0
	<i>KCl</i>	0,4
	<i>CaCl₂</i>	0,19
	<i>NaHCO₃</i>	0,35
	<i>NaH₂PO₄</i>	0,22
	<i>Na₂HPO₄</i>	0,06
	<i>MgCl₂ * 6H₂O</i>	0,406
	<i>MgSO₄</i>	0,0293
<i>D-glukoza</i>	1,0	

3.2. Zakres badań, stanowiska pomiarowe

Przed badaniem mikrostruktury oraz każdym pomiarem elektrochemicznym powierzchnia badanej próbki stopu i czystego metalu była odpowiednio przygotowana poprzez polerowanie przy użyciu papierów ściernych z węgla krzemowego (SiC) o ziarnistości do 4000. Między kolejnymi etapami polerowania próbki czyszczono w etanolu za pomocą ultradźwięków.

Dla każdego stopu wykonano badania mikrostrukturalne powierzchni. Próbki trawione były w roztworze Kroll'a (*HF-HNO₃-H₂O*) i umieszczono w mikroskopie optycznym.

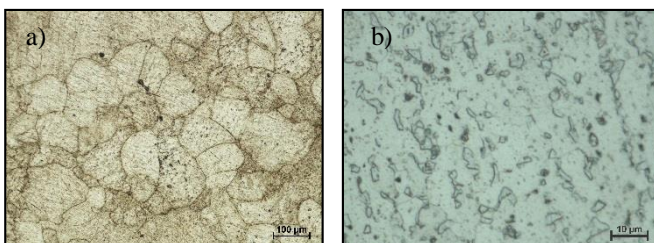
Dla każdego stopu oraz czystego składnika stopowego wyznaczono potencjał korozyjny oraz krzywą polaryzacji z prędkością zmiany potencjału 1mV/s, na podstawie których określono ich właściwości korozyjne. Badania elektrochemiczne przeprowadzono w układzie trójelektrodowym: elektroda pomiarowa – Ag/AgCl w 3M KCl, platynowa elektroda odniesienia (rys. 1) przy użyciu potencjostatu Autolab PGSTAT302N.



Rys. 1. Układ pomiarowy trójelektrodowy w naczynku elektrochemicznym z roztworem fizjologicznym ze swobodnym dostępem tlenu

3.3. Badania mikrostrukturalne

Badania mikrostrukturalne wykonano dla obu stopów (rys. 2). Charakterystyczne dla stopu jednofazowego jest średnica ziaren wynosząca około 100 µm, gdzie dla dwufazowego stopu są to większe ziarna 5–10 µm dla obu faz.



Rys. 2. Obraz z mikroskopu optycznego mikrostruktur stopów tytanu
a) Ti-10Mo-4Zr jednofazowy stop β
b) Ti-6Al-4V z fazą α+β (faza α jaśniejsze, faza β ciemniejsze pola)

3.4. Badania potencjału korozyjnego

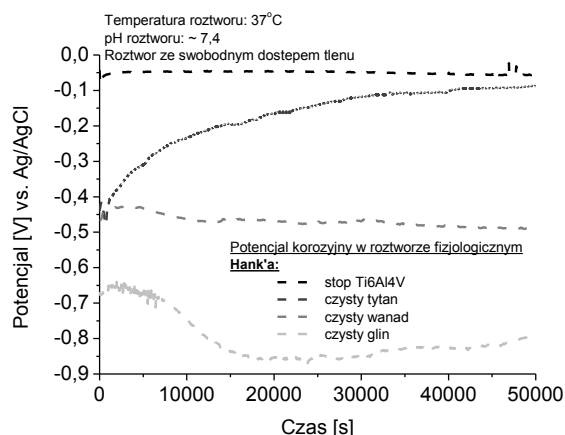
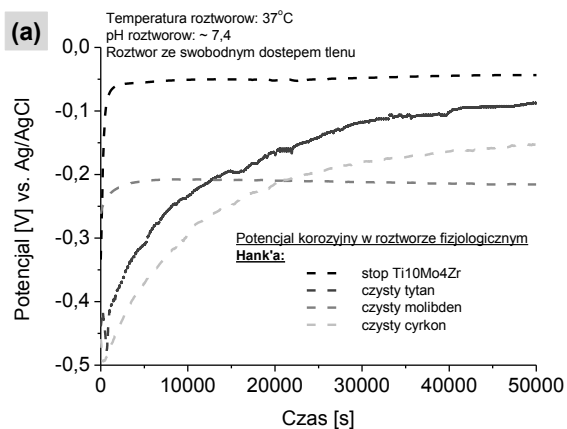
Dla każdego ze stopów określono potencjał stacjonarny w funkcji czasu (*ang. Open Circuit Potential, OCP*) w badanym roztworze. Rysunek 3 przedstawia zmianę potencjału korozyjnego w czasie dla obu stopów tytanu i ich czystych składników stopowych w roztworze Ringera.

Dla stopu Ti-10Mo-4Zr (rys. 3a) nie zauważono różnic w wartościach potencjału korozyjnego w roztworze Ringera jak i Hank'a, który wynosi około -45 mV vs. Ag/AgCl [4]. W przypadku stopu Ti-6Al-4V (rys. 3b) potencjał ten również nie wykazuje zmian w obu roztworach. Wartości osiągalnego potencjału korozyjnego są na poziomie -40 mV vs. Ag/AgCl. Zatem wielkości potencjałów korozyjnych dla obu stopów w badanych roztworach są porównywalne. Czasy osiągnięcia stabilnego potencjału korozyjnego dla obu badanych stopów w roztworze Hank'a są wyraźnie krótsze w porównaniu z roztworem Ringera o około 4÷7 razy. Dla roztworu Hank'a to czas około 30÷40 min.

Czysty tytan przyjmuje wysokie potencjały, przy czym lepsze właściwości do pasywacji osiąga w roztworze Hank'a. Niemniej jednak zawsze stop tytanu osiąga wyższe wartości potencjałów w porównaniu do czystego tytanu. Jest to jeden z wielu argumentów świadczących o zasadności stosowania stopów tytanu a nie czystego tytanu.

Wyraźne różnice natomiast zauważono dla poszczególnych czystych składników stopowych. Zarówno molibden, jak i cyrkon nieco wyższe wartości potencjału korozyjnego osiąga w roztworze Hank'a. Najniższy potencjał odnotowany dla czystego cyrkonu w roztworze Ringera jest na poziomie -287 mV vs. Ag/AgCl.

Wyraźnie niższe wartości potencjału korozyjnego można zauważyć dla czystego wanadu i glinu (stop Ti-6Al-4V) w obu badanych roztworach. Dla czystego glinu uzyskanie stabilnego potencjału jest niemożliwe, gdzie początkowo wzrasta potencjał a następnie zaczyna gwałtownie spadać, co sugeruje degradację tworzących się warstw tlenkowych na powierzchni metalu.

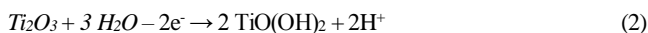


Rys. 3. Potencjał korozyjny w funkcji czasu dla a) stopu Ti-10Mo-4Zr, czystego tytanu, molibdenu i cyrkonu b) stopu Ti-6Al-4V, czystego tytanu, glinu i wanadu w roztworze Hank'a przy swobodnym dostępie tlenu, w stałej temperaturze 37 °C.

3.5. Wyznaczanie krzywych polaryzacyjnych

Na każdej próbce stopu oraz czystego metalu wykonano klasyczne krzywe polaryzacyjne (*ang. Linear Sweep Voltammetry, LSV*) w skali globalnej w roztworze Hank'a. Otrzymane wartości gęstości prądów przeliczono na powierzchnię próbki wynoszącą 1 cm².

Dla obu badanych stopów tytanu krzywe polaryzacyjne (rys. 4) mają podobny charakter zarówno w roztworze Hank'a i Ringera. Powyżej potencjału bezprądowego istnieje plateau do wartości powyżej 2000 mV vs. Ag/AgCl. Za stan pasywny tych stopów odpowiedzialne są w dużej mierze tlenki tytanu. Szereg przeprowadzonych badań wskazuje na to, że głównie występującym tlenkiem jest TiO₂, ale także związki tytanu na niższym stopniu utlenienia [19]. Warstwa pasywna jest tworzona z amorficznego uwodnionego tlenku TiO₂, najbardziej trwałego spośród tlenków tytanu, oraz podtlenku Ti₂O₃ na granicy metal/tlenek. Reakcje na powierzchni stopów tytanu po stronie anodowej przedstawiają równania [20]:



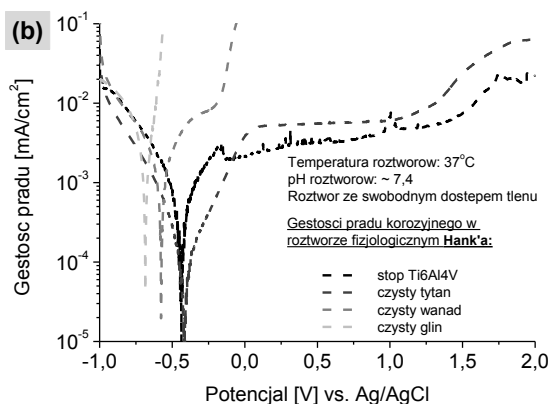
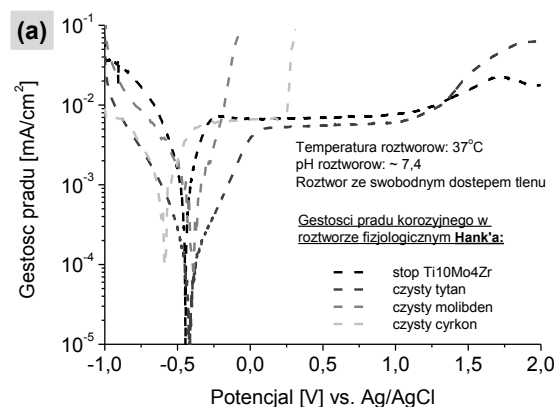
Dla obu stopów tytanu oraz czystego tytanu w roztworze Ringera jest zauważalny wyraźniejszy wzrost gęstości prądu anodowego i następnie wyraźny spadek przy potencjale około 1750 mV vs. Ag/AgCl. Wpływ na to zjawisko może mieć większa koncentracja jonów chlorkowych Cl⁻ w roztworze Ringera i szybsza degradacja nowo otworzonego tlenku w stosunku do roztworu Hank'a.

Na podstawie uzyskanych krzywych można stwierdzić, że w roztworze Hank'a i Ringera stopy tytanu wykazują bardzo zbliżone charakterystyki krzywych po stronie anodowej. Uzyskane w poprzednich badaniach potencjały korozyjne dla stopów pokrywają się

początkiem stanu pasywnego tych materiałów w szerokim zakresie potencjału.

Potencjał bezprądowy dla obu stopów tytanu znajduje się w okolicach $-500\text{ mV vs. Ag/AgCl}$. Podobnie dla składników stopowych z wyjątkiem czystego glinu, który przesunięty jest do niższych wartości.

Zachowanie korozyjne czystych metali nie różni się w roztworze Hank'a i Ringera. Słabe właściwości pasywacyjne po stronie anodowej posiada molibden, glin i wanad, które nie wykazują obszaru plateau. Wyjątkiem jest czysty cyrkon, który do wartości potencjału $250\text{ mV vs. Ag/AgCl}$ jest stabilny, po czym następuje gwałtowny wzrost gęstości prądu i jego rozwarzanie.



Rys. 4. Krzywe polaryzacyjne w funkcji czasu dla a) stopu Ti-10Mo-4Zr, czystego tytanu, molibdenu i cyrkonu; b) stopu Ti-6Al-4V, czystego tytanu, glinu i wanadu w roztworze Hank'a przy swobodnym dostępie tlenu, w stałej temperaturze $37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych badań elektrochemicznych można zauważyć, że nowy biomedyczny stop tytanu Ti-10Mo-4Zr jest konkurencyjnym dla dotychczas wykorzystywanego stopu Ti-6Al-4V.

Jego zachowanie korozyjne w symulowanych roztworach fizjologicznych jest porównywalny do stopu z glinem i wanadem. Dodatkowo jego czyste składniki stopowe wykazują wyższą odporność korozyjną w użytych roztworach.

Wykonane badania stopów tytanu w symulowanym roztworze Hank'a nie wykazały dużych różnic w porównaniu do zachowania w roztworze Ringera. Mniejsza koncentracja jonów chlorkowych Cl^- a dodatek jonów wodorofosforanowych, wodorowęglanowych, siarczanowych (VI) oraz glukozy sprawiło, że czasy osiągnięcia stanu pasywnego są krótsze dla obu stopów. Dla roztworu Hank'a zauważono mniejszy wzrost gęstości prądu anodowego powyżej potencjału odpowiadającego przemianie warstwy pasywnej i zmian w jej składzie chemicznym związanych głównie z utlenianiem związków tytanu.

Podziękowania

Praca finansowana z Grantu Dziekańskiego 2014 nr 15.11.170.514 „Elektrochemiczna korozja biomedycznych stopów tytanu i kobaltu w roztworach fizjologicznych”

Literatura

- [1] Assis, S. L., Wolyneć, S., & Costa, I. (2008). The electrochemical behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy in various solutions. *Materials and Corrosion*, 59(9), 739–743. doi:10.1002/maco.200804148
- [2] Bai, Y., Hao, Y. L., Li, S. J., Hao, Y. Q., Yang, R., & Prima, F. (2013). Corrosion behavior of biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in different simulated body solutions. *Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications*, 33(4), 2159–67. doi:10.1016/j.msec.2013.01.036
- [3] Bogusławski, S. (1987). *Mała encyklopedia medycyny*. Tom 3 (Państwowe., p. 926). Warszawa.
- [4] Bordji, K., Jouzeau, J. Y., Mainard, D., Payan, E., Netter, P., Rie, K. T., ... Hage-Ali, M. (1996). Cytocompatibility of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials*, 17(9), 929–40. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8718939>
- [5] Cheng, X., & Roscoe, S. G. (2005). Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins. *Biomaterials*, 26(35), 7350–6. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.05.047
- [6] Chłopek, J. (2009). *Biomateriały: naśladowanie budowy i odtwarzanie funkcji naturalnych struktur biologicznych*. In *Podstawy inżynierii biomedycznej - Tom II* (pp. 207–225). Kraków: Wydawnictwo AGH.
- [7] Cuéllar-Cruz, M., Vega-González, a, Mendoza-Novelo, B., López-Romero, E., Ruiz-Baca, E., Quintanar-Escorza, M. a, & Villagómez-Castro, J. C. (2012). The effect of biomaterials and antifungals on biofilm formation by *Candida* species: a review. *European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases*: Official Publication of the European Society of Clinical Microbiology, 31(10), 2513–27. doi:10.1007/s10096-012-1634-6

- [8] Dimah, M. K., Devesa Albeza, F., Amigó Borrás, V., & Igual Muñoz, a. (2012). Study of the biotribocorrosion behaviour of titanium biomedical alloys in simulated body fluids by electrochemical techniques. *Wear*, 294-295, 409–418. doi:10.1016/j.wear.2012.04.014
- [9] Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., & Meyers, M. A. (2008). *Biomedical Applications of Titanium and its Alloys*. Biological Materials Science, (March), 46–49.
- [10] Gurappa, I. (2002). Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. *Materials Characterization*, 49(1), 73–79. doi:10.1016/S1044-5803(02)00320-0
- [11] Krawiec, H., Loch, J., & Vignal, V. (2013). Comparison of corrosion behaviour of titanium alloys TiAl6V4 and TiMo12Zr5 in Ringer 's solution: influence of microstructure and plastic strain. *Ceramics - Reaktywność Ciał Stałych = Reactivity of Solids*, 115.
- [12] Marciniak, J. (2013). *Biomateriały* (Wydawnictw.). Gliwice.
- [13] Metikoš-Huković, M., Kwokal, a, & Piljac, J. (2003). The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. *Biomaterials*, 24(21), 3765–3775. doi:10.1016/S0142-9612(03)00252-7
- [14] PN-EN ISO 10993-15. (2005). *Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Cz. 15; Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów*. (PKN, Ed.)PN-EN ISO 10993-15.
- [15] Ramage, G., Martínez, J. P., & López-Ribot, J. L. (2006). *Candida* biofilms on implanted biomaterials: a clinically significant problem. *FEMS Yeast Research*, 6(7), 979–86. doi:10.1111/j.1567-1364.2006.00117.x
- [16] Souza, J. C. M., Barbosa, S. L., Ariza, E., Celis, J.-P., & Rocha, L. a. (2012). Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides. *Wear*, 292-293, 82–88. doi:10.1016/j.wear.2012.05.030
- [17] Souza, J. C. M., Ponthiaux, P., Henriques, M., Oliveira, R., Teughels, W., Celis, J.-P., & Rocha, L. a. (2013). Corrosion behaviour of titanium in the presence of *Streptococcus mutans*. *Journal of Dentistry*, 41(6), 528–34. doi:10.1016/j.jdent.2013.03.008
- [18] Vasilescu, C., Drob, S. I., Neacsu, E. I., & Mirza Rosca, J. C. (2012). Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids. *Corrosion Science*, 65, 431–440. doi:10.1016/j.corsci.2012.08.042
- [19] Vieira, A. C., Ribeiro, A. R., Rocha, L. a., & Celis, J. P. (2006). Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear*, 261(9), 994–1001. doi:10.1016/j.wear.2006.03.031
- [20] Zhao, C., Zhang, X., & Cao, P. (2011). Mechanical and electrochemical characterization of Ti–12Mo–5Zr alloy for biomedical application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(32), 8235–8238. doi:10.1016/j.jallcom.2011.05.090

Influence of Simulated Physiological Solution to Corrosion Resistance of Ti6Al4V and Ti10Mo4Zr Alloys and Alloying Elements

The aim of this paper was the comparison of the corrosion behavior two titanium alloy Ti-6Al-4V and Ti-10Mo-4Zr. Up to now Ti-6Al-4V alloy is common used as a bioimplants. Corrosion resistance tests for both Ti alloys have been performed in Hank's physiological solution. Corrosion resistance of both alloys were compared on the basis of the corrosion potential measurements and polarization curves obtained by means of linear voltammetry technique (LSV). Titanium alloy Ti-10Mo-4Zr has a lower Young's modulus of about 74 GPa compare to Ti-6Al-4V alloy (110 GPa). It is desirable that the metallic materials used for implants should have a rather low Young's modulus that is similar to the Young's modulus of human bones (30 GPa). Therefore, considering the mechanical properties the Ti-10Mo-4Zr alloy is very attractive as a material for bioimplants.

The study of corrosion resistance in Hank's physiological solution clearly showed that the Ti-10Mo-4Zr like Ti 6Al-4V-shows very good resistance to corrosion. High corrosion resistance of both titanium alloys is related to the formation of thermodynamically stable oxide layer consists mainly of titanium dioxide TiO₂. Very good corrosion resistance and favorable mechanical properties indicate that the single-phase Ti-10Mo-4Zr alloy is a very attractive material for biomedical implants.