

**Prof. dr hab. inż. Jan Ryszard Dąbrowski**

**Mgr Marcin Klekotka**

**Dr inż. Jarosław Sidun**

Katedra Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej

Politechnika Białostocka

Ul. Wiejska 45 C, 15-351 Białystok, Polska

E-mail: j.dabrowski@pb.edu.pl, m.klekotka@pb.edu.pl, j.sidun@pb.edu.pl

## **Fretting i fretting-korozja stali implantacyjnej 316L w środowisku jamy ustnej**

**Słowa kluczowe:** *tribologia, fretting, fretting-korozja, sztuczna ślina, implanty, stomatologia*

**Abstrakt:** Procesy destrukcji metalicznych implantów, elementów protetyki stomatologicznej i aparatów ortodontycznych znacznie ograniczają ich trwałość eksploatacyjną i komfort pacjentów. Szczególnym zagadnieniem, aczkolwiek dalece niepoznany, są procesy niszczenia elementów połączeń kinematycznych wywołane procesami frettingu i fretting – korozji. W pracy przedstawiono wyniki badań frettingu i fretting-korozji stali implantacyjnej 316L – używanej w stomatologii, szczególnie w zastosowaniach protetycznych i ortodontycznych. Badania realizowano za pomocą oryginalnego urządzenia własnej konstrukcji, z wykorzystaniem metodyki opracowanej przez autorów. Badania frettingu i korozji przeprowadzone zostały w buforze fosforanowym (PBS) jak również w obecności śliny naturalnej i jej substytutów. Na potrzeby badań opracowano własne kompozycje sztucznych ślin. Obserwacje powierzchni próbek prowadzone były z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz mikroskopu konfokalnego. Wyniki badań wskazują na znaczący wpływ frettingu na niszczenie korozyjne stali 316L (fretting-korozja), a także na istotną rolę badanych płynów (śliny i jej substytutów) w tych procesach. Stwierdzono, że najkorzystniejszymi charakterystykami tribologicznymi charakteryzował się substytut śliny zawierający mucynę III. W trakcie testów frettingu obserwowano intensywne zjawiska przenoszenia materiałów w strefie kontaktu tarcowego.

### **1. Wstęp**

Fretting definiowany jest jako złożony proces względnych, oscylacyjnych mikroprzemieszczeń, będących w styku powierzchni, w wyniku których następuje niszczenie warstw wierzchnich kontaktujących się elementów [33,34]. Adhezyjne uszkodzenie powierzchni i powstawanie pęknięć zmęczeniowych powoduje tworzenie cząstek zużycia, ich dalsze utlenianie i utwardzanie. Produkty te działają jak ścierniwo, są rozdrabniane, a ich ilość rośnie, aż do oddzielenia powierzchni warstwą cząsteczek tlenkowych i ustalenia warunków zużycia. W strefie kontaktowej obserwuje się również procesy przenoszenia materiałów z intensywnym utlenianiem [19]. Na procesy zużycia frettingowego (fretting wear) nakładają się cztery podstawowe mechanizmy: adhezja, zmęczenie, ścieranie i korozja [20]. W zależności od rodzaju i kierunku ruchu, fretting dzieli się na: styczny, promieniowy, skrętny i obrotowy [36-38]. Jego główną konsekwencją jest drastyczne obniżenie trwałości i skrócenie czasu niezawodności eksploatacyjnej urządzeń.

Zjawisko frettingu dotyczy większości biomateriałów, zarówno metalicznych, polimerów oraz ceramiki [5,14,22,37]. Postępy w implantologii wymuszają

zastosowanie materiałów spełniających coraz wyższe wymagania dotyczące biofunkcjonalności, przy zachowaniu pełnej biotolerancji implantu w organizmie człowieka [10,25]. Materiały metaliczne w szerokim zakresie wykorzystywane są w protetyce i chirurgii stomatologicznej. Stosowane są między innymi do rekonstrukcji lub zastępowania brakujących zębów oraz jako elementy aparatów ortodontycznych do korekty wad zgryzu [2,23]. Najczęściej używanymi materiałami są metale szlachetne (złoto, platyna, pallad), stopy kobaltu, tytanu, niklu oraz stale austenityczne [3,5,6,11]. Należy też wspomnieć, że z uwagi na toksyczne właściwości niektórych z nich (nikiel, wanad), poszukiwane są nowe kompozycje stopów metalicznych o zbliżonych charakterystykach lecz mniejszej szkodliwości w organizmie ludzkim. Ze względu na dobre właściwości technologiczne i wytrzymałościowe jak również niskie koszty produkcji, elementy wykonane ze stali implantacyjnych znalazły szerokie zastosowanie w stomatologii i ortodoncji [25,8]. Na uwagę zasługują głównie stale nierdzewne typu AISI 316L oraz AISI 316LVM. Zawierają one dodatki molibdenu, który stabilizuje związki chromu tworzące warstwę pasywną na powierzchni stopu, tym samym zwiększając jego odporność na korozję wżerową i szczelinową, odpowiadającą za degradację wieloelementowych systemów implantów [15,35].

Wiele prac dotyczących frettingu i fretting - korozji odnosi się do obszaru ortopedii i skupia się na elementach protez i zespoleniach kości [12,16,30]. Nieliczne z nich dotyczą procesów zachodzących w jamie ustnej [4,24,28,30]. Zwłaszcza procesy niszczenia w wyniku fretting - korozji metalowych elementów protetycznych (dystraktory wewnątrzustne kości twarzoczaszki, implanty stomatologiczne, aparaty ortodontyczne) są ciągle mało poznane. Znane są przypadki, w których produkty zużycia elementów ortodontycznych (głównie ligatur) adsorbują się na płytce nazębnej powodując przebarwienia. Część z nich przenoszona jest do układu pokarmowego, z którego w postaci tlenków oraz jonów metali (żelaza, chromu, niklu) przedostają się do organizmu, wykazując działanie toksyczne [10,13,29].

Wpływ środowiska ma istotne znaczenie w procesach niszczenia frettingowego i korozyjnego. Na jego agresywność w dużej mierze wpływają aktywne chemicznie substancje, zwłaszcza związki chloru, siarki, tlenu, fosforu [9,17]. Duży wpływ na procesy zużycia korozyjnego i frettingowego w obrębie jamy ustnej ma ślina ludzka, pełniąca szereg funkcji ochronnych i pomocniczych, w tym funkcje smarne [7,26,27]. Osoby cierpiące na zaburzenia wydzielania gruczołów ślinowych (kseroostomia), są narażone na skutki nadmiernego ścierania się zębów i zmuszone do stosowania sztucznych preparatów zastępujących ślinę naturalną. Dlatego też są opracowywane i wprowadzane na rynek coraz to nowe preparaty symulujące działanie śliny ludzkiej. Badania w tym zakresie mają duże znaczenie poznawcze i użytkowe. Wyniki tych badań mogą być wykorzystane dla lepszego doboru biomateriałów oraz substytutów śliny, w kierunku zwiększenia trwałości oraz wydłużenia czasu eksploatacji elementów protetyki stomatologicznej, a tym samym polepszenia komfortu zdrowotnego pacjentów.

Celem pracy były badania procesów frettingu i fretting - korozji stali implantacyjnej 316L w obecności śliny ludzkiej i jej substytutów - opracowanych w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej Politechniki Białostockiej. Dla realizacji tych celów opracowano specjalne stanowisko i metodykę badawczą, opisane w dalszej części pracy.

## 2. Materiały i metody badań

Badaniom poddano stal implantacyjną 316L o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stali 316L

Stop	Składniki stopowe (zawartość maksymalna, % mas.)					
Stal 316L	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
	reszta	22,00	15,00	4,25	3,00	1,00
	Nb	N	Cu	C	P	S
	0,80	0,50	0,50	0,08	0,03	0,01

Próbki do badań poddano zabiegom szlifowania do osiągnięcia chropowatości powierzchni, rzędu  $Ra=0,4 \mu\text{m}$ . W celu pozbycia się zanieczyszczeń, przed każdym badaniem próbki płukane były w etanolu i umieszczane w sonifikatorze na okres 10 minut. Do badań użyto roztwory śliny ludzkiej, pobranej od 25 letniego mężczyzny oraz jej substytutu, opracowane w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej Politechniki Białostockiej (tabela 2). Wszystkie preparaty sztucznej śliny komponowane były na bazie buforu fosforanowego (PBS) o  $\text{pH}=7$ , o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 3.

Tabela 2. Roztwory użyte do badań

Oznaczenie	Skład
A	ślina ludzka
B	bufor fosforanowy (PBS)
C	mucyna III (2% mas.) w PBS
D	mucyna III (2% mas.) + guma ksantanowa (0,35 % mas.) w PBS

Tabela 3. Skład chemiczny buforu fosforanowego PBS (zawartość składników w  $1 \text{ dm}^3$  wody)

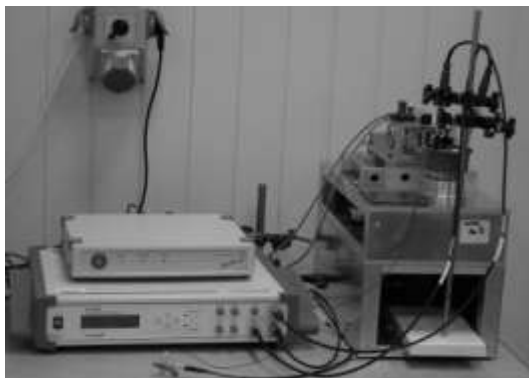
Składnik	Zawartość, [g]
Chlorek sodu ( $\text{NaCl}$ )	6,72
Wodorofosforan sodu ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )	2,27
Diwodorofosforan potasu ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	1,11

Analiza danych literaturowych oraz wyniki wstępnych badań autorów były podstawą przy doborze składników modelowych substytutów śliny. Wybór mucyn powiązany był z korzystnymi charakterystykami tribologicznymi tej substancji. Guma ksantanowa jest naturalnym składnikiem wielu kompozycji przeznaczonych do stosowania w jamie ustnej. Jej dodatek umożliwił korektę właściwości reologicznych opracowanych kompozycji w stosunku do naturalnej śliny.

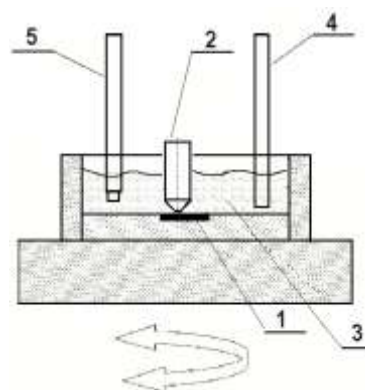
Schemat zestawu do badań frettingu i fretting - korozji przedstawiony jest na rys.1. Procesy tarcia realizowano przy niewielkiej amplitudzie, rzędu  $100 \mu\text{m}$ , częstotliwości  $0,8 \text{ Hz}$  oraz przy naciskach jednostkowych: 5, 15 i  $30 \text{ MPa}$ . Ruchomy stolik urządzenia, na którym mocowano próbki w kształcie tarczy o średnicy  $8 \text{ mm}$ ,

wykonywał ruch rewersyjny. Do powierzchni tarczy dociskana była przeciwpróbka w kształcie ściętego stożka, którego średnica powierzchni kontaktowej wynosiła 1,3 mm. Tarcze i stożki wykonane były ze stali 316L.

a)

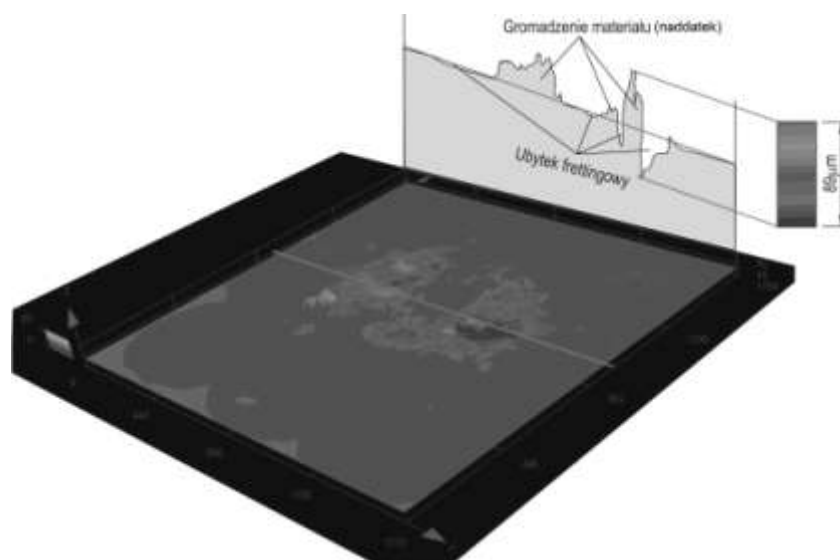


b)



Rys. 1. Stanowisko badawcze: a) widok ogólny, b) schemat układu badawczego: 1,2 - próbka i przeciwpróbka, 3 - badane roztwory, 4 - nasycona elektroda kalomelowa, 5 - elektroda platynowa

Ocenę zużycia frettingowego realizowano według własnej metody, poprzez pomiar objętości ubytku materiału, jak również materiału naniesionego w procesie tarcia (naddatek). W badaniach tych wykorzystano mikroskop konfokalny LEXT OLS4000 z możliwością obrazowania 3D. Pozwoliło to na dokładny pomiar powierzchni oraz objętości ubytków i naddatków. Zastosowana metoda umożliwia pomiary wyłącznie interesujących obszarów, których statystyki są obliczane w czasie rzeczywistym. Ilustracja opracowanej metody oceny zużycia frettingowego przedstawiona jest na schemacie zamieszczonym na rys. 2.



Rys. 2. Schemat metody oceny zużycia frettingowego

Badania fretting – korozji prowadzono przy nacisku jednostkowym 15 MPa. Do testera podłączono potencjostat PGP201 firmy Radiometer wraz z układem

trójelektrodowym. Elektroda pracującą, była badana próbka, elektrodą odniesienia - nasycona elektroda kalomelowa (NEK). Natomiast elektrodę pomocniczą stanowiła elektroda platynowa, o powierzchni 128 mm<sup>2</sup>.

Badania odporności na korozję wżerową przeprowadzono metodą potencjodynamiczną zgodnie z normą PN-EN-ISO 10993-15 [20]. Każde badanie rozpoczynano od wyznaczenia potencjału obwodu otwartego  $E_{OCP}$ .

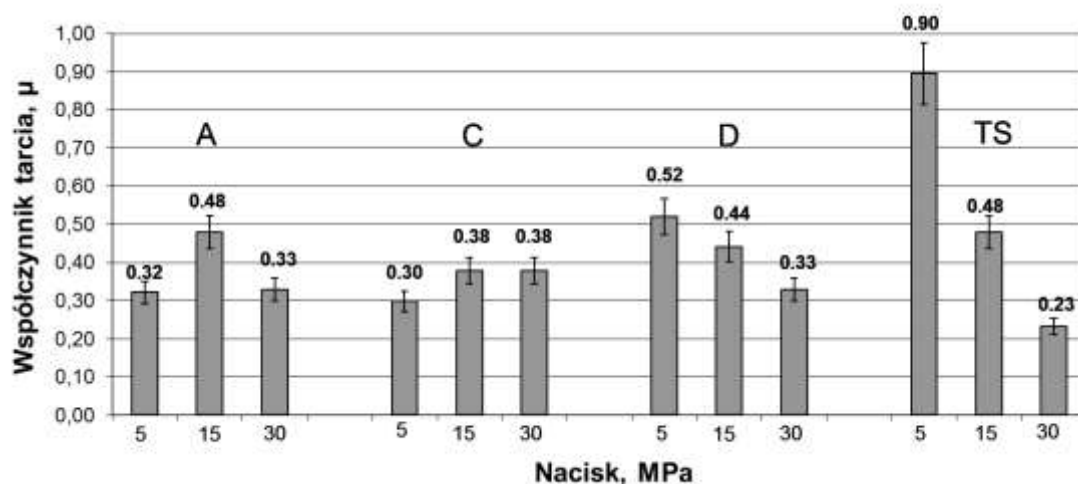
Badania fretting - korozji zostały podzielone na trzy próby. Wszystkie próby powtarzano pięciokrotnie. Próbę pierwszą stanowił test odniesienia, podczas którego oceniano odporność na korozję wżerową. Na początku testów potencjodynamicznych ustalano potencjał na poziomie  $E_{pocz} = E_{OCP} - 100$  mV. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 3 mV/s. Po osiągnięciu maksymalnej wartości zakresu pomiarowego +4094 mV lub uzyskaniu gęstości prądu anodowego rzędu 1 mA/cm<sup>2</sup>, następowała zmiana kierunku polaryzacji. W drugiej próbie, po ustaleniu potencjału  $E_{OCP}$  uruchamiano proces frettingu i przez godzinę (2880 cykli) rejestrowano zmiany potencjału. Następnie przeprowadzano test potencjodynamiczny próbek z uszkodzoną powierzchnią. Ostatnim testem była rejestracja zachodzących procesów elektrochemicznych podczas frettingu (około 900 cykli).

Rejestracja krzywych polaryzacji anodowej w poszczególnych etapach fretting - korozji pozwoliła na wyznaczenie wielkości charakterystycznych, opisujących odporność stali na korozję wżerową w środowisku śliny i jej substytutów. Rejestrowano potencjał obwodu otwartego ( $E_{OCP}$ ), potencjał korozyjny ( $E_{kor}$ ), potencjał repasywacji ( $E_{rep}$ ) oraz opór polaryzacyjny ( $R_p$ ). Wartość oporu polaryzacyjnego wyznaczono metodą Sterna, analizując zakres  $\pm 10$  mV w stosunku do potencjału korozyjnego. Uwarunkowane było to wymogami zachowania liniowej zależności pomiędzy gęstością prądu, a potencjałem próbki. Wartość potencjału repasywacji odczytywano ze współrzędnej punktu przecięcia krzywej anodowej z krzywą powrotną.

Obserwacje powierzchni próbek prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-3000N (SEM) oraz mikroskopu konfokalnego LEXT OLS4000.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Podczas testów frettingu wykonywane były pomiary siły tarcia i szacowane współczynniki tarcia w warunkach ustabilizowanych. Badania prowadzono w środowisku śliny naturalnej i opracowanych substytutów. Uzyskane wyniki przedstawione zostały na rys.3.



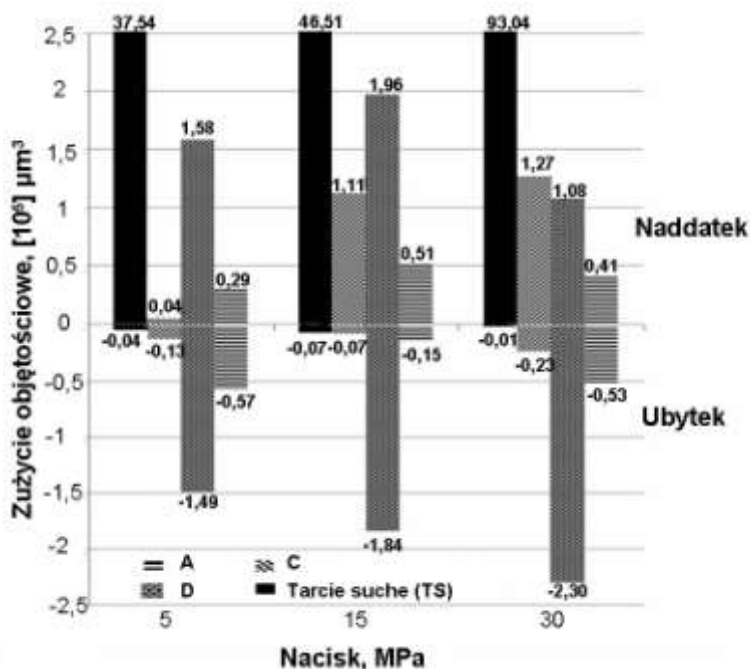
Rys. 3. Wpływ śliny i jej substytutów na wartości współczynników tarcia:  
 A - ślina ludzka, C - mucyna III w PBS, D - mucyna III + guma ksantanowa w PBS, TS - tarcie suche

Zamieszczone na rys. 3 dane wskazują, że najmniejszymi oporami ruchu charakteryzują się pary tribologiczne w środowisku mucyny III i śliny naturalnej. Największe opory ruchu, zmniejszające się wraz ze wzrostem nacisku, zaobserwowano w warunkach tarcia suchego. Ma to związek prawdopodobnie z powstającymi na powierzchni stali tlenkami, które po rozdrobnieniu tworzą ochronną warstwę antyadhezyjną, obniżającą opory tarcia. Obecność substancji smarowych w węzle tarcia ogranicza dostęp tlenu, a tym samym redukuje zdolność tworzenia ochronnych warstewek tlenkowych. W tym przypadku decydujące znaczenie mają właściwości reologiczne cieczy smarowych oraz zawartość dodatków przeciwtarciowych (mucyna), zdolnych do tworzenia adsorbcyjnych warstewek granicznych (friction modifier). Warstwy te zapobiegają bezpośredniemu kontaktowi metal-metal, obniżając tym samym opory ruchu i zużycie. Pogorszenie charakterystyk tribologicznych kompozycji z udziałem gumy ksantanowej, zwłaszcza przy niewielkich obciążeniach, związane może być z efektem antagonistycznym tego dodatku w odniesieniu do zdolności adsorbcyjnych mucyny i wzrostem lepkości badanej kompozycji smarowej (D). Dokładniejsze wyjaśnienie obserwowanego zjawiska wymaga dalszych badań.

Należy podkreślić, że dla procesów frettingu charakterystyczne jest słabe usuwanie produktów zużycia ze strefy tarcia. Wyniki badań zużycia tarczy przedstawione zostały na rys. 4. Z zamieszczonych danych wynika, że największe zużycie występuje podczas tarcia suchego. Wyraża się to gromadzeniem dużej ilości produktów zużycia na powierzchni tarcia (naddatek). Są to w dużej mierze utlenione produkty zużycia pierwotnego, głównie w postaci tlenków żelaza i chromu (składniki stali) [32]. W wyniku intensywnych procesów utleniania, zwiększa się objętość produktów zużycia w porównaniu do materiału rodzimego oraz ich twardość. Ma to wpływ na dalsze procesy tarcia i niszczenia tribologicznego.

Zastosowanie cieczy smarowych znacznie zredukowało wielkość zużycia, najbardziej w obecności śliny oraz roztworu mucyny. Dodatek gumy ksantanowej (roztwór D) prowadził do zwiększenia zużycia. Jak już wcześniej wspomniano, jest to prawdopodobnie spowodowane zmniejszeniem adsorpcji mucyn, a tym samym ograniczeniem tworzenia granicznych warstw ochronnych. Ponadto, wzrost lepkości

cieczy ma niekorzystny wpływ na zdolność usuwania produktów zużycia ze strefy tarcia. Może to prowadzić do intensyfikacji procesów zużyciowych (zużycie wtórne).



Rys. 4. Zużycie objętościowe w strefie tarcia uwzględniające ubytek – naddatek materiału

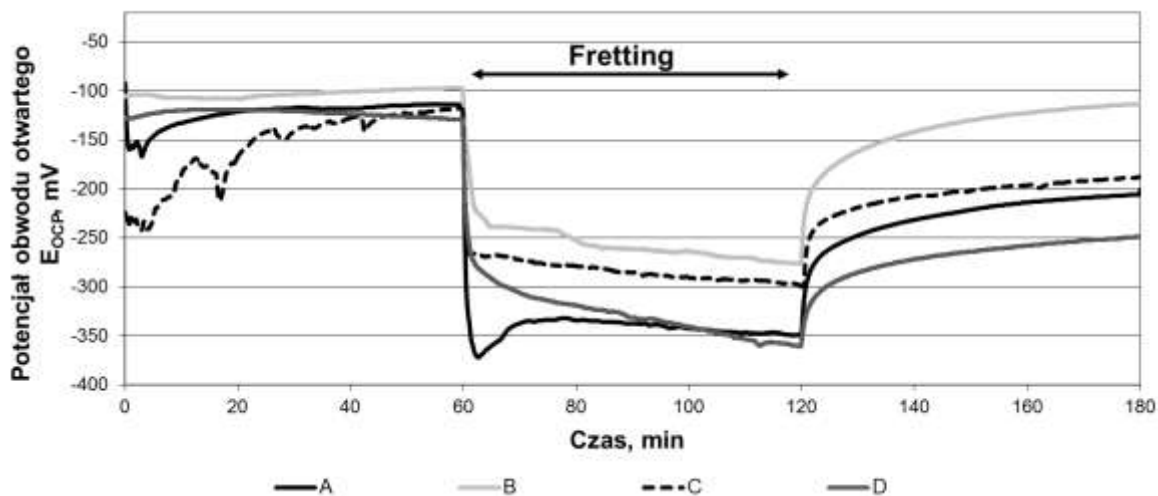
Jak już wcześniej wspomniano, w wielu publikacjach wskazuje się na znaczący wpływ frettingu na intensyfikację procesów korozyjnych [4,17,30]. Wyniki przeprowadzonych testów, zamieszczone w tabeli 4, potwierdzają te konstatacje.

Tabela 4. Wyniki badań korozyjnych

Środowisko	Próba*	$E_{OCP}$ [mV]	$E_{kor}$ [mV]	$R_p$ [ $k\Omega \cdot cm^2$ ]	$E_{rep}$ [mV]
A	I	-114	-191	303,61	-23
	II	-205	-267	161,1	26
	III	-125	-354	4,42	-94
B	I	-105	-134	118,70	-76
	II	-113	-181	32,51	-165
	III	-80	-273	5,04	-109
C	I	-144	-212	97,12	-155
	II	-189	-256	44,52	-176
	III	-172	-343	3,00	-93
D	I	-151	-217	135,05	-148
	II	-249	-315	13,12	-114
	III	-240	-355	10,13	-178

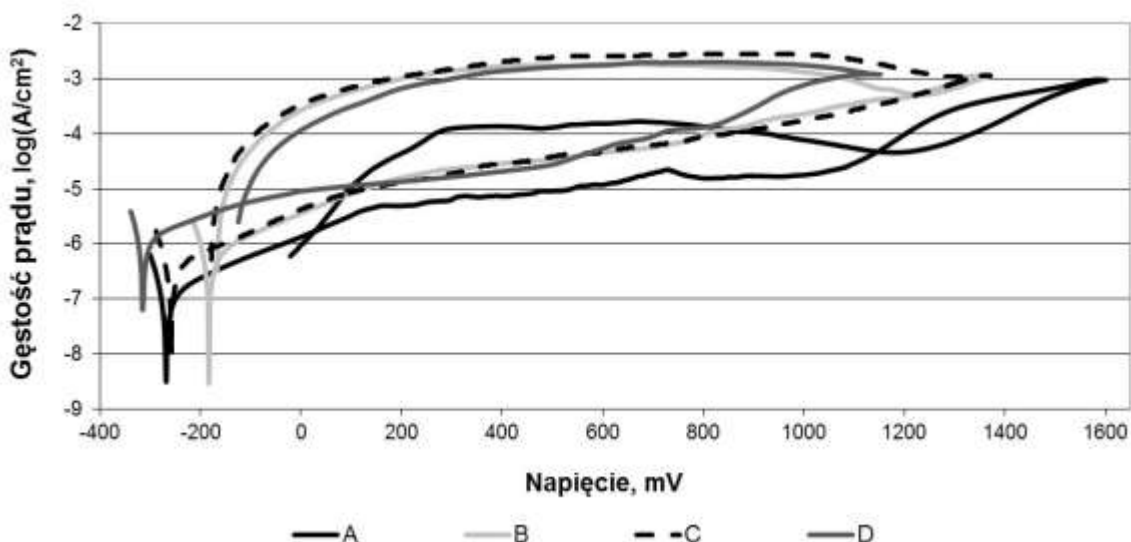
\*I – próbka odniesienia; II - badanie korozyjne po frettingu; III - badanie korozyjne w trakcie frettingu

Badanie potencjału próbki w układzie otwartym pozwala na wstępną ocenę odporności materiału na procesy korozyjne. Wpływ frettingu na zmiany potencjału wyraźnie widoczny jest na rys.5.



Rys. 5. Zmiany potencjału próbki stali implantacyjnej 316L w układzie otwartym z udziałem frettingu

Po godzinnej stabilizacji potencjału uruchomiono proces tarcia frettingowego, co prowadziło do niszczenia ochronnej warstewki pasywnej i gwałtownego spadku wartości potencjału korozyjnego. Po wyłączeniu tarcia warstwa tlenkowa jest odbudowywana, a potencjał wzrasta w kierunku stanu pierwotnego. Zniszczona warstwa ochronna nie odnawia się jednak całkowicie, co niekorzystnie wpływa na odporność korozyjną badanego materiału. Świadczą o tym niższe potencjały obwodu otwartego i potencjały korozyjne badanych próbek.

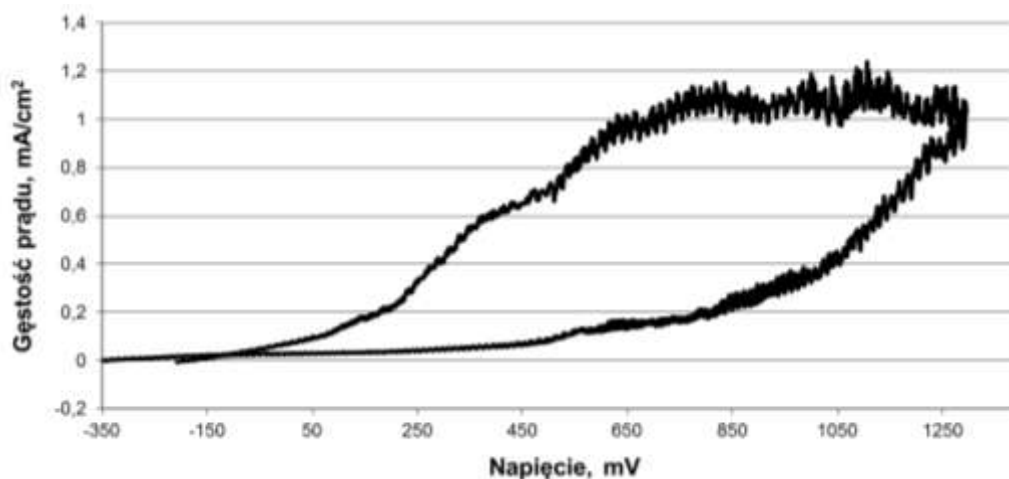


Rys. 6. Krzywe polaryzacji anodowej w środowisku badanych preparatów po frettingu

Z analizy otrzymanych danych wynika, że wszystkie badane substytuty śliny wykazują zbliżoną agresywność korozyjną. Jednakże roztwór D charakteryzował się najgorszymi charakterystykami - o czym świadczą najniższe wartości potencjałów



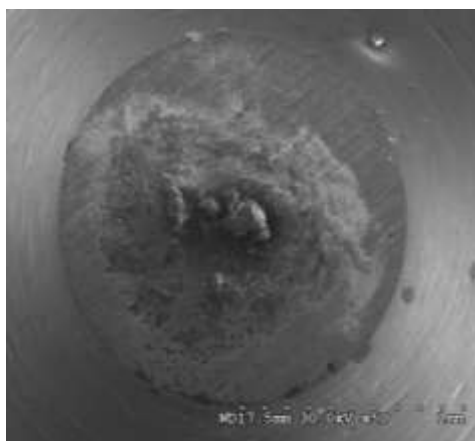
korozyjnych, jak również nieco szybszy przyrost gęstości prądu. Pomimo zbliżonych potencjałów, najwyższe opory polaryzacyjne występują w środowisku naturalnej śliny – co świadczy o jej korzystnych właściwościach przeciwkorozyjnych. Zapis krzywych polaryzacji anodowej w środowisku śliny i jej substytutów przedstawiono na rys. 6. Widoczna na wykresie krzywa powrotna w roztworze A świadczy o procesach repasywacji – tworzeniu wtórnej warstewki ochronnej. Powstała warstewka jest jednak szybko niszczona, a odkryta powierzchnia metalu ulega korozji. W przypadku pozostałych środowisk nie zaobserwowano wyraźnych procesów repasywacji.



Rys. 7. Krzywa polaryzacji anodowej w środowisku śliny w trakcie frettingu

Z uzyskanych danych wynika, że dla badanych cieczy potencjały repasywacji są zbliżone do potencjałów korozyjnych, co świadczy o niewielkim natężeniu procesów repasywacji powierzchni. Procesy niszczenia i odbudowywania warstwy pasywnej są widoczne w przypadku jednoczesnego badania frettingu i korozji. Wskazuje na to charakterystyczny, poszarpany przebieg krzywej polaryzacji anodowej (rys. 7).

a)



b)



Rys. 8. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni próbek stali implantacyjnej 316L po badaniach w środowisku śliny: a) po frettingu (SEM), b) po fretting – korozji (mikroskop konfokalny)

Obserwacje mikroskopowe powierzchni badanych próbek stanowiły jednoznaczne potwierdzenie intensywnych procesów zużycia frettingowego i korozyjnego. Przykładowe zdjęcia takich powierzchni zamieszczone zostały na rys.8. Procesy zużycia frettingowego koncentrują się w środkowym obszarze kontaktu tarcowego (rys. 8a). Wyraźnie widoczne są produkty zużycia pozostające w strefie tarcia. Pomimo trudności z identyfikacją jednocześnie zachodzących procesów zużycia tribologicznego i korozyjnego (fretting-korozja), udało się zaobserwować rozprzestrzenianie korozyjnego poza obszar tarcia (rys. 8b).

#### 4. Wnioski

Wyniki badań potwierdziły dużą podatność stali implantacyjnej 316L na zużycie w wyniku frettingu i fretting korozyjnego. Wyniki badań wskazują na zróżnicowany wpływ śliny i jej substytutów na przebieg tych procesów. Najmniejszą agresywnością korozyjną, jak również najlepszymi właściwościami smarnymi, w odniesieniu do śliny naturalnej, charakteryzował się roztwór mucyny III w buforze fosforanowym. Dodatek gumy ksantanowej niekorzystnie wpływał na charakterystyki tribologiczne i odporność korozyjną. Stal implantacyjna 316L wykazuje najwyższą odporność na procesy fretting – korozyjnego w środowisku śliny naturalnej. Świadczą o tym wysokie opory polaryzacyjne i wyraźnie wyższe wartości potencjałów, przy których następuje polaryzacja zwrotna.

Pomimo, że ślina naturalna ciągle pozostaje środowiskiem najmniej korozyjnym dla stali 316L to wydaje się, że bazowy roztwór mucyny III w PBS może stanowić podstawę do opracowania substytutów śliny o korzystnych charakterystykach tribologicznych. Preparaty takie mogą być użyte w celu zmniejszenia skutków schorzeń w obrębie jamy ustnej, np. bruksizmu, jak też przydatne dla poprawy trwałości eksploatacyjnej elementów protetyki stomatologicznej i konstrukcji ortodontycznych.

**Podziękowania:** Praca zrealizowana przy wsparciu finansowym w ramach projektu badawczego NCBiR NR15 0117 10.

#### Literatura

1. Andrysewicz E, Mystkowska J, Dąbrowski J R, Krawczyk-Dembicka E, Investigations of tribological and physicochemical properties of human saliva and its substitutes. *Engineering of Biomaterials*, 2013, 118: 23-29.
2. Andrysewicz E, Mystkowska J, Kolmas J, Jałbrzykowski M, Olchowik M R, Dąbrowski J R. Influence of artificial saliva compositions on tribological characteristics of Ti-6Al-4V implant alloy. *Acta of Bioengineering and Biomechanics* 2012; 14: 71-79.
3. Bhola R, Bhola S M, Mishra B, Olson D L. Corrosion in titanium dental implants/prostheses – a review, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs* 2011; 25: 34-46.
4. Bieira A C, Ribeiro A R, Rocha L A, Celis J P. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear* 2006; 261: 994-1001.
5. Bronzino J D, ed. *The Biomedical Engineering Handbook*, Second Edition. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

6. Dobrzański L A, Reimann Ł. Influence of Cr and Co on hardness and corrosion resistance CoCrMo alloys used on dentures. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2011; 49: 193-199.
7. Dodds M W J, Johnson D A, Yeh C. Health benefits of saliva: a review, *Journal of Dentistry* 2005; 33: 223-233.
8. Ducheyne P, Healy K, Hutmacher D E, Grainger D W, Kirkpatrick C J. *Comprehensive biomaterials* (6 volume set). Oxford: Elsevier, 2011.
9. Duisabeau L, Combrade P, Forest B. Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants. *Wear* 2004; 256: 805-816.
10. Eliades T, Athanasiou A E. In vivo aging of orthodontic Alloys: Implications for corrosion potential, nickel release and biocompatibility. *Angle Orthodontist* 2002; 72: 222-237.
11. Fraunhofer J A. Corrosion of orthodontic devices. *Seminars in Orthodontics* 1997; 3: 198-205.
12. Hallab N J, Messina C, Skipor A, Jacobs J J. Differences in the fretting corrosion of metal-metal and ceramic-metal modular junctions of total hip replacements. *Journal of Orthopaedic Research* 2004; 22: 250-259.
13. Hansen D C. Metal corrosion in the human body: the ultimate bio-corrosion scenario. *The Electrochemical Society Interface* 2008; 17: 31-34.
14. He D, Zhang T, Wu Y. Fretting and galvanic corrosion behaviors and mechanisms of Co-Cr-Mo and Ti-6Al-4V alloys. *Wear* 2002; 249: 883-891.
15. Krasicka-Cydzik E, Mystkowski J, Ciupik F L. *Materiały implantowe: stal a stopy tytanu, System Dero: Rozwój technik operacyjnego leczenia kręgosłupa*.
16. Kumar S, Narayanan T S N S, Raman S G S, Seshadri S K. Evaluation of fretting corrosion behaviour of CP-Ti orthopaedic implant applications. *Tribology International* 2010; 43: 1245-1252.
17. Lgied M, Liskiewicz T, Neville A. Electrochemical investigation of corrosion and wear interactions under fretting conditions. *Wear* 2012; 282-283: 52-58.
18. Mystkowska J, Jałbrzykowski M, Dąbrowski J R. Tribological properties of selected self-made solutions of synthetic saliva. *Solid State Phenomena* 2013; 199: 567-572.
19. Neyman A. *Fretting w elementach maszyn*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2003, Gdańsk.
20. Norma PN-EN ISO 10993-15:2009. Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów.
21. Paulin C, Fouvry S, Meunier C. Finite element modeling of fretting wear surface evolution: Application to a Ti-6Al-4V contact. *Wear* 2008; 264: 26-36.
22. Pellier J, Geringer J, Forest B. Fretting-corrosion between 316L SS and PMMA: influence of ionic strength, protein and electrochemical conditions on material wear. Application to orthopedic implants. *Wear* 2011; 271: 1563-1571.
23. Rajendran S, Uma V, Krishnaveni A, Jeyasundari J, Shyamaladevi B, Manivannan M. Corrosion behavior of metals in artificial saliva in presence of D-Glucose. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 2009; 34: 147-158.
24. Rapiejko C, Fouvry S, Grosgeat B, Wendler B. A representative ex-situ fretting wear investigation of orthodontic arch-wire/bracket contacts. *Wear* 2009; 266: 850-858.
25. Ratner B D, Hoffman A S, Schoen F J, Lemons J E. *Biomaterials science: An introduction to materials and medicine*. San Diego: Academic Press, 1997.
26. Sajewicz E. Effect of saliva viscosity on tribological behaviour of tooth enamel. *Tribology International* 2009; 42: 327-332.

27. Schipper R A, Silletti E, Vingerhoeds M H. Saliva as research material: Biochemical, physiocochemical and practical aspects. *Archives of Oral Biology* 2007; 52: 1114-1135.
28. Sharma M, Kumar A V R, Singh N, Adya N, Saluja B. Electrochemical corrosion behavior of dental/implant alloys in artificial saliva, *Journal of Materials Engineering and Performance* 2008; 17: 695-701.
29. Shih C C, Shih C M, Chen Y L, Su Y Y, Shih J S, Kwok C F, Lin S J. Growth inhibition of cultured smooth muscle cells by corrosion products of 316 L stainless steel wire. *Journal of Biomedical Materials Research* 2001; 57: 200-207.
30. Sivakumar B, Kumar S, Narayanan T S N S. Fretting corrosion behaviour of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva containing varying concentrations of fluoride ions. *Wear* 2011; 270: 317-324.
31. Sivakumar M, Shanadurai K S K, Rajeswari S, Thulasiraman V. Failures in stainless steel orthopaedic implant devices: A survey, *Journal of Materials. Science Letters* 1995; 14: 351-354.
32. Szymański K, Olszewski W, Satuła D, Rećko K, Waliszewski J, Kalska-Szostko B, Dąbrowski J R, Sidun J, Kulesza E. Characterization of fretting products between austenitic and martensitic stainless steels using Mossbauer and X-ray techniques. *Wear* 2013; 300: 90-95.
33. Tritschler B, Forest B, Rieu J. Fretting corrosion of materials for orthopaedic implants: a study of a metal/polymer contact in an artificial physiological medium. *Tribology International* 1999; 32: 587-596.
34. Vadiraj A, Kamaraj M. Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys. *Tribology International* 2007; 40: 82-88.
35. Xulin S, Ito A, Tateishi T, Hoshino A. Fretting corrosion resistance and fretting corrosion product cytocompatibility of ferritic stainless steel. *Journal of Biomedical Materials Research* 1997; 34: 9-14.
36. Yu H Y, Quan H X, Cai Z B, Gao S S, Zhu M H. Radial fretting behavior of cortical bone against titanium. *Tribology Letters* 2008; 31: 69-76.
37. Zhu M H, Yu H Y, Zhou Z R. Radial fretting behaviours of dental ceramics. *Tribology International* 2006; 39: 1255-1261.
38. Zhu M H, Zhou Z R. On the mechanisms of various fretting wear modes. *Tribology International* 2011; 44: 1378-1388.