

**Anna ZIĘTY**, Studenckie Koło Naukowe Materiałoznawstwa im. doc. Rudolfa Haimanna, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

**Marzena LACHOWICZ, Jerzy DETYNA**, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

## **OCENA WPŁYWU WARUNKÓW ŚRODOWISKOWYCH NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ STOPU Ti6Al4V**

**Streszczenie:** W celu przeprowadzenia oceny wpływu zmian składu chemicznego środowiska biologicznego na odporność korozyjną popularnego w implantologii stopu tytanu Ti6Al4V, przeprowadzono badania elektrochemiczne. Jako podstawowe środowisko korozyjne wykorzystano roztwór Ringera (pH=6,5), w którym badano wymieniony powyżej stop metalu. Dla zaburzenia jego składu chemicznego dodano glukozę oraz kwas askorbinowy tworząc tym samym roztwory korozyjne o pH odpowiednio 6,2 i 3,5. Otrzymane wyniki wskazują, że zakwaszenie środowiska wskutek obecności w roztworze Ringera kwasu askorbinowego najefektywniej wpływa na odporność korozyjną Ti6Al4V.

**Słowa kluczowe:** biokorozja, tytan, odporność na korozję, biomateriał

### 1. WSTĘP

Pogłębiająca się wiedza na temat materiałów wykorzystywanych na elementy medyczne typu endoprotezy czy implanty stomatologiczne, pozwala stwierdzić, że w wyniku implantacji na ich powierzchni pojawiają się różnego rodzaju mikroorganizmy żywe. Ich obecność skutkuje zmianą środowiska, a co za tym idzie powstaniem zjawiska biokorozji. Płyny ustrojowe oraz krew mogą mieć różne pH oraz skład chemiczny w przypadku różnych chorób, takich jak cukrzyca lub anemia. Roztwór soli jest jednym z tych płynów, które są bardzo dobrze natlenione, a jego temperatura wynosi około 36,6 °C. Warunki te mogą powodować niszczenie powierzchni metalicznych, a co za tym idzie rozwój procesów korozji elektrochemicznej. W płynach ustrojowych występują również chlorki i inne jony, które są niekorzystnymi, silnymi czynnikami, powodującymi procesy korozji. [1].

Obecnie największym zainteresowaniem wśród biomateriałów metalicznych cieszy się tytan i jego stopy, a w szczególności stop Ti6Al4V. Jego zaletą jest znaczna odporność na korozję nie tylko w powietrzu, wodzie, ale i w kwasach organicznych oraz płynach ustrojowych organizmu człowieka [2]. O jego biokompatybilności decyduje głównie stabilność powstającej warstwy pasywnej TiO<sub>2</sub> [3]. Jednak nie jest to całkowita ochrona stopu metalu na działanie zjawiska biokorozji. W trakcie wytwarzania biomateriału, jak i nawet podczas jego użytkowania/eksploatacji (poprzez tarcie lub odkształcanie materiału), można uszkodzić ową warstwę. Jest to jedna z przyczyn wciąż transportowanych jonów metalu do tkanek żywych [2].

Z uwagi na zmienność środowiska organizmu ludzkiego oraz brak całkowitego zahamowania transportu jonów metalu do obiegu krwi, nadal przeprowadzane są badania elektrochemiczne, oceniające odporność stopu tytanu w określonym środowisku organicznym [4,5].

W związku z tym głównym celem przedstawionej pracy jest ocena wpływu warunków środowiskowych na odporność korozyjną stopu tytanu Ti6Al4V w roztworach fizjologicznych o różnym pH z wykorzystaniem właśnie badań elektrochemicznych.

## 2. MATERIAŁ I METODA

W celu oceny odporności korozyjnej stopu w środowisku biologicznym, przeprowadzono badania elektrochemiczne na próbkach stopu tytanu Ti6Al4V. Badana powierzchnia elektrody (próbki) wynosiła  $0.785 \text{ cm}^2$ . Zastosowano po trzy próbki dla każdego z roztworów korozyjnych. Przed pomiarami polaryzacyjnymi, były one szlifowane na tarczach szlifierskich, a następnie polerowane. Następnie przechowywano je w ekzykatorze w szalkach Petriego przez okres jednego miesiąca w celu utworzenia się warstwy pasywnej. Po tym okresie przeprowadzono badania elektrochemiczne, które obejmowały pomiar potencjału obwodu otwartego i zarejestrowanie zależności  $i=f(E)$  podczas badań polaryzacyjnych w trójelektrodowym układzie pomiarowym. Stanowisko składało się z naczynka pomiarowego, potencjostatu oraz sterownika komputerowego. Elektroda pomocnicza wykonana była ze stali austenitycznej, natomiast jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę Ag/AgCl. Próbkę stopu tytanu po oczyszczeniu w acetonie z zastosowaniem myjki ultradźwiękowej, zostały poddane ekspozycji przez około 20 minut w temperaturze  $36,6^\circ\text{C}$  w badanym roztworze korozyjnym. W tym czasie powierzchnia próbki osiągała stabilizację w nowym środowisku. Zauważono to podczas pomiaru potencjału obwodu otwartego.

Korozyjne charakterystyki stałoprądowe stosowane są powszechnie i uznawane są za jedno z ważniejszych metod badawczych służących do oceny zachowania korozyjnego materiału. Do oceny odporności korozyjnej biomateriałów zazwyczaj wykorzystywane są roztwór Ringera, Tyrode lub Hyde'go, względnie sztuczna ślina [4,5]. Praca przedstawia wyniki badań pomiarów stałoprądowych na stopie tytanu Ti6Al4V w trzech różnych roztworach korozyjnych, dla których podstawę stanowił roztwór Ringera. Ich skład chemiczny oraz wartość pH przedstawiono w tabeli 1. Oryginalność niniejszej pracy opiera się na zastosowaniu do badań środowisk korozyjnych o niekonwencjonalnym składzie chemicznym. Nie spotkano bowiem w literaturze tematu z zastosowaniem środowisk o podobnym składzie chemicznym.

Tabela 1. Tabela wykorzystanych do badań roztworów korozyjnych, ich skład oraz pH

Roztwór	Oznaczenie	pH
roztwór Ringera	RW	6,5
roztwór Ringera (500ml) + glukoza (5 mg)	RW+G	6,2
roztwór Ringera (100ml) + kw. askorbinowy (50mg)	RW+KA	3,5

Badania polaryzacji odbywały się w kierunku anodowym z szybkością  $dE/dt = 1 \text{ mV/s}$ . Przyjmując potencjał wymuszony równy  $600 \text{ mV}$ , uzyskano początkową wartość potencjału w oparciu o ustabilizowaną wartość  $E_0$  (potencjał obwodu otwartego). Następnie, wykorzystując metodę Sterna, wyznaczono istotne parametry, tj. wartości gęstości prądu korozji  $i_{kor}$ , potencjału korozji  $E_{kor}$ . Wartości oporu polaryzacji  $R_p$  uzyskano stosując wzór (1),

$$R_p = \frac{b_a \times b_k}{2,303 \times i_{kor}(b_a + b_k)} \quad (1)$$

gdzie:  $R_p$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] – opór polaryzacji,  $b_a$ ,  $b_k$  [V] – stałe reakcji elektrodowych,  $i_{kor}$  [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ] – gęstość prądu korozyjnego.

Wytyczne do wykonania zastosowanych w pracy potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych, w tym procedurę, sposób ich realizacji oraz metodykę opracowania wyników określa norma PN-EN ISO 17475:2010P.

### 3. WYNIKI

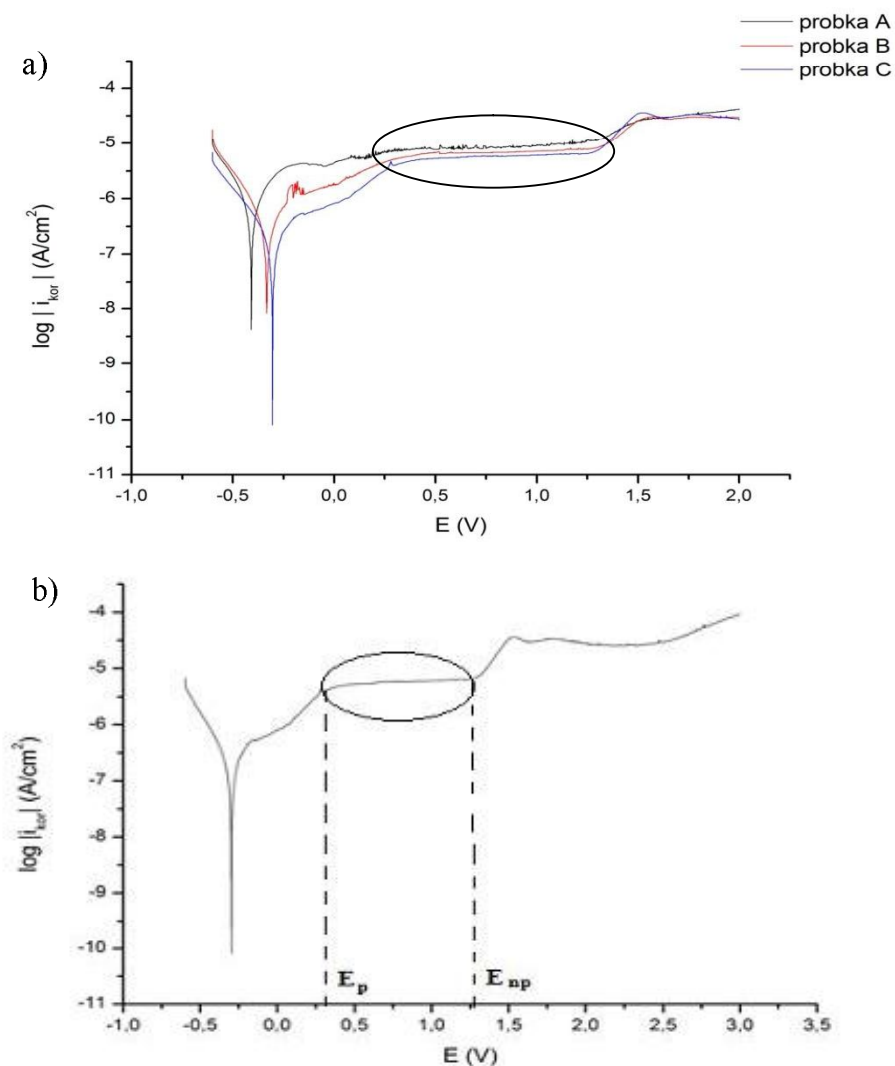
Po otrzymaniu wartości gęstości prądu korozji oraz potencjału korozji podczas elektrochemicznych badań polaryzacyjnych, wykonano krzywe polaryzacyjne zależności  $\log |i_{kor}| = f(E_{kor})$  dla wszystkich próbek. W każdym przypadku obserwuje się charakterystyczny przebieg krzywej polaryzacyjnej, który zaznaczono na wykresie (Rys. 1a). Jest to aktywny obszar pasywacji materiału, który w przypadku charakterystyki 1b mieści się w zakresie od potencjału Flade'go  $E_p$  równego około 0,3 V do potencjału przebicia  $E_{np}$  o wartości 1,22 V. Proces uzyskano podczas badań na próbce poddanej ekspozycji w roztworze Ringera w temp. 36,6°C.

Dzięki analizie wartości potencjałów  $E_p$  oraz  $E_{np}$ , można zaobserwować, od którego momentu powierzchnia próbki ulega pasywacji (Tabela 2). To z kolei umożliwia ocenę wpływu środowiska korozyjnego na wartość potencjału  $E_p$ , czyli na początek tworzenia się tlenkowej warstwy pasywnej  $\text{TiO}_2$ . Największe różnice widać pomiędzy próbką eksponowaną w samym roztworze Ringera (pH=6,5), a w roztworze z dodatkiem kwasu askorbinowego (pH=3,5). Wartości potencjałów w tym przypadku rosną wraz z obniżeniem się pH środowiska korozyjnego.

Tabela 2. Zestawienie wyników potencjału  $E_p$  i  $E_{np}$  dla próbki badanej w trzech różnych środowiskach

Potencjał \ Roztwór	RW (pH = 6,5)	RW+G (pH=6,2)	RW+KA (pH=3,5)
$E_p$ - potencjał Flade'go [V]	0,30	0,50	0,60
$E_{np}$ -potencjał przebicia [V]	1,22	1,42	1,53

Podobną prawidłowość zaobserwowano w wynikach potencjału korozyjnego oraz gęstości prądu korozyjnego (Tabela 3). Uzyskane wartości uśredniono dla poszczególnych roztworów. Zauważono, że dodanie do czystego roztworu Ringera glukozy i obniżenie tym samym pH środowiska (z pH=6,5 do pH=6,2), powoduje wzrost  $E_{kor}$  i  $R_p$ , obniżenie  $i_{kor}$  oraz wartości potencjału stabilizacji stopu  $E_{0(t=0)}$ . Wartość  $E_{kor}$  dla roztworu przy niższym pH jest wyższa o ponad 0,2 V od roztworu Ringera bez dodatków. Dodatkowo w przypadku środowiska kwasowego (pH=3,5) i obojętnego (pH=6,5) wartości  $i_{kor}$  różnią się między sobą o ponad  $9 \cdot 10^7$ , co daje 1,5 razy większą wartość.



Rys. 1. Krzywe polaryzacyjne dla próbek badanych a) we wszystkich trzech roztworach w temp.  $36,6^\circ C$  b) w roztworze Ringiera w temp.  $36,6^\circ C$ , gdzie  $E_p$  – potencjał Flade’go,  $E_{np}$  – potencjał przebicia

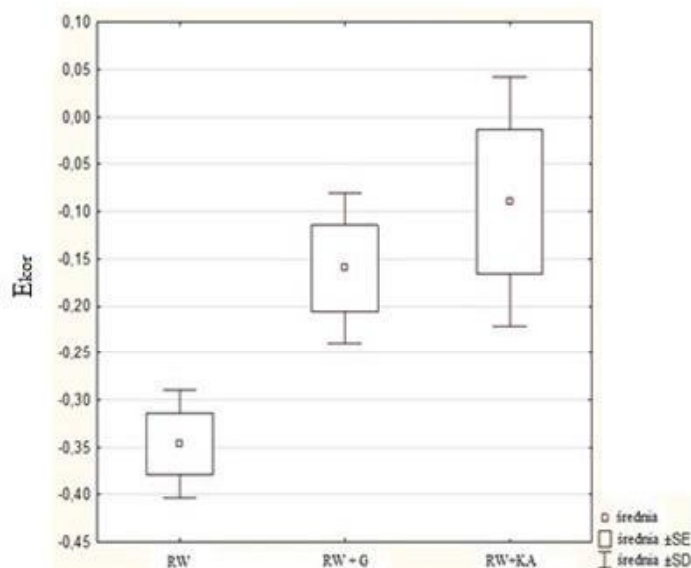
Tabela 3. Uśrednione wartości  $i_{kor}$  (gęstości prądu korozyjnego),  $E_{kor}$  (potencjału korozyjnego),  $E_0$  (potencjału stabilizacji) oraz  $R_p$  (oporu polaryzacji) dla stopu tytanu eksponowanego w roztworze Ringiera, roztworze Ringiera z dodatkiem glukozy i kwasu askorbinowego

Środowisko	$i_{kor}$	$E_{kor}$	$E_0 (t=0)$	$R_p$
	$A/cm^2$	V	V	$\Omega \cdot cm^2$
RW (pH=6,5)	$9,73 \cdot 10^{-7}$	-0,35	0,35	40045
RW + G (pH=6,2)	$3,16 \cdot 10^{-7}$	-0,16	0,27	264397
RW + KA (pH=3,5)	$4,16 \cdot 10^{-8}$	-0,09	0,20	682387

W celu potwierdzenia analizowanych wartości i dokonanych powyżej obserwacji, wykonano analizę wariancji. W jej wyniku odrzucono hipotezę o równości wartości oczekiwanych w badanych środowiskach korozyjnych na poziomie  $p = 0,0379$  (bo  $0,0379 < 0,05$ ). Test post hoc traktując roztwory, jako nowe populacje, porównuje je między sobą na poziomie istotności  $p < 0,05$  (Rys. 2). Widać, że szczególne różnice (Tabela 4) występują pomiędzy roztworem Ringera (RW), a roztworem z dodatkiem kwasu askorbinowego (RW+KA).

Tabela 4. Zbadanie istotnych różnic w wartościach parametru  $E_{kor}$  dla poszczególnych środowisk za pomocą testu statystycznego post hoc na poziomie istotności  $p < 0,05$

	RW	RW+G	RW+KA
RW	-	0,0522	<b>0,0363</b>
RW + G	0,0522	-	0,3954
RW + KA	<b>0,0363</b>	0,3954	-



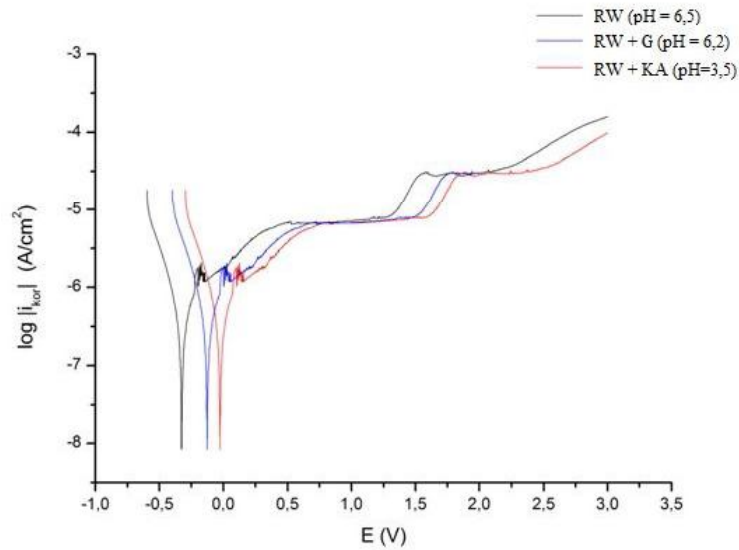
Rys. 2 Wykres ramka-wąsy przedstawiający wyniki analizy wariancji dla  $E_{kor}$

#### 4. PODSUMOWANIE

We wszystkich badanych roztworach, powierzchnia stopu tytanu Ti6Al4V ulega samorzutnej pasywacji. Świadczy o tym fragment krzywej anodowej, gdzie występuje tzw. obszar pasywacji. Z kolei obszar ten jest ściśle związany innymi z wartością potencjału korozji. Im wyższa jest wartość pH, tym potencjał ten rośnie. Można więc stwierdzić, że wartości potencjału Flade'go i przebicia są wyższe w bardziej kwaśnym środowisku korozyjnym.

Po przeanalizowaniu uzyskanych parametrów (Tabela 3) oraz zbiorczej charakterystyki (Rys. 3) zauważono, że najwyższą odporność na korozję wykazywał stop poddany ekspozycji w roztworze Ringera z dodatkiem kwasu askorbinowego ( $pH=3,5$ ). Świadczy o tym niska wartość  $i_{kor}$  oraz wysoka wartość potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ . Wiąże się to z również ze zmianą oporu polaryzacji. Zgodnie ze wzorem (1) jest on odwrotnie proporcjonalny do gęstości prądu korozyjnego, więc im wyższe są jego wartości, tym badany stop wolniej

koroduje. Stąd wniosek, że zakwaszenie środowiska wskutek obecności w roztworze Ringera kwasu askorbinowego najefektywniej wpływa na odporność korozyjną Ti6Al4V.



Rys. 3. Potencyodynamiczne krzywe polaryzacyjne dla stopu tytanu badanego w trzech środowiskach: RW, RW+G, RW+KA w temp. 36,6°C

## 5. LITERATURA

- [1] Łaskawiec J.. Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2002, s. 11-33
- [2] Kadłuczak A.: Mechanika korozji dwufazowego stopu tytanu w środowisku HCl., Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Mechanika, Czasopismo techniczne, 2009, s. 60-66
- [3] Kadłuczak A., Zybura A., Jaśniok M., Jaśniok T.: Diagnostyka konstrukcji żelbetowych, T2. Elektrochemiczne pomiary zagrożenia korozją zbrojenia w konstrukcji, Warszawa, PWN, 2009, s.157-165
- [4] Handzlik P.: Wpływ pH i temperatury na odporność korozyjną tytanu w buforowanym fosforanami roztworze soli fizjologicznej PBS, Ochrona przed korozją, vol. 11/2010, s. 570-574
- [5] Surowska B., *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*. Lublin : Politechnika Lubelska, 2002. strony 58-63.

## THE IMPACT ASSESSMENT OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON THE CORROSION RESISTANCE OF TITANIUM ALLOY Ti6Al4V

**Abstract:** Titanium alloys are mainly used for the production of endoprosthesis, dental implants. This study presents the impact assessment of the physiological environment on a corrosion behavior of the titanium alloy Ti6Al4V. The corrosive environment consisted of three solutions with different pH: Ringer's solution (pH=6.5), Ringer's solution containing glucose (pH=6.2), Ringer's solution with ascorbic acid (pH=3.5). The study was carried out by using electrochemical researches. It included the measurement potential of the open circuit and the relation  $i=f(E)$ . With the obtained results, it was found that Ti6Al4V alloy has the best corrosion resistance in acidic environment.