

Karakterizacija prevlake TiN na endoprotezi kuka

Šegina, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:249440>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-01**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Martina Šegina

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

Izv. prof. dr.sc. Suzana Jakovljević

Student:

Martina Šegina

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno uz navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Suzani Jakovljević na pomoći, savjetima, uputama, uloženom vremenu, dodatnoj literaturi i vođenju kroz ovaj rad kako bi bio što kvalitetnije napisan.

Zahvaljujem se prof.dr.sc. Vesni Alar i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na ustupljenoj opremi i pomoći prilikom elektrokemijskih ispitivanja, a posebno asistentu Marinu Kurteli na bezuvjetnoj pomoći i svim odgovorenim pitanjima vezanim uz eksperimentalni dio mog rada.

Također se zahvaljujem svojoj mami, baki, sestrama, dečku i prijateljima na podršci i velikom strpljenju tijekom studiranja. Ovaj rad posvećujem svom djedu i ujaku za koje vjerujem da su izrazito ponosni na mene iako nisu više ovdje.

Martina Šegina



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Martina Šegina** Mat. br.: 0035181500

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Karakterizacija prevlake TiN na endoprotezi kuka**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Characterization of TiN coating on endoprosthesis of hip**

Opis zadatka:

Biomaterijali služe kao zamjena za mnoge prirodne materijale u ljudskom tijelu. Zbog višegodišnjeg neprestanog mehaničkog pritiska ili degenerativne reumatološke bolesti prirodni se kuk često potroši što dovodi do djelomične ili potpune nepokretljivosti. Endoproteze umjetnog kuka proizvode se od titana, specijalnih visokoizdržljivih legura, keramika, kompozita i polietilena ultravisoke molekularne mase. U svrhu produljenja vijeka trajanja endoproteze na nju se nanašaju prevlake.

U ovom je radu potrebno:

- 1) Dati pregled materijala koji se primjenjuju u ortopediji.
- 2) Karakterizirati mikrostrukturu primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa.
- 3) Elektrokemijskim metodama odrediti korozijska svojstva TiN prevlake u umjetnoj slini.
- 4) Komentirati dobivene rezultate te dati zaključak.

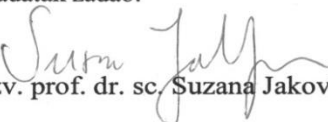
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
17. studenog 2016.


Rok predaje rada:
19. siječnja 2017.

Predviđeni datum obrane:
25., 26. i 27. siječnja 2017.

Zadatak zadao:


Izv. prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

v. d. predsjednika Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. BIOMATERIJALI U ORTOPEDIJI	2
2.1. Biomaterijali za endoprotezu kuka.....	3
2.1.1. Metal-polietilen.....	3
2.1.2. Metal-metal	4
2.1.3. Keramika-keramika.....	4
3. UMJETNI KUK	6
3.1. Povijesni razvoj.....	6
3.2. Dijelovi endoproteze umjetnog kuka	7
4. INŽENJERSTVO POVRŠINA	9
5. PREVLAKE NA ENDOPROTEZI UMJETNOG KUKA	10
5.1. Najčešće korištene metode prevlačenja u medicini.....	10
5.1.1. Kemijsko prevlačenje iz parne faze	10
5.1.2. Fizikalno prevlačenje iz parne faze.....	11
5.1.3. Implementacija iona.....	12
5.1.4. Postupci u plazmi.....	12
5.1.4.1. PACVD postupak	12
5.1.5. Sol-gel postupak.....	13
5.2. Prevlake koje omogućuju bolje fiksiranje.....	14
5.2.1. Hidroksiapatitne prevlake	15
5.2.2. Porozne prevlake.....	18
5.3. Prevlake za poboljšanje mehaničkih i triboloških svojstava.....	20
5.3.1. Polimerne prevlake	20
5.3.2. Nanostrukturirane oksidne prevlake	22
5.3.3. Prevlake na nehrđajućem čeliku	23
5.3.4. Titanijev nitrid	24
5.3.5. TiCuN prevlaka.....	26
6. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA.....	27
6.1. Elektrokemijska korozivna ispitivanja istosmjernom strujom (DC-tehnike).....	27

6.1.1.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga.....	28
6.1.2.	Određivanje polarizacijskog otpora R_p	29
6.1.3.	Metoda cikličke polarizacije	30
6.2.	Elektrokemijska korozivna ispitivanja izmjeničnom strujom (AC-tehnike).....	31
6.2.1.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	31
7.	EKSPERIMENTALNI DIO	33
7.1.	Materijali	33
7.1.1.	Co-Cr-Mo legura.....	33
7.1.2.	TiN prevlaka	35
7.2.	Ispitivanje skenirajućim elektronskim mikroskopom	36
7.3.	Elektrokemijska ispitivanja	39
7.3.1.	Određivanje korozivnog potencijala	39
7.3.2.	Određivanje polarizacijskog otpora	40
7.3.3.	Ciklička polarizacija	40
7.3.4.	Tehnika potenciostatske polarizacije	42
7.3.5.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	44
8.	RASPRAVA	52
9.	ZAKLJUČAK.....	53
	LITERATURA	54

POPIS SLIKA

Slika 1.	Čašica od polietilena [5].....	3
Slika 2.	Endroproteza umjetnog kuka sa spojem metal na metal [5].....	4
Slika 3.	Endoproteza umjetnog kuka sa spojem keramika na keramiku [5].....	5
Slika 4.	Slomljena čašica umjetnog kuka [6].....	5
Slika 5.	Charlneyjeva endoproteza [7].....	7
Slika 6.	Umjetni kuk [5]	7
Slika 7.	PVD postupak [12]	11
Slika 8.	PACVD postupak [15].....	13
Slika 9.	Ovisnost debljine filma o udjelu polivinil alkohola [17].....	14
Slika 10.	SEM analiza mikrostrukture nakon nanošenja prevlake plazma postupkom [10]	17
Slika 11.	SEM analiza mikrostrukture nakon površinski inducirane mineralizacije [10]	18
Slika 12.	Porozna mikrostruktura tantala [10]	19
Slika 13.	Porozna 3-D površina [10]	20
Slika 14.	Neprevučeni polimer i tri moguće kombinacije slojeva: sloj PLLA, sloj PLLA i na njega nanesen sloj eugenola, te dvoslojna prevlaka sa jednim slojem PLLA i eugenola i drugim slojem sa PLLA i DM [19]	
Slika 15.	Usporedba neprevučenog materijala (a) i prevučenog(b) [20].....	23
Slika 16.	Usporedba (a) implantat s TiN prevlakom (b) neprevučeni Ti [23].....	25
Slika 17.	Umjetni kuk sa TiCuN prevlakom [25].....	26
Slika 18.	Prikaz elektrokemijske ćelije [27].....	28
Slika 19.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga [34].....	29
Slika 20.	Određivanje polarizacijskog otpora [28]	30
Slika 21.	Dijagram cikličke polarizacije za materijal sklon rupičastoj koroziji [30]	31
Slika 22.	Izrezani uzorak	33
Slika 23.	Mikrostruktura Co-Cr-Mo legure sa povećanjem 50x	34
Slika 24.	Mikrostruktura Co-Cr-Mo legure sa povećanjem 100x	34
Slika 25.	Slika ruba.....	36
Slika 26.	Izvor zračenja kod SEM-a	37
Slika 27.	SEM mikrostruktura ruba osnovnog materijala i prevlake s mjerama	38
Slika 28.	Krivulje cikličkih polarizacija Co-Cr-Mo legure (20°C, 36°C).....	41
Slika 29.	Cikličke polarizacije TiN prevlake (36°C, 20°C)	41
Slika 30.	Grafički prikaz potenciostatskih mjerenja	43
Slika 31.	Model Q(RQ).....	44
Slika 32.	Nyquistov prikaz rezultata za Co-Cr-Mo leguru na 20°C	45
Slika 33.	Bodeov prikaz za Co-Cr-Mo leguru na 20°C	45
Slika 34.	Nyquistov prikaz za Co-Cr-Mo leguru na 36°C	46
Slika 35.	Bodeov prikaz za Co-Cr-Mo leguru na 36°C	47
Slika 36.	Model R(CR(QR)).....	48

Slika 37. Nyquistov prikaz TiN-a na 20°C	48
Slika 38. Bodeov prikaz TiN-a na 20°C	48
Slika 39. Model R(CR(QR)(QR)).....	49
Slika 40. Nyquistov prikaz TiN-a na 36°C	50
Slika 41. Bodeov prikaz TiN-a na 36°C	50

POPIS TABLICA

Tablica 1.	Kemijski sastav Co-Cr-Mo legure	33
Tablica 2.	Parametri PACVD postupka za TiN prevlaku	35
Tablica 3.	Ulazni parametri za elektrokemijska ispitivanja.....	39
Tablica 4.	Korozijski potencijali.....	39
Tablica 5.	Polarizacijski otpori	40
Tablica 6.	Površine iz krivulja cikličke polarizacije.....	42
Tablica 7.	Prikaz struje korozije i brzine korozije	43
Tablica 8.	Rezultati EIS-a za CoCrMo leguru pri sobnoj temperaturi	46
Tablica 9.	Rezultati EIS-a za CoCrMo leguru pri 36°C.....	47
Tablica 10.	Rezultati EIS-a za TiN prevlaku pri sobnoj temperaturi	49
Tablica 11.	Rezultati EIS-a za TiN prevlaku pri 36°C.....	51

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
R_p	$k\Omega \text{ cm}^2$	polarizacijski otpor
S	cm^2	površina radne elektrode
E	mV	potencijal
I	A	jakost struje
w		maseni udio
Ar		realtivna atomska masa elementa
Mr		molekularna masa spoja
EW		ekvivalentna masa
E_{kor}	mV	korozijski potencijal
v_{kor}	mm/god	brzina korozije
i_{kor}	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	struja korozije
ρ	g/cm^3	gustoća

SAŽETAK

U radu je analizirana endoproteza umjetnog kuka. Prikazan je pregled biomaterijala korištenih u ortopediji te također i prevlake koje se koriste kako bi se poboljšala svojstva umjetnog kuka. Navedene su i najčešće metode prevlačenja u medicini. U eksperimentalnom dijelu rada provedena je SEM analiza čašice umjetnog kuka izrađene iz CoCrMo legure sa TiN prevlakom te je određena debljina prevlake. Također je određen kemijski sastav legure kao i prevlake.

Legura CoCrMo često se upotrebljava u medicinske primjene no opasnost od ispuštanja štetnih metalnih iona u organizam naglasila je potrebu sa upotrebom prevlake. TiN prevlaka ističe se visokom kemijskom i toplinskom stabilnošću, otpornošću na trošenje, a zbog svoje biokompatibilnosti jedna je od najčešće korištenih prevlaka kod implantanata. Prevlaka i osnovni materijal su elektrokemijski ispitani na sobnoj temperaturi $\pm 20^{\circ}\text{C}$ i 36°C u elektrolitu 0,9% NaCl kako bi se postigli uvjeti slični onima u ljudskom organizmu.

Ključne riječi: umjetni kuk, CoCr Mo legura, TiN prevlaka, elektrokemijska ispitivanja.

SUMMARY

The main theme of this research is analysis of components for hip endoprosthesis. The view of biomaterials used in medicine is given. The coatings provide improved tribological and mechanical behavior of implant. CoCrMo alloy is widely used hip implant biomaterial due to its high wear and corrosion resistance. However corrosion or any damage on implant can lead to the release of metal ions or particles. TiN coating has chemical and thermal stability and wear resistance.

On CoCrMo alloy and TiN coating electrochemical testings were being carried using potentiodynamic method and electrochemical impedance spectroscopy. The aim of this research was also comparison of material properties on room temperature and on 36°C in 0,9%NaCl. This conditions were created to demonstrate real conditions in human body. TiN coating showed higher corrosion resistance compared to uncoated alloy.

Keywords: hip endoprosthesis, CoCrMo alloy, TiN coating, electrochemical testing

1. UVOD

Kuk je najveći zglob u ljudskom tijelu. Njegova glavna karakteristika je da uslijed kretanja tijela prenosi opterećenje veće najmanje pet puta od ukupne mase tijela. Sam zglob po definiciji je spoj između dvije kosti. Kako bi gibanje kosti u odnosu jedne na drugu bilo omogućeno, krajevi kosti prevučeni su slojem hrskavice.

Problemi se javljaju kada dođe do oštećenja hrskavice uslijed ozlijede ili različitih upala. Ukoliko se to pravilno ne izliječi gibanje u zglobu se odvija upiranjem kost o kost te je u tom slučaju jedino preostalo rješenje umjetni zglob. Terminalna artroza kuka je stanje kod kuka kada je zglob kuka u potpunosti potrošen. Artroza se definira kao kronična degenerativna bolest zglobova ili propadanje zglobne hrskavice.

Nadalje važno je napomenuti kako i ugrađene endoproteze kuka nisu vječne, te ih se često treba mijenjati nakon desetak godina. Upravo ta činjenica ukazuje na dodatnu važnost pravilnog konstruiranja i optimalnog izbora materijala koji bi povećali trajnost i funkcionalnost endoproteze.

Zamjena kuka endoprotezom smatra se jednim od velikih medicinskih, točnije ortopedskih otkrića. Kako bi se pravilno shvatila čitava znanost iza uspješne ugradnje endoproteze potrebno je razjasniti tribološki aspekt i same uvjete u kojima dolazi do trošenja, materijale koji se koriste pri izradi i aspekt inženjerstva površine tj. prevlake koje se koriste kako bi poboljšale tribološka svojstva umjetnog kuka. [1]

2. BIOMATERIJALI U ORTOPEDIJI

Svaki implantat mora imati dovoljnu čvrstoću, kemijsku inertnost, korozijsku otpornost te mora imati dugi vijek trajanja i s vremenom mu se ne smiju mijenjati svojstva i dimenzije. [2]

Uz navedena svojstva potrebno je da implantat bude biokompatibilan, što znači da kod interakcije materijala i okolnog tkiva ne smije doći do oštećenja tkiva.

Materijali koji se koriste za medicinska pomagala dijele se na sljedeće skupine: biološki materijali, polimeri, keramika, metali ili kompoziti.

Metal kao materijal u medicini pojavio se krajem osamnaestog stoljeća u obliku metalnih naprava koje su imale zadatak fiksirati napuknute kosti.

Jedan od najčešćih metala koji se koriste za ortopedske implantate je titanij i njegove legure. Najpoznatija titanijeva legura je Ti-6Al-4V. Titanij odlikuje visoka vlačna čvrstoća, dobar omjer gustoće i čvrstoće, nizak modul elastičnosti te biokompatibilnost koja se zasniva na njegovom pasivnom sloju oksida jer je inertan prema okolini. Jednako tako otporan je na koroziju i ima nisku toplinsku vodljivost. Okruženje u ljudskom tijelu nije povoljno za implantate i često djeluje agresivno na njihovu površinu. Zato je bitno da materijal posjeduje kemijsku inertnost. Tipičan primjer uporabe titanija su umjetni kuk, koljeno te pločice. Od ostalih metala koriste se najčešće nehrđajući čelici te kobalt i krom.

Postoje i keramičke varijante endoprotetskih implantata, a glavni predstavnik keramike u te svrhe je Al_2O_3 . Keramika je kemijski otporna, čvrsta i otporna na koroziju.

Zbog dobrih mehaničkih svojstava sve se više koriste i kompoziti. Njihova je mana opasnost od delaminiranja i pucanja matrice. Upotrebljavaju se plastomerne matrice poliakrilati (predstavnicu aromatske skupine plastomernih poliesteru) koji imaju dobru kemijsku postojanost te polisulfoni koji su našli svoju primjenu u izradi biosenzora i membrana.

Kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima pronašli su svoju primjenu u ortopediji gdje se koriste za izradu proteza. Svoju upotrebu zahvaljuju tome što imaju nizak modul elastičnosti uz vrlo visoku čvrstoću. Nizak modul elastičnosti jedan je od glavnih kriterija izbora biomaterijala jer visok modul elastičnosti može dovesti do labavljenja implantata, tj. slabljenja čvrstoće veze implantat-kost. Naime žive kosti se kontinuirano pregrađuju i ovisno o količini naprezanja kojem je kost izložena ona ili postaje kompaktnija ili se resorbira i degradira. Ukoliko izostane potrebno

naprezanje, koštano tkivo odgovara resorpcijom i slabi uporište ugrađenog implantata. Uz povoljan modul elastičnosti, ti materijali pokazali su izvanrednu biokompatibilnost. [3]

Svim biomedicinskim materijalima zajednička su zahtjevana svojstva: otpornost na koroziju, biokompatibilnost, dinamička izdržljivost te modul elastičnosti materijala mora biti što sličniji modulu elastičnosti kosti. [4]

Nemoguće je sa stopostotnom sigurnošću odrediti ponašanje nekog biomaterijala u organizmu. Ljudski organizam je kompleksan i postoji velik broj parametara koji definiraju okruženje implantata kao što su to na primjer: naprezanja koja treba podnijeti, razni kemijski elementi koji mogu uzrokovati koroziju pa čak i temperatura.

Upravo zbog toga jedno od rješenja kako popraviti i poboljšati implantat je inženjerstvo površina, tj. modificiranje i prevlačenje površine medicinskih pomagala.

2.1. Biomaterijali za endoprotezu kuka

Kako je riječ o dvokomponentnoj endoprotezi prilikom promatranja materijala koji se za nju koriste, potrebno je razmatrati protezu kao sustav od dvije vrste materijala. Naravno to ne mora nužno biti slučaj.

2.1.1. Metal-polietilen

Čašice kuka najčešće su izrađene od polietilena visoke gustoće dok je femuralni dio najčešće od titanija. Ovaj par se smatra zlatnim standardom kada se radi o umjetnom kuku jer je siguran, predvidljiv i sama čašica nije skupa. Najveći problem je trošenje polietilena koje kroz neko vrijeme dovodi do otkazivanja čitavog kuka. Iako se trošenje polietilena može se smanjiti zračenjem sa gama zrakama, istraživanja sve više idu u smjeru kombinacija drugih materijala. Primjer čašice od polietilena prikazan je slici 1. [5]



Slika 1. Čašica od polietilena [5]

2.1.2. Metal-metal

U početku se ova kombinacija materijala izbjegavala zbog sumnje kako su metali ioni kancerogeni, te kako dolazi do alergijskih reakcija i zbog labavosti samog spoja čašice i femuralnog dijela. Kako se s napretkom znanosti uvelike popravio dizajn, ali i sama implementacija trošenje navedenog tribopara manje je za 60% od tribopara polietilen-metal. Korištenjem metala mogu se postići veći promjeri što povećava stabilnost proteze i smanjuje rizik od iščašenja. Istraživanja su također pokazala da su upale okolnog tkiva puno rjeđe nego kod uporabe polietilena. Važno je napomenuti kako još uvijek nisu dovoljno razjašnjene sve posljedice otpuštanja metalnih iona u tijelo. Proteze poput one na slici 2. ugrađuju se mlađim ljudima jer su fizički snažniji oni su u povećanom riziku zbog duže izloženosti ionima tijekom svog života. [5]



Slika 2. Endoproteza umjetnog kuka sa spojem metal na metal [5]

2.1.3. Keramika-keramika

Keramičku sfernu glavu femuralnog dijela prvi je predstavio francuski kirurg Pierre Boutin 1970. godine. Danas se najviše koriste u Europi, dok u SAD-u čine tek manje od 10% svih endoproteza kuka. Njihov razvoj započeo je kako bi se riješio problem trenja i trošenja koji se javljao kod metala i polimera. Keramika u ortopediji je većinom aluminij oksidna Al_2O_3 ili cirkonij oksidna keramika ZrO_2 .



Slika 3. Endoproteza umjetnog kuka sa spojem keramika na keramiku [5]

Prednosti upotrebe keramike na slici 3. koja prikazuje spoj keramika-keramika su visoka tvrdoća, otpornost na trošenje i inertnost prema ostalom tkivu. Keramičke proteze su hidrofilne te ostvaruju bolje podmazivanje što rezultira nižim koeficijentom trenja. One su odličan izbor za mladu i aktivnu osobu, ali su znatno više cijene od ostalih endoproteza. Uz to potrebna je visoka vještina kirurga prilikom implementacije proteze jer ako dođe do malog otkrnuća kontaktne površine priliom umetanja proteze to može dovesti do tribološke korozije i uništenja proteze kao što je prikazano na slici 4. [5, 6]



Slika 4. Slomljena čašica umjetnog kuka [6]

3. UMJETNI KUK

Kuk je jedan od najvažnijih organa u ljudskom tijelu jer omogućava kretanje, štiti reproduktivni sustav i dio probavnog sustava. Upravo njegova važna funkcija objašnjava potrebu za adekvatnom zamjenom kada dođe do njegova stradavanja. Pri tome treba imati na umu kako je zglob kuka kompleksan organ i da svaki dio endoproteze ima pred sobom niz zahtjeva koje mora zadovoljiti.

3.1. Povijesni razvoj

Ugradnja umjetnog kuka danas se smatra rutinskim zahvatom. Zbog svoje kompleksnosti to je jedan od najkvalitetnijih ortopedskih zahvata. 1891. godine u Njemačkoj profesor Themistocles Glück ugradio je prvu endoprotezu kuka gdje je bedrenu kost pacijenta, oštećenu zbog tuberkuloze, zamijenio umjetnom napravljenom od slonovače ili bjelokosti. Nakon toga uslijedio je niz pokušaja i poboljšanja. [5]

Tako je 1925. američki kirurg Marius Smith-Petersen razvio je prvu tzv. mold artroplastiku koja je trebala omogućiti glatku površinu prilikom kretanja. Bez obzira na to što je bila riječ o biokompatibilnom materijalu, nažalost takva proteza nije uspjela izdržati velike sile koje se javljaju prilikom kretanja te se slomila. [5]

Najzaslužnijom osobom u području ortopedije smatra se Sir John Charlney čiji je dizajn proteze kuka iz 1960-ih uglavnom zadržan i danas. Charlneyjeva endoproteza na slici 5. sastojala se od: femoralne komponente s blago zakrivljenim stemom izrađenim od nehrđajućeg čelika, acetabularne komponente koju je činila čašica od polietilena visoke gustoće, te metalne glavice s promjerom 22,5 mm. Sve ove komponente su fiksirane za kost pomoću koštanog cementa. [7]



Slika 5. Charneyjeva endoproteza [7]

3.2. Dijelovi endoproteze umjetnog kuka

Umjetni kuk sastoji se od dva glavna dijela, a to su čašica kuka koja predstavlja svojevrsni klizni ležaj i femuralni dio proteze sa sfernom glavom kao što je prikazano na slici 6. [5]



Slika 6. Umjetni kuk [5]

Kako bi se pravilno analiziralo endoprotezu potrebno je poznavati i strukturu kosti čiju funkciju nova endoproteza mora zamijeniti. Kost je živo tkivo sastavljeno od anorganskih i organskih tvari. Anorganske tvari sadrže kristale koji kost čine krhkom, a organske kosti daju žilavost.

Mehanička svojstva kosti optimalna su za funkciju koju kost obavlja, pa je tako tlačna čvrstoća oko 140 N/mm^2 , a modul elastičnosti oko 14 kN/mm^2 u uzdužnom smjeru, a 1/3 tih vrijednosti u poprečnom smjeru. Te vrijednosti nisu visoke, ali ako se nadoda na to i svojstvo samozacjeljivanja i otpornost na djelovanje izmjeničnog opterećenja pronalazak zamjenskog materijala nikako nije lak zadatak. [4]

Proteza kuka može biti cementirana ili necementirana, a adhezija s okolnim tkivom može se odvijati mehaničkim pritiskom, poroznom površinom, vijcima ili preko prevlake na površini.

4. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Prevlačenjem se materijalima poboljšavaju mehanička svojstva, korozijska otpornost, otpornost na trošenje. Posebna pozornost daje se tribološkim karakteristikama i karakteristikama kontaktnih površina. [8]

Nedavni pomaci u inženjerstvu površina dovela su do stvaranja prevlaka koje su bile nezamislive prije možda čak i deset godina. Primjer napretka su višeslojne, metastabilne prevlake sa izvrsnim mehaničkim i kemijskim svojstvima.

Velika raznolikost prevlaka omogućuje poboljšavanje biokompatibilnosti i omogućuje materijalima poput magnezija da pronađu svoju primjenu u medicini, dok na primjer višeslojne prevlake omogućuju smanjenje kontaktnog naprezanja i otpornost na stvaranje pukotina.

Suvremene metode prevlačenja dovele su čak i do implementacije prevlaka sa inkorporiranim lijekovima koji se nakon ugrađivanja implantata s vremenom otpuštaju u organizam i time djeluju protuupalno na okolno tkivo.

Isto tako danas je pažnja inženjera usmjerena na aktiviranje površina u cilju što bolje oseintegracije. Oseintegracija se definira kao sposobnost kosti da pod određenim uvjetima sraste uz površinu implantata bez interpozicije mekih tkiva.

5. PREVLAKE NA ENDOPROTEZI UMJETNOG KUKA

Tijekom prošlog stoljeća razvoj sintetičkih materijala napredovao je do točke gdje endoproteze bez ikakvih problema preuzimaju na sebe funkciju oboljelog ili oštećenog tkiva, odnosno kosti. Faktori koji su bitni za pravilnu i uspješnu implementaciju su pravilno konstruiranje, izbor materijala i biokompatibilnost.

Većina materijala uključenih u izbor u primjeni u ortopediji imaju neku manu koja se pokušava riješiti pravilno izabranom prevlakom. Izbor prevlake najviše ovisi o osnovnom materijalu endoproteze. Kvaliteti prevlake i uspješnosti same proteze uvelike doprinosi metoda nanošenja prevlake.

Najčešće korišteni postupci prevlačenja medicinskih implantata su:

- Kemijsko prevlačenje iz parne faze
- Implementacija iona
- Postupci u plazmi
- Sol-gel postupak

5.1. Najčešće korištene metode prevlačenja u medicini

5.1.1. Kemijsko prevlačenje iz parne faze

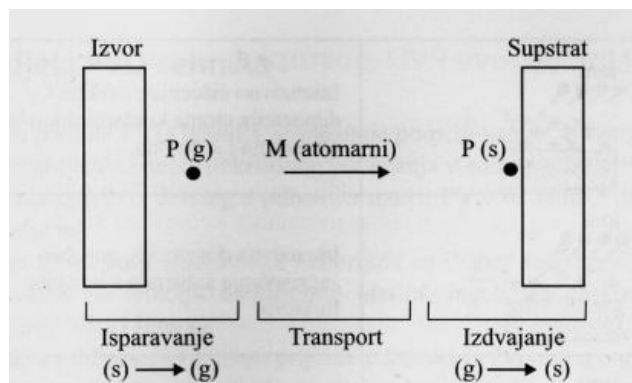
Kemijsko prevlačenje iz parne faze ili CVD (*eng. Chemical Vapor Deposition*) je postupak prevlačenja u kojem dolazi do kemijske reakcije između kemijskih elemenata u plinovitom stanju i površine osnovnog materijala te time nastaje određeni spoj odnosno prevlaka na implantatu.

Glavni cilj tako nastalih prevlaka je povećanje tvrdoće i otpornosti na trošenje što ima za posljedicu i utjecaj na ostala mehanička svojstva kao što je to postizanje veće korozijske postojanosti i biokompatibilnosti. Materijali koji se tako nanose su prevlake na bazi titanija, platine, ali i različitih keramika kao na primjer TiN, AlN ili ZrN. Osim kemijskog prevlačenja u parnoj fazi postoji i fizikalno prevlačenje u parnoj fazi no CVD postupci su prikladniji za kompleksne supstrate kakvi se većinom nanose u medicini. Treba imati na umu kako je riječ o visokim temperaturama postupka te postupci prevlačenja mogu utjecati na mikrostrukturu same površine na koju se prevlaka nanosi. [9,11]

Jedna od inačica CVD postupaka je metalorgansko kemijsko prevlačenje u parnoj fazi MOCVD (eng. *Metalorganic chemical vapor deposition*). Ova metoda se tek nedavno počela koristiti na biokeramici jer se do sada koristila za nanošenje oksidnih i nitridnih prevlaka. Princip metode je u nanošenju metalorganskih prekursora koji sadrže reaktivne konstituente za dobivanje tražene prevlake. Prilikom reakcije dolazi do stvaranja čvrstog filma na površini. [10]

5.1.2. Fizikalno prevlačenje iz parne faze

Fizikalni postupak prevlačenja iz parne faze ili PVD prevlačenje (eng. *Physical Vapour Desposition*) je postupak u kojem je materijal koji se nanosi u čvrstom stanju i dobiven je fizikalno. Potom dolazi do prijelaza u plinovito stanje napašivanjem ili napašivanjem kao što je prikazano na slici 7. Postupak se odvija od izvora na osnovni materijal kroz vakuum ili plazmu. Na osnovnom materijalu se materijal koji se nanosi u plinovitom stanju kondenzira u obliku tankog filma. Prednost PVD postupka je u dobivanju izrazito tankih prevlaka te se može nanijeti široki raspon elemenata. [12]



Slika 7. PVD postupak [12]

PVD postupkom moguće je dobiti prevlake poboljšanih triboloških svojstava zbog malog koeficijenta trenja i visoke otpornosti na trošenje. Iako većina ovako nanesenih prevlaka ima visoku tvrdoću javlja se problem u tome što je ona obično viša od materijala na koji je prevlaka nanosena. Tako primjerice kod prevlačenja Co-Cr-Mo legure PVD postupkom dolazi do velikih naprezanja u kontaktu prevlake i legure. Iz tog razloga su ovakve prevlake dosta ograničene u tribološkom aspektu plastičnom i elastičnom deformacijom samog materijala na koji su nanosene. [13]

5.1.3. Implementacija iona

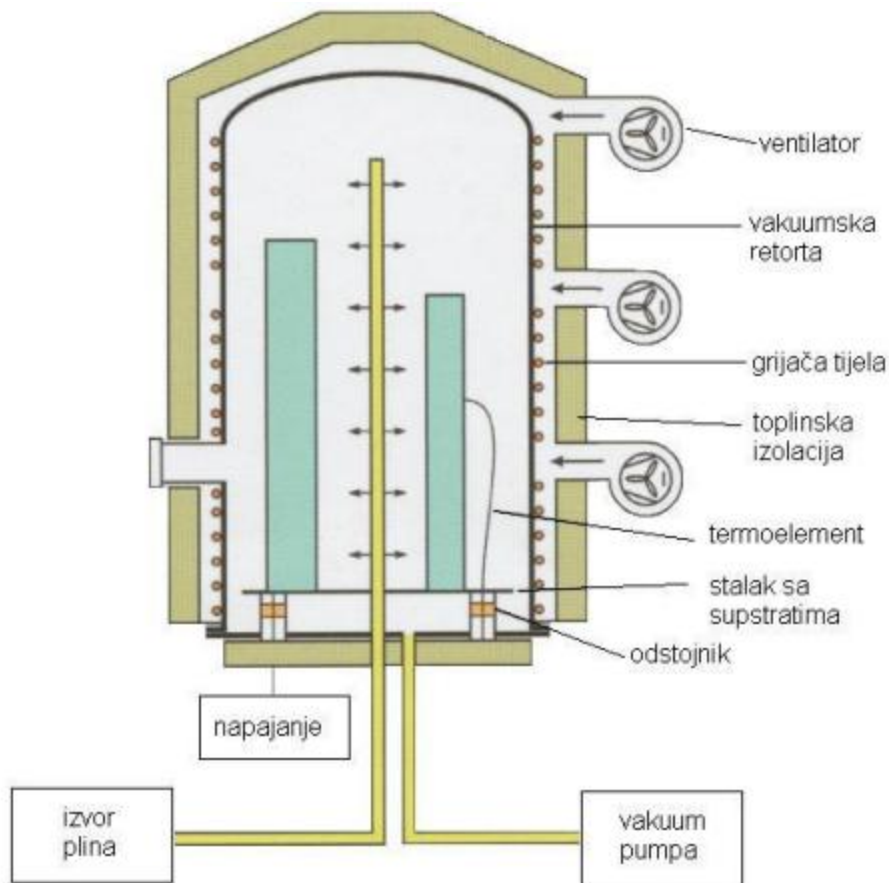
Implementacija iona je postupak velike sličnosti tradicionalnom prevlačenju površine, ali ovim postupkom ne dolazi do stvaranja novog sloja na površini. Drugim riječima prilikom ovog postupka dolazi do ubacivanja ili implementiranja iona nekog elementa u čvrstu površinu osnovnog materijala. Kako bi uopće došlo do postupka potrebna je vrlo visoka energija. Visoko energetska stanje postiže se pobudom pozitivnih iona materijala čiji će ioni biti implementirani. Za ovaj proces nisu potrebne visoke temperature tako da ne dolazi do neželjene promjene mikrostrukture ili promjene dimenzija nekog dijela čija se površina modificira. Isto tako niska temperatura postupka osigurava širu paletu kemijskih elemenata koji se ovim procesom mogu nanijeti. Kao nedostatak nameće se izrazito visoka cijena postupka, ali i mala dubina prodiranja implementiranih iona. [9]

5.1.4. Postupci u plazmi

Postupci u plazmi su metode prevlačenja ili modificiranja površina koji koriste plazmu kao izvor iona koji potom ulaze u površinu ili na njoj stvaraju prevlaku. Ono što je uvelike utjecalo na važnost postupaka u plazmi je pojava dijamančnih prevlaka ili ugljičnih prevlaka sličnih dijamanču (DLC prevlake). Dijamantne prevlake imaju niz odličnih mehaničkih svojstava poput izrazito visoke tvrdoće i visoke korozijske postojanosti. Najčešći način nanošenja ovih prevlaka je plazmom potpomognutim prevlačenjem iz parne faze (PACVD). Uz dijamantne prevlake, plazma se upotrebljava i za nanošenje hidroksiapatitnih prevlaka o kojima će biti više riječi u sljedećem poglavlju. [9]

5.1.4.1. PACVD postupak

Plazmom potpomognuti kemijski postupak prevlačenja iz parne faze (PACVD) kao aktivaciju procesa koristi energiju elektrona za što nije potrebna visoka temperatura. Plazma potrebna za odvijanje prevlačenja ovim postupkom dobiva se dovođenjem električne energije visokog napona u plin pod tlakom ispod 1,3 kPa kako je prikazano na slici 8. Kod sudara s elektronima dolazi do ionizacije plinskih reaktanata te njihove razgradnje. Rezultat razgradnje su kemijski aktivni ioni i radikali koji ulaze u heterogenu kemijsku reakciju na samoj površini ili uz površinu na koju se nanosi tanki sloj prevlake. Do kemijske reakcije taloženja dolazi pri temperaturi oko 500°C. [14]



Slika 8. PACVD postupak [15]

Glavne prednosti PACVD postupka prevlačenja su relativno niska temperature procesa kod koje nema opasnosti utjecaja na kvalitetu prevlake, ali i na samu površinu na koju se nanosi te su dobivene prevlake izrazito visoke prionljivosti. Isto tako moguće je kontrolirati mikrostrukturu sloja i njegovo taloženje.

Ovaj postupak je znatno skuplji od klasičnog CVD postupka jer zahtijeva korištenje vakuum sustava za proizvodnju plazme te kompleksniji reaktor za održavanje plazme.

5.1.5. Sol-gel postupak

Nova istraživanja idu u smjeru stvaranja kompozitnih prevlaka sol-gel postupkom. Metalni ioni okruženi mrežom polimera čine polazni materijal ili prekursor. Nasumično križanje između polimernih lanaca oko metalnih iona zadržava vodu i to može dovesti do stvaranja gela i olakšati formiranje oksidnog sloja na nižim temperaturama. [16]

Kompozitne prevlake su kombinacija keramike ZrO₂ i polivinil alkohola.

Polivinil alkohol i ZrO₂ nanose se na čelik u obliku tankog filma. Debljina filma ovisi o udjelu polivinil alkohola što se vidi na slici 9.

uzorak	koncentracija PVA (wt.%)	viskoznost otopine (cP)	debljina (nm)	opterećenje (mN)
ZrOP0	0	3.6 ± 0 ^a	105 ± 9 ^a	6.3 ± 1.9 ^a
ZrOP1	1.5	4.2 ± 0.2 ^b	308 ± 37 ^b	30.2 ± 8.0 ^b
ZrOP3	3	5.8 ± 0.1 ^c	636 ± 70 ^c	35.1 ± 18.0 ^b

Slika 9. Ovisnost debljine filma o udjelu polivinil alkohola [17]

Tanki film kompozitne prevlake na čeliku postignut je uranjanjem brzinom od 15 cm/min. Novoformirana prevlaka suši se u pećnici na 100°C u trajanju od 3 min. Postupak se ponavlja tri puta.

Nanesena kompozitna prevlaka je homogena i bez pukotina te povećava otpornost na trošenje prevučenog čelika. Jednako tako prevučeni čelik ima bolju biokompatibilnost u usporedbi s neprevučenim.

Svi metali koji se koriste u medicinske svrhe su biokompatibilni, ali neporozni te u njih ne može postepeno prodirati okolno tkivo. Osim za poboljšanje svojstava prevlačenjem sol-gel postupci imaju još jednu svrhu; moguće je dobiti materijal porozne površine i time olakšati prodiranje okolnog tkiva u implantat.

Sol-gel postupak obično prati i duboko uranjanje ili naštrcavanje iako su moguće i kombinacije tih postupaka. Uranjanjem nastaju tanji slojevi u usporedbi sa naštrcavanjem. Kod prevlačenja čelika kao prekursor se koriste tetraetoksilan Si(OC₂H₅)₄, metiltrietoksilan i koloidalne nanočestice silicija. Sol-gel postupci imaju mnoge prednosti u usporedbi sa tradicionalnim metodama prevlačenja poput dobre adhezije, odnosno prijanjanja podloge i prevlake, lako se koriste, nije potrebno sušenje, odvija se pri niskim temperaturama, mogućnost poboljšavanja filma dodavanjem različitih nanočestica ili dodavanjem organskih materijala. [16]

5.2. Prevlake koje omogućuju bolje fiksiranje

Mehanička i biološka svojstva implantata moraju omogućiti brzo i sigurno povezivanje s okolnim tkivom. Samim time jedan od glavnih smjerova razvoja prevlaka je u poboljšanju fiksiranja endoproteza.

Kost je vezivno tkivo koje se sastoji od organske matrice sa raspršenim anorganskim pojačalima, kalcijevim fosfatom u obliku nanokristala, te ostalih koštanih stanica. Odlična prirodna sinergija i hijerarhijska struktura čini svojstva kosti poput njene čvrstoće, žilavosti i sposobnosti regeneracije jedinstvenima. Prevlake se mogu primjeniti upravo kako bi zamijenile prirodnu regeneraciju kosti sa umjetnim dijelom postupnim prijelazom tkiva na implantat. Logično je kako su prvi kandidati za dobru prevlaku spojevi poput anorganskih dijelova kosti, kristali hidroksiapatita ili oni organski poput kolagena te različitih enzima koji su komponente prave kosti. [18]

Kada dođe do ugradnje endoproteze, odmah dolazi do reakcije okolnog tkiva na strano tijelo. Rezultat toga mogu biti ozlijede, krvarenje, ugrušci, upalni procesi ili promjena oblika okolnog tkiva. Takvo tkivo uvelike se razlikuje od zdravog tkiva i dovodi do drugačije biološke okoline za sam implantat koju potom karakteriziraju povećane koncentracije nekih vrsta oksida, enzima, proteina, različitih stanica te viša pH vrijednost. Navedena okolina uvelike utječe na materijal endoproteze te se ta prirodna reakcija nameće kao jedna od prvotnih točaka gledišta u stvaranju implantata bolje funkcionalnosti. Nadalje, raspodjela opterećenja na samim dodirnim točkama implantata i tkiva najviše ovisi o razlici u modulima elastičnosti i mehaničkoj čvrstoći. Razlika u krutosti koja proizlazi iz modula elastičnosti, na primjer, može uzrokovati resorpciju kosti uslijed smanjenja naprezanja iz koštanog tkiva. Drugim riječima dolazi do smanjenja koštane mase. Takva pojava smatra se predstadijem osteoporoze.

Upravo zbog gore navedenih ozbiljnih zdravstvenih problema dobra fiksiranost implantata od ključne je važnosti za uspješnu implementaciju i život pacijenta nakon operativnog zahvata. Uspješno odabran materijal kojim se može postići snažna fiksiranost između koštanog tkiva i površine implantata ima sposobnost pravilnog prijenosa opterećenja sa implantata na okolno tkivo. Time se osigurava dovoljna gustoća kosti i njena čvrstoća te se uklanja opasnost od osteoporoze. [18]

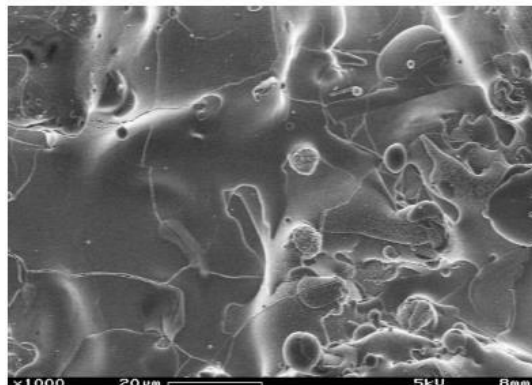
5.2.1. Hidroksiapatitne prevlake

Hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ je kalcijev ortofosfat i temeljni je sastojak anorganske građe koštanog tkiva i tvrdih zubnih tkiva. Svoju primjenu je pronašao u medicini jer omogućuje obnavljanje kosti na spoju sa protezom ili nekom drugom umjetnom nadopunom i time podržava bolje fiksiranje proteze.

Keramika bazirana na kalcijevim fosfatima primjenjuje se u medicini i stomatologiji tridesetak godina. Danas je paleta procesa kojima je moguće dobiti prevlake kalcijevog fosfata puno šira. Najnoviji su procesi sa otopinama i biomimetske metode. Iako su svi ti postupci prevlačenja različiti u suštini sve CaP prevlake poboljšavaju biokompatibilnost i time trajnost implantata. Moguće im je dodati i različite dodatke poput nanostrukture titanijevog oksida TiO₂ ili ugljikovih cjevčica. Najčešći postupak dobivanja hidroksiapatita je sinteriranje koje se odvija na temperaturi u rasponu od 1000 do 1500 °C gdje dolazi do dobivanja željenog oblika iz praha. Važan parametar samog postupka osim temperature je i parcijalni tlak vode u atmosferi u kojoj se odvija sam postupak. Uz prisutnost vode hidroksiapatit može nastati kao stabilna faza do 1360°C. Bez prisutnosti vode stabilne faze su C₄P i C₃P. Kako se povećava parcijalni tlak vode tako se povećava i temperaturno područje stabilnosti hidroksiapatita. Mehanička svojstva dobivenog HA najviše ovise o poroznosti koja može biti formirana u obliku mikropora što se dogodi kada sinteriranje nije pravilno završeno ili u obliku makropora nastalih kako bi omogućile rast kosti.

Hidroksiapatit se u medicini primjenjuje u obliku praha, malih neopterećenih implantata, na primjer u srednjem uhu i u kombinaciji s metalnim pojačalima u stomatologiji. Dvije najvažnije primjene su kao prevlake ili namjerno porozni implantati gdje uraštena kost služi kao ojačalo.

Prevlačenje biološki neaktivnog metala sa biološki aktivnim hidroksiapatitom smatra se jednim od najuspješnijih kombinacija u ortopediji. Ovakva prevlaka ima biološke prednosti poput bržeg srašćivanja kosti ili okolnog tkiva i proteze uz nemjerljivo bolje fiksiranje proteze i kosti, istovremeno smanjujući mogućnost otpuštanja potencijalno opasnih metalnih iona u ljudski organizam. Uobičajeni postupak dobivanja hidroksiapatitnih prevlaka je naštrcavanjem plazmom jer se ovaj postupak pokazao daleko najuspješnijim. Uz to moguće je dobiti i porozne i neporozne prevlake. Sam postupak se sastoji od nanošenja HAP praha velikom brzinom na površinu implantata. Prilikom kontakta osnovni materijal (podloga) se hladi i stvara se izrazito prionljiv sloj visoke gustoće kao što je prikazano na slici 10. [9,10]

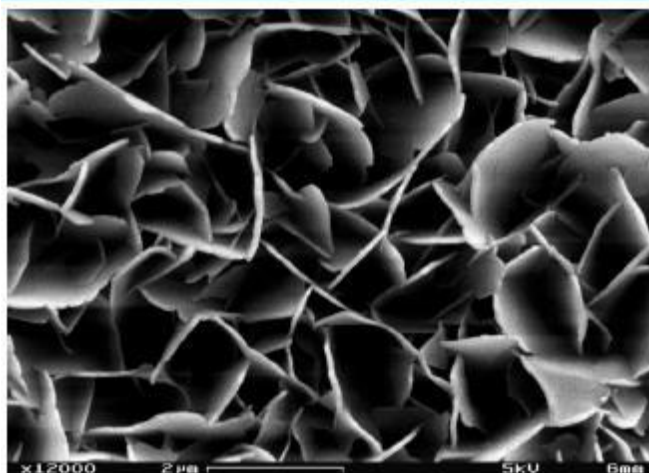


Slika 10. SEM analiza mikrostrukture nakon nanošenja prevlake plazma postupkom [10]

Proces se odvija pri ekstremno visokim temperaturama od 10 000°C do 12 000°C koje mogu uvelike utjecati na svojstva konačne endoproteze. Dodatno, postoji opasnost i od stvaranja potencijalno opasne amorfnе faze kalcijevog fosfata u nanesenom filmu.

Najnovija dostignuća na području biokeramičkih prevlaka idu u smjeru biomimetičkih prevlaka koje su dizajnirane kako bi oponašale prirodne biomineralne procese. U prirodi organizmi koriste proteine i biopolimere kao osnovu za stvaranje mineralnih struktura poput školjaka, zubi, i nadasve kosti. Znanstvenici su proučavajući prirodne procese došli do procesa u otopini (*eng. Solution based processes*).

Tim procesom moguće je stvaranje jednoličnih slojeva na bilo kojoj površini koja ima pristup vodenoj otopini. Sve površine unutar poroznih implantata mogu biti prevučene bez da dolazi do začepjenja ili ispunjavanja pora implantata. Procesi se odvijaju pri niskim temperaturama, u vodi te se lako prilagođavaju gotovo svim poznatim materijalima koji se koriste u ortopediji. Jedan od primjera takvog procesa je i površinski inducirana mineralizacija SIM (*eng. Surface-induced mineralization*) koja umjesto proteina koristi jednostavne ionske grupe. One se nanose na osnovni materijal nakon čega dolazi do kemijske promjene supstrata te se on stavlja u vodenu otopinu sa topivim ionima mineralne prevlake. Mikrostruktura snimljena SEM-om nakon površinski inducirane mineralizacije prikazana je na slici 11. [10]



Slika 11. SEM analiza mikrostrukture nakon površinski inducirane mineralizacije [10]

5.2.2. Porozne prevlake

Dobra fiksiranost proteze kuka kao i umjetnog koljena od ključne je važnosti za uspjeh zahvata. Raznolikost u hrapavosti površine proteze kao i različiti trodimenzionalni porozni oblici površina samo su neki od načina poboljšavanja biološke fiksiranosti ortopedskih implantata. Visokoporozni materijali sve više se nameću kao novi smjer stvaranja biomaterijala jer omogućuju sraščivanje koštanog tkiva u sam implantat. Isto tako porozne prevlake se povezuju sa biomimetikom, svojom strukturom podsjećaju na prirodnu strukturu kosti.

Porozne prevlake su obično nanoseni komercijalno čisti titanij CPTI ili titanijeve legure. U nastavku će biti predstavljeni neki od postupaka dobivanja poroznih prevlaka.

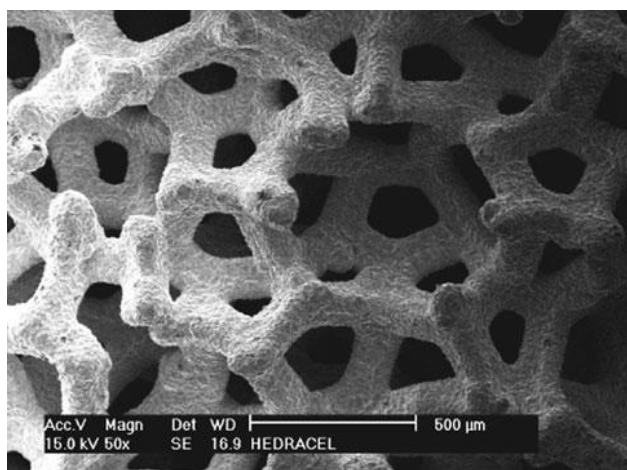
Kada je riječ o stvaranju poroznih prevlaka najčešće se radi o toplinskim postupcima. Jedan od takvih postupaka je i nanošenje CPTI-a tako da je u početku on u obliku dvije žice koje se potom ispuštaju iz posebno konstruirane mlaznice. Na početku mlaznice dolazi do konstantnog dovođenja titanijevih žica u električni luk te njihovog otapanja, a kao rezultat se dobije lokalizirana taljevina. Ona se potom dalje mora atomizirati visokim tlakom u inertoj atmosferi, najčešće u argonu. Nakon toga se iz mlaznice naštrcava u obliku sitnih titanijevih čestica direktno na implantat u slojevima do željene debljine. Mehanička svojstva se kontroliraju pomoću parametara samog postupka, a to su tlak, napon i jakost struje.

Za razliku od postupaka sa žicom kod plazma naštrcavanja umjesto „žrtvovanih“ žica koristi se metalni prah, mlaznica sa katodom i anoda hlađena vodom. Postupak se sastoji od konstantnog dovođenja čestica praha u plamen plazme koji se uspostavlja između anode i katode. Nakon

rastapanja u plamenu, rastopljene čestice se potiskuju visokim tlakom inertnog plina na površinu implantata gdje vrlo brzo očvršćuju. Kao i kod prvog postupka, i kod plazma naštrcavanja argon štiti titanij od onečišćenja.

Posebnu skupinu postupaka za dobivanje poroznih prevlaka predstavljaju difuzijski postupci ili toplinsko-kemijski postupci. U suštini radi se o uvođenju atoma nekog metala ili nemetala u površinu osnovnog materijala s ciljem poboljšanja nekog svojstva. Jedna metoda koristi žicu načinjenu od CPTI-a izrezanu na unaprijed određene dijelove koja je potom kompaktirana i difuzijski povezana na titanijevu leguru od koje je načinjena proteza. Tim načinom moguće je postići 50%-tnu poroznost površine. U drugom procesu koristi se prah CPTi-a sinteriran na osnovnu leguru pod visokim tlakom i temperaturom. Ovim postupkom postiže se nešto viša poroznost, oko 55%.

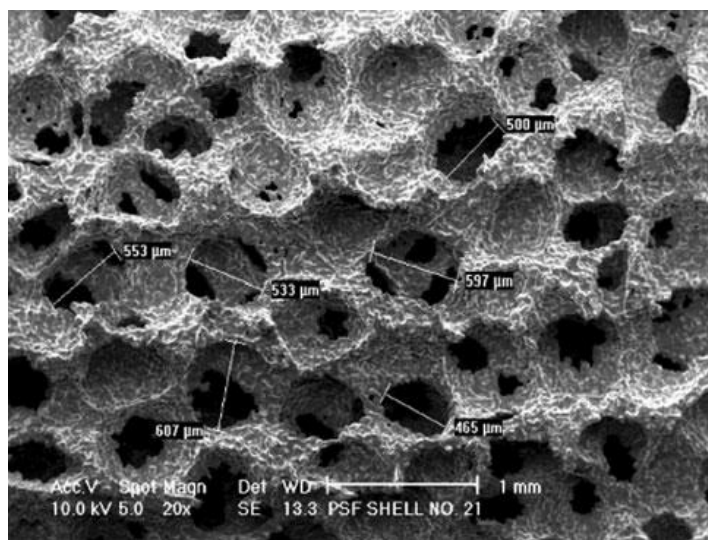
Jedan od izrazito uspješnih primjera porozne prevlake je ona razvijena u Poljskoj. Tvrtna Zimmer je razvila visokoporoznu površinu za fiksiranje implantata kuka gdje je korišten tantal kao biomaterijal. Ova inovacija poznata je i pod nazivom „spužvasti metal“ jer je strukture slične onoj spužvaste ili trabekularne kosti. Visokoporozna spužvasta struktura osigurava brzo spajanje tj. urastanje koštanog tkiva u tantalovu čašicu umjetnog kuka. Tantal je biomaterijal visoke biokompatibilnosti, izvrsne korozijske postojanosti i pronašao je svoju primjenu u medicini još prije pedesetak godina. Porozna tantalova mikrostruktura prikazana je na slici 12. [10]



Slika 12. Porozna mikrostruktura tantala [10]

Američka tvrtka Stryker proizvela je otvorenu poroznu 3-D površinu prikazanu na slici 13. pomoću CPTi praha poznatu pod trgovačkim nazivom „Tritanium“. Ovu strukturu najbolje je

opisati kao kombinaciju većih „glavnih“ pora i malih „povezujućih“ pora. Sinterirani prah stvara mrežastu strukturu koja potom određuje okvire manjih pora. Upotrebom ovakvog materijala moguće je ostvariti pravilnu raspodjelu naprezanja između implantata i kosti na koju je ugrađen. Isto tako omogućena je fiksiranost same porozne površine uz istovremeno nesmetano urastanje koštanog tkiva u protezu. [10]



Slika 13. Porozna 3-D površina [10]

5.3. Prevlake za poboljšanje mehaničkih i triboloških svojstava

5.3.1. Polimerne prevlake

Parilen je jedan od najrasprostranjenijih polimera koji se koriste kao prevlake u zahtjevnoj medicinskoj primjeni. Svoju veliku primjenjivost duguje činjenici da ga se nanosi na sobnoj temperaturi kao film. U ovom postupku nisu potrebni katalizatori, otapala ili neki drugi aditivi. Parilen se dobiva iz čistog bijelog kristalnog praha diparaksilena. Jednom nanoseni film parilena u potpunosti prekriva površinu bez ikakvih nepravilnosti te ima sposobnost prekrivanja i kompleksnih površina kakve su najčešće kod ortopedskih implantata. Nadalje posjeduje izrazito visoku kemijsku postojanost u kiselinama, organskim otapalima i inorganskim reagensima. Isto tako je otporan na elektrolite, protein, enzime i lipide koji čine okolinu svakog ugrađenog implantata. Površina filma djeluje poput lubrikanta s koeficijentom trenja između 0,25 i 0,33. Moguće ga je nanijeti na gotovo sve vrste materijala, od metala do keramike pa čak i stakla. [9]

U medicinskoj primjeni izrazito je povoljan zbog svoje kristalno prozirne površine i vrlo male mogućnosti za negativnu reakciju imunološkog sustava čovjeka. Osim toga efektivna je barijera između same proteze i okolnog tkiva te sprječava prijelaz štetnih iona u ljudski organizam.

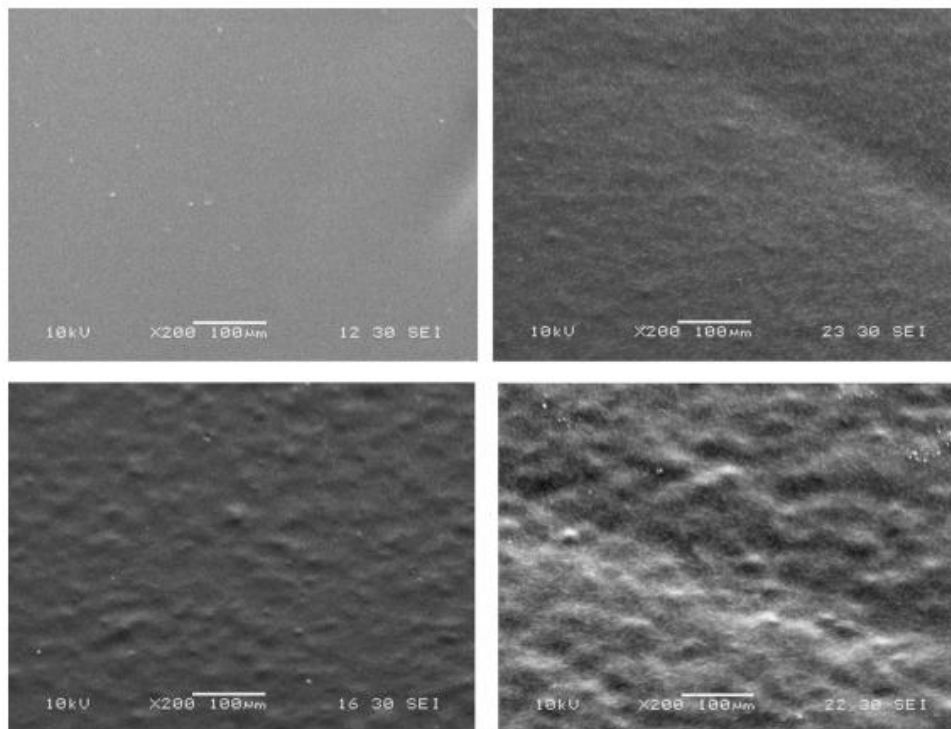
Postoje četiri vrste parilena koje se nalaze u medicinskoj primjeni: parilen N, parilen, C, parilen D i parilen HT. Osim za komponente proteza primjenjuju se i za različite kirurške alate, katetere, igle, endoskopske kirurške uređaje te čak i za elektrosimulator srca (eng. pacemaker). [9]

Osim ispunjavanja osnovnih mehaničkih i triboloških zahtjeva najveći rizici s kojim se susreću ugrađene komponente proteza su komplikacije uzrokovane upalom ili infekcijom uzrokovanom bakterijama. Kada se jave takvi simptomi najbolje bi ih bilo liječiti lokalno odmah na implantatu, ali to bi zahtijevalo ponovnu operaciju koja uvijek ima puno manje šanse za uspjeh. Upravo zbog toga razvila se mogućnost da se lijek inkorporira u implantat te da se on kontrolirano otpušta i time sprečava upale i infekcije. [19]

Kod prijeloma kosti danas su često u upotrebi polimeri polilaktid PLLA (eng. *polylactid acid*) i poli-L-laktida PLDL (eng. *L-lactide/DL-lactide co-polymer*). Ove prevlake su smještane unutar implantata vrućim ekstrudiranjem. Ovaj postupak odvija se pri vrlo visokim temperaturama i to se smatra njegovim najvećim nedostatkom. Pri visokim temperaturama postoji rizik od smanjenja ili potpunog poništavanja potentnosti ljekovitih spojeva. Suvremeni razvoj inženjerstva površina okrenuo se prema polimernim prevlakama kao nositeljima lijekova. Glavna prednost polimernih spojeva je niska temperatura potrebna za njihovo formiranje pa je tako ljekovite spojeve moguće umetnuti u prevlaku pri sobnoj temperaturi.

Polilaktid prevlaka nanosi se na implantat od poli-L-laktida uranjanjem. Implantat je uronjen u otopinu PLLA i izvađen brzinom od 0,07 cm/s. Nakon toga slijedi sušenje u trajanju od jednog sata. Potom se ponovnim uranjanjem stavlja drugi sloj prevlake. Debljina slojeva najviše ovisi o koncentraciji polimera u otopini. [19]

Slika 14. prikazuje neprevučeni polimer i tri moguće kombinacije slojeva: sloj PLLA, sloj PLLA i na njega nanesen sloj eugenola, te dvoslojna prevlaka sa jednim slojem PLLA i eugenola i drugim slojem sa PLLA i DM (eng. *dexamethasone*).



Slika 14. Neprevučeni polimer i tri moguće kombinacije slojeva: sloj PLLA, sloj PLLA i na njega nanesen sloj eugenola, te dvoslojna prevlaka sa jednim slojem PLLA i eugenola i drugim slojem sa PLLA i DM [19]

Na slici 14. vidi se homogenost slojeva, ali isto tako vidljiva je hrapavost kod slojeva koji sadrže PLLA ili eugenol. PLLD disk sa samo jednim slojem PLLA i eugenola ima najveću hrapavost.

Kvaliteta površine ima veliku ulogu kada je u pitanju prijanjanje implantata i kosti.

Ova studija je pokazala kako postoji mogućnost kombiniranja i kontrole količine otpuštanja lijekovitih spojeva, odabira vrste tih spojeva te morfologije površine komponenata implantata te je tako moguće poboljšati svojstva implantata. [19]

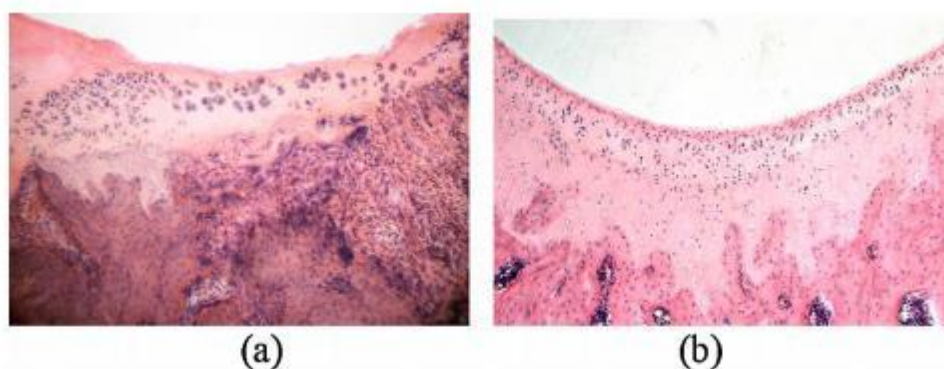
5.3.2. Nanostrukturirane oksidne prevlake

Nanostrukturirane oksidne slojeve karakteriziraju jedinstvena svojstva poput visoke oseoinduktivnosti, gustoće i kemijske inertnosti.

Kod primjene keramike kao materijala za implantate uvijek postoji opasnost od loma zbog velike krhkosti. U spoju keramike i metala može doći do trošenja i time do otkidanja čestica koje onda kasnije mogu dospjeti u bubrege ili jetru. Kod korištenja metala i njihovih kombinacija su posebno izraženi problemi vezani uz trošenje i koroziju zbog otpuštanja metalnih iona.

U jednoj studiji nanesen je sloj Al_2O_3 kako bi se ispitala svojstva nanostrukturiranih oksidnih slojeva kao prevlake na endoprotezi i njihovog utjecaja na sveukupno ponašanje implantata, na uzorke nehrđajućeg čelika i titanija. Debljina sloja iznosila je $2,1 \mu\text{m}$ na čeliku i $1,8 \mu\text{m}$ na titaniju.

Nakon ugradnje tih implantata pokazano je da titanij prevučen oksidnom prevlakom nije uzrokovao nikakve upale u okolnom tkivu te nije došlo do nikakvog korozijskog oštećenja ili trošenja implantata u organizmu nakon 5 mjeseci za razliku od neprevučenog titanija što se vidi na slici 15. [20]



Slika 15. Usporedba neprevučenog materijala (a) i prevučenog(b) [20]

5.3.3. Prevlake na nehrđajućem čeliku

Iako se danas sve više koristi titanij kao materijal u ortopedskoj kirurgiji, još uvijek se radi na razvoju endoproteza izrađenih od nehrđajućeg čelika. Kako bi se popravila svojstva osnovnog materijala pronašla su se inovativna rješenja u obliku različitih prevlaka. Nehrđajući čelik X2CrNiMo17 svoju primjenu nalazi većinom u medicini iako je izrazito naglašena njegova sklonost lokalnoj koroziji. Zaštita od korozije se većinom postiže stvaranjem zaštitnog sloja koji ima zadatak spriječiti gibanje iona.

Kalcijev titanat CaTiO_3 tek se nedavno počeo razmatrati kao potencijalni materijal prevlake u ortopediji. Trenutno su u procesu istraživanja triboloških karakteristika takvih prevlaka na nehrđajućem čeliku poput X5CrNi18-10. Ovaj čelik se trenutno koristi za vijke u medicini, no pronalaskom pravilne zaštite bila bi mu omogućena šira uporaba i na endoprotezama te bi im to spustilo konačnu cijenu. [21]

Proces se sastoji od nanošenja prevlake kalcijevog titanata na površinu nehrđajućeg čelika magnetskim raspršenjem. Uzorak na kojem su se provodila ispitivanja dobiven je raspršenjem praha kalcijevog titanata. Proces je trajao tri sata i odvijao se pri temperaturi od 250 °C. Nakon dobivene prevlake provedena su tribološka istraživanja pokušavajući postići što sličnije uvjete onima u tijelu. Rezultati su pokazali kako je dominantan mehanizam trošenja adhezija i kako do abrazije uopće ne dolazi na prevučenom čeliku. Važno je napomenuti kako je prevlaka ostala kompaktna i nije se odvojila od osnovnog materijala. Nedostatak je to što je pokazano da ako dođe do kontakta kosti i proteze koja je prevučena kalcijevim titanatom, ozlijede (puknuća) na kosti su puno ozbiljnija nego kada se radi o neprevučenom čeliku. [21]

5.3.4. Titanijev nitrid

Titanijev nitrid TiN je keramika koju karakteriziraju svojstva poput visoke tvrdoće, visoke temperaturne postojanosti (temperatura razgradnje iznosi 2949°C), kemijska stabilnost i otpornost, te žuto-zlatna boja. TiN se može proizvesti direktnom reakcijom titanija ili reakcijom spojem titanija i vodika sa dušikom pri temperaturi od 1200°C. Postoji više postupaka dobivanja ove vrste keramike od kojih se ističu postupci implementacije iona dužika, prevlačenje u parnoj fazi i plazma nitriranje. Prevlake TiN-a se ponajviše koriste u kardiologiji kod pacijenata sa srčanim problemima jer su pokazale visoku postojanost u dodiru sa krvi te u stomatologiji kao prevlake na zubima.

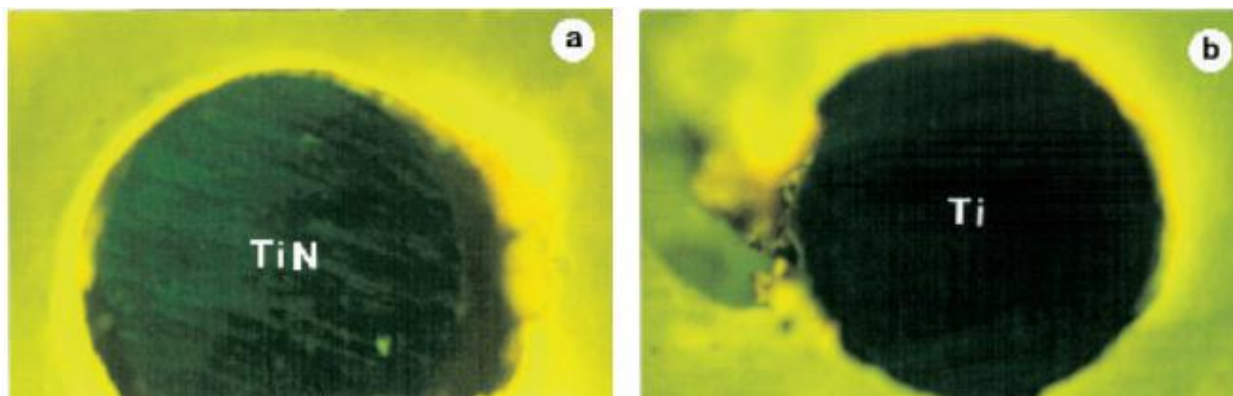
Svoju čestu primjenu mogu posebno zahvaliti svom učinku na Co-Cr-Mo legure gdje takva prevlaka predstavlja zaštitnu barijeru koja sprječava otpuštanje iona kobalta ili kroma iz legure. Površine na endoprotezi koje nose većinu tereta obično su prevučene TiN-om jer je biološki inertan, ali što je najvažnije otporan na abrazijski mehanizam trošenja. Obično je riječ o sloju debljine 8-10 mikrometara. [22]

Neke studije su pokazale kako prevučena Co-Cr-Mo legura i ona neprevučena nisu imale drugačija svojstva u samoj primjeni. No problem je nastao kada je jedno istraživanje pokazalo kako legura titanija Ti6Al4V prevučena sa titanijevim nitridom prevlačenjem u parnoj fazi ima defekte u samoj prevlaci te se time ne ostvaruje povoljna povezanost osnovnog materijala i prevlake. Smatra se kako je mana upravo u izboru postupka te da sama prevlaka titanijevog nitrida ne djeluje štetno na implantat.

Posebnu pažnju je potrebno usmjeriti na rukovanje sa endoprotezama prevučenim TiN-om jer kako je riječ o keramici one su izrazito krhke. Instrumenti i pribor koji je koristi pri implementaciji ne smije biti visoke tvrdoće i grube površine. Kako je prevlaka izrazito tanka može biti lako ogreban a i čak

napuknuti. Ta mjesta tada postaju koncentratori naprežanja koji kasnije mogu dovesti do korozije i propadanja endoproteze. [22]

Jedan od postupaka nanošenja TiN prevlaka je raspršivanje praha tzv. PIRAC postupak (*eng. Powder Immersion Reaction Assisted Coating*). Korištenjem ovog postupka prilikom prevlačenja dobiven je biokompatibilan sloj sa visoko prionljivim svojstvima uz samu kost. Na slici 16. je prikazana usporedba prevučenog i neprevučenog implantata. Fluorescentna boja koja ih okružuje je aktivna mineralizacija. Iako je vidljiva u oba slučaja, zdrava kost u istim uvjetima pokazuje puno manju naznaku mineralizacije. [23]



Slika 16. Usporedba (a) implantat s TiN prevlakom (b) neprevučeni Ti [23]

TiN se također nanosi i na pjene koje se koriste u medicini zbog strukture slične građi trabekularne kosti i omogućuju prilagođavanje potrebnih mehaničkih svojstava zbog visoke poroznosti. Njihova glavna prednost je to što se lako učvrste i uklope u okolno tkivo jer tkivo uraste u pore pjene i na taj način tjelesne tekućine mogu nesmetano prolaziti kroz tkivo i pore različite tjelesne tekućine. Tek nedavno se počelo nanositi TiN na titanijevu metalnu pjenu. Sinteriranje i prevlačenje izvodi se u jednom koraku sinteriranjem pjene u dušikovoj atmosferi. Kako bi se postigao niži modul elastičnosti i tanak sloj TiN-a, temperature sinteriranja kreću se oko 1200°C.

To smanjuje troškove i skraćuje vrijeme trajanja jer se u dosadašnjoj (tradicionalnoj) praksi prvo sinteriranjem u vakuumu ili argonu proizvelo pjenu i tek se onda odvijalo prevlačenje. [24]

5.3.5. TiCuN prevlaka

Osim prevlaka od TiN-a danas se razmatraju i slojevi od TiNbN-a i TiCN-a koji do sada nisu imali širu uporabu u medicini. Jedna od takvih prevlaka je i ona na bazi titanija, bakra i dušika. Ona je nastala zbog potrebe za uklanjanjem nedostataka umetaka od cementa čija je glavna zadaća omogućiti spoj implantata i kosti. Glavna ideja je legiranje s bakrom kako bi se spriječila inhibicija bakterijskih biofilmova. Nakon što se endoproteza implementira u organizam započinje „borba“ bakterija i ljudskih stanica oko kolonizacije površine implantata koja se u literaturi naziva „borba za površinu“. [25]

Kako bi se uklonili ti nedostaci u Njemačkoj je razvijen fiksator na koji je PVD postupkom nanosena TiCuN legure koji na sebi stvara biofilm. Titanij i bakar nanose se na površinu implantata te se dobiva struktura kubičnih atoma titanija sa atomima dušika u prazninama. Tako je površina endoproteze modificirana, ali sama mehanička svojstva ostaju ista. S biološkog stajališta, bakar stvara antimikrobnu prevlaku tj. biofilm, s visokom efikasnošću i relativno malom toksičnošću za ljudski organizam u usporedbi sa ostalim metalnim ionima. Čašica i trup s TiCuN prevlakom prikazani su na slici 17. [25]



Slika 17. Umjetni kuk sa TiCuN prevlakom [25]

6. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Korozija je elektrokemijski proces koji se sastoji od reakcija oksidacije i redukcije. Kada dođe do korozije metal otpušta elektrone i ta pojava naziva se oksidacija, a element u elektrolitu prima elektrone, tj. dolazi do redukcije. Upravo zbog protoka elektrona u korozijskoj reakciji moguće ju je proučiti i analizirati elektrokemijskim eksperimentalnim korozijskim ispitivanjima. [26,27] Postoje dvije glavne tehnike koje se primjenjuju u elektrokemijskim ispitivanjima, a to su:

- Tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike, eng. *direct current technics*)
- Tehnike s izmjeničnom strujom (AC- tehnike, eng. *alternating current technics*)

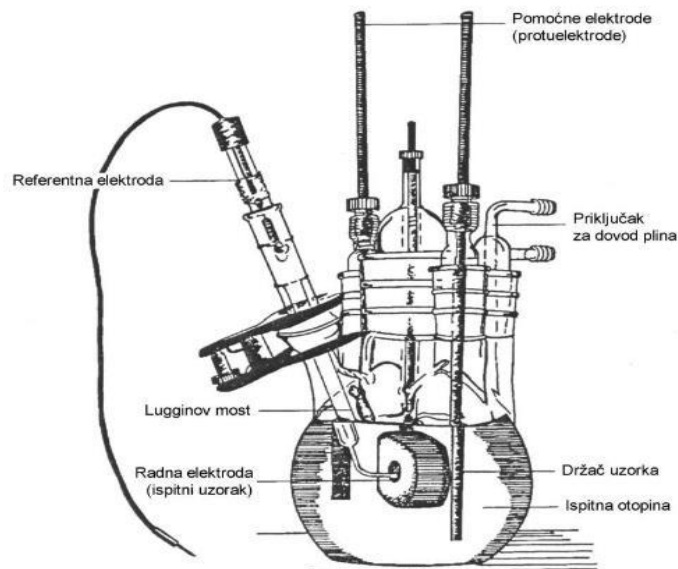
6.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC-tehnike)

Kada se proces korozije ispituje elektrokemijskim ispitivanjima pomoću istosmjerne struje razlikuju se dvije polarizacijske metode mjerenja potenciostatka i galvanostatka polarizacija. Potenciostatka polarizacija provodi se pomoću uređaja potenciozata. Princip rada tog uređaja je u uspostavljanju određenog potencijala na mjernoj elektrodi, a rezultat ispitivanja je izmjerena struja odziva sustava.

Za razliku od potenciostatke polarizacije, kod galvanostatke polarizacije se na mjernoj elektrodi uspostavlja struja određenog iznosa, a rezultat ispitivanja je izmjereni napon, tj. odziv sustava. Ukoliko se prilikom ispitivanja narinuti potencijal ili struja kontinuirano i polako mijenjaju te se prate odzivi sustava riječ je o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Glavna karakteristika ovih sustava upravo je praćenje odziva sustava nakon djelovanja signala izvana. Završni rezultat tih ispitivanja je krivulja polarizacije struja napon.

Elektrokemijska ispitivanja izvode se u elektrokemijskoj ćeliji prikazanoj na slici 18.

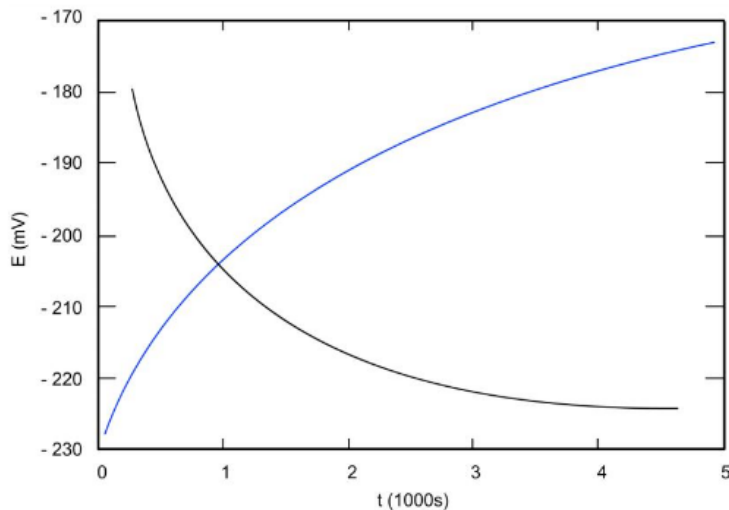


Slika 18. Prikaz elektrokemijske ćelije [27]

Glavni dijelovi te ćelije su tri elektrode: radna, referentna i pomoćne elektrode. Radnu elektrodu predstavlja ispitivani uzorak koji se ne izlaže čitav elektrolitu već samo površina uzorka od 1 cm^2 . Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala i ona ne sudjeluje u strujnom krugu. Njena glavna uloga je da se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode. Najčešće se upotrebljava zasićena kalomel elektroda standardnog elektrodnog potencijala $+0,242 \text{ V}$. Lugginov most služi da se referentna elektroda približi radnoj elektrodi, kako bi se izbjegao utjecaj elektrolita. Pored radne elektrode simetrično se postavljaju dvije protuelektrode, najčešće od grafita koje predstavljaju vodič koji zatvara strujni krug. [27]

6.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Kako bi polarizacijska mjerenja bila uspješno izvedena, na početku je potrebno sustav stabilizirati. Stabilizacija se provodi tako što se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug uspostavljen između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a zatim se razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati kao funkcija vremena. Primjer krivulje prikazan je na slici 19. Krivulja ovisnosti potencijala o vremenu ovisno o vrsti materijala koji se ispituje.

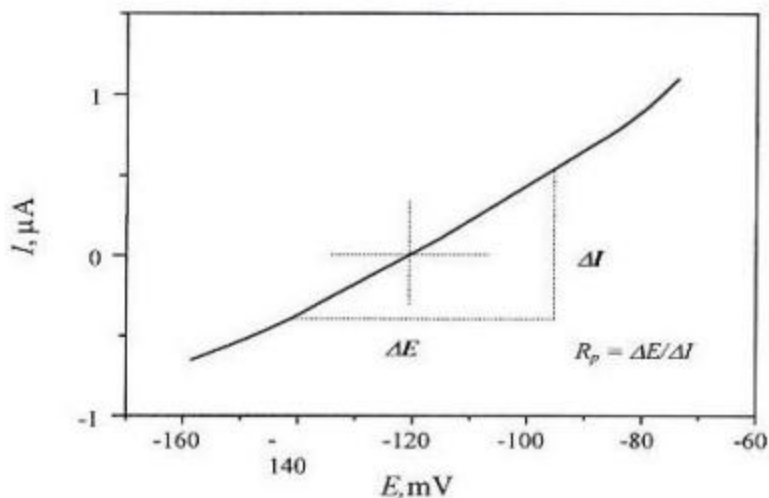


Slika 19. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga [34]

Nakon što prođe neko vrijeme, na nekoj vrijednosti potencijala uspostavlja se stacionarno stanje. Taj potencijal jednak je potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Stacionarno stanje uspostavljeno je na površini ispitivanog uzorka, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera. Potencijal otvorenog strujnog kruga daje informacije o korozijskom ponašanju uzorka u određenom mediju, tj. elektrolitu. Ako je E_{ok} pozitivan uzorak je imun u ispitnoj otopini, a ako je negativan rezultat ukazuje na otapanje odnosno koroziju. Ukoliko se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnima dolazi do spontane pasivacije. [27]

6.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p

Polarizacijski otpor se definira kao otpor prijelazu elektroaktivnih čestica iz ispitivanog materijala koji može biti metal ili legura u elektrolit. U literaturi se za polarizacijski otpor koristi i naziv otpor Faradayevoj reakciji. Ispituje se s obzirom na potencijal otvorenog strujnog kruga u području polarizacije ± 20 mV. Što je viši polarizacijski otpor R_p veća je otpornost materijala na elektrolit u kojem se nalazi. Izraz za određivanje polarizacijskog otpora prema Mansfeldu prikazan je na slici 20. [28]



Slika 20. Određivanje polarizacijskog otpora [28]

Iz slike je vidljivo kako je odnos struje i potencijala u području oko korozijskog potencijala linearan pa se prema tome polarizacijski otpor može odrediti iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}, \quad (1)$$

Za koju vrijedi:

R_p – polarizacijski otpor, $k\Omega \text{ cm}^2$

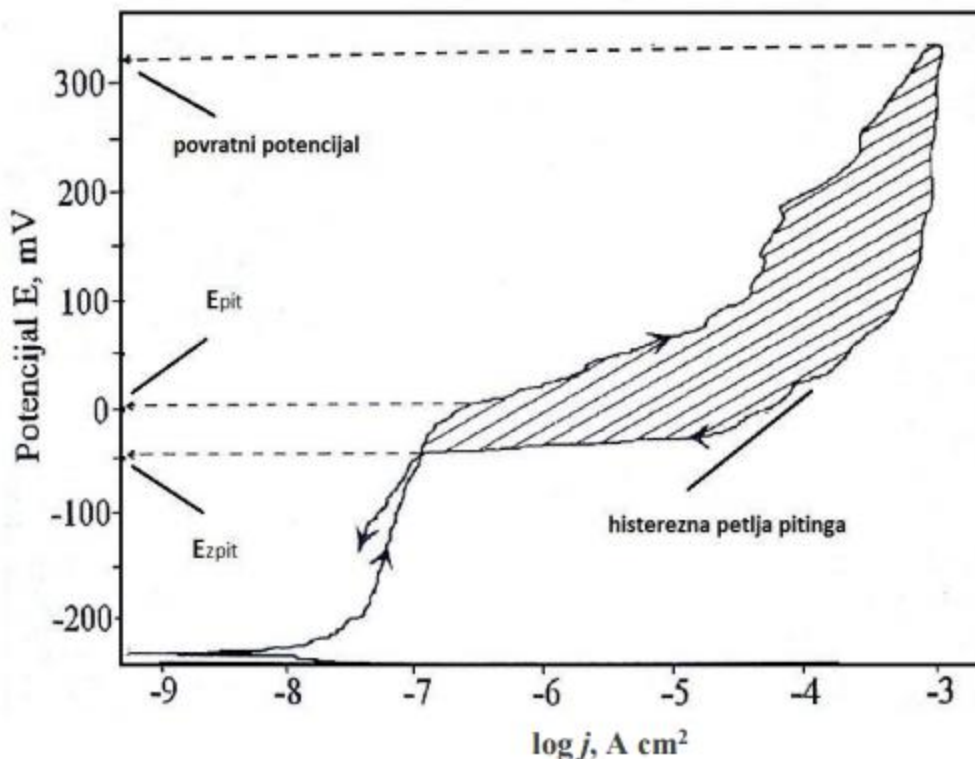
S – površina radne elektrode, cm^2

E – potencijal, mV

I – jakost struje, A

6.1.3. Metoda cikličke polarizacije

Metoda cikličke polarizacije je tehnika kojom se snima polarizacijska krivulja ispitnog uzorka i kada dođe do prijelaza potencijala pucanja pasivnog filma polarizacija kreće u suprotni smjer, od anodnih prema katodnim potencijalima. Tako dobiveni dijagram prikazan na slici 21. daje informacije o sklonosti materijala prema rupičastoj koroziji u elektrolitu, te se općenito može dobiti informacije o korozijskom ponašanju materijala.



Slika 21. Dijagram cikličke polarizacije za materijal sklon rupičastoj koroziji [30]

Ako je došlo do korozije pri potencijalima koji se nalaze između potencijala pitinga i repasivacijskog potencijala, rupičasta korozija kao i korozija u procijepu će se razvijati, ali neće nastajati nove rupice.

6.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom (AC-tehnike)

Elektrokemijska ispitivanja izmjeničnom strujom imaju veliku prednost u usporedbi sa DC tehnikama jer pripadaju nerazornim metodama ispitivanja pa su izrazito povoljne kada je potrebno ispitati elektrokemijske reakcije na granici faza. [27]

6.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda ispitivanja izmjeničnom strujom koja se sastoji od dovođenja izmjenično promjenjivog potencijala male amplitude od 5 do 10 mV i širokog opsega frekvencija od 1mHz do 1MHz na elektrodu. Potom se prati odziv tj. amplituda i fazni pomak. Korozijski procesi su sami po sebi inherentno nelinearni, a teorija izmjeničnih struja zasniva se na linearnim modelima amplituda sinusoidnog signala ΔE mora biti vrlo mala

tako da i sam odziv bude linearan. Rezultati su prikazani u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu i potom ih je potrebno usporediti sa postojećim modelima i odabrati onaj s kojim se poklapaju. Upravo zbog toga što uspješnost provedenog ispitivanja ovisi o dobro odabranom modelu potrebno je određeno iskustvo za dobru interpretaciju rezultata.

7. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada provedena su ispitivanja na čašici umjetnog kuka. Materijal čašice je Co-Cr-Mo s TiN prevlakom. Određen je kemijski sastav legure i prevlake. Čašica je izrezana na četiri uzorka kao što je prikazano na slici 22.



Slika 22. Izrezani uzorak

Mikrostruktura je promatrana na svjetlosnom mikroskopu OLYMPUS GX51. Uzorci su ispitani na skenirajućem elektronskom mikroskopu TESCAN Vega 5136mm. Na izrezanim ispitnim uzorcima neprevučenoj Co-Cr-Mo leguri i leguri sa TiN prevlakom provedena su elektrokemijska ispitivanja.

7.1. Materijali

7.1.1. Co-Cr-Mo legura

Čašica je izrađena od Co-Cr-Mo legure, a kemijski sastav određen je nerazornom metodom pomoću uređaja Olympus Innov-X DELTA Premium XRF analizatorom. Dobivene vrijednosti nalaze se u tablici 2.

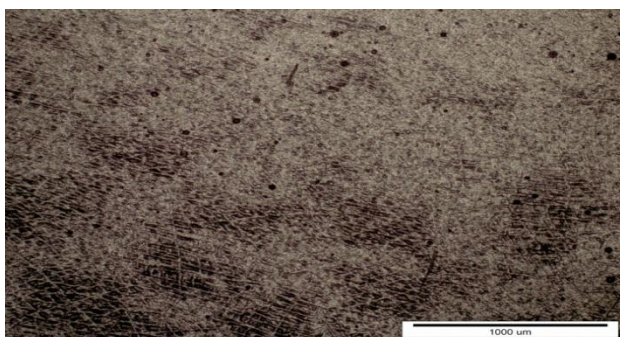
Tablica 1. Kemijski sastav Co-Cr-Mo legure

Kemijski element	Si	P	Cr	Mn	Co	Ni	Mo
%	0,6	0,022	27,77	0,9	64,54	0,35	5,52

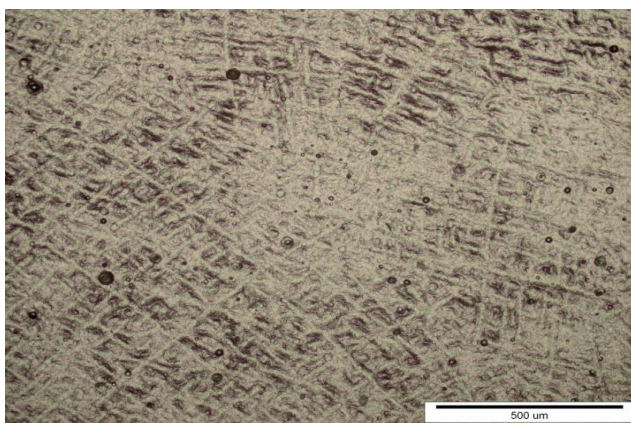
Analizom kemijskog sastava ustanovljeno je kako uzorak odgovara CoCr28Mo6 (ASTM F75 ili ISO5823-4).

Ova legura najviše se koristi upravo za izradu endoproteza zbog biokompatibilnosti i izvrsne korozijske postojanosti jer stvara zaštitni pasivni oksidni film na svojoj površini. Glavni nedostatak je ipak postojanje opasnosti od otpuštanja štetnih metalnih iona iz implantata u ljudski organizam. Nakon ugrađivanja endoproteza izmjerene su koncentracije kobalta, kroma i nikla koji su otpušteni u okolno tkivo uslijed napetosne korozije, tribokorozije ili opće korozije. Metalni ioni mogu migrirati u samo tkivo te uzrokovati alergijske reakcije, upalu i na kraju samo vađenje implantata. [13]

Uzorak je elektrokemijski nagrižen kako bi se dobila mikrostruktura prikazana na slikama. Mikrostruktura je promatrana na svjetlosnom mikroskopu OLYMPUS GX51 s povećanjem 50x (slika 23.) i s povećanjem 100x (slika 24.). U mikrostrukturi se vidi formirana mreža karbida.



Slika 23. Mikrostruktura Co-Cr-Mo legure sa povećanjem 50x



Slika 24. Mikrostruktura Co-Cr-Mo legure sa povećanjem 100x

7.1.2. TiN prevlaka

Prevlaka TiN debljine 2μ je nanosena PACVD postupkom, a parametri postupka prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Parametri PACVD postupka za TiN prevlaku

Br. koraka		1	2	3	4
Opis koraka		Grijanje	Čišćenje	TiN	Hlađenje /Ispiranje
Trajanje [h]		1,5	2	4,5	1
Tlak [mbar]		2	2	2	2
Temperatura [°C]		420	420→500	500	500→20
Protok	H ₂ [l/h]	140	140	140	100
	Ar [l/h]	0	10	10	-
	CH ₄ [l/h]	-	-	-	-
	TiCl ₄ [l/h]	-	-	3	-
	N ₂ [l/h]	-	23	15	-
	BCl ₃ [l/h]	-	-	-	-
Pulsiranje N ₂		-	-	12s/12s	-
Napon [V]		-	520→540	490	-
Snaga plazme [W]		-	900→1800	1650	-

Kako bi bilo moguće provesti ispitivanja na prevlaci bilo je potrebno izračunati maseni udio titanija i dušika u TiN-u pomoću izraza:

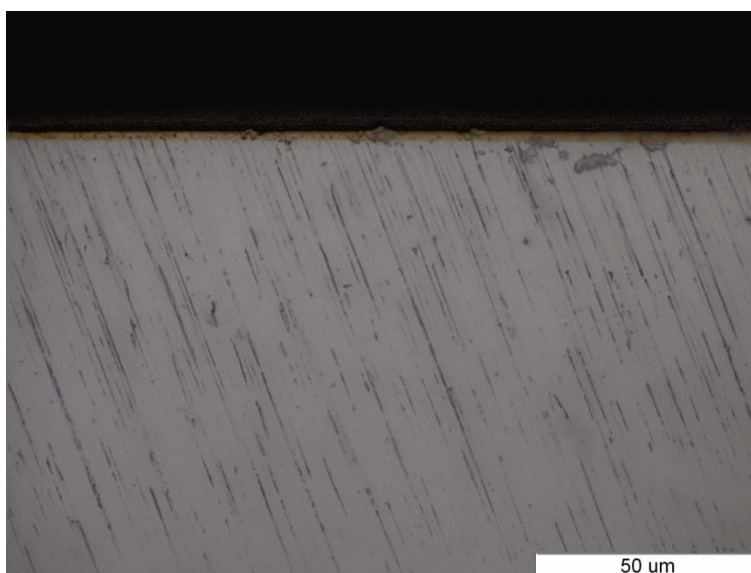
$$w_{Ti, TiN} = \frac{Ar(Ti)}{Mr(TiN)}, \quad (2)$$

$$w_{N, TiN} = \frac{Ar(N)}{Mr(TiN)}, \quad (3)$$

Pri čemu je A_r relativna atomska masa elementa, a M_r molekularna masa spoja. Dobivene vrijednosti su $w(\text{Ti}, \text{TiN})=0,77$ ili 77% i $w(\text{N}, \text{TiN})=0,23$ ili 23%.

Prevlake TiN posjeduju izvrsna mehanička svojstva, nizak električni otpor ($18\text{-}25\mu\Omega\text{cm}$), visoku kemijsku i toplinsku stabilnost i odlična optička svojstva jer boja takvih prevlaka može varirati od zlatne do tamno smeđe. Primjena TiN-a omogućuje višu tvrdoću, niži koeficijent trenja, otpornost na koroziju, oksidaciju i trošenje. Za primjenu u medicini ipak je najvažnije svojstvo takve prevlake biokompatibilnost. [32]

U nastavku se može vidjeti slika 25. ruba CoCrMo legure te sloj prevučeni TiN prevlakom snimljena na svjetlosnom mikroskopu OLYMPUS GX51.

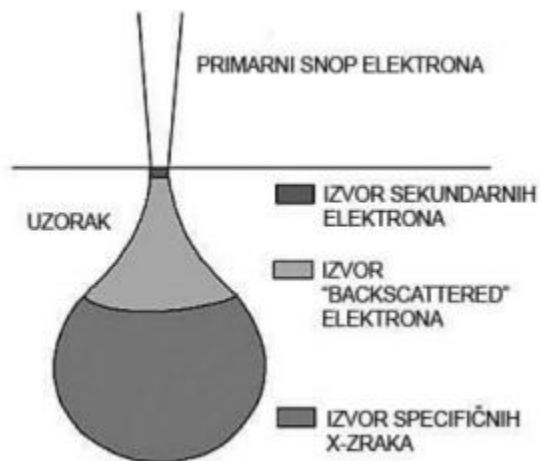


Slika 25. Slika ruba

7.2. Ispitivanje skenirajućim elektronskim mikroskopom

Skenirajući ili pretražni elektronski mikroskop je sa transmisijskim elektronskim mikroskopom pripadnik skupine elektronskih mikroskopa. Osnovno što ovu skupinu razlikuje od optičkih je sam princip rada. Svjetlosne zrake zamijenjene su snopom elektrona, a sustav leća sustavom elektromagneta. Kod ispitivanja skenirajućim elektronskim mikroskopom dolazi do pretraživanja površine uzorka previznim fokusiranjem snopa elektrona koji onda pobuđuje elektrone koji se nalaze u sastavu atoma ispitivanog uzorka. Posebni detektori ugrađeni u sam mikroskop imaju zadatak sakupiti energiju elektrona koji su izašli iz uzorka. Ta energija se potom pomoću mikroprocesora pretvara u trodimenzionalnu sliku. Postoje dvije vrste elektrona, a to su

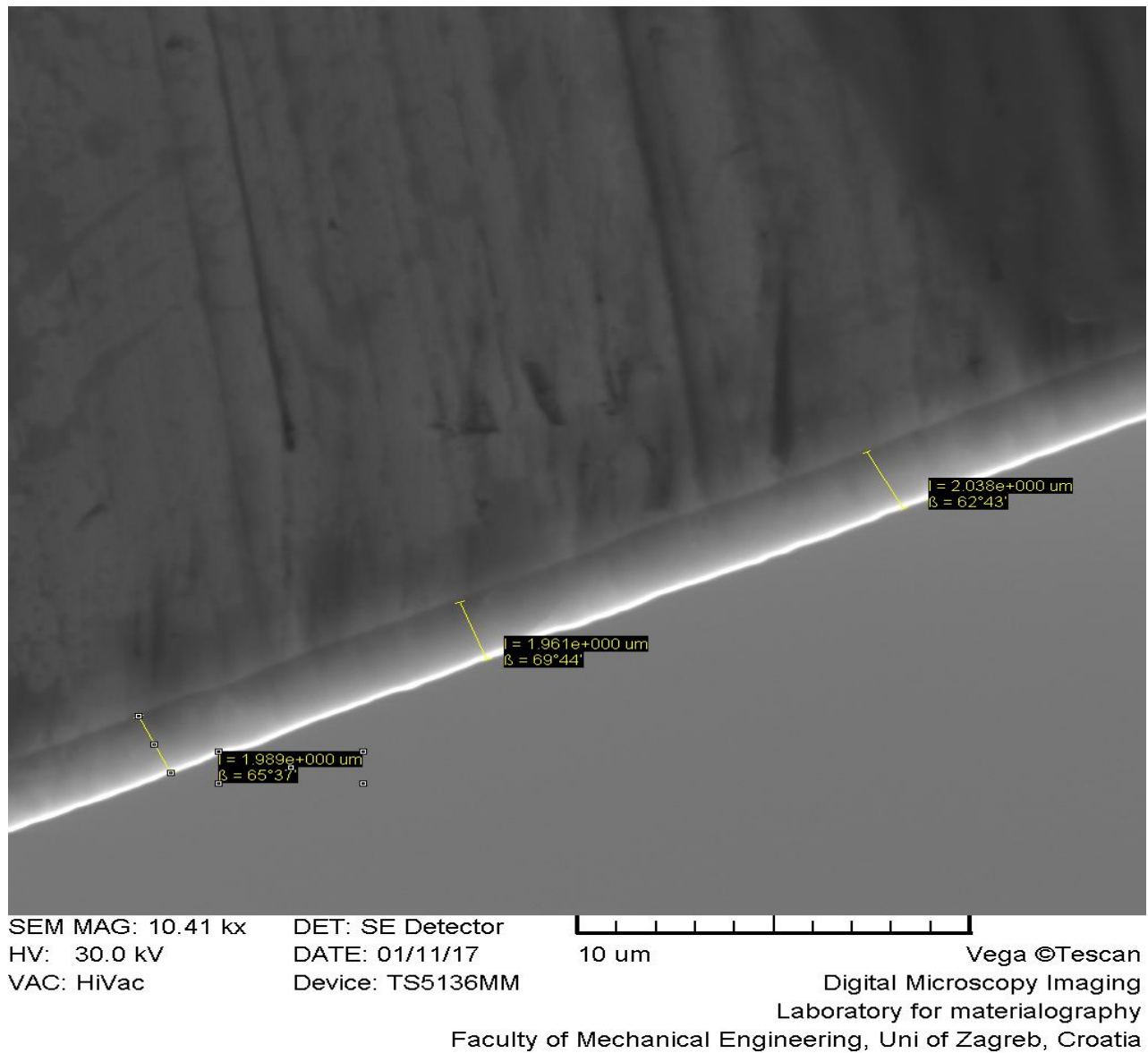
sekundarni elektroni i elektroni povratnog raspršenja (eng. *Back Scatter Electron*) koji su prikazani na slici 26. [29]



Slika 26. Izvor zračenja kod SEM-a

Kada dođe do interakcije s elektronima iz snopa, tzv. primarnim elektronima oni elektroni izbačeni iz uzorka nazivaju se sekundarni elektroni. Sekundarni elektroni posjeduju izrazito malu energiju tako da su izbačeni iz male dubine površine uzorka, ali isto tako daju najbolju rezoluciju dobivene trodimenzionalne slike. Uslijed sudara primarnih elektrona sa atomskom jezgrom atoma unutar uzorka nastaju elektroni povratnog raspršenja. Oni posjeduju visoku energiju zbog koje kvare rezoluciju slike, no tako dobivene slike sadrže bitne informacije o sastavu samog uzorka. Kao glavne prednosti SEM-a navodi se rezolucija, dubina polja i mikroanaliza sastava uzorka. Najveće povećanje koje se može postići SEM-om je 100 000X, a rezolucija mu iznosi 0,015 μm .

Na slici 27. skenirajućim elektronskim mikroskopom TESCAN VEGA 5136 mm u Laboratoriju za materijalografiju, FSB izmjerena je debljina TiN prevlake na glavi kuka CoCr28Mo.



Slika 27. SEM mikrostruktura ruba osnovnog materijala i prevlake s mjerama

Prosječna debljina prevlake je 2 μ m.

7.3. Elektrokemijska ispitivanja

Eksperimentalni dio diplomskog rada vezan uz elektrokemijska ispitivanja proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Ispitni uzorci su neprevučena Co-Cr-Mo legura i Co-Cr-Mo legura sa TiN prevlakom. Elektrolit korišten u svim ispitivanjima je 0,9%NaCl. Ispitivanja su provedena pri temperaturi od 36°C kako bi se laboratorijski uvjeti što više preklapali sa uvjetima u uporabi, tj. u ljudskom organizmu, a zatim pri sobnoj temperaturi radi usporedbe rezultata.

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na uređaju za elektrokemijsko ispitivanje Potenciostat/Galvanostat model 273A EG&E s pomoću programa SoftCorr III. Sva mjerenja provedena su u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu s potencijalom +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi.

Ulazni parametri elektrokemijskih ispitivanja prikazani u tablici 3. bile su gustoća i ekvivalentna masa uzorka.

Tablica 3. Ulazni parametri za elektrokemijska ispitivanja

Materijal uzorka	Legura Co-Cr-Mo	Prevlaka TiN
Ekvivalentna masa EW	26,479	10,82
Gustoća, g/cm^3	8,4	5,22

7.3.1. Određivanje korozijskog potencijala

Korozijski potencijal određen je uranjanjem uzoraka u elektrolit 0,9%NaCl na temperaturi od 36°C i na sobnoj temperaturi 20 ± 2 °C uz pomoć referentne elektrode SCE. Rezultati su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Korozijski potencijali

Uzorak	Temperatura	E_{kor}, mV
legura Co-Cr-Mo	36	-240
prevlaka TiN	36	-190
legura Co-Cr-Mo	20	-700
prevlaka TiN	20	-592

Negativne vrijednosti izmjerenih korozijskih potencijala upućuju na otapanje odnosno koroziju u elektrolitu. Isto tako na obje ispitivane temperature prevlaka TiN pokazala je manje vrijednosti korozijskog potencijala.

7.3.2. *Određivanje polarizacijskog otpora*

Polarizacijski otpor je također ispitivan u 0,9%NaCl na temperaturi 36°C i 20°C. Polarizacijski otpor definiran je kao mjera otpora materijala prema koroziji i izračunava se iz nagiba krivulje u dijagramu potencijal- struja. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala u nekom mediju. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 5.

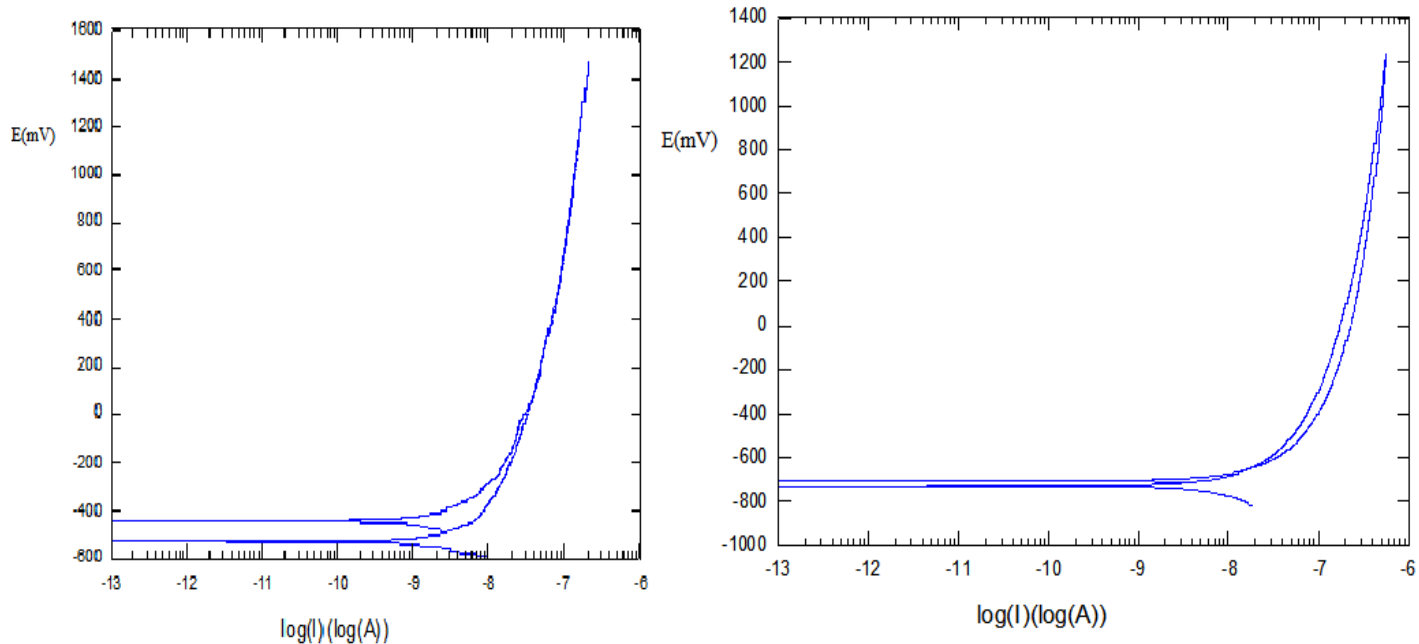
Tablica 5. Polarizacijski otpori

Uzorak	Temperatura	$R_p, k\Omega/cm^2$
legura Co-Cr-Mo	36	17,98
prevlaka TiN	36	301,1
legura Co-Cr-Mo	20	6,43
prevlaka TiN	20	375

Rezultati ispitivanja polarizacijskog otpora pokazuju mnogo veću postojanost prevlake TiN-a u usporedbi s CoCr28Mo6 legurom. Primjećuju se i varijacije s obzirom na promjenu temperature pa su tako vrijednosti polarizacijskog otpora nešto smanjene na višoj temperaturi u odnosu na sobnu temperaturu.

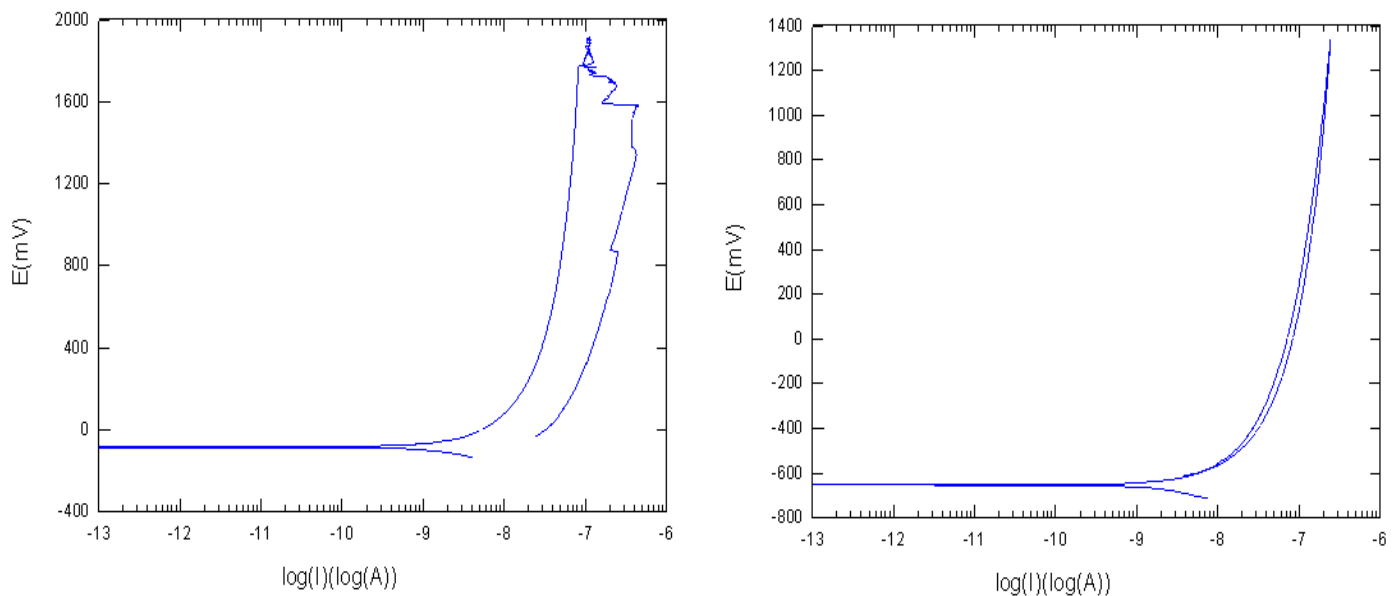
7.3.3. *Ciklička polarizacija*

Provedena su četiri ispitivanja kako bi se odredila sklonost Co-Cr-Mo legure i TiN prevlake prema rupičastoj koroziji ili koroziji u procijepu.



Slika 28. Krivulje cikličkih polarizacija Co-Cr-Mo legure (20°C, 36°C)

Slika 28. prikazuju ispitivanje CoCr28Mo6 na sobnoj temperaturi i na temperaturi od 36°C. Iz dijagrama se može vidjeti kako je legura otporna na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu te ima izrazito veliko područje stabilnosti.



Slika 29. Cikličke polarizacije TiN prevlake (36°C, 20°C)

Prevlaka TiN isto tako ne prikazuje sklonost prema rupičastoj koroziji te se iz samih dijagrama prikazanih na slici 29. vrlo teško može razaznati repasivacijski korozijski potencijal kao potencijal rupičaste korozije. U tablici 6. u nastavku prikazane su površine iz dijagrama.

Tablica 6. Površine iz krivulja cikličke polarizacije

Uzorak	Temperatura, °C	Površina, μC
legura Co-Cr-Mo	36	336,5
Prevlaka TiN	36	505,5
legura Co-Cr-Mo	20	1061
Prevlaka TiN	20	473,6

7.3.4. Tehnika potenciostatske polarizacije

Kako nije bilo moguće provesti Tafelovu ekstrapolaciju, struja korozije izračunata je pomoću tehnike potenciostatske polarizacije i zatim je iz dobivenih vrijednosti izračunata brzina korozije prema izrazu,

$$v_{kor} = K_1 \frac{i_{kor}}{\rho} EW, \quad (4)$$

Gdje vrijedi:

v_{kor} -brzina korozije, mm/god,

K_1 -konstanta iznosa $K_1 = 3,27 \times 10^{-3}$, mmg/μAcmgod

i_{kor} - struja korozije, μA/cm²

EW - ekvivalentna masa

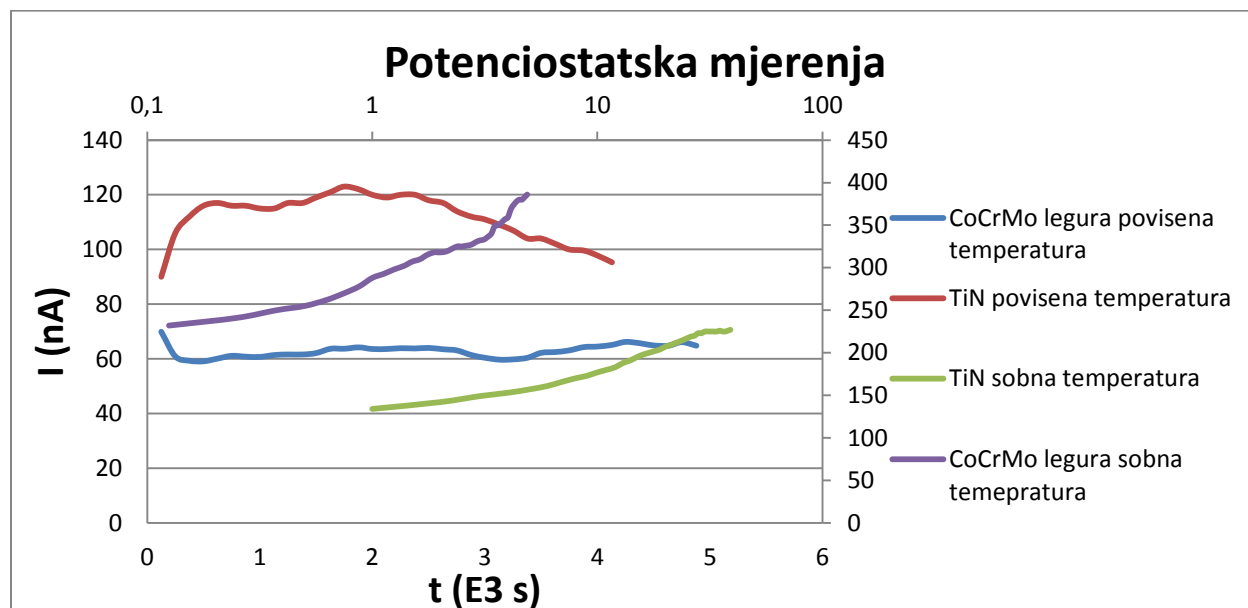
ρ -gustoća, g/cm³.

Provedena su četiri ispitivanja, svako u trajanju od 5000 sekundi u elektrolitu 0,9%NaCl te se dobiveni rezultati nalaze u tablici 7.

Tablica 7. Prikaz struje korozije i brzine korozije

Uzorak	Temperatura, °C	i_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	v_{kor} , $\mu\text{m}/\text{god}$
legura Co-Cr-Mo	20	0,328	3,38
prevlaka TiN	20	0,222	1,5
legura Co-Cr-Mo	36	0,64	6,59
prevlaka TiN	36	0,117	0,793

Vrijednosti struje korozije iščitane su iz dobivenih dijagrama prikazanih na slici 30. u kojima je prikazana ovisnost struje o vremenu.



Slika 30. Grafički prikaz potencijalno-vremenskih mjerenja

Ispitivanja su pokazala manju brzinu korozije kod TiN prevlake u odnosu na leguru CoCr28Mo6 i na sobnoj temperaturi i na temperaturi ljudskom organizmu. Ova vrsta ispitivanja obično traje 150000 sekundi, jasno je da bi rezultati bili još točniji s produžetkom ispitivanja. [30]

7.3.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Impedancijska mjerenja provedena su u troelektrodnom elektrokemijskom sustavu pomoću potenciostata.

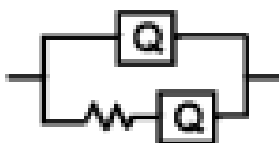
Karakteristike ispitivanja su:

- **Radna elektroda:** uzorak, CoCr28Mo6 i TiN
- **Referentna elektroda:** zasićena kalomel elektroda
- **Protuelektrodna elektroda:** ugljik
- **Površina radne elektrode:** 1,00 cm²
- **Potenciostat/Galvanostat:** VersaSTAT 3, Princeton Applied Research
- **Temperatura:** 20±2°C i 36°C

Impedancijska mjerenja su provedena pri dvije različite temperature kako je navedeno u karakteristikama na CoCr28Mo6 i TiN-u te su sveukupno bila četiri ispitivanja.

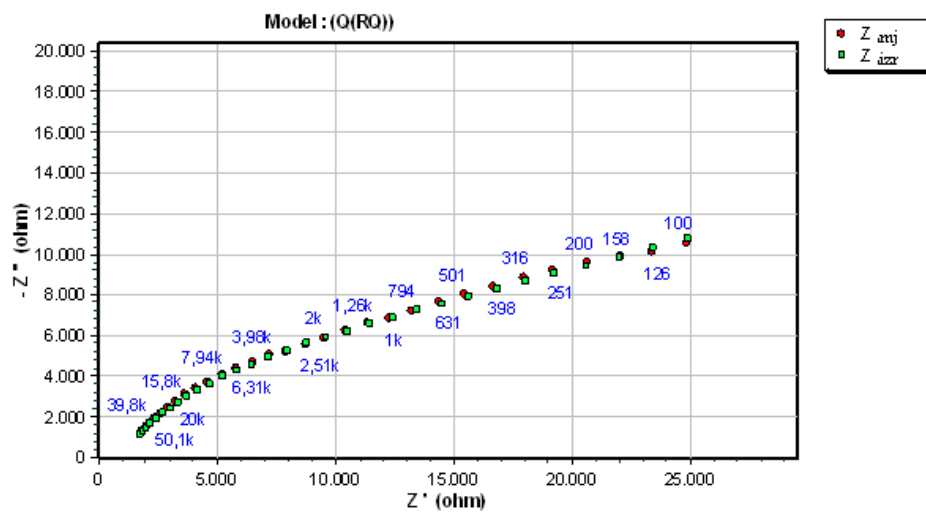
Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu. Nyquistov dijagram pokazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' o realnoj komponenti Z' za svaku pojedinu frekvenciju. Bodeov dijagram prikazuje ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije i frekvencije.

Nakon dobivenih mjerenja za svako ispitivanja odabran je električni model koji opisuje dijagrame. Za prvo ispitivanje CoCr28Mo6 na sobnoj temperaturi izabran je model Q(RQ) na slici 31. koji najbolje opisuje dobivene podatke prikazane na slikama 32. i 33.

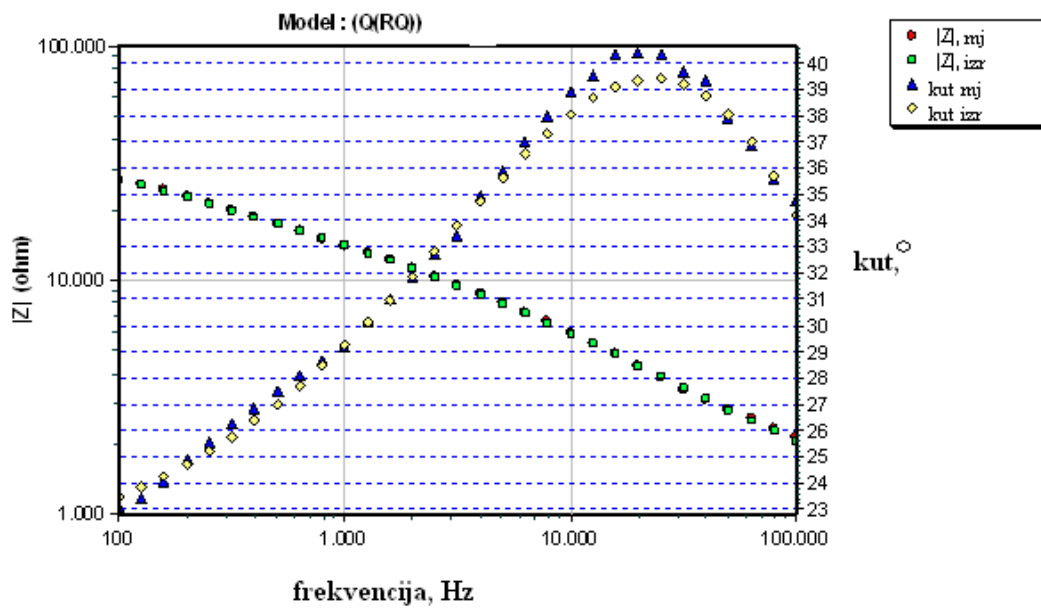


Slika 31. Model Q(RQ)

Ovaj model sastoji se od dva parametra konstantno faznog elementa Q i jednog otpora. Parametre konstantno faznog elementa Q se često poistovjećuje s kapacitetom C . Kapaciteti su filmovi stvoreni na površini metala, a otpor je otpor osnovnog metala.



Slika 32. Nyquistov prikaz rezultata za Co-Cr-Mo leguru pri 20°C



Slika 33. Bodeov prikaz za Co-Cr-Mo leguru pri 20°C

Rezultati ispitivanja za CoCrMo leguru na sobnoj temperature nalaze se u tablici 8.

Tablica 8. Rezultati EIS-a za CoCrMo leguru pri sobnoj temperaturi

indeks	parametar	početak	kraj	relativna standardna pogreška, %
1	$(Q-Yo)_1, F/cm^2$	8,22E-06	8,22E-06	4,753
2	$(Q-n)_1, F/cm^2$	2,23E-01	2,23E-01	3,797
3	$R_1, \Omega/cm^2$	1,37E+04	1,37E+03	9,538
4	$(Q-Yo)_2, F/cm^2$	2,85E-08	2,85E-08	27,98
5	$(Q-n)_2, F/cm^2$	7,26E-01	7,26E-01	2,775

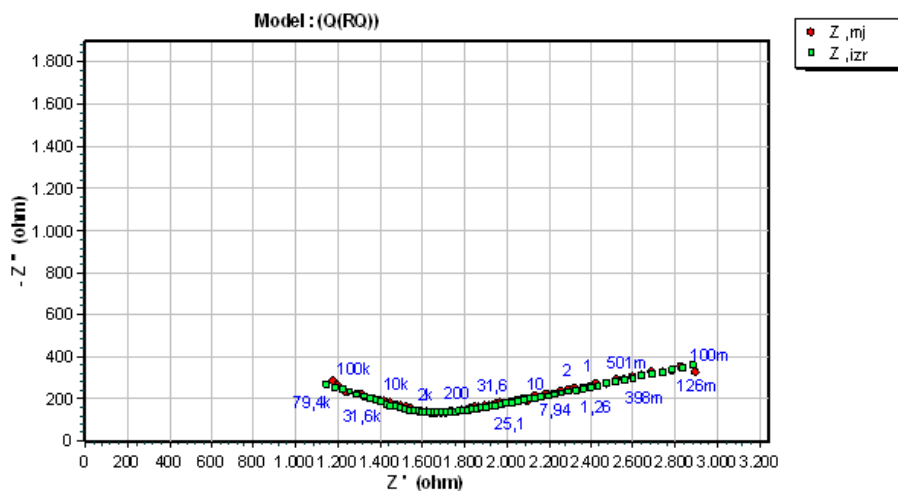
$Q-Yo$ - razlika između naboja i kapaciteta ($Yo=C$)

$(Q-n)_1$ - kapacitet površine ispitivanog materijala, F/cm^2

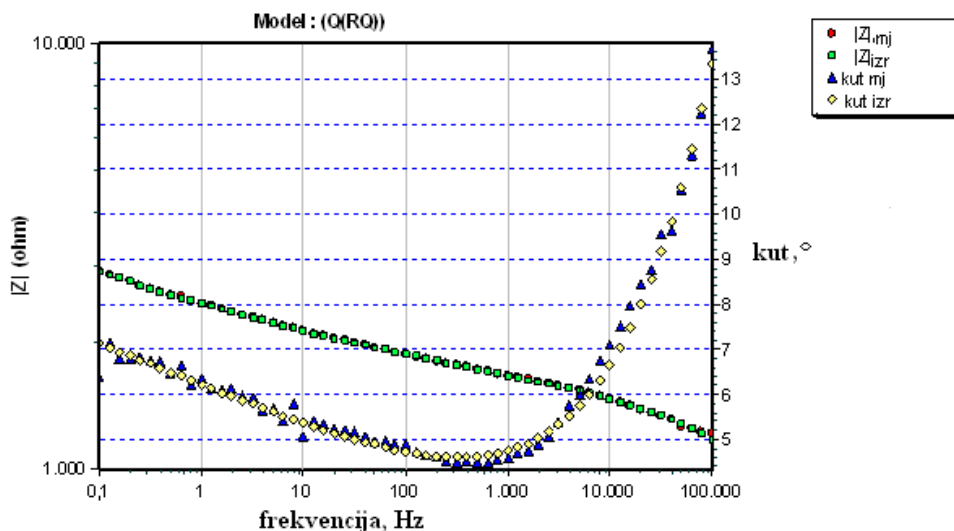
$(Q-n)_2$ - kapacitet oksida stvorenog na površini ispitivanog materijala, F/cm^2

R_1 - otpor osnovnog materijala, Ω/cm^2

Dobiveni podaci za ispitivanje CoCr28Mo6 pri temperaturi od 36°C odgovarali su istom modelu na slici 31. , a usporedba izmjerenih i izračunatih podataka prikazana je u Nyquistovom prikazu na slici 34. , a zatim u Bodeovom dijagramu na slici 35.



Slika 34. Nyquistov prikaz za Co-Cr-Mo leguru pri 36°C



Slika 35. Bodeov prikaz za Co-Cr-Mo leguru pri 36°C

Iznosi otpora i kapaciteta za CoCrMo leguru pri 36°C prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Rezultati EIS-a za CoCrMo leguru pri 36°C

indeks	parametar	početak	kraj	relativna standardna pogreška, %
1	$(Q-Yo)_1, F/cm^2$	1,50E-07	1,50E-07	24,76
2	$(Q-n)_1, F/cm^2$	8,00E-01	5,47E-01	3,13
3	$R_1, \Omega/cm^2$	1,21E+03	1,21E+03	2,747
4	$(Q-Yo)_2, F/cm^2$	6,20E-04	6,20E-04	1,907
5	$(Q-n)_2, F/cm^2$	8,00E-01	1,35E-01	3,122

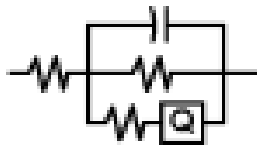
$Q-Yo$ - razlika između naboja i kapaciteta ($Yo=C$)

$(Q-n)_1$ - kapacitet površine ispitivanog materijala, F/cm^2

$(Q-n)_2$ - kapacitet oksida stvorenog na površini ispitivanog materijala, F/cm^2

R_1 - otpor osnovnog materijala, Ω/cm^2

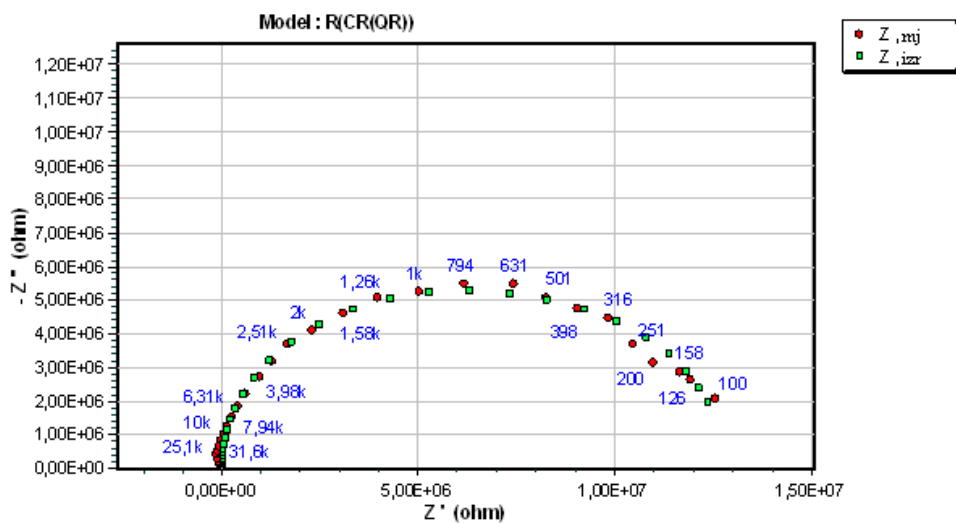
Prevlaka TiN-a isto tako je ispitana elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom te je rezultatima za sobnu temperaturu najbolje odgovarao model prikazan na slici 36.



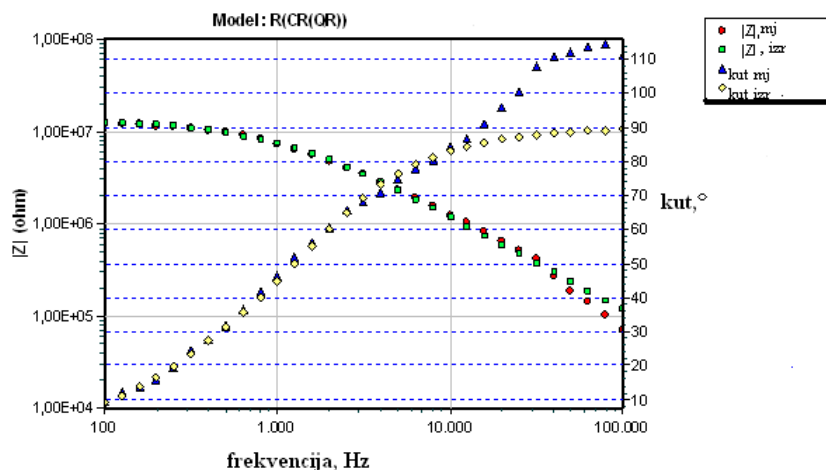
Slika 36. Model R(CR(QR))

Model R(CR(QR)) predstavlja tri otpornika koji su u ovom slučaju sama legura, zatim pojava oksida i prevlaka.

Usporedba izmjerenih i izračunatih vrijednosti prikazana je na slici 37. u Nyquistovom dijagramu dok slika 38. prikazuje usporedbu u Bodeovom prikazu.



Slika 37. Nyquistov prikaz TiN-a pri 20°C



Slika 38. Bodeov prikaz TiN-a pri 20°C

Vrijednosti otpora i kapaciteta prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Rezultati EIS-a za TiN prevlaku pri sobnoj temperaturi

indeks	parametar	početak	kraj	relativna standardna pogreška, %
1	$R_1, \Omega/\text{cm}^2$	1,00E-02	1,00E-02	1,71E+08
2	$C, \text{F}/\text{cm}^2$	1,34E-11	1,34E-11	6,029
3	$R_2, \Omega/\text{cm}^2$	1,29E+07	1,29E+07	18,75
4	$Q\text{-}Y_0, \text{F}/\text{cm}^2$	9,76E-12	9,76E-12	863,1
5	$Q\text{-}n, \text{F}/\text{cm}^2$	9,51E-01	9,51E-01	102,6
6	$R_3, \Omega/\text{cm}^2$	3,93E+07	3,93E+07	143,6

$Q\text{-}Y_0$ - razlika između naboja i kapaciteta ($Y_0=C$)

$Q\text{-}n$ - kapacitet osnovnog materijala, F/cm^2

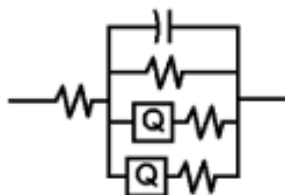
R_1 - otpor elektrolita, Ω/cm^2

R_2 -otpor legure, Ω/cm^2

R_3 -otpor prevlake, Ω/cm^2

C - kapacitet prevlake, F/cm^2

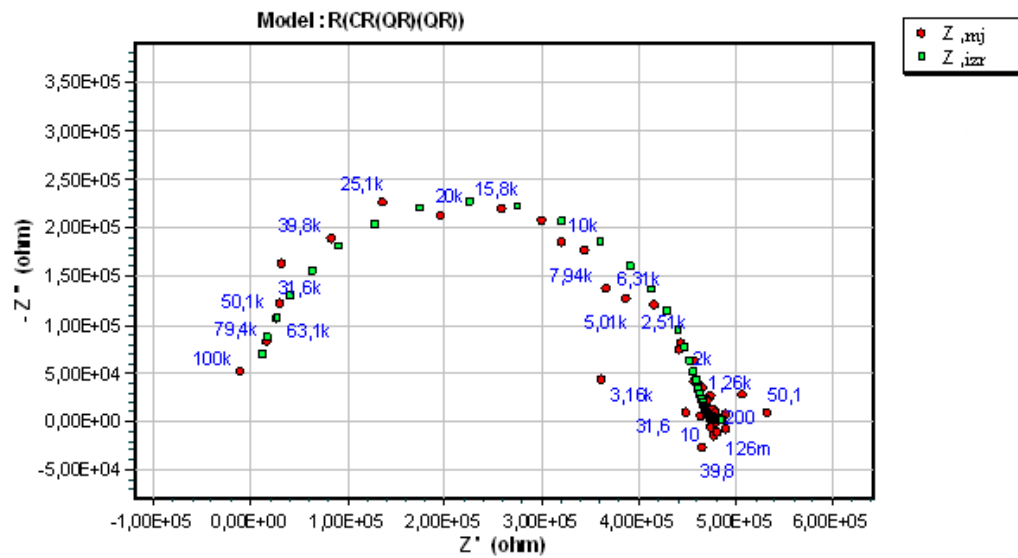
Kako bi bilo moguće usporediti izmjerene i izračunate vrijednosti ispitivanja TiN-a pri 36°C izabran je model na slici 39.



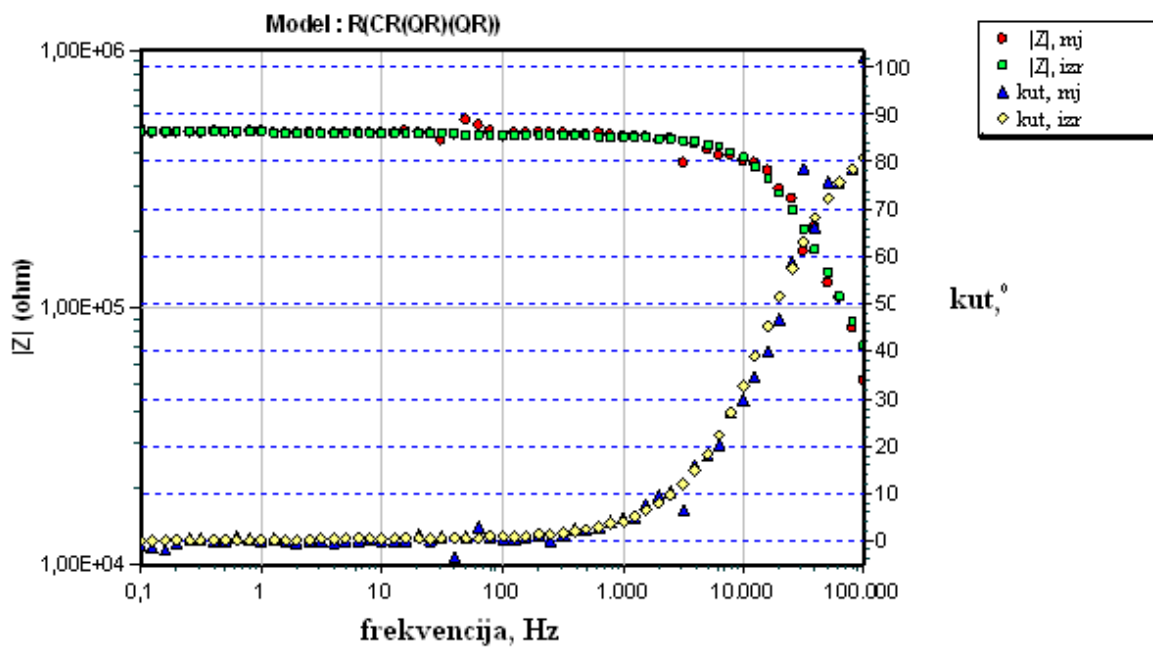
Slika 39. Model R(CR(QR))(QR)

Model R(CR(QR))(QR)) bio je najbolji izbor jer se radi o kompleksnijem sustavu od onog sa samom legurom. Sastoji se od četiri zavojnice (otpora) i dva kapaciteta.

Usporedbe u Nyquistovom dijagramu nalaze se na slici 40. , a usporedbe u Bodeovom dijagramu na slici 41.



Slika 40. Nyquistov prikaz TiN-a pri 36°C



Slika 41. Bodeov prikaz TiN-a pri 36°C

Prikaz rezultata za TiN prevlaku pri 36°C prikazani su u tablici 11.

Tablica 11. Rezultati EIS-a za TiN prevlaku pri 36°C

indeks	parametar	početak	kraj	relativna standardna pogreška, %
1	$R1, \Omega/\text{cm}^2$	1,00E-02	1,63E-02	7,26E+09
2	$C, \text{F}/\text{cm}^2$	6,80E-19	9,88E-19	1,03E+13
3	$R2, \Omega/\text{cm}^2$	3,07E+08	3,08E+08	322,1
4	$(Q-Yo)_1, \text{F}/\text{cm}^2$	9,92E-09	9,92E-09	40,04
5	$(Q-n)_1, \text{F}/\text{cm}^2$	5,00E-01	4,99E-01	122,6
6	$R3, \Omega/\text{cm}^2$	1,74E+06	1,77E+05	5,82E+04
7	$(Q-Yo)_2, \text{F}/\text{cm}^2$	1,91E-09	1,91E-09	5069
8	$(Q-n)_2, \text{F}/\text{cm}^2$	9,57E-01	9,56E-01	373,4
9	$R4, \Omega/\text{cm}^2$	2,35E-02	1,11E-02	1,07E+10

$Q-Yo$ - razlika između naboja i kapaciteta ($Yo=C$)

$(Q-n)_1$ - kapacitet površine ispitivanog materijala, F/cm^2

$(Q-n)_2$ - kapacitet oksidnog sloja, F/cm^2

R_1 - otpor elektrolita, Ω/cm^2

R_2 -otpor legure, Ω/cm^2

R_3 -otpor prevlake, Ω/cm^2

R_4 - otpor oksidnog sloja na prevlaci, Ω/cm^2

C - kapacitet prevlake, F/cm^2

8. RASPRAVA

Endoproteza kuka jedna je od najuspješnijih priča iz područja ortopedske kirurgije. Ljudi sa zdravstvenim problemima poput artritisa koljena ili kuka bili su u potpunosti nepokretni. Razvoj ortopedije omogućio im je normalan život gdje njihov umjetni kuk obavlja svoju funkciju uspješno, a kvaliteta života sa protezom nemjerljivo se poboljšala.

No treba imati na umu kako je svaka endoproteza prije svega proizvod koji ima određeni vijek trajanja i kako ju je nakon nekog vremena potrebno zamijeniti. Upravo u tom smjeru idu istraživanja gdje se interdisciplinarno pokušava sagledati problem. Stručnjaci iz područja ortopedske kirurgije, strojarstva i inženjerstva površina pokušavaju produžiti vijek trajanja i time omogućiti čovjeku bezbrižan život bez brige o lošim posljedicama njegove endoproteze kuka.

Materijali koji se primjenjuju u medicini svakim danom se sve više razvijaju. Legure poput ispitivane CoCr28Mo6 zbog povoljnih svojstava kao što su to visoka otpornost na trošenje, korozijska postojanost i biokompatibilnost i dalje sa sobom povlače opasnosti štetnog otpuštanja metalnih iona u organizam. Prevlaka TiN je odlično rješenje kako bi se taj problem riješio. Uspješna endoproteza moguća je samo savršenom sinergijom djelovanja već spomenute legure i TiN prevlake. Iskorištenost najboljih strana osnovnog materijala i njegove prevlake jedini su recept za uspjeh.

Ispitivanja su pokazala kako oba materijala pokazuju otapanje odnosno koroziju u elektrolitu 0,9% NaCl, no puno veće vrijednosti polarizacijskog otpora prevlake TiN-a upućuju na veću postojanost u elektrolitu. Isto tako vrijednosti brzine korozije za prevlaku su neusporedivo manje u usporedbi sa brzinom korozije CoCr28Mo6 legure.

9. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih strukturnih i elektrokemijskih ispitivanja zaključeno je da se radi o leguri CoCr28Mo6 s TiN prevlakom. Analizom provedenom na skenirajućem elektronskom mikroskopu izmjerena je prosječna debljina prevlake koja iznosi 2 μm .

Elektrokemijska ispitivanja metodama izmjeničnom strujom provedena su u 0,9% otopine NaCl pri temperaturama $\pm 20^\circ\text{C}$ i 36°C te se iz dobivenih rezultata zaključuje:

- Legura CoCr28Mo6 i TiN prevlaka pokazuju negativne vrijednosti korozijskog potencijala što upućuje na otapanje u fiziološkoj otopini.
- Prevlaka TiN ima puno veći polarizacijski otpor od CoCr28Mo6 na obje temperature. Polarizacijski otpor se također smanjuje s povišenjem temperature.
- CoCr28Mo6 je legura otporna na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu te ima izrazito veliko područje stabilnosti. Prevlaka TiN isto tako ne pokazuje sklonost prema rupičastoj koroziji.
- Brzina korozije za prevlaku na 36°C iznosi 0,793 $\mu\text{m}/\text{god}$, dok za leguru ona iznosi 6,59 $\mu\text{m}/\text{god}$.

Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom provedena su u istim uvjetima te je pokazano kako se pri sobnoj temperaturi i pri 36°C električni model za CoCr28Mo6 sastoji od kapaciteta površine osnovnog materijala, kapaciteta oksida na površini ispitivanog materijala i otpora osnovnog materijala. Model prevlake pri sobnoj temperaturi sastoji se od kapaciteta osnovnog materijala, kapaciteta prevlake te otpora elektrolita, legure i prevlake. Pri 36°C model se sastoji od kapaciteta osnovnog materijala, oksidnog sloja i prevlake uz pristunost otpora elektrolita, legure, prevlake i oksidnog sloja koji se formirao na površini.

LITERATURA

- [1] C.N. Kumar, M.G. Arora, C.B. Datta, Bearing surfaces in hip replacement- Evolution and likely future, Elsevier, India, 2014.
- [2] J.Park, R.S. Lakes, Biomaterials, Springer, USA, 2007.
- [3] M.Scholz, J.P.Blanchfield, L.D.Bloom, B.H.Coburn, The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review, Composite Science and Technology, UK, 2011.
- [4] T. Filetin, Izbor materijala pri razvoju proizvoda, Zagreb, 2000.
- [5] S. R. Knight, R. Aujla, S. P. Biswas, Total Hip Arthroplasty - over 100 years of operative history, Orthopedics Reviews, UK, 2011.
- [6] C. N. Kumar, M.G. Arora, C.B. Datta, Bearing surfaces in hip replacement- Evolution and likely future, Elsevier, Indija, 2014.
- [7] Tudor, H. Jurković, T. Mađarević, B. Šestan, V. Šantić, D. Legović, Razvoj minimalno invazivne endoprotetike kuka kroz povijest, Lovran, 2013.
- [8] K.Holmberg, A.Matthews, H. Ronkainen, Coatings tribology- contact mechanisms and surface design, Tribology International, Elsevier, 1998.
- [9] J.R. Davis: Handbook of Materials for Medical Devices, ASM International, 2003.
- [10] A. Campbell, Bioceramics for implant coatings, materialstoday, USA, 2003.
- [11] J. Muth, M. Poggie, G. Kulesha, R.M. Meneghini: Novel Highly Porous Metal Technology in Artificial Hip and Knee Replacement: Processing Methodologies and Clinical Applications, Springer, Indianapolis, 2013.
- [12] M.Gojić; Površinska obradba materijala, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Sisak, 2010.
- [13] J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, V.Ventura-Sobrevilla, R. Michalczewski, J.Smolik, M. Szczerek: Tribological and corrosion testing of surface engineered surgical grade CoCrMo alloy
- [14] B.Matijević, M.Stupnišek; Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala; Zbornik radova znanstveno stručnog skupa s međunarodnim učešćem, Zagreb, 2000.
- [15] www.rubig.com, 12.01.2017.

- [16] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering*, 2004.
- [17] P.Lee, C.Ho, C.Hwang, S.Ding, Improved physicochemical properties and biocompatibility of stainless steel implants by PVA/ZrO₂-based composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, Taiwan, 2014.
- [18] R. Bosco, J. Van Den Beucken, S. Leeuwenburgh and J. Jansen: *Surface Engineering for Bone Implants: A Trend from Passive to Active Surfaces*, Coatings, Nizozemska, 2012.
- [19] N.Argarate, B.Olalde, G.Atorrasagasti, Biodegradable Bi-layered coating on polymeric orthopaedic implants for controlled release of drugs, *Materials Letters*, Spain, 2014.
- [20] V.Safonov, A.Zykova, J.Smolik, Modification of implant material surface properties by means of oxide nano-structured coatings deposition, *Applied Surface Science*, Russia, 2014.
- [21] J. Esguerra, L. Ipaz-Cuastumal, Y. Aguilar-Castro, Tribological Behavior of Bone Against Calcium Titanate Coating in Simulated Body Fluid, *Ingenieria*, Kolumbija, 2014.
- [22] R. P. van Hoove, I.N. Sierevelt, B.J. van Royen, P.A. Nolte, *Titanium-Nitride Coating of Orthopaedic Implants: A Review of the Literature*, Nizozemska, 2015.
- [23] G. Sovak, A. Weiss, I. Gotman, Osseointegration of Ti6Al4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method, *Izrael*, 1999.
- [24] I.Mutlu, Sinter-coating method for the production of TiN- coated titanium foam for biomedical implant applications, *Surface and Coatings Technology*, Turkey, 2013.
- [25] M. Ellenrieder, M. Haenle, R. Lenz, R. Bader, W. Mittelmeier, Titanium-copper-nitride coated spacers for two-stage revision of infected total hip endoprostheses, *GMS Krankenhaushygiene Interdisziplinär*, Njemačka, 2011.
- [26] <http://www.mee-inc.com/hamm/electrochemical-corrosion-testing/> 15.12.2016.
- [27] Juraga I., Alar V., Stojanović I., *Korozija i zaštita premazima*: FSB Zagreb 2014.
- [28] Petrović Ž., *Laboratorijske vježbe iz kolegija Mehanizmi elektrokemijske korozije i zaštite*, FKIT, Zagreb, 2010.
- [29] G. Mršić, S.Žugaj; *Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX)*; Zagreb; 2006.
- [30] P. S. Hu, R. Liu, J. Liu, G. McRae, Investigation of wear and corrosion of a High-Carbon Stellite Alloy for Hip Implants, *Ottawa*, 2014.

[31] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.

[32] M.R. Chavda, D.P. Dave, K.V. Chauhan, S.K. Rawal: Tribological Characterization of TiN Coatings prepared by sputtering, Elsevier, Indija, 2016.