

# Mehanička i tribološka svojstva prevlake PACVD TiN na biomedicinskoj leguri ASTM F 1537

---

Duspara, Bruna

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:486842>

*Rights / Prava:* [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-03**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Bruna Duspara**

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Bruna Duspara

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno uz stručnu pomoć mentora prof. dr. sc. Darka Landeka koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku za uvođenjem izbornog predmeta u području biomedicine te otvaranjem novih mogućnosti u području strojarstva. Izrazito hvala na pomoći tijekom izrade završnog rada i uloženom vremenu.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su to postali tijekom studiranja. Hvala Marku na bezuvjetnoj potpori.

Bruna Duspara



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za završne i 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: 602 – 04 / 23 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 23 -	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Bruna Duspara** JMBAG: **0035215907**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Mehanička i tribološka svojstva prevlake PACVD TiN na biomedicinskoj leguri ASTM F 1537**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Mechanical and tribological properties of PACVD TiN coating on ASTM F 1537 biomedical alloy**

Opis zadatka:

Biomedicinska legura ASTM F 1537 primjenjuje se za izradu nosivih dijelova implantata u površinski ne modificiranom stanju i s biokompatibilnim prevlakama. U teorijskom dijelu rada treba opisati svojstva i primjenu biomedicinskih legura iz legirnog sustava Co-Cr-Mo i biokompatibilne prevlake prikladne za ove legure.

U eksperimentalnom dijelu rada treba ispitati hrapavost, mikrotvrdoću i otpornost na adhezijsko trošenje ispitnih uzoraka od legure ASTM F 1537 s prevlakom PACVD TiN. Na temelju dobivenih rezultata procijeniti utjecaj prevlake TiN na poboljšanje svojstava ispitivane legure i preporučiti daljnja istraživanja.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualnu stručnu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2022.

Datum predaje rada:

1. rok: 20. 2. 2023.  
2. rok (izvanredni): 10. 7. 2023.  
3. rok: 18. 9. 2023.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27. 2. – 3. 3. 2023.  
2. rok (izvanredni): 14. 7. 2023.  
3. rok: 25. 9. – 29. 9. 2023.

Zadatak zadao:

  
Prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Branko Bauer

**SADRŽAJ**

1. UVOD.....	1
2. Primjena legura CoCrMo u biomedicini .....	3
2.1 Mehanička svojstva .....	4
2.2 Biokompatibilnost i korozivna postojanost .....	5
2.3 Primjena legura za implantate i umetke .....	6
3. Prevlake .....	8
3.1 Postupci prevlačenja.....	9
3.2 Svojstva TiN prevlake na CoCrMo leguri.....	12
4. Metode karakterizacije površina i prevlaka .....	15
4.1 Hrapavost površine.....	15
4.2 Adhezivnost prevlake .....	17
4.3 Debljina prevlake .....	20
4.4 Otpornost na adhezijsko trošenje .....	21
4.5 Mikrotvrdoća i nanotvrdoća prevlake .....	23
4.6 Kemijski sastav prevlake.....	25
5. Priprema uzoraka i plan ispitivanja .....	28
5.1 Strojna obrada uzoraka.....	28
5.2 Toplinska obrada uzoraka .....	29
5.3 Plan ispitivanja .....	31
6. Rezultati ispitivanja .....	32
6.1 Rezultati ispitivanja hrapavosti .....	32
6.2 Ispitivanje prionjivosti prevlake TiN .....	34
6.3 Ispitivanje debljine prevlake .....	35
6.4 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje .....	38
6.4.1 Ispitivanje faktora trenja .....	40
6.4.2 Ispitivanje traga trošenja .....	42
6.5 Ispitivanje nanotvrdoće .....	43
6.6 Ispitivanje kemijskog sastava prevlake PACVD TiN metodom EDS .....	44
7. Zaključak .....	46
LITERATURA.....	47

## POPIS SLIKA

Slika 2.1 Endoproteza koljena izrađena u tri dijela od legure CoCrMo i polietilena [13].....	7
Slika 3.1 Shematski prikaz PACVD uređaja.....	10
Slika 3.2 Primjeri različitih implantata od TiN prevlake za a) potpunu zamjenu koljena b) djelomičnu zamjenu koljena c) obnavljanje površine kuka d) zamjenu ramena e) dvostruki mobilni kuk [25].....	14
Slika 4.1 Amplitudni parametri hrapavosti [24].....	15
Slika 4.2 Srednje aritmetičko odstupanje profila [26].....	16
Slika 4.3 Ispitivanje adhezivnosti pomoću Rockwell C metode [28].....	18
Slika 4.4 Klasifikacija prionjivosti prevlake prema normi VDI 3198: 1992. godine [28].....	19
Slika 4.5 Parametri za ispitivanje debljine prevlake kalotestom [31].....	20
Slika 4.6 Tribomer za ispitivanje trošenja klizanjem „prizme po prstenu“ izrađen na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.....	22
Slika 4.7 Prikaz ključnih komponenata uređaja za ispitivanje kliznog trošenja 49[33].....	23
Slika 4.8 Uređaj Helmut Fisch Fischerscope H100C za ispitivanje tvrdoće prevlaka.....	24
Slika 4.9 Dijagram ovisnosti dubine utiskivanja indentora o sili [28].....	25
Slika 4.10 Shematski prikaz principa disperzije X-zraka EDS metodom pomoću SEM-a [38]...	26
Slika 5.1 Dimenzije ispitnog uzorka od CoCrMo legure F 1537.....	28
Slika 5.2 Prsteni izrađeni od legure Ti6Al4V (lijevo) i čelika 100Cr6 s prevlakom PACVD TiN (desno) korišteni za ispitivanja trenja.....	29
Slika 5.3 Rübiger industrijska peć na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.....	30
Slika 5.4 Dijagram postupka prevlačenja uzoraka A i B s prevlakom TiN.....	31
Slika 6.1 a) INSIZE uređaj za ispitivanje tvrdoće Rockwell C metodom na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, b) Detalj prikaza ispitivanja uzorka A.....	34
Slika 6.2 Otisci indentora Rockwell C u prevlaci PACVD TiN na uzorku A: a) otisak A1; b) otisak A2.....	35
Slika 6.3 Kalotest TRIBOtechnic u Laboratoriju za inženjerstvo površina.....	36
Slika 6.4 Ispitivanje debljine prevlake TiN kalotestom.....	37
Slika 6.5 Otisak kuglice nakon provedenog kalotesta.....	37
Slika 6.6 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje za tribopar AB.....	39
Slika 6.7 Ispitana prizma (uzorak A) sa oznakama mjesta ispitivanja.....	40
Slika 6.8 Sila trenja ovisna o vremenu ispitivanja za triboparove AB i AC.....	41
Slika 6.9 Faktor trenja ovisan o vremenu ispitivanja za triboparove AB i AC.....	41
Slika 6.10 Trag trošenja na prizmi za slučaj a) AB i b) AC.....	42
Slika 6.11 EDS analiza uzorka A: a) mjesto EDS mapiranja na uzorku A, b) spektrogram elemenata prisutnih u PACVD TiN prevlaci.....	45

---

**POPIS TABLICA**

Tablica 2.1 Kemijski sastav legure ASTM F 1537 [6] .....	4
Tablica 2.2 Usporedba mehaničkih svojstava Co-Cr legure i kosti [2] .....	5
Tablica 3.1 Usporedba postupaka prevlačenja materijala [18] .....	11
Tablica 5.1 Parametri postupka PACVD prevlačenja.....	30
Tablica 6.1 Amplitudni parametri ispitivanja hrapavosti uzorka A, B i C.....	32
Tablica 6.2 Profili hrapavosti ispitanih uzoraka.....	33
Tablica 6.3 Usporedba vanjskih i unutarnjih promjera otiska kalote na uzorku A.....	38
Tablica 6.4 Usporedba širine traga trošenja za triboparove AB i AC.....	43
Tablica 6.5 Usporedba srednjih vrijednosti tvrdoće i pomaka ispitane prevlake uzorka A pri utiskivanju od 10 mN .....	44
Tablica 6.6 Udio kemijskih elemenata u TiN prevlaci uzorka A.....	44



**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$D$	$\mu\text{m}$	Vanjski promjer otiska kalote
$\bar{D}$	$\mu\text{m}$	Srednji vanjski promjer otiska kalote
$d$	$\mu\text{m}$	Unutarnji promjer otiska kalote
$\bar{d}$	$\mu\text{m}$	Srednji unutarnji promjer otiska kalote
$E$	GPa	Modul elastičnosti, Youngov modul
$e$	$\mu\text{m}$	Debljina prevlake
$F$	mN	Sila utiskivanja
$F_t$	N	Tangencijalna sila
$g$	$\text{m/s}^2$	Gravitacijsko ubrzanje
$HV$	-	Tvrdoća po Vickersu
$h$	$\mu\text{m}$	Dubina utiskivanja
$K_{IC}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Lomna žilavost
$N$	N	Normalna sila
$R$	$\mu\text{m}$	Polumjer kuglice
$R_d$	MPa	Dinamička izdržljivost
$R_m$	MPa	Vlačna čvrstoća
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura procesa stvaranja prevlake
$\mu$	-	Faktor trenja

## **POPIS SKRAĆENICA**

CoCrMo	Kobalt krom molibden legura
CVD	Chemical Vapour Deposition
EDS	Energijska disperzivna spektroskopija
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition
PVD	Physical Vapour Deposition
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop
TiCl <sub>4</sub>	Titanijev tetraklorid
TiN	Titanijev nitrid

## SAŽETAK

Biomaterijali su umjetno proizvedeni materijali namijenjeni obnovi ili zamjeni tjelesnih tkiva izloženim djelovanju tjelesnih tekućina. ASTM F 1537 odnosno CoCrMo legura odlikuje izvrsnom otpornošću na koroziju, čvrstoćom i biokompatibilnošću zbog čega ima širok spektar primjene u medicini. Prevlačenjem navedene legure PACVD TiN prevlakom cilj je pospješiti njezina mehanička i tribološka svojstva što je ispitano u sastavu ovog završnog rada.

U eksperimentalnom dijelu istraživanja, provedena je karakterizacija prevlake kroz ispitivanje njezine hrapavosti, debljine i nanotvrdoće. Otpornost na adhezijsko trošenje ispitana je primjenom metode „prizma po prstenu" gdje se ocjenjivao trag trošenja i vrijednost faktora trenja. Prionjivost prevlake ispitana je koristeći uređaj za ispitivanje tvrdoće Rockwell C metodom, a metodom energijske disperzivne spektroskopije (EDS) ustanovljen je kemijski sastav PACVD TiN prevlake. Iz provedenih ispitivanja utvrđeno je blago povećanje profila hrapavosti TiN prevlake u odnosu na neprevučeni materijal uz pojavu popunjavanja površinskih nepravilnosti. Dobivena je dobra kompatibilnost tribopara prevučenog TiN prevlakom te pojava smanjenja koeficijenta trenja. Prionjivost i debljina prevlake zadovoljavajuće su vrijednosti, a EDS metoda ukazala je na povoljan udio klora u prevlaci koji pridonosi poboljšanju njezinih svojstava.

**Ključne riječi:** ASTM F 1537, PACVD, TiN, mehanička svojstva, tribološka svojstva, EDS

## SUMMARY

Biomaterials are artificially produced materials intended for the restoration or replacement of body tissues that are exposed to the impact of body fluids. ASTM F 1537 or CoCrMo alloy is characterized by excellent corrosion resistance, strength and biocompatibility, which is why it has a wide range of applications in medicine. By covering the mentioned alloy with a PACVD TiN coating, the goal is to improve its mechanical and tribological properties, which was examined in this final thesis.

In the experimental part of the research, the characterization of the coating was carried out by examining its roughness, thickness and nanohardness. The resistance to adhesive wear was tested using the "block on ring" method, where the wear track and the value of the friction factor were evaluated. The adhesion of the coating was tested using the Rockwell C hardness test device, and the chemical composition of PACVD TiN coating was determined using the energy dispersive spectroscopy (EDS) method.

The conducted tests revealed a slight increase in the roughness profile of the TiN coating compared to the uncoated material, with the appearance of surface irregularities being filled. A good compatibility of the tribocouple coated with a TiN coating was obtained, as well as a decrease in the friction coefficient. Adhesion and thickness of the coating are satisfactory values, and the EDS method indicated a favorable proportion of chlorine in the coating, which contributes to the improvement of its properties.

**Key words:** ASTM F 1537, PACVD, TiN, mechanical properties, tribological properties, EDS

## 1. UVOD

Biomedicinsko inženjerstvo je multidisciplinarno područje koje kombinira principe inženjerstva, medicine i biologije za razvoj inovativnih rješenja za zdravstvenu skrb i poboljšanje ukupne kvalitete života. Područje biomedicinskog inženjerstva posljednjih godina doživjelo je značajan napredak, ponajprije vođeno kontinuiranom težnjom za poboljšanjem učinkovitosti i dugovječnosti medicinskih implantata. Među različitim strategijama korištenim za poboljšanje funkcionalnih karakteristika biomedicinskih implantata, primjena površinskih prevlaka pokazala se kao obećavajući pristup. Među raznim dostupnim tehnikama prevlačenja, plazma potpomognuto kemijsko taloženje iz pare (PACVD) ističe se svojom sposobnošću prenošenja željenih mehaničkih i triboloških svojstava na osnovni materijal podloge.

U radu će se istraživati te provesti ispitivanja biomedicinske CoCrMo legure oznake ASTM F 1537 koja je prevučena tankim slojem TiN prevlake s ciljem poboljšanja njezinih svojstava. Za postizanje ovih ciljeva koristit će se eksperimentalna metodologija koja uključuje niz dobro osmišljenih testova i analiza provedenih na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Tehnika PACVD koristit će se za nanošenje TiN prevlake na uzorke legure ASTM F 1537, osiguravajući jednoliku prevlaku s kontroliranom debljinom i snažnim prijanjanjem. Nakon toga će se provesti različita mehanička i tribološka ispitivanja, uključujući mjerenja nanotvrdoće, debljine prevlake, procjene prijanjanja i otpornosti na adhezijsko trošenje. Kemijski sastav prevlake snimit će se pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) te analizirati primjenom metode energijske disperzivne spektroskopije (EDS).

# TEORIJSKI DIO

## 2. Primjena legura CoCrMo u biomedicini

Biološki procesi koji se odvijaju u ljudskom organizmu su unikatni, a sam pokret tijela je superiornija vrsta kretanja koja ne može biti opisana isključivo mehaničkim, fizičkim ili kemijskim svojstvima. [1]

Biomaterijali su umjetno proizvedeni materijali namijenjeni obnovi ili zamjeni tjelesnih tkiva koji su izloženi djelovanju tjelesnih tekućina. Mobilnost je jedna od osnovnih funkcija ljudskog tijela te materijali koji nadomještaju određena tkiva moraju prikladno ispunjavati svoje namjene. Razvitak biomaterijala koji su otporni na trošenje, a da pritom zadovoljavaju i ostala tribološka i mehanička svojstva te prikladno obavljaju funkcije dijelova tijela koji zamjenjuju ili nadograđuju, dovodi nas do suvremenog razvitka velikog broja legura. Željena svojstva kojima se teži kod njih su, izuzev već spomenutih, otpornost na koroziju, oseointegrativnost, visoka lomna žilavost, netoksičnost, dug zamor materijala itd. [2]

Materijali koji se najčešće koriste u biomedicini, zato što najbliže odgovaraju željenim svojstvima, podijeljeni su u skupine metalnih materijala, keramike, polimera i kompozita. Metalni materijali su u širokoj primjeni upravo zbog njihovog dobro izbalansiranog odnosa čvrstoće i žilavosti te visoke biokompatibilnosti, a najčešće korišteni oblici su nehrđajući čelik, Co legure i Ti legure. [3]

CoCrMo legure imaju širok spektar primjena u biomedicini zahvaljujući snažnom otpornošću na koroziju, čvrstoćom, tvrdoćom te visokom biokompatibilnošću što ih čini pogodnim odabirom za korištenje u medicinske svrhe. Dobra otpornost na trošenje bitna je karakteristika kobaltovih legura naspram ostalih legura, a posebno se obraća pažnja na nju prilikom dugotrajnog boravljenja materijala u organizmu kako ne bi došlo do otpuštanja toksičnih iona ili sličnih čestica. [4]

Primjena ove legure u biomedicini obuhvaća područja endoproteza (umjetni zglobovi, implantati u ortopediji i traumatologiji), zubnih implantata, vaskularni stentovi te ostala razna područja biomedicine. Najkorišteniji oblici ove legure su lijevani oblik pod nazivom ASTM F-75, kovane visokouglične i niskouglične legure ASTM F-799 te ASTM F-1537 čija su svojstva pobliže obrađena kroz ovaj rad. [5]

Tablica 2.1 prikazuje prosječne udjele kemijskih elemenata u navedenoj leguri ASTM F-1537.

Tablica 2.1 Kemijski sastav legure ASTM F 1537 [6]

Udio elementa, %		
	Min.	Max.
<b>C</b>	-	0,35
<b>Mo</b>	5,0	7
<b>Cr</b>	26,0	30,0
<b>Ni</b>	-	1,0
<b>Fe</b>	-	0,75
<b>Mn</b>	-	1,0
<b>Si</b>	-	1,0
<b>N<sub>2</sub></b>	-	0,25

Treba napomenuti kako je udio nikala (Ni) limitiran na maksimalni udio od 1% kako ne bi došlo do alergijskih reakcija unutar organizma koje se pojavljuju pri većim postotcima.

## 2.1 Mehanička svojstva

Širok spektar kriterija mora biti zadovoljen kako bi biomaterijal bio primjenjiv u medicinske svrhe, a jedan od ključnih su upravo mehanička svojstva kod kojih se u moderno doba neprestano pomiče granica i teži se za što boljim i kompatibilnijim svojstvima. Kobaltova (Co) struktura je heksagonsko gusto pakirana (HCP) što doprinosi mehaničkim svojstvima legure, krom (Cr) poboljšava njezinu otpornost na koroziju dok molibden (Mo) doprinosi čvrstoći legure. Kako se legura široko primjenjuje u biomedicini kao nadomjestak za različite dijelove tijela od kojih svaki dio može imati svoja karakteristična mehanička svojstva pojavljuje se potreba za ispitivanjem velikog raspona različitih svojstava. Legure se ispituju u idealnim uvjetima, ali i u uvjetima uz djelovanje biološke okoline kako bi se oponašali stvarni uvjeti u kojima će ona obitavati. Od mehaničkih svojstava najčešće se ispituju Youngov modul elastičnosti, tvrdoća, lomna žilavost, vlačna čvrstoća, granice tečenja, tlačna tvrdoća te dinamička izdržljivost. [7]

Iako su i kost i legura nehomogene strukture te mogu međusobno konkurirati u mehaničkim svojstvima i čvrstoći, kost je do tri puta lakši i savitljiviji materijal od metala i njihovih legura.



Teži se ka što većoj sličnosti Youngovih modula odabranih materijala sa samom kosti kako bi se osiguralo ravnopravno vlačno opterećenje što indicira kako odabrana legura treba ima slična deformacijska svojstva kao i materijal koji ona zamjenjuje. Smatra se kako je najvažnije očuvati organizam, odnosno kosti od pojave stresa u njima. [8]

Stresno zatvaranje kostiju biomedicinski je fenomen koji nastaje prilikom ugradnje implantata čija čvrstoća nadilazi vrijednosti od same kosti. Implantat tada preuzima sav teret na sebe, a kostima se smanjuje nosivost zbog nedostatka naprezanja ili opterećenja što može rezultirati njihovim slabljenjem strukture i resorpcijom. [9]

Usporedba mehaničkih svojstava između CoCrMo legure i kosti prikazana je u tablici 2.2.

**Tablica 2.2 Usporedba mehaničkih svojstava Co-Cr legure i kosti [2]**

Materijal	$E$ , GPa	$R_m$ , MPa	$K_{IC}$ , $MPa\sqrt{m}$	$R_d$ , MPa
Co-Cr legure	230	450-1000	100	600
Kost- kortikalna	7-25	50-150	2-12	-
Kost- trabekularna	1	50-150	2-12	-

Gdje je:

- $E$ , GPa Youngov modul elastičnosti
- $R_m$ , MPa- vlačna čvrstoća
- $K_{IC}$ ,  $MPa\sqrt{m}$ - lomna žilavost
- $R_d$ , MPa- dinamička izdržljivost

Treba uzeti u obzir kako mehanička svojstva kosti ovise i o njihovoj anatomskoj poziciji, starosti i kvaliteti što predstavlja izazov u potpunom shvaćanju njihovih specifikacija.

## 2.2 Biokompatibilnost i korozivna postojanost

Prikladnost materijala koji se koriste u medicini ne ovisi samo o njegovim mehaničkim svojstvima već znatnu ulogu također imaju i kemijska svojstva te biokompatibilnost. Biokompatibilnost ukazuje na neutralnost djelovanja materijala na tkiva i otpornost na djelovanje tjelesnih tekućina te prihvatljivost materijala u tijelu kao cjelini [2].

Materijal koji se ugrađuje ne smije oštećivati okolna tkiva ili organizam domaćina niti izazivati alergijske reakcije. Biokompatibilnost je svrstana u temeljne zahtjeve prilikom odabira materijala u medicini, zajedno s netoksičnošću, nekancerogenošću, kemijskom stabilnošću i otpornosti na koroziju. Tradicija ugrađivanja metalnih biomaterijala je započela u 18. stoljeću sa materijalima izvrsne biokompatibilnosti, ali slabe čvrstoće kao što su zlato, srebro ili platina. Sa suprotne strane, metali kao mjed, bakar i željezo imaju zadovoljavajuću čvrstoću, ali su skloni koroziji što ih je činilo nekompatibilnima kao i prvu skupinu metala. Prije razvoja moderne metalurgije u prvoj polovici 20. stoljeća, kada dolazi do otkrića pogodnih metala koji dovoljno zadovoljavaju navedene kriterije (CoCr legure, nehrđajući čelik), biomaterijali nisu bili u širokoj primjeni i koristili su se samo kao privremeno rješenje. [10]

Tanak sloj pasivnog oksidnog filma koji se spontano stvara na površini CoCrMo legure odgovoran je za povoljnu otpornost na koroziju koja je blisko povezana s biokompatibilnošću. Kobaltovu leguru svrstavamo u skupinu biotolerantnih materijala što ju čini pogodnom za ugradnju, ali ne i idealnom po pitanju biokompatibilnosti, kao što su bioaktivni (biostaklo, hidroksil apatit) i bioreapsorbivni (obrađeni koštani graftovi, kompoziti od svih ekstrakata tkiva, poliaktička kiselina) materijali koje tijelo prihvaća i to dovodi do uspješne implantacije. [2]

Biotolerantni materijali stvaraju tanke povezujuće kapsule tkiva koje ne prijanjaju na površinu implantata zbog čega postoji mogućnost odbijanja implantata što može dovesti do njegova kvara. Međutim, primjena metalnih materijala u zamjenama koštanog tkiva i u regenerativnim terapijama ostaje neporeciva zbog njihovih izvrsnih mehaničkih svojstava. Iako nisu savršeno biokompatibilne kao neki drugi raspoloživi materijali, kobaltove legure su zbog navedenih mehaničkih prednosti u stalnim ispitivanjima i procesima pronalaženja mogućih unaprjeđenja. [11]

### **2.3 Primjena legura za implantate i umetke**

Povećanjem trenda starenja stanovništva povećava se i potreba za razvitkom i upotrebom implantata i proteza. Kobaltove legure su trenutno na tržištu veoma poželjne kao implantati za tvrđa tkiva u tijelu što se odražava na izradu umjetnih kukova i koljena upravo od ovog materijala. Veliku ulogu u primjeni kobaltovih legura igraju njihova mehanička svojstva, ali i povoljna otpornost na koroziju i trošenje u odnosu na druge materijale koji se nude. U posljednje vrijeme legure CoCrMo privlače pažnju za izradu stentova zbog visokog modula elastičnosti i niske radiolucencije tj. svojstva materijala da propušta rendgenske zrake. [12]

Slika 2.1 prikazuje protezu za koljeno u tri dijela gdje su femoralna i tibijalna komponenta proizvedena od legure CoCrMo, a unutarnja komponenta proizvedena je od materijala s ultra visokom molekulskom težinom polietilena (UHMWPE) s visokom trajnošću. Tibijalni insert koristi se kao vezivo sredstvo u ukupnoj protezi koljena kako bi se osiguralo da pacijenti s odgovarajućom anatomijom tijela imaju širi raspon fleksije koljena. [13]



**Slika 2.1 Endoproteza koljena izrađena u tri dijela od legure CoCrMo i polietilena [13]**

### 3. Prevlake

Prevlake, bile one vidljive ili ne, nezamjenjiv su dio svakodnevnog života. Implementirane su u svakodnevne, nezamjetne stvari te igraju veliku ulogu u kvaliteti i poboljšanju materijala od kojih su izrađene. Najbolji primjer navedenog možemo vidjeti u upotrebi zrcala koje je zapravo sastavljeno od stakla premazanog sa stražnje strane. Inženjerstvo površina je grana koja uključuje nekoliko efikasnih tehnologija za poboljšanje ili promjenu površinskih svojstava materijala. Tehnologije se mogu podijeliti u dvije naredne kategorije [14]:

- Površinske prevlake u kojima se dodaje sloj materijala s drugačijom kompozicijom i mikrostrukturom na površini
- Promjene površine u kojima se mijenja kompozicija i/ili mikrostruktura same površine

Mehanički kvarovi koji se mogu pripisati trošenju su vjerojatno najčešći uzrok izravnog ili neizravnog (npr. umor) otkazivanja inženjerskih komponenti. Cjelovito rješavanje problema trošenja je težak zadatak, prije svega zato što problem objedinjuje mnoge kompleksne interaktivne oblike- adhezivne, abrazivne, kemijske i erozivne. Doktor Peter Jost osnivač je znanosti koja objedinjuje znanja fizike, kemije, znanosti o materijalima i strojarstvu odnosno inženjering međusobno povezanih površina u relativnom gibanju u jednu cjelinu pod nazivom tribologija. Inženjerstvo površina, pravilno prakticirano, pruža izbor i fleksibilnost u pogledu dizajna i odabira materijala kako bi se ostvarila optimizirana korektivna mjera specifična za probleme koji se postavlja na području tribologije. Prevlake se pretežito izrađuju od borida, karbida, nitrda i oksida izvedenih iz metala. Kompleksniji spojevi koji se koriste sadrže kombinacije i ugljika i dušika (npr. Ti (C,N)), kisika i ugljika, kisika i dušika ili u konačnici sva tri nemetala kombinirana zajedno. Tanki filmovi koji se stavljaju na prvotni materijal mogu modificirati površinska svojstva bez utjecaja na njegove osnovne karakteristike. Prevlake obično mijenjaju tvrdoću i žilavost površine te mogu utjecati i na poboljšanje izdržljivost i karakteristike trošenja. Istaknuto je kako razlog neuspjeha između materijala i prevlake ne leži isključivo u njihovoj kemijskoj razlici već i u nekompatibilnim mehanički svojstvima, kao što je Youngov modul, granica tečenja te lomna žilavost. Zato su tribološka znanja i sposobnosti testiranja učinkovitosti ovih prevlaka ključni za uspješan razvoj idealnog rješenja za bilo koju specifičnu primjenu. [15]

### 3.1 Postupci prevlačenja

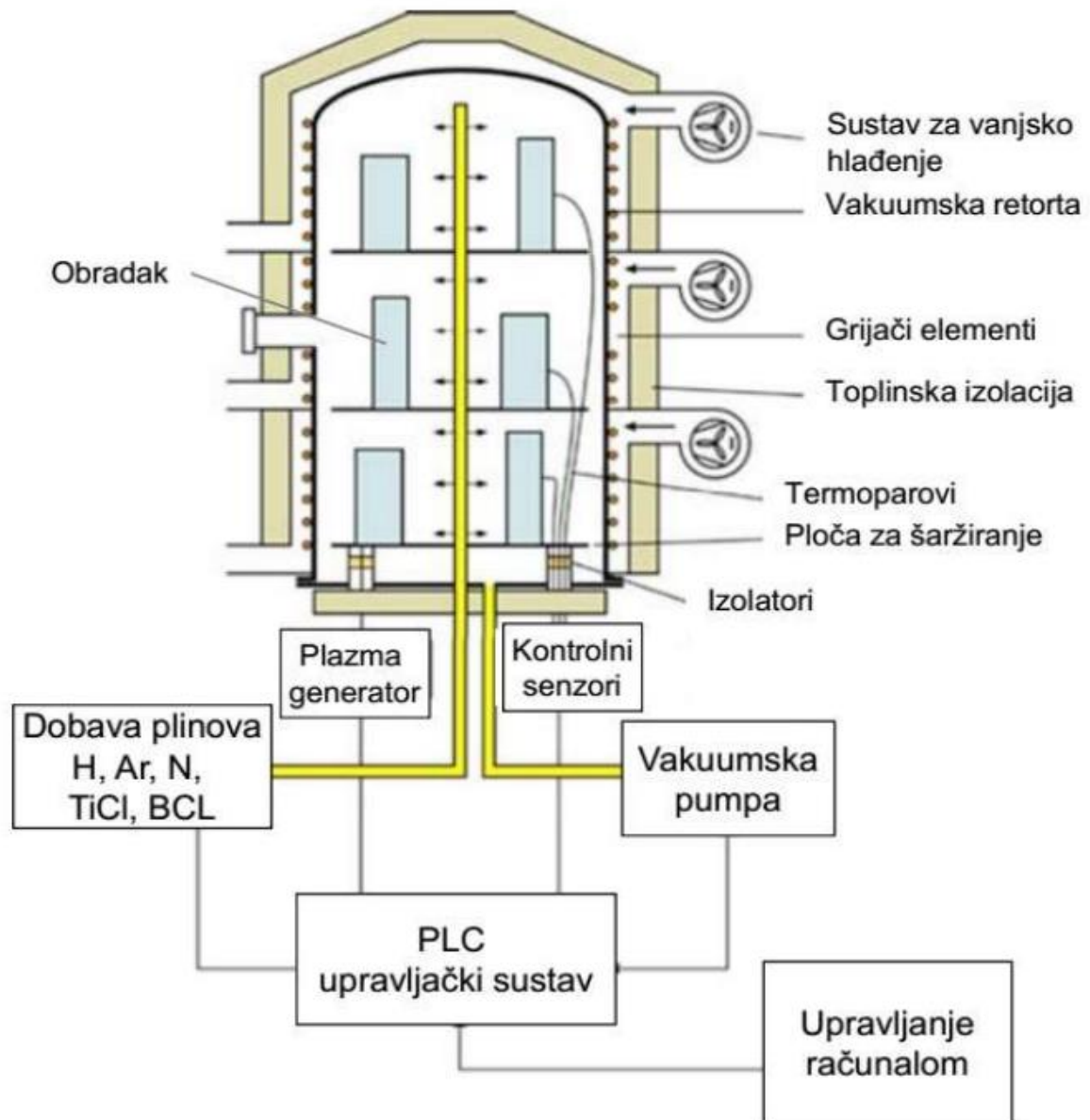
Jedne od poznatijih tehnika prevlačenja materijala koje su u upotrebi su:

- **PVD**- fizikalno prevlačenje iz parne faze (engl. Physical Vapor Deposition)
- **CVD**- kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. Chemical Vapor Deposition)
- **PACVD**- plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje (engl. Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)

Fizički procesi poput raspršivanja i isparavanja koriste se u PVD-u kako bi se generirala para u obliku atoma, molekula ili iona materijala za prevlačenje. Generirana para se transportira i taloži na površinu podloge, rezultirajući formiranjem prevlake. U PVD procesima, temperatura podloge je značajno niža od temperature topljenja materijala namijenjenog za prevlaku, što omogućuje prevlačenje materijala osjetljivih na temperaturu. [16]

S druge strane, CVD postupak radi pod visokim temperaturama koje mogu premašiti temperaturu taljenja zbog čega neke podloge, ovisno o materijalu, ne mogu izdržati sam proces. Prednosti ovog postupka leži u korištenju reaktantnih plinova čije se karakteristike iskorištavaju za precizno prevlačenje zamršenih površina, ali i pospješuju otpornosti na trošenje, otpornosti na koroziju ili kemijsku otpornost. PACVD postupak osmišljen je kako bi iskoristio prednosti oba navedena postupka i time nadomjestio njihove nedostatke primjenom plazme, ioniziranog plina koji je često opisivani i kao četvrto agregatno stanje. [17]

Postupak PACVD provodi se razgradnjom izvornog materijala iz čvrstog agregatnog stanja u plinovito te se čestice atoma prenose kroz vakuum do osnovnog materijala u uređaju gdje se pritom aktivira reaktivni plin zajedno uz materijal koji se prenosi. Slika 3.1 prikazuje shematski prikaz ovog postupka, a prevlake koje se formiraju uz toplinsko-kemijske reakcije na površini osnovnog materijala su mikroskopskih debljina. Kod stvaranja TiN prevlake u procesu PACVD prevlačenja koriste se superčisti plinovi  $H_2$ , Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$  i prekursor  $TiCl_4$ . Tablica 3.1 prikazuje usporedbu PVD, CVD i PACVD postupka, odnosno njihovih karakteristika. [18]



Slika 3.1 Shematski prikaz PACVD uređaja

Tablica 3.1 Usporedba postupaka prevlačenja materijala [18]

Postupak Karakteristika	PVD	CVD	PACVD
Temperatura procesa, °C	200-500	800-1000	100-600
Kaljenje nakon prevlačenja	ne	potrebno	ne
Potreba za „linijom vidljivosti“	da	ne	ne
Kvaliteta površine obratka	glatka	gruba	vrlo glatka
Poliranje poslije prevlačenja	ovisno	potrebno	ne
Dupleks proces	ne	ne	moгуće
Prionjivost na tvrde metale	vrlo dobra	vrlo dobra	prosječna
Troškovi održavanja	vrlo visoki	niski	niski
Troškovi procesa	visoki	niski	niski
Troškovi ulaganja	visoki	niski	prosječni
Primjena postupka prevlačenja	-tvrđi metali, brzorezni, niskolegirani čelici -mali dijelovi -masovna proizvodnja -rezní alati	-dijelovi s nižim zahtjevima na postojanost mjera -alati za duboko vučenje -tvrđi metali	-poboljšani čelik -potrebna određena otpornost na popuštanje - veliki alati -složene geometrije

Prednosti u odnosu na CVD postupak se mogu vidjeti u načinu rada pri nižim temperaturama što se ostvaruje ionizacijom plinova u vakuumskoj peći i ubrzavanjem kemijskih reakcija upotrebom plazme [7].

PACVD postupkom je moguće prevući površine puno kompliciranije geometrije bez potrebe za njihovom rotacijom što ga čini i pogodnim za korištenje na 3D modelima. Tlak pri kojem uređaj izvršava operacije prevlačenja iznosi od 1 do 500 Pa, a prevlaka koja nastaje je opskrbljena

energetskim česticama prije i tijekom rasta što joj omogućuje bolju homogenost i smanjuje nečistoće mikrostrukture. [18]

Očekivano je kako prevlake nastale PACVD postupkom imaju bolja mehanička i tribološka svojstva u usporedbi s ostalim navedenim postupcima. Uzimajući u obzir i ekologiju i ekonomičnost, modifikacija PACVD je učinkovitija u usporedbi s tradicionalnim procesima završne obrade. Prevlake su općenito obećavajući kandidati za ograničavanje ili čak zamjenu ekološki problematičnih maziva koja se talože na alatima ili drugim strojarskim komponentama koje su podvrgnute kliznim kontaktima, stoga se puno truda ulaže u razvoj takozvanih prevlaka s niskim trenjem. [19]

### 3.2 Svojstva TiN prevlake na CoCrMo leguri

Pri odabiru prevlaka biomaterijala, koji se ugrađuje u ljudsko tijelo, treba posvetiti iznimnu pažnju materijalu koji će se koristiti jer interakcija površine biomaterijala s biološkim okruženjem predstavlja ključni faktor i utječe na odgovor medicinskih implantata na biološke uvjete. Keramički materijali, kao što su TiN i TiC, su zbog svoje povoljne adhezivnosti, visoke tvrdoće i žilavosti, otpornosti na oksidaciju i niskog koeficijenta trenja pogodan materijal za prevlake. [20] TiN prevlake, koje odlikuju svojom zlaćanom bojom, u širokoj su industrijskoj primjeni od alata do ukrasnih predmeta s naglaskom na biomaterijale u medicinskim svrhama. Zbog izvrsnih svojstava otpornosti na trošenje, titan nitrid je privukao znatnu pozornost istraživanjima što je, u tribološkom smislu, prva uvelike istražena tvrda, tanka prevlaka. Međutim, ove prevlake obično pokazuju povišeno trenje ako su nanese CVD postupkom, odnosno vrijednost koeficijenta trenja ( $\mu$ ) iznosi oko 0,6-0,8. Relativno visok koeficijent trenja ih čini nepogodnima za primjenu s kliznim površinama niskog trenja. [21]

Ova pojava je nepovoljna u slučaju ugradnje biomaterijala u dijelove tijela koji su u stalnom pokretu te su podvrgnuti trenju kao što su koljena ili kukovi jer može doći do značajne promjene u stopama trošenja i samom mehanizmu trošenja. Provedena istraživanja uvode mogućnost smanjenja koeficijenta trenja nakon razdoblja uhodavanja kod TiN prevlaka nanesenih PACVD postupkom s povećanjem udjela klora malo iznad 3,2%. Pojava klora kod TiN prevlaka rezultat je PACVD procesa prevlačenja za koji je korišten prekursor  $\text{TiCl}_4$ . Bakterijska adhezija je također smanjena PACVD postupkom, uglavnom zbog antibakterijskog djelovanja dušika s kojim je titanij vezan, ali ujedno i zbog topografije hrapavosti površine. Istraživanje provedeno 2003. godine navodi kako su TiN prevlake pregledane u skladu sa standardnim testovima ISO 10993 za



biokompatibilnost i rezultati nisu pokazali citotoksičnost, dermalnu iritaciju ili akutnu sustavnu toksičnost. [22] [23]

Prevlake titan-nitrida na leguri CoCrMo koriste se u području biomedicine s ciljem poboljšanja različitih aspekata osnovnog materijala. U tom kontekstu, TiN prevlake su izuzetno korisne zbog svoje iznimne otpornosti na trošenje, što dovodi do značajnog povećanja tvrdoće i trajnosti površine implantata. Ta pojava omogućuje smanjenje trošenja implantata prilikom interakcije s okolnim tkivima i osigurava njihovu dugoročnu funkcionalnost. Iako legure CoCrMo već same po sebi pokazuju dobru otpornost na koroziju, primjena TiN prevlaka dodatno pojačava tu sposobnost, posebno u agresivnim fiziološkim uvjetima. Prevlačenje materijala produžuje životni vijek implantata i održava strukturni integritet. TiN prevlake odlikuju visokom biokompatibilnošću što je iznimno bitna karakteristika kod polaganja na CoCrMo leguru koja je biotolerantna. Kada se primijene na leguru CoCrMo, TiN prevlake unapređuju ukupnu biokompatibilnost implantata, smanjujući rizik od negativnih reakcija ili komplikacija u okolnim tkivima. Nizak koeficijent trenja TiN prevlaka doprinosi smanjenju trenja između površine implantata i susjednih tkiva što rezultira glatkim pokretom implantata, poboljšanom funkcionalnošću i smanjenom generacijom trošenih čestica. Važno je napomenuti da je kompatibilnost TiN prevlaka ovisna o različitim faktorima kao što su debljina prevlaka, tehnike nanošenja i specifični zahtjevi primjene implantata. Klinička učinkovitost TiN prevlaka na leguri CoCrMo treba biti temeljito ispitana putem sveobuhvatnih testiranja i validacija kako bi se osigurala njihova prikladnost i sigurnost za specifične medicinske primjene. TiN je pokazao obećavajuće svojstvo podnošljivosti krvi s gotovo zanemarivim postotkom hemolize te se stoga ove prevlake sve više koriste u području kardiologije za ventrikularne potporne uređaje kod pacijenata sa zatajenjem srca te za elektrode srčanih stimulatora. U neurologiji se provodi istraživanje moguće primjene TiN-prevučenih elektroda za razvoj kronično ugrađenih uređaja namijenjenih liječenju, primjerice, ozljeda kralježnične moždine. Prevlake su pogodne i za upotrebu u dentalnoj medicini, gdje osim estetski lijepog izgleda koji podsjeća na zlato odlikuju i odličnim biološkim svojstvima jer smanjuju otpuštanje CoCrMo iona. Slika 3.2 prikazuje različite mogućnosti primjene TiN prevlaka u medicinske svrhe. [24] [25]



**Slika 3.2** Primjeri različitih implantata od TiN prevlake za a) potpunu zamjenu koljena b) djelomičnu zamjenu koljena c) obnavljanje površine kuka d) zamjenu ramena e) dvostruki mobilni kuk [25]

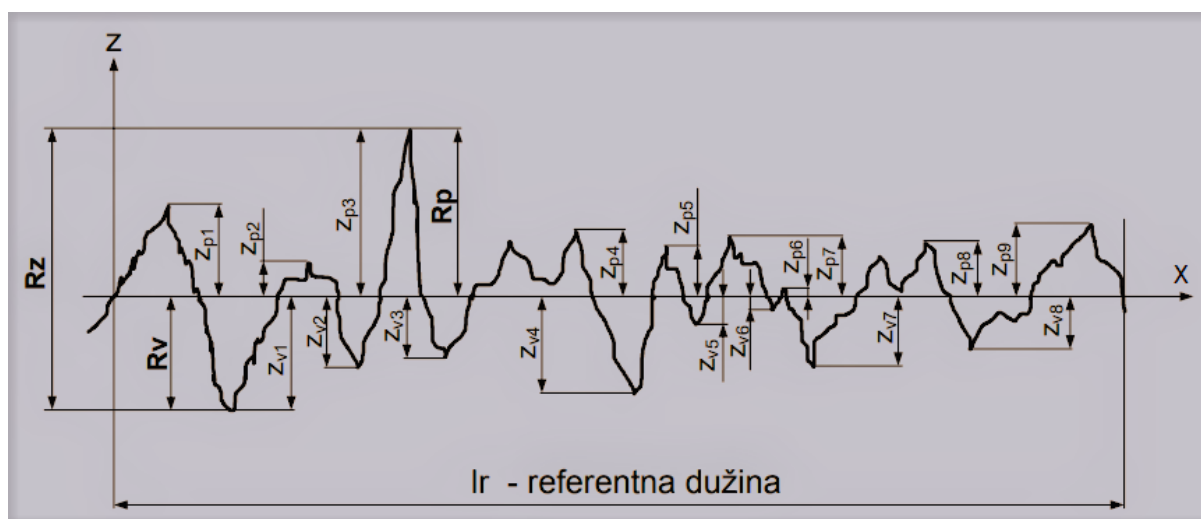
## 4. Metode karakterizacije površina i prevlaka

Metoda karakterizacije površina i prevlaka je proces određivanja njihovih svojstava i karakteristika kako bi se bolje razumjela njihova struktura, sastav, svojstva i performanse. Ova metoda obuhvaća različite tehnike i instrumente koji se koriste za analizu materijala te će ukratko biti opisane u sljedećim poglavljima.

### 4.1 Hrapavost površine

Tekstura površine obuhvaća hrapavost i valovitost, te se odnosi na sitne nepravilnosti površine. Hrapavost, kao posljedica kratkovalnih nepravilnosti površine, najčešće proizlazi iz samog procesa proizvodnje. Ona se javlja kao rezultat primijenjene metode obrade, reflektirajući konačni rezultat tog postupka, pri čemu stroj sam po sebi nije presudan faktor. Površine materijala golim okom možda izgledaju glatko, ali na mikroskopskim razinama one imaju određenu hrapavost koju valja ispitati. Kod biomaterijala naglasak je na ispitivanju hrapavosti prevlake jer je ona u izravnom dodiru sa svojom okolinom, odnosno sa ljudskim organizmom gdje je podložna stalnim kretnjama, trošenju te je u interakciji sa kemijskim procesima koji se odvijaju u organizmu.

Ispitivanje hrapavosti se najčešće provodi uređajima s ticalom, optičkim uređajima ili skenirajućim mikroskopom. Slika 4.1 prikazuje amplitudne parametre koji opisuju varijacije po visini profila, a dobiveni su ispitivanjem. [26]

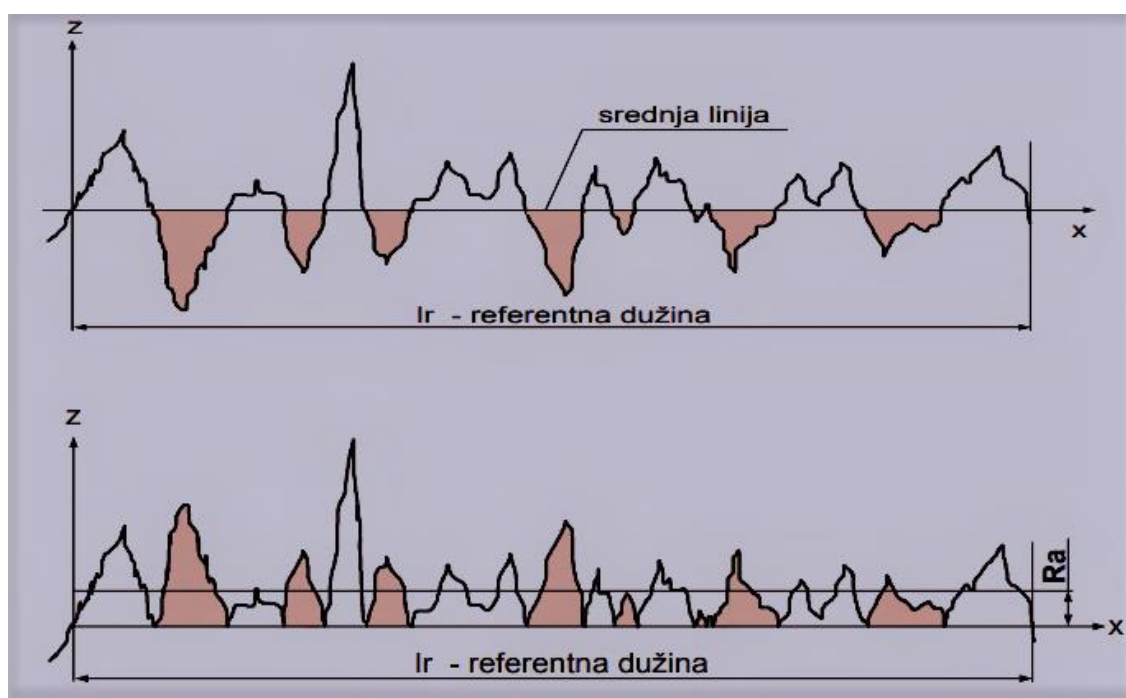


Slika 4.1 Amplitudni parametri hrapavosti [24]

Parametri hrapavosti prikazani na slici 4.1 su:

- $R_p$ ,  $\mu\text{m}$ - najveća visina vrha profila
- $R_v$ ,  $\mu\text{m}$ - najveća dubina dola profila
- $R_z$ ,  $\mu\text{m}$ - najveća visina profila

$R_a$ , prikazan na slici 4.2, predstavlja srednju aritmetičku vrijednost apsolutnih odstupanja z profila unutar granica referentne dužine. Ovo mjerilo kvantificira prosječnu udaljenost profila od referentne dužine, uzimajući u obzir i pozitivna i negativna odstupanja.



Slika 4.2 Srednje aritmetičko odstupanje profila [26]

Površinska hrapavost biomaterijala može varirati ovisno o specifičnoj primjeni i željenim rezultatima. Ne postoji univerzalno pravilo o tome treba li biti visoka ili niska, jer u obzir se trebaju uzeti različiti čimbenici i razmatranja, a to su:

- **Pričvršćivanje i rast stanica:** U nekim slučajevima, veća površinska hrapavost može biti korisna za poticanje pričvršćivanja i rasta stanica. Hrapavost može pružiti značajke mikroskopskih objekata s kojima stanice mogu doći u interakciju, poboljšavajući njihovo prijanjanje i proliferaciju. To je posebno relevantno za primjene u području tkivnog inženjerstva i regenerativne medicine, gdje je cilj potaknuti integraciju stanica s biomaterijalom.

- **Prianjanje bakterija:** S druge strane, veća površinska hrapavost također može olakšati prianjanje bakterija i stvaranje biofilma, što može dovesti do infekcija ili drugih komplikacija. U primjenama u kojima je sprečavanje prianjanja bakterija ključno, poput medicinskih implantata ili uređaja, glada površina s manjom hrapavošću može biti poželjna.
- **Interakcije materijala:** Površinska hrapavost može utjecati na interakciju biomaterijala s okolnim tkivima, tekućinama ili drugim komponentama. Na primjer, kod sustava za isporuku lijekova, veća hrapavost može poboljšati sposobnost materijala da veže i otpušta lijekove. S druge strane, glada površina može biti poželjna radi smanjenja trenja ili trošenja kod implantabilnih dijelova ili uređaja.
- **Čišćenje i sterilizacija:** Jednostavnost čišćenja i sterilizacije biomaterijala također može biti pogođena površinskom hrapavošću. Glade površine općenito su lakše temeljito očistiti i mogu biti manje podložne bakterijskom naseljavanju. Međutim, određena hrapavost može pomoći u zadržavanju antimikrobnih sredstava ili poboljšanju mehaničkog prianjanja materijala.

Odabir površinske hrapavosti biomaterijala ovisi o specifičnoj primjeni, željenim staničnim ili bakterijskim interakcijama, svojstvima materijala i općim dizajnom. Površinska hrapavost ima vitalnu ulogu u cijeljenju kostiju i poboljšanju biomehaničkih svojstava povećanjem mehaničke retencije i pružanjem dobre raspodjele napreznja. Hrapavost površine može se podijeliti u tri razine: makrohrapavost ( $R_a$  skala oko 10  $\mu\text{m}$ ), mikrohrapavost ( $R_a$  skala oko 1  $\mu\text{m}$ ) i nanohrapavost ( $R_a$  skala < 200 nm). [27]

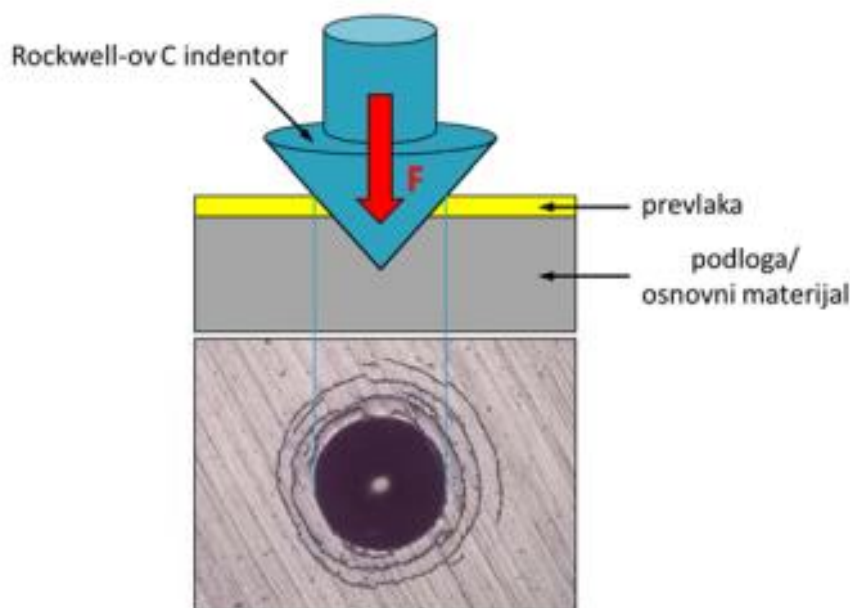
## 4.2 Adhezivnost prevlake

Adhezija predstavlja stanje u kojem dvije različite površine ostaju povezane putem kemijskih i/ili mehaničkih veza, čime formiraju jedinstvenu cjelinu. Pojam adhezivnosti, čiji je drugi naziv i prionjivost, odnosi se na interakciju između dvije površine u kontaktu, odnosno na vezu između podloge i njezine prevlake [28].

Adekvatna priprema površine ključna je za postizanje optimalne adhezije u biomedicinskim prevlakama. Tehnike čišćenja, aktivacije i modifikacije površine koriste se kako bi se poboljšala površinska energija i potaknula veza između prevlake i podloge. Odabir materijala za prevlaku značajno utječe na adheziju u biomedicini, a materijali odabrani u ovom završnom radu su CoCrMo legura i TiN prevlaka nanešena PACVD metodom koja se smatra veoma povoljnom za

kvalitetnu adhezivnost. Kompatibilnost između prevlake i podloge, uključujući slične površinske energije, kemijsku reaktivnost i mehanička svojstva, poboljšava adheziju. Adhezija prevlake na biomedicinske podloge izravno utječe na biokompatibilnost materijala. Snažna i stabilna veza između prevlake i podloge minimizira rizik od pojave delaminacije, što može rezultirati nepovoljnim reakcijama tkiva, infekcijama i neuspjehom implantata. Pravilna adhezija osigurava integritet i dugotrajnost prevlaka, potičući sigurno i pouzdano biomedicinsko djelovanje.

Postoji niz metoda ispitivanja adhezivnosti prevlaka kao što je test brazdanjem (eng. scratch test), test odvajanja trake koja se nakon ljepljenja na površinu brzo i ravnomjerno uklanja, test penetracije, test urezivanja i drugi njima slični. Standardna Rockwell C metoda za mjerenje tvrdoće se također može primjeniti i kao test adhezivnosti probijanjem barijere stjenke prevlake pomoću dijamantnog penetratora na slici 4.3.

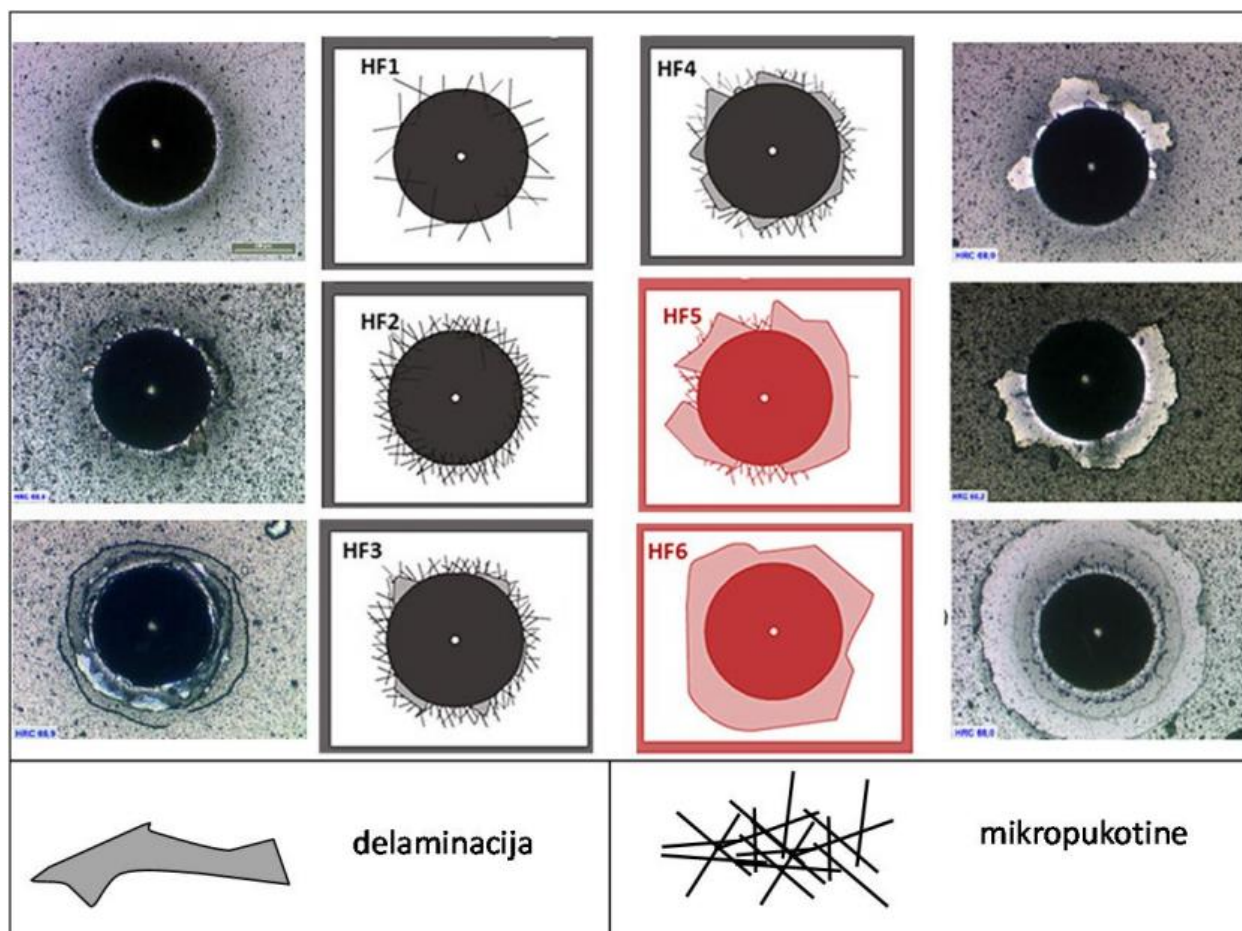


**Slika 4.3 Ispitivanje adhezivnosti pomoću Rockwell C metode [28]**

Na slici 4.3 vidljivo je kako dolazi do probijanja barijere, ali ujedno i okolnog oštećenja prevlake. Geometrija kontakta u kombinaciji s intezitetom prijenosa opterećenja izaziva ekstremna posmična naprezanja na međupovršini. Dobro prijanjajuće prevlake uspejavaju izdržati ta naprezanja, ali kod onih lošije kvalitete dolazi do delaminacije u okruhu napravljenog otiska na uzorku. Rockwell C metodom ispitivanja tvrdoće stvara se udubljenje koje se zatim snima pomoću

mikroskopa na kojem su vidljiva okolna oštećenja. Prema normi VDI 3198 se uspoređuju dobivene vrijednosti okolnih oštećenja i procjenjuje se stupanj njihove kvalitete [29].

Slika 4.4 prikazuje skupine u koje norma VDI 3198 svrstava razine kvalitete adhezivnosti.



Slika 4.4 Klasifikacija prionjivosti prevlake prema normi VDI 3198: 1992. godine [28]

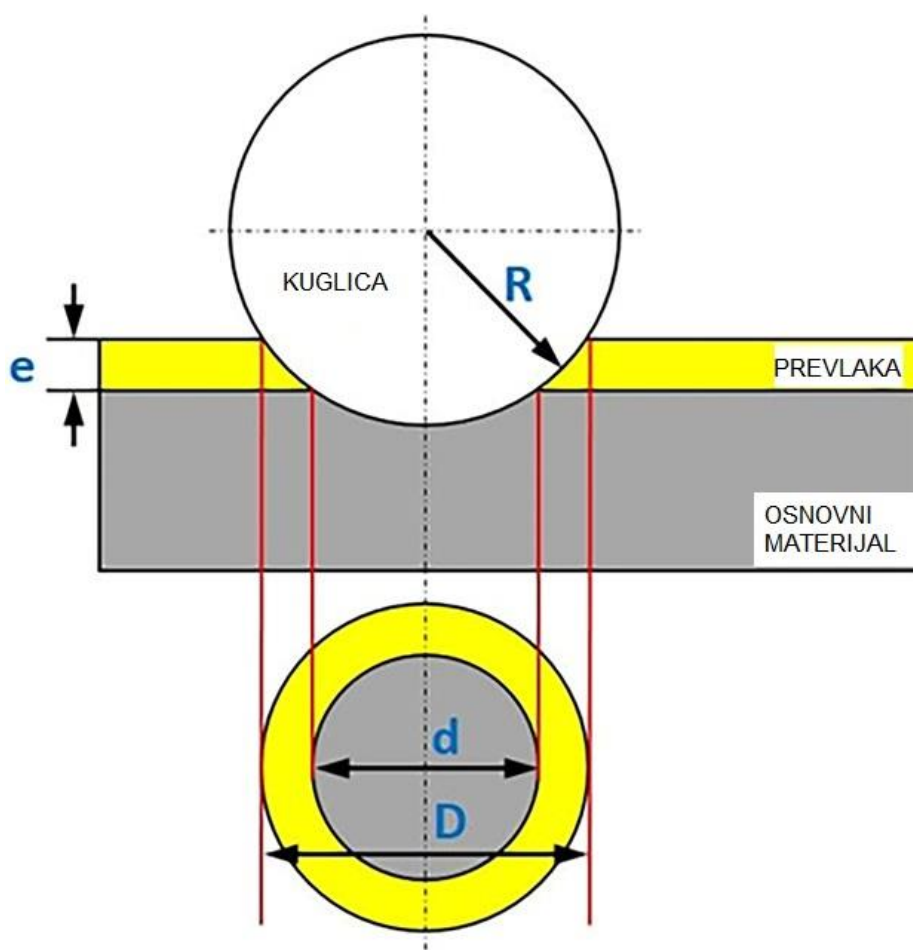
Klasifikacija se provodi u skupine prema mikroskopskom izgledu oštećenja nastalog na ispitnom uzorku. Kako se broj skupine povećava tako adhezivnost opada dok naposljetku zadnje dvije skupine u potpunosti ne zadovoljavaju za daljnje korištenje [7]:

- **HF1**- naznake mikropukotina (odlična adhezivnost)
- **HF2**- mikropukotine (vrlo dobra adhezivnost)
- **HF3**- mikropukotine s naznakama delaminacije (dobra adhezivnost)
- **HF4**- djelomična delaminacija uz prisutnost mikropukotina (dovoljna adhezivnost)
- **HF5**- delaminacija prevladava uz malo mikropukotina, uzorak ne zadovoljava (nedovoljna adhezivnost)
- **HF6**- potpuna delaminacija, uzorak ne zadovoljava (nedovoljna adhezivnost)

### 4.3 Debljina prevlake

Debljina prevlake utječe na niz njezinih svojstava od kvalitete prionjivosti do mehaničkih svojstava. Postupci određivanja debljina prevlake mogu biti razorne ili nerazorne prirode. Jedne od poznatijih nerazornih postupaka su skeniranje elektronskim mikroskopom, elektromagnetski postupci, ultrazvučne metode i fluorescencija x- zraka. Razorno ispitivanje, koje je brzo i pouzdano, je ispitivanje utiskivanjem kalote ili takozvani kalotest. [30]

Postupak mjerenja kalotestom je temeljen na principu rada koji uključuje upotrebu precizno određene čelične kugle s definiranim promjerom i masom koja se primjenjuje na površinu ispitnog materijala. Kroz primijenjen pritisak i rotaciju pri kontroliranom broju okretaja, kugla troši prevlaku na površini. S obzirom da je kuglica kojom se testiranje izvodi najčešće mekša od samog ispitnog uzorka, potrebno je dodavati dijamantnu emulziju kako bi uistinu došlo do trošenja. Nakon određenog vremena rotacije, proces se zaustavlja, a na radnom komadu se formira trošenje u obliku kalote. Promjeri kalote prikazani na slici 4.5 služe za daljnja određivanja debljine prevlake.



Slika 4.5 Parametri za ispitivanje debljine prevlake kalotestom [31]



Gdje je:

- $e$ ,  $\mu\text{m}$ —debljina prevlake
- $D$ ,  $\mu\text{m}$  - vanjski promjer otiska
- $d$ ,  $\mu\text{m}$  - unutarnji promjer otiska
- $R$ ,  $\mu\text{m}$  - polumjer kuglice

Debljina prevlake računa se pomoću izraza (1) [30]:

$$e = \frac{D^2 - d^2}{8R}. \quad (1)$$

Odgovarajuća debljina prevlaka može pružiti mehaničko pojačanje, poboljšavajući čvrstoću, žilavost i otpornost na trošenje biomaterijala. Također može spriječiti degradaciju ili raslojavanje samog prevlaka, osiguravajući njegovu dugoročnu stabilnost.

#### 4.4 Otpornost na adhezijsko trošenje

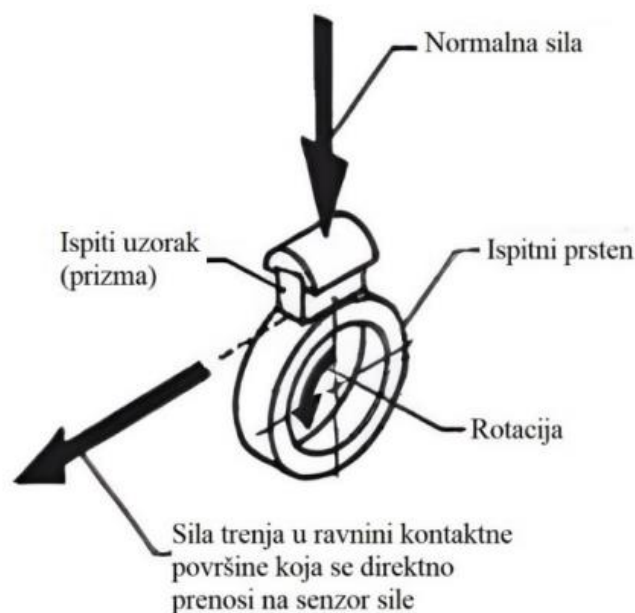
Prilikom ugradnje biomaterijala u organizam treba u obzir uzeti trošenje materijala koje nastaje uslijed trenja. Veliku ulogu igra klizno trošenje, a najbolji primjer toga su zglobovi ili potpuna zamjena kuka gdje su dvije komponente u pokretu u stalnom dodiru. Kod pacijenata koji imaju ugrađene implantate CoCrMo legure, u prošlosti su prijavljeni slučajevi povećane koncentracije Co ili Cr u krvi i urinu te čak pronađene čestice nanotrošenja. Ove čestice mogu biti toksične pa čak i kancerogene te uzorkovati niz upala organizma u kojem se nalaze. Jedan od načina rješavanja ovog problema je prevlačenje legure prevlakama gdje su se TiN prevlake pokazale kao veoma učinkovite. [32]

Adhezijsko trošenje događa se kada se dvije površine u kontaktu počnu pomicati jedna u odnosu na drugu, što dovodi do pojave adhezije ili mikrozavarivanja na kontaktnim točkama. Kretanje uzrokuje lom spojenih dijelova, što rezultira prijenosom materijala s jedne površine na drugu. Postoje različiti pristupi i uređaji za ispitivanje adhezijskog trošenja materijala, točnije prevlaka, a u ovom radu naglasak je na tribomeru za metodu trošenja klizanjem „prizme po prstenu“. Uređaj je izrađen u sklopu diplomskog rada [33] na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, a prikazan je na slici 4.6. Tribomer mjeri akceleraciju, temperaturu te silu trenja koja nastaje između ispitanih površina.



**Slika 4.6 Tribomer za ispitivanje trošenja klizanjem „prizme po prstenu“ izrađen na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu**

Ispitivanje koje koristi metodu kliznog trošenja poznatu kao "prizma na prstenu" uključuje podvrgavanje prizme, koja služi kao uzorak, konstantnoj sili dok se prsten okreće određenom brzinom. Ova rotacija uzrokuje trenje klizanja između prizme i prstena. Da bi se odredila količina istrošenog materijala na prizmi, mjeri se širina traga istrošenosti na prizmi, dok se istrošenost prstena procjenjuje usporedbom njegove mase prije i poslije ispitivanja. Tijekom pregleda, pomoću senzora sile kontinuirano se mjeri sila trenja potrebna za držanje prizme na mjestu. Prikaz navedenog postupka vidljiv je na slici 4.7 koja prikazuje osnovne komponente ispitnog uređaja zajedno s navedenim silama. [33]



**Slika 4.7 Prikaz ključnih komponenta uređaja za ispitivanje kliznog trošenja 49[33]**

Faktor ili koeficijent trenja, koji je potreban prilikom ispitivanja adhezijskog trošenja, računa se pomoći izraza (2). Faktor trenja prikazuje omjer između tangencijalne sile (sile trenja)  $F_t$  i normalne sile  $N$ , a označava se grčkim slovom  $\mu$ . Kako je u radu već navedeno, koeficijent se kreće u rasponu od 0,6 do 0,8, ali novija istraživanja teže ka njegovom smanjenju uz pomoć PACVD postupka prevlačenja legura. [34]

$$\mu = \frac{F_t}{N}. \quad (2)$$

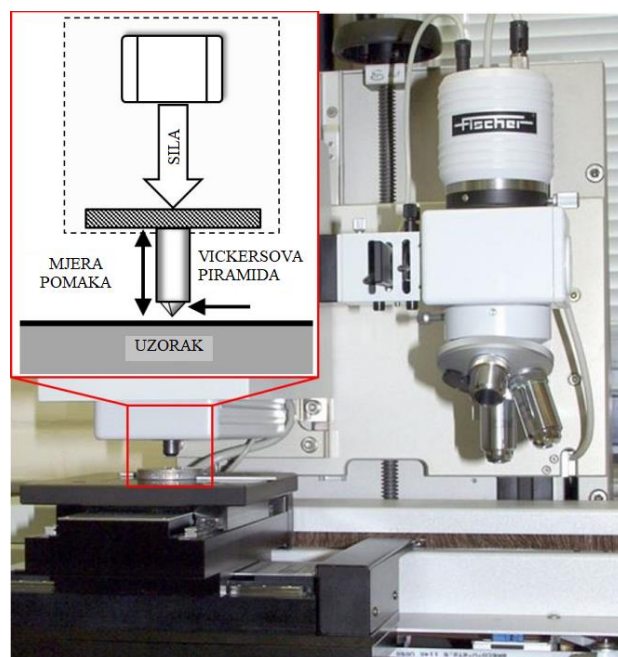
#### 4.5 Mikrotvrdoća i nanotvrdoća prevlake

Pojam tvrdoće odnosi se na svojstvo nekog materijala koje se protivi prilikom zadiranja stranog tijela u njegovu površinu odnosno strukturu. Ispitivanja su podijeljena u tri kategorije prema dubini prodiranja indentora:

- nanotvrdoća – 0,001–1  $\mu\text{m}$
- mikrotvrdoća - 1–50  $\mu\text{m}$
- makrotvrdoća - 50–1000  $\mu\text{m}$ .

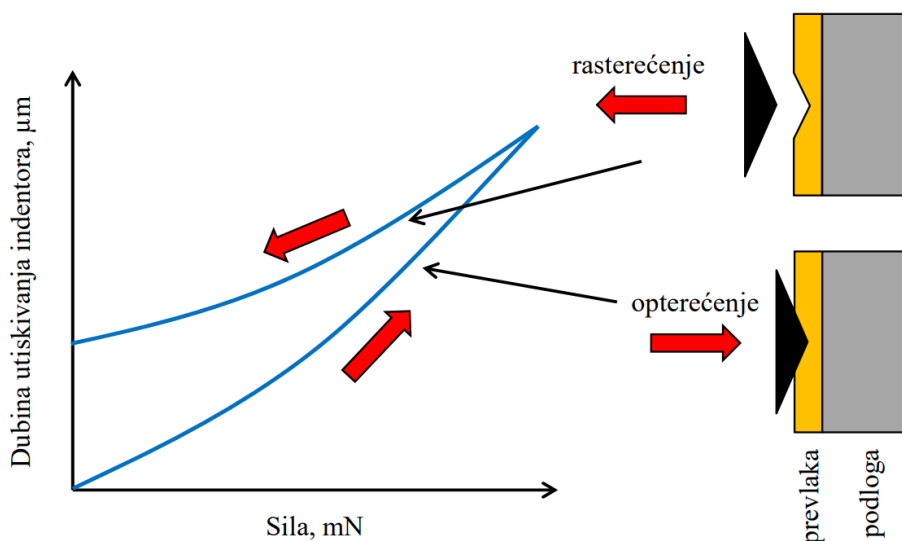
Ispitivanje makrotvrdoće materijala u posljednjim je desetljećima uspješno popraćeno ispitivanjem mikrotvrdoće, a u novije vrijeme i nanotvrdoće. Glavne razlike između mikrotvrdoće

i nanotvrdoće su ljestvice duljine na kojima rade, veličina stvorenih udubljenja i vrsta korištenog utiskivača. Ispitivanje mikrotvrdoće provodi se na mikroskali, koristi veće utiskivače i mjeri veće udubine, dok ispitivanje nanotvrdoće radi na nanoskali, koristi manje utiskivače i mjeri manje udubine. Ispitivanje nanotvrdoće pruža veću preciznost i prikladno je za procjenu materijala na nanoskali, gdje konvencionalno ispitivanje mikrotvrdoće možda neće biti dovoljno. U karakterizaciji tankih prevlaka nanoutiskivanje nudi dvije velike prednosti; da dubinu prodiranja učini dovoljno malom da eliminiira utjecaj materijala za podlogu te da omogući mjerenje širokog spektra mehaničkih svojstava bez uklanjanja tanke prevlake nanešene na osnovni materijal. [35] Ispitivanje nanotvrdoće izvršeno je na uređaju Helmut Fisch Fischerscope H100C, prikazanom na slici 4.8, kojim se ispituje tvrdoća koristeći Vickersovu metodu pomoću piramide napravljene od dijamantnog indentora.



**Slika 4.8** Uređaj Helmut Fisch Fischerscope H100C za ispitivanje tvrdoće prevlaka

U ocjeni mikrotvrdoće i nanotvrdoće prevlaka u skladu s ISO 14577 normom, određivanje veličine tvrdoće uključuje pomno ispitivanje krivulje ovisnosti izvedene iz dubine utiskivanja  $h$  i sile utiskivanja  $F$ . To podrazumijeva bilježenje vrijednosti sile i dubine prodiranja kao funkcija vremena tijekom postupka utiskivanja. Ova metodologija služi kao temeljna komponenta u ocjenjivanju mehaničkih svojstava tvrdih prevlaka. Slika 4.9 prikazuje odnos  $h$  i  $F$  tijekom ispitivanja tvrdoće tankih tvrdih prevlaka. [28]



Slika 4.9 Dijagram ovisnosti dubine utiskivanja indentora o sili [28]

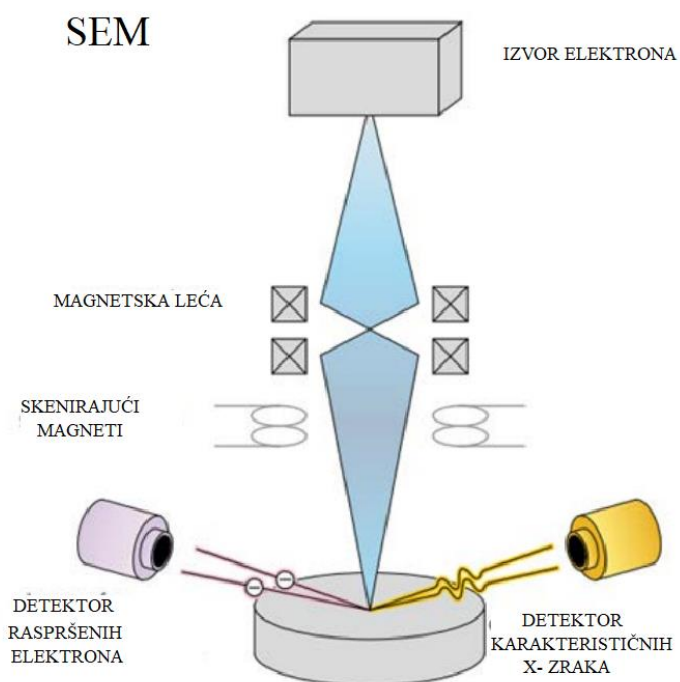
Sa slici 4.9 vidljivo je kako faza opterećenja stvara karakterističnu krivulju koja odražava i elastične i plastične karakteristike materijala ili prevlake koje se ispituju. Ako dođe do plastične deformacije, uočava se jasna krivulja tijekom faze rasterećenja, što ukazuje na elastični oporavak materijala ili prevlake. Važno je da nakon rasterećenja dubina ostaje različita od nule, što ukazuje na trajno udubljenje uzrokovano plastičnom deformacijom. [36]

#### 4.6 Kemijski sastav prevlake

X-zrake su visokoenergetski fotoni koji nastaju uslijed nuklearnog raspadanja to jest kada elektroni u poremećenom ili uzbuđenom atomu prelaze na nižu energetska razinu. Elektroni u atomu imaju diskretne kvantne energetske razine ili orbitale, a ako se pojave praznine u elektronima unutar unutarnjih orbita, raspad ili opuštanje vanjskih elektrona do stabilnog osnovnog stanja rezultira emitiranjem X-zraka. Ovi energetska prijelazi elektrona unutar atoma dovode do emisije oštih linija X-zraka koje su karakteristične za ciljani element i uključeni prijelaz.

Energetsko-disperzijska rendgenska spektroskopija (EDS) omogućuje mjerenje spektra energetska razina i intenziteta X-zraka. Energetski vrhovi EDS-a generiraju se zbog fundamentalnog principa da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koja proizvodi jedinstveni emisijski spektar. Intenziteti X-zraka mogu se djelomično kvantificirati kako bi se dobila općenita procjena udjela elementa u promatranom uzorku odnosno moguće je odrediti kemijski sastav analiziranog materijala. Osim što pruža informacije o kemijskom sastavu glavnih,

najzastupljenijih elemenata materijala, detektira i elemente koji se pojavljuju samo u tragovima što je posebno korisno za određivanje kemijskog sastava nepoznatih uzoraka ili identifikaciju specifičnih elemenata. EDS tehnika se koristi u kombinaciji sa skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) što omogućava povezivanje elementarnih informacija s mikrostrukturom, morfologijom i drugim površinskim obilježjima uzorka. Navedeni postupak analiziranja prikazan je na slici 4.10. [37]



**Slika 4.10 Shematski prikaz principa disperzije X-zraka EDS metodom pomoću SEM-a [38]**

Tehnika analize EDS-a je nedestruktivna što znači da ne oštećuje ili mijenja uzorak tijekom analize. Može se primjenjivati na širokom spektru materijala, uključujući metale, keramiku, polimere i minerale, bez potrebe za složenom pripremom uzorka ili destruktivnim ispitivanjima. EDS pruža i kvalitativne i kvantitativne informacije o elementarnom sastavu uzorka. Kvalitativno, identificira prisutnost određenih elemenata na temelju njihovih karakterističnih spektara emisije X-zraka. Kvantitativno, određuje relativne koncentracije elemenata, omogućavajući izračune postotka ili udjela po težini. [39]

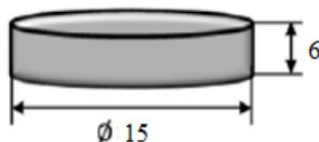
# EKSPERIMENTALNI DIO

## 5. Priprema uzoraka i plan ispitivanja

Kvalitetna priprema uzoraka prije nanošenja prevlaka od iznimne je važnosti jer uvelike utječe na njegova svojstva i kvalitetu prevlačenja kao i na dobivene rezultate provedenih ispitivanja. Priprema diskova i prstena CoCrMo legura koji su PACVD TiN prevučeni te podvrgnuti nizom ispitivanja provedena je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

### 5.1 Strojna obrada uzoraka

Legura CoCrMo s niskim udjelom ugljika ASTM F 1537 tokarenjem je izrezana iz šipke u obliku diska kako bih njezina forma bila prikladna za provedena ispitivanja. Dimenzije dobivene izrezivanjem šipke na male diskove su  $\phi 15 \times 6$  mm što je prikazano na slici 5.1.



Slika 5.1 Dimenzije ispitnog uzorka od CoCrMo legure F 1537

Iz dobivenih diskova također je izrezana i jedna prizma dimenzija 7x7x14 mm koja je namijenjena za ispitivanja faktora trenja i adhezijskog trošenja. Kada je izrezivanjem postignut željeni oblika obratka provodi se brušenje pomoću brusnog papira zrnatosti #1200 te fino brušenje pomoću zrnatosti #4000, a naposljetku i poliranje. Uzorak se zatim stavlja u ultrazvučnu kupku u 70%-tnom alkoholu te je spreman za prevlačenje.





**Slika 5.2 Prsteni izrađeni od legure Ti6Al4V (lijevo) i čelika 100Cr6 s prevlakom PACVD TiN (desno) korišteni za ispitivanja trenja**

Slika 5.2 prikazuje dva obrađena prstena korištena u radu za provedena ispitivanja. Lijevi prsten srebrne boje obrađen je tokarenjem i kružnim brušenjem iz legure Ti6Al4V te je poliran i ultrazvučno očišćen u 70%-tnoj otopini alkohola. Desni prsten na slici 5.2 prikazan je u već prevučenom stanju, ali je prvotno kupljen kao standardni 100Cr6 prsten za igličasti ležaj, ultrazvučno očišćen te nakon toga podvrgnut toplinskoj obradi.

### **5.2 Toplinska obrada uzoraka**

Odabrani postupak toplinske obrade je PACVD TiN postupak prevlačenja, opisan u teorijskom dijelu rada, na industrijskoj peći marke Rübiger koja je prikazana na slici 5.3. Uzorci prevučeni PACVD TiN prevlakom su nakon prevlačenja još jednom brušeni pomoću brusnog papira zrnatosti #1200.

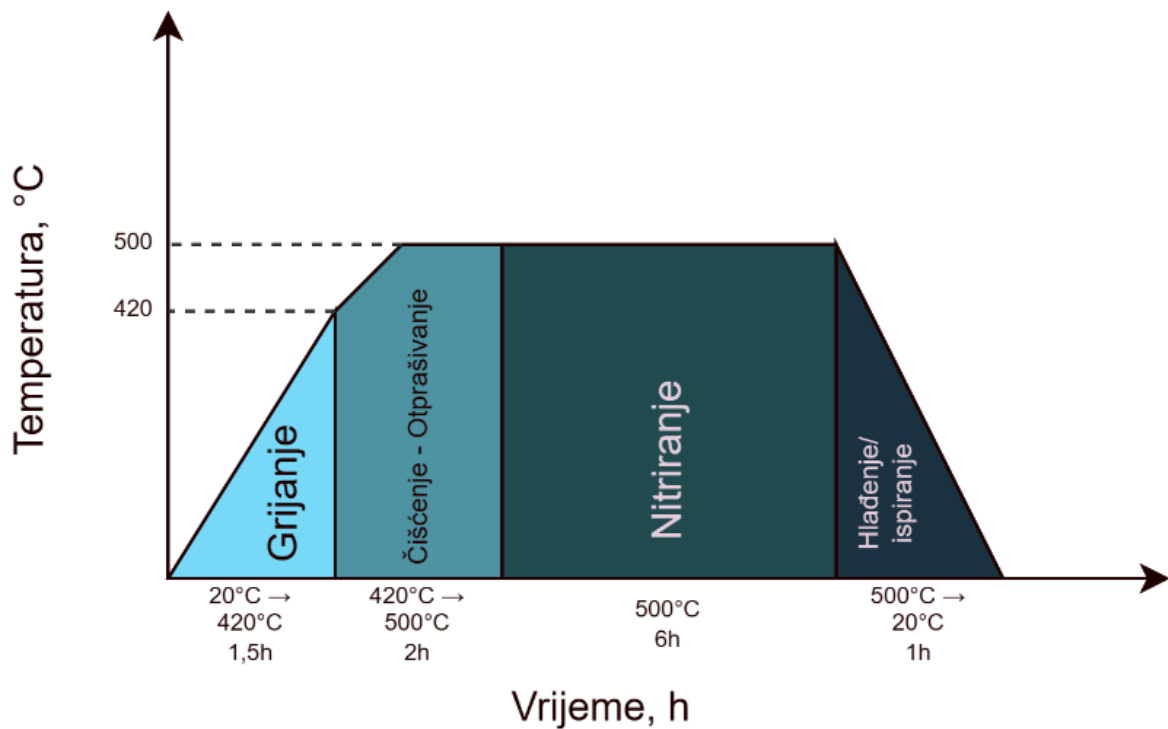


Slika 5.3 Rübige industrijska peć na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

Parametri PACVD prevlačenja na pripremljenim uzorcima prikazani su u tablici 5.1, a dijagram postupka prevlačenja na slici 5.4. Prevlačenju su podvrgnuti diskovi i prizme CoCrMo legure te 100Cr6 prsten.

Tablica 5.1 Parametri postupka PACVD prevlačenja

Napon generatora plazme	500 V
Snaga plazme	1650 V
Ukupni tlak	2 mbar
Temperatura prevlačenja	500 C
Vrijeme taloženja	4,5 h
Udio Ar	10 l/h
Udio H <sub>2</sub>	140 l/h
Udio N <sub>2</sub>	15 l/h
Udio TiCl <sub>2</sub>	3 l/h



Slika 5.4 Dijagram postupka prevlačenja uzoraka A i B s prevlakom TiN

### 5.3 Plan ispitivanja

Nakon izvršene pripreme uzoraka i postupka TiN prevlačenja slijedi njihova raspodijela po skupinama radi preglednosti provedenih istraživanja. Uzorci podvrgnuti ispitivanju su:

- **Uzorak A**- ASTM F 1537 disk prevučen PACVD TiN prevlakom
- **Uzorak B**- prsten NTN 1R30X35X17 od čelika 100Cr6 prevučen prevlakom PACVD TiN
- **Uzorak C**- prsten od legure Ti6Al4V
- Daljnja ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje će se provoditi za dva slučaja triboparova:
  - **AB**- tribopar prstena i prizme prevučeneh PACVD TiN prevlakom, odnosno uzoraka **A** i **B**
  - **AC**- tribopar od prevučene PACVD TiN prizme i neprevučene čeličnog prstena, odnosno uzoraka **A** i **C**

## 6. Rezultati ispitivanja

Provedena je karakterizacija biomedicinske legure CoCrMo i nanese TiN prevlake na uzorcima **A**, **B** i **C** putem analize hrapavosti, mikrotvrdoće, debljine i adhezivnosti prevlake, kao i procjene otpornosti na adhezijsko trošenje.

### 6.1 Rezultati ispitivanja hrapavosti

Analiza površinske hrapavosti uzorka je izvršena na uređaju s ticalom u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanje je provedeno na uzorku **A** i **B** biomedicinske legure CoCrMo s niskim udjelom ugljika, koji je bio podvrgnut PACVD postupku s primjenom TiN prevlake te na prstenu od legure Ti6Al4V, odnosno uzorku **C**. Usporedba rezultata provedenih ispitivanja su brojčano prikazana u tablici 6.1.

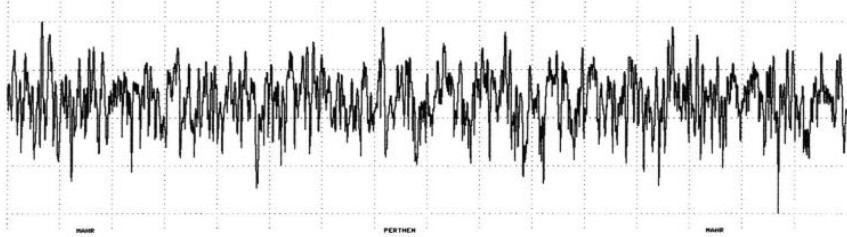
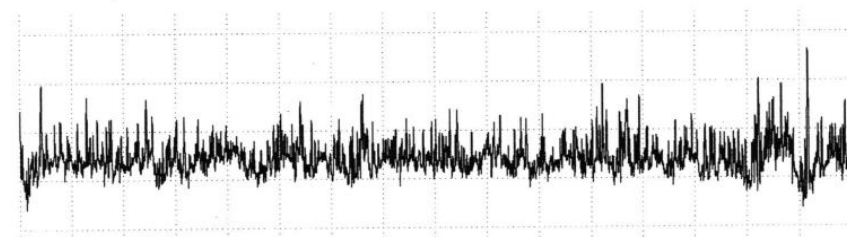
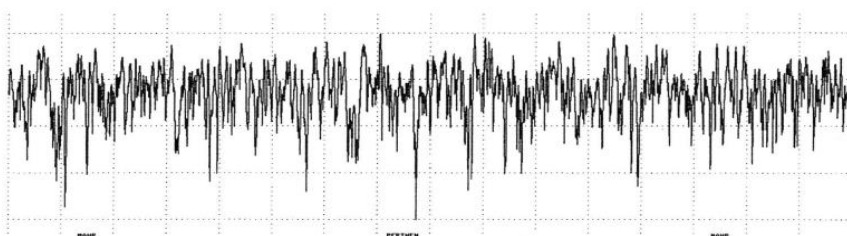
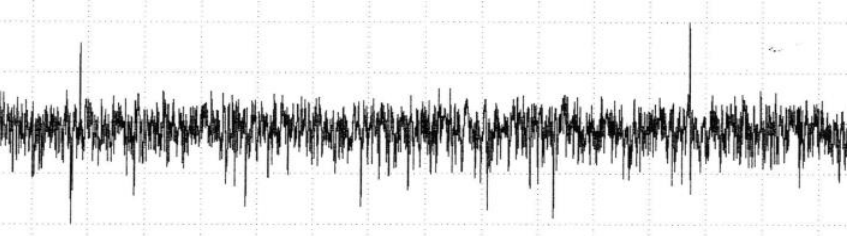
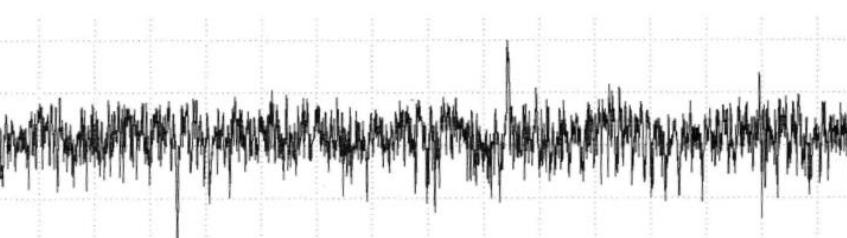
**Tablica 6.1 Amplitudni parametri ispitivanja hrapavosti uzorka A, B i C**

Srednje vrijednosti amplitudnih parametara [ $\mu\text{m}$ ]	Ispitani uzorak				
	Neprevučeni uzorak <b>A</b>	PACVD TiN prevučeni uzorak <b>A</b>	Neprevučeni uzorak <b>B</b>	PACVD TiN prevučeni uzorak <b>B</b>	Uzorak <b>C</b>
$R_a$	$0,053 \pm 0,034$	$0,08 \pm 0,054$	$0,032 \pm 0,022$	$0,048 \pm 0,029$	$0,124 \pm 0,068$
$R_z$	$0,423 \pm 0,255$	$0,832 \pm 0,464$	$0,338 \pm 0,124$	$0,486 \pm 0,274$	$1,231 \pm 0,656$
$R_p$	$0,283 \pm 0,135$	$0,742 \pm 0,384$	$0,092 \pm 0,071$	$0,43 \pm 0,205$	$1,231 \pm 0,590$

Usporedbom dobivenih rezultata vidljivo je povećanje hrapavosti uzoraka **A** i **B** nakon TiN prevlačenja što se objašnjava pojavom stvaranja prevlake. Također se kao razlog pojave povećanja hrapavosti uzima i završna obrada uzorka brušenjem, koja je puno finije kvalitete obrade prilikom pripreme uzorka **A** i **B**. Prilikom pripreme je brušenje izvršeno pomoću brusnog papira zrnatosti #4000, a nakon što je postupak prevlačenja završen TiN prevlaka se završno brusi pomoću brusnog papira zrnatosti #1200.

Slike profila hrapavosti prikazane u tablici 6.2 prikazuju popunjavanje dolova i brjegova pomoću TiN prevlake te uspostavljanje nove topografije koja je karakteristična za PACVD prevlake.

Tablica 6.2 Profili hrapavosti ispitanih uzoraka

<p>Neprevučeni uzorak <b>A</b></p>	 <p>R PROFIL LC GS 0.250 MM VER 0.165 YM HOR 78.13 YM</p>
<p>PACVD TiN prevučeni uzorak <b>A</b></p>	 <p>R PROFIL LC GS 0.800 MM VER 0.500 YM HOR 250.0 YM</p>
<p>Neprevučeni uzorak <b>B</b></p>	 <p>R PROFIL LC GS 0.250 MM VER 0.116 YM HOR 78.13 YM</p>
<p>PACVD TiN prevučeni uzorak <b>B</b></p>	 <p>R PROFIL LC GS 0.800 MM VER 0.245 YM HOR 250.0 YM</p>
<p>Uzorak <b>C</b></p>	 <p>R PROFIL LC GS 0.800 MM VER 0.603 YM HOR 250.0 YM</p>

Rezultati mjerenja amplitudnih parametara hrapavosti prikazuju povećanje njihovih vrijednosti nakon PACVD TiN prevlačenja u iznosu od:

- $R_a$  se povećao za 50% kod uzorka **A** i **B**
- $R_z$  se povećao za 97% kod uzorka **A** i 44% kod uzorka **B**
- $R_p$  se povećao za 162% kod uzorka **A** i 367% kod uzorka **B**

Iz priložene tablice 6.1 očitava se najveća vrijednost parametra  $R_a=124$  nm, koja pripada prstenu od legure Ti6Al4V, odnosno uzorku **C**. Obzirom da je srednja aritmetička vrijednost apsolutnih odstupanja profila najveća za uzorak **C** može se koristiti kao referentna za zaključak da veličine ovih vrijednosti spadaju u kategoriju nanohrapavosti jer su sve manje od 200 nm. Ova vrsta površinske teksture demonstrira povoljna svojstva za implantate u kontinuiranoj interakciji s okolišem radi smanjenja trenja, istovremeno sprječavajući prijanjanje bakterija što je iznimno značajno. Nanostruktura površine pokazuje nedvojbene pozitivne učinke na biološka svojstva stanica, uključujući staničnu adheziju, proliferaciju i ekspresiju funkcionalnih proteina.

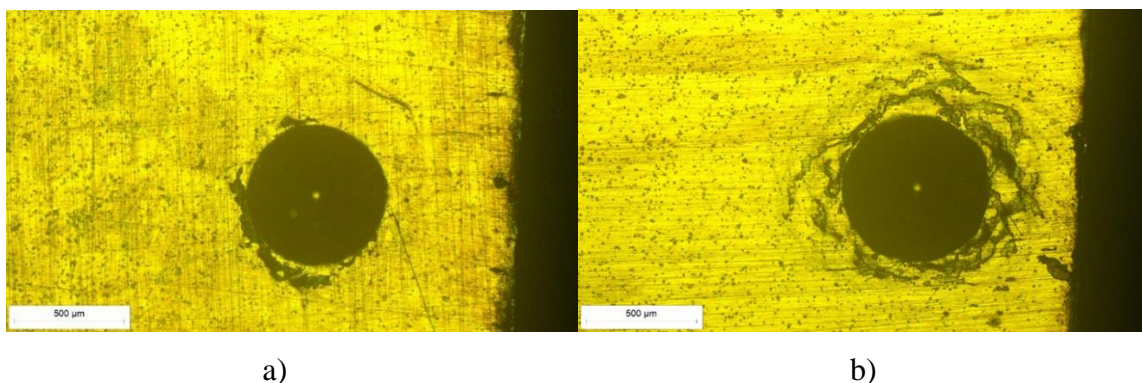
## 6.2 Ispitivanje prionjivosti prevlake TiN

Ispitivanje adhezivnosti, odnosno prionjivosti TiN prevlake na prizmi od ASTM F 1537 legure, provedeno je u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Slika 6.1 prikazuje INSIZE uređaj za ispitivanje tvrdoće Rockwell C metodom koja se temelji na utiskivanju dijamantnog stošca pod opterećenjem od 1471 N.



Slika 6.1 a) INSIZE uređaj za ispitivanje tvrdoće Rockwell C metodom na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, b) Detalj prikaza ispitivanja uzorka A

Pomoću uređaja prikazanog na slici 6.1 prikazan je postupak utiskivanja dijamentnog indentora kojim je probijena barijera prevlake. Postupak je ponavljan dva puta na dva različita mjesta ispitanog uzorka **A** zbog mogućnosti usporedbe preciznosti ispitivanja. Slika 6.2 prikazuje rezultate dobivene Rockwell C metodom ispitivanja adhezivnosti uvećane na svjetlosnom mikroskopu.



**Slika 6.2** Otisci indentora Rockwell C u prevlaci PACVD TiN na uzorku **A**: a) otisak A1; b) otisak A2

Vidljivo je kako otisak A1, na slici 6.2, pokazuje nešto bolji rezultat adhezivnosti od otiska A2. Oba otiska zadovoljavajuće su adhezivnosti gdje su vidljive mikropukotine s naznakama delaminacije na uzorku A1 te ponešto većom pojavom delaminacije na otisku A2. Vrijednost otiska A1 procjenjuje se na vrijednost HF2, a vrijednost otiska A2 na vrijednost HF3. Ovi rezultati govore kako TiN prevlaka, nanescna na CoCrMo leguru PACVD postupkom, zadovoljava adhezivnost. Unatoč zadovoljavanja potreba adhezivnosti prevlake, poželjno je dobiti što bolje rezultate i težiti ka vrijednosti HF1 te poboljšati uzročnike dobivenih rezultata nižih vrijednosti.

### 6.3 Ispitivanje debljine prevlake

Ispitivanje debljine PACVD TiN prevlake na uzorku **A** provedeno je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za inženjerstvo površina. Ispitivanje je provedeno na kalotesteru TRIBOtechnic koji je prikazan na slici 6.3.



**Slika 6.3** Kalotest TRIBOtechnic u Laboratoriju za inženjerstvo površina

Za ispitivanje uzorka **A** od legure ASTM F 1537 prevučene TiN prevlakom odabrana je kuglica promjera 20 mm te se ispitivanje provodilo 30 sekundi brzinom kuglice od 400 okretaja u minuti. S obzirom da je sama kuglica mekša od TiN prevlake, kako bi došlo do trošenja materijala dodavana je dijamantna emulzija sa srednjim promjerom dijamantnih zrna 1  $\mu\text{m}$ . Kuglica je postavljena pod kutom od  $75^\circ$  u odnosu na ispitani uzorak **A** te je sam postupak ispitivanja, uz dodavanje emulzije, prikazan na slici 6.4.





**Slika 6.4 Ispitivanje debljine prevlake TiN kalotestom**

Ispitivanje je provedeno na dva različita mjesta uzorka **A**, a jedan od primjera je prikazan na slici 6.5.



**Slika 6.5 Otisak kuglice nakon provedenog kalotesta**

Mjereni su horizontalni i vertikalni promjeri otiska kalote zbog nepravilnosti dobivenog oblika, a zatim su njihove izmjerene vrijednosti prikazane u tablici 6.3.

Tablica 6.3 Usporedba vanjskih i unutarnjih promjera otiska kalote na uzorku A

	$D$ - vanjski promjer, $\mu\text{m}$	$d$ - unutarnji promjer, $\mu\text{m}$
1.	762,67	676,07
2.	878,96	778,91
3.	750,27	625,13
4.	679,24	559,48
Srednja vrijednosti:	$\bar{D}$ , $\mu\text{m}$	$\bar{d}$ , $\mu\text{m}$
$\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 D_i/d_i$	$767,785 \pm 71,647$	$659,898 \pm 80,184$

Srednje vrijednosti traga trošenja izračunate su pomoću izraza (3):

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3)$$

Dobivene srednje vrijednosti ubacuju se u izraz (1) za izračunavanje debljine prevlake te se dobiva sljedeća vrijednost:

$$e = \frac{767,785^2 - 659,898^2}{8 \cdot 1 \cdot 10^4} \quad (4)$$

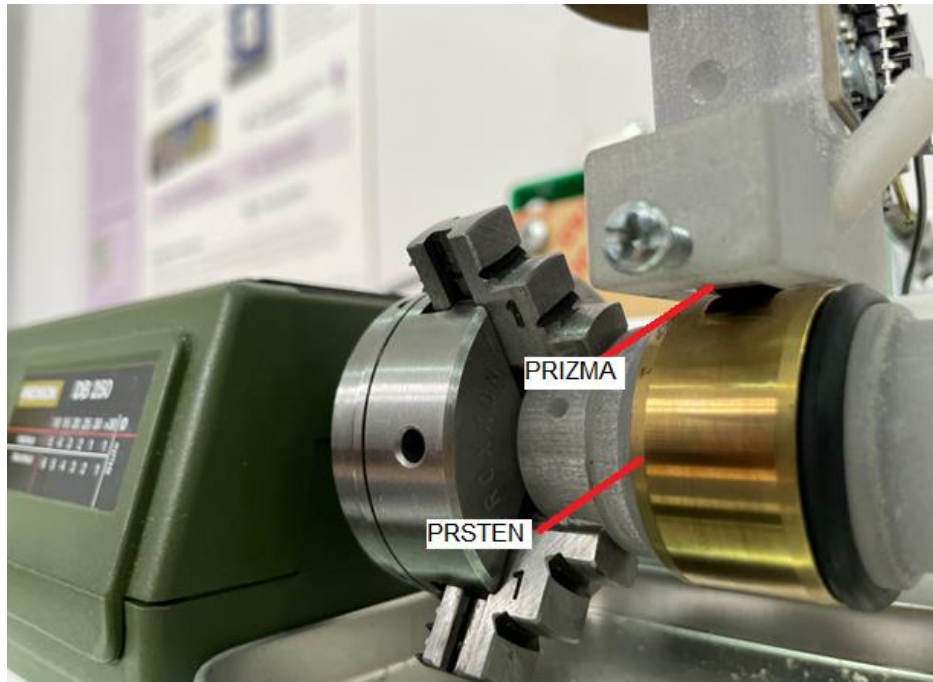
$$e = 1,925 \mu\text{m}. \quad (5)$$

Debljina TiN prevlake iznosi približno  $2 \mu\text{m}$  što ju svrstava u zadovoljavajuće prevlake s obzirom da njihov raspon varira od  $0,4 \mu\text{m}$  pa do  $3 \mu\text{m}$ . Prevlaka je pogodna za daljnja ispitivanja tvrdoće jer podloga neće utjecati na rezultate ispitivanja zbog dovoljne debljine nanosene TiN prevlake.

#### 6.4 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

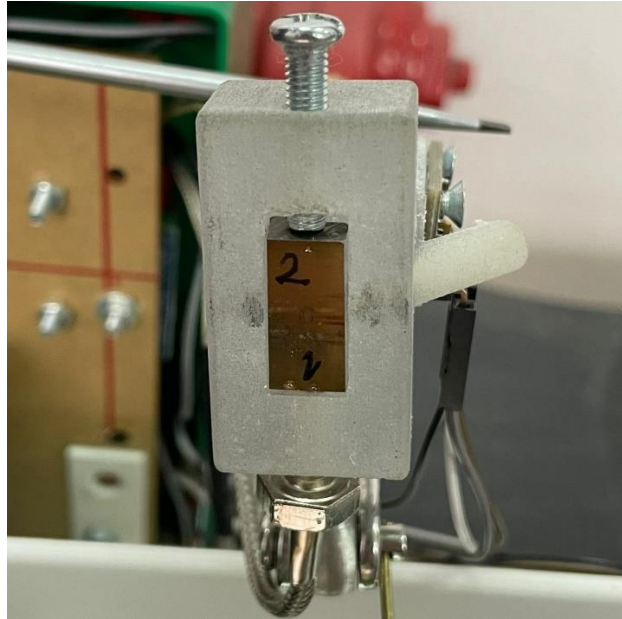
Ispitivanje na adhezijsko trošenje provedeno je u Laboratoriju za inženjerstvo površina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje na tribomeru „prizma po prstenu“ koji je opisan u teorijskom dijelu rada. Brzina vrtnje prstena na uređaju iznosi približno 1200 o/min u uvjetima suhog trenja, a ispitani triboparovi su **AB** i **AC** opisani u planu ispitivanja.

Prikaz provedenog ispitivanja gdje su isti materijali u dodiru za slučaj **AB** može se vidjeti na slici 6.6.



**Slika 6.6 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje za tribopar AB**

Ispitivanje se provodilo na jednoj prizmi (uzorak **A**) koja se okretala prilikom izmjene prstena te je brojevima 1 i 2 naznačeno koji prsten je bio u dodiru s kojim dijelom prizme. Brojem 1 je označen dio prizme za slučaj ispitivanja tribopara **AB**, a brojem 2 je označen dio prizme za slučaj ispitivanja tribopara **AC**. Ispitana prizma sa naznačenim brojevima prikazana je na slici 6.7.



Slika 6.7 Ispitana prizma (uzorak A) sa oznakama mjesta ispitivanja

#### 6.4.1 Ispitivanje faktora trenja

Faktor trenja računa se pomoću izraza (2) prikazanog u teorijskom dijelu rada prema kojem je potrebno saznati normalnu i tangencijalnu silu ispitanih komponenti. Masa držača uzorka zajedno s utezima u pokusima iznosila je 330 grama, odnosno normalna sila za izračun faktora trenja računa se prema izrazu (6):

$$N = m \cdot g \quad (6)$$

Gdje je:

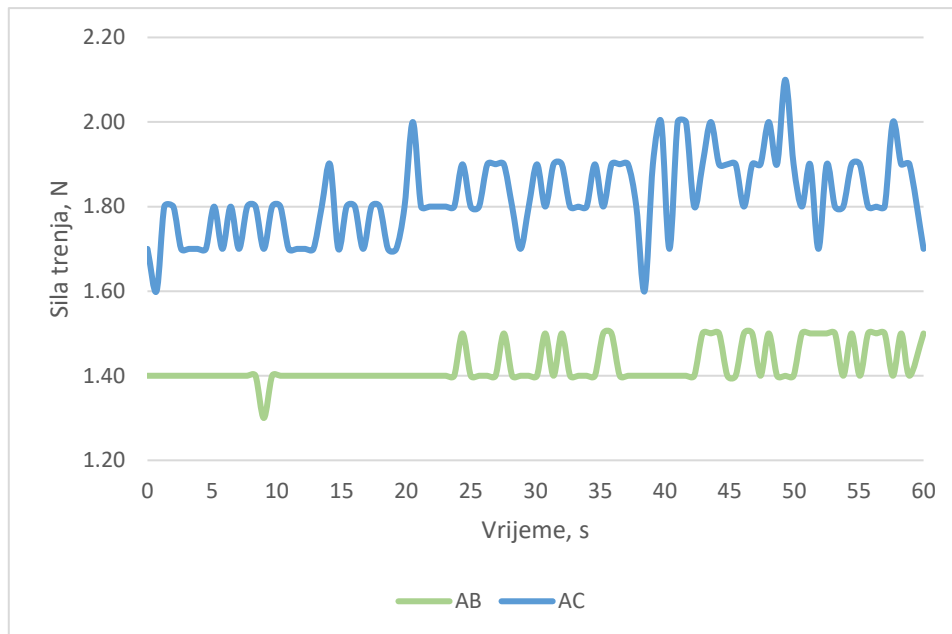
- $N$ , N- normalna sila
- $m$ , kg- masa držača uzorka zajedno s utezima
- $g$ ,  $m/s^2$ - gravitacijsko ubrzanje čija se vrijednost uzima kao  $9,81 m/s^2$

Prema navedenom izrazu (6) vrijednost normalne sile za triboparove **AB** i **AC** iznosi:

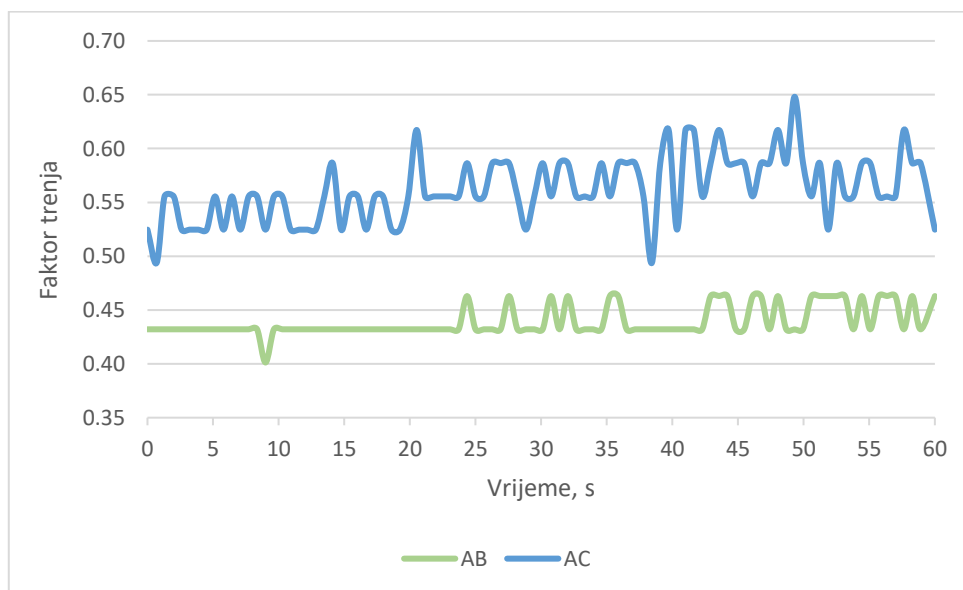
$$N = 0,33 \cdot 9,81 \quad (7)$$

$$N = 3,24 \text{ N.} \quad (8)$$

Ispitivanje se provodilo 60 sekundi za oba slučaja te je prosječna temperatura za tribopar **AB** tijekom ispitivanja iznosila  $29,94\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a za tribopar **AC** iznosila je  $28,96\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Slika 6.8 i slika 6.9 prikazuju usporedbu sile trenja za triboparove **AB** i **AC**, odnosno faktora trenja dobivenog iz izraza (2) u koji je ubačena izračunata vrijednost normalne sile i ispitivanjem dobivene vrijednosti tangencijalne sile.



**Slika 6.8 Sila trenja ovisna o vremenu ispitivanja za triboparove AB i AC**



**Slika 6.9 Faktor trenja ovisan o vremenu ispitivanja za triboparove AB i AC**

Iz priloženih slika vidljivo je kako tribopar **AB**, kod kojeg je isti materijal u dodiru (PACVD TiN prevlake), ima manje oscilacije kod mjerenja faktora trenja. Prosječne vrijednosti ispitanih uzoraka dobivene provedenim ispitivanjem na tribomeru dane su u tablici 6.3.

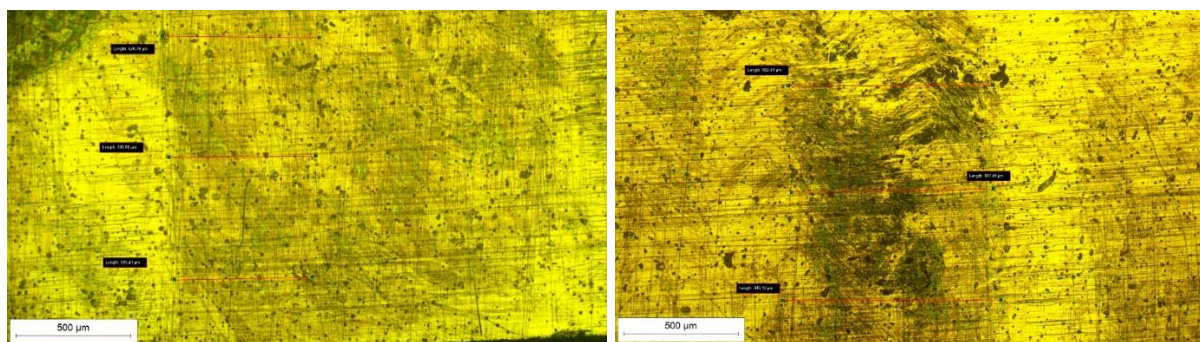
**Tablica 6.3 Usporedba dobivenih rezultata mjerenja tribomerom za slučaj AB i AC**

Oznaka ispitivanja	Sila trenja, N	Koeficijent trenja	Temperatura, C°	Brzina, o/min
AB	1,423	0,439	29,94	1192
AC	1,821	0,562	28,96	1173

Uzorak **AC**, odnosno tribopar različitih materijala u dodiru ima veće vrijednosti trenja za 28% od tribopara **AB**, istih dodirnih površina što je očekivani rezultat obzirom da je profil hrapavost površine **C** najvećeg iznosa. Temperature su približno iste, a brzina okretaja prati zadanu vrijednost u iznosu od 1200 o/min.

#### 6.4.2 Ispitivanje traga trošenja

Trag trošenja na ispitanoj prizmi prikazan je pomoću svjetlosnog mikroskopa što je prikazano na slici 6.10, a dobivene vrijednosti ispisane su u tablici 6.4.



a)

b)

**Slika 6.10** Trag trošenja na prizmi za slučaj a) AB i b) AC

Tablica 6.4 Usporedba širine traga trošenja za triboparove AB i AC

Redni broj ispitivanja	Širina traga trošenja, $\mu\text{m}$	
	AC	AB
1.	344,8	892,41
2.	358,32	881,49
3.	374,56	949,19
4.	678,97	766,66
5.	636,86	828,96
6.	595,41	665,41
7.	490,82	857,05
8.	495,87	784,13
9.	482,71	545,07
10.	480,26	496,05
Srednja vrijednost:	$493,86 \pm 86,34$	$766,64 \pm 118,68$

Uspoređujući slike očito je kako je trag trošenja slabiji za slučaj **AB**, a brojčane vrijednosti to i potvrđuju. Trag trošenja čeličnog prsten i prizme prevučene TiN prevlakom (**AC**) 55,23% je veći od traga trošenja nastalog na triboparu istih TiN prevlaka (**AB**). Manji trag trošenja upućuje na veću otpornost adhezijskom trošenju što ide u prilog poboljšanju triboloških svojstava osnovne legure prevlačenjem PACVD TiN prevlakom.

### 6.5 Ispitivanje nanotvrdoće

S obzirom da debljina prevlake nanosena PACVD postupkom iznosi približno 2  $\mu\text{m}$ , odabrana kategorija ispitivanja tvrdoće je u rasponu 0,001–1  $\mu\text{m}$ , odnosno ispitivanje nanotvrdoće. Prodiranje u prevlaku ne smije biti dublje od jedne desetine njezine debljine što znači da indentor maksimalno smije prodrijeti 0,2  $\mu\text{m}$  kako podloga ne bi utjecala na rezultate ispitivanja.

Ispitivanje je provedeno na Institutu Jozef Stefan u Sloveniji na uređaju Fischerscope H100C. Provedena su ispitivanja s tri različite sile utiskivanja u iznosima od 10 mN, 25 mN i 50 mN, ali je jedino ispitivanje od 10 mN uzeto u obzir s obzirom da je jedino zadovoljilo dozvoljenu dubinu prodiranja u prevlaku. Dobivene vrijednosti ispitivanja prikazane su u tablici 6.5.

**Tablica 6.5 Usporedba srednjih vrijednosti tvrdoće i pomaka ispitane prevlake uzorka A pri utiskivanju od 10 mN**

Redni broj ispitivanja	Tvrdoća po Vickersu, HV	Dubina prodiranja, $\mu\text{m}$
1.	2201,52	0,1800
2.	2276,11	0,1768
3.	2487,56	0,1719
Srednja vrijednost	$2321,73 \pm 110,553$	$0,1762 \pm 0,00289$

Dobiveni rezultati su zadovoljavajući i gledaju se kao stvarna vrijednost tvrdoće s obzirom da su dubine prodiranja manje od jedne desetine debljine PACVD TiN prevlake nanese na ASTM F 1537 leguru. Vrijednosti tvrdoće biomedicinske CoCrMo legure približno iznosi 300 HV što znači da se nanošenjem TiN prevlake tvrdoća povećava i do 7,7 puta.

### 6.6 Ispitivanje kemijskog sastava prevlake PACVD TiN metodom EDS

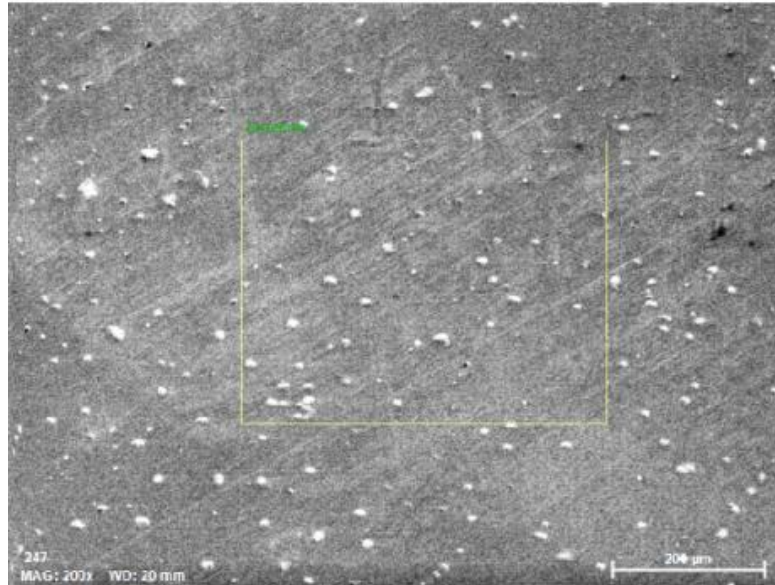
Kemijski sastav PACVD TiN prevlake na uzorku A ispitan je EDS metodom na SEM-u na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu u Laboratoriju za materijalografiju. Slika 6.11.a. prikazuje jedno od odabranog područja na kojem je provedeno EDS mapiranje na kojoj su vidljive „nesavršenosti“ PACVD postupka prevlačenja u obliku bijelih točkica formiranih od mikrokapljica nastalih tijekom postupka taloženja prevlake.

Slika 6.11.b. prikazuje spektrogram kemijskog sastava prevlake na kojoj se pojedini elementi ukazuju ovisno o jačini energije kojoj su izloženi, a dobivene vrijednosti brojčano su prikazane u tablici 6.6.

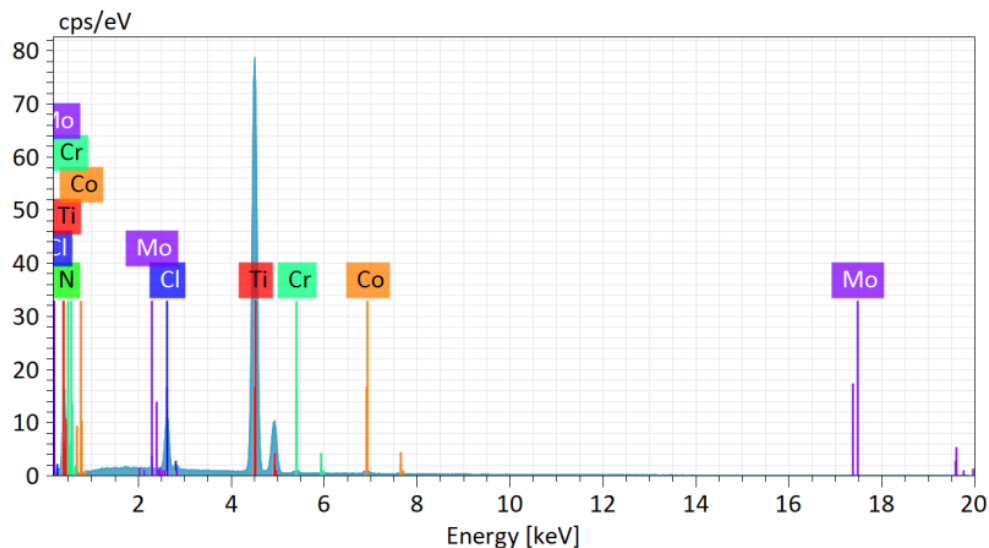
**Tablica 6.6 Udio kemijskih elemenata u TiN prevlaci uzorka A**

Kemijski element	N	Cl	Ti	Cr	Co	Mo
Udio u masi, %	20,92	4,32	70,74	0,62	1,38	0,03





a)



b)

**Slika 6.11 EDS analiza uzorka A: a) mjesto EDS mapiranja na uzorku A, b) spektrogram elemenata prisutnih u PACVD TiN prevlaci**

Najveći udio prevlake zauzimaju kemijski elementi Ti i N u omjeru 3,4:1 popraćeni niskim udjelom klora u iznosu od 4,32% koji je rezultat korištenja prekursora  $\text{TiCl}_4$  u PACVD postupku. Udio klora u prevlaci je zadovoljavajuće vrijednosti te provedena istraživanja navode kako klor utječe na smanjenje koeficijenta trenja u niskim udjelima do 5% kemijskog sastava TiN prevlake. Nezamjetno mali udjeli Co, Cr i Mo upućuju na mogućnost prodora EDS metode do osnovnog materijala ili „nesavršenost“ procesa PACVD prevlačenja.

## 7. Zaključak

U svrhu ispitivanja mehaničkih i triboloških svojstva PACVD TiN prevlake nanese na ASTM F 1537 leguru proveden je niz ispitivanja na prevučenoj i neprevučenoj leguri kako bi se usporedbom rezultata procijenila učinkovitost navedenog postupka prevlačenja. Provedena je i karakterizacija same prevlake kako bi se ustvrdila njezina svojstva i kvaliteta pripreme uzorka.

Debljina prevlake približno iznosi 2  $\mu\text{m}$  te iako je ona zadovoljavajućeg iznos preporuča se daljnje istraživanje na prevlakama većih iznosa te usporedba njihovih svojstava. Prionjivost prevlake utvrđena je Rockwell C metodom ispitivanja tvrdoće te se nanese prevlaka pokazala zadovoljavajućom kao i sama priprema uzorka prije PACVD postupka. EDS metodom dobiven je povoljan omjer titana i dušika te udio klora manji od 5% koji u tom rasponu utječe na smanjenje faktora trenja. Faktor trenja kod ispitanog tribopara AB, sastavljenog od materijala prevučenog istom TiN prevlakom, iznosi 0,439 u suhim uvjetima bez dodavanja fiziološke otopine. Rezultati tribopara AB pokazali su se povoljnima za ugradnju u područja ljudskog tijela sa kliznim kontaktom kao što su koljena i kukovi. Utjecaj na nizak koeficijent trenja ima površinska hrapavost prevlake koja je svrstana u kategoriju nanohrapavosti. Navedena kategorija također pridonosi smanjenju mogućnosti prijanjanja bakterija što je veoma bitan faktor prilikom odabira biomaterijala koji će se ugraditi u živi organizam.

Nanošenjem TiN prevlake utvrđeno je povećanje tvrdoće materijala i do 7,7 puta što je pozitivna pojava kod poboljšanja otpornosti na trošenje materijala te se samim time povećava vijek trajanja implantata. Odlična otpornost na adhezijsko trošenje potvrđena je i manjim tragom trošenja tribopara AB u usporedbi sa triboparom AC što pridonosi poboljšanju triboloških svojstava osnovne legure prevlačenjem PACVD TiN prevlakom. Prevlačenjem biotolerantne CoCrMo legure biokompatibilnom TiN prevlakom koja je u izravnom dodiru sa okolnim tkivom pospješuje se sveukupna biokompatibilnost implantata.

Uzevši u obzir dobivene vrijednosti rezultata zaključuje se da je prevlačenje CoCrMo legure TiN prevlakom poželjan proces uz potrebna daljnja ispitivanja i optimizaciju parametara postupka prevlačenja. Preporuča se provedba elektrokemijskih i korozijskih ispitivanja te mehanička i tribološka ispitivanja prevučenih i neprevučenih uzoraka od CoCrMo legure uz dodavanje fiziološke otopine, odnosno simulacija stvarnih uvjeta u kojima je materijal ugrađen.

## LITERATURA

- [1] S. Mihai, V. Filip: *Aspects of orthopedic implants and prostheses. Materials. Processing technologies*, The Scientific Bulletin of VALAHIA University- MATERIALS and MEDHANICS, pp. 101-106, 2012.
- [2] Dr.sc. Darko Landek, dr.sc. Suzana Jakovljević: *Materijali i prevlake u medicini*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2021./22.
- [3] M.A. Hussein, A.S. Mohammed, N. Al-Aqeeli: *Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review*, Materials, pp. 2750-2768, 2015.
- [4] A. Bordin, A. Ghiotti, S. Bruschi, L. Facchini, F. Bucciotti: *Machinability Characteristics of Wrought and EBM CoCrMo Alloys*, Procedia CIRP, pp. 89-94, 2014.
- [5] J.Jačan, T.Horvat; *Poboljšanje svojstava biomedicinske legure ASTM F 1537 nanošenjem biokompatibilne PACVD TiN prevlake*, Rektorova nagrada, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2017.
- [6] United State Patent, Fehring et al.; US 6,773,520 B12004, 2004.
- [7] J.Jačan: *Ispitivanje svojstva prevlake PACVD TiN na biomedicinskoj leguri ASTM F 1537*, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2017.
- [8] N.Contuzzi, G. Casalino, A.Boccaccio, A. Ballini, I.A.Charitos, L. Bottalico, L. Santacroce: *Metals Biotribology and Oral Microbiota Biocorrosion Mechanisms*, J Funct Biomater, Italy, pp. 1-17, 2022.
- [9] M.Niinomi: *Titanium- Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone*, International Journal of Biomaterials, pp. 1-10, 2011.
- [10] S. Mandl: *Increased biocompatibility and bioactivity of surfaces after energetic PVD surface treatments*, Revista Brasileira de Aplicacoes de Vacuo, v. 29, pp. 1-9, Leipzig, Germany, 2010.
- [11] A. Bandyopadhyay, I. Mitra, S. B. Goodman, M. Kumar, S. Bose: *Improving biocompatibility for next generation of metallic implants*, Progress in Materials Science, vol.133,pp. 1-36, 2022.
- [12] M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, K. Wagatsuma, A. Chiba: *Microstructures and Mechanical Properties of Biomedical Co-29Cr-6Mo-0.14N Alloys Processed by Hot Rolling*, Metallurgical and Materials Transactions, vol. 34A, pp. 3108-3119, 2012.

- [13] Medical expo: Three-compartment knee prosthesis, <https://www.medicalexpo.com/prod/zimed-medical/product-128975-993084.html>, 2.7.2023.
- [14] R. Liu: *Surface Modification of ASTM F- 1537 Co-Cr Alloy by Low Temperature Plasma Surface Alloying*, Master of Research, Birmingham 2013.
- [15] K.N. Strafford: *Tribological properties of coatings- expectations, performance and the design dilemma*, Surface and Coatings Technology, vol. 81, pp. 106-117 1996.
- [16] I. Mrkvič, T. Szotkowski, A. Slaninkova, T. Jurga: *High- Efficiency of PVD Coating Process by Applying an Additional Rotation*, Article coatings, University of Ostrava, 2022.
- [17] K.P.Kapadne, K.P.Vanarase, Y.M. Wadbudhe, V.A.Alone : *Plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD)*, 2018.
- [18] S. Kovačić: *Tribologija i inženjerstvo površina- vježbe*, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, 2016./2017.
- [19] M.H. Struszczyk, A.K Puszkarz, M. Miklas, B.W. Halgas, M. Cichecka, W.U. Domagalla, I. Krucinska: *Performance Stability of Ballistic Para- Aramid Woven Fabrics Modified by Plasma- Assisted Chemical Vaporu Deposition (PACVD)*, Fibres and Textiles in Eastern Europe, pp. 92-97, 2016.
- [20] C.Taschner, B. Ljungberg, V. Hoffmann, C. Vogt, A. Leonhardt: *Deposition of TiN, TiC and Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings by pulsed d.c. plasma enhanced chemical vapour deposition methods*, Germany, Surface and Coatings Technology, pp. 823-828, 2001.
- [21] M. Raoufi: *The correlation between tribological properties of nanostructure TiN coatings and deposition process parameters in PACVD system*, RevistaMateria, vol.22, Iran, 2017.
- [22] E. Badisch, M. Stoiber, G.A. Fontalvo, C. Mitterer: *Low- friction PACVD TiN coatings: influence of Cl- content and testing conditions on the tribological properties*, Surface and Coatings Technology, pp. 450-454, 2003.
- [23] A.L. Paschoal, E.C. Vanâncio, L.C. Cana, O.L. da Silva, D. Huerta-Vilca, J. M. Ade: *Metallic biomaterials TiN-coated: Corrosion analysis and biocompatibility*, Artif Organs, pp. 461-464, 2003.
- [24] R.P. van Hove, I.N. Sierevelt, B.J. van Royen, P.A. Bolte: *Titanium- Nitride Coating of Orthopaedic Implants*, A review of the Literature, 2015.
- [25] Titanium- nitride coating on orthopaedic implants: <https://www.opnews.com/2022/02/titanium-nitride-coatings-on-orthopaedic-implants/17355>, 2.7.2023.

- [26] Katredra za mjerenje i kontrolu: *Ispitivanje hrapavosti tehničkih površina*, Podloge za predavanje, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [27] L. Damiati, M.G. Eales, A.H. Nobbs, B. Su, P.M. Tsimbouri, M.S. Sanchez, M.J. Dalby: Impact of surface topography and coating on osteogenesis and bacterial attachment on titanium implants, *Journal of Tissue Engineering* 2018.
- [28] S. Kovačić: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [29] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis: *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds*, *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 481-485, Greece, 2003.
- [30] D. Landek: Tehnološka ispitivanja površinskih slojeva- podloge za vježbe Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [31] D. Landek, S. Jakovljević, V. Alar, S. Kovač: *Effect of steel substrate on the corrosion properties of a gradient multilayer TiN/TiCN coating deposited by the PACVD process*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2019.
- [32] S. Mischler, A.I. Munoz: *Wear of CoCrMo alloy used in metal-on-metal hip joints: A tribocorrosion appraisal*, *Tribology International*, pp. 159-168, 2012.
- [33] F. Kovačić, D. Landek: *Uređaj za ispitivanje trenja i otpornosti prevlaka na klizno trošenje*, Završni rad, Zagreb, 2022.
- [34] Hutchings I, Shipway P. 3 - *Friction*, In: Hutchings I., Shipway P., editors. *Tribology (Second Edition)*: Butterworth-Heinemann, London, 2017.
- [35] M.I. Petrescu: *Nanohardness and microhardness: Some specific mechanical effects*, U.P.B. Sci. Bull, Series B, Vol. 65, 2003.
- [36] S. Huhn, H. Sonnenberg, S. Eggersgluß, B. Clausen, R. Drechsler: *Revealing Properties of Structural Materials by Combining Regression-based Algorithms and Nano Indentation Measurements*, Foundation Institute of Materials Science, University of Bremen, Germany, 2017.
- [37] T.J Bruno, R. Deacon, J.A. Jansen, N. Magdefrau, E. Mueller, G. F. V. Voort, D. Yang: *Materials Characterization*, ASM Handbook, Volumen 10, 2019.
- [38] D. Piccinotti: *Chalcogenide platforms for photonic metamaterials*, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, Southampton, 2018.

- [39] Metallurgical engineering services, inc.: Energy dispersive x- ray, <https://www.metengr.com/testing-services/chemical-analysis/energy-dispersive-x-ray-eds> , 3.7.2023.