

Ispitivanje svojstva prevlake PACVD TiN na biomedicinskoj leguri ASTM F 1537

Jačan, Jurica

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:173592>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Jurica Jačan

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Jurica Jačan

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Darku Landeku na bezuvjetnoj pomoći bez koje izrada ovog diplomskog rada ne bi bila moguća i na iznimno ugodnom društvu tijekom studija u kojem bih uvijek naučio nešto korisno.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na savjetima i pomoći u provedbi mikroskopske analize uzoraka i dr. sc. Ivanu Kumiću na pomoći u pripremi uzoraka i sveprisutnoj pomoći prilikom ispitivanja.

Zahvaljujem se tehničkom suradniku Željku Kostanjskom na praktičnim savjetima i vremenu koje je izdvojio za pomoć u pripremi uzoraka za ispitivanje.

Zahvalu upućujem i prof. dr. sc. Vesni Alar te asistentu Marinu Kurteli na stručnim savjetima prilikom elektrokemijskih ispitivanja.

Posebnu zahvalu upućujem izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković i Ekatarini Kristan s Fakulteta kemijskog inženjerstva, Sveučilišta u Zagrebu na nesebičnoj pomoći i strpljenju prilikom elektrokemijskih ispitivanja korozije i stručnih tumačenja dobivenih rezultata.

Zahvaljujem se kolegama Tomislavu Horvatu i Dinu Bogdaniću na ugodnom druženju tijekom vrlo stresnih ispitivanja i uzajamnom pružanju podrške.

Najveća zahvala ide mojoj obitelji koja mi je omogućila bezbrižno studiranje.

I kao šećer na kraju, velika hvala mojoj djevojci Emiliji koja je sa mnom prolazila kroz sve lijepe i manje lijepe trenutke tijekom zadnjih nekoliko godina. Hvala ti što si tu kraj mene.

Jurica Jačan



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Jurica Jačan** Mat. br.: 0035187429

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

Naslov rada na engleskom jeziku: **Testing of PACVD TiN Coating Properties on the Biomedical Alloy ASTM F 1537**

Opis zadatka:

Biomedicinska legure ASTM F 1537 uobičajeno se primjenjuje u izradi nosivih dijelova implantata u ortopediji i stomatologiji u površinski ne modificiranom stanju, a istražuju se mogućnosti primjene biokompatibilnih prevlaka. U teorijskom dijelu rada treba analizirati rezultate dosadašnjih ispitivanja korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje biomedicinskih CoCrMo legura s i bez zaštitnih prevlaka.

U eksperimentalnom dijelu rada treba pripremiti ispitne uzorke od biomedicinske legure ASTM F 1537 za prevlačenje postupkom PACVD prevlakom TiN debljine $d = 2 + 1 \mu\text{m}$. Na uzorcima provesti ispitivanja sljedećih svojstava prevlake: debljine, adhezivnosti, nanotvrdoće, kemijskog sastava, faktora trenja te otpornosti na elektrokemijsku koroziju u fiziološkoj otopini. Na temelju dobivenih rezultata procijeniti utjecaj prevlake TiN na promjenu svojstva ispitivane legure i preporučiti daljnja istraživanja.

U radu navesti korištenu literaturu i stručnu pomoć.

Zadatak zadan:

28. rujna 2017.

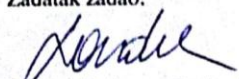
Datum predaje rada:

30. studenog 2017.

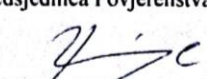
Predviđeni datum obrane:

6., 7. i 8. prosinca 2017.

Zadatak zadao:


Izv. prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

| | |
|---|-------------|
| SADRŽAJ | I |
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA | VI |
| POPIS OZNAKA | VII |
| SAŽETAK | VIII |
| ABSTRACT | IX |
| 1. UVOD | 1 |
| TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2. LEGURE KOBALTA ZA PRIMJENU U MEDICINI | 3 |
| 2.1. Temeljna i posebna svojstva | 5 |
| 2.1.1. Biokompatibilnost..... | 5 |
| 2.1.2. Mehanička svojstva..... | 7 |
| 2.1.3. Korozijska postojanost..... | 8 |
| 2.1.4. Otpornost na trošenje | 10 |
| 2.1.5. Sposobnost poliranja površine | 11 |
| 2.2. Proizvodna svojstva | 12 |
| 2.3. Legura ASTM F 1537 | 13 |
| 3. INŽENJERSTVO POVRŠINA U BIOMEDICINSKOJ PRIMJENI | 18 |
| 3.1. Posebni zahtjevi na svojstva prevlaka..... | 19 |
| 3.2. Vrste i primjena biomedicinskih prevlaka | 20 |
| 4. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINA I PREVLAKA | 25 |
| 4.1. Hrapavost i topografija površine..... | 25 |
| 4.2. Adhezivnost prevlake..... | 26 |
| 4.3. Debljina prevlake | 29 |
| 4.4. Nanotvrdoća prevlaka | 30 |
| 4.5. Otpornost na adhezijsko trošenje | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 4.6. Elektrokemijska korozija | 33 |
| 4.6.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga..... | 35 |
| 4.6.2. Linearna polarizacija..... | 36 |
| 4.6.3. Ciklička polarizacija | 37 |
| 4.6.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija..... | 38 |
| 4.7. Mikroskopska analiza površine..... | 40 |
| EKSPERIMENTALNI DIO | 42 |
| 5. PRIPREMA UZORAKA ZA ISPITIVANJE | 43 |
| 6. REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA..... | 49 |
| 6.1. Ispitivanje hrapavosti površine | 49 |
| 6.2. Ispitivanje adhezivnosti prevlake..... | 51 |
| 6.3. Ispitivanje debljine prevlake | 52 |
| 6.4. Ispitivanje nanotvrdoće | 53 |
| 6.5. Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje | 55 |
| 6.6. Elektrokemijska ispitivanja..... | 60 |
| 6.6.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga | 61 |
| 6.6.2. Metoda linearne polarizacije | 62 |
| 6.6.3. Metoda cikličke polarizacije | 64 |
| 6.6.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija..... | 67 |
| 6.7. Mikrostrukturalna analiza površina | 76 |
| 7. ZAKLJUČAK..... | 82 |
| LITERATURA | 84 |
| PRILOZI..... | 89 |

POPIS SLIKA

| | | |
|-----------|--|----|
| Slika 1. | Shematski prikaz tvrdih tkiva u ljudskom tijelu [2] | 3 |
| Slika 2. | Nova generacija podupirača stenta od legure Co [5] | 4 |
| Slika 3. | Zubni implantat od Co-Cr legure [7]..... | 4 |
| Slika 4. | Alergijska reakcija u ljudskom tijelu izazvana neprikladnim odabirom materijala implantata [11] | 6 |
| Slika 5. | Izmjenjiva djelomična zubna proteza od legure Co-Cr [18] | 9 |
| Slika 6. | „Metal na metalu“ sustav implantata kuka [21] | 10 |
| Slika 7. | SEM snimka mikrostrukture lijevane Co-Cr-Mo legure s visokim sadržajem C [16] | 12 |
| Slika 8. | Co-Cr-Mo legura proizvedena postupkom metalurgije praga za potrebe koštane fiksacije [24]..... | 14 |
| Slika 9. | Shematski prikaz <i>Micro Melt</i> postupak metalurgije praha [25] | 14 |
| Slika 10. | Mikrostruktura toplo oblikovane ASTM F 1537 legure proizvedene a) konvencionalnim postupkom i b) postupkom metalurgije praha [25] | 15 |
| Slika 11. | Utjecaj temperature na ASTM veličinu zrna legure ASTM F 1537 dobivene metalurgijom praha [25]..... | 16 |
| Slika 12. | Usporedba profila tvrdoće legure ASTM F 1537 dobivene metalurgijom praha (HRC MMM) s toplo oblikovanom (HRC MHW) i vruće oblikovanom (HRC MWW) legurom ASTM F 1537 proizvedenom konvencionalnim postupkom [25] | 17 |
| Slika 13. | Hidroksiapatit za zubni implantat [30]..... | 21 |
| Slika 14. | DLC prevlaka na zglobnom implantatu [32]..... | 22 |
| Slika 15. | Implantat za koljeno prevučen TiN prevlakom [34] | 23 |
| Slika 16. | SEM snimka TiN prevlake [35] | 24 |
| Slika 17. | Shematski prikaz parametara hrapavosti [38] | 25 |
| Slika 18. | Shematski prikaz ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom [40] | 27 |
| Slika 19. | Šest razreda klasifikacije ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom [40] | 28 |
| Slika 20. | Ispitivanje debljine prevlake: a) uređaj za ispitivanje debljine prevlake, b) shematski prikaz osnovnih parametara ispitivanja [41] | 29 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Slika 21. | Helmut Fischer Fischerscope H100C [43] | 30 |
| Slika 22. | Shematski prikaz parametara tvrdoće u dijagramu sila – pomak [44] | 31 |
| Slika 23. | Shematski prikaz procesa utiskivanja s pripadajućim parametrima [44] | 31 |
| Slika 24. | Shematski prikaz metode <i>Block on Ring</i> [45] | 33 |
| Slika 25. | Elektrokemijska ćelija [48] | 34 |
| Slika 26. | Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga [50]..... | 35 |
| Slika 27. | Shematski prikaz određivanja polarizacijskog otpora [48] | 36 |
| Slika 28. | Dijagram dobiven metodom cikličke polarizacije [53]..... | 37 |
| Slika 29. | Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [55]..... | 39 |
| Slika 30. | Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [50] | 39 |
| Slika 31. | Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 [56]..... | 40 |
| Slika 32. | Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega TS5136LS [56] | 41 |
| Slika 33. | Uređaj Olympus X za određivanje kemijskog sastava [56] | 43 |
| Slika 34. | Oblik i dimenzije ispitnog uzorka | 44 |
| Slika 35. | Buehler Phoenix Alpha uređaj za poliranje [56] | 45 |
| Slika 36. | Industrijska peć RUBIG GmbH Type PC 70/90 instalirana na Fakultetu strojarstva i brodogradnje [56]..... | 46 |
| Slika 37. | Priprema uzoraka za lijevanje u kalup [56]..... | 47 |
| Slika 38. | Uzorci pripremljeni za elektrokemijska ispitivanja [56]..... | 48 |
| Slika 39. | Histogramski prikaz parametara hrapavosti | 50 |
| Slika 40. | Otisak indentora tvrdomjera Rockwell C na uzorku s prevlakom TiN [56] | 51 |
| Slika 41. | HF1 razred klasifikacije prevlaka [40] | 52 |
| Slika 42. | Trag trošenja na ispitnom uzorku TiN snimljen na svjetlosnom mikroskopu nakon provedbe ispitivanja debljine prevlake [56] | 53 |
| Slika 43. | Ovisnost dubine prodiranja indentora o sili utiskivanja pri ispitivanju nanotvrdoće prevlake PACVD TiN na uređaju <i>Fischerscope H100C</i> [56]..... | 54 |
| Slika 44. | Uređaj za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje | 55 |
| Slika 45. | Dijagram kalibracije savojne opruge za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje [56]..... | 56 |
| Slika 46. | Usporedba faktora trenja prevučenog (TiN) i neprevučenog uzorka (A0) na odgovarajućem putu trošenja [56]..... | 56 |
| Slika 47. | Trag trošenja snimljen na svjetlosnom mikroskopu (povećanje 100x): a) neprevučeni uzorak A0 b) uzorak TiN | 58 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Slika 48. | Potenciostat/galvanostat s ostalom ispitnom opremom [56]..... | 60 |
| Slika 49. | Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu za sve ispitne uzorke | 61 |
| Slika 50. | Krivulje cikličke polarizacije za uzorke: a) A0 i b) A1 | 64 |
| Slika 51. | Krivulje cikličke polarizacije za uzorke: a) B0 i b) B1 | 65 |
| Slika 52. | Krivulja cikličke polarizacije za uzorak TiN [56]..... | 65 |
| Slika 53. | Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak A0 [56]..... | 67 |
| Slika 54. | Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak A1 | 68 |
| Slika 55. | Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak B0 [56]..... | 69 |
| Slika 56. | Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak B1..... | 70 |
| Slika 57. | Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak TiN [56] | 71 |
| Slika 58. | Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke A0 i A1 | 72 |
| Slika 59. | Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke B0 i B1 | 73 |
| Slika 60. | Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorak TiN | 73 |
| Slika 61. | Slike snimljene na svjetlosnom mikroskopu nakon provedbe elektrokemijskih ispitivanja za: a) neprevučeni uzorak A0 i b) uzorak s prevlakom TiN..... | 76 |
| Slika 62. | Slike snimljene na SEM-u nakon provedbe elektrokemijskih ispitivanja za uzorke: a) A0 i b) TiN [56] | 77 |
| Slika 63. | SEM snimka karakterističnog mjesta na leguri ASTM F 1537 prevučene TiN prevlakom..... | 78 |
| Slika 64. | EDS analiza korodiranog mjesta na uzorku A0 | 80 |
| Slika 65. | EDS analiza korodiranog mjesta na uzorku TiN..... | 81 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Mehanička svojstva kobaltovih legura [16] | 8 |
| Tablica 2. Usporedba mehaničkih svojstava toplo i vruće oblikovane ASTM F 1537 legure proizvedene konvencionalnim postupkom s toplo oblikovanom ASTM F 1537 legurom proizvedenom postupkom metalurgije praha [25] | 16 |
| Tablica 3. Kemijski sastav ispitivane legure ASTM F 1537..... | 43 |
| Tabela 4. Oznake i stanje površine ispitnih uzoraka od legure ASTM F 1537..... | 44 |
| Tablica 5. Parametri PACVD prevlačenja | 46 |
| Tablica 6. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka | 49 |
| Tablica 7. Rezultati mjerenja amplitudnih parametara hrapavosti uzoraka | 50 |
| Tablica 8. Srednje vrijednosti mjerenja tvrdoće i maksimalnog pomaka prevlake PACVD TiN..... | 54 |
| Tablica 9. Rezultati ispitivanja širine traga trošenja | 59 |
| Tablica 10. Raspon vrijednosti E_{corr} za sve ispitne uzorke..... | 62 |
| Tablica 11. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije | 63 |
| Tablica 12. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorke A0, A1, B0 i B1..... | 74 |
| Tablica 13. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorak TiN [56]..... | 75 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|------------|----------------|---|
| C_{dl} | F/cm^2 | Kapacitet dvosloja na sučelju elektrode i elektrolita |
| CPE_{ok} | $Ss^n cm^2$ | Konstantno fazni element oksidnog sloja |
| CPE_{pr} | $Ss^n cm^2$ | Konstantno fazni element prevlake |
| D | μm | Vanjski promjer otiska kalote |
| d | μm | Unutarnji promjer otiska kalote |
| e | μm | Debljina prevlake |
| E | mV | Potencijal |
| E_{corr} | mV | Potencijal otvorenog strujnog kruga |
| EW | - | Ekvivalentna masa |
| h_{max} | μm | Maksimalni pomak indentora |
| I | A | Jakost struje |
| i_{corr} | A | Korozijska struja |
| j_{corr} | $\mu A/cm^2$ | Gustoća korozijske struje |
| P_{max} | mN | Maksimalno opterećenje |
| R | μm | Polumjer kalote |
| R_a | μm | Srednje aritmetičko odstupanje profila |
| R_{ct} | Ωcm^2 | Otpor prijenosu naboja |
| R_e | Ωcm^2 | Otpor otopine elektrolita |
| R_{max} | μm | Najveća visina neravnina |
| R_{ok} | Ωcm^2 | Otpor oksidnog sloja |
| R_p | $k\Omega cm^2$ | Polarizacijski otpor |
| R_{pr} | Ωcm^2 | Otpor prevlake |
| R_z | μm | Prosječna visina neravnina |
| S | m^2 | Površina radne elektrode |
| v_{corr} | mm/god | Brzina korozijske |
| x | mm | Mjerna udaljenost |
| y | mm | Mjerna udaljenost |
| ρ | g/cm^3 | Gustoća |

SAŽETAK

U ovom radu je provedeno ispitivanje triboloških i korozijskih svojstava uzoraka od legure ASTM F 1537 s odgovarajućom hrapavosti površine te uzorka od legure ASTM F 1537 prevučene s TiN prevlakom primjenom postupka plazmatski potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD).

Provedena je karakterizacija prevlake ispitivanjem hrapavosti, debljine, adhezivnosti i nanotvrdoće. Ispitana je otpornost na adhezijsko trošenje primjenom metode *Block on Ring*. Otpornost na elektrokemijsku koroziju je ispitana metodama linearne i cikličke polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Korodirane površine uzoraka snimljene su na svjetlosnom i skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) te analizirane primjenom elektronske disperzijske spektroskopije (EDS).

Iz provedenih ispitivanja utvrđeno je povećanje otpornosti na adhezijsko trošenje uzoraka prevučenih s PACVD TiN prevlakom u odnosu na neprevučene uzorke legure ASTM F 1537. Na korozijsku postojanost legure značajno utječe sposobnost pasivacije površine koja stvara učinkovitu prepreku za procese elektrokemijske korozije. TiN prevlaka korodira pojavom lokalne točkaste korozije u zadanim uvjetima ispitivanja.

Ključne riječi: ASTM F 1537, PACVD, TiN, adhezijsko trošenje, elektrokemijska korozija

ABSTRACT

In this work, tribological and corrosion properties of the specimens made of the ASTM F 1537 alloy with appropriate surface roughness and specimen made of the ASTM F 1537 alloy coated with TiN made by the Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD) procedure have been investigated.

The properties of the PACVD TiN coating were established by testing roughness, thickness, adhesiveness, and nanohardness. Resistance to adhesive wear was investigated by the Block on Ring method. The electrochemical resistance was examined by the methods of linear and cyclic polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). After corrosion tests, the surface microstructure of the specimens was analyzed via light microscope, Scanning Electron Microscope (SEM) and Electron Dispersive Spectroscopy (EDS).

The tests showed an increase in adhesion resistance of the specimens coated with PACVD TiN in relation to non – coated ASTM F 1537 alloy.

Corrosion resistance of the non – coated specimens is significantly influenced by the surface passivation ability which presents efficient barrier for the electrochemical corrosion processes. TiN coating is susceptible to pitting corrosion in the defined testing conditions.

Key words: ASTM F 1537, PACVD, TiN, adhesion wear, electrochemical corrosion

1. UVOD

Primjena metalnih biomaterijala u medicini je vrlo raširena, prvenstveno zbog odličnih mehaničkih svojstava koje metali posjeduju. Međutim, postoje mnogi problemi prilikom njihova odabira. Ti problemi se odnose na poteškoće koje se javljaju prilikom trošenja metala u tijelu uslijed djelovanja bilo kojeg tipa trošenja ili procesa korozije, pri čemu dolazi do migracije metalnih iona u ljudsko tijelo te se kao posljedica negativne reakcije ljudskog tijela na strane čestice javljaju različite zdravstvene poteškoće poput upala ili alergenijskih reakcija. To je jedan od osnovnih problema legure Co-Cr-Mo koja je korištena u ovom diplomskom radu.

Primjenom inženjerstva površina moguće je nadvladati navedene probleme s ispuštanjem štetnih metalnih iona u ljudsko tijelo te pozitivno doprinijeti i na druga svojstva. Za medicinske potrebe primjenjuje se i modificiranje i prevlačenje površina metalnih, ali i drugih biomaterijala.

U ovom radu istražit će se Co-Cr-Mo legura proizvedena suvremenim postupkom metalurgije praša, a kako je postupak razvijen od strane *Carpenter Technology Corporation*, legura ima odgovarajuću oznaku ASTM F 1537. Uz proučavanje suvremeno proizvedene legure paralelno će se provoditi ispitivanja legure ASTM F 1537 koja je prevučena PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*, Plazmatski potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze) TiN prevlakom koja je nanosena na površinu legure radi poboljšavanja odgovarajućih svojstava među kojima se najviše ističe otpornost na adhezijsko trošenje.

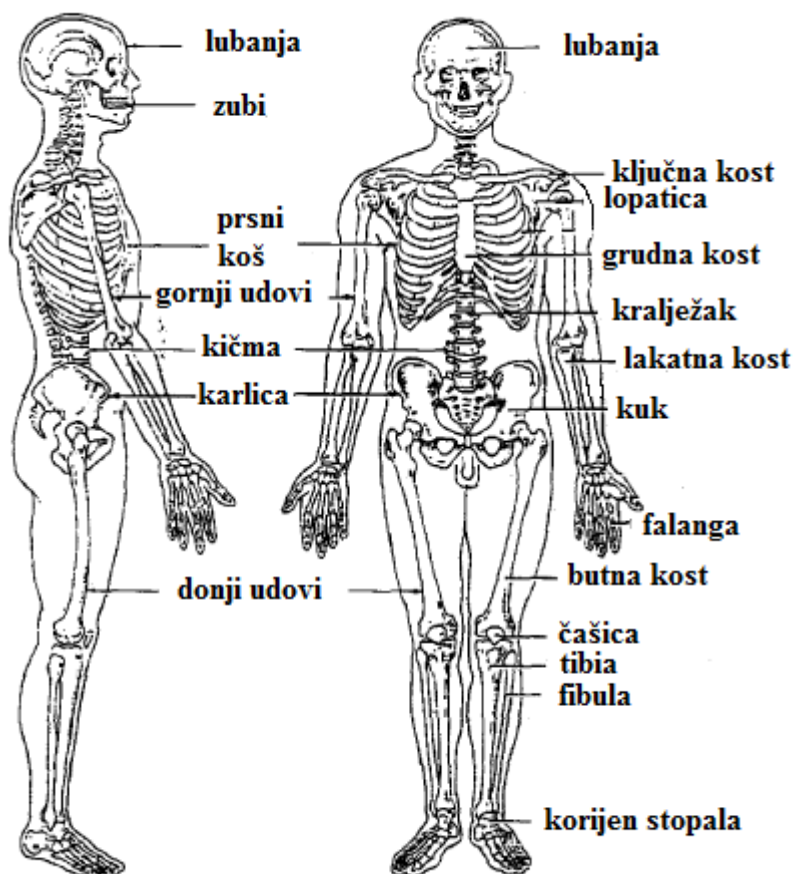
Pravilna priprema površine prije samog postupka prevlačenja i pravilan odabir parametara PACVD prevlačenja predstavljaju ključne faktore za dobivanje kvalitetne i homogene prevlake. To je veoma bitna spoznaja jer prevlaka, koja se nanosi na površinu medicinskih implantata, može prouzrokovati prijevremeno propadanje implantata ukoliko dođe do njene neželjene delaminacije zbog loše adhezivnosti na podlogu (osnovni materijal implantata). U svrhu dobivanja što boljeg uvida u ponašanje prevlake, u ovom diplomskom radu je provedena detaljna karakterizacija PACVD TiN prevlake na ASTM F 1537 leguri.

Elektrokemijska ispitivanja i ispitivanja adhezijskog trošenja neprevučene legure i legure ASTM F 1537 prevučene PACVD TiN prevlakom su provedena paralelno kako bi se vjerno prikazao doprinos PACVD TiN prevlake na leguri ASTM F 1537 u zadanim uvjetima ispitivanja.

TEORIJSKI DIO

2. LEGURE KOBALTA ZA PRIMJENU U MEDICINI

Legure kobalta pripadaju skupini metalnih biomaterijala te uz nehrđajući čelik i legure na bazi titanija imaju najčešću primjenu kao zamjena za oštećeno tvrdo tkivo [1]. Slika 1 prikazuje shematski prikaz tvrdog tkiva u ljudskom tijelu. Glavni uzročnici oštećenja tvrdog tkiva su razne ozljede i starost. Uobičajeno rješenje za teže oblike povreda tvrdog tkiva jest operacijska zamjena oštećenog tvrdog tkiva s odgovarajućim implantantom. Ovisno o području u koji se implantati trebaju umetnuti te funkciji koju trebaju zadovoljiti, zahtjevi različitih endoprostetičkih materijala su različiti [2]. U ortopedske svrhe najčešće se primjenjuju legure kobalta legirane s kromom u omjeru 30% Cr i 70% Co i implantanti od takve legure imaju najbolju otpornost na koroziju te otpornost na umor materijala u usporedbi s ostalim metalnim biomaterijalima [3].



Slika 1. Shematski prikaz tvrdih tkiva u ljudskom tijelu [2]

U posljednjih nekoliko godina legura kobalta se sve više primjenjuje za proizvodnju vaskularnog stenta. U ovom slučaju kobalt je najčešće legiran s kromom, niklom i volframom. Uobičajeni materijal za stent je nehrđajući čelik, ali legure kobalta su čvršće od nehrđajućeg čelika što daje mogućnost proizvodnje tanjih podupirača bez potrebe za neželjenim smanjenjem radijalne čvrstoće. Za potrebe ugradnje stenta jako je bitna priprema površine legure kobalta jer se tako smanjuje opasnost od korozije i neželjenih postoperativnih komplikacija [4, 5]. Slika 2 prikazuje stent od legure kobalta.



Slika 2. Nova generacija podupirača stenta od legure Co [5]

Legure kobalta svoju primjenu nalaze i u stomatologiji gdje se kobalt kao neplemeniti metal primjenjuje za zubne implantate, fiksne proteze, krune itd. Kobalt je najčešće legiran s kromom i molibdenom, a Slika 3 prikazuje reprezentativni primjer zubnog implantata napravljenog od kobaltove legure [6].



Slika 3. Zubni implantat od Co-Cr legure [7]

Co-Cr-Mo legure pokazuju visoku otpornost na trošenje i dobra mehanička svojstva prilikom djelovanja statičkog opterećenja. Osim navedenih značajki, zadovoljavajuća biokompatibilnost te odlična korozijska postojanost legure predstavljaju ključne faktore koji omogućavaju njezinu primjenu u ortopedске svrhe. Dinamička izdržljivost ove legure je veća od titanijevih legura i austenitnih nehrđajućih čelika, ovisno o primijenjenim postupcima proizvodnje legure. Međutim, postoje zabilježeni slučajevi kvarova implantanata od Co-Cr-Mo legure zbog manje otpornosti na umor, a takvi kvarovi su najčešće povezani s procesima korozije [8].

Široka rasprostranjenost legure kobalta kao metalnog biomaterijala ima uporište u vrlo dobrim svojstvima same legure. Pojedina temeljna (biokompatibilnost, mehanička svojstva, otpornost na koroziju), posebna (otpornost na trošenje, sposobnost poliranja površine) te proizvodna svojstva (obradivost) koja legura treba zadovoljiti prilikom ugradnje u tijelo, opisana su u sljedećem poglavlju diplomskog rada.

2.1. Temeljna i posebna svojstva

Kako bi se što dulje osigurala svojstva biomaterijala za primjenu u medicinske svrhe, bez neželjenog odbacivanja od strane ljudskog tijela, potreban je pravilan odabir i konstruiranje biomaterijala koji ovise o specifičnoj primjeni. Kako bi se određeni materijal mogao svrstati u skupinu biomaterijala, trebao bi zadovoljavati određena svojstva [9].

U temeljna svojstva metalnih biomaterijala mogu se svrstati sljedeća svojstva: biokompatibilnost, korozijska postojanost, netoksičnost i nekancerogenost metalnih iona koji u ljudski organizam najčešće dospijevaju kao korozijski produkti te odgovarajuća mehanička svojstva (visoka granica tečenja, dinamička izdržljivost, žilavost itd.).

Među posebna svojstva spadaju: dobra oseointegrativnost, visoka lomna žilavost, otpornost na trošenje, sposobnost poliranja površine itd.

Metalni biomaterijal, koji je prisutan u ljudskom tijelu, u većini slučajeva treba ostvariti više kombinacija temeljnih i posebnih svojstava [10].

2.1.1. Biokompatibilnost

Materijali koji se koriste kao implantati moraju ispunjavati određene, vrlo bitne uvjete. Takvi materijali ne smiju biti toksični te ne smiju uzrokovati nikakve upalne ili alergijske reakcije (Slika 4) u ljudskom tijelu. Uspjeh određenog biomaterijala ovisi isključivo o reakciji ljudskog tijela na implantat i upravo to mjeri biokompatibilnost materijala. Dva glavna

faktora koji utječu na biokompatibilnost materijala su: reakcija domaćina potaknuta materijalom te degradacija materijala u ljudskom tijelu. Isprva se vjerovalo da je materijal biokompatibilan zato što je potpuno inertan prema ljudskom tijelu, bez ikakve reakcije biološkog medija na njegovu prisutnost. Ta ideja o potpuno inertnom materijalu je u potpunosti napuštena kada se uvidjelo da prisutnost bilo koje vrste materijala uvijek podrazumijeva neki odgovor od strane ljudskog tijela koji varira ovisno o vrsti primjene i karakteristikama pacijenta (dob, spol itd.). Stoga pojam biokompatibilnosti materijala može biti definiran samo ako se obuhvate različiti oblici interakcije tijela s materijalom. Legura kobalta legirana s kromom svrstava se u skupinu biotolerantnih materijala što daje zadovoljavajuću mogućnost ugradnje u ljudsko tijelo, ali ne i odličnu kao što je to slučaj s bioaktivnim materijalima (biostaklo, sintetički kalcijev fosfat itd.) kod kojih dolazi do visokog stupnja integracije s okolnom kosti.



Slika 4. Alergijska reakcija u ljudskom tijelu izazvana neprikladnim odabirom materijala implantata [11]

Prilikom kontakta između implantata i fiziološke otopine u ljudskom tijelu, nekoliko reakcija se odvija između domaćina i implantata i upravo te reakcije diktiraju prihvatljivost materijala od strane našeg sustava. Osnovni problemi koji se mogu pojaviti, a odnose se na biokompatibilnost, vezana su uz trombozu koja uključuje koagulaciju krvi i adheziju krvnih pločica na biomaterijalnu površinu te uz enkapsulaciju vlaknastog tkiva biomaterijala koji se ugrađuju u meka tkiva [9, 12].

U svakom slučaju, biokompatibilnost treba biti zagarantirana te bilo koje oštećenje domaćeg tkiva, koje može biti uzrokovano curenjem korozivskih produkata ili abrazivnih produkata se mora izbjeći [13].

Iako su legure Co-Cr te Co-Cr-Mo biokompatibilne, pojedina svojstva u „*in vivo*“ uvjetima treba detaljno ispitati [14, 15].

2.1.2. Mehanička svojstva

Napredak u inženjerstvu i medicini zahtjeva razvoj sve specifičnijih svojstava biomaterijala. Za biomaterijal koji se upotrebljava za posebnu mehaničku primjenu, ispituju se određena svojstva poput tvrdoće, Youngovog modula elastičnosti, lomne žilavosti, vlačne čvrstoće, granice tečenja, tlačne čvrstoće i dinamičke izdržljivosti. Ova svojstva se ispituju zbog činjenice da ljudsko tijelo ima različita svojstva za svako tkivo. Biomaterijali koji imaju Youngov modul elastičnosti sličan kostima osiguravaju ujednačen raspored vlačnog opterećenja. Visoke vrijednosti granice tečenja i tlačne čvrstoće sprječavaju pojavu loma i poboljšavaju funkcionalnu stabilnost. Duktilnost je veoma bitno svojstvo prilikom oblikovanja biomaterijala te za biomaterijale koji se primjenjuju u stomatologiji. Biomaterijali koji se primjenjuju za zglobne implantate moraju imati dobru dinamičku izdržljivost kako bi mogli izdržati ciklička opterećenja bez pojave loma u dugom vremenskom razdoblju. Materijali koji se primjenjuju u uvjetima cikličkog opterećenja su najčešće metali, a među njima, najbolja svojstva dinamičke izdržljivosti posjeduju legure na bazi kobalta. Biomaterijali koji se primjenjuju za zamjenu intervertebralnog diska trebaju imati dobru tlačnu čvrstoću budući da je kralježnica tlačno opterećena tjelesnom težinom zbog kontrakcije mišića koji ju okružuju. Naprimjer, tlačna opterećenja tijekom dinamičkih podizanja imaju iznos do 2500 N, pritisak na unutarnji disk tijekom obavljanja svakodnevnih aktivnosti iznosi oko 1 Mpa [9].

Tablica 1 prikazuje vrijednosti nekih mehaničkih svojstava legure na bazi kobalta.

Tablica 1. Mehanička svojstva kobaltonih legura [16]

| $E \cdot 10^3$ [N/mm ²] | R_e [N/mm ²] | R_m [N/mm ²] | ε [mm/mm] |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 220 - 230 | 450 – 1500 | 655 – 1900 | 5 - 30 |

Gdje je:

- E , N/mm² – Youngov modul elastičnosti
- R_e , N/mm² – granica tečenja
- R_m , N/mm² – vlačna čvrstoća
- ε , mm/mm – istezljivost

Osnovna svojstva legura kobalta su povezana s kristalografskom prirodom samog kobalta, očvrnućem stvaranjem kristala mješanaca (legiranjem s kromom i molibdenom) te formiranjem metalnih karbida koji su odgovorni za postupak precipitacijskog očvrnuća [17]

2.1.3. Korozijska postojanost

Visoki stupanj korozijske postojanosti predstavlja najvažnije svojstvo prilikom odabira metalnih biomaterijala, prije svega zbog štetnog utjecaja koji korozija može prouzročiti u tijelu te na taj način narušiti biokompatibilnost materijala. Zanimljivo je da relativno mali broj metalnih materijala zadovoljava osnovne uvjete koji omogućavaju njihovu proizvodnju za kirurške i stomatološke implantante. To se zasniva na relativno niskom stupnju „*in vivo*“ korozije u slučaju pravilne obrade. Zadovoljavajuća korozijska postojanost ima uporište u sposobnosti stvaranja dobro prionljivog, gustog i zaštitnog površinskog oksidnog sloja, prosječne debljine 5 – 10 nm, koji ostaje postojan tijekom „*in vivo*“ korozije. Legure kobalta spadaju u grupu metalnih biomaterijala, zajedno s titanijem i njegovim legurama, tantalom i određenim nehrđajućim čelicima, koji se oslanjaju na takav pasivni površinski oksidni sloj za zaštitu od korozije. Neki plemenitiji metali poput platine i paladija, koji imaju vrlo dobru korozijsku postojanost, a ne formiraju zaštitne oksidne filmove, također se primjenjuju za izradu kirurških i stomatoloških implantanata. Veoma važno svojstvo zaštitnih oksidnih filmova je njihova relativna stabilnost u „*in vivo*“ uvjetima, zbog pružanja učinkovite zaštite od prijenosa elektrona i iona od strane metalnog implantata u ljudsko tijelo [16].

Legura Co-Cr koja se koristi za implantate u stomatologiji, ima odličnu korozivsku postojanost koja je ostvarena uz pomoć tankog prionjivog sloja oksida na bazi kroma koji se stvara na površini osnovne legure. U takvim sustavima, koji uključuju pasivaciju površine oksidnim slojem, veoma korisne informacije se mogu dobiti provedbom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). EIS primjenjuje sinusoidalni naponski signal relativno malih amplituda (obično nekoliko desetaka mV) te su uvjeti ravnoteže u kojoj se elektrode nalaze tek djelomično narušeni. Pored općih korozivskih svojstava ispitivanog sustava, specifične informacije o temeljnim elektrokemijskim mehanizmima mogu se dobiti i iz mjenjenih impedancijskih spektara. Slika 5 predstavlja prikaz izmjenjive djelomične zubne proteze napravljene od legure Co-Cr.



Slika 5. Izmjenjiva djelomična zubna proteza od legure Co-Cr [18]

Prilikom proizvodnje ili popravka okvira za djelomične proteze, odvojeni dijelovi okvira moraju se međusobno spojiti. Za potrebe spajanja pojedinih dijelova najčešće se upotrebljavaju tehnike lemljenje i laserskog zavarivanja. Za lemljenje legura Co-Cr kao materijal punila primjenjuje se legura Co-Cr niže temperature taljenja od osnovnog materijala ili odgovarajuća legura plemenitog metala. Puno bolju korozivsku postojanost pokazuje

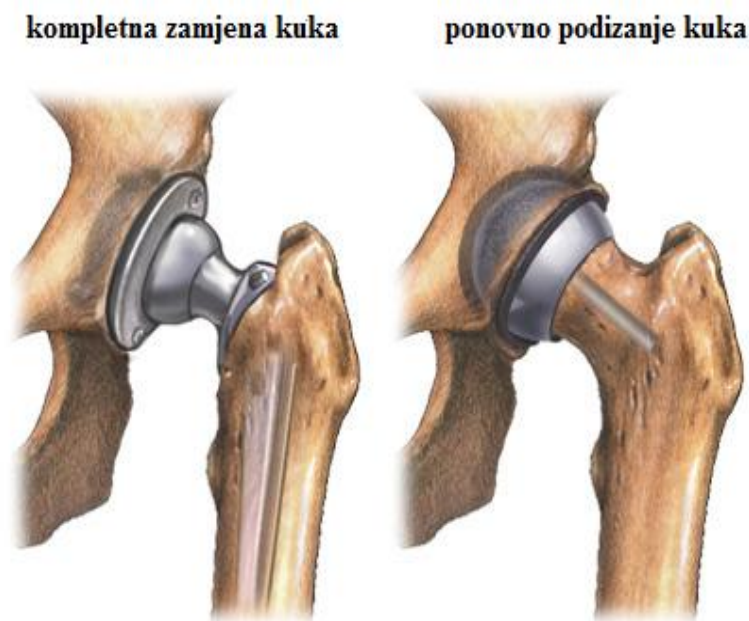
primjena materijala punila od legure Co-Cr, iako punila na bazi plemenitog metala poput zlata imaju nižu temperaturu taljenja, zbog čega su praktičnija za primjenu [6].

2.1.4. *Otpornost na trošenje*

Trošenje i korozija se smatraju ključnim faktorima koji utječu na dugoročnu izdržljivost implantanta još od samih početaka korištenja implantanata u medicini [19].

Veliki problem prilikom trošenja legure Co-Cr predstavlja ispuštanje iona kobalta ili kroma što može uzrokovati štetu u ljudskom tijelu. To se može vidjeti i u primjeru primjene legure Co-Cr za implantante kuka gdje se koristi uspješan dizajn „metal na metalu“ (Slika 6), ali postoji velika zabrinutost da bi zbog djelovanja dugotrajnog trenja moglo doći do, prethodno navedenog, ispuštanja iona kobalta i kroma u ljudsko tijelo. Vrsta trošenja u ljudskom zglobu kuka je označena kao naizmjenično klizno trošenje jer je kontaktna površina manja od udara putanje trošenja. Prilikom kliznog trošenja svi glavni mehanizmi trošenja (adhezija, abrazija, umor površine, tribokorozija) mogu djelovati u isto vrijeme. Kako bi se razumjelo ponašanje tribološkog sustava, mora se poznavati djelujući mehanizam trošenja [20].

"Metal na metalu" sustav implantata kuka



Slika 6. „Metal na metalu“ sustav implantata kuka [21]

Tijekom 2012. godine održao se sastanak savjetodavnog odbora za ortopedske i rehabilitacijske uređaje gdje je američka Agencija za hranu i lijekove (eng. *Food and Drug Administration*, FDA) pregledala dostupne podatke te raspravljala o sigurnosnim rizicima i učinkovitosti „metal na metalu“ implantanata kuka s relevantnim osobama (pacijentima, liječnicima, istraživačima itd.). Problemi, o kojima se raspravljalo, se odnose na brzinu pojave grešaka, ispitivanje metalnih iona, metode slikanja, lokalne i sustavne komplikacije, faktore rizika za pacijente te razmatranje za praćenje nakon operacije [21].

Razdoblje trajanja samog materijala implantata ovisi u najvećoj mjeri o njegovoj otpornosti na trošenje. Nedovoljna otpornost na trošenje, osim što uzrokuje otpuštanje štetnih iona u ljudsko tijelo prilikom kojeg dolazi do stvaranja nekoliko reakcija u tkivu u kojem se na kraju ti ioni smještaju, dovodi i do opuštanja implantata te on više ne može obavljati funkciju zbog koje je i postavljen u ljudsko tijelo [8]

2.1.5. Sposobnost poliranja površine

Legure kobalta u medicinskoj primjeni se često stavljaju u paru s UHMWPE (eng. *Ultra High Molecular Weight Polyethylene*). Zbog znatno manje tvrdoće polietilena u odnosu na leguru kobalta dolazi do znatnog trošenja polietilena. Ako postoji mogućnost dobrog poliranja površine metalnog dijela, učinak trošenja polimera će biti manje kritičan i implantat će imati dulji životni vijek. Legure kobalta legirane s kromom i molibdenom imaju odličnu sposobnost poliranja površine te su zbog toga dobar izbor za kombinaciju s UHMWPE [17]. Grubi ili oštri rubovi implantata mogu uzrokovati neželjene upale okolnog tkiva. Glatka površina je osnovni zahtjev za implantate koji dolaze u direktan dodir s krvlju. Zbog toga je potrebno polirati takve implantate nakon procesa proizvodnje. Površine metalnih implantata se obrađuju različitim tehnikama uključujući mehaničko i elektrolitičko poliranje. Mehaničkim i elektrolitičkim poliranjem dobiva se gotov proizvod koji ima svjetlosno reflektirajuću površinu. Takva vrsta površine nije poželjna zbog toga što jaka svjetlost koja se koristi prilikom umetanja implantata može uzrokovati zasljepljenje liječnika koji zbog toga ne može vidjeti točno mjesto umetanja implantata. Primjenom kemijskog poliranja moguće je dobiti glatku površinu implantata koja ne reflektira svjetlost [22].

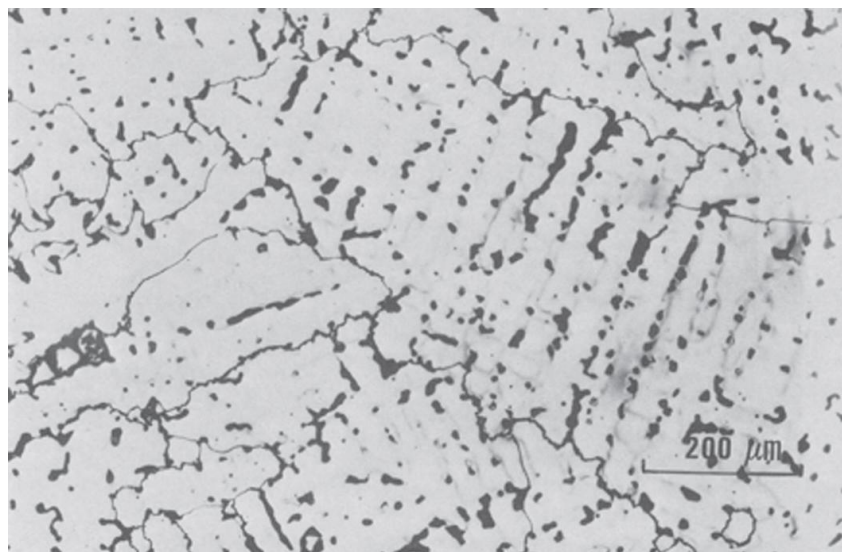
Tradicionalni postupak mehaničkog poliranja može utjecati na stvaranje zaostalih naprezanja i deformiranog sloja na površini osnovnog materijala. Postupak utječe na izdržljivost komponenti jer uzrokuje valjanje ili utiskivanje nečistoća u površinu osnovnog materijala. Elektrolitičko poliranje površine nadilazi probleme koji se javljaju kod mehaničkog poliranja

jer se postupak izvodi pod posebnim elektrokemijskim uvjetima i postaje važna tehnologija u ovom preciznom inženjerstvu. Postupak elektrolitičkog poliranja se primarno primjenjuje zbog mogućnosti postizanja bolje korozijske postojanosti materijala. Osim korozijske postojanosti, proces elektrolitičkog poliranja također poboljšava i homogenost te biokompatibilnost. Primjenom magnetskog polja moguće je poboljšati izgled za postizanje željenih rezultata. Površina koja se obrađuje elektrolitičkim postupkom uz primjenu magnetskog polja pokazuje drugačija svojstva i bolje karakteristike koje se odnose na hrapavost površine, vlaženje površine, površinsku energiju, ujednačenu otpornost na koroziju i mehaničku otpornost na savijanje [23].

2.2. Proizvodna svojstva

Legure na bazi kobalta, koje se primjenjuju za proizvodnju implantanata, oblikuju se tradicionalnim postupcima lijevanja, kovanja, valjanja te ekstruzije. Osim tradicionalnih postupaka, za proizvodnju legura kobalta primjenjuje se i postupak vrućeg izostatičkog prešanja kojim se iz metalnog praha može dobiti gotovo konačan oblik proizvoda bez potrebe za naknadnom obradom (eventualno poliranje površine).

Lijevana Co-Cr-Mo legura (ASTM F 75) u konačnom obliku ima visok sadržaj ugljika koji s legirnim elementima tvori karbide zbog čega ima iznimno visoku otpornost na trošenje. Slika 7 predstavlja prikaz mikrostrukture lijevane Co-Cr-Mo legure s visokim sadržajem ugljika snimljene na SEM-u.



Slika 7. SEM snimka mikrostrukture lijevane Co-Cr-Mo legure s visokim sadržajem C [16]

Odljevci Co-Cr-Mo legure pružaju pogodnu proizvodnu fleksibilnost i niske inicijalne troškove. Osnovni problem lijevane legure Co-Cr-Mo su relativno loša mehanička svojstva (osim otpornosti na trošenje) zbog dobivene grubozrnate mikrostrukture, defekata dobivenih prilikom lijevanja i poroznosti koja se stvara zbog relativno spore brzine hlađenja odljevka. Osim toga, karbidi koji se zadržavaju nakon popuštanja, iako doprinose visokoj otpornosti na trošenje, stvaraju pogodna mjesta za nastanak pukotina ako su karbidi distribuirani tako da formiraju mreže duž granica zrna, odnosno puteve za jednostavno širenje pukotina. Unutarnja poroznost može biti uklonjena primjenom vrućeg izostatičkog prešanja, čime se direktno poboljšavaju svojstva legure.

Postupkom vrućeg ili hladnog kovanja moguće je dobiti Co-Cr-Mo leguru s niskim ili visokim sadržajem ugljika (ASTM F 799, F 1537). Manji sadržaj ugljika poboljšava oblikovljivost same legure, ali se smanjuje otpornost na trošenje zbog manje mogućnosti stvaranja karbida. Korištenjem postupka kovanja moguće je dobiti sitnozrnatu mikrostrukturu s fino raspoređenim karbidima čime se postiže visoka čvrstoća legure uz još uvijek odličnu otpornost na trošenje. Kako bi se spriječilo pucanje rubova tijekom deformacije, u stadijima tijekom procesa kovanja primjenjuje se ponovno žarenje. Kako bi se ostvarilo očvršćivanje deformacijom te konačni oblik zadovoljavajućih mehaničkih svojstava, primjenjuje se postupak završnog kovanja pri nižim temperaturama [16].

Postupak metalurgije praha, pomoću kojeg je dobivena legura koja se ispitivala u ovom diplomskom radu, ukratko je opisan u sljedećem poglavlju.

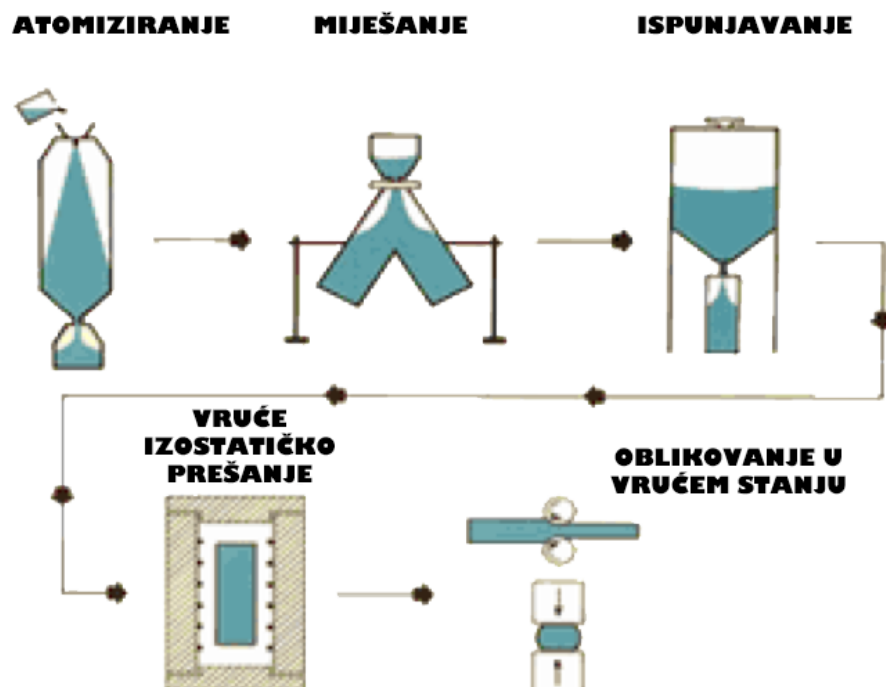
2.3. Legura ASTM F 1537

ASTM F 1537 standard daje zahtjeve za kemijska, mehanička i metalurška svojstava legure koja u konačnici sadrži tri glavna elementa, a to su kobalt kao osnova te 28 % kroma i 6 % molibdena kao legirni elementi legure. Prema ovom standardu može se proizvesti legura s visokim ili niskim sadržajem ugljika i to konvencionalnim postupcima lijevanja/kovanja ili suvremenim postupkom metalurgije praha. Nakon oblikovanja legure na gotovo konačan oblik postupkom metalurgije praha, postupkom završne obrade poliranjem dobivamo gotov proizvod koji ima najčešću primjenu za komponente medicinskih implantata kao što su femoralna glava, vijci za fiksaciju itd. (Slika 8).



Slika 8. Co-Cr-Mo legura proizvedena postupkom metalurgije praga za potrebe koštane fiksacije [24]

Carpenter Technology Corporation koristi takozvani *Micro Melt* postupak metalurgije praha za proizvodnju ASTM F 1537 Co-Cr-Mo legure. Slika 9 prikazuje shematski prikaz postupka metalurgije praha.



Slika 9. Shematski prikaz *Micro Melt* postupak metalurgije praha [25]

Micro Melt postupak metalurgije praha započinje proizvodnjom prethodno legiranog praha visoke čistoće koji je atomiziran uz pomoć plina. Atomizirani prah se zatim provlači kroz sito kako bi se dobila željena veličina praha te se prahovi iz nekoliko peći zajedno miješaju. Mješavina praha se koristi za punjenje nekoliko metalnih spremnika koji se zatim evakuiraju te zapečaćuju. Tako pripremljeni spremnici se izlažu postupku vrućeg izostatičkog prešanja do gotovo stopostotne gustoće te oblikuju postupkom vrućeg valjanja kako bi se dobio poluproizvod u obliku šipke. Vruće valjane šipke se zatim obrađuju do konačnog oblika te ispituju kako bi se zadovoljili strogi zahtjevi od strane kupaca.

Toplo oblikovana legura proizvedena postupkom metalurgije praha ima znatno sitnije kristalno zrno od konvencionalno proizvedene legure (Slika 10). Sitnozrnata mikrostruktura omogućava bolja mehanička svojstva legure zbog veće duljine granica zrna koje predstavljaju prepreku za gibanje dislokacija.



Slika 10. Mikrostruktura toplo oblikovane ASTM F 1537 legure proizvedene a) konvencionalnim postupkom i b) postupkom metalurgije praha [25]

Tablica 2 prikazuje usporedbu nekih mehaničkih svojstava legure ASTM F 1537 proizvedene konvencionalnim postupkom lijevanja i iste legure proizvedene suvremenim postupkom metalurgije praha.

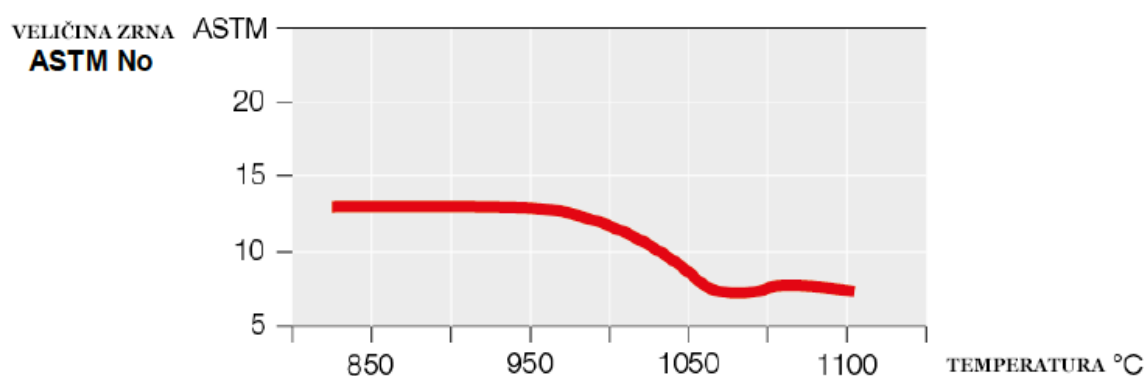
Tablica 2. Usporedba mehaničkih svojstava toplo i vruće oblikovane ASTM F 1537 legure proizvedene konvencionalnim postupkom s toplo oblikovanom ASTM F 1537 legurom proizvedenom postupkom metalurgije praha [25]

| Svojstva | Konvencionalna legura: Vruće oblikovana | Konvencionalna legura: Toplo oblikovana | Legura proizvedena metalurgijom praha: Toplo oblikovana |
|---------------------------------|--|--|--|
| $R_{p0,2}$ [N/mm ²] | 930 | 1034 | 1116 |
| R_m [N/mm ²] | 1290 | 1373 | 1420 |
| Produljenje [%] | 28 | 25 | 28 |
| Kontrakcija [%] | 23 | 21 | 24 |
| Tvrdoća [HRC] | 42 | 44 | 46 |

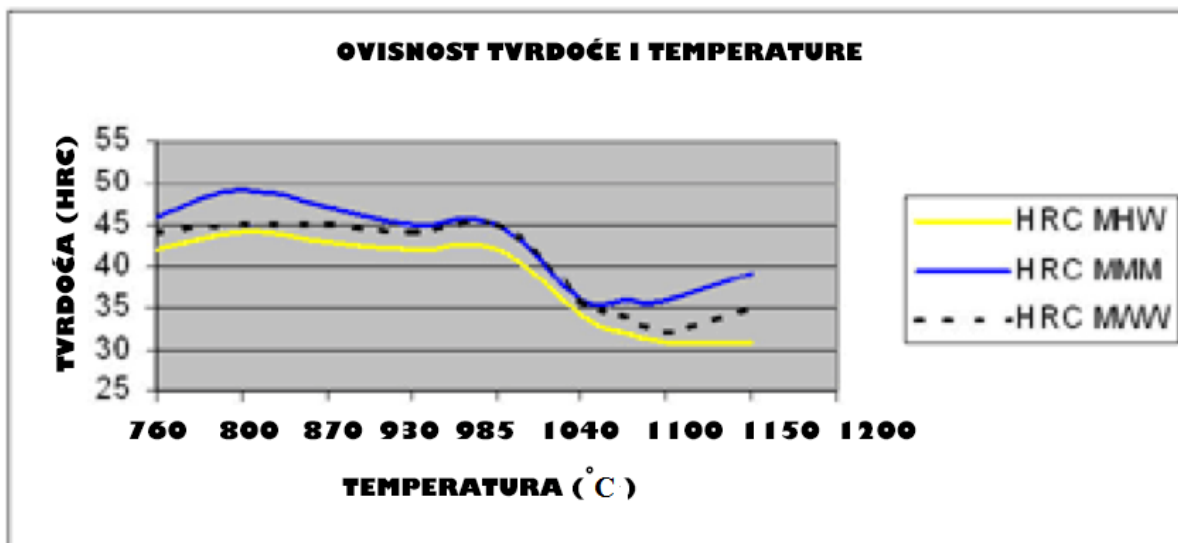
Gdje je:

- $R_{p0,2}$, N/mm² – konvencionalna granica tečenja
- R_m , N/mm² – vlačna čvrstoća

Nakon provedbe toplinske obrade (žarenje za redukciju zaostalih naprezanja) zadržava se sitnozrnata mikrostruktura (Slika 11) te se, u usporedbi s vruće i toplo oblikovanom legurom, nakon provedbe svakog ciklusa toplinske obrade dobivaju veće vrijednosti tvrdoće (Slika 12).



Slika 11. Utjecaj temperature na ASTM veličinu zrna legure ASTM F 1537 dobivene metalurgijom praha [25]



Slika 12. Usporedba profila tvrdoće legure ASTM F 1537 dobivene metalurgijom praha (HRC MMM) s toplo oblikovanom (HRC MHW) i vruće oblikovanom (HRC MWW) legurom ASTM F 1537 proizvedenom konvencionalnim postupkom [25]

Micro Melt postupkom metalurgije praha dobivamo ASTM F 1537 leguru veće čvrstoće, poboljšane dinamičke izdržljivosti, povećane tvrdoće te jednoličnije mikrostrukture s manjom veličinom zrna u nežarenom stanju kao i nakon provedbe odgovarajućeg postupka toplinske obrade. Navedene prednosti omogućuju proizvodnju manjih promjera materijala bez potrebe za hladnim oblikovanjem i žarenjem za redukciju zaostalih naprezanja. Legura proizvedena ovim postupkom može zamijeniti odljevke u određenim primjenama [25, 26].

3. INŽENJERSTVO POVRŠINA U BIOMEDICINSKOJ PRIMJENI

Inženjerstvo površina uključuje niz učinkovitih tehnologija koje se primjenjuju zbog promjene ili poboljšanja površinskih svojstava materijala. Postoje dvije opcije s kojima možemo doprinijeti promjeni površine, a to su:

- Površinske prevlake koje se u obliku tankog sloja nanose na površinu osnovnog materijala, a posjeduju različitu strukturu i sastav od osnovnog materijala
- Površinske modifikacije koje dovode do promjene ili modifikacije sastava i/ili mikrostrukture površine osnovnog materijala

Potrebno je naglasiti da veza između prevlake i osnovnog materijala može potencijalno predstavljati problem kao npr. delaminacija tvrde TiN prevlake dovodi do ranog propadanja Ti6Al4V implantata za kuk. U slučaju modificiranja površine ne postoji značajno sučelje između modificiranog dijela površine i osnovnog materijala, stoga ne postoji opasnost od delaminacije zbog čega postupci modificiranja površina imaju svjetliju budućnost za primjenu u biomedicini u odnosu na postupke prevlačenja [27].

Primjenom postupaka inženjerstva površina značajno se poboljšavaju biološka, kemijska i mehanička svojstva biomaterijala. Nanostrukturirane površine, proizvedene različitim postupcima inženjerstva površina, imaju veliki utjecaj na stanične funkcije te se općenito dobro definirane mikro i nanostrukturirane površinske topografije na biomaterijalima primjenjuju kao strategija za kontrolu bioloških reakcija.

Postupci prevlačenja površina biomaterijala koji se najčešće primjenjuju su [28]:

- Plazmatsko naštrcavanje
- Implementacija iona plazmatskim uranjanjem i prevlačenje
- Sol – gel postupak
- Kemijsko prevlačenje iz parne faze (eng. *Chemical Vapour Deposition, CVD*)
- Fizikalno prevlačenje iz parne faze (eng. *Physical Vapour Deposition, PVD*)

U sljedećim potpoglavljima su поближе opisane posebnosti koje se zahtijevaju od prevlaka te najčešće primjenjivane prevlake u biomedicini.

3.1. Posebni zahtjevi na svojstva prevlaka

Prevlake se koriste u velikom broju slučajeva kada osnovni materijal ne zadovoljava sva zahtijevana svojstva za određenu primjenu. Prevlaka može osigurati dekorativnu i zaštitnu funkciju kao npr. za mnoga kućišta i industrijske primjene ili može pružiti mnogo značajnije, temeljne promjene u izvedbi ili funkciji pa tako npr. može poboljšati kliničku izvedbu medicinskih uređaja.

Prevlake mogu biti učinkovita prepreka za smanjenje ispuštanja iona uslijed djelovanja tribokorozije. Moguće je povećati tvrdoću te smanjiti trenje i trošenje ako je površina dobro obrađena.

Sposobnost ugradnje metalnih implantata u prirodnu strukturu kosti ne pokazuje skroz zadovoljavajuće rezultate te u nekim slučajevima uzrokuje značajne razlike u ležajnim opterećenjima koji često rezultiraju propadanjem implantata. Samo nekoliko metala potiču rast kostiju do površine implantata, a još manje ih formira vezu s pripadajućom kosti. Kako bi se oduprijele navedenim problemima, različite prevlake se nanose na metalne implantate da bi potaknule rast kosti i poboljšale prijelaz implantata u kost.

Krvna kompatibilnost predstavlja poseban slučaj koji zahtijeva biokompatibilnost i kao takva predstavlja kompleksan problem. Postoji veliki broj strategija koje se bave s ovom problematikom, a među njima jest i poboljšanje površine nanošenjem hidrofilne prevlake s kojom se ostvaruje zadovoljavajući stupanj biokompatibilnosti koji se temelji na početnoj adsorpciji proteina i drugih tvari iz kontaktne okoline ili na sposobnosti neobraštanja. Također, dolazi i do povećanja površinske energije koja smanjuje vlaženje i sposobnost samopodmazivanja (smanjuje koeficijent trenja) u vlažnom okruženju.

Adhezivnost prevlake na osnovni materijal je veoma važno svojstvo jer uslijed slabe adhezivnosti može doći do delaminacije prevlake u tijelu i tako smanjiti učinkovitost implantata. Kako bi se poboljšala adhezivnost glavne prevlake, na osnovni materijal se može navući dodatan vezivni sloj koji smanjuje opasnost od delaminacije.

Prevlaka može značajno doprinijeti poboljšanju svojstava koji se zahtijevaju od implantata prilikom ugradnje u tijelo, međutim kako bi se otklonila opasnost od pojave grešaka, potrebno je odabrati optimalnu metodu i parametre proizvodnje za svaku prevlaku imajući na umu da oni nisu jednoznačni, već ovise o namjeni [29].

3.2. Vrste i primjena biomedicinskih prevlaka

PVP (eng. *Polyvinylpyrrolidone*) prevlake se svrstavaju u skupinu hidrofilnih prevlaka koje se najčešće koriste u kratkoročnim primjenama kao npr. za intervencijske uređaje te se u većoj mjeri mogu naći i u komercijalno dostupnim hidrofilnim prevlakama koje imaju svojstva podmazivanja. Različite bakterijske vrste se slabo vežu za PVP prevlaku, iako se sama prevlaka ne može svrstati u skupinu prevlaka koje ne obraštaju različitim tvarima koje se nalaze u okruženju. Iako je PVP biostabilna prevlaka, nije prigodna za dugotrajne primjene zbog postupne zamjene adsorbiranog albumina s čvršćim vezujućim vrstama. PVP prevlake se proizvode postupkom svjetlosno pokrenutog poprečnog povezivanja kao i nekim toplinskim postupcima [29].

Hidroksiapatit (Slika 13) je mineralna prevlaka na koju se kost dobro veže zbog čega se primjenjuje u ortopedske svrhe. Zbog krhke prirode se ne upotrebljava u ležajno opterećenim ortopedskim primjenama. Prevlačenjem metalnih materijala ovom prevlakom moguće je kombinirati mehaničku čvrstoću metala s biokompatibilnosti minerala. Srednja visina hrapavosti prevlake je najčešće u rasponu od 0,05 μm do 30 μm , a ovisi o broju varijabli u koje se uključuju metoda prevlačenja, priprema osnovnog materijala i uvjeti prevlačenja. Idealna debljina hidroksiapatitne prevlake na metalnim implantatima predstavlja kompromis između mehaničke čvrstoće prevlake i brzine ponovne apsorpcije prevlake. Ako je prevlaka pretanka, postoji mogućnost njezinog otapanja u fiziološkom okruženju prije nego što je stvorena snažna veza na granici. Hidroksiapatitna prevlaka je sklona propadanju na sučelju prevlake i osnovnog materijala, ali postoji i mogućnost propadanja unutar same prevlake. Općenito sva svojstva hidroksiapatitne prevlake ovise o postupku prevlačenja i proizvodnim parametrima. Prevlaka se najčešće proizvodi postupkom plazmatskog naštrcavanja [29].



Slika 13. Hidroksiapatit za zubni implantat [30]

Tantal je biokompatibilan metal s karakterističnim svojstvom odlične korozijske postojanosti što u konačnici rezultira malim ispuštanjem iona metala u elektrolit. Ta u obliku prevlake se najčešće primjenjuje za prevlačenje površina implantata za koljeno ili kuk koji su napravljeni od različitih materijala kao što su keramika, nehrđajući čelik, titanijeve, kromove legure itd. S debljinom prevlake do 1 μm Ta je pogodan za zglobne primjene jer pokazuje odličnu otpornost na trošenje. Sama površina Ta ima niže kontaktne kuteve i veću površinsku energiju što omogućava postizanje bolje interakcije između materijala i stanice. Na površinu materijala najčešće se nanosi postupkom hladnog naštrcavanja. Ta prevlaka se, osim u medicinske svrhe, primjenjuje i u elektroničkoj, nuklearnoj te kemijskoj industriji [31].

GLC (eng. *Graphite Like Carbon*) prevlaka posjeduje mehanička svojstva slična kostima (visoka tvrdoća i savojna čvrstoća) zbog čega predstavlja odličan izbor za prevlaku u biomedicinskoj primjeni. GLC prevlaka ima amorfnu strukturu, a sastoji se od ugljika i kroma s heksagonalnom rešetkom, a primjenom novih tehnologiju može se dobiti GLC bez vodika. Istraživanja su pokazala odličnu biokompatibilnost prevlake na implantatima za kuk te se

vijek trajanja samog implantata može produžiti s 10 na čak 50 godina ako se primjenjuju odgovarajući parametri proizvodnje prevlake kojima se dobiva optimalna debljina od oko 2,5 μm . Prevlaka se koristi i za ostale zglobne primjene (implantati koljena itd.) [31].

DLC (eng. *Diamond Like Carbon*) posjeduje vrlo dobra svojstva kao što su visoka tvrdoća, niski koeficijent trenja, visoka otpornost na trošenje i korozijska postojanost, kemijska inertnost, visoki električni otpor, propusnost infracrvenog zračenja, visoki indeks loma te izvrsna glatkoća. Sva navedena svojstva daju dobar preduvjet za primjenu DLC prevlaka u ortopediji (Slika 14), stomatologiji, oftalmologiji za proizvodnju kontaktnih leća itd.



Slika 14. DLC prevlaka na zglobnom implantatu [32]

Kao prevlaka se proizvodi brojnim postupcima kao npr. prevlačenje snopom iona, prskanje snopom iona, implementacija i prevlačenje plazmatskim uranjanjem iona itd. U prevlaci je prisutan vodik do 40 %. Zbog amorfne strukture DLC prevlaka se lako dopira i legira s različitim elementima. Istraživanja biokompatibilnosti ove prevlake su pokazala dobar potencijal za upotrebu u biomedicinskoj primjeni. Površina DLC prevlake omogućava zadovoljavajuća svojstva za rast stanica kao osteoblasta, fibroblasta, bez ikakve pojave upala. Također je moguće i legiranje prevlake s odgovarajućim elementima kako bi se poboljšala

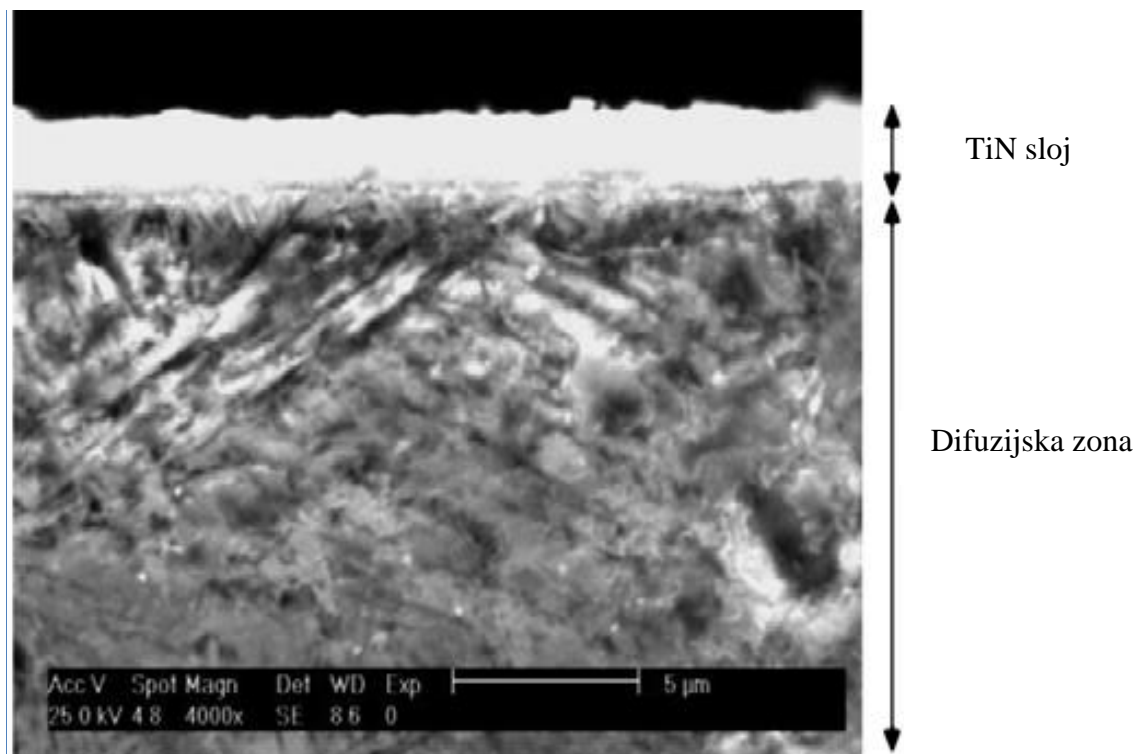
biokompatibilnost. Zbog pojave tlačnih zaostalih naprezanja u prevlaci može doći do spontane delaminacije ako adhezivnost prevlake nije zadovoljavajuća. To predstavlja veliki problem jer se ne poništava samo učinak prevlake, već dolazi i do degradacije biomedicinskog implantata delaminiranim česticama. Istraživanja su pokazala da do delaminacije prevlake dolazi i u vodenom okruženju zbog interakcije na sučelju. Postoji i problem s korozijskom postojanošću tijekom dugotrajne primjene na medicinskim implantatima. U daljnjim istraživanjima svakako bi trebalo detaljno ispitati ova dva problema kako bi se omogućila svjetlija budućnost DLC prevlake za primjenu u biomedicinske svrhe [33].

TiN je keramika koja posjeduje visoku tvrdoću (2500 HV 0,01), visoku temperaturu raspadanja (2949 °C), kemijsku stabilnost pri sobnoj temperaturi, odličnu provodljivost te posjeduje iznimno atraktivnu zlatno žutu boju. TiN je moguće pripremiti direktnom reakcijom praha od titanija ili titanijeva hidroksida s dušikom pri temperaturi od 1200 °C. Primjenom implementacije dušikovih iona, fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD), laserskog nanošenja i plazmatskog nitriranja, prevlake od TiN mogu se nanijeti na površinu osnovnog materijala (Slika 15).



Slika 15. Implantat za koljeno prevučeni TiN prevlakom [34]

TiN (Slika 16) ima plošno centriranu kubičnu kristalnu rešetku. Sama struktura prevlake, kao i sastav, primarno ovise o provedbi postupka prevlačenja. S porastom temperature postupka prevlačenja dolazi do porasta hrapavosti TiN prevlake, ali pada osnovno svojstvo korozijske postojanosti, što u uvjetima medicinske primjene nije poželjno.



Slika 16. SEM snimka TiN prevlake [35]

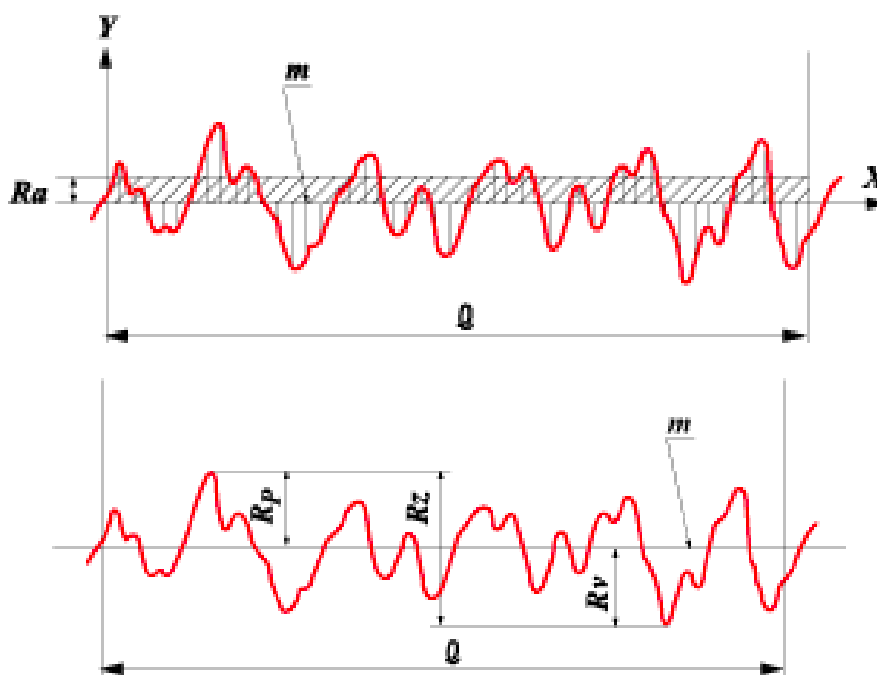
TiN pokazuje dobru toleranciju na krv, bez mogućnosti pojave hemolize. Zbog toga se ova prevlaka koristi u kardiologiji za pomoćne ventrikularne uređaje koji se primjenjuju za pacijente s teškim srčanim problemima. U zadnje vrijeme se istražuje mogućnost primjene TiN prevlake u neurologiji za razvoj kronično implantiranih uređaja za liječenje ozljeda leđne moždine. Prevlaka se primjenjuje i u stomatologiji i to iz dva razloga. Prvi razlog su izvrsna biološka svojstva TiN prevlake, kao što je smanjenje ispuštanja iona kobalta, kroma i molibdena čime se smanjuje opasnost od pojave bakterijske proliferacije i raznih alergijskih reakcija, a drugi razlog je čisto estetske prirode budući da prevlaka ima izuzetno primamljivu zlatnu boju [35, 36].

4. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINA I PREVLAKA

Karakterizacija prevlake koja se nanosi na osnovni materijal predstavlja ključnu ulogu kojom dobivamo cjelokupan uvid u uspješnost provedenog postupka prevlačenja. U sljedećim potpoglavljima su ukratko opisane metode karakterizacije primijenjene u ovom diplomskom radu. Shvaćanje međusobne povezanosti rezultata pojedinih metoda karakterizacije prevlake mogu uvelike pomoći u poboljšanju parametara budućih postupaka prevlačenja.

4.1. Hrapavost i topografija površine

Hrapavost je komponenta teksture površine, a rezultat je djelovanja postupka obrade na površini materijala. Kod hrapavosti površine imamo odstupanja koja su kraćih valnih duljina. Topografija površine obuhvaća komponente teksture te ostale nepravilnosti kao što je odstupanje od oblika [37]. Hrapavost površine se najčešće izražava amplitudnim parametrima (Slika 17) koji opisuju varijacije po visini profila i koji se najčešće koriste u industrijskoj praksi.



Slika 17. Shematski prikaz parametara hrapavosti [38]

Parametri hrapavosti, koji su prikazani na slici 17 su [38]:

- **Srednja linija profila, m** – linija koja sječe profil p tako da je, u granicama referentne duljine l , zbroj kvadrata udaljenosti y svih točaka profila od srednje linije jednak minimumu
- **Srednje aritmetičko odstupanje profila, Ra** – srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti profila y u granicama referentne duljine l
- **Prosječna visina neravnina, Rz** (mjerena u deset točaka) – srednja vrijednost apsolutnih vrijednosti visine 5 najviših izbočina i dubine 5 najdubljih udubina u granicama referentne duljine l
- **Srednje kvadratno odstupanje profila, Rq** – srednja kvadratna vrijednost profila p u granicama referentne duljine l ,
- **Najveća visina profila, Ry , ($Rmax$)** – razmak između dvaju pravaca, paralelnih sa srednjom linijom profila m , odnosno razlika između najviše i najniže točke profila p unutar referentne duljine.
- **Najveća visina izbočine profila, Rp**
- **Najveća dubina izbočine profila, m**

4.2. Adhezivnost prevlake

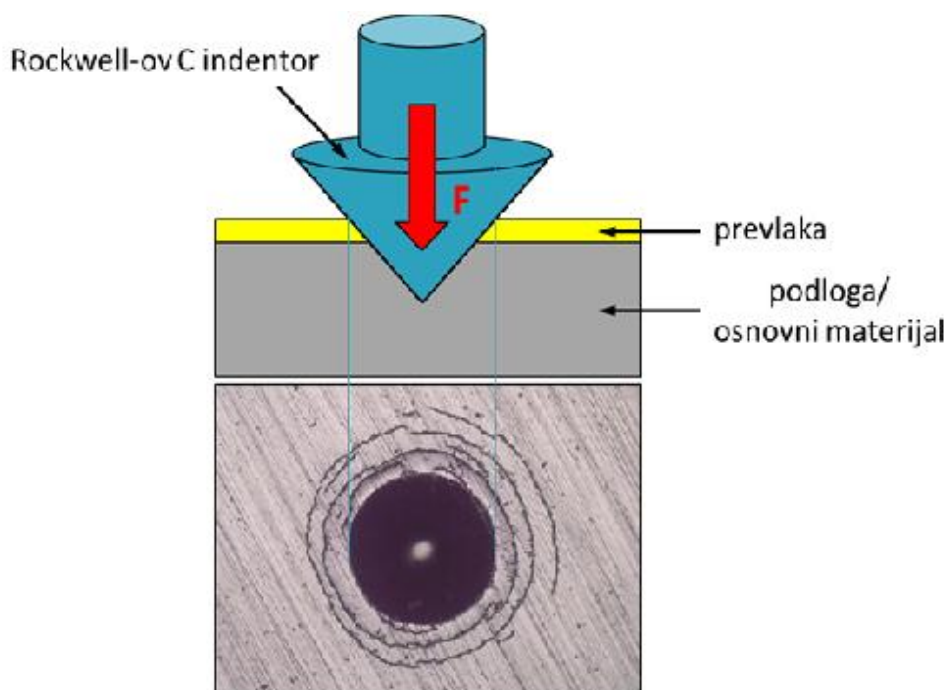
Adhezivnost prevlake na površinu osnovnog materijala mora biti zadovoljavajuća jer upravo u biomedicinskoj primjeni delaminacija prevlake uslijed nedovoljno dobre adhezivnosti može uzrokovati značajne probleme koji u konačnici najčešće rezultiraju nepredviđeno brzim propadanjem implantata.

Adhezivnost (prionjivost) se može definirati kao stanje u kojem se dvije površine, međusobno različitih materijala, drže zajedno zbog djelovanja kemijskih ili mehaničkih veza.

Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge su [39]:

- **fundamentalna veza** - suma svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini
- **termodinamička adhezijska veza** - promjena u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlaka/podloga
- **praktična adhezijska veza** - sila koja je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge, bez obzira na početak loma – mjeri se eksperimentalnim postupcima

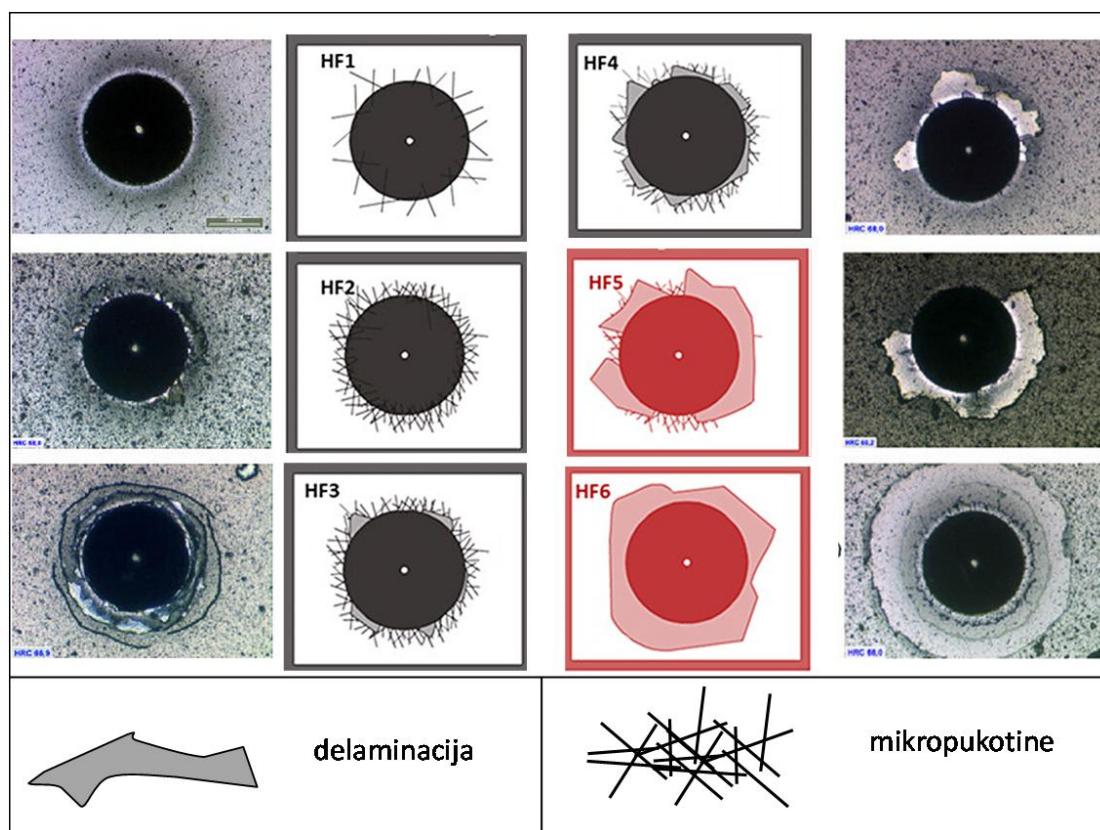
Jedna od metoda ispitivanja adhezivnosti prevlake je Rockwellova metoda utiskivanja indentora prema normi VDI 3198. Ova metoda ispitivanja adhezivnosti je primijenjena u diplomskom radu. Metoda se može okarakterizirati kao brza, pouzdana i isplativa, a jedina mana metode je destruktivnost zbog čega se, nakon provedbe ispitivanja adhezivnosti, prevučeni uzorak više ne može primijeniti. Prije provedbe ispitivanja uzorak se postavlja ispod penetratora nakon čega slijedi penetriranje koničnog dijamantnog penetratora u površinu prevučenog uzorka (Slika 18).



Slika 18. Shematski prikaz ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom [40]

Utiskivanjem penetratora unosi se velika plastična deformacija u uzorak te dolazi do pucanja prevlake. Na mjestu dodira penetratora i prevlake izazivaju se velika smična naprezanja zbog djelovanja intenzivnog prijenosa opterećenja u kombinaciji s geometrijom kontakta. Daljnja delaminacija koja se odvija obodno prema otisku može se spriječiti samo ako imamo dobru adhezivnost prevlake koja može izdržati izazvana smična naprezanja.

Ocjena adhezivnosti pojedinih prevlaka može se prikazati pomoću 6 razreda (Slika 19).



Slika 19. Šest razreda klasifikacije ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom [40]

Klasifikacija u razrede se provodi prema izgledu oštećenja oko ruba otiska [40]:

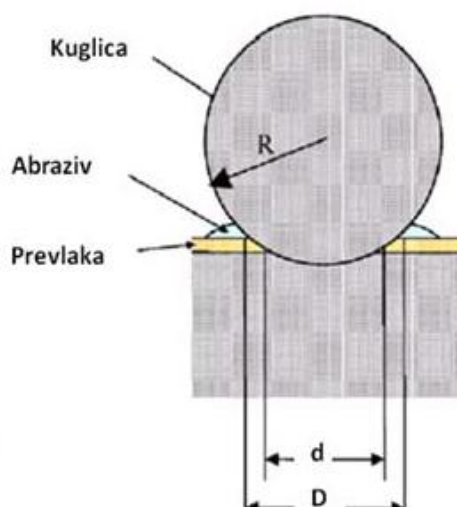
- **HF1** – pojava mikropukotina u malom broju (odlična adhezivnost)
- **HF2** – veći broj mikropukotina, bez delaminacije (vrlo dobra adhezivnost)
- **HF3** – prisutnost delaminacije u manjoj mjeri uz istovremenu prisutnost mikropukotina (dobra adhezivnost)
- **HF4** – prisutnost djelomične delaminacije uz istovremenu prisutnost mikropukotina (dovoljna adhezivnost)
- **HF5** – prisutnost delaminacije koja prevladava uz istovremenu prisutnost mikropukotina (nedovoljna adhezivnost)
- **HF6** – potpuna delaminacija prevlake (nedovoljna adhezivnost)

4.3. Debljina prevlake

Svojstva koja posjeduje prevlaka znatno ovise o njezinoj debljini. Optimalna svojstva pojedine prevlake se mogu ostvariti samo u određenom rasponu debljine. Metoda ispitivanja kalotestom, odnosno utiskivanjem kuglice prema normi ISO EN 1071 je jedna od najčešćih metoda ispitivanja debljine prevlake, a korištena je i u ovom diplomskom radu. Slika 20 a) prikazuje uređaj za ispitivanje debljine prevlake, a Slika 20 b) prikazuje shematski prikaz glavnih parametara ispitivanja.



a)



b)

Slika 20. Ispitivanje debljine prevlake: a) uređaj za ispitivanje debljine prevlake, b) shematski prikaz osnovnih parametara ispitivanja [41]

Osnovni princip rada uređaja je zasnovan na primjeni čelične kuglice odgovarajućeg promjera i mase koja se utiskuje u površinu uzorka i rotira odgovarajućom brzinom okretaja čime dolazi do trošenja prevlake. Nakon određenog vremenskog trajanja procesa rotacije kuglice, na radnom uzorku ostaje trag trošenja u obliku kalote. Ono što se određuje iz nastalog traga trošenja su promjeri kalote. Na kraju se računa debljina prevlake pomoću jednadžbe (1) [42].

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

Gdje je:

- E – debljina prevlake
- D – vanjski promjer otiska
- d – unutarnji promjer otiska
- R – polumjer kuglice

4.4. Nanotvrdoća prevlaka

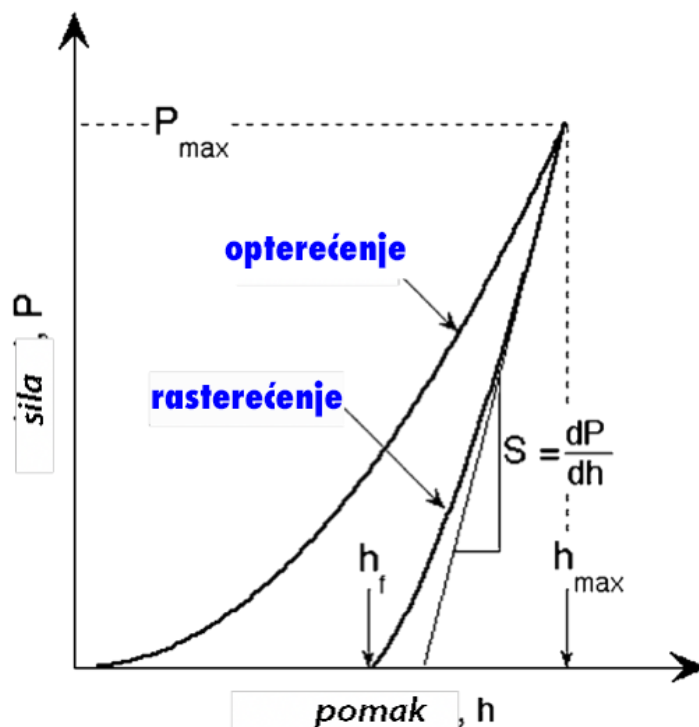
Kako bi se izbjegao utjecaj podloge na rezultate mjerenja tvrdoće, debljina tankih prevlaka mora biti dovoljno velika. Dubina utiskivanja bi trebala biti približno jednaka jednoj desetini debljine prevlake. Na rezultate ispitivanja nanotvrdoće značajno utječe i površinska hrapavost prevlake jer, ukoliko indentor dođe u kontakt s dolom, odnosno brijegom, postignuta tvrdoća može biti manja odnosno veća od stvarne tvrdoće [40].

Nanotvrdoća prevlaka u ovom diplomskom radu je ispitana na uređaju Helmut Fischer Fischerscope H100C (Slika 21).

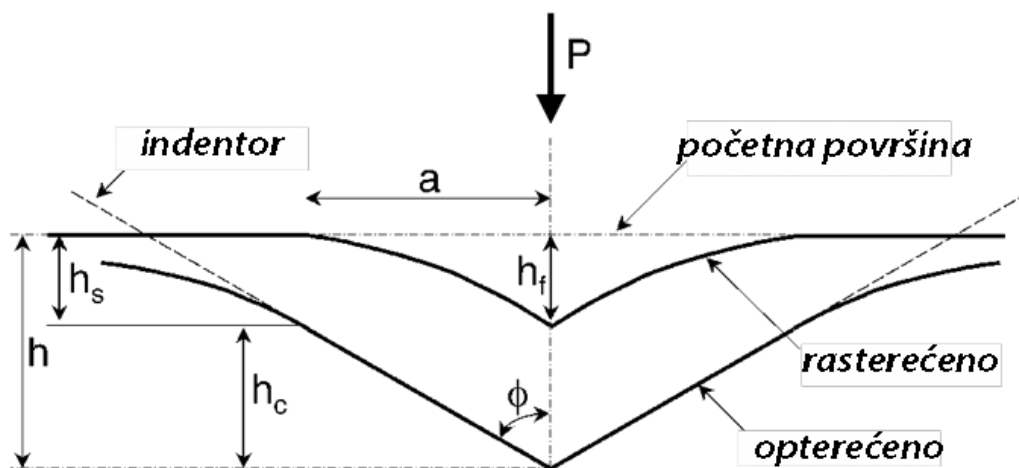


Slika 21. Helmut Fischer Fischerscope H100C [43]

Prema normi ISO 14577 tvrdoća se određuje iz krivulje ovisnosti dubine utiskivanja i sile utiskivanja (Slika 22). Sila utiskivanja i prodiranje snimaju se kao funkcije vremena tijekom utiskivanja. Prilikom opterećenja prisutna je elastična i plastična deformacija (Slika 23).



Slika 22. Shematski prikaz parametara tvrdoće u dijagramu sila – pomak [44]



Slika 23. Shematski prikaz procesa utiskivanja s pripadajućim parametrima [44]

Četiri veličine koje se očitavaju iz krivulje ovisnosti sila – pomak [44]:

- P_{\max} - maksimalno opterećenje
- h_{\max} - maksimalni pomak
- S (dP/dh) - krutost elastičnog rasterećenja koja se definira kao nagib gornjeg dijela krivulje rasterećenja prilikom početne faze rasterećenja (zvane i kontaktna krutost)
- h_f - konačna dubina penetracije nakon što je indentor potpuno rasterećen

Iz poznate kontaktne površine A , tvrdoća se određuje na temelju izraza (2):

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2)$$

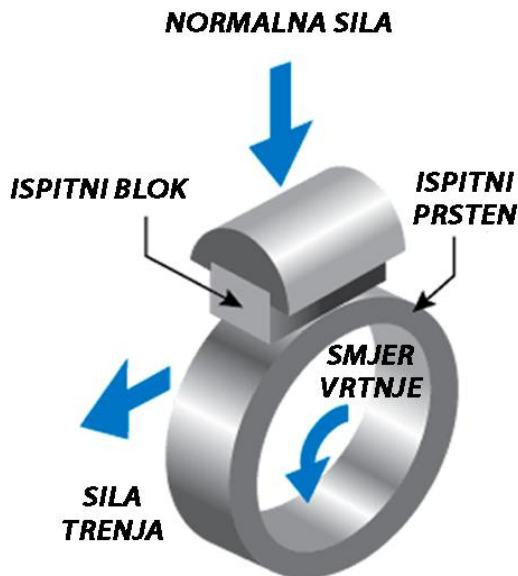
Dubina gdje je ostvaren kontakt između indentora i uzorka određuje se prema jednadžbi (3):

$$h_c = h_{\max} - h \quad (3)$$

4.5. Otpornost na adhezijsko trošenje

Prema normi ASTM G77 (eng. *Block on Ring*) određuje se otpornost materijala na klizno trošenje. Sustav se sastoji od stacionarnog ispitnog uzorka opterećenog zadanom silom na rotirajući ispitni prsten (Slika 24).

Prilikom provedbe ispitivanja prsten rotira određenom brzinom dok gornji blok konstantnim opterećenjem pritišće površinu prstena. U gornjem bloku nalazi se uzorak koji je povezan s oprugom. Kada dođe do kontakta prilikom rotacije, javlja se sila trenja koja uzrokuje otklon opruge. Otklon opruge se očitava nakon određenog vremena ispitivanja. Poznate informacije o konstanti opruge te vrijednosti otklona opruge omogućuju izračun sile trenja. Metoda je razorna jer se ispitivanjem dobiva linijski trag trošenja na ispitnom prstenu.



Slika 24. Shematski prikaz metode *Block on Ring* [45]

Rezultati se prikazuju kao gubitak volumena u mm^3 i za ispitni uzorak i za ispitni prsten. Materijal koji ima veću otpornost na trošenje, imat će manji gubitak volumena. Ispitivanje se zaustavlja kad se postigne zadano vrijeme ispitivanja ili broj okretaja ispitnog prstena. Mjeri se [46]:

- Gubitak mase ispitne prizme
- Širina traga trošenja
- Gubitak mase prstena
- Sila trenja

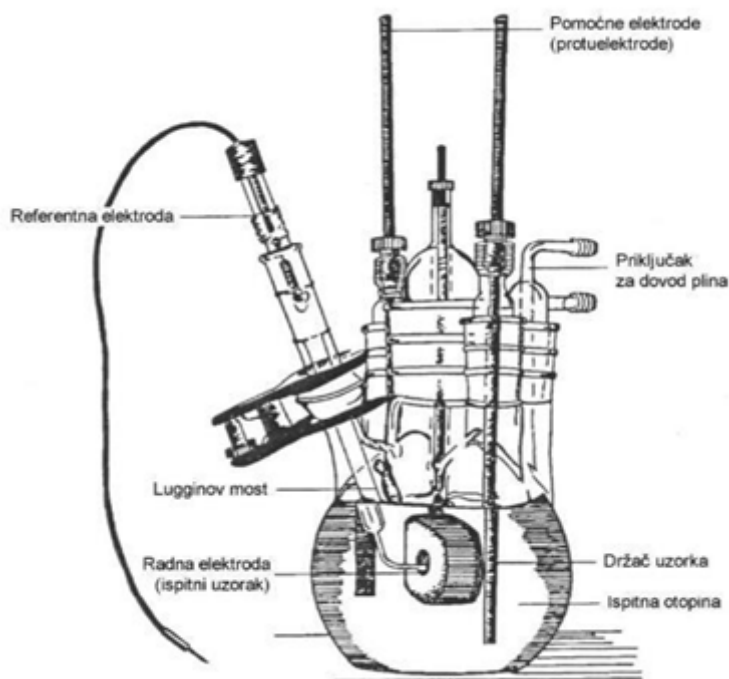
4.6. Elektrokemijska korozija

Ispitivanja elektrokemijske korozije daju dobar uvid u različite spoznaje poput promatranja termodinamičkih podataka kojima se opisuje reakcija ili stvaranja nestabilnih posrednika poput radikalnih iona te proučavanja njihove brzine raspadanja ili spektroskopska svojstva [47]. Za ispitivanje intenziteta korozije koja je elektrokemijske prirode, primjenjuju se različite elektrokemijske mjerne tehnike.

Elektrokemijske mjerne tehnike se mogu svrstati u dvije osnovne skupine [48]:

- Tehnike s istosmjernom strujom (DC tehnike, eng. *Direct Current Technics*)
- Tehnike s izmjeničnom strujom (AC tehnike, eng. *Alternating Current Technics*)

Ispitivanja elektrokemijske korozije istosmjernom strujom primjenjuju polarizacijske metode mjerenja, potenciostatsku i galvanostatsku polarizaciju. Bit polarizacijskih mjerenja je praćenje odziva sustava na koji se djeluje signalom izvana. Kao rezultat mjerenja dobiva se krivulja polarizacije struja – napon. Elektrokemijska ispitivanja se provode u elektrokemijskoj ćeliji (Slika 25). Elektrokemijska ćelija se sastoji od radne elektrode (ispitivani uzorak), referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl ili Cu/CuSO₄) i pomoćne elektrode (grafit ili platina).

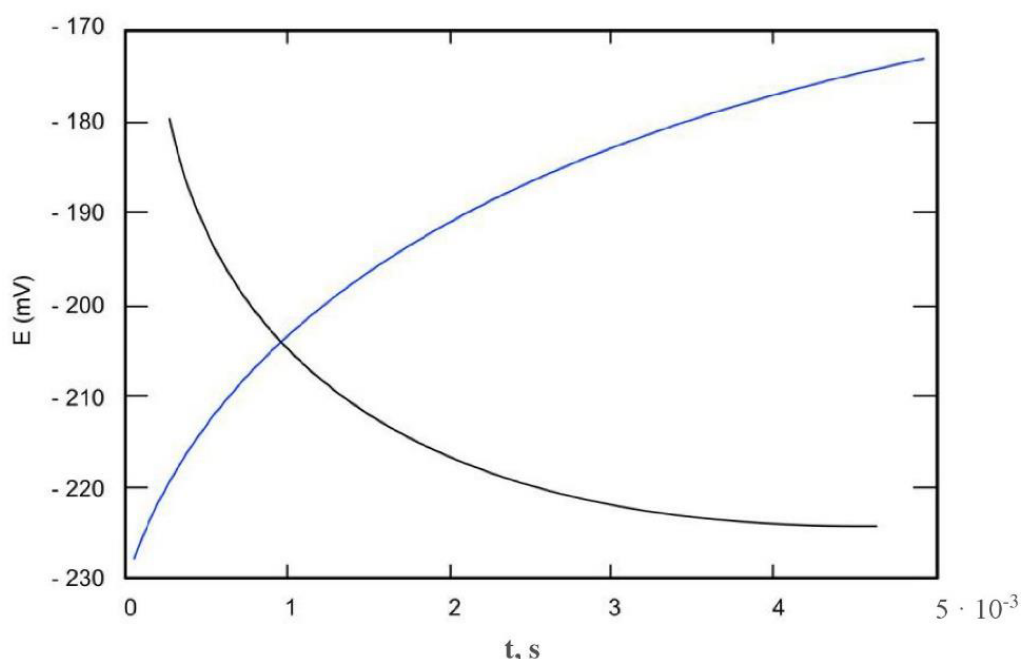


Slika 25. Elektrokemijska ćelija [48]

Provođenjem ispitivanja korozije elektrokemijskim polarizacijskim tehnikama, koje se temelje na istosmjernoj struji, dolazi do narušavanja sustava, što nije slučaj kod tehnika s izmjeničnom strujom. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda za određivanje polarizacijskog otpora koja se temelji na tehnici izmjenične struje te kao takva ne narušava sustav. Iz tog razloga metoda EIS se primjenjuje prilikom ispitivanja elektrokemijskih reakcija na granici faza [48].

4.6.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Potencijal otvorenog strujnog kruga predstavlja korozijski potencijal (E_{corr}) bez primijenjenog vanjskog potencijala te se ovim postupkom ne može odrediti gustoća korozijske struje (i_{corr}) [49]. Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je stabilizirati sustav te se u tu svrhu, nakon uranjanja u odgovarajući elektrolit, uspostavlja otvoreni električni krug između radne i pomoćne elektrode dok se razlika potencijala između radne i referentne elektrode prati kao funkcija vremena. Slika 26 prikazuje oblik krivulje u dijagramu ovisnosti potencijala o vremenu. Izgled krivulje ovisi o vrsti materijala koji se ispituje [48].



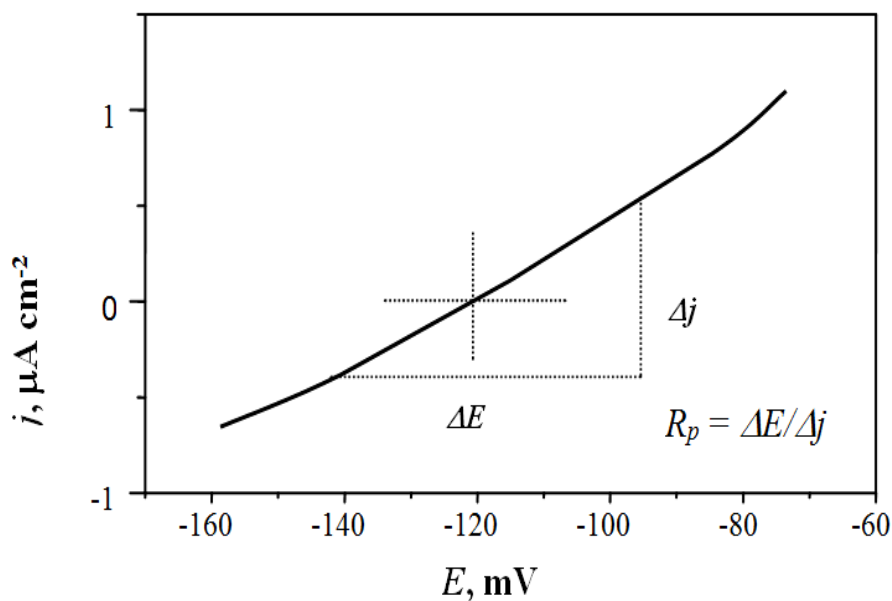
Slika 26. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga [50]

Dobiveni podaci prilikom promjene potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu daju uvid u korozijsko ponašanje ispitivanog uzorka u određenom mediju. Postoje tri moguća slučaja po kojima se dobiveni podaci o potencijalu otvorenog strujnog kruga ponašaju [48]:

- Pozitivna vrijednost E_{ok} – ispitni uzorak pokazuje stabilnost u ispitnoj vodenoj otopini
- Negativna vrijednost E_{ok} – ispitni uzorak pokazuje nestabilnost u ispitnoj vodenoj otopini, odnosno dolazi do otapanja ispitnog uzorka
- Vrijednosti E_{ok} koje se mijenjaju od negativnih prema pozitivnima – pojava spontane pasivacije na ispitnom uzorku

4.6.2. Linearna polarizacija

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih elemenata iz jedne faze (metal ili legura) u drugu fazu (elektrolit) i obrnuto. Iz nagiba krivulje dobivene u dijagramu potencijal – struja, u neposrednoj blizini korozijskog potencijala, određuje se vrijednost polarizacijskog otpora (Slika 27) [48].



Slika 27. Shematski prikaz određivanja polarizacijskog otpora [48]

Prema F. Mansfeldu međusobni odnos potencijala i struje je približno linearan u tom području te se zbog toga vrijednost polarizacijskog otpora određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (4) [51]:

$$R_p = S \cdot \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (4)$$

Gdje je:

- R_p , $k\Omega \text{ cm}^2$ – polarizacijski otpor
- S , m^2 – površina radne elektrode
- E , mV – potencijal
- I – jakost struje

Veća vrijednost polarizacijskog otpora znači i veću otpornost materijala na medij u kojem se nalazi. M. Stern i A. L. Geary su postavili jednadžbu koja prikazuje odnos između polarizacijskog otpora (R_p) i korozijske struje (i_{corr}) što prikazuje jednadžba (5) [52]:

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k) \cdot R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (5)$$

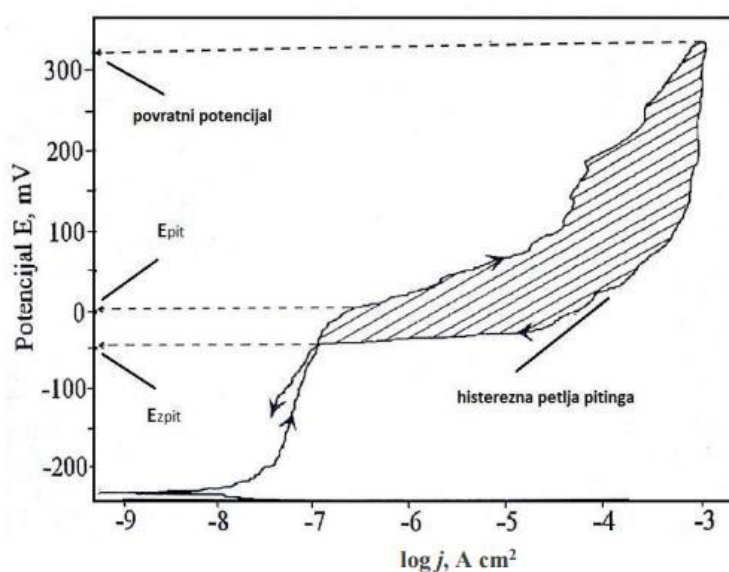
Gdje je:

- B – proporcionalna konstanta
- b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca
- b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca

4.6.3. Ciklička polarizacija

Metoda cikličke polarizacije zasniva se na primjeni obrnute brzine pretraživanja pomoću koje se provode anodni i katodni polarizacijski procesi. Promjena brzine pretraživanja se događa na potencijalu koji se određuje prije početka samog procesa. Ta promjena brzine pretraživanja dovodi do odvlačenja procesa prema katodnoj polarizaciji u pasivnom dijelu sve dok se anodna i katodna krivulja ne presjeku [49].

Slika 28 prikazuje dijagram dobiven metodom cikličke polarizacije. Iz njega se mogu dobiti korisne informacije o korozijskom ponašanju materijala u određenom mediju te informacije o sklonosti materijala prema rupičastoj koroziji.



Slika 28. Dijagram dobiven metodom cikličke polarizacije [53]

Površina ispod petlje histereze u stvarnosti predstavlja dovedenu struju na površinu elektrode [54]. Ako dođe do pojave korozije u području između potencijala pitinga (E_{pit}) i repasivacijskog potencijala (E_{zpit}), rupičasta korozija te korozija u procjepu će nastaviti s rastom, ali neće nastupiti proces stvaranja novih rupica. Područje medicine ima veliku korist od metode cikličke polarizacije budući da se potencijal pitinga može koristiti kao mjera otpora metalnih implantanata prema fiziološkoj otopini u ljudskom tijelu [49].

4.6.4. *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda ispitivanja korozijskih sustava. Njezina primjena u praktične svrhe započela je prije više od trideset godina i od tad do danas se afirmirala kao vrlo precizna i moćna metoda za mjerenje brzine korozije [55]. Metodom EIS se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5 mV - 10 mV) te širokog spektra frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Ono što se prati u vremenu je amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije koji predstavljaju odziv sustava. Osnovna prednost ove metode je mogućnost upotrebe teorije iz AC – kruga kako bi se predočio i karakterizirao elektrokemijski sustav [48].

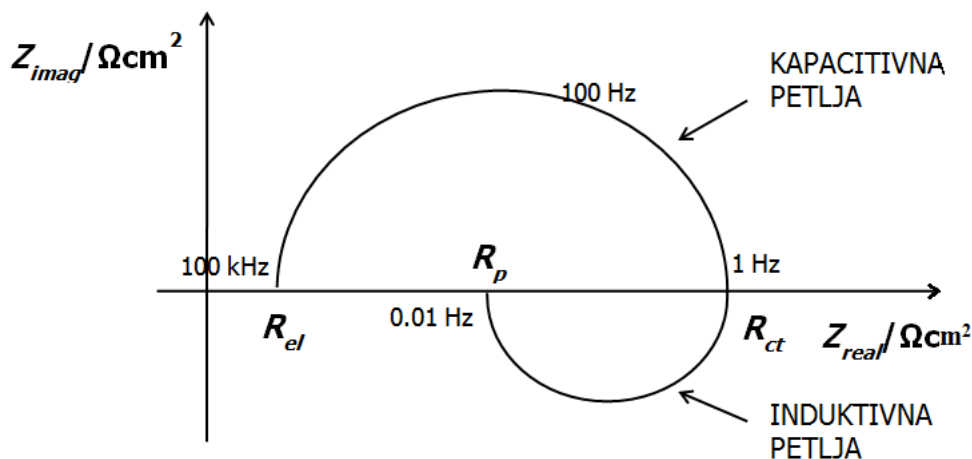
Kod izmjenične struje frekvencija ima iznos koji je različit od nule te analogno Ohmovom zakonu za istosmjernu struju dobivamo sljedeću jednadžbu (6):

$$E = I \cdot Z \quad (6)$$

U jednadžbi (6) Z se odnosi na Faradayevu impedanciju koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Podaci dobiveni ispitivanjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije grafički se prikazuju Nyquistovim i Bodeovim dijagramima.

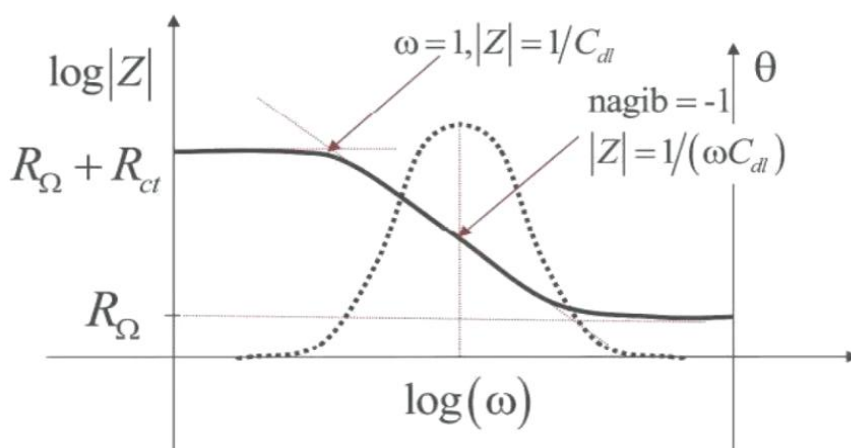
Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z_{imag}) u odnosu prema realnoj komponenti (Z_{real}) za svaku pobudnu frekvenciju. Slika 29 prikazuje Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 29. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [55]

Pri najvišim frekvencijama je dominantan otpor elektrolita (R_{el}), pri srednjim otpor prijenosa naboja (R_{ct}) dok pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor (R_p) [50].

Druga mogućnost prikaza impedancijskih spektara je pomoću Bodeovog dijagrama. Bodeov dijagram daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $\log|Z|$ i faznog kuta ω o logaritmu frekvencije f . Slika 30 prikazuje Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



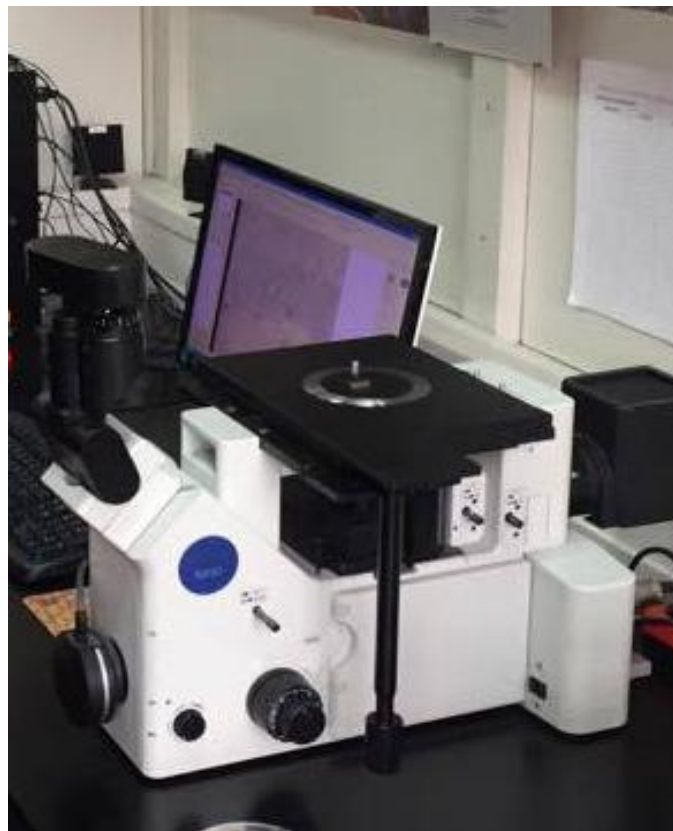
Slika 30. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [50]

Pri nižim frekvencijama dominira otpor prijenosu naboja, a pri višim frekvencijama ohmski otpor (otpor elektrolita), dok pri srednjim frekvencijama krivulja ima oblik pravca s nagibom 1 [48].

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje rezultate koji jako dobro opisuju prirodu ispitivanog elektrokemijskog sustava kao otpor elektrolita, polarizacijski otpor, otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, kapacitet dvosloja (apsorpcija ili desorpcija), debljina dvosloja itd. Brzina korozije se može izračunati iz polarizacijskog otpora ili iz otpora prijenosu naboja. Dobra interpretacija podataka nije jednostavna za provođenje zbog čega je potrebno imati dobro osnovno znanje iz elektrotehnike, a poželjno je i određeno iskustvo u mjerenjima [55].

4.7. Mikroskopska analiza površine

Mikroskopska analiza površine provodi se primjenom svjetlosne i elektronske mikroskopije. Svjetlosni mikroskop omogućuje postizanje povećanja do 1000 puta na metalografskim uzorcima koji su prethodno pripremljeni odgovarajućim postupkom. Slika 31 prikazuje primjer svjetlosnog mikroskopa koji je primijenjen za snimanje površina uzoraka u ovom diplomskom radu.



Slika 31. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 [56]

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je jedna od najčešće primjenjivanih metoda karakterizacije površine materijala koja omogućuje postizanje povećanja od 10 do preko 500000 puta te, osim osnovne funkcije davanja informacija o morfologiji površine, SEM se može koristiti i za otkrivanje informacija o kemijskom sastavu materijala blizu njegove površine. SEM ispitivanjem pretraživanje se ostvaruje prelaženjem uskog snopa primarnih elektrona preko površine uzoraka. Tijekom interakcije atoma primarnog snopa i uzorka dolazi do stvaranja signala koji se detektira. Energija sekundarnih elektrona (jačina signala s uzorka) diktira oštrinu slike. Primarni elektroni, koji upadaju na površinu uzorka, vraćaju se prema natrag bilo kao primarni raspršeni (eng. *bacscattered electrons*) ili kao sekundarno raspršeni koji se najviše primjenjuju za istraživanje površine uzorka. Zbog niske energije sekundarnih elektrona, samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani. Slika 32 prikazuje SEM uređaj koji je korišten u ovom diplomskom radu.



Slika 32. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega TS5136LS [56]

SEM ima mogućnost primjene nekoliko osnovnih tipova detektora među kojima je i energijsko disperzivni spektrometar (eng. *Energy Dispersive Spectrometer*, EDS). EDS je analitička metoda koja se koristi za kemijsku karakterizaciju uzoraka. Svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koja daje jedinstvenu kombinaciju vrhova za njegov rendgenski spektar te se na toj činjenici zasniva princip rada uređaja. Rendgenska zraka visoke energije upućuje se na uzorak kako bi se potaknula emisija karakterističnih rendgenskih zraka iz uzorka [57].

EKSPERIMENTALNI DIO

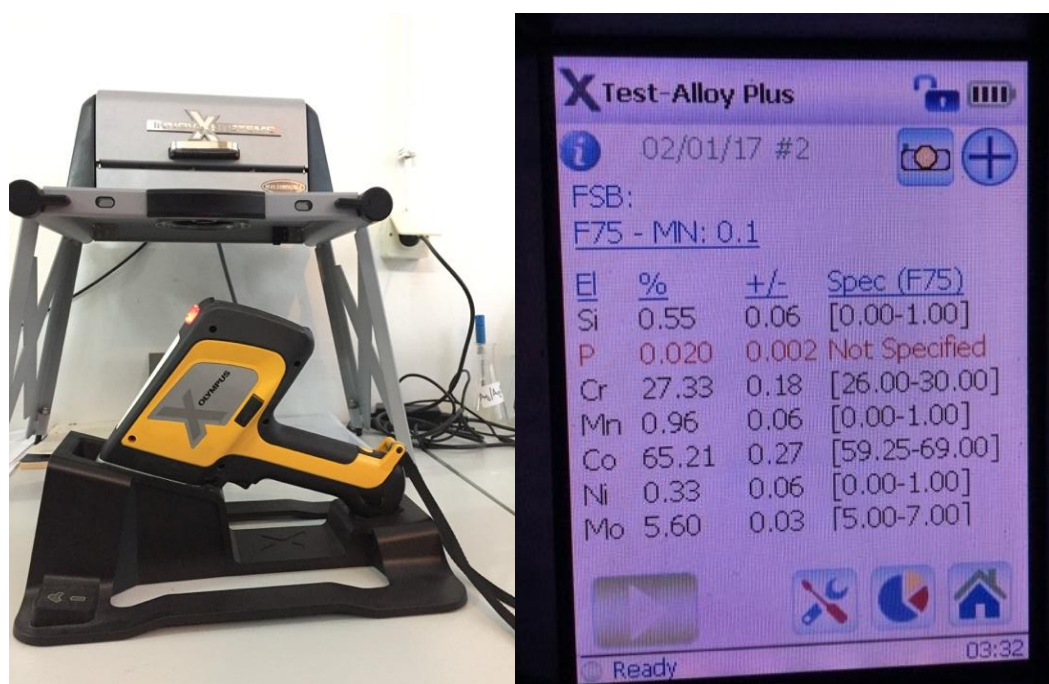
5. PRIPREMA UZORAKA ZA ISPITIVANJE

Pravilna provedba pripreme ispitnih uzoraka prije samog postupka prevlačenja, kao i priprema neprevučениh uzoraka legure ASTM F 1537 predstavlja bitnu ulogu koja znatno utječe na konačna svojstva. Svi postupci pripreme i prevlačenja ispitnih uzoraka su provedeni na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za toplinsku obradu te Laboratoriju za materijalografiju.

Tablica 3 prikazuje kemijski sastav legure ASTM F 1537 koja je korištena u ovom diplomskom radu. Slika 33 prikazuje uređaj pomoću kojeg je ispitan kemijski sastav legure.

Tablica 3. Kemijski sastav ispitivane legure ASTM F 1537

| Kemijski element | Co | Cr | Mo | Mn | Si | Ni |
|------------------|------|-------|------|------|------|------|
| Udio [%] | 65,1 | 27,33 | 5,60 | 0,96 | 0,55 | 0,33 |



Slika 33. Uređaj Olympus X za određivanje kemijskog sastava [56]

U ovom radu su korištene tri osnovne vrste ispitnih uzoraka:

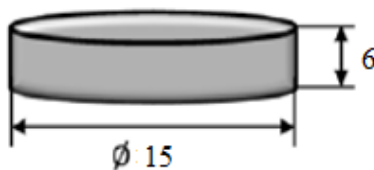
- Pasivirani na zraku nakon završnog brušenja (korozijski ispitivani nekoliko dana nakon brušenja)
- Djelomično pasivirani nakon završnog brušenja (korozijski ispitivani jedan dan nakon brušenja)
- Prevučeni tankom prevlakom TiN

Ako se u obzir uzme kvaliteta završne obrade, ispitni uzorci se u konačnici označavaju kako je prikazano u tablici 4.

Tabela 4. Oznake i stanje površine ispitnih uzoraka od legure ASTM F 1537

| Oznaka ispitnog uzorka | Zrnatost brusnog papira u završnom brušenju | Stanje površine |
|------------------------|---|-----------------------|
| A0 | #1200 | Pasivirano na zraku |
| A1 | #4000 | Pasivirano na zraku |
| B0 | #1200 | Djelomično pasivirano |
| B1 | #4000 | Djelomično pasivirano |
| TiN | #1200 | PACVD prevlaka TiN |

Ispitni uzorci su dobiveni rezanjem metalne šipke od osnovne legure ASTM F 1537 koja je dobivena *Micro Melt* postupkom metalurgije praha sa završnom fazom vrućeg valjanja. Slika 34 prikazuje oblik i dimenzije ($\varnothing 15 \times 6$ mm) ispitnih uzoraka dobivenih rezanjem.



Slika 34. Oblik i dimenzije ispitnog uzorka

Tako dobiveni uzorci se dijele u dvije osnovne skupine. Prva skupina uzoraka služi za ispitivanje osnovne legure, a druga skupina uzoraka se ispituje nakon provedbe postupka PACVD prevlačenja s kojim se na površinu osnovnog uzorka nanosi TiN prevlaka.

Primjenom brusnog papira odgovarajuće znatosti uzorci se obrađuju do željene kvalitete površine. Slika 35 prikazuje uređaj za obradu površine poliranjem na kojem su se obrađivali i ispitni uzorci korišteni u ovom diplomskom radu. Za potrebu obrade površine uzorka prije postupka PACVD prevlačenja primijenjen je vodootporni SiC brusni papir. Konačna znatost brusnog papira s kojim se obrađivala površina uzorka prije provedbe PACVD prevlačenja bila je #1200.



Slika 35. Buehler Phoenix Alpha uređaj za poliranje [56]

PACVD prevlačenje je provedeno primjenom plazme aktivirane pulsirajućom istosmjernom strujom u industrijskoj peći RUBIG GmbH Type PC 70/90 (Slika 36).



Slika 36. Industrijska peć RUBIG GmbH Type PC 70/90 instalirana na Fakultetu strojarstva i brodogradnje [56]

Tablica 5 prikazuje parametre PACVD prevlačenja koji su korišteni u ovom radu.

Tablica 5. Parametri PACVD prevlačenja

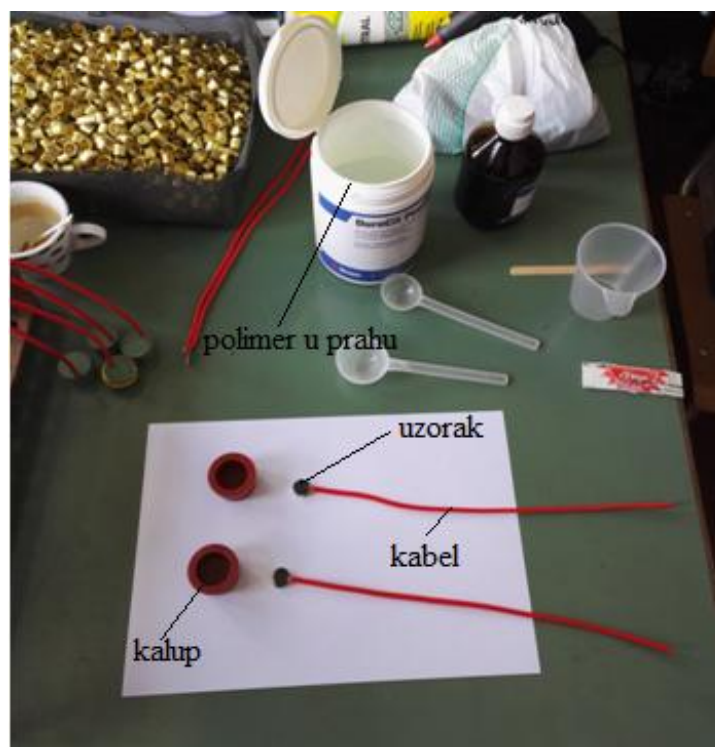
| | |
|--------------------------------|----------------|
| Napon generatora plazme | 490 V |
| Snaga plazme | 1650 W |
| Ukupni tlak | 2 mbar |
| Temperatura prevlačenja | 500 °C |
| Vrijeme taloženja | 4,5 h |
| Udio Ar | 10 l/h |
| Udio H₂ | 140 l/h |
| Udio N₂ | 15 l/h |
| Udio TiCl₄ | 3 l/h |

PACVD prevlačenje je inačica CVD postupka s osnovnom prednosti prevlačenja pri nižim temperaturama u odnosu na CVD postupak što se ostvaruje ionizacijom plinova u vakuumskoj komornoj peći i ubrzavanjem kemijskih reakcija upotrebom plazme. PACVD postupkom je moguće prevući i površine kompliciranih geometrija bez potrebe za njihovom rotacijom čime se ostvaruje poboljšanje i u odnosu na PVD postupak. Primjenom plazme omogućuje se stvaranje kemijski reaktivnih iona i radikala što u konačnici rezultira snižavanjem temperature procesa [58]. Kemijski reaktivni ioni i radikali prolaze kroz heterogenu reakciju na površini zagrijanog osnovnog materijala te nanose tanki film.

Osnovni nedostaci PACVD postupka su [59]:

- Vakuumski sustav je nužan u svrhu dobivanja plazme,
- Svojstva prevlake ovise o mješavini plinova u reaktoru,
- Primjenom plazme s ionima visoke energije ($>20\text{eV}$) moguće je oštetiti krhku podlogu

Za potrebe elektrokemijskih ispitivanja provedena je posebna priprema uzoraka. Ispitni uzorci su uliveni u nevodljivu dvokomponentnu polimernu masu Struers DuroCit. Kako bi se osigurala mogućnost provedbe elektrokemijskih ispitivanja, potrebno je uspostaviti kontakt između uzorka i vodiča nakon čega slijedi provođenje postupka lijevanja polimerne mješavine u kalup (Slika 37).



Slika 37. Priprema uzoraka za lijevanje u kalup [56]

Postupkom lijevanja polimerne mješavine u kalup dolazi do reakcije oslobađanja topline s kojom dobivamo skrutnutu polimernu masu. Tako dobivamo neprevučene i prevučene uzorke koji su spremni za provođenje elektrokemijskih ispitivanja (Slika 38).



Slika 38. Uzorci pripremljeni za elektrokemijska ispitivanja [56]

Ostali postupci karakterizacije prevlaka i površina su provedeni na uzorcima osnovnih dimenzija dobivenih rezanjem ($\varnothing 15 \times 6$ mm).

6. REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA

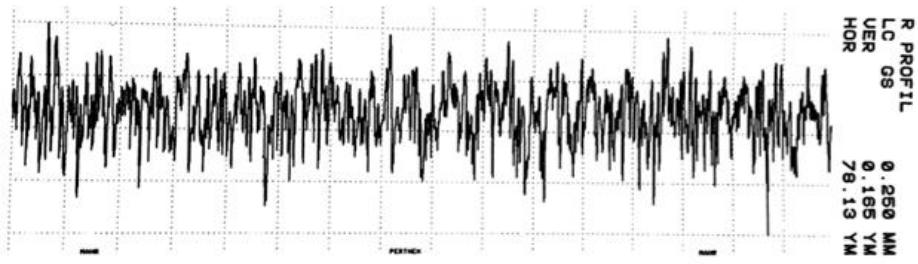
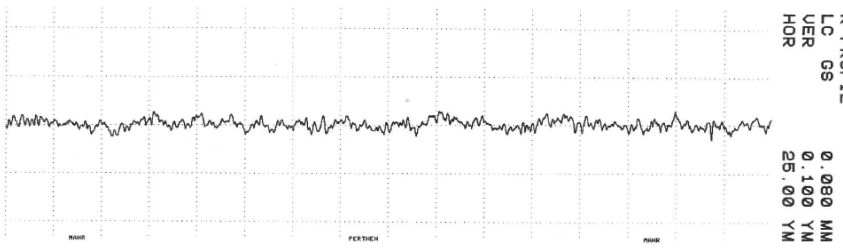
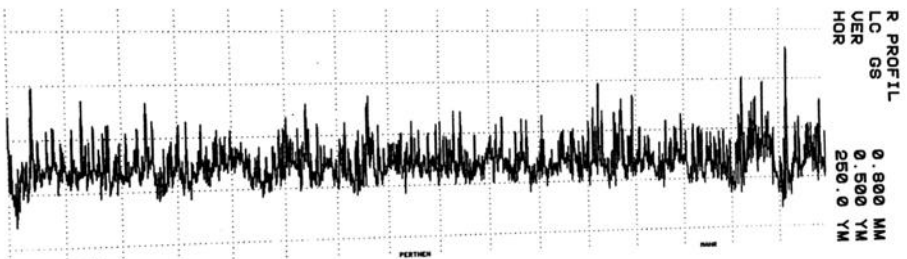
U ovom poglavlju opisana je karakterizacija prevlake ispitivanjem hrapavosti, debljine i adhezivnosti prevlake, nanotvrdoće prevlake te otpornosti na elektrokemijsku koroziju i adhezijsko trošenje. Nakon provedbe elektrokemijskih ispitivanja, površina svih ispitnih uzoraka je snimljena na SEM-u i provedena je diskusija rezultata.

6.1. Ispitivanje hrapavosti površine

Ispitivanje hrapavosti površine je provedeno na uređaju *Perthometer S8P* u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Tablica 6 prikazuje profile hrapavosti ispitnih uzoraka, a Tablica 7 prikazuje vrijednosti osnovnih amplitudnih parametara hrapavosti.

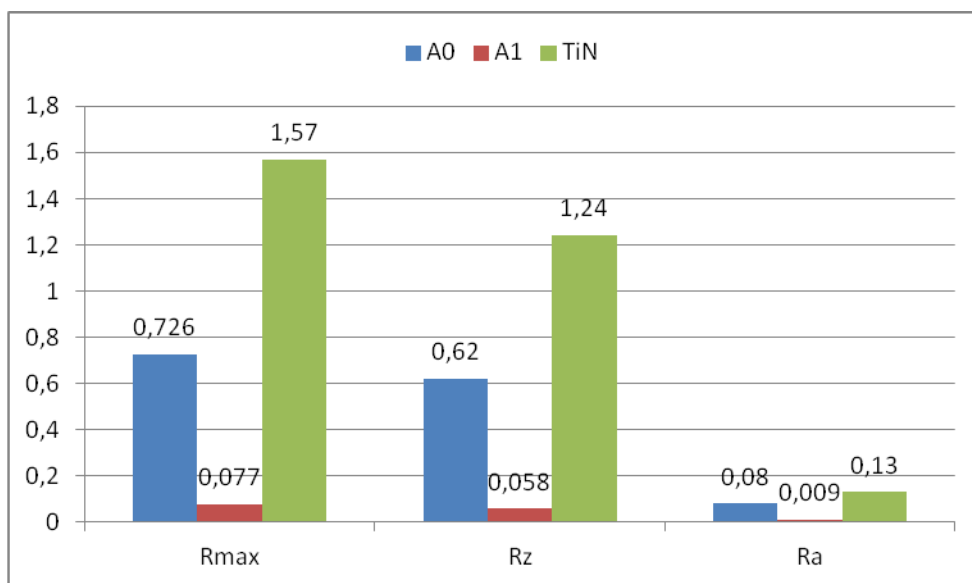
Tablica 6. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka

| Oznaka uzorka | Profil hrapavosti |
|---------------|--|
| A0 |  |
| A1 |  |
| TiN |  |

Tablica 7. Rezultati mjerenja amplitudnih parametara hrapavosti uzoraka

| Amplitudni parametri [μm] | Oznaka uzorka | | |
|---------------------------|---------------|-------|------|
| | A0 | A1 | TiN |
| R_{\max} | 0,726 | 0,077 | 1,57 |
| R_z | 0,620 | 0,058 | 1,24 |
| R_a | 0,08 | 0,009 | 0,13 |

Znajući podatak da je TiN uzorak prije provedbe postupka PACVD prevlačenja površinski obrađen s brusnim papirom znatosti #1200, zanimljivo je promatrati razliku amplitudnih parametara hrapavosti između uzoraka A0 i TiN. Slika 39 prikazuje histogramski prikaz razlika u amplitudnim parametrima hrapavosti između uzoraka.

**Slika 39. Histogramski prikaz parametara hrapavosti**

Iz rezultata mjerenja amplitudnih parametara hrapavosti vidljivo je znatno povećanje njihove vrijednosti za uzorak TiN u odnosu na uzorak A0:

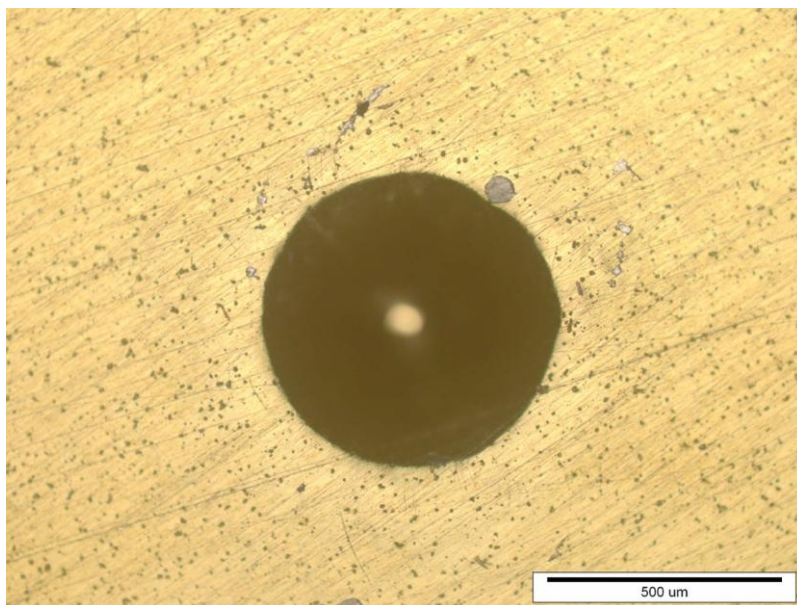
- R_a se povećao za 62,5 %
- R_z se povećao za 100 %
- R_{\max} se povećao za 116,25 %

Navedeno povećanje hrapavosti TiN uzorka u odnosu na uzorak A0 se može objasniti samom pojavom stvaranja prevlake. Iz profila hrapavosti (Tablica 6) se može uočiti popunjavanje dolova i brjegova materijalom prevlake te uspostavljanje nove topografije površine koja je karakteristična za TiN prevlaku.

Uzorak A1 pokazuje znatno niže parametre hrapavosti u odnosu na uzorke A0 i TiN što je i očekivano s obzirom na to da je površinski obrađen s puno finijim brusnim papirom (zrnatost #4000). S obzirom na snažan utjecaj hrapavosti na korozivsku postojanost, uzorak A1 će biti posebno zanimljiv prilikom komentiranja rezultata elektrokemijskih ispitivanja.

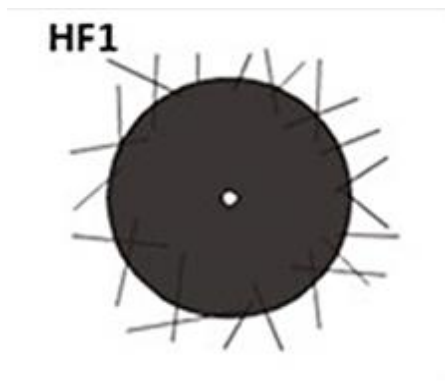
6.2. Ispitivanje adhezivnosti prevlake

Ispitivanje adhezivnosti prevlake je provedeno u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Za potrebe ispitivanja korištena je Rockwell C metoda. Slika 40 prikazuje reprezentativni primjer površine TiN uzorka snimljene na svjetlosnom mikroskopu nakon utiskivanja indentora.



Slika 40. Otisak indentora tvrdomjera Rockwell C na uzorku s prevlakom TiN [56]

Iz slike 40 je vidljiva tek neznatna pojava mikropukotina oko otiska te se adhezivnost prevlake TiN može svrstati u HF1 razred klasifikacije prevlaka s obzirom na adhezivnost (Slika 41).



Slika 41. HF1 razred klasifikacije prevlaka [40]

Svrstavanje TiN prevlake u HF1 razred znači da prevlaka pokazuje odlično svojstvo adhezivnosti na površinu osnovne legure ASTM F 1537. Ovakav rezultat adhezivnosti TiN prevlake na Co-Cr-Mo leguri ukazuje na dobar odabir parametara pripreme i prevlačenja uzorka. U ovom slučaju možemo ustvrditi da delaminacija prevlake, uslijed loše adhezivnosti na površinu, neće nastupiti. Ta spoznaja je veoma bitna ako imamo na umu da se upravo zbog problema delaminacije prevlaka uslijed njihove slabe adhezivnosti na površinu osnovnog metala, postupci prevlačenja medicinskih implantata u svrhu poboljšavanja njihovih svojstava manje primjenjuju u odnosu na postupke modificiranja površina.

6.3. Ispitivanje debljine prevlake

Ispitivanje debljine prevlake provedeno je na kalotesteru *TRIBOtechnic* u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

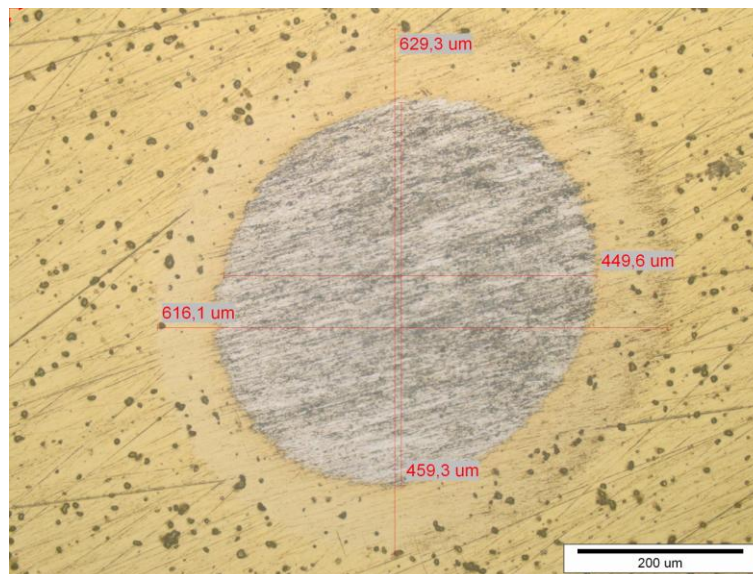
Ispitivanje se provelo u nekoliko koraka:

- Pričvršćivanje ispitnog uzorka TiN
- Postavljanje kuglice od kaljenog čelika između uzorka i osovine
- Osiguravanje nesmetane rotacije kuglice podešavanjem kuta i udaljenosti između kuglice i osovine
- Podešavanje parametara ispitivanja i pokretanje uređaja
- Dodavanje nekoliko kapi abraziva (dijamantna pasta)
- Skidanje uzorka s uređaja nakon završetka zadanog intervala
- Mjerenje otiska optičkom mjernom opremom

Parametri ispitivanja su:

- Brzina vrtnje kuglice – 500 okr/min
- Trajanje trošenja prevlake – 30 s
- Promjer kuglice (100Cr6) – 20 mm

Slika 42 prikazuje trag trošenja koji je nastao utiskivanjem kuglice od kaljenog čelika. Trag trošenja je snimljen na svjetlosnom mikroskopu.



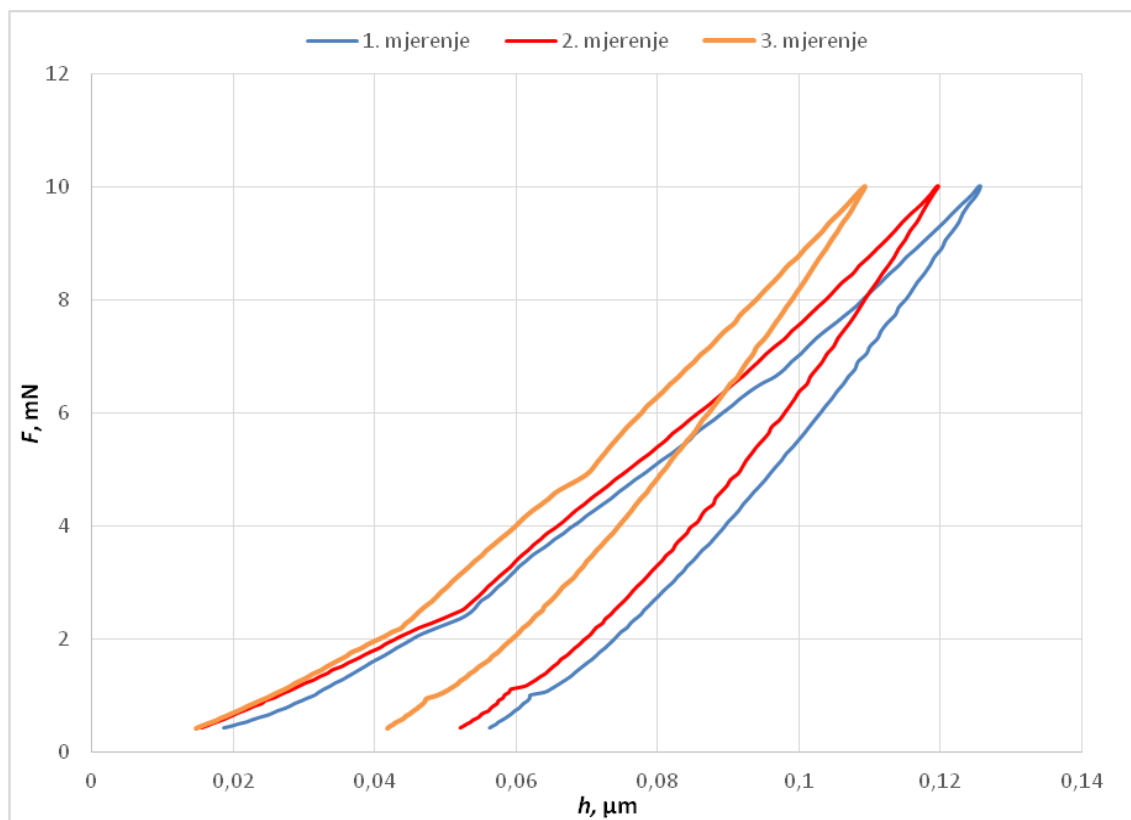
Slika 42. Trag trošenja na ispitnom uzorku TiN snimljen na svjetlosnom mikroskopu nakon provedbe ispitivanja debljine prevlake [56]

Promjer otiska je mjerjen u horizontalnom i vertikalnom smjera, a debljina prevlake je određena sa srednjim vrijednostima promjera traga trošenja koji je nastao prilikom ispitivanja. Iz izraza (1) određuje se srednja debljina prevlake koja iznosi $E = 2,143 \mu\text{m}$.

6.4. Ispitivanje nanotvrdoće

Ispitivanje nanotvrdoće je provedeno na uređaju *Fischerscope H100C* (*Helmut Fischer*) na Katedri za tanke prevlake i površine Instituta Jozef Stefan u Sloveniji.

Opterećenje, kojem je podvrgnut ispitni uzorak TiN, iznosilo je 10 nm. Tako malo opterećenje je nužno kako bi se zadovoljio osnovni zahtjev za pouzdano ispitivanje nanotvrdoće, a to je da maksimalna dubina prodiranja mora biti manja ili jednaka jednoj desetini prevlake. Mala dubina prodiranja omogućava izbjegavanje utjecaja podloge na rezultate ispitivanja. Slika 43 prikazuje ovisnost dubine prodiranja indentora o sili utiskivanja. Tablica 8 prikazuje srednje vrijednosti mjerenja tvrdoće i maksimalnog pomaka prevlake TiN.



Slika 43. Ovisnost dubine prodiranja indentora o sili utiskivanja pri ispitivanju nanotvrdoće prevlake PACVD TiN na uređaju *Fischerscope H100C* [56]

Tablica 8. Srednje vrijednosti mjerenja tvrdoće i maksimalnog pomaka prevlake PACVD TiN

| Redni broj ispitivanja | Tvrdoća [HV] | h_{\max} [μm] |
|---------------------------|----------------|------------------------------|
| 1. | 2201 | 0,180037 |
| 2. | 2350 | 0,173514 |
| 3. | 2910 | 0,162116 |
| Srednja vrijednost | 2488 ± 373 | $0,171889 \pm 0,0091$ |

Rezultat ispitivanja odgovara stvarnoj tvrdoći prevlake jer su maksimalne dubine utiskivanja manje od jedne desetine debljine prevlake.

6.5. Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje provedeno je u Laboratoriju za tribologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Slika 44 prikazuje uređaj na kojem je provedeno ispitivanje.

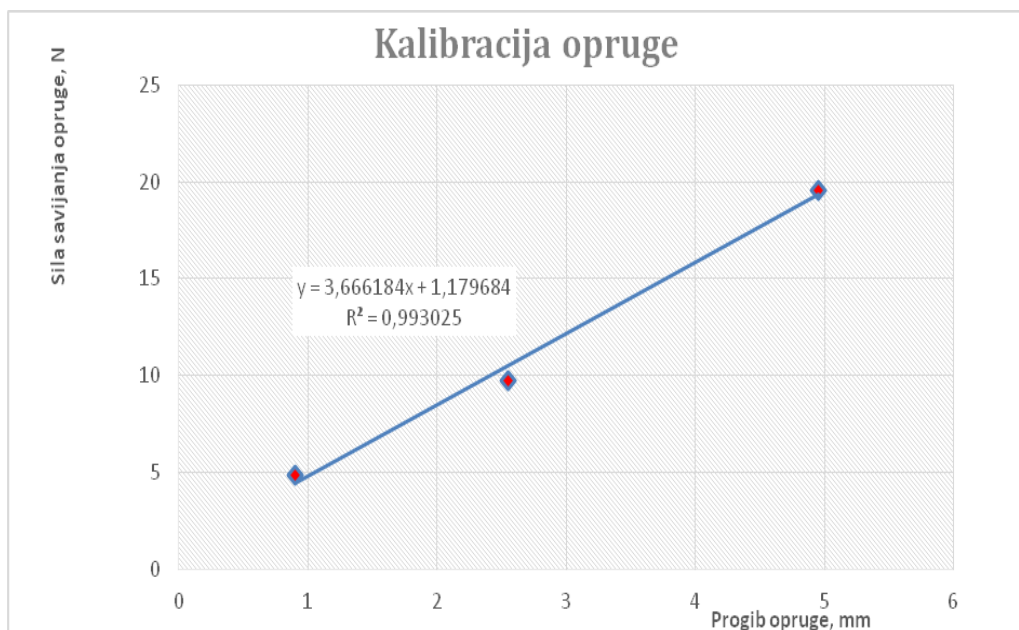


Slika 44. Uređaj za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

Prije same provedbe ispitivanja potrebno je kalibrirati oprugu kako bismo odredili konstantu savojne opruge. Ono što nam je potrebno za određivanje konstante savojne opruge je:

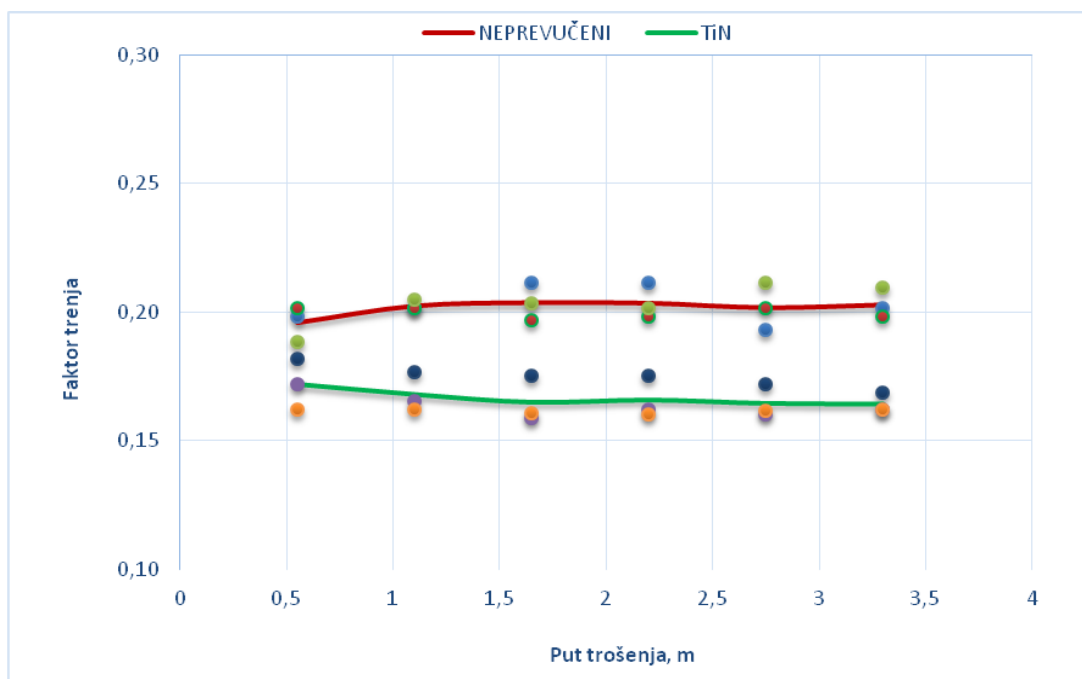
- Progib opruge – određuje se pomoću mjerne ure
- Sila koju taj progib uzrokuje – određuje se pomoću dinamometrom

Postupak kalibracije se ponovio tri puta. Konstanta savojne opruge se definira linearnim pravcem koji je provučen kroz vrijednosti dobivene ispitivanjem (Slika 45).



Slika 45. Dijagram kalibracije savojne opruge za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje [56]

Nakon postupka kalibracije opruge slijedi postupak ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje. Ispitivanje je provedeno na tri neprevučena uzorka (A0) i tri uzorka koji su prevučeni TiN prevlakom (TiN). Ispitivanje je ukupno trajalo 60 s, a otklon kazaljke se bilježio nakon svakih deset sekundi. Slika 46 prikazuje rezultate ispitivanja.



Slika 46. Usporedba faktora trenja prevučenog (TiN) i neprevučenog uzorka (A0) na odgovarajućem putu trošenja [56]

Iz slike 46 je vidljivo kako faktor trenja neprevučene legure ima gotovo konstantan iznos po cijelom putu trošenja od 3,3 m, odnosno vrijednosti faktora trenja jako malo odstupaju.

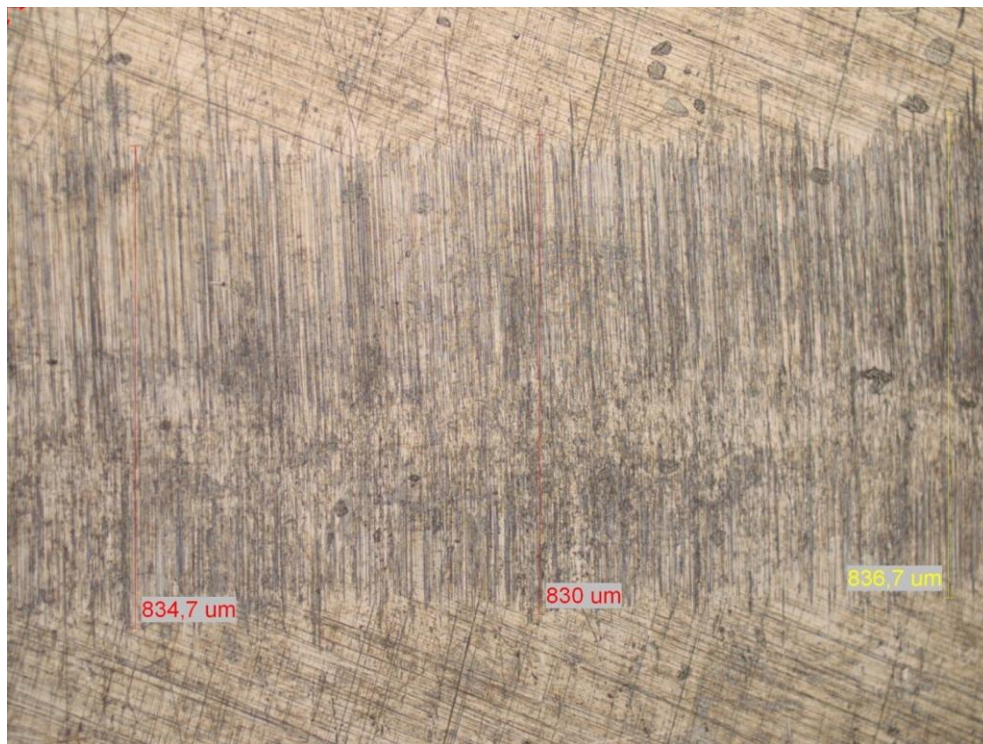
Kod TiN uzoraka vidimo postepeni pad faktora trenja do određene vrijednosti na kojoj se faktor trenja ustaljuje. Ne dolazi do porasta faktora trenja prevučenog uzorka što ukazuje na činjenicu da nije došlo do probijanja TiN prevlake uslijed provedbe ispitivanja. Do probijanja prevlake nije došlo iz dva osnovna razloga:

- TiN prevlaka ima visoku otpornost na adhezijsko trošenje
- Primijenjeno opterećenje je bilo manjeg iznosa

Srednja vrijednost faktora trenja na putu od 3,3 m za neprevučeni i prevučeni uzorak iznosi:

- Neprevučeni uzorak (A0) – 0,2018
- Prevučeni uzorak (TiN) – 0,1666

Nakon ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje, tragovi trošenja na ispitnim uzorcima A0 i TiN snimljeni su na svjetlosnom mikroskopu (Slika 47).



a)



b)

Slika 47. Trag trošenja snimljen na svjetlosnom mikroskopu (povećanje 100x): a) neprevučeni uzorak A0 b) uzorak TiN

Iz slike 47 je vidljiv znatno veći trag trošenja kod neprevučenog uzorka, a Tablica 9 prikazuje kvantitativne podatke o širini traga trošenja.

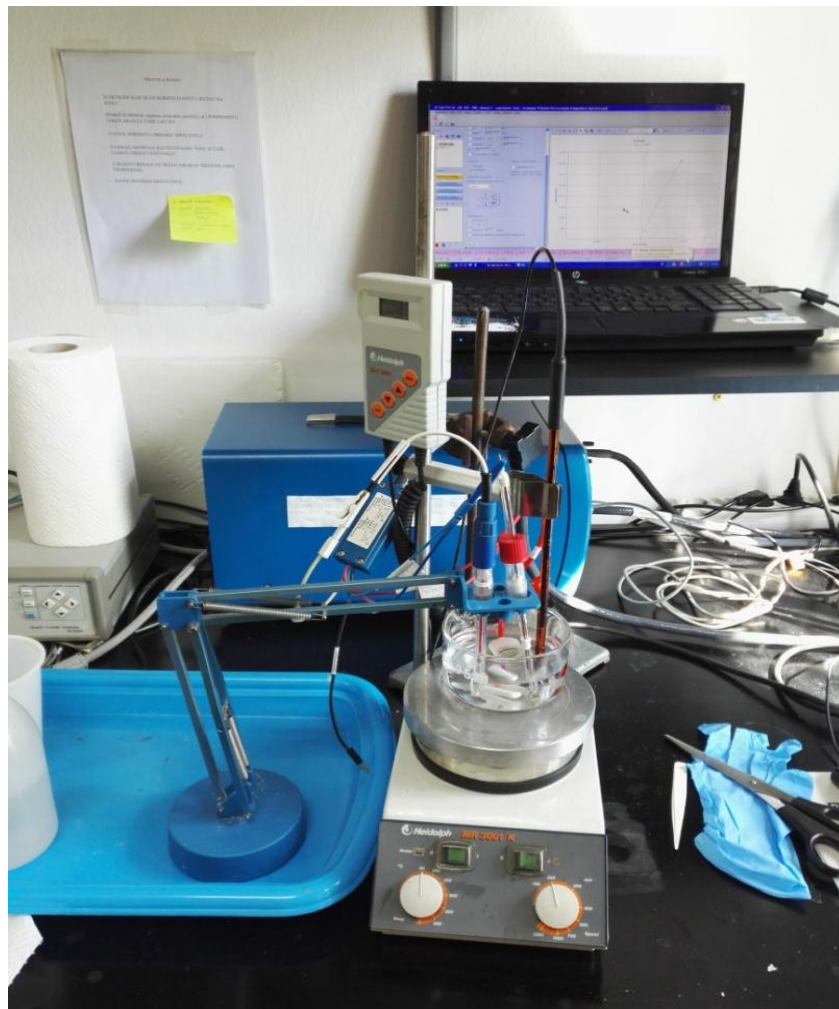
Tablica 9. Rezultati ispitivanja širine traga trošenja

| Redni broj ispitivanja | Širina traga trošenja [μm] | |
|---------------------------|---|------------------------------------|
| | Neprevučeni uzorci (A0) | Prevučeni uzorci (TiN) |
| 1. | 834,7 | 412,7 |
| 2. | 830,0 | 394,0 |
| 3. | 836,7 | 342,7 |
| 4. | 560,7 | 503,3 |
| 5. | 568,0 | 486,0 |
| 6. | 802,0 | 451,3 |
| 7. | 848,7 | 296,7 |
| 8. | 856,0 | 333,3 |
| 9. | 804,7 | 377,3 |
| 10. | 792,0 | 508,7 |
| Srednja vrijednost | 773,4 \pm 112,1 | 410,6 \pm 74,9 |

Usporedbom srednjih vrijednosti tragova trošenja neprevučenih i prevučenih uzoraka dobivamo podatak da je širina traga trošenja prevučenih uzoraka (TiN) za 88,35 % uža od širine traga trošenja neprevučenih uzoraka (A0). Manji trag trošenja ukazuje na manji gubitak mase i volumena prevlake u odnosu na osnovnu leguru što u konačnici znači da je otpornost prevlake na adhezijsko trošenje znatno veća. Taj rezultat je značajan s obzirom na to da su tribološka svojstva osnovne legure ASTM F 1537 izuzetno dobra, a prevlačenjem PACVD TiN prevlakom osnovna legura se dodatno osigurava od neželjenog prijelaza štetnih metalnih iona u ljudsko tijelo uslijed djelovanja kliznog trošenja.

6.6. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja su provedena na uređaju *BioLogic SP 300* (Slika 48) na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.



Slika 48. Potenciostat/galvanostat s ostalom ispitnom opremom [56]

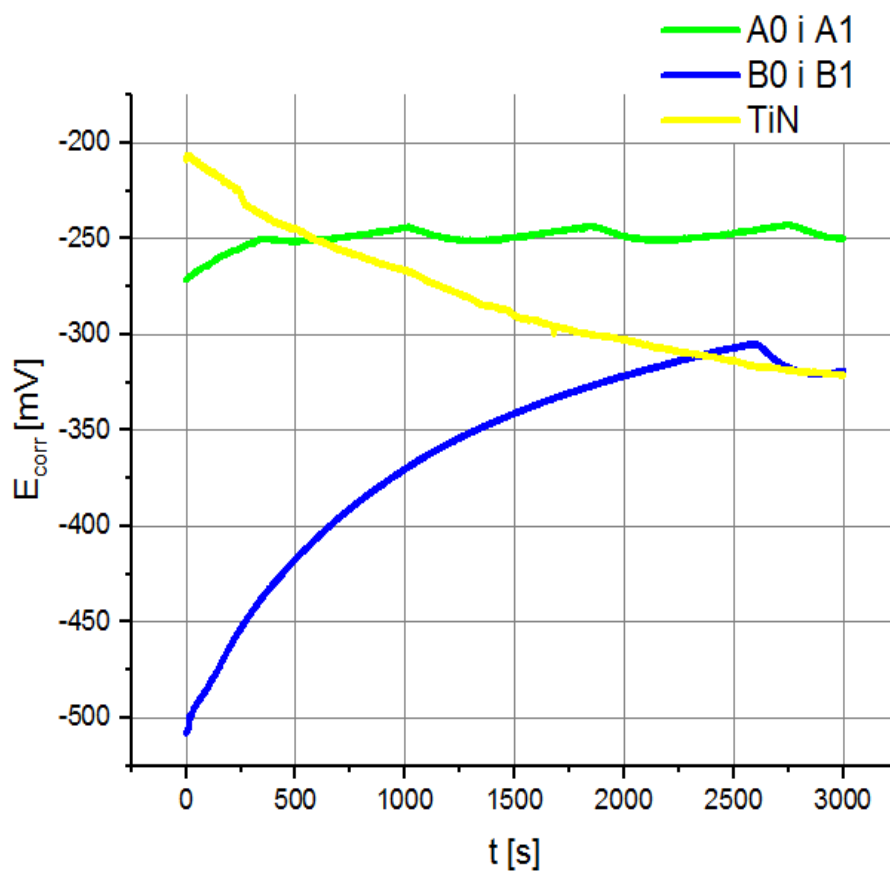
Za potrebe elektrokemijskih ispitivanja koristila se 0,9% otopina NaCl (elektrolit) pri temperaturi od 36 °C, a svrha primjene navedenih parametara je približna imitacija uvjeta kakvi vladaju u ljudskom tijelu kako bi dobili što vjerodostojnije rezultate ispitivanja. Referentna elektroda je zasićena kalomel elektroda, a protuelektroda je platina.

Na potenciostatu/galvanostatu su provedena elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom (ispitivanje linearne polarizacije i cikličke polarizacije) te elektrokemijska korozivna ispitivanja izmjeničnom strujom (elektrokemijska impedancijska spektroskopija).

6.6.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga

Uranjanjem uzorka u elektrolit te njegovim zadržavanjem u elektrolitu određeno vrijeme (50 min) kako bi se sustav doveo u stabilno stanje, započinje postupak elektrokemijskih ispitivanja. Kada se sustav stabilizira, očitava se vrijednost E_{corr} .

Slika 49 prikazuje potencijal otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu svih uzoraka za elektrokemijska ispitivanja, a Tablica 10 prikazuje vrijednosti E_{corr} očitane sa slike.



Slika 49. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu za sve ispitne uzorke

Tablica 10. Raspon vrijednosti E_{corr} za sve ispitne uzorke

| Uzorak | Rapon vrijednosti E_{corr} [mV] |
|----------------|-----------------------------------|
| A0 i A1 | -253 ... -246 |
| B0 i B1 | -325 ... -316 |
| TiN | -325 ... -320 |

Rezultati sa slike 49 i iz tablice 10 prikazuju negativne vrijednosti E_{corr} za sve uzorke što upućuje na to da su uzorci skloni pojavi korozije u zadanom elektrolitu, odnosno da će doći do pojave otapanja uzoraka u zadanom elektrolitu.

Uzorci A0 i A1 se nalaze u području potencijala koje je stabilnije u odnosu na uzorke B0, B1 i TiN. Uzorci B0 i B1 pokazuju porast E_{corr} prema stabilnijem području što ukazuje na pojavu spontane pasivacije površine zbog postupnog stvaranja sloja oksida. Kod TiN uzorka prisutna je pojava odvlačenja legure ASTM F 1537 u područje negativnijih vrijednosti E_{corr} zbog prisutnosti prevlake TiN.

6.6.2. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je razarajuća metoda ispitivanja elektrokemijske korozije. Linearna polarizacija se provodila u rasponu potencijala od $\pm 0,025$ V oko vrijednosti E_{corr} s brzinom promjene potencijala u vremenu od 0,166 mV/s.

Ispitivanjem se dobiva gustoća korozijske struje koja se uvrštava u izraz (7):

$$v_{corr} = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (7)$$

- v_{corr} , mm/god – brzina korozije
- K_1 , mmg/ μAcmgod – konstanta iznosa $3,27 \cdot 10^3$
- i_{corr} , $\mu\text{A/cm}^2$ – struja korozije
- EW – ekvivalentna masa
- ρ , g/cm^3 - gustoća

Prije ispitivanja poznate veličine su bile:

- $EW = 26,64$
- $\rho = 8,86 \text{ g/cm}^3$

Tablica 11 prikazuje rezultate dobivene metodom linearne polarizacije.

Tablica 11. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije

| Uzorak | Izračunate veličine | | | |
|------------|---------------------------------------|------------------------|---|--|
| | R_p [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$] | E_{corr} [mV] | j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] | v_{corr} [$\mu\text{m}/\text{god}$] |
| A0 | 1331,28 | -246 | 0,0196 | 0,1927 |
| A1 | 644,31 | -242 | 0,0405 | 0,3982 |
| B0 | 134,29 | -358,8 | 0,1943 | 1,9104 |
| B1 | 407,48 | -300,8 | 0,0640 | 0,6293 |
| TiN | 49,88 | -320 | 0,5230 | 5,1422 |

Rezultati iz tablice 11 prikazuju znatno manje vrijednosti polarizacijskog otpora TiN uzorka zbog čega taj uzorak ima znatno veću brzinu korozije u zadanim uvjetima ispitivanja u odnosu na ostale neprevučene ispitne uzorke. Dobiveni rezultati za TiN uzorak ukazuju na slabiju korozijsku postojanost primjenom TiN prevlake na Co-Cr-Mo leguri u odnosu na neprevučenu leguru.

Među uzorcima s prisutnim oksidnim slojem na površini, uzorak A0 je pokazao najbolju korozijsku postojanost u zadanim uvjetima ispitivanja. Uzorak A1, unatoč manjoj hrapavosti površine, pokazuje manji polarizacijski otpor te u skladu s tim i veću brzinu korozije u usporedbi s uzorkom A0.

Među uzorcima bez prisutnog oksidnog sloja na površini, uzorak B1 pokazuje višestruko veće vrijednosti polarizacijskog otpora i znatno manju brzinu korozije u odnosu na uzorak B0,

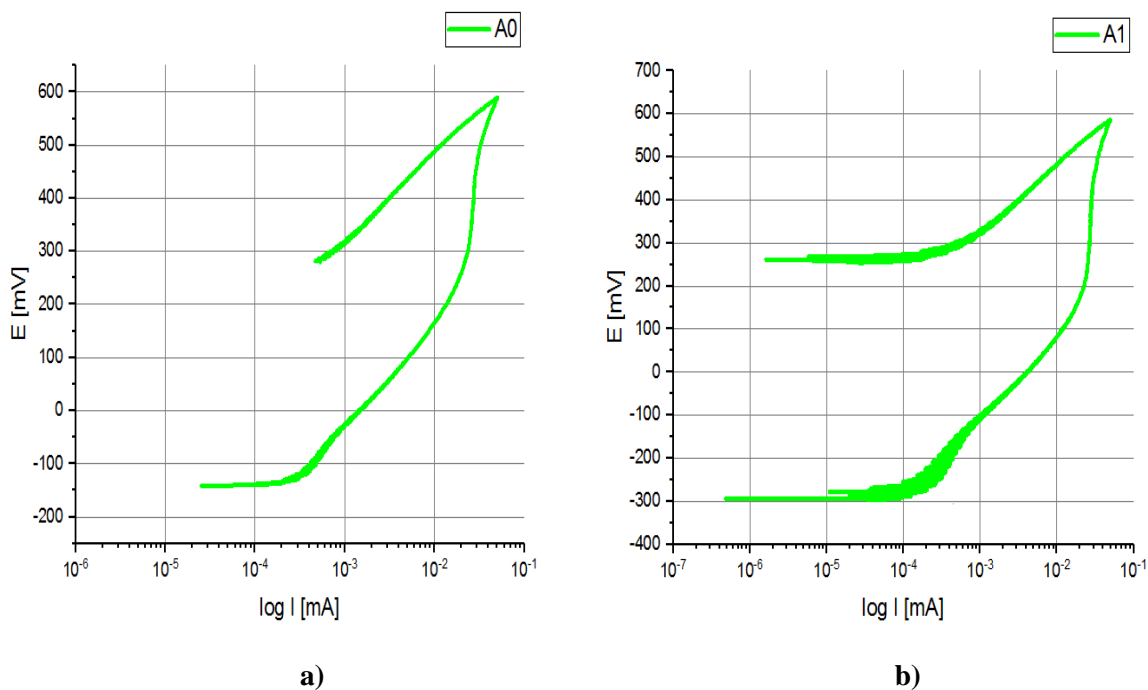
čime se pokazuje kako uzorak s manjom površinskom hrapavosti (B1) ima bolju korozivsku postojanost u zadanim uvjetima ispitivanja.

Takvi rezultati, koji uspoređuju stabilnost uzoraka u elektrolitu s obzirom na kvalitetu površine, pokazuju obrnuto ponašanje uzoraka iz serije A (A0 i A1) u odnosu na uzorke iz serije B (B0 i B1).

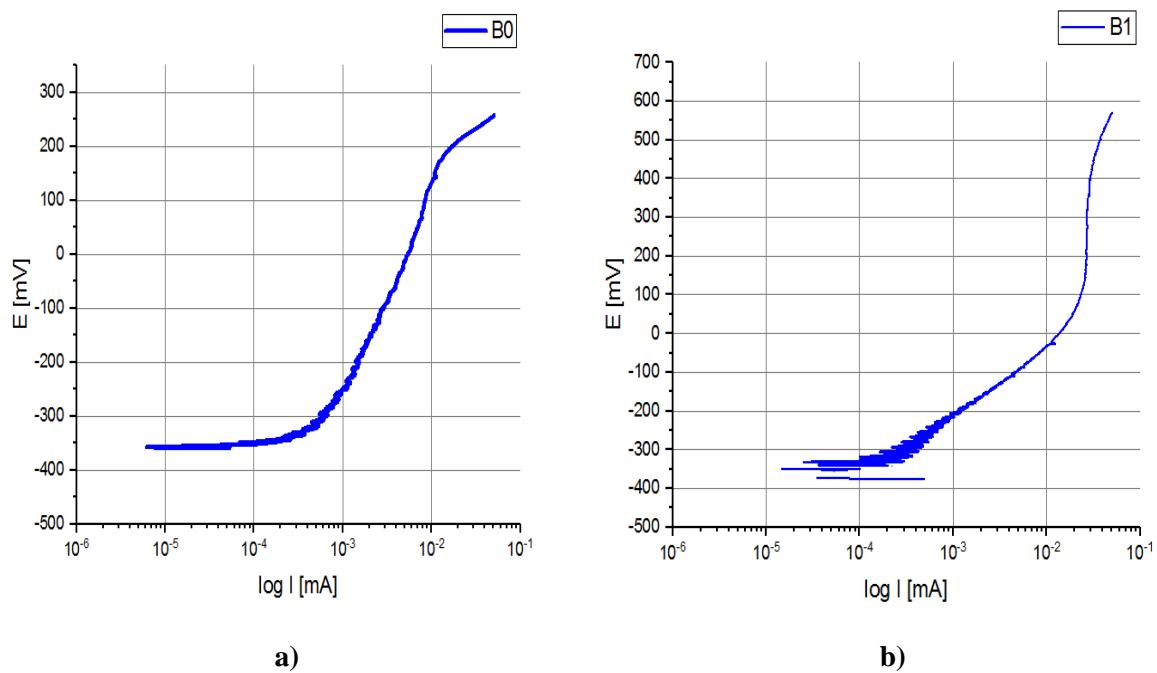
Oksidirani uzorci (A0 i A1) pokazuju znatno veće vrijednosti polarizacijskog otpora, a s time i manje brzine korozije u odnosu na djelomično oksidirane uzorke (B0 i B1), što ukazuje na iznimnu važnost pasivacijskog sloja na površini za korozivsku postojanost cijelog sustava.

6.6.3. Metoda cikličke polarizacije

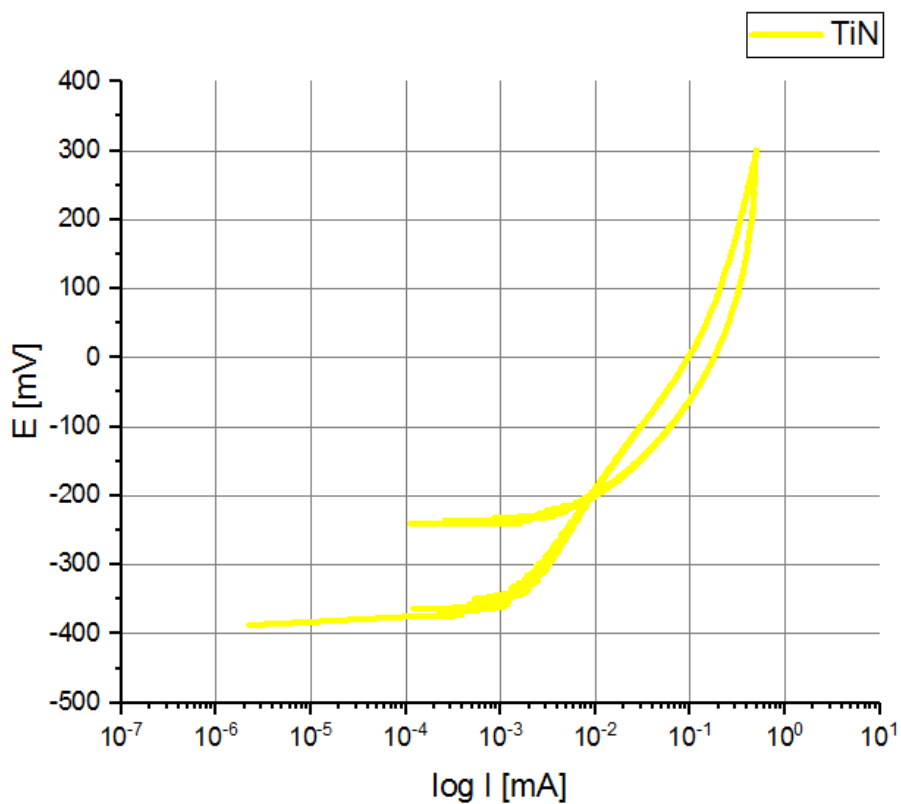
Provedba metode cikličke polarizacije, još jedne razorne metode ispitivanja elektrokemijske korozije, započeta je na potencijalu koji se nalazi oko potencijala E_{corr} , odnosno u području $\pm 0,1$ V oko E_{corr} . Gornja granica, do koje krivulja cikličke polarizacije ide, je određena potencijalom od 1,8 V ili strujom od 50 μ A, ovisno koja vrijednost se prva dostigne. Brzina promjene potencijala u vremenu iznosi 5 mV/s. Slika 50 prikazuje krivulje cikličke polarizacije za uzorke A0 i A1. Slika 51 prikazuje krivulje cikličke polarizacije za uzorke B0 i B1. Slika 52 prikazuje krivulju cikličke polarizacije za uzorak TiN.



Slika 50. Krivulje cikličke polarizacije za uzorke: a) A0 i b) A1



Slika 51. Krivulje cikličke polarizacije za uzorke: a) B0 i b) B1



Slika 52. Krivulja cikličke polarizacije za uzorak TiN [56]

Iz slike 50 je vidljivo kako nema pojave rupičaste korozije na uzorcima A0 i A1 jer krivulja prilikom vraćanja s povratnog potencijala ne ulazi u područje struja većih iznosa, odnosno ne dolazi do probijanja same legure. Manje struje prilikom povratka krivulje mogu se objasniti dodatnom pasivacijom površine prilikom polariziranja uzoraka.

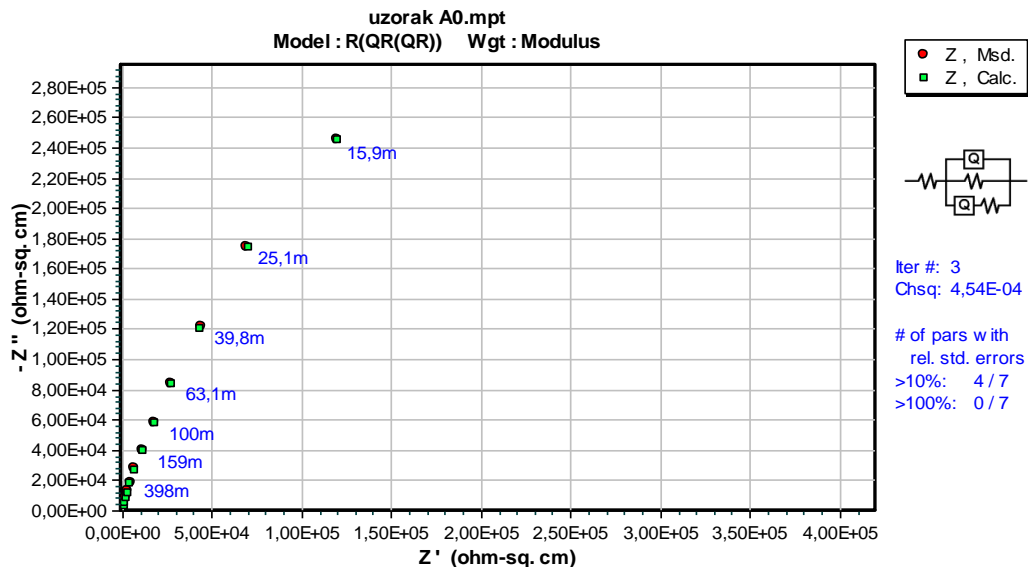
Uzorci B0 i B1 sa slike 51 također nisu podložni pojavi rupičaste korozije u zadanim uvjetima ispitivanja. Do eventualnog probijanja legure je možda i došlo, ali to probijanje se dogodilo daleko iznad potencijala u kojem se legura nalazi u normalnim okolnostima (u području oko E_{corr}). Zbog te činjenice opasnost od pojave rupičaste korozije na nekom od slabih mjesta na leguri je vrlo mala.

Na uzorku TiN sa slike 52 dolazi do pojave rupičaste korozije u zadanim uvjetima ispitivanja. To se može zaključiti jer se krivulja pri povratku nalazi u području većih struja te se sijecanje uzlazne i povratne krivulje odvija na repasivacijskom potencijalu, koji se nalazi vrlo blizu potencijala u kojem se legura nalazi u normalnim okolnostima (oko E_{corr}). U ovom slučaju postoji velika mogućnost pojave rupica na slabim mjestima uzorka.

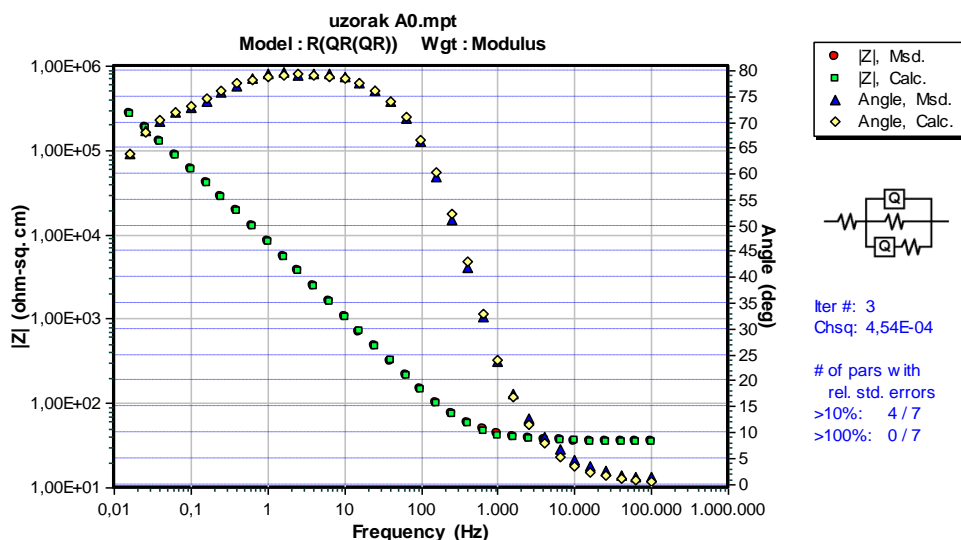
6.6.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Nakon stabilizacije stanja i očitavanja vrijednosti E_{corr} , provedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) koja nema razarajuće djelovanje na ispitne uzorke. Primijenjeni raspon frekvencija u ispitivanju je bio od 0,01 Hz do 100 000 Hz.

Na slikama 53 do 57 prikazani su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za svaki pojedinačni uzorak. Podaci su obrađeni u programu *ZsimpWin 3,60*.

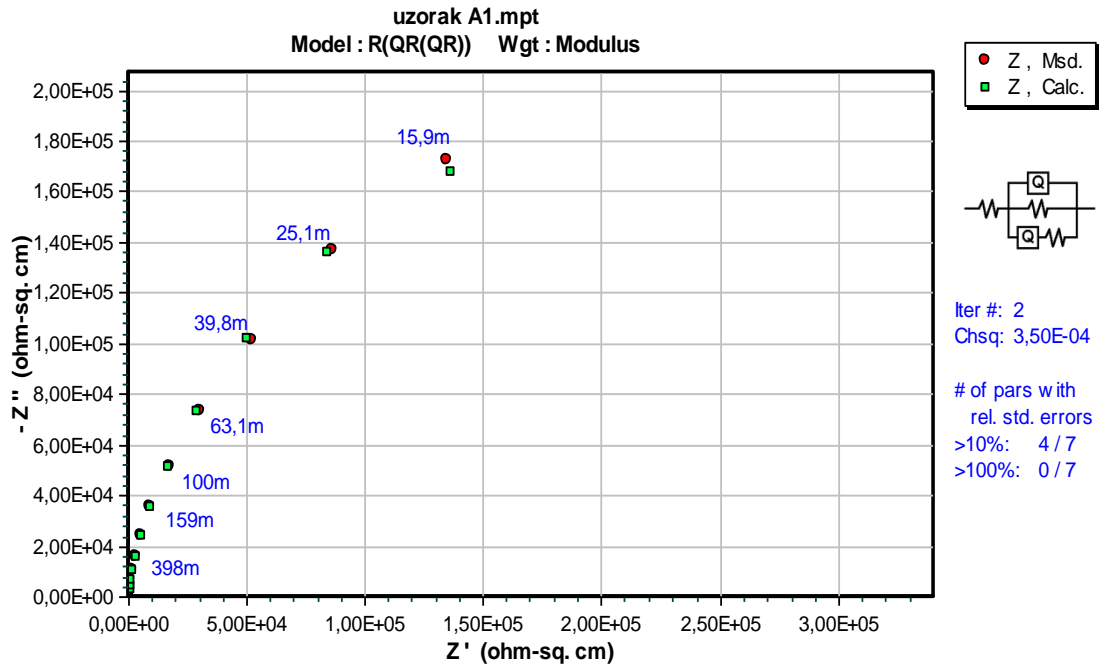


a)

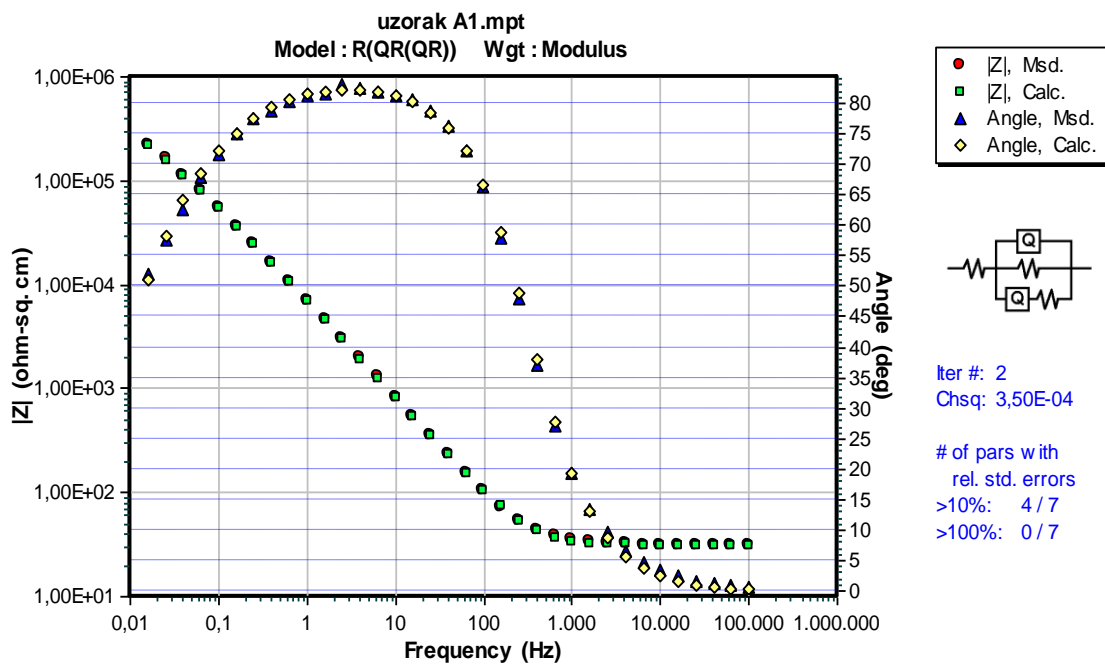


b)

Slika 53. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak A0 [56]

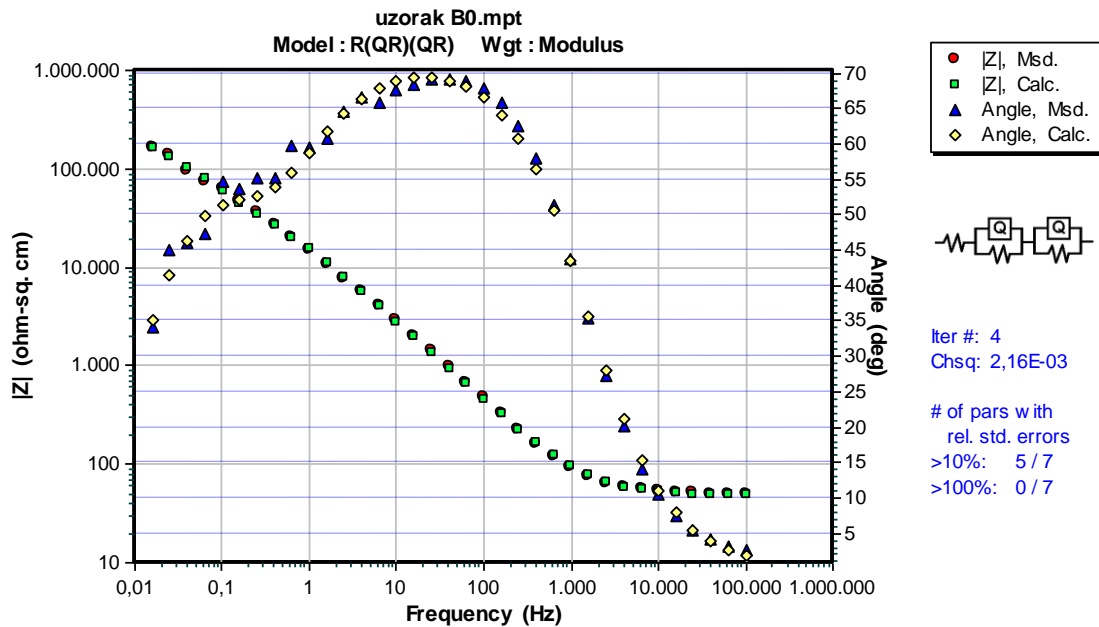
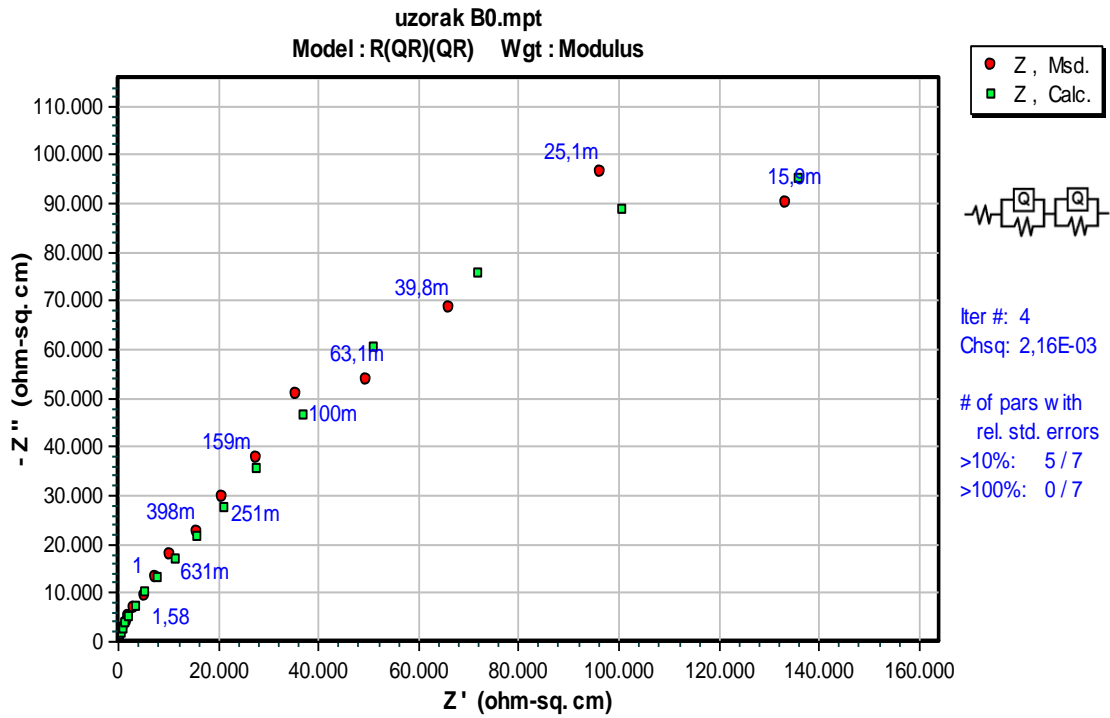


a)

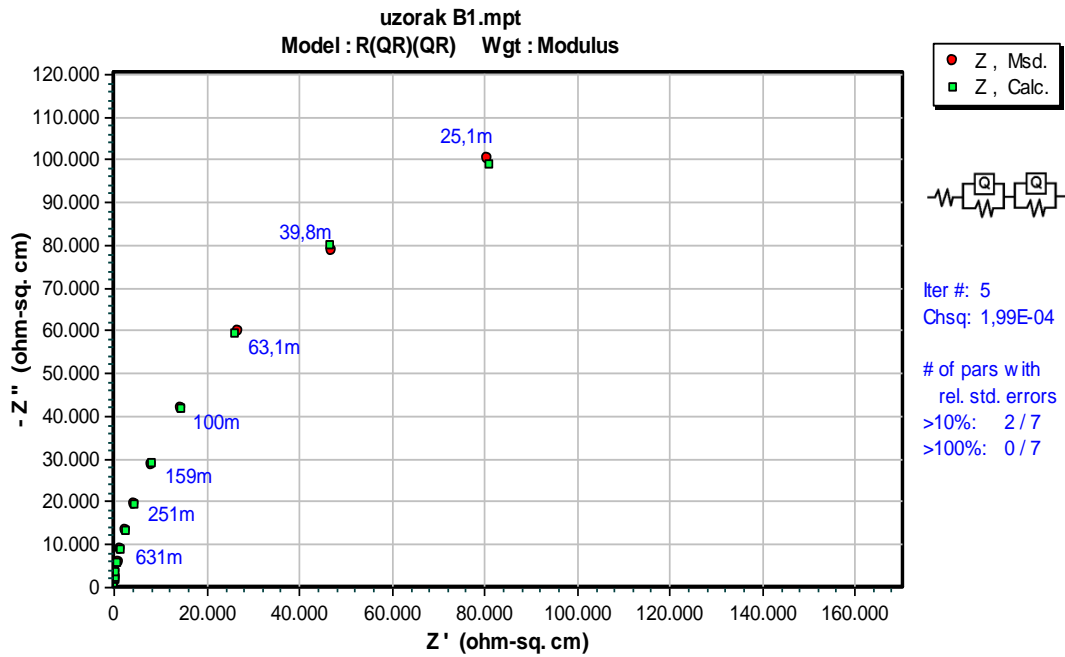


b)

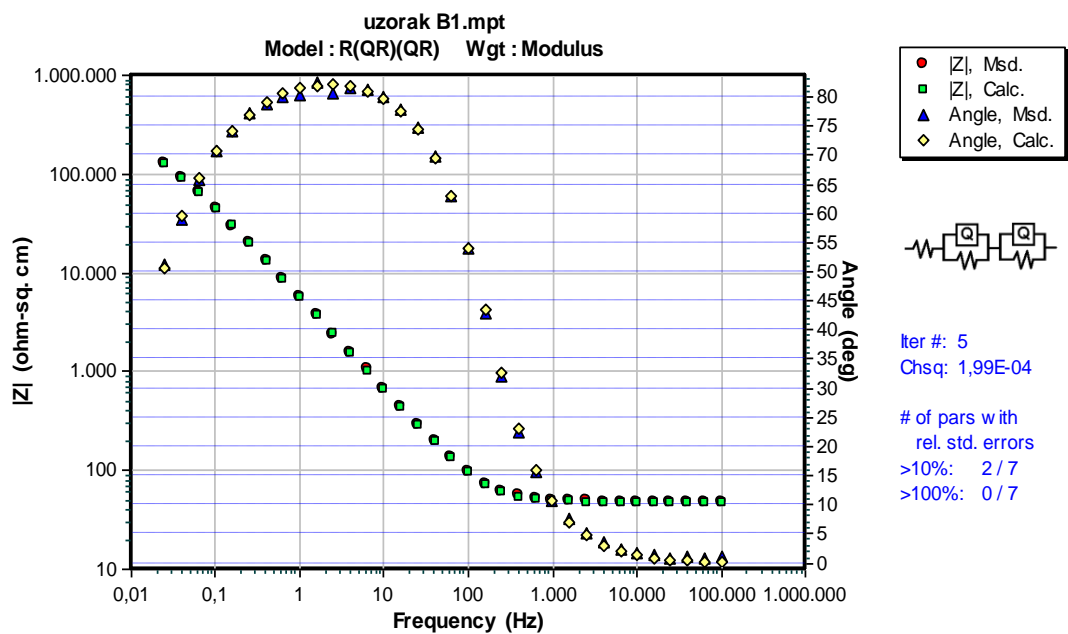
Slika 54. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak A1



Slika 55. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak B0 [56]

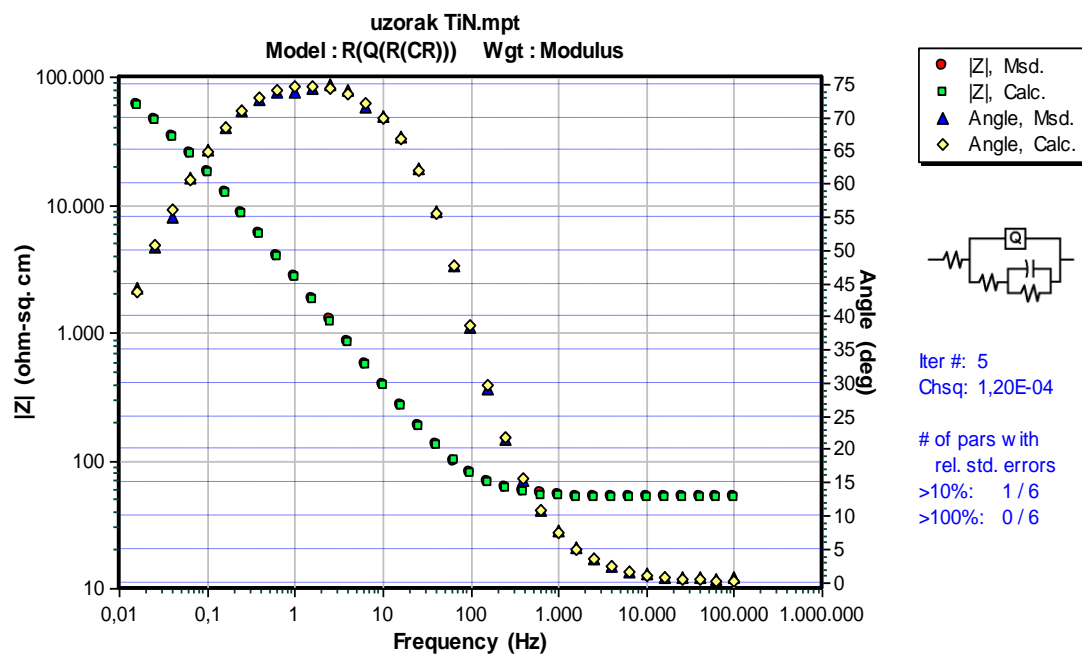
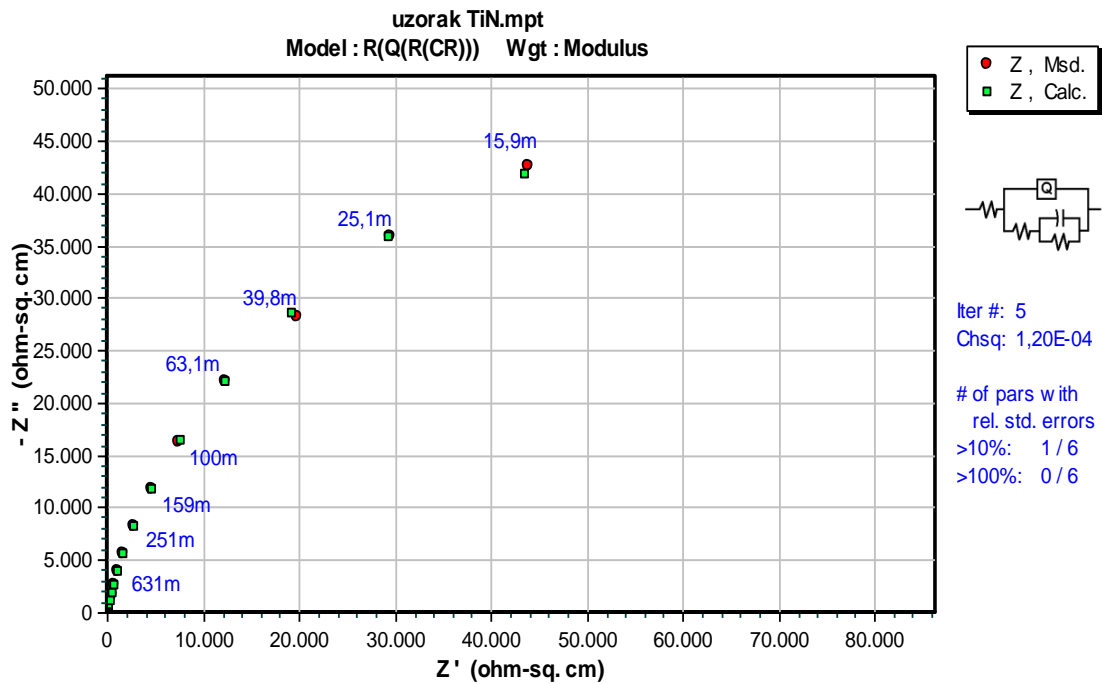


a)



b)

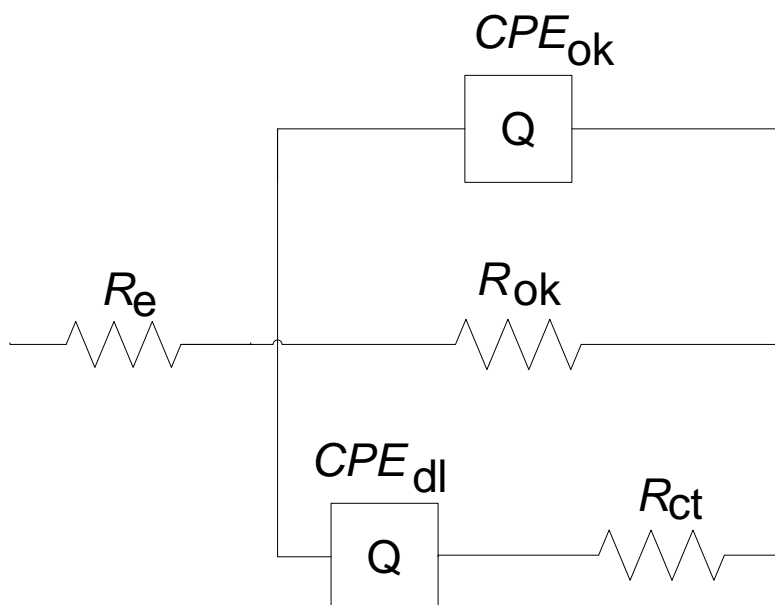
Slika 56. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak B1



Slika 57. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak TiN [56]

Nakon provedbe ispitivanja dobivenim rezultatima je pridružen model ekvivalentnog električnog kruga. Odabrani modeli ekvivalentnog električnog kruga su:

- Za uzorke **A0 i A1** – $R(QR(QR))$ (Slika 58)
- Za uzorke **B0 i B1** – $R(QR)(QR)$ (Slika 59)
- Za uzorak **TiN** – $R(Q(R(CR)))$ (Slika 60)

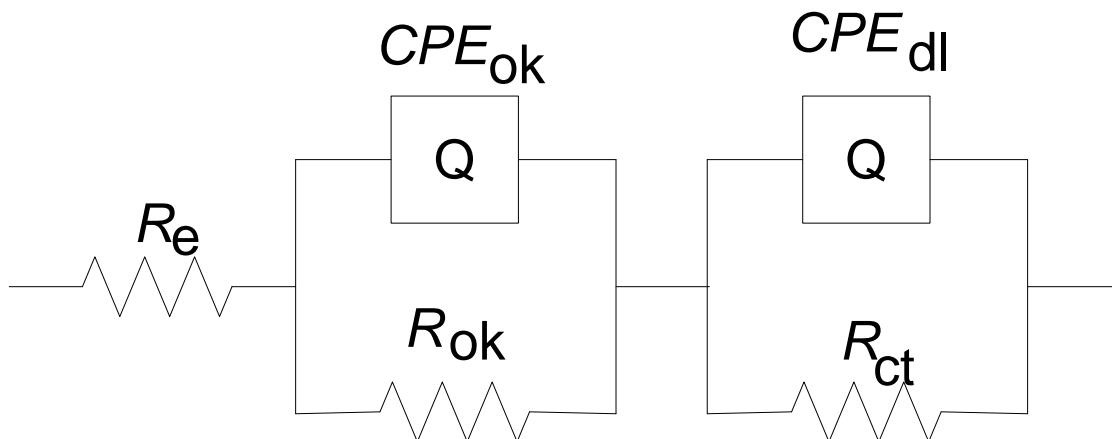


Slika 58. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke A0 i A1

Odabrani model za uzorke A0 i A1 sa slike 58 najbolje opisuje rezultate dobivene prilikom mjerenja EIS. Električni krug se sastoji od sljedećih elemenata:

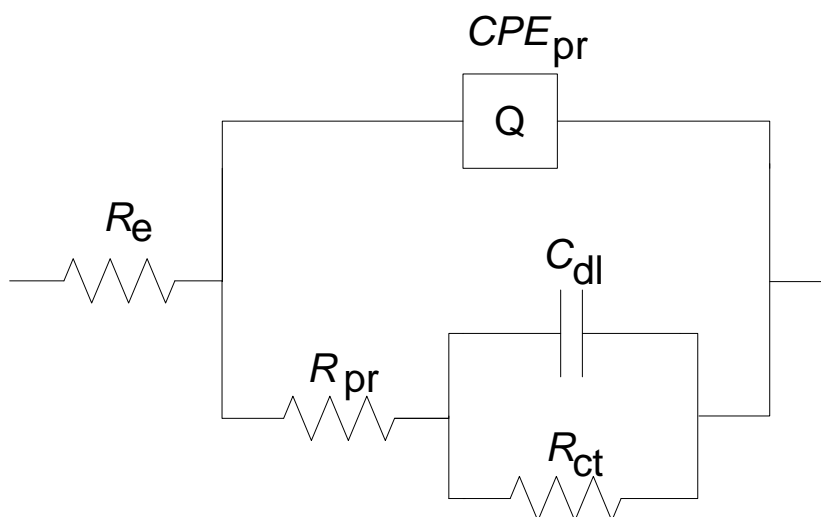
- R_e – otpor otopine elektrolita,
- CPE_{ok} – konstantno fazni element oksidnog sloja. Određen je empirijskom konstantom n_{ok} ,
- R_{ok} – otpor oksidnog sloja,
- CPE_{dl} – konstantno fazni element dvosloja. Određen je empirijskom konstantom n_{dl} koja određuje kapacitivno ponašanje konstantno faznog modela za vrijednosti n_{dl} koje konvergiraju prema 1,
- R_{ct} – otpor prijenosu naboja.

Za konkretan model ekvivalentnog električnog kruga, R_e je serijski spojen s elementima koji su međusobno povezani paralelnom vezom. Paralelnu vezu čine CPE_{ok} , R_{ok} i CPE_{dl} u seriji s R_{ct} .



Slika 59. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke B0 i B1

Rezultate ispitnih uzoraka B0 i B1 najbolje opisuje model prikazan na slici 59. Model se sastoji od istih elemenata kao i model koji opisuje uzorke A0 i A1 uz različitu međusobnu povezanost. U ovom je slučaju R_e u seriji spojen s paralelnom kombinacijom CPE_{ok} i R_{ok} te CPE_{dl} i R_{ct} .



Slika 60. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorak TiN

Model sa slike 60 pokazuje najbolje podudaranje s rezultatima ispitivanja za uzorak TiN. Električni krug se sastoji od sljedećih elemenata:

- R_e – otpor otopine elektrolita,
- CPE_{pr} – konstantno fazni element prevlake. Određen je empirijskom konstantom n_{pr}
- R_{pr} – otpor prevlake,
- C_{dl} – kapacitet dvosloja na sučelju elektrode i elektrolita
- R_{ct} – otpor prijenosu naboja.

U primijenjenom modelu R_e se nalazi u seriji s modificiranim krugom koji sadrži C_{dl} i R_{ct} te R_{pr} i CPE_{pr} .

U tablicama 12 i 13 su prikazane vrijednosti parametara dobivenih EIS mjerenjem za sve ispitne uzorke.

Tablica 12. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorke A0, A1, B0 i B1

| Uzorak | R_e [Ωcm^2] | CPE_{ok} [Ss^ncm^2] | n_{ok} | R_{ok} [Ωcm^2] | CPE_{dl} [Ss^ncm^2] | n_{dl} | R_{ct} [Ωcm^2] |
|--------|----------------------------------|--|----------|-------------------------------------|--|----------|-------------------------------------|
| A0 | 35,68 | $2,30 \cdot 10^{-5}$ | 0,89 | $9,77 \cdot 10^5$ | $4,27 \cdot 10^{-6}$ | 1 | $5,68 \cdot 10^5$ |
| A1 | 31,07 | $2,72 \cdot 10^{-5}$ | 0,92 | $5,71 \cdot 10^5$ | $4,12 \cdot 10^{-4}$ | 1 | $3,08 \cdot 10^5$ |
| B0 | 48,66 | $2,23 \cdot 10^{-5}$ | 0,81 | $1,63 \cdot 10^4$ | $2,76 \cdot 10^{-5}$ | 0,81 | $2,55 \cdot 10^5$ |
| B1 | 2,91 | $3,27 \cdot 10^{-5}$ | 0,92 | $2,42 \cdot 10^4$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | 0,8 | $2,76 \cdot 10^5$ |

S obzirom na vrijednosti eksponenata n iz tablice 12 vidljivo je izrazito kapacitivno ponašanje legure kod svih ispitnih uzoraka. Otpor oksidnih površina R_{ok} ima znatno veću vrijednost za uzorke A0 i A1 u odnosu na uzorke B0 i B1 što dokazuje rezultate iz prijašnjih ispitivanja s kojima je utvrđeno kako je oksidni sloj koji je nastao na zraku nakon određenog vremena izlaganja korozijski stabilniji u odnosu na pasiviranje površine tijekom elektrokemijskih ispitivanja. Veće vrijednosti R_{ok} za uzorak A0 u odnosu na A1 se mogu objasniti većom aktivnom površinom hrapavijeg uzorka A0 u odnosu na uzorak A1 zbog čega je na površini uzorka A0 stvoren stabilniji oksidni sloj. Kod B0 uzorka imamo nešto manje vrijednosti R_{ok} u odnosu na uzorak B1 jer se oksidni sloj u ovom slučaju nije u potpunosti uspostavio (nedovoljna debljina). Izrazito kapacitivno ponašanje na granici faza elektroda/elektrolit je karakteristično za pasivirane legure. Tu se, također, vidi razlika između uzoraka iz serije A i B s obzirom na vrijednost eksponenta n_{dl} koji određuje ponašanje konstantnog faznog elementa dvosloja. U slučaju uzoraka A0 i A1 vidimo idealno kapacitivno ponašanje na granici faza elektroda/elektrolit dok kod uzoraka B0 i B1 nemamo slučaj idealnog kapacitivnog ponašanja, već vrijednost konvergira prema idealnoj. Vrijednosti parametra R_{ct} su istog reda veličine za sve ispitne uzorke neprevučene legure. Iz vrijednosti R_{ct} se može odrediti brzina odvijanja elektrokemijske reakcije, a njegove vrijednosti iz tablice 12 se podudaraju s dobivenim rezultatima o brzini korozije prijašnjih ispitivanja na uzorcima.

U tablici 13 su prikazane vrijednosti parametara dobivenih EIS mjerenjem za uzorak TiN.

Tablica 13. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorak TiN [56]

| Uzorak | R_e [Ωcm^2] | CPE_{pr} [Ss^ncm^2] | n_{pr} | R_{pr} [Ωcm^2] | C_{dl} [F/cm^2] | R_{ct} [Ωcm^2] |
|--------|----------------------------------|---|----------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| TiN | 51,32 | $7,48 \cdot 10^{-5}$ | 0,86 | $7,60 \cdot 10^4$ | $1,87 \cdot 10^{-4}$ | $3,40 \cdot 10^4$ |

Za uzorak TiN, zbog prisutnosti prevlake, imamo drugačije objašnjenje pojava na površini u odnosu na uzorke neprevučene legure. Parametri R_{pr} i CPE_{pr} dominiraju u području visokih frekvencija, a u području niskih frekvencija prisutna je dominacija parametra R_{ct} . Zbog ulaska elektrolita ispod prevlake i nastanka pukotina na prevlaci (vidljivo na SEM-u) dolazi do pojave parametra C_{dl} na granici faza elektroda/elektrolit. Vrijednost eksponenta n_{pr} ima sličan

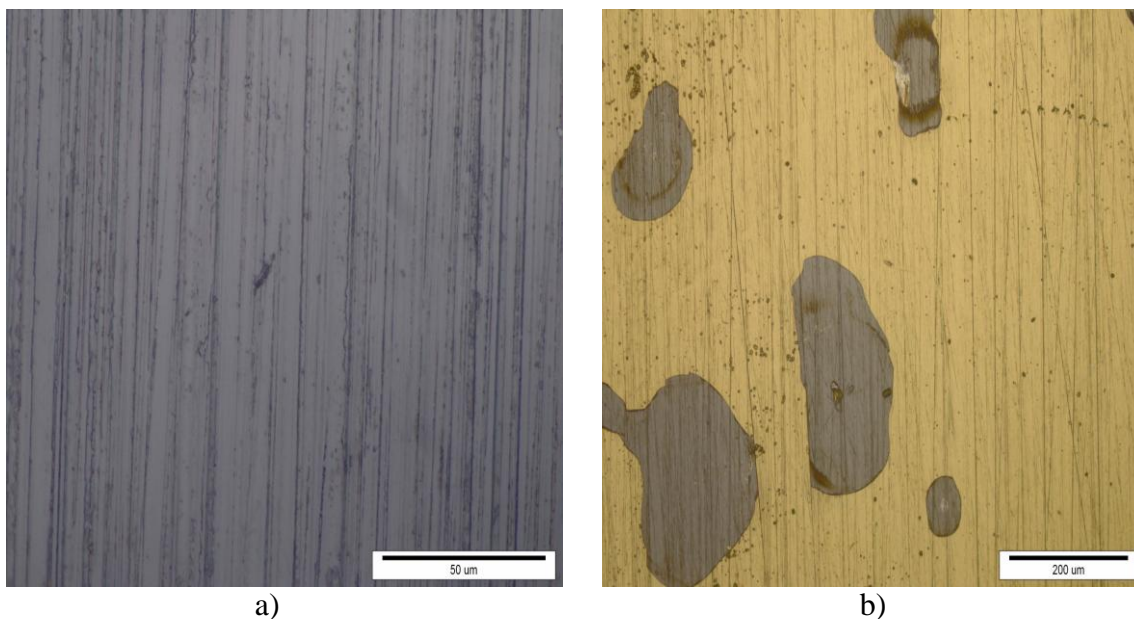
iznos kao i n_{ok} što ukazuje na to da nema velike heterogenosti površine granica faza prevlaka/elektroda u odnosu na okside gole površine legure.

Usporedbom tablica 12 i 13 vidljiv je znatno manji R_{ct} za TiN uzorak zbog veće vodljivosti TiN prevlake u odnosu na ASTM F 1537 leguru. Vrijednost R_{ok} neprevučениh uzoraka je za jedan red veličine veća u usporedbi s R_{pr} TiN uzorka što ukazuje na znatno veću korozijsku stabilnost oksidnog sloja u odnosu na TiN prevlaku.

6.7. Mikrostrukturna analiza površina

Površine ispitnih uzoraka su snimljene na svjetlosnom mikroskopu i SEM-u nakon provedbe postupaka elektrokemijskih ispitivanja.

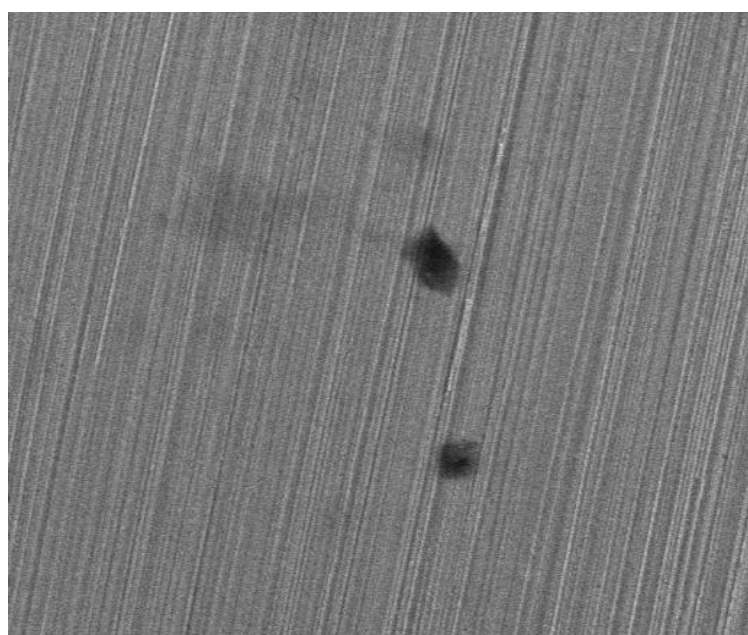
Slika 61 prikazuje površinu uzorka A0 (Slika 61a) i površinu TiN uzorka (Slika 61b) koje su snimljene na svjetlosnom mikroskopu.



Slika 61. Slike snimljene na svjetlosnom mikroskopu nakon provedbe elektrokemijskih ispitivanja za: a) neprevučeni uzorak A0 i b) uzorak s prevlakom TiN

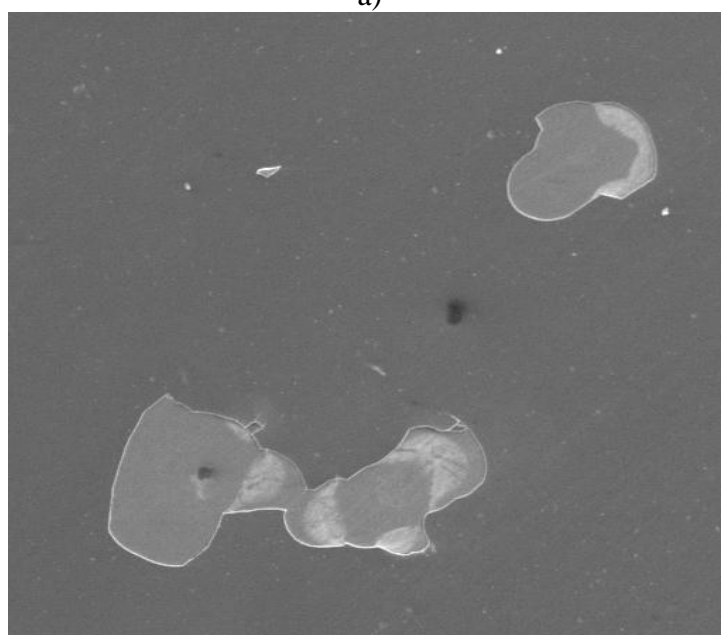
Iz slike 61 a vidljiva je pojava nekoliko malih rupica na površini A0 uzorka koje su nastale prilikom ispitivanja cikličke polarizacije. Na slici 61 b je vidljiva pojava znatno većih i mnogobrojnijih oštećenja (rupica) na površini TiN uzorka. Kod uzorka A0 ta oštećenja nisu vidljiva golim okom, dok kod uzorka TiN oštećenja su vidljiva bez upotrebe odgovarajućeg povećanja na svjetlosnom mikroskopu. Takvo stanje površine potvrđuje rezultate ispitivanja cikličke polarizacije koji su ukazali na sklonost pojave rupičaste korozije kod ispitnog uzorka TiN.

Slika 62 prikazuje površinu A0 uzorka (Slika 62 a) i površinu TiN uzorka (Slika 62 b) koje su snimljene na SEM-u nakon provedenih ispitivanja elektrokemijske korozije.



SEM MAG: 500 x DET: SE Detector 100 um Vega ©Tescan
HV: 20.0 kV DATE: 04/24/17 Digital Microscopy Imaging
VAC: HiVac Device: TS5136MM Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

a)



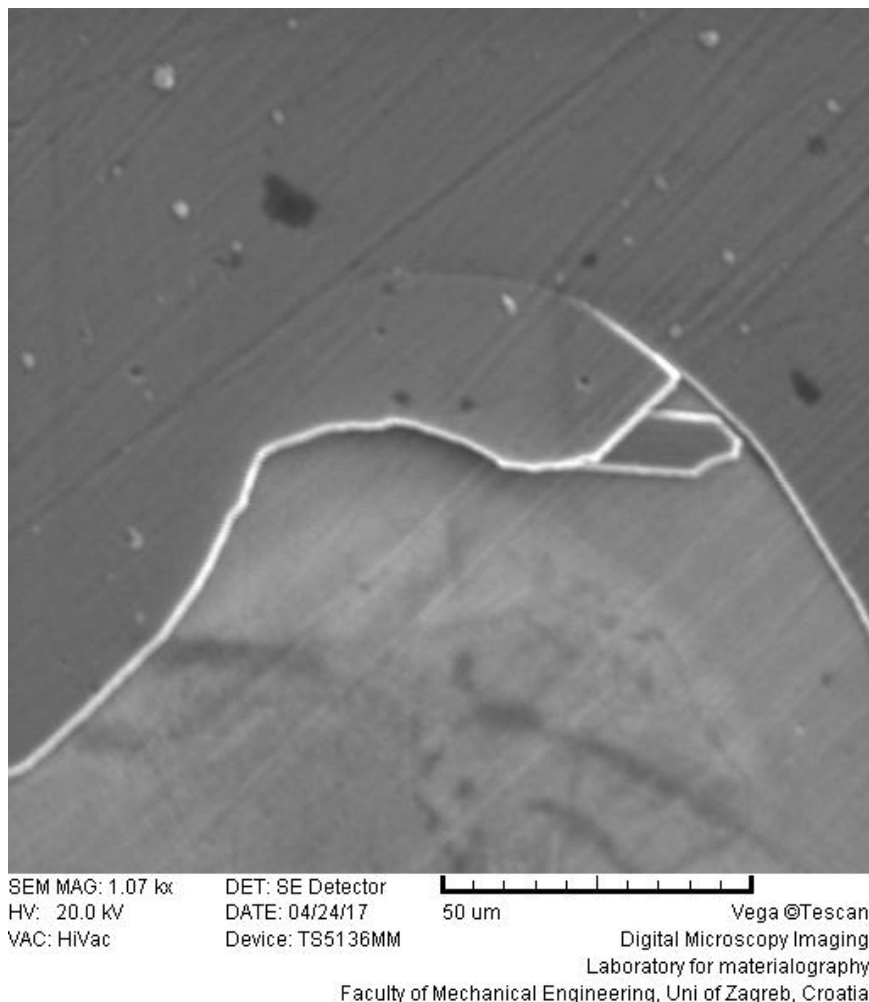
SEM MAG: 151 x DET: SE Detector 200 um Vega ©Tescan
HV: 20.0 kV DATE: 04/24/17 Digital Microscopy Imaging
VAC: HiVac Device: TS5136MM Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

b)

Slika 62. Slike snimljene na SEM-u nakon provedbe elektrokemijskih ispitivanja za uzorke: a) A0 i b) TiN [56]

Iz slike 62 a vidljiv je par rupica na A0 uzorku koje se na znatno većem povećanju, koje omogućuje primjena SEM-a, vide puno bolje. Te su rupice znatno manje veličine u odnosu na oštećenja površine kod TiN uzorka koja su vidljiva na slici 62 b. Na toj slici (slika 62 b) vidimo prisutnost čak tri različite faze. Tamnosivi dio predstavlja prevlaku koja je tijekom provedbe elektrokemijskih ispitivanja ostala neoštećena, svijetlosivi dio predstavlja osnovni materijal, odnosno područje gdje je nastupila rupičasta korozija i odnijela dio prevlake, a bijeli dio predstavlja oksidni sloj koji je nastao na malom dijelu oštećene prevlake, a ima zaštitnu ulogu u procesima elektrokemijske korozije.

Zanimljivo je promotriti sliku 63 koja prikazuje uzorak TiN snimljen primjenom još većeg povećanja na SEM-u kako bi se bolje vidio zanimljiv detalj.



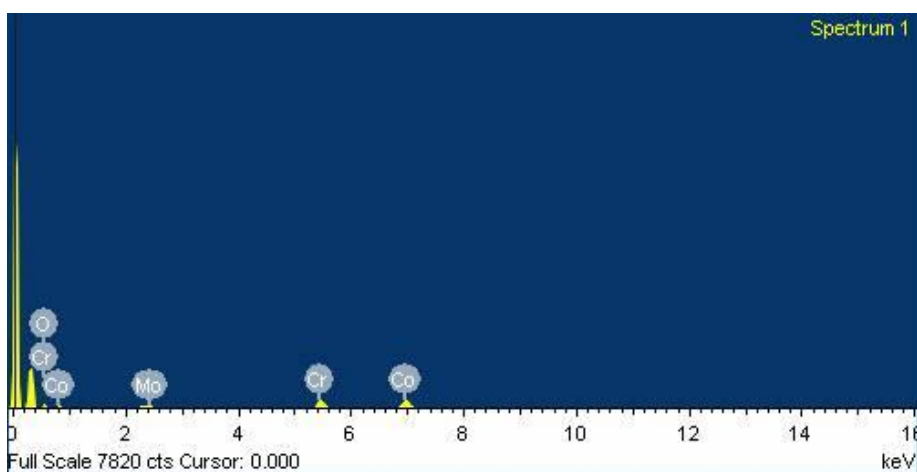
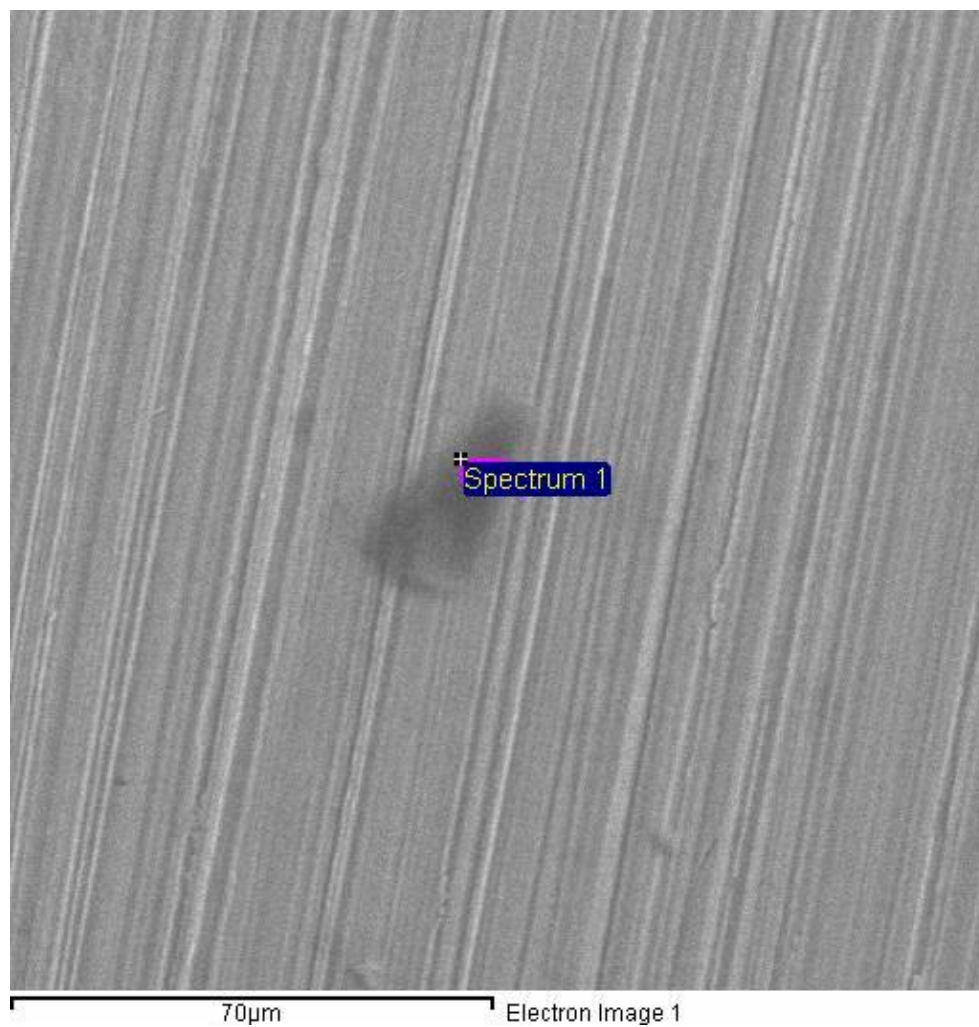
Slika 63. SEM snimka karakterističnog mjesta na leguri ASTM F 1537 prevučene TiN prevlakom

Iz slike 63 može se primijetiti uzdignuće prevlake ispod koje ulazi elektrolit koji dalje nastavlja s procesima elektrokemijske korozije na osnovnoj leguri.

EDS analiza je također provedena na SEM uređaju. Njenom provedbom dobila se analiza karakterističnih mjesta na površini uzoraka pomoću koje se sa sigurnošću mogu potvrditi određene pojave koje su se prethodno mogle pretpostaviti. Slike 64 i 65 prikazuju EDS mikroanalizu neprevučenog uzorka (Slika 64), odnosno uzorka prevučenog TiN prevlakom (Slika 65) na mjestima pojave korozijskih produkata.

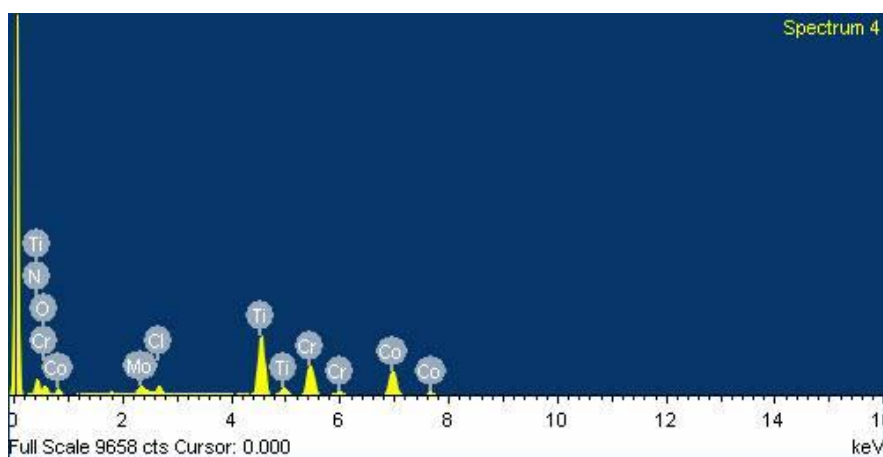
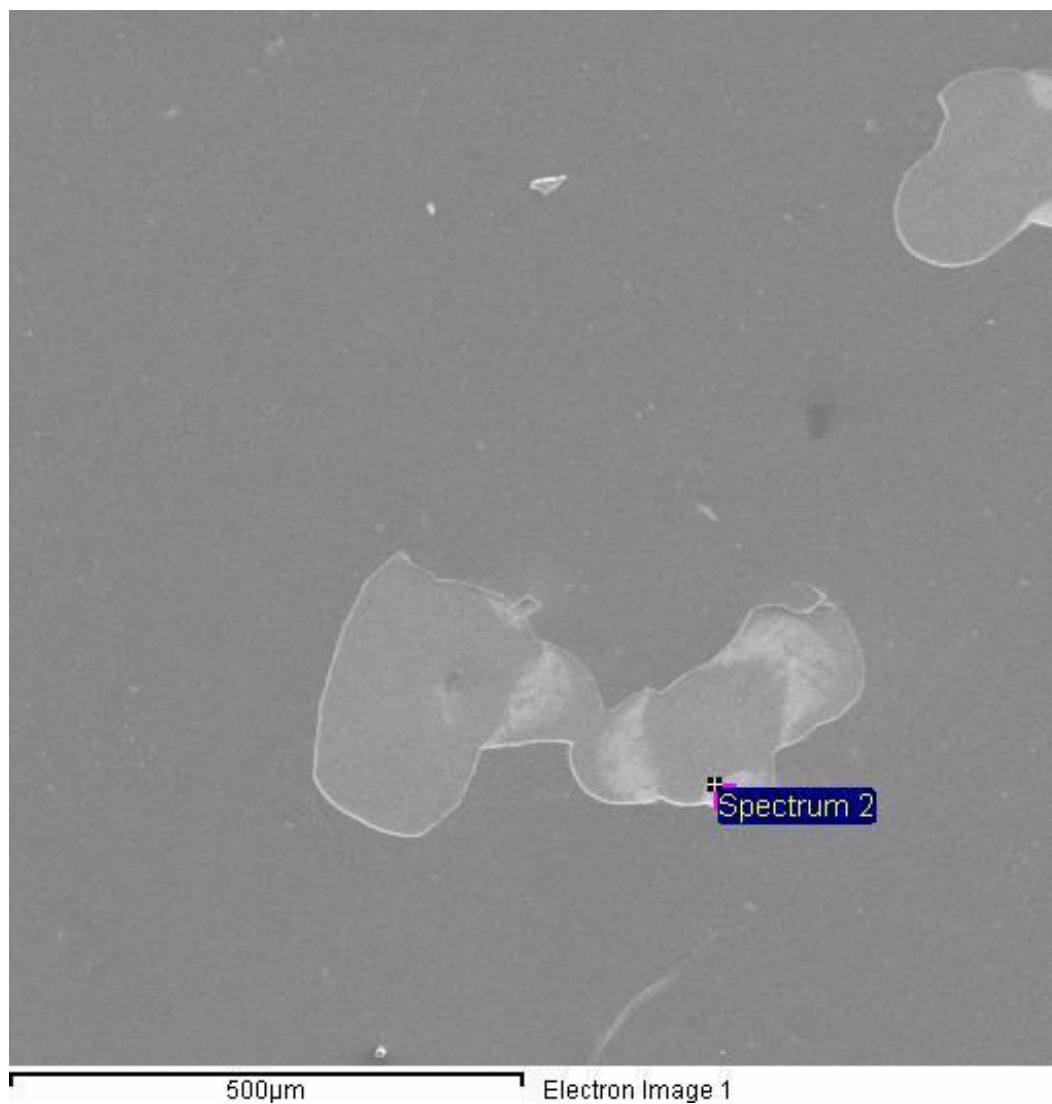
Iz slike 64 vidljiv je dosta veliki maseni udio kisika na mjestu u kojem je nastupila korozija, odnosno pojava rupice. To se može objasniti pojavom zaštitnog oksidnog sloja na korodiranom mjestu koji predstavlja prepreku za daljnji nastavak procesa korozije. Ostali elementi su kobalt, krom i molibden (osnovni elementi ASTM F 1537 legure).

Na slici 65 je prikazan EDS spektar na prijelaznom mjestu gdje je došlo do pojave rupičaste korozije, ali je prevlaka još uvijek dijelom prisutna. Potvrda prisutnosti prevlake u određenoj mjeri se može vidjeti iz tablice na slici 65 gdje vidimo prisutnost odgovarajućih elemenata TiN prevlake (dušik i klor). Na analiziranom mjestu vidimo i prisutnost kisika, koji je sastavni element sloja oksida koji se počeo stvarati na korodiranom mjestu. Ostalo su osnovni elementi ASTM F 1537 legure kobalt, krom i molibden te su oni prisutni u najvećem udjelu, što znači da je prevlaka u većoj mjeri uništena.



| Element | Maseni % |
|---------------|----------|
| O K | 13,92 |
| Cr K | 26,57 |
| Co K | 49,71 |
| Mo L | 9,81 |
| Ukupno | 100,00 |

Slika 64. EDS analiza korodiranog mjesta na uzorku A0



| Element | Maseni % |
|---------------|----------|
| N K | 10,28 |
| O K | 6,91 |
| Cl K | 0,47 |
| Cr K | 29,15 |
| Co K | 46,66 |
| Mo L | 6,54 |
| Ukupno | 100,00 |

Slika 65. EDS analiza korodiranog mjesta na uzorku TiN

7. ZAKLJUČAK

U svrhu usporedbe neprevučениh uzoraka biomedicinske legure ASTM F 1537 odgovarajuće kvalitete površine s uzorcima od iste legure koja je prevučena s TiN prevlakom, provedena su ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje i korozijske postojanosti. Kako je cilj prevlačenja ASTM F 1537 legure s PACVD TiN prevlakom poboljšanje prethodno navedenih ispitivanih svojstava, provedena je i detaljna karakterizacija prevlake radi utvrđivanja njezinih specifičnih svojstava i ocjene provedene pripreme podloge te odabranih parametara PACVD prevlačenja.

Iz provedenih ispitivanja zaključuje se sljedeće:

- Primjenom postupka PACVD prevlačenja dolazi do povećanja svih parametara hrapavosti. Ta pojava se može objasniti popunjavanjem brjegova i dolova na površini uzorka te formiranjem topografije površine koja je karakteristična za TiN prevlaku.
- Vrijednosti faktora trenja za uzorak TiN su manje za 21,1 % u odnosu na neprevučeni uzorak A0. Nakon provedenog ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje utvrđena je za 88,35 % manja širina traga trošenja u odnosu na uzorak A0. Takav rezultat ukazuje na značajno povećanje otpornosti na adhezijsko trošenje legure ASTM F 1537 primjenom PACVD TiN prevlake.
- Ispitivanjem cikličke polarizacije ustanovljena je značajna podložnost TiN uzorka pojavi točkaste korozije u zadanim uvjetima ispitivanja dok uzorci A0, A1 te B0 i B1 ne pokazuju značajnu sklonost pojavi rupičaste korozije. Pasivirani uzorci A0 i A1 pokazuju veći polarizacijski otpor te manju brzinu korozije u odnosu na djelomično pasivirane uzorke B0 i B1 što ukazuje na važnost oksidnog sloja koji predstavlja zaštitu od neželjenog djelovanja elektrokemijske korozije. TiN uzorak pokazuje znatno manji polarizacijski otpor te veću brzinu korozije u odnosu na ostale uzorke.
- Odabrana su tri modela ekvivalentnih električnih krugova koji najbolje opisuju rezultate dobivene EIS ispitivanjem. Kod TiN uzorka se javlja kapacitet dvosloja koji ukazuje na podvlačenje elektrolita ispod prevlake te njegovu daljnju reakciju s osnovnom legurom. Kod uzoraka A0 i A1 stabilan oksidni sloj pokazuje za red veličine veći otpor u usporedbi s nehomogenim oksidnim slojem uzoraka B0 i B1.

- EDS analiza je pokazala pojavu kisika na oštećenim dijelovima TiN uzorka što ukazuje na pojavu oksidnog sloja na korodiranim mjestima. I na neprevučenim uzorcima, kada nastupi pojava rupica uslijed djelovanja elektrokemijske korozije, stvara se oksidni sloj koji sprječava daljnje napredovanje procesa elektrokemijske korozije.

U budućim istraživanjima preporučuje se sljedeće:

- Priprema površine osnovne legure ASTM F 1537 s brusnim papirom zrnatosti #4000 prije postupka PACVD prevlačenja te ponavljanje ispitivanja adhezijskog trošenja i elektrokemijske korozije radi utvrđivanja važnosti kvalitete površine uzorka na koji se nanosi prevlaka
- Ponovno prilagoditi parametre PACVD prevlačenja kako bi se postigla veća debljina TiN prevlake na ASTM F 1537 leguri koja bi mogla osigurati veću korozijsku postojanost u odnosu na tanku prevlaku koja je korištena u ovom diplomskom radu
- Ispitivanje utjecaja pasivacije površine na svojstva legure ASTM F 1537

LITERATURA

- [1] Niinomi, M.: *Recent metallic materials for biomedical application*, Metal and Mat Trans A, 2002., 43, 33 – 477.
- [2] Liu, X., Chu, P. K., Ding, C.: *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*, Materials Science and Engineering, 2004., 47, 49 – 121.
- [3] Sudagidan, M.: *Test of Biomaterials in Biological Systems*, Doktorski rad, İzmir Institute of Technology, İzmir, 2001.
- [4] Walke, W., Paszenda, Z., Tyrlik-Held, J.: *Corrosion resistance and chemical composition investigations of passive layer on the implants surface of Co-Cr-W-Ni alloy*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2006., 16, 1 – 2.
- [5] Medtronic: *Advantages of Cobalt Alloy for Coronary Stents*, Technical Bulletin, 2003.
- [6] Zupančić, R., Legat, A., Funduk, N.: *ELECTROCHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COBALT-CHROMIUM DENTAL ALLOY JOINTS*, Materials and technology, 2007., 41, 295 – 300.
- [7] Customized abutments for dental implants in titanium and cobalt chrome, <http://www.dess-lab.com/samplealbum/1/sample-allbum>, 26.10.2017.
- [8] Antunes, R. A., Lopes de Oliveira, M. C.: *Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation*, Acta Biomaterialia, 2012., 8, 937 – 962.
- [9] Santos, V., Brandalise, R. N., Savaris, M.: *Engineering of Biomaterials*, Metallurgy and Materials Engineering, 2017., 8, 5 – 15.
- [10] Brown, R. S.: *Unique Properties Required of Alloys for the Medical and Dental Products Industry*, Carpenter Technology Corporation
- [11] Hermawan, H., Ramdan, D., Djuansjah, J. R. P.: *Metals for Biomedical Applications*, Faculty of Biomedical Engineering and Health Science, Universiti Teknologi Malaysia
- [12] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., Gogia, A. K.: *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*, Progress in Materials Science, 2009., 54, 397 – 425.
- [13] Bauer, S., Schmuki, P., von der Mark, K., Park, J.: *Engineering biocompatible implant surfaces Part I: Materials and surfaces*, Progress in Materials Science, 2012.

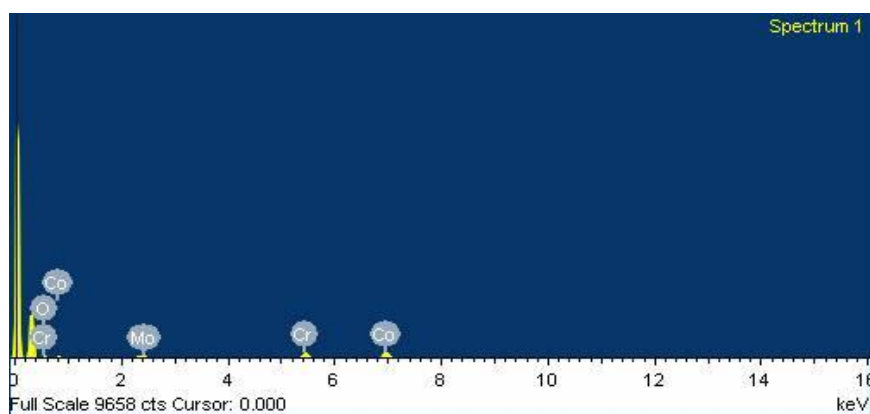
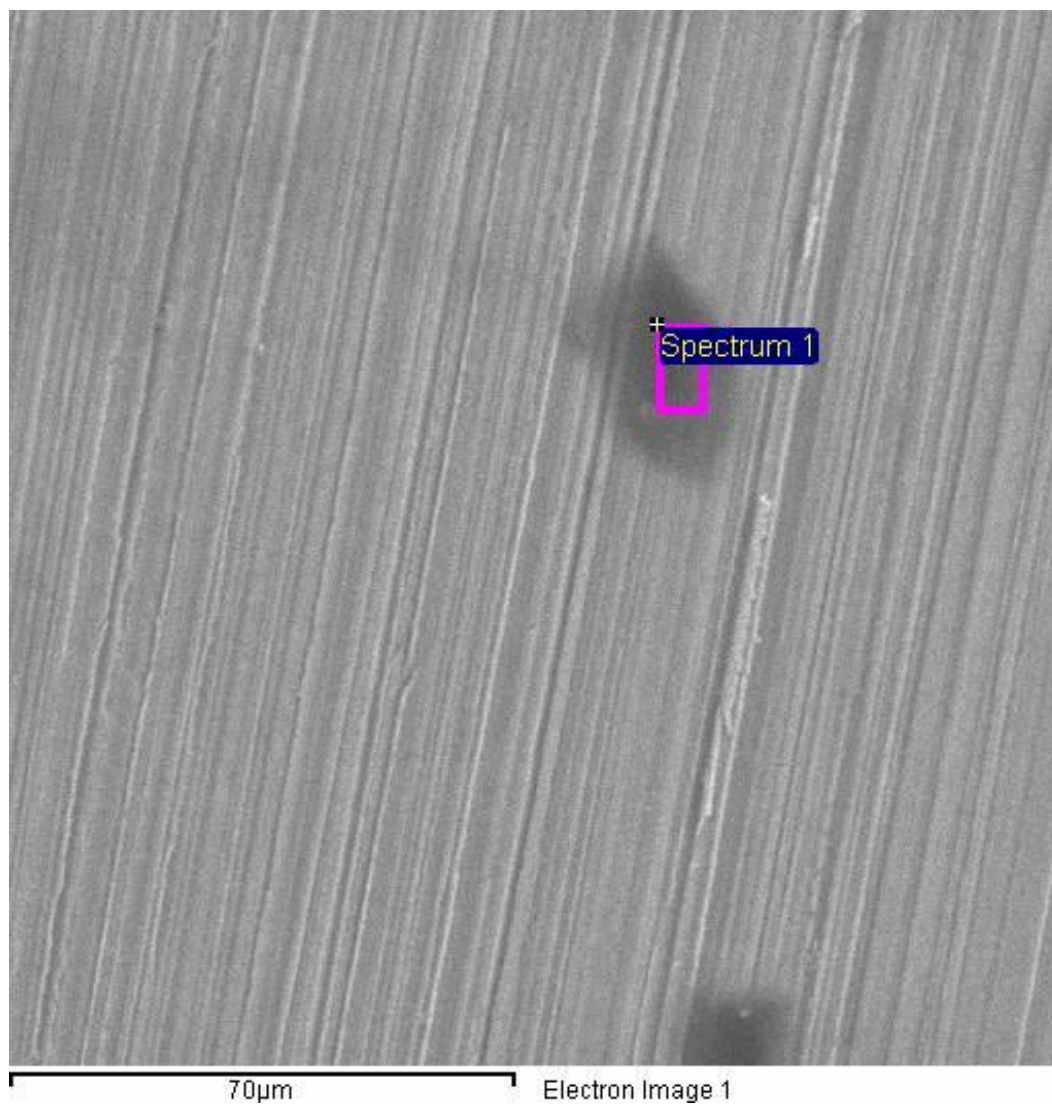
- [14] Keegan, G. M., Learmonth, I. D., Case, C. P.: *A systematic comparison of the actual, potential, and theoretical health effects of cobalt and chromium exposures from industry and surgical implants*, Crit Rev Toxicol, 2008., 38, 645 – 74.
- [15] Pohler, O. E.: *Unalloyed titanium for implants in bone surgery*, Injury, 2000., 31, 7–13.
- [16] Pilliar, R. M.: *Metallic Biomaterials*, Biomedical Materials, 2009., 23, 566.
- [17] Facchini, L.: *Microstructure and mechanical properties of biomedical alloys produced by Rapid Manufacturing techniques*, Doktorski rad, University of Trento, Trento, 2010.
- [18] Removable Co-Cr Alloy Dental Framework Made in China Dental Lab - China Removable Ccp Framwwork, Partial Dentures, <http://topcrowns.en.made-in-china.com/product/rCZJNVPrxWj/China-Removable-Co-Cr-Alloy-Dental-Framework-Made-in-China-Dental-Lab.html>, 28.10.2017.
- [19] Yan, Y., Neville, A., Dowson, D., Williams, S.: *Tribocorrosion in implants — assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements*, Tribology International, 2006., 39, 1509 – 1517.
- [20] Sodergren, M. A.: *TRIBOLOGICAL ENHANCEMENT OF GRADE 5 TITANIUM ALLOY FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS USING NANOCOMPOSITE THIN FILMS*, Doktorski rad, Southern Illinois University, Carbondale, 2007.
- [21] Implants and Prosthetics: Metal–on–Metal Hip Implants, <https://www.fda.gov/MedicalDevices/ProductsandMedicalProcedures/ImplantsandProsthetics/MetalonMetalHipImplants/default.htm>, 30.10.2017.
- [22] Patent US4704126 - Chemical polishing process for titanium and titanium alloy surgical implants - Google patenti, <https://www.google.com/patents/US4704126>, 30.10.2017.
- [23] Asri, R. I. M., Harun, W.S.W., Samykano, M., Lah, N. A. C., Ghani, S.A.C., Tarlochan, F., Raza, M. R.: *Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review*, Materials Science and Engineering C, 2017.
- [24] Unicompartmental (Partial) Knee Replacement - Hobart Orthopaedics, <http://www.hobartorthopaedics.com.au/knee/unicompartmental-partial-knee-replacement/>, 01.11.2017.

- [25] Carpenter - CarTech BioDur CCM Alloy: Benefits of PM Processed Cobalt-Based Alloy for Orthopedic Medical Implants, <https://www.carttech.com/en/alloy-techzone/technical-information/technical-articles/benefits-of-pm-processed-cobalt-based-alloy-for-orthopedic-medical-implants>, 01.11.2017.
- [26] Carpenter - Effect of Cold Drawing and Heat Treating on Powder Metallurgy Processed ASTM F 1537 Alloy 1 & Alloy 2 Barstock, <https://www.carttech.com/en/alloy-techzone/technical-information/manufacturing-guides/effect-of-cold-drawing-and-heat-treating-on-powder-metallurgy-processed--astm--f-1537-alloy-1-amp-alloy-2-barstock>, 01.11.2017.
- [27] Lan, R.: *Surface Modification of ASTM F-1537Co-Cr Alloy by Low Temperature Plasma Surface Alloying*, Diplomski rad, University of Birmingham, Birmingham, 2013.
- [28] Liu, X., Chu, P. K., Ding, C.: *Surface nano-functionalization of biomaterials*, *Materials Science and Engineering R*, 2010., 70, 275 – 302
- [29] Driver, M.: *Coatings for biomedical applications*, Woodhead Publishing, Philadelphia, 2012.
- [30] Buy Hydroxyapatite For Bone Replacement & Teeth Implant, Hydroxyapatite For Bone Replacement & Teeth Implant Manufacturers, http://www.tnjchem.com/hydroxyapatite-for-bone-replacement-teeth-implant_p1237.html, 5.11.2017.
- [31] Ching, H. Choudhury, A., Nine, D. M. J., Osman, N. A. A.: *Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants*, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014., 15, 21.
- [32] Diamond – Like – Carbon – Introduction, <https://diamond-like-carbon.wikispaces.com/Introduction?responseToken=0d4913c1abc40d76e058c06c5ebf9a8bf>, 7.11.2017.
- [33] Roy, R. K., Lee, K. R.: *Biomedical Applications of Diamond-Like Carbon Coatings: A Review*, *Journal of Biomedical Materials Research*, 2007., 131, 130 – 650.
- [34] Total Knee Replacement System - CELLUMED CO.,LTD, https://cellumed.en.ecplaza.net/products/total-knee-replacement-system_3069012, 08.11.2017.

- [35] Elmkhah, H., Mahboubi, F., Abdollah-Zadeh, A., Ahangarani, S., Raoufi, M., Mahdipoor, M. S.: *Size-dependency of corrosion behavior for TiN nanostructure coatings deposited by the PACVD method*, Materials Letters, 2012., 82, 105 – 108.
- [36] van Hove, R. P., Sierevelt, I. N., van Royen, B. J., Nolte, P. A.: *Titanium-Nitride Coating of Orthopaedic Implants: A Review of the Literature*, Hindawi Publishing Corporation, 2015., 485975, 9.
- [37] Katedra za mjerenje i kontrolu: *Ispitivanje hrapavosti tehničkih površina*, Podloge za predavanje, FSB, Zagreb, 2015.
- [38] Grilec, K., Jakovljević, S., Ivušić, V., Franz, M.: *MATERIJALI I – 2.dio TRIBOLOGIJA*, Podloge za predavanja, FSB, Zagreb, 2006.
- [39] Landek, D.: *Tribologija i inženjerstvo površina*, Vježbe iz kolegija, FSB, Zagreb, 2015.
- [40] Kovačić, S.: *Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad*, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2015.
- [41] Landek, D.: *Karakterizacija površinskih slojeva I*, Autorizirane vježbe, FSB, Zagreb, 2015.
- [42] TRIBOtechnic Calotester User's Guide
- [43] ENGLISH, <http://www.ites.co.jp/english.html>, 10.11.2017.
- [44] Oliver, W.C., Pharr, G.M.: *Measurement of hardness and elastic modulus by Instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*, The University of Tennessee and Oak Ridge National Laboratory, Knoxville, 2007.
- [45] Adhesive Wear Test ASTM G77 - Extreme Coatings, <http://www.extremecoatings.net/resources/test-results/adhesive-wear-test-astm-g77.html>, 10.11.2017.
- [46] Grilec, K., Jakovljević, S.: *Tribologija*, Autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2015.
- [47] Bard, A. J., Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, University of Texas, Austin, 2001.
- [48] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I.: *Korozija i zaštita premazima*, FSB, Zagreb, 2014.
- [49] Perez, N.: *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, University of Puerto Rico, 2004.
- [50] Stojanović, I.: *Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza*, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2011.

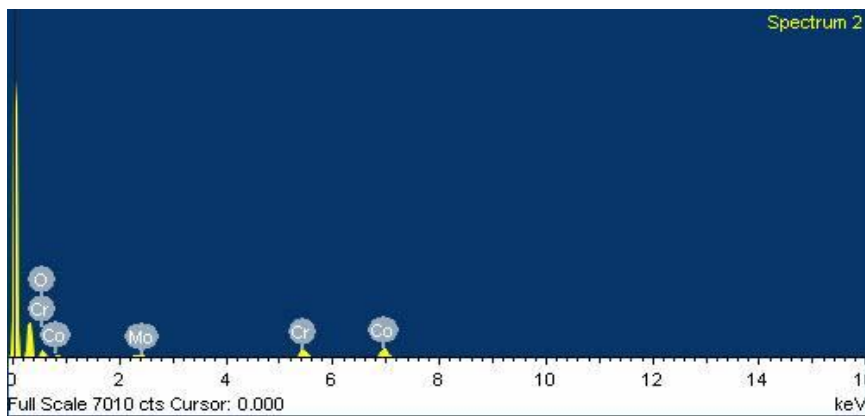
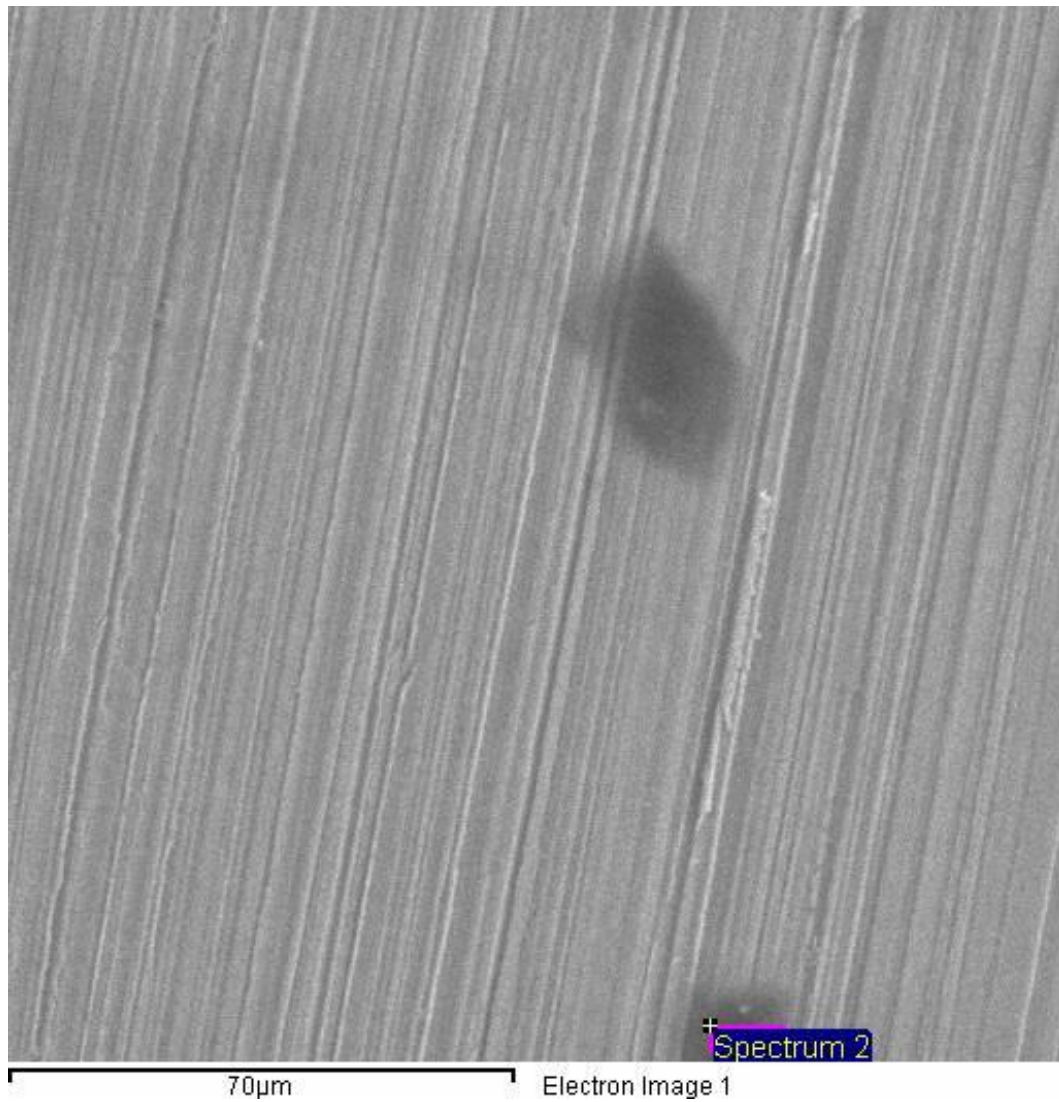
- [51] Mansfeld, F.: *Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements*, Corrosion, 1973., 29, 397.
- [52] Corrosion science and engineering information hub, <https://www.corrosion-doctors.org/>, 12.11.2017.
- [53] Hu, P. S., Liu, R., Liu, J., McRae, G.: *Investigation of wear and corrosion of a High-Carbon Stellite Alloy for Hip Implants*, Ottawa, 2014
- [54] Walker, M. S., Rowe, L. C.: *The Use of Electrochemical Techniques for Corrosion Research in the Automobile Industry*, Electrochemical Techniques for Corrosion, 1977., 89.
- [55] Jukić, A.: *Predavanja iz kolegija Gorivni članci – dio elektrokemijska impedancijska spektroskopija*, FKIT, Zagreb, 2009.
- [56] Jačan, J., Horvat, T.: *POBOLJŠANJE SVOJSTAVA BIOMEDICINSKE LEGURE ASTM F 1537 NANOŠENJEM BIOKOMPATIBILNE PACVD TiN PREVLAKE*, Rad za Rektorovu nagradu, FSB, Zagreb, 2017.
- [57] Šučur, N.: *Trošenje klipnjače koljenastog vratila dvotaktnog motora s vanjskim paljenjem*, Završni rad; FSB, Zagreb, 2014.
- [58] Elmkhah, H., Mahboubi, F., Zadeh, A. A., Ahangarani, S., Raoufi M., Mahdipoor, M. S.: *Size-dependency of corrosion behavior for TiN nanostructure coatings deposited by the PACVD method*, Materials Letters, 2012., 82, 105 – 108.
- [59] Choy, K. L.: *Chemical vapour deposition of coatings*, Progress in material science, 2003., 48, 57 – 67.

PRILOZI



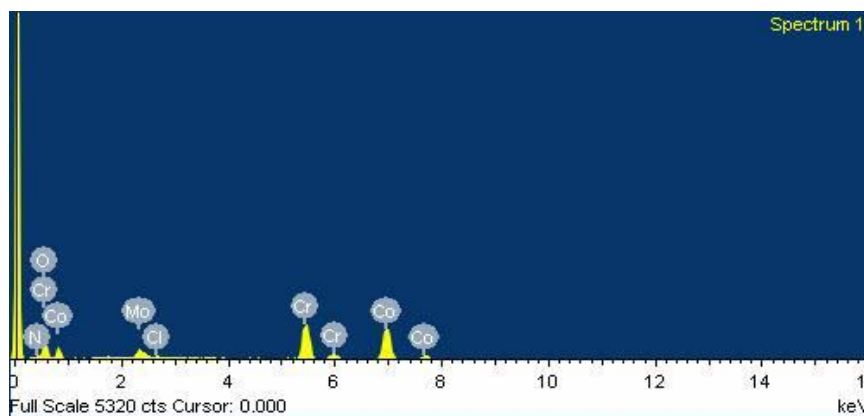
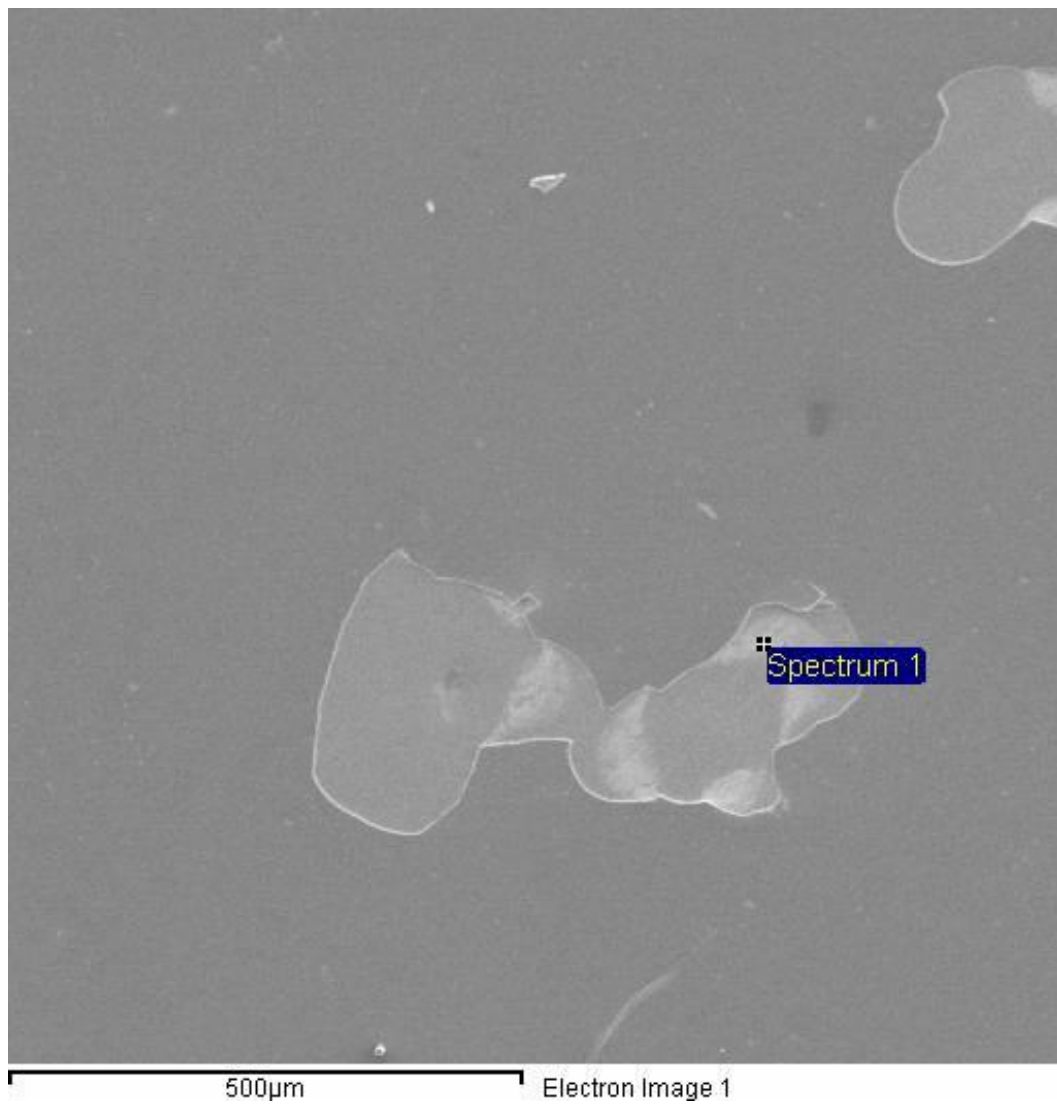
| Element | Maseni % |
|---------------|----------|
| O K | 15,14 |
| Cr K | 27,12 |
| Co K | 47,15 |
| Mo L | 10,59 |
| Ukupno | 100,00 |

Slika P1. Rezultati EDS analize na korodiranom mjestu uzorka A0



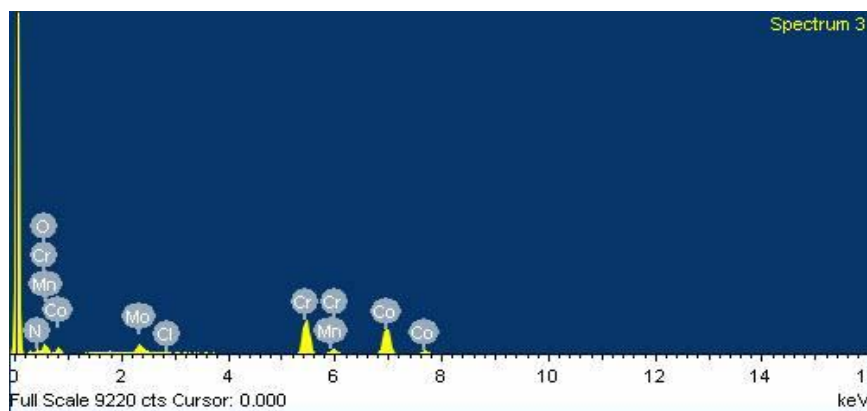
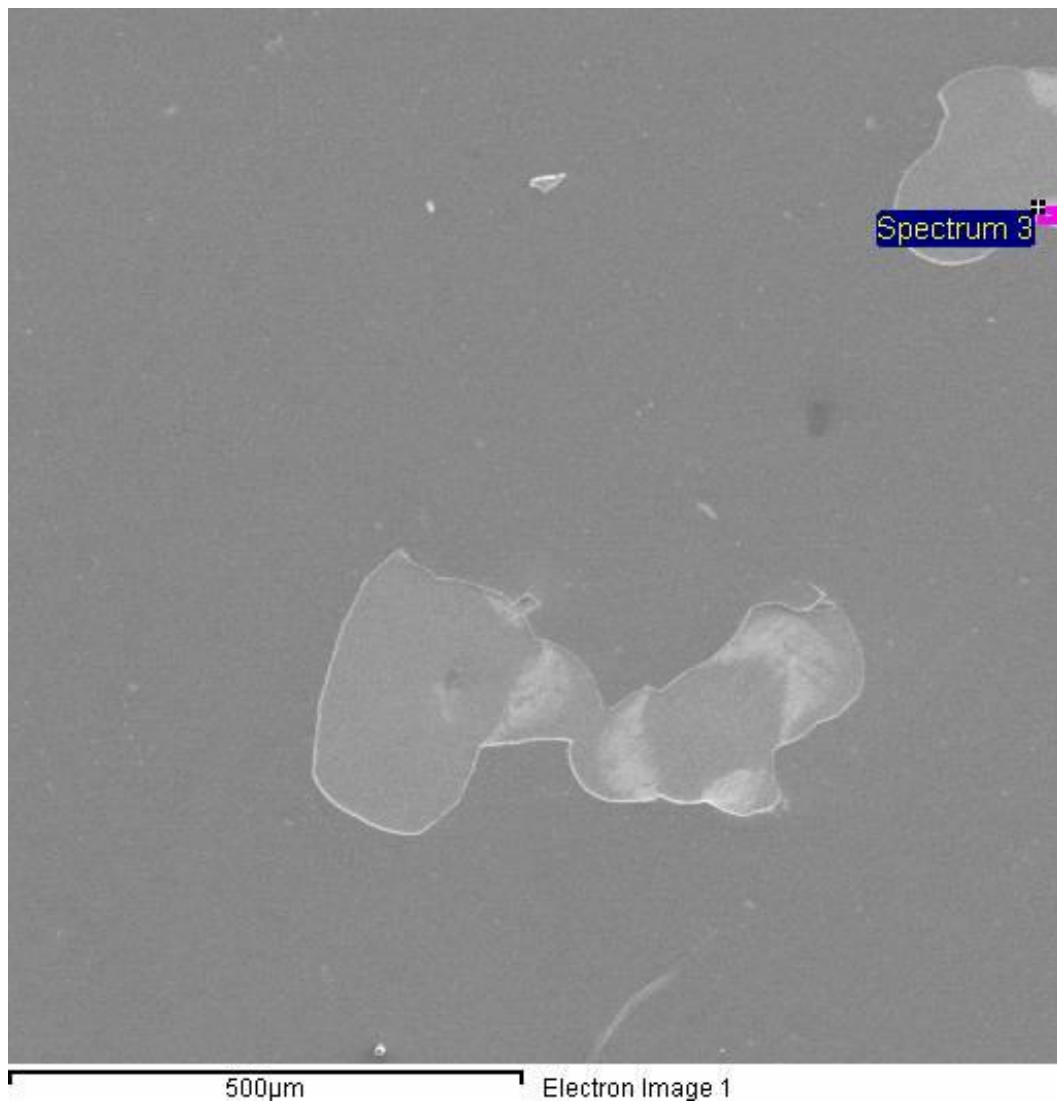
| Element | Maseni % |
|---------------|---------------|
| O K | 15,14 |
| Cr K | 27,12 |
| Co K | 47,15 |
| Mo L | 10,59 |
| Ukupno | 100,00 |

Slika P2. Rezultati EDS analize na korodiranom mjestu uzorka A0



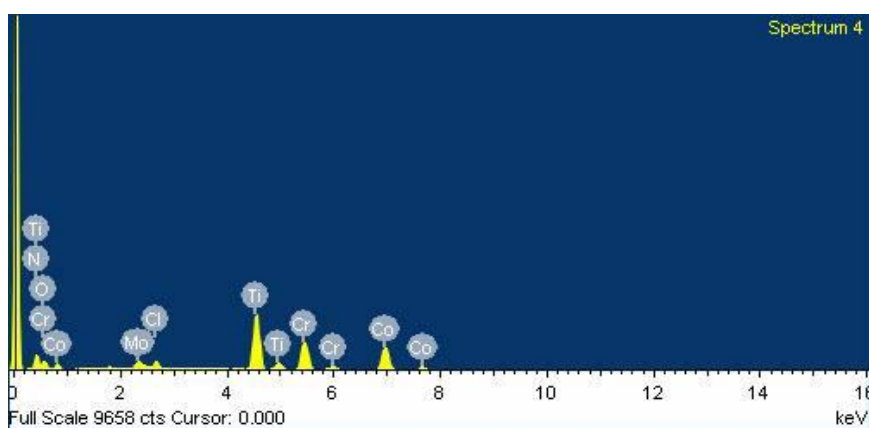
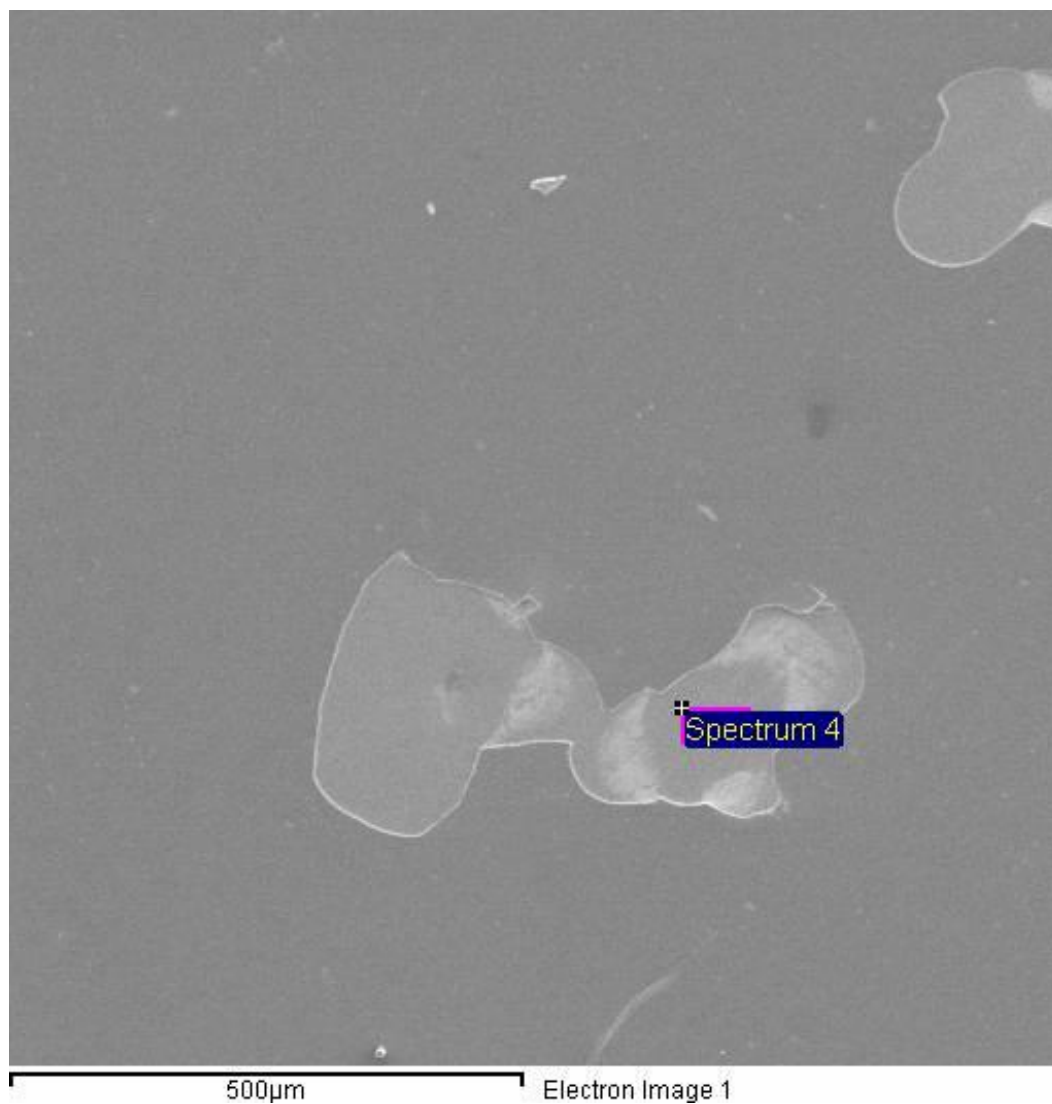
| Element | Maseni % |
|---------------|----------|
| N K | 7,04 |
| O K | 13,00 |
| Cl K | 0,7 |
| Cr K | 27,65 |
| Co K | 45,31 |
| Mo L | 6,30 |
| Ukupno | 100,00 |

Slika P3. Rezultati EDS analize na mjestu pasiviranja korodiranog mjesta TiN uzorka



| Element | Maseni % |
|---------------|----------|
| N K | 11,17 |
| O K | 7,59 |
| Cl K | 0,60 |
| Cr K | 29,18 |
| Mn K | 1,28 |
| Co K | 42,66 |
| Mo L | 7,52 |
| Ukupno | 100,00 |

Slika P4. Rezultati EDS analize na korodiranom i djelomično pasiviranom mjestu TiN uzorka



| Element | Maseni % |
|---------------|----------|
| N K | 13,72 |
| O K | 10,45 |
| Cl K | 1,98 |
| Ti K | 25,83 |
| Cr K | 18,19 |
| Co K | 26,15 |
| Mo L | 3,68 |
| Ukupno | 100,00 |

Slika P5. Rezultati EDS analize na sačuvanoj prevlaci TiN uzorka