

Utjecaj parametara nagrizanja na promjenu hrapavosti površine medicinskih legura

Budim, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:235:611382>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-12**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Antonio Budim

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Suzana Jakovljević, dipl. ing.

Student:

Antonio Budim

Zagreb, 2018.

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na dodijeljenoj temi, strpljenju, toleranciji, svim idejama, uputama, savjetima i pruženoj pomoći koja je ovaj rad učinila mogućim.

Veliko hvala doc. dr. sc. Gorani Baršić na silnim mjerenjima hrapavosti, bez kojih ovaj rad ne bi imao smisla.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Vesni Alar i asistentu Marinu Kurteli, a posebno tehničkoj suradnici Dubravki Ulagi na pruženoj pomoći i savjetima prilikom kemijske obrade uzoraka. Također se zahvaljujem tehničkom suradniku Ivanu Vovku na pomoći pri mehaničkoj pripremi uzoraka.

Hvala i svim profesorima, docentima i asistentima koji su se potrudili prenijeti mi znanje tijekom cijelog studija.

Najviše hvala mojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju, potpori i ljubavi tijekom svih ovih studentskih godina.

Antonio Budim



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove 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: **ANTONIO BUDIM** Mat. br.: **0036458791**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj parametara nagrizanja na promjenu hrapavosti površine medicinskih legura**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The influence of etching parameters on the roughness changes of the surfaces of medical alloys**

Opis zadatka:

Biomaterijali služe kao zamjena za mnoge prirodne materijale u ljudskom tijelu. U svrhu produljenja vijeka trajanja ortopedskih implantata na njih se nanašaju prevlake. Prionjivost prevlake na podlogu ovisna je o nizu parametara od kojih je vrlo važna hrapavost podloge.

U ovom je radu potrebno:

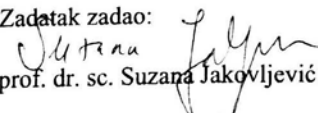
- 1) Dati pregled materijala koji se primjenjuju u ortopediji.
- 2) Ispitati utjecaj promjene parametra elektrokemijskog nagrizanja na hrapavost površine uzoraka.
- 3) Skenirajućim elektronskim mikroskopom analizirati površine uzoraka.
- 4) Komentirati dobivene rezultate te dati zaključak.

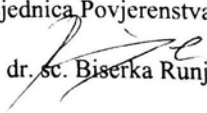
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
27. rujna 2018.

Rok predaje rada:
29. studenog 2018.

Predviđeni datum obrane:
05. prosinca 2018.
06. prosinca 2018.
07. prosinca 2018.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. BIOMATERIJALI U ORTOPEDIJI	2
2.1. Svojstva biomaterijala u ortopediji	3
2.1.1. Biokompatibilnost.....	3
2.1.2. Fizikalna svojstva.....	6
2.1.3. Kemijska svojstva	8
2.1.4. Mehanička svojstva.....	9
2.1.5. Otpornost na trošenje	11
2.2. Vrste biomaterijala u ortopediji	13
2.2.1. Keramički materijali u ortopediji (biokeramika)	14
2.2.2. Polimeri u ortopediji	19
2.2.3. Kompoziti u ortopediji.....	21
2.2.4. Metalni materijali u ortopediji	23
2.2.4.1. Nehrđajući čelici	24
2.2.4.2. Titanij i njegove legure	26
2.2.4.3. Kobalt-krom legure.....	30
3. INŽENJERSTVO POVRŠINA U ORTOPEDIJI.....	33
3.1. Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD)	35
3.1.1. Priprema površine za prevlačenje	36
3.1.1.1. Mehanička priprema površine za prevlačenje.....	37
3.1.1.2. Kemijska i elektrokemijska priprema površine za prevlačenje	38
3.1.2. Hrapavost	40
3.1.3. Titanijev nitrid (TiN)	41
4. EKSPERIMENTALNI DIO	43
4.1. Mehanička priprema površine	44
4.1.1. Mjerenje hrapavosti površine.....	47
4.2. Kemijska priprema površine	52
4.2.1. Mjerenje hrapavosti.....	53
4.3. SEM analiza površina	61
5. ZAKLJUČAK.....	65
LITERATURA.....	66
PRILOZI.....	70

POPIS SLIKA

Slika 1.	Prikaz tvrdih tkiva u ljudskom tijelu [2]	2
Slika 2.	Alergijska reakcija tijela na implantat zbog neprikladnog izbora biomaterijala [6]	4
Slika 3.	Temeljna svojstva biomaterijala [4]	5
Slika 4.	Hrapava površina femuralnog dijela implantata kuka [7]	7
Slika 5.	Korozija na femuralnom dijelu implantata kuka [8]	8
Slika 6.	Usporedba dijagrama naprezanje-istezanje za dva metala koji se primjenjuju u ortopediji [10]	10
Slika 7.	Potrošeni polietilenski dio implantata koljena [11]	11
Slika 8.	Fretting vrha femuralnog dijela implantata kuka nastao u dodiru s femuralnom glavom [14]	12
Slika 9.	Ortopedski implantati od aluminijevog oksida [21]	16
Slika 10.	Prevlaka od hidroksiapatita na femuralnom dijelu implantata zgloba kuka [23]	18
Slika 11.	Dijelovi ortopedskih implantata od UHMWPE [24]	20
Slika 12.	Kompozitna acetabularna čašica [25]	22
Slika 13.	Ortopedski implantati od AISI 316L [28]	24
Slika 14.	Sinterirana mrežica od tehnički čistog titanija na femuralnom dijelu proteze kuka [31]	27
Slika 15.	Usporedba mehaničkih svojstava komercijalne i ELI legure Ti-6Al-4V [32]	28
Slika 16.	Fazni dijagram legure Ti-6Al-4V [33]	29
Slika 17.	Implantat zgloba koljena od Co-Cr-Mo u tribo-paru s UHMWPE [36]	31
Slika 18.	Pregled postupaka prevlačenja i modificiranja površina [37]	33
Slika 19.	Shematski prikaz PACVD postupka [39]	35
Slika 20.	Brušenje uzoraka ručnom silom uz hlađenje vodom [46]	38
Slika 21.	Parametri hrapavosti površine [39]	40
Slika 22.	Dijelovi implantata koljena prevučeni TiN-om [52]	41
Slika 23.	Izrezani uzorci s utisnutim oznakama	44
Slika 24.	Oblik i dimenzije ispitnih uzoraka	44
Slika 25.	Uređaj za ulijevanje Buehler Pneumett Press	45
Slika 26.	Kapsulirani uzorci nakon mehaničke pripreme površine	46
Slika 27.	Mahr Perthen Perthometer S8P instrument s ticalom	47
Slika 28.	Grafička usporedba amplitudnih parametara hrapavosti za različite vrste mehaničke obrade Ti-6Al-4V ELI	48
Slika 29.	Profili hrapavosti površine uzoraka T00, T01, T02 i T03	49
Slika 30.	Grafički prikaz amplitudnih parametara hrapavosti legure ASTM F1537 za različite postupke mehaničke obrade površine	50
Slika 31.	Profili hrapavosti površine uzoraka C00, C01, C02 i C03	51
Slika 32.	Kemijsko nagrivanje uzorka titanijeve legure	52
Slika 33.	Promjene parametara hrapavosti u ovisnosti o trajanju kemijskog poliranja	54
Slika 34.	Vrijednost parametra Ra u ovisnosti o trajanju kemijskog poliranja	54
Slika 35.	Profili hrapavosti uzoraka nakon kemijskog poliranja, redom odozgo: T5, T9, T8, T10 i T14	55
Slika 36.	Usporedba vrijednosti Ra za prvo i drugo kemijsko poliranje	56
Slika 37.	Usporedba vrijednosti Rz i Rmax za prvo i drugo kemijsko poliranje	57
Slika 38.	Oprema za elektropoliranje	57

Slika 39.	Usporedba vrijednosti amplitudnih parametara hrapavosti za različita vremena i napone elektropoliranja uzorka legure ASTM F1537	59
Slika 40.	Profil hrapavosti uzorka C3 nakon elektropoliranja.....	59
Slika 41.	Profili hrapavosti uzorka C8, C1, C6 i C5 nakon elektropoliranja (redom odozgo)	60
Slika 42.	SEM snimka mehanički (C) pripremljene površine uzorka Ti-6Al-4V ELI legure	61
Slika 43.	SEM snimka nakon 3 sekunde kemijskog poliranja površine uzorka T5, Ti-6Al-4V ELI legure	62
Slika 44.	SEM snimka nakon 20 sekundi kemijskog poliranja površine uzorka T10, Ti-6Al-4V ELI legure	63
Slika 45.	SEM snimka mehanički (C) pripremljene površine uzorka ASTM F1537 legure	63
Slika 46.	SEM snimka nakon elektrokemijskog poliranja površine uzorka C3, ASTM F1537 legure, 30 sekundi pri 1 V	64

POPIS TABLICA

Tablica 1. Podjela biomaterijala u ortopediji [16].....	14
Tablica 2. Usporedba mehaničkih svojstava ASTM F1537 za različite tehnologije proizvodnje [15]	32
Tablica 3. Kemijski sastav titanijeve legure Ti-6Al-4V.....	43
Tablica 4. Kemijski sastav kobalt-krom legure ASTM F1537	43
Tablica 5. Rezultati mjerenja hrapavosti mehanički obrađenih uzoraka Ti-6Al-4V ELI	48
Tablica 6. Rezultati mjerenja hrapavosti mehanički obrađenih uzoraka ASTM F1537	50
Tablica 7. Rezultati mjerenja hrapavosti uzoraka titanijeve legure nakon kemijskog poliranja	53
Tablica 8. Izmjerene vrijednosti hrapavosti Ti-6Al-4V ELI nakon ponovljenog kemijskog poliranja.....	56
Tablica 9. Izmjerene vrijednosti hrapavosti ASTM F1537 nakon elektropoliranja.....	58

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis oznake
A	%	Istezljivost
E	N/mm^2	Young-ov modul elastičnosti
HRC		Tvrdoća po Rockwellu
K_{IC}	$\text{N/m}^{3/2}$	Lomna žilavost
l_n	μm	Duljina vrednovanja
l_r	μm	Referentna dužina
m		linija koja sječe profil p
M_s	$^{\circ}\text{C}$	Granična temperatura pretvorbe faza
N_g		Broj cikličkih ponavljanja
R	μm	Raspon, razlika između najveće i najmanje izmjerene vrijednosti
R_a	μm	Prosječno odstupanje profila
R_d	N/mm^2	Dinamička izdržljivost
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
R_{max}	μm	Suma visine najvećeg vrha i najveće dubine dola profila hrapavosti unutar duljine vrednovanja
R_p	μm	Najveća visina vrha profila hrapavosti
$R_{p0,2}$	N/mm^2	Konvencionalna granica razvlačenja
R_v	μm	Najveća dubina dola profila hrapavosti
R_z	μm	Suma visine najvećeg vrha i najveće dubine dola profila hrapavosti unutar referentne duljine
$\bar{x}$	μm	
Z	%	
ε	mm/mm	Istezanje
μ		Faktor trenja
σ	N/mm^2	Naprezanje

SAŽETAK

U teorijskom dijelu ovog rada prikazan je pregled zahtijevanih svojstava za implantate i osvrt na biomaterijale u ortopediji, s naglaskom na titanijeve i kobalt-krom legure. Ukratko je objašnjen postupak plazmom potpomognutog prevlačenja iz parne faze (PACVD), važnost i vrste pripreme površine prije prevlačenja te najčešće korištena prevlaka nanescena PACVD postupkom, titanijev nitrid (TiN).

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su mjerenja hrapavosti površine medicinskih legura Ti-6Al-4V ELI i ASTM F1537 nakon tri različite vrste mehaničke obrade uzoraka, i nakon kemijskog, odnosno elektrokemijskog nagrivanja površine uzoraka. Mikrostrukture i površine uzoraka analizirane su primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

Utvrđeno je da se hrapavost površine uzoraka Ti-6Al-4V ELI povećava duljim trajanjem kemijskog poliranja. Hrapavost površine uzoraka legure ASTM F1537 raste povećanjem napona izvora električne struje i duljinom trajanja elektronagrizanja.

Ključne riječi: medicinske legure, implantati, hrapavost, prevlačenje površine, nagrivanje

SUMMARY

First part of this paper gives a review of required properties for medical implants materials and an insight into biomaterials in orthopedics, with an emphasis on titanium and cobalt-chromium alloys. Brief explanation of Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD) surface treatment is given, along with the importance of various substrate surface pretreatment processes and most commonly used coating, titanium nitride (TiN).

In second part, surface roughness measurement for Ti-6Al-4V ELI and ASTM F1537 medical alloys samples was carried out, after three different mechanical surface pretreatment processes, and after chemical and electrochemical polishing. Microstructures and surface roughnesses were analyzed using Scanning Electron Microscope (SEM).

It was determined that longer duration of chemical polishing process increases surface roughness of Ti-6Al-4V ELI samples. Surface roughness of ASTM F1537 samples also increases with higher voltage and longer duration of electropolishing procedure.

Key words: medical alloys, implants, roughness, surface coatings, etching

1. UVOD

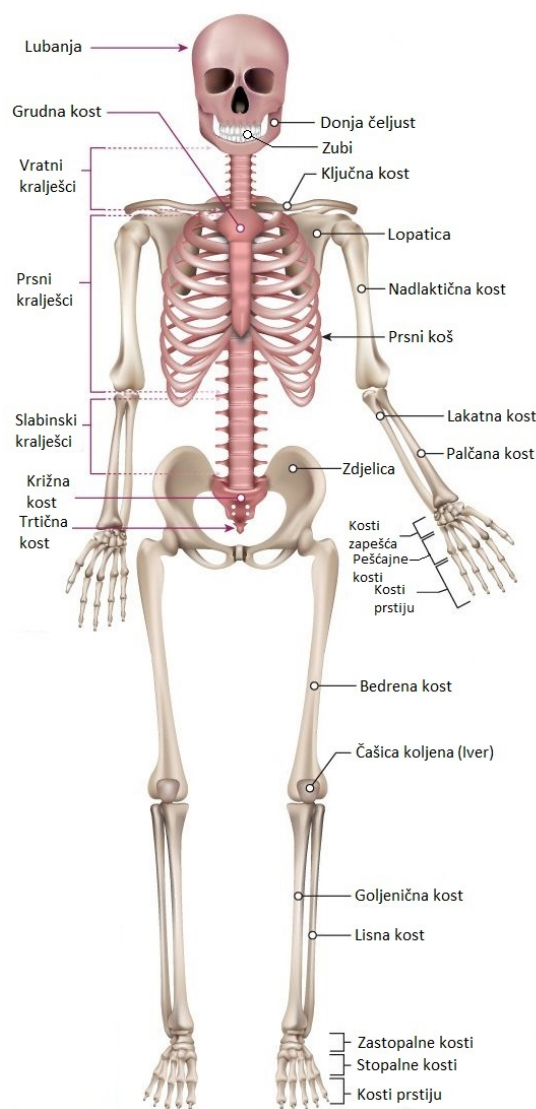
Mnogo je zahtjeva za biomaterijale u medicini, počevši od biokompatibilnosti, korozijske postojanosti, do fizikalnih i mehaničkih svojstava te otpornosti na trošenje. Metalni biomaterijali nalaze vrlo široku primjenu u medicini, prvenstveno zbog odličnih mehaničkih svojstava koje posjeduju. Međutim, postoje mnoge 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 tegobe poput upala ili alergijskih reakcija. To je jedan od osnovnih problema legura Ti-Al-V i Co-Cr-Mo koje se najčešće upotrebljavaju kao materijal za izradu implantata u ortopediji.

Inženjerstvo površina već dugi niz godina predstavlja ključno područje istraživanja u razvoju materijala za biomedicinsku primjenu. Različitim površinskim tehnikama je moguće ostvariti značajno povišenje mehaničkih i korozijskih svojstava implantata, direktno utječući na životni vijek, kvalitetu provedenih operativnih zahvata te smanjenje naknadnih ponovljenih operacija. Za nanošenje kvalitetnih prevlaka na biomedicinske materijale uobičajeno se koriste postupci toplinske i anodne oksidacije, a pogotovo su za istraživanje moguće primjene prikladni postupci fizikalnog i kemijskog prevlačenja iz parne faze. Nekoliko je bitnih faktora koji utječu na kvalitetu i prionjivost prevlake na osnovni materijal, a jedan od najvažnijih je topografija površine osnovnog materijala. Zbog toga je vrlo bitna priprema površine te postizanje adekvatne hrapavosti i čistoće površine osnovnog materijala.

U ovom će se radu provesti ispitivanje utjecaja parametara nagrivanja na promjenu hrapavosti površine Ti-6Al-4V i ASTM F1537 medicinskih legura. Provest će se mjerenje hrapavosti uzoraka nakon mehaničke pripreme površine te nakon (elektro)kemijske obrade. Na kraju će se argumentirati i povezati uz pomoć SEM mikroskopije.

2. BIOMATERIJALI U ORTOPEDIJI

Biomaterijali obuhvaćaju široko područje materijala za primjenu u medicini i stomatologiji. Definiraju se kao materijali koji uzajamno djeluju s ljudskim tkivom i tjelesnim tekućinama s ciljem liječenja, poboljšavanja ili zamjene anatomske elemente u ljudskom tijelu te su razvijeni posebno za tu svrhu. Mnogobrojni biomaterijali i medicinski pribor danas se uobičajeno koriste kao protetska sredstva u dentalnoj, ortopedskoj, kardiovaskularnoj, oftalmološkoj i rekonstruktivnoj kirurgiji. Ortopedska pomagala načinjena od biomaterijala koja se ugrađuju u ljudsko tijelo u ortopediji se nazivaju implantati ili protetika (u slučaju da zamjenjuju čitav anatomske element) [1]. Slika 1. prikazuje tvrda tkiva u ljudskom tijelu.



Slika 1. Prikaz tvrdih tkiva u ljudskom tijelu [2]

2.1. Svojstva biomaterijala u ortopediji

Većina implantata dobro služi njihovim nositeljima za određeni period u svrhu za koju su i namijenjeni. Međutim, neki implantati i vantjelesne naprave neizostavno stvaraju komplikacije, bilo kao posljedica zapaljenja, infekcije, interakcije u vidu neželjenih (alergijskih ili toksičnih) reakcija, ili uslijed zatajivanja rada implantata, što može prouzročiti razne štetne posljedice (tromboza ili tromboembolija) pa čak i smrt nositelja (masivni infarkt). Komplikacije su najčešće rezultat interakcija biomaterijal – tkivo, koje se javljaju na mjestu ugradnje svakog materijala, premda mogu imati i sistemski ili opći karakter. Efekti implantata na tkivo domaćina i živog tkiva na implantat podjednako su važni i za izbjegavanje mogućih komplikacija i za sprječavanje lošeg rada ili otkazivanja implantata [3].

Posljednjih nekoliko desetljeća razvoj biomaterijala bio je izniman, no rezultati kliničkih ispitivanja i dalje pokazuju potrebu za boljim biomaterijalima koji bi zadovoljili minimalne zahtjeve kako bi ortopedska pomagala djelovala ispravno i dugoročno. 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. Da bi se određeni biomaterijal mogao koristiti za implantate, trebao bi zadovoljavati određena svojstva, a to su biokompatibilnost, biofunktionalnost te kemijska i mehanička postojanost. Osim navedenih karakteristika, materijal bi također trebalo biti moguće sterilizirati kako bi se izbjegla iritacija, odbacivanje od strane tijela i/ili drugi problemi na mjestu implantata [4].

2.1.1. Biokompatibilnost

Biokompatibilnost je sposobnost materijala da obavlja svoju svrhu s prikladnim odzivom domaćina u specifičnoj primjeni (Williams, 1987). To je osnovno i najvažnije svojstvo koje svaki materijal mora posjedovati da bi se mogao nazivati biomaterijalom. Takvi materijali ne smiju negativno utjecati na ljudski organizam, tj. ne smiju biti toksični te ne smiju uzrokovati nikakve upalne ili alergijske reakcije u ljudskom tijelu. Razumijevanje i mjerenje biokompatibilnosti jedinstveno je znanosti biomaterijala, no nažalost, još uvijek ne postoje precizne definicije niti točna mjerila za biokompatibilnost. Zato se najčešće biokompatibilnost definira u okviru uspješnog izvršavanja pojedinog zadatka. Uspjeh određenog biomaterijala ovisi isključivo o reakciji ljudskog tijela na implantat i upravo je to mjerilo biokompatibilnosti materijala. Vjerojatno je da bi se biokompatibilnost trebala

definirati zasebno za primjenu u mekom tkivu, tvrdom tkivu ili u krvožilnom sustavu (kompatibilnost s krvlju), štoviše trebalo bi je definirati posebno za svaku pojedinu primjenu [5].

Na biokompatibilnost materijala utječu dva glavna faktora: reakcija domaćina potaknuta materijalom te degradacija materijala u ljudskom tijelu. Isprva se vjerovalo da je materijal biokompatibilan ukoliko je potpuno inertan prema ljudskom tijelu, bez ikakve reakcije biološkog medija na njegovu prisutnost. Slika 2. simbolično prikazuje alergijsku reakciju ljudskog tijela na implantat zbog neprikladno izabranog biomaterijala.

Ideja o potpuno inertnom materijalu napuštena je kada se uvidjelo da prisutnost bilo koje vrste materijala uvijek podrazumijeva neki odziv 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 [4].



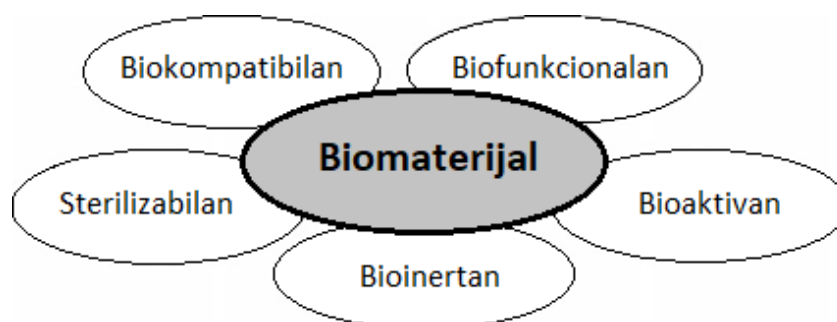
Slika 2. Alergijska reakcija tijela na implantat zbog neprikladnog izbora biomaterijala [6]

Kako je već prije rečeno, **biokompatibilnost** materijala odnosi se na prihvatanje implantata (dotad stranog tijela) od strane ljudskog organizma, priznavanjem istog kao dijela cjeline, te ne pojavljivanjem znakova štetnog učinka na mjestu operacije. Nekoliko se reakcija odvija prilikom kontakta između implantata i fiziološke otopine u ljudskom tijelu i upravo te reakcije diktiraju prihvatljivost materijala od strane našeg sustava. Osnovni problemi koji se mogu pojaviti, a odnose se na biokompatibilnost, vezani su uz trombozu koja uključuje zgrušavanje

krvi i adheziju krvnih pločica na biomaterijalnu površinu te uz enkapsulaciju vlaknastog tkiva biomaterijala koji se ugrađuju u meka tkiva. U svakom slučaju, biokompatibilnost treba biti zagarantirana te bilo koje oštećenje domaćeg tkiva, koje može biti uzrokovano otpuštanjem korozijskih ili abrazijskih produkata se mora izbjeći [4].

Izraz biokompatibilnost stoga obuhvaća različita svojstva materijala, kao što su toksičnost, kompatibilnost s tkivom, kompatibilnost s krvi (hemokompatibilnost) te biofunktionalna svojstva (Slika 3).

Biofunktionalnost je suštinsko svojstvo materijala da izvršava ulogu za koju je konstruiran, učinkovito i u traženom vremenskom razdoblju. Za implantate dugotrajne biofunktionalnosti ne bi smjelo doći do degradacije (razgradnje) materijala u kontaktu s tkivom jer bi tako implantat djelomično izgubio svoju funkcionalnost, a također bi trebao ostati kemijski i mehanički postojan kroz cijeli proces za koji je predviđen. Kod metalnih biomaterijala, degradacija je, primjerice, povezana s korozijom koja može uzrokovati štetne posljedice u ljudskom organizmu, ukoliko iste nisu na podnošljivoj razini [4].



Slika 3. Temeljna svojstva biomaterijala [4]

Ako se govori o odgovoru tijela na strani predmet, biomaterijali mogu biti okarakterizirani kao biopodnošljivi, bioinertni, bioaktivni te biorazgradivi.

Biopodnošljivost je način na koji su materijali konstruirani kako bi ih tijelo podnosilo, kada bivaju odvojeni od nositeljeva tkiva formacijom "kućišta" od vlaknastog tkiva. Taj je sloj izazvan otpuštanjem kemijskih spojeva, iona, korozijskih i ostalih produkata nastalih od usađenog materijala. Među biopodnošljivim materijalima ističu se sintetički polimerni materijali i većina metalnih materijala [4].

Bioinertni materijali također su tijelu podnošljivi, ukoliko ne dolazi do kemijske reakcije između materijala i tkiva. Materijal ili ne otpušta spojeve u značajnoj količini, ili ne otpušta

spojeve i formacija vlaknastog sloja je minimalna. Uobičajeni predstavnici bioinertnih materijala su aluminijev oksid (Al_2O_3 - glinica), cirkonijev dioksid (ZrO_2), titanij i njegove legure te ugljik [4].

Bioaktivni su materijali koji mogu stvarati kemijske veze s koštanim tkivom, okarakteriziranim kao procesom oseointegracije. U ovom procesu koštano se tkivo povezuje s usađenim materijalom preko prevlake proizvedene od koštanih stanica. Najčešći primjeri bioaktivnih materijala kalcijev fosfat, hidroksiapatit te stakla i keramike na bazi kalcijevog fosfata [4].

Biorazgradivi su materijali koji se razgrađuju, otapaju, ili se apsorbiraju kada su određeno vrijeme u kontaktu s tijelom. Njihova je primjena od velikog interesa s obzirom na to da nema potrebe za naknadnom operacijom zbog vađenja implantata. U ovoj skupini najvažniji materijali su biopolimeri [4].

Biomaterijal koji posjeduje sva navedena zahtijevana uporabna svojstva može se učinkovito koristiti jedino ako je **sterilizabilan**, tj. ako ga je moguće sterilizirati. Sterilizacija je ključna jer se ovim postupkom uklanjaju sve nečistoće i mikroorganizmi te se osigurava materijal prikladan za ugradnju (implantat) [4].

Izbor biomaterijala ovisi o ulozi koju treba izvršavati i vremenskom trajanju kontakta s ljudskim tijelom, i temelji se na kombinaciji njegovih fizikalnih, kemijskih, mehaničkih i bioloških svojstava [4].

2.1.2. Fizikalna svojstva

Fizikalna svojstva biomaterijala temelj su za reakciju adhezije stanica. Kada se stanice vežu za površinu biomaterijala, dolazi do fizikalnih i kemijskih reakcija između stanica i biomaterijala, poput reakcija pod utjecajem ponašanja stanica, površinskih svojstava biomaterijala i faktora okoline. Svojstva površine biomaterijala uključuju sposobnost kvašenja, sposobnost punjenja, hrapavost, mekoću i kemijski sastav.

Kvasivost, tj. sposobnost kvašenja (hidrofobnost/hidrofilnost) je jedan od parametara koji utječe na biološki odgovor biomaterijala i opisuje ravnotežu u interakcijama između molekula površine krutog tijela i tjelesnih tekućina (medija). Kvasivost utječe na adsorpciju proteina, adheziju/aktivaciju trombocita, zgrušavanje krvi te adheziju bakterija i stanica. Za hidrofobne

površine općenito se smatra da više adsorbiraju proteine, nego hidrofilne površine zbog hidrofobnih interakcija koje se odvijaju na površini suprotno silama otapanja koje odbijaju molekule vode [4].

Što se tiče površinskog naboja, istraživanja pokazuju poboljšanu biokompatibilnost, stanični afinitet i staničnu diferencijaciju na površinama biomaterijala ugrađenim koristeći pozitivne i negativne ione.

Hrapavost biomaterijala igra važnu ulogu u adheziji i ponašanju stanica pa ima direktan utjecaj u in vitro te in vivo postupcima. Glatke i hrapave površine imaju različite kontaktne površine s molekulama i stanicama, a ta razlika u kontaktu utječe na vrstu veza bioloških jedinica, a time i na ustroj i funkciju. U većini slučajeva stanice preferiraju hrapave površine, s obzirom na to da iste pogoduju rastu stanica [4].

Za primjene s niskim trenjem, kao što su implantati ortopedskih zglobova, poželjni su biomaterijali sa finom završnom obradom. A kada je poželjna integracija tkiva i implantata kao što je slučaj kod endoprotetike (Slika 4), poželjna je visoka hrapavost implantata.



Slika 4. Hrapava površina femuralnog dijela implantata kuka [7]

Hrapavost površine biomaterijala treba se proučavati u smislu amplitude i organizacije. Istraživanja su otkrila da površinski žljebovi malih amplituda potiču orijentaciju skupina

stanica ili pojedinih stanica duž svoje osi, što je osnova za stanje u kojem bi najbolji parametar za orijentaciju stanica bio širina utora a ne njegova dubina. Ipak, orijentirani osteoblasti nastoje brže mineralizirati, što pogoduje procesu vezivanja tkiva i implantata [4].

2.1.3. Kemijska svojstva

Najvažnije svojstvo prilikom odabira metalnih biomaterijala predstavlja visoki stupanj korozijske postojanosti, prije svega zbog štetnog utjecaja koji korozija može prouzročiti u tijelu te na taj način narušiti biokompatibilnost materijala. Fizikalna svojstva, sastav i kemijska svojstva utječu na vrstu veze sa stanicama i određuju kemijsku stabilnost i reaktivnost biomaterijala. Tijelo je oštar medij i može uzrokovati koroziju biomaterijala. Uzevši tu činjenicu u obzir, kemijska postojanost biomaterijala postaje važan faktor za biokompatibilnost.



Slika 5. Korozija na femuralnom dijelu implantata kuka [8]

Korozijski produkti mogu izazvati nepoželjne nuspojave u blizini implantata. Tjelesne tekućine su u ravnoteži sa specifičnim ionima u normalnim fiziološkim uvjetima. Kada se biomaterijal ugradi u tijelo, koncentracija tih iona značajno se povećava oko implantata i može uzrokovati oticanje i bol, uz činjenicu da je korozijski otpad može putem krvi migrirati na druge dijelove tijela i uzrokovati neželjene reakcije, i za tkivo i implantat.

Korozija biomaterijala ne narušava samo kemijsku stabilnost, nego utječe i na mehaničku postojanost, s mogućim preuranjenim kvarom implantata. Tjelesno okruženje može

uzrokovati i/ili ubrzati degradaciju (razgradnju) biomaterijala. Na degradaciju također može utjecati i proces sterilizacije kojem su implantati podvrgnuti. Kada dođe do degradacije biomaterijala, dolazi i do promjena u strukturi materijala i, posljedično, do promjene njegovih svojstava [4]. Primjer korodiranog dijela implantata prikazuje slika 5.

2.1.4. Mehanička svojstva

Napredak u inženjerstvu i medicini zahtijeva razvoj sve specifičnijih svojstava biomaterijala. Ocjena mehaničkih svojstava biomaterijala temelji se na mehaničkoj kompatibilnosti, mehaničkoj stabilnosti i mehaničkoj izdržljivosti.

Mehanička kompatibilnost između tkiva i implantata važna je u konstruiranju biomaterijala za umjetne organe. Optimalna mehanička svojstva implantata mogu se odrediti samo ako su dovoljno poznata mehanička svojstva tkiva s kojima implantat dolazi u dodir [9].

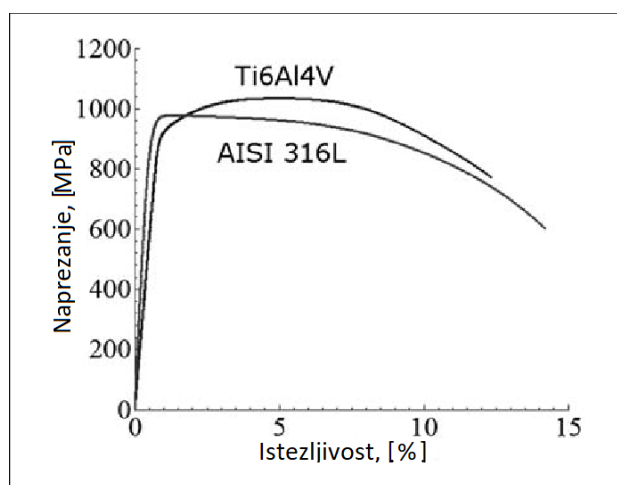
Za biomaterijal koji se upotrebljava za posebnu mehaničku primjenu, ispituju se određena svojstva poput tvrdoće, Youngovog modula elastičnosti, lomne žilavosti, vlačne čvrstoće, granice tečenja, tlačne čvrstoće i dinamičke izdržljivosti. Ova svojstva se ispituju zbog činjenice da ljudsko tijelo ima različita svojstva za svako tkivo. Biomaterijali koji imaju Youngov modul elastičnosti sličan kostima osiguravaju ujednačen raspored vlačnog opterećenja. Za tvrda tkiva i njihovu protetiku, moguće je procijeniti naprezanje i istezanje nastalo unutar tijela jer se infinitezimalna (beskrajno mala) naprezanja i linearna teorija mogu primijeniti koristeći jednadžbu (1) Hooke-ovog zakona,

$$\sigma = \varepsilon \cdot E \quad (1)$$

gdje su σ, ε i E naprezanje, istezanje i modul elastičnosti. Slika 6 prikazuje dijagram naprezanje-istezanje za nehrđajući čelik i titanijevu leguru koji se često koriste u ortopediji.

Osiguranje dugoročne izvedbe implantata usko je povezano sa stabilnošću mehaničkih svojstava. Čak i ako su materijali konstruirani prema specifikacijama na temelju pouzdanih mehaničkih podataka, postupne promjene u njihovim mehaničkim svojstvima dugoročno mogu prouzročiti klinički ozbiljne probleme. 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 [4, 9].

Trajnost (izdržljivost) materijala je jedan od najvažnijih mehaničkih čimbenika koji su povezani uz pouzdanost i sigurnost implantata. 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, jer imaju najbolja svojstva dinamičke izdržljivosti. Za ispitivanja pojave umora materijala na standardiziranom uzorcima, svaka promjena mehaničkih svojstava lako se može pratiti sve do njihovog neuspjeha nakon N_g broja cikličkih ponavljanja u Wöhlerovom dijagramu.



Slika 6. Usporedba dijagrama naprezanje-istezanje za dva metala koji se primjenjuju u ortopediji [10]

Dakle, i zahtjevi za mehanička svojstva ovise o konkretnoj primjeni biomaterijala, tj. Ulozi implantata. Primjerice, u slučaju biomaterijala 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. Na primjer, tlačna opterećenja tijekom dinamičkih podizanja imaju iznos do 2500 N, pritisak na unutarnji disk tijekom obavljanja svakodnevnih aktivnosti iznosi do oko 1 MPa, npr. uspinjanje po stepenicama (0,5-0,7 MPa) ili lagano trčanje (0,35-0,95 MPa).

U različitim organima i tkivima u tijelu, diferencirane stanice ili matične stanice mogu osjetiti elastičnost kristalne rešetke, i pretvoriti mehaničke signale u fiziološke odgovore, poput specifikacija istezanja, orijentacije stanica, morfoloških promjena i faktora rasta stanica. Razvoj bio-prilagodljivih materijala koji imaju mehanička svojstva slična onima oštećenih tkiva ili organa mogao bi pogodovati prilagodbi stanica [4, 9].

2.1.5. Otpornost na trošenje

Još od samih početaka korištenja implantata u medicini, trošenje se (uz koroziju) smatra ključnim faktorom koji utječe na njihovu dugoročnu izdržljivost. Trošenje uzrokuje uklanjanje dijelova površine materijala i taj se proces odvija kada dvije površine, koje se kreću, dođu u kontakt. Kvar uslijed umora i trošenja može se pojaviti, na primjer, kod biomaterijala koji se koriste za protezu kuka, gdje je neizbježan kontakt površina dijelova implantata u pokretu. Osim toga, fiziološki medij može pogoršati ove pojave. Tvrdća i žilavosti također određuju ponašanje biomaterijala; povećanje tvrdoće smanjuje mogućnost trošenja, a povećanje žilavosti otežava nastanak prijeloma.

Implantati mogu biti podvrgnuti ponavljanim mehaničkim opterećenjima, stoga također treba uzeti u obzir njihovu otpornost na umor, trošenje, kao i pojave sekundarne korozije poput "frettinga" [4]. Slika 7 prikazuje primjer potrošenog dijela implantata koljena, napravljenog od polietilena.



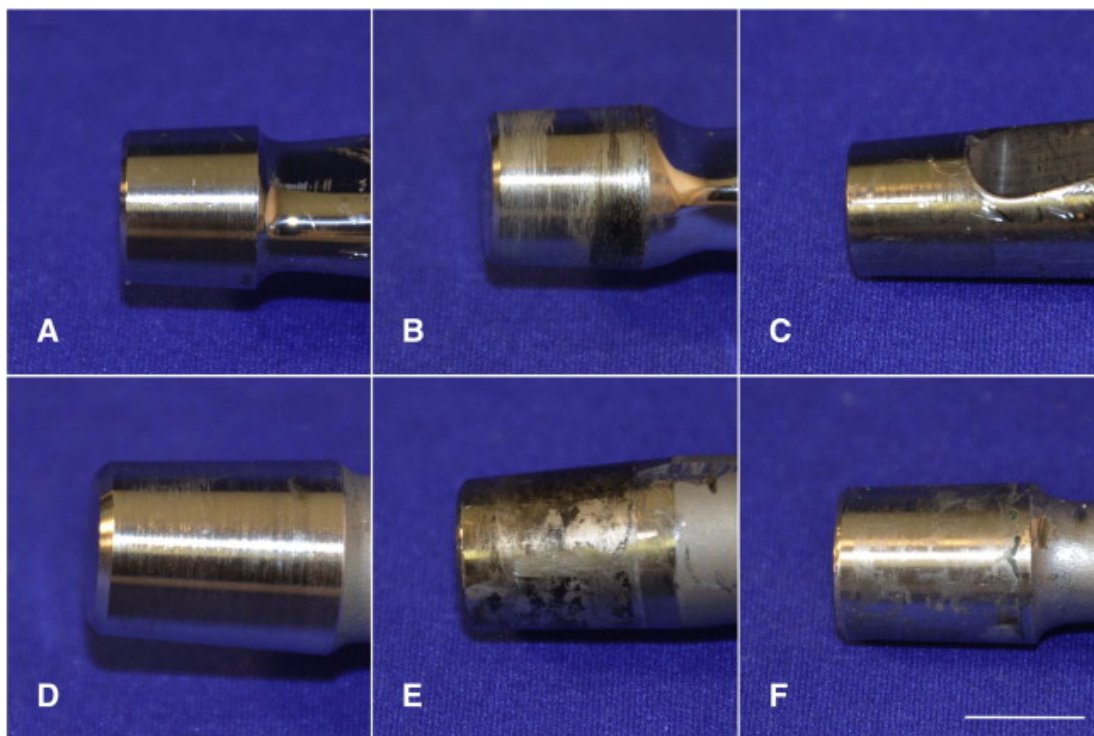
Slika 7. Potrošeni polietilenski dio implantata koljena [11]

Kako bi se razumjelo ponašanje tribološkog sustava, mora se poznavati djelujući mehanizam trošenja. Postoji nekoliko mehanizama i vrsta trošenja koje se javljaju kod ortopedskih implantata (i ljudskih zglobova):

- Adhezijsko trošenje - nastaje kao posljedica djelovanja međumolekularnih sila u dodirnim točkama kontaktnih površina dvaju tijela, a manifestira se kroz „preraspodjelu“ materijala s jedne na površine na drugu. To često dovodi do puknuća i hladnog zavarivanja radnih dijelova. Obično rezultira sporom brzinom trošenja.

Adhezijsko trošenje se reducira korištenjem različitih materijala i tvrdih površina otpornih na ovu vrstu trošenja, npr. metal-polimer tribo-par kod implantata kuka.

- Abrzivno trošenje - razlikujemo abraziju između dva i tri tijela. Prva se pojavljuje između dvije površine različitih tvrdoća te nastaje kao posljedica prodiranja vrhova tvrdog materijala u površinske slojeve mekšeg uz brazdanje i odnošenje materijala pri uzajamnom gibanju tijela. Kod abrazije između tri tijela postoje slobodne čestice koje abrazivno utječu na obje površine. Jedna od opasnosti kod abrazije je migracija slobodnih čestica putem tjelesnih tekućina [12].
- Umor površine - odvajanje čestica s površine uslijed cikličkih promjena naprezanja, kod kojih dolazi odvajanja čestica u obliku ivera s površine materijala. Posljedica je akumulacije mikro-oštećenja u ležajnim sustavima. Delaminacija (raslojavanje) u potpunoj zamjeni zgloba koljena uobičajen je i tipičan primjer ovog mehanizma u ortopediji. Da bi se izbjeglo takvo trošenje nužno je koristiti materijal koji ima zadovoljavajuću dinamičku izdržljivost površine [13].



Slika 8. Fretting vrha femuralnog dijela implantata kuka nastao u dodiru s femuralnom glavom [14]

- Tribokorozija - tribokemijsko trošenje je mehanizam trošenja pri kojem prevladavaju kemijske ili elektrokemijske reakcije materijala sa okolišem (tjelesnim tekućinama)

koje stvaraju ili obnavljaju produkte korozije, potom djelovanjem mehaničke sile (koja odnosi pasivizacijski sloj) dolazi do razaranja istih.

- Fretting - odnosi se na oštećenje nastalo uslijed korozije na neravninama kontaktnih površina. Ta su oštećenja uzrokovana pod opterećenjem i u prisutnosti ponavljano relativno malog gibanja površine, na primjer uzrokovano vibracijama (Slika 8). Ovo trošenje može rezultirati tribokorozijom i/ili abrazivnim trošenjem trećeg tijela [14].

Vrsta trošenja u ljudskim zglobovima kao što su koljeno ili kuk, označena je 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. 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 [15].

2.2. Vrste biomaterijala u ortopediji

U prethodnom potpoglavlju navedeni su zahtjevi koje materijal mora ispunjavati kako bi se mogao koristiti u ortopediji te neka od poželjnih svojstava za materijale implantata. Neki od najzastupljenijih materijala u ortopediji bit će detaljnije opisani u ovom potpoglavlju.

Biomaterijali se općenito mogu klasificirati kao: 1) biološki biomaterijali i 2) sintetički biomaterijali. Biološki materijali mogu se dalje razvrstati u vrste mekih i tvrdih tkiva. A što se tiče sintetičkih materijala, njih dalje možemo razvrstati u: a) metalne, b) polimerne, c) keramičke, i d) kompozitne biomaterijale.

Tablica 1 prikazuje širu podjela biomaterijala te najčešće korištene biomaterijale u pripadajućim skupinama [16].

Tablica 1. Podjela biomaterijala u ortopediji [16]

I. Biološki materijali	II. Sintetički biomaterijali
1. Meko tkivo <i>Koža, tetive, osrčje, rožnica</i>	1. Polimeri <i>Polietilen ultra-visoke molekularne mase (UHMWPE), polimetilmetakarilat (PMMA), polietileterketon (PEEK), silikon, poliuretan (PU), politetrafluoroetilen (PTFE)</i>
2. Tvrd tkivo <i>Kosti, dentin (zubno tkivo), hrskavice, nokti</i>	2. Metali <i>Nehrđajući čelici, legure na bazi kobalta (Co-Cr-Mo), titanijeve legure (Ti-Al-V), zlato, platina</i>
	3. Keramika <i>Aluminijev oksid (Al_2O_3), cirkonijev dioksid (ZrO_2), ugljik, hidroksiapatit [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$], kalcijev fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$], biostaklo [$(Na_2O)(CaO)(P_2O_3)(SiO_2)$], kalcijev aluminat ($CaAl_2O_4$)</i>
	4. Kompoziti <i>Ugljična vlakna (CF)/PEEK, CF/UHMWPE, CF/PMMA, cirkonijev dioksid/silicijev dioksid/BIS-GMA</i>

2.2.1. Keramički materijali u ortopediji (biokeramika)

Ovi nemetalni anorganski materijali imaju ograničen raspon uporabe. Mikrostruktura im je jako ovisna o primijenjenom postupku proizvodnje (maksimalna temperatura, trajanje toplinskih koraka, čistoća praška, veličina i raspodjela zrna te poroznost), koji ima jasan i izravan utjecaj na mehanička i biološka svojstva.

Keramički materijali su kemijski i biološki inertni prema svim tekućinama u ljudskom organizmu, više od svih ostalih skupina materijala koji se koriste u ortopediji pa su stoga i među onima s najboljom biokompatibilnošću. Imaju vrlo visoku tvrdoću, te su otporni na trošenje i oštećenja koja mogu nastupiti ukoliko djelići koštane mase, koštanog cementa ili pak čestica metala dođu u dodir s površinama dijelova izrađenih od keramike. Zbog visoke krutosti, keramički materijali nisu podložni nikakvim deformacijama. Također, komponente koje su u neposrednom kontaktu s keramičkim materijalima, moraju biti prikladno obrađene, jer svako prisilno prilagođavanje može dovesti do pucanja. Keramički materijali imaju izuzetno nizak faktor trenja. Keramika je također vrlo osjetljiva na zarezne ili mikropukotine jer umjesto da prolazi plastičnu deformaciju ona se lomi širenjem pukotine. To je također razlog zašto keramika ima nižu vlačnu čvrstoću u usporedbi s njezinom tlačnom čvrstoćom.

Jedna od najstarijih primjena biokeramike bila je zamjena tradicionalne metalne femuralne glave (kugle) proteze kuka vrlo čistim aluminijevim oksidom visoke gustoće. Kasnije su keramički materijali korišteni i za acetabularne kape, također kod endoproteze kuka, s izvrsnim trošenjem, izvrsnom otpornošću na koroziju, uz dobru biokompatibilnost i visoku čvrstoću. Time je doneseno značajno poboljšanje u odnosu na konvencionalne polietilenske kape, odgovorne za otpuštanje krhotina nastalih uslijed trošenja koje izazivaju reakciju organizma na strano tijelo i posljedično osteolizu. Ipak, keramičke komponente sklone su prijevremenim kvarovima zbog niske lomne žilavosti. Zato je uloženi velik trud za poboljšanje kvalitete materijala prilagođavanjem proizvodnih procesa i zahtjeva za projektiranjem. Inicijalna zabrinutost zbog lomne žilavosti i trošenja riješena je smanjenjem veličine zrna, povećanjem se čistoće, smanjenjem poroznosti i poboljšanjem proizvodnih tehnika (npr., vruće izostatičko prešanje, tj. HIP).

Najpoznatiji predstavnici biokeramike u ortopediji su aluminijev oksid, cirkonijev dioksid te hidroksiapatit. Naširoko se upotrebljavaju u potpunoj zamjeni zgloba kuka, ili kao femuralne glave u kontaktu s polietilenskom kapom, ili kao acetabularne kape u kombinaciji aluminijev oksid – aluminijev oksid [17, 18].

Aluminijev oksid (Al_2O_3 , glinica) koristi se već 40-ak godina zahvaljujući niskom trenju i malim faktorima trošenja. Dijelovi implantata zgloba kuka moraju biti savršeno sferni (kuglasti) i sukladni, zbog čega je površinska obrada ključna za ograničenje trenja i trošenja. Čvrstoća aluminijevog oksida ovisi o poroznosti i veličini zrna. Općenito, što su manja zrna i poroznost, veća je čvrstoća. ASTM standardi (F603-78) zahtijevaju savojnu čvrstoću veću od 400 MPa i modul elastičnosti od 380 GPa [19].

Aluminijev oksid je općenito prilično tvrdi materijal, otprilike 1800 HV1 [20]. Visoka tvrdoća osigurava nisko trenje i visoku otpornost na trošenje. To su glavne prednosti korištenja aluminijevog oksida kao materijala u zamjeni zglobova u cijelosti, usprkos činjenici da je krhak.

No, ozbiljni problemi smanjenja gustoće kostiju, zbog vrlo visokog modula elastičnosti implantata (380 GPa) u usporedbi sa spužvastim koštanim tkivom, javljaju se kod starijih bolesnika s osteoporozom ili reumatoidnim artritisom te vode do labavljenja acetabularne čašice. Iz tog razloga široko je prihvaćena kombinacija u kojoj je glava zgloba kuka od aluminijevog oksida, dok je acetabularna komponenta izrađena od polietilena (UHMWPE) ultra visoke molekularne mase.

Monokristalni aluminijev oksid može se proizvesti dodavanjem finog praha na površinu kristalnog sjemena, koje se polako se izvlači iz električnog luka ili kisik-vodik plamena dok se kondenzirani prah nakuplja. Monokristali glinice promjera do 10 cm uzgojeni su ovom metodom.

Glavni izvor aluminijevog oksida visoke čistoće su boksit i prirodni korund. Najčešće raspoloživi (alfa, α) aluminijev oksid može se pripremiti kalciniranjem aluminijevog trihidrata što dovodi do kalciniranog aluminijskog oksida. Američko društvo za ispitivanje i materijale (ASTM) za upotrebu implantata zahtijeva 99,5 % čistog aluminijskog oksida i manje od 0,1 % kombinacije SiO_2 i alkalnih oksida (uglavnom Na_2O) [19]. Slika 9 prikazuje dijelove implantata koljena i kuka napravljene od aluminijevog oksida.



Slika 9. Ortopedski implantati od aluminijevog oksida [21]

Cirkonijev dioksid (ZrO_2), ponekad zvan „lažni dijamant“, jedan je od keramičkih materijala s najvišom čvrstoćom pogodan za medicinsku upotrebu. Odlikuje se visokom biokompatibilnošću, a može se koristiti i za velike komponente implantata kao što su femuralna glava i acetabularna kapa endoproteze kuka. Cirkonijev dioksid ima iznimno visoku tvrdoću (otpornost na trošenje) te izvrsna mehanička svojstva za implantate kukova. Zabilježeno je krajnje nisko trošenje (manje od 0,1 mm u milijun ciklusa) femuralnih glava od

cirkonijeva dioksida, u dodiru s komponentama od aluminijevog oksida, u normalnim laboratorijskim simulacijskim uvjetima za protezu kuka. Ovi materijali ojačani su faznom transformacijom i kontrolom veličine zrna. Glavni nedostatak cirkonijevog dioksida je da može biti znatno oslabljen pri naprezanju u prisustvu vlage; to slabljenje događa se mnogo većom brzinom pri povišenoj temperaturi, kao što npr. tijekom parne sterilizacije pri $\sim 120^\circ\text{C}$ (autoklaviranje).

Cirkonijev dioksid ima dvije glavne prednosti pred aluminijevim oksidom. Jedna je finije zrno i dobro kontrolirana mikrostruktura, što mu daje bolja tribološka svojstva, a druga je veća lomna žilavost i čvrstoća zbog procesa fazne transformacije. Jedna studija pokazala je da cirkonijev dioksid u usporedbi s aluminijevim oksidom ima niži faktor trenja zbog manje poroznosti, time i veću otpornost na trošenje, skoro 10 puta sitnije zrno ($0,3\ \mu\text{m}$ i $2,5\ \mu\text{m}$), dok im je hrapavost otprilike istih vrijednosti. Unatoč brojnim prednostima, tribo-par ZrO_2 - ZrO_2 ima mnogo veću stopu trošenja nego Al_2O_3 - Al_2O_3 , stoga se ne preporučuje koristiti cirkonijev oksid i za femuralnu glavu i za čašicu.

Cirkon (ZrSiO_4) je silikat cirkonija zlatne boje; cirkon je mineral (badeleit) koji se nalazi u ognjenim i sedimentnim stijenama i javlja se u žutim, smeđim ili crvenim tetragonskim kristalima, ovisno o nečistoćama. Cirkon se najprije klorira kako bi se formirao ZrCl_4 u kontinuirano hranjenom reaktoru s fluidiziranim slojem u prisutnosti naftnog koksa. Za visokokvalitetni cirkonij zahtijeva se druge kloriranje. Cirkonij se precipitira ili s hidroksidima ili sa sulfatima, potom kalcinira do oksida. Cirkonijev oksid djelomično se stabilizira iznad 1700°C u kubičnoj fazi, što rezultira velikim veličinama zrna ($50\text{--}70\ \mu\text{m}$). Hlađenjem dolazi do fazne transformacije i moguće formacije tetragonalnih precipitata u kubičnoj matrici. Kombinirana kubična i tetragonalna faza rezultira poboljšanim mehaničkim svojstvima [19, 22].

Kako bi se poboljšalo urastanje koštanog tkiva i potaknula stabilizacija proteze razvijena je visoko-porozna keramika. Međutim, mehanički zahtjevi određuju ponašanje poroznosti za nisko opterećenu ili neopterećenu primjenu. Činjenica da kostur određenih koralja (od kalcijeva karbonata) oponaša spužvasto koštano tkivo dovela je do stvaranja (kopiranja) tih struktura s različitim keramičkim materijalima. Najvažniji predstavnik iz te skupine za ortopediju je hidroksiapatit [17].

Hidroksiapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ je kristalna sol kalcijeva fosfata koja je temeljni sastojak anorganske građe koštanoga tkiva i tvrdih zubnih tkiva. U ortopediji se koristi za različite

oblike implantata te za prevlačenje komponenti bescementne totalne endoproteze zgloba kuka. U poroznu oblogu od hidroksiapatita urasta koštano tkivo i tako brže i bolje vezuje komponente bescementne endoproteze. Hidroksiapatit je najvažniji među kalcijevim spojevima jer ga pronalazimo u prirodnim tvrdim tkivima u obliku minerala. Djeluje kao pojačanje u tvrdom tkivu i odgovoran je za krutost kosti, dentina i zubne cakline. Hidroksiapatit ima visok elastični modul (40-117 GPa). Zubna caklina je najkruća od tvrdog tkiva s elastičnim modulom od 74 GPa, a sadrži najviše hidroksiapatita. Dentin ($E = 21$ GPa) i kompaktne kosti ($E = 12 \sim 18$ GPa) sadrže relativno manje hidroksiapatita. Poissonove omjer za mineralni ili sintetički hidroksiapatit je oko 0,27, što je blisko onom kostiju ($\approx 0,3$). Među najzanimljivijim osobinama hidroksiapatita kao biomaterijala je izvrsna biokompatibilnost. Slika 10 prikazuje prevlaku od hidroksiapatita naneseu plazma naštrcavanjem na femuralnu komponentu endoproteze kuka.



Slika 10. Prevlaka od hidroksiapatita na femuralnom dijelu implantatata zgloba kuka [23]

Razvijene su mnoge različite metode za stvaranje precipitata hidroksiapatita iz vodene otopine $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i NaH_2PO_4 . Jedna metoda koristi precipitate koji su filtrirani i osušeni da bi se dobio fini prašak. Nakon kalcinacije (koja se provodi oko 3 sata na 900°C) za promicanje kristalizacije, prašak je prešan u konačni oblik i sinteriran pri $1050\text{--}1200^\circ\text{C}$ tijekom 3 sata. Iznad 1250°C dolazi do precipitacije sekundarne faze uzduž granica zrna [18, 19].

2.2.2. Polimeri u ortopediji

Predloženi su brojni proizvodi, ali se, naravno, ne mogu svi razmotriti. Što se tiče njihovih zajedničkih svojstava, važno je naglasiti činjenicu da su podložni fizikalnom i kemijskom starenju.

Sljedeće skupine polimera mogu se koristiti u ortopediji:

1. **Silikoni**, koji su kemijski inertni, imaju dobru biopodnošljivost i visoku hidrofobnu sposobnost. Koriste se, na primjer, u plastičnoj operaciji i ortopediji u obliku elastomernih guma za implantate zglobova prstiju.

2. **Poliakrilati**, a osobito poli(metil-metakrilat) - **PMMA**, dobro su poznati na području ortopedije, jer se koriste kao cement za fiksiranje proteza. Vrijeme potrebno da se cement veže/uhvati znatno varira ovisno o korištenoj vrsti i reakciji polimerizacije koja je vrlo egzotermna. Kada ne bi bilo toplinskih gubitaka raspršenih na vanjsku stranu tijekom polimerizacije, cementna masa mogla bi dosegnuti i više od 70 °C. Smatra se da maksimalna temperatura u pravilu ne smije biti veća od 40-50 °C in vitro, što je relativno blizu točki zgrušavanja za proteine (56 °C) i koštanog kolagena (70 °C). Stoga bi bilo poželjno pronaći novi, slabo egzotermni cement koji se veže relativno polako, ali to još nije dostupno.

Cement prodire u međuprostor kosti učinkovitije i vodi do još sigurnijeg sidrenja ako je fluidniji ili manje viskozan. Stoga je poželjno koristiti cement s viskoznošću manjom od 100 N/s/m² nakon miješanja. Slično tome, poroznost je odlučujući čimbenik mehaničkog ponašanja cementa. Za određeni cement, veličina pora ne ovisi o maksimalnoj temperaturi, već o uvjetima miješanja i uporabe. S druge strane, broj mjehurića po jedinici volumena, za svaki pojedini cement, ovisi o maksimalnoj temperaturi polimerizacije.

Konačno, svi akrilni cementi prolaze kroz promjene volumena između početka miješanja i kraja otvrdnjavanja. Trenutno se cement steže približno 2,5-6,5 µm na debljini od 2 mm. Što se tiče mehaničkih svojstava cementa, Youngov modul elastičnosti je nizak (reda veličine 3000 MPa), a čvrstoća prijanjanja i tlačna čvrstoća su otprilike četvrtina čvrstoće normalne kosti. Stoga je važno naglasiti pripremu cementa, učestalost kretanja i ulogu aditiva. U ovom području, dodavanje praha samo vrlo malo mijenja mehanička svojstva. S druge strane, kada treba dodati tekućinu, kao na primjer antibiotik, to dovodi do pojave ozbiljnih slabih točaka i

uzrokuje početak prijeloma koji se širi pod opterećenjem. Konačno, ozračivanje ne uzrokuje nikakve značajne promjene u mehaničkim svojstvima cementa.

3. **Zasićeni poliesteri** su kondenzacijski polimeri, od kojih je najpoznatiji **poli(etilen-tereftalat)**, tj. **PET**. Ovaj polimer ima dobru otpornost na kemijske tvari, dobru podnošljivost u čvrstom obliku i dobra mehanička svojstva. Međutim, njegovo ponašanje u vlažnom okruženju je loše, s ostrim padom mehaničkih svojstava. U ortopediji se koristi u obliku pletenih niti za izradu protetskih ligamenata. Loša elastična svojstva istezanja čine se vrlo zabrinjavajućim faktorom kako se ova proteza ponaša tijekom vremena, jer je relativno fiziološko istezanje križnih ligamenata koljena i do 20 puta veće [22].



Slika 11. Dijelovi ortopedskih implantata od UHMWPE [24]

4. U skupini **poliolefina** najvažniji je **polietilen ultra visoke molekularne mase** (UHMW, eng. *Ultra-high-molecular-weight*) ili **UHMWPE** (Slika 11). Osobito je pogodan za primjene kao što su umetci u acetabularnim čašicama kod endoproteze kuka, umetci u goljeničnoj kosti ili čašici koljena kod endoproteze koljena, ili kao razmaknica kod umjetnog intervertebralnog diska. Njegova jedinstvena svojstva visoke poput otpornosti na abraziju, niskog trenja i visoke žilavosti, odlične čvrstoće i niske gustoće, jednostavnosti izrade, biokompatibilnosti i biostabilnosti čine ga idealnim kandidatom za primjenu u ortopediji.

No, trošenje je neizbježno i ostaci trošenja dovest će do neželjenih učinaka. Sterilizacija dijelova od polietilena nije jednostavna. Nije dozvoljena sterilizacija na visokim temperaturama, jer dolazi do deformacija i promjene mehaničkih karakteristika.

Uobičajena je sterilizacija gama zrakama i etilen oksidom. No, nedavno je dokazano da sterilizacija gama-zračenjem povećava stopu stvaranja čestica nastalih tijekom procesa trošenja. Ove čestice uzrokuju upalnu reakciju u okolnim tkivima koja može dovesti do granulomatozne lezije, osteolize i razgradnje kosti. Kako bi se prevladali ti problemi, razvijene su nove tehnike obrade i sterilizacije, ali se i nastavljaju razvijati. Posebno su usmjerene na smanjenje lomova lanaca polimera male molekulske mase, orijentaciju i zbijanje polimernih lanaca te modifikaciju i otvrdnjavanje površine ležajnih komponenata od UHMWPE. Velik dio istraživanja radi poboljšanja svojstava UHMWPE, a naročito njegove otpornosti na puzanje, provodi se, na primjer, ugradnjom ugljičnih vlakana. Polietilen koji je umrežen ionizirajućim zračenjem s dodacima politetrafluoroetilena također bi trebao imati poboljšanu otpornost na trošenje i puzanje. Upotreba metalne podloge za protetske čašice ograničava brzinu puzanja.

Od polietilena u granulama, pod visokim pritiskom na odgovarajućoj temperaturi, proizvode se ploče različitih debljina, od kojih se rezanjem proizvode poluproizvodi u obliku šipki, a njihovom mehaničkom obradom se izrađuju komponente za endoprotezu zgloba kuka i koljena [17, 19, 22].

2.2.3. Kompoziti u ortopediji

Objašnjenje za ugradnju krutih dodataka u polimernu matricu je povećanje krutosti, čvrstoće, otpornosti na umor i drugih svojstava. Iz tog razloga, **ugljična vlakna** ugrađena su u polietilen visoke gustoće koji se koristi u potpunim zamjenama zgloba koljena. Razlog zbog kojeg se želi modificirati standardni **UHMWPE** koji se koristi u tim implantatima je da treba osigurati adekvatnu otpornost na trošenje tijekom desetogodišnje uporabe. Iako je to dovoljno za ugradnju kod starijih bolesnika, poželjno je produljiti trajanje bez trošenja u implantatima koji će se koristiti kod mlađih bolesnika. Poboljšanje otpornosti na puzanje polimerne komponente također se smatra poželjnim, jer prekomjerno puzanje rezultira utiskivanjem polimerne komponente nakon dugotrajne uporabe. Kompoziti **UHMWPE** s 20 % **ugljičnih vlakana** postižu gustoću od $1,03 \text{ g/cm}^3$, Youngov modul elastičnosti od 1,5 GPa, te savojnu

čvrstoću od 25 MPa. Slika 12 prikazuje acetabularnu čašicu napravljenu od UHMWPE ojačanog ugljičnim vlaknima.

Vlakna su također ugrađena u cement od **poli(metil-metakrilata), PMMA**, u eksperimentalnom smislu. Time se postižu znatna poboljšanja mehaničkih svojstava. Međutim, ovaj pristup nije široko prihvaćen jer vlakna također povećavaju viskoznost nepolimeriziranog materijala. Zbog toga je teško za vrijeme kirurškog zahvata oblikovati i polimerizajući cement. Metalne žice korištene su kao makroskopska "vlakna" za ojačavanje PMMA cementa koji se koristi za operaciju stabilizacije kralježnice, ali takve žice nisu korisne kod zamjene zglobova zbog ograničenog raspoloživog prostora. Ojačanje česticama također je korišteno u pokusima radi poboljšanja svojstava PMMA cementa. Na primjer, uključivanje koštanih čestica u PMMA cement donekle poboljšava krutost i dinamičku izdržljivost. Štoviše, čestice kostiju u interakciji s pacijentovim kostima u konačnici razgrađuju i zamjenjuju novim, uraslim koštanim tkivom. U PMMA cementu ugrađuju se i kratka, vitka titanijeva vlakna. Samo 5 % vlakana u ukupnom volumnom udjelu daje povećanje čvrstoće od 51 % [19].



Slika 12. Kompozitna acetabularna čašica [25]

Znanost o keramici stvorila je nove teksture, kao što su keramički kompoziti s različitim vlaknima koja kombiniraju metale i keramiku, koji se nazivaju keramički metali ili čak „kermeti“. Također postoje i kontrolirano kristalizirana stakla zvana staklokeramika. Vlaknasti kompoziti kompromis su između deformabilne krute tvari (napr. ugljičnih vlakana

ili vlakana aluminijevog oksida) i matrice koja se odupire deformaciji (kao što je glinica ili silicijev karbid). Zasada eksperimenti s mješavinama aluminijevog oksida i željeza nisu dali korisne rezultate za poboljšanje svojstava materijala. S druge strane, druge kombinacije s molibdenom i njegovim karbidom, s volframom i njegovim karbidom, ili s titanijem u kombinaciji s cirkonijevim dioksidom, znatno poboljšavaju čvrstoću i otpornost materijala [22].

Svaki sastavni dio kompozita mora biti biokompatibilan, a međusklop ne smije biti razgrađen od okoline tijela. Što se tiče materijala, ugljik sam po sebi ima dobru kompatibilnost i uspješno se koristi. Poznato je da su karbonska vlakna korištena u kompozitima inertna u okruženju vode (pa čak i morske), međutim, ona nemaju dugu povijest kao biomaterijali. Značajna elektrokemijska aktivnost nastaje u kompozitima od ugljičnih vlakana u vodenoj okolini. Stoga postoji zabrinutost da kompoziti, ako su smješteni blizu metalnog implantata, mogu izazvati galvansku koroziju [19].

Glavna briga u vezi s ovom vrstom implantata je moguće oslobađanje ugljičnih krhotina u okolno tkivo. Dokazano je da krhotine ugljika u nekim slučajevima izazivaju negativan odgovor stanica, kao što je sinteza kolagenaze, odvajanje stanica i razgradnja stanica. Posljedično, to znači da bi se korištenje tih materijala trebalo držati pod nadzorom, ako se uspije izbjeći otpuštanje ugljičnih krhotina [17].

2.2.4. Metalni materijali u ortopediji

Metali se koriste kao biomaterijali zahvaljujući odličnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti te mehaničkim svojstvima. No, biokompatibilnost metala implantata je od velike važnosti jer mogu korodirati u neprijateljskom okruženju tijela. Korozija metalnih implantata u ljudskom tijelu glavni je problem jer ne samo da oslabljuje implantat, već također uzrokuje rizik oštećenja ljudskog tijela, otpuštajući metalne ione u tjelesne tekućine i tkivo. Do korozije može doći na dva načina: 1) fizikalnom erozijom uslijed trošenja (kod umjetnih zglobova) i 2) elektrokemijskom korozijom. Ljudsko tijelo sadrži male količine metalnih elemenata (poput željeza, mangana, magnezija, cinka, itd.) koji su nužni za normalne biološke funkcije. Pretjerane količine takvih elemenata međutim uzrokuju toksične reakcije. Od implantata otpušteni metalni ioni mogu prouzročiti lokalnu upalu, mutacije ili čak rak (karcinogeneza).

U ovom potpoglavlju nabrojat i opisat će se legure koje se najčešće koriste za izradu implantata [26, 29]. Metalni materijali s industrijskom važnosti za proteze zglobova dijele se u tri glavne skupine: 1) nehrđajući čelik; 2) krom-kobalt legure; 3) titanij i njegove legure [22].

2.2.4.1. Nehrđajući čelici

Iako je za uporabu implantata dostupno nekoliko vrsta nehrđajućih čelika, u praksi se najčešće koristi nehrđajući čelik AISI (eng. *American Iron and Steel Institute*) oznake **316L** (**18Cr-14Ni-2,5Mo**), gdje „L“ označava nizak udio ugljika. Ovaj čelik ima manje od 0,03 % ugljika da bi se smanjila mogućnost korozije u kloridnim otopinama. Legura 316L je pretežito željezo (60-65 %) sa značajnim legirnim dodatkom kroma (17-20 %) i nikla (12-14 %), uz manje količine dušika, mangana, molibdena, fosfora, silicija i sumpora [5, 27].

Austenitni nehrđajući čelici (FCC kristalna rešetka), posebno tipovi 316 (do 0,08 % C) i 316L (Slika 13), najčešće se koriste za implantate zbog svoje prihvatljive cijene, oblikovljivosti standardnim tehnologijama te mehaničkih svojstava koje je moguće prilagoditi širokom spektru zahtijeva na čvrstoću i duktilnost.



Slika 13. Ortopedski implantati od AISI 316L [28]

Nije ih moguće otvrdnuti toplinskom obradom, ali se mogu otvrdnuti hladnim deformiranjem. Ova grupa nehrđajućih čelika nije magnetska i posjeduje bolju otpornost na koroziju od svih ostalih nehrđajućih čelika [29].

Krom je glavni legirni element nehrđajućeg čelika. Minimalan udio kroma koji osigurava otpornost na koroziju iznosi 12 %, a kod austenitnih nehrđajućih čelika kreće se u rasponu od 16 do čak 26 %. Krom je reaktivni element, ali i njegove legure mogu se pasivirati kako bi se postigla izvrsna otpornost na koroziju.

Nikal služi za stabiliziranje austenitne faze na sobnoj temperaturi, tj. dodatno pridonosi otpornosti na koroziju. Deformabilnost austenitnih čelika može biti fino kontrolirana preko udjela nikla, pri čemu viši udio nikla znači i bolju deformabilnost. Udio nikla uobičajeno se održava ≤ 35 %.

Kao i kod ostalih vrsta čelika, elementi poput molibdena, silicija, bakra, aluminijsa, titana i niobija mogu biti dodani u cilju postizanja nekih specifičnih svojstava. Primjerice, legiranje molibdenom povećava otpornost na rupičastu koroziju u slanoj vodi, a magnezij i silicij utječu na poboljšanje obradivosti.

Čelik AISI 316L podvrgava se pretaljivanju u vakuumu, u cilju osiguranja maksimalne čistoće i odsutnosti feritne faze u strukturi, čime se posredno povećava i otpornost prema rupičastoj koroziji. Uz osiguranje čistoće, kemijski sastav glavni je čimbenik otpornosti na rupičastu koroziju, na što ukazuje i sljedeći izraz:

$$\%Cr + 3,3 \times \%Mo \geq 26, \quad (3)$$

prema kojemu je podešavanjem kemijskog sastava najutjecajnijih elemenata cilj postići ovu minimalnu vrijednost faktora od 26.

Kako bi se osigurala i ujednačena mehanička svojstva po presjeku obratka, uz kemijski sastav i čistoću, ASTM (eng. *American Society for Testing and Materials*) propisuje i veličinu zrna (No.5) iznad koje se ne bi trebalo ići. Navedeni broj 5 označava broj zrna po kvadratnom inču, pri povećanju od 100 puta.

Postoji širok raspon svojstava nehrđajućeg čelika AISI 316L ovisno o toplinskoj obradi (za dobivanje mekših materijala) ili hladnoj obradi (za veću čvrstoću i tvrdoću). Vlačna čvrstoća kreće se u rasponu od 490 MPa za čelik u žarenom stanju do 860 MPa za čelik očvrstnut

hladnom deformacijom. Granica razvlačenja i se produljenje također razlikuju, 190 MPa i 40 % za žareni čelik te 690 MPa i 12 % za hladno očvrnuti. Uobičajeno se u proizvodnji implantata ovaj čelik koristi u djelomično očvrnutom stanju (očvrnuće hladnom deformacijom) jer takav ima više vrijednosti granice razvlačenja, vlačne čvrstoće i otpornosti prema umoru u odnosu na samo popušteno stanje. Uslijed navedenog očvrnuća djelomično pada duktilnost koja ionako nije toliko bitna u ortopedskoj primjeni.

Žice izrađene od ovog čelika često se međusobno spajaju zavarivanjem ili lemljenjem, ili im se krajevi istim tim postupcima mogu otupjeti kako ne bi uzrokovali daljnja oštećenja tkiva te je tako zavarljivost jedno od bitnih specifičnih svojstava koje ovaj čelik nudi. Dodatno, pasivacija dušičnom kiselinom (prije sterilizacije i isporuke nekoj od zdravstvenih ustanova) povećava inertnost implantata. Unatoč pasivaciji, austenitni nehrđajući čelici nisu otporni na koroziju u dovoljnoj mjeri da bi u organizmu mogli ostati dulje vrijeme, no pogodni su za uporabu kao privremeni implantati, npr. fiksacijske pločice, vijci, šipke, čavli i sl. [27, 30].

2.2.4.2. Titanij i njegove legure

Titanij je vrlo reaktivan element, koji se u zemljinoj kori nalazi u obliku stabilnog oksida, što samo potvrđuje činjenicu da je metalni titanij i kisik teško razdvojiti. Iz tog je razloga ovaj nemagnetični materijal u SAD-u ušao u komercijalnu upotrebu tek krajem četrdesetih godina 20. stoljeća. Iako se u medicinske svrhe počeo upotrebljavati znatno kasnije nego drugi metalni biokompatibilni materijali, njegova upotreba u medicinske svrhe ubrzo je značajno uvećana zahvaljujući njegovim izuzetnim svojstvima kao što su: relativno visoka specifična čvrstoća (visoka čvrstoća uz relativno nisku gustoću), nizak modul elastičnosti, visoka lomna žilavost, visoka dinamička izdržljivost, odlična korozijska postojanost i biokompatibilnost te izuzetno nizak nivo toksičnosti. No, u usporedbi s nehrđajućim čelicima i Co-Cr legurama titanij ima znatno lošija tribološka svojstva. Zahvaljujući brznoj reakciji s kisikom na sobnoj temperaturi, na površini titanija stvara se vrlo stabilan pasivizirajući zaštitni oksidni film. Krajem 20. i početkom 21. stoljeća, u biomedicinskom inženjerstvu najčešće su se koristili tehnički čisti (CP Ti, eng. *Commercially Pure*) titanij i njegova legura Ti-6Al-4V.

Tehnički čisti titanij ima karakterističnu jednofaznu α mikrostrukturu, a sastoji se od 98,9 – 99,6 % titanija. Može sadržavati vrlo nizak udio nečistoća - željeza, dušika i kisika - čiji je ukupan sadržaj maksimalno 0,7 %. Zbog neznatnih, ali strogo definiranih razlika u sastavu, tehnički čisti titanij dijeli se u četiri razreda čistoće, koji se obilježavaju brojevima od 1

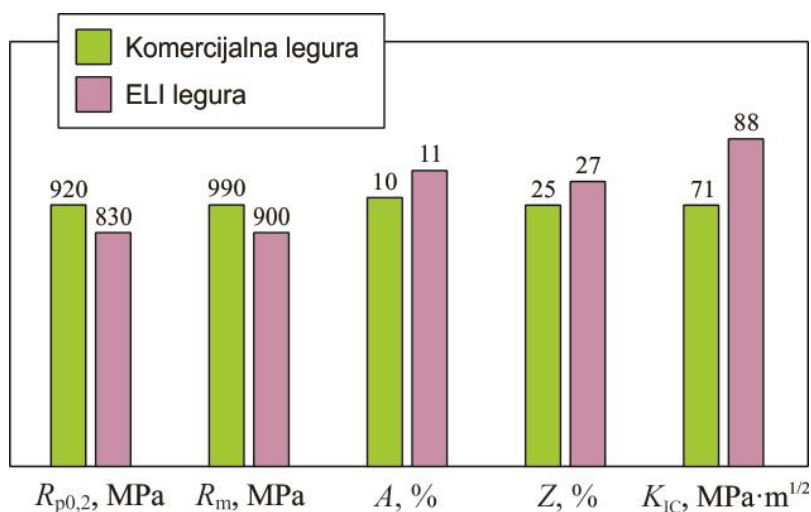
(najčišći) do 4, u odnosu na udio već spomenutih nečistoća. Porastom udjela kisika i ostalih intersticijskih elemenata poput dušika ili ugljika moguće značajno povišiti granicu razvlačenja (od 170 do 485 MPa), vlačnu čvrstoću (od 240 do 500 MPa) i dinamičku izdržljivost tehnički čistog titana, ali se time i gubi na korozijskoj postojanosti. U odnosu na titanijeve legure, tehnički čisti titan odlikuje se iznimnom otpornošću prema koroziji. α legure titanija odlikuju se boljom otpornošću prema povišenim temperaturama i boljom zavarljivošću od β legura, pri čemu im je čvrstoća i mogućnost oblikovanja niža. Spomenute β -legure nastaju dodavanjem β -stabilizatora uz istovremeni značajno manji udio α -stabilizatora u odnosu na $\alpha+\beta$ legure, a gašenjem nakon rastvornog žarenja i dozrijevanjem (na 450-650 °C) precipitata α -faze u monofaznoj β -strukturi postiže se njihovo dodatno očvrnuće. No u ovom ih stanju u odnosu na $\alpha+\beta$ legure karakterizira viša gustoća, manja otpornost spram puzanja, a već i umjereni porast temperature (primjerice pri sterilizaciji) može dovesti do djelomične prekrystalizacije. Sve su to razlozi zbog kojih se β -legure rijetko primjenjuju u izradi implantata.



Slika 14. Sinterirana mrežica od tehnički čistog titanija na femuralnom dijelu proteze kuka [31]

Komercijalno čist titan koristi se u ortopediji u obliku mrežica (Slika 14), koje služe kao porozne prevlake sinterirane na površini umjetnih zglobova izrađenih od titanijevih legura [18, 27].

Ti-6Al-4V i **Ti-6Al-4V ELI** (ELI - eng. *Extra Low Interstitial*, udio kisika je $< 0,13 \%$), titanijeve legure visoke čistoće, najraširenije su dvofazne legure titanija koje primjenu nalaze u brojnim područjima, pa tako i u izradi medicinskih implantata, upravo zahvaljujući odličnoj kombinaciji ponajboljih svojstava obiju faza. Legura Ti-6Al-4V ELI češće je upotrebljavana zbog više duktilnosti, lomne žilavosti i dinamičke izdržljivosti koja je vrlo bitan zahtjev kod ortopedskih implantata. Usporedbu mehaničkih svojstava Ti-6Al-4V i Ti-6Al-4V ELI prikazuje Slika 15. Dvofazna $\alpha+\beta$ struktura ove legure posljedica je sastava pri čemu je aluminij α -stabilizator HCP kristalne rešetke, a vanadij β -stabilizator BCC kristalne rešetke. Mikrostruktura, a time i svojstva Ti-6Al-4V ELI izrazito ovise o načinu i stupnju toplinske i mehaničke obrade. Ugrijavanjem legure u termodinamički stabilnom području β -faze ($> 1000^\circ\text{C}$) i sporim hlađenjem do sobne temperature nastaje dvofazna Widmanstättenova mikrostruktura (Slika 16). Unutar matrice koju čine kristalna zrna α -faze, izlučuje se vanadijem bogata β -faza u obliku pločastih ili igličastih struktura specifične kristalografske orijentacije [19, 32].

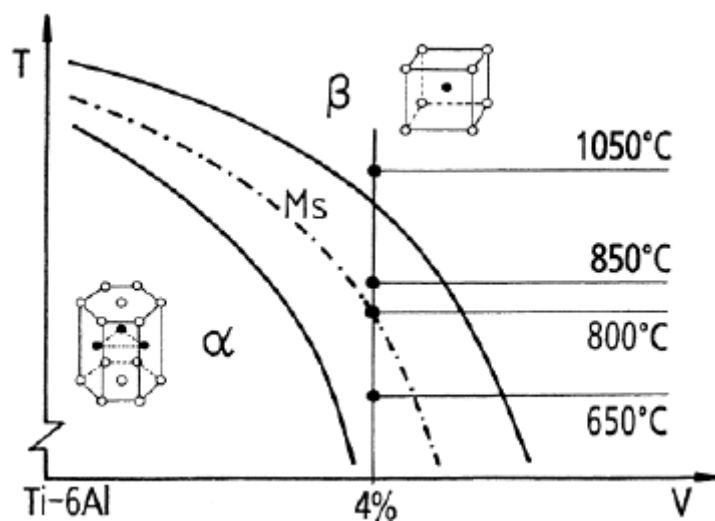


Slika 15. Usporedba mehaničkih svojstava komercijalne i ELI legure Ti-6Al-4V [32]

No, ukoliko se hlađenje sa spomenute temperature odvije vrlo brzo (primjerice gašenjem u ulju), kao rezultat će nastati martenzitna ili bainitna mikrostruktura. Toplinska obrada ove legure najčešće se provodi pri temperaturama blizu, ali ne iznad temperature transformacije, a naknadnim žarenjem u pravilu nastaje sitnozrnata dvofazna mikrostruktura sastavljena od matrice α -faze sa β -fazom izlučenom u obliku sitnih precipitata po granicama zrna. Iako sve spomenute mikrostrukture ove legure imaju otprilike jednake vrijednosti čvrstoće, u pogledu

dinamičkih naprezanja s visokim brojem ciklusa ističe se niskotemperaturno žarena sitnozrnata struktura koja iskazuje ponajbolju dinamičku izdržljivost [27, 30].

Titanij i njegove legure, posebno legure $\alpha + \beta$ tipa kao što je Ti-6Al-4V, smatraju se najprikladnijim metalnim materijalima u ortopediji zbog njihove odlične kombinacije mehaničkih svojstava, otpornosti prema koroziji i biokompatibilnosti. Međutim, vrijednost njihovih modula elastičnosti ipak je značajno viša od vrijednosti modula elastičnosti ljudske kosti.



Slika 16. Fazni dijagram legure Ti-6Al-4V [33]

Zato je u razvoju novih biokompatibilnih legura titanija vrlo značajno postići niže vrijednosti modula elastičnosti. Osim toga, istraživanja provedena tijekom proteklog desetljeća pokazala su da je vanadij izuzetno toksičan pa se zato intenzivno radi na razvoju novih legura koje sadrže elemente koji ne bi bili toksični za ljudski organizam. Osnovna ideja u razvoju novih legura za primjenu u medicini je, stoga, da se vanadij i aluminij zamjene niobijem, tantalom i cirkonijem, ne bi li se na taj način izbjegle negativne karakteristike dosad široko primjenjivane Ti-6Al-4V legure, jer se pokazalo da je toksičnost spomenutih zamjenskih elemenata izuzetno niska. Relativno niska tvrdoća titanijevih legura (Ti-6Al-4V oko 36 HRC), utječe na njihovu slabu otpornost na trošenje, pa se ove legure bez prethodne dodatne površinske modifikacije, kao što je npr. prevlačenje, ne mogu koristiti za izradu zglobnih površina. [18]

Titanij je vrlo reaktivan pri visokim temperaturama i lako gori u prisutnosti kisika. Stoga zahtijeva inertnu atmosferu za visokotemperaturnu obradu ili se obrađuje u vakuumu. Kisik

lako difundira u titanij, a otopljeni kisik čini titanij krhkim. Zbog toga se svaka toplinska obrada ili kovanje treba odvijati ispod 925 °C. Ti-6Al-4V legure proizvode se ili lijevanjem ili superplastičnim oblikovanjem koje se provodi na oko 900 °C [32, 34].

2.2.4.3. Kobalt-krom legure

Prva Co-Cr leguru, s dodacima Mo i W (poznatija po svom trgovačkom nazivu *Stellite*), patentirana je početkom dvadesetog stoljeća u SAD-u. Zbog više čvrstoće pri povišenim temperaturama i bolje korozijske postojanosti u odnosu na ostale, u to vrijeme dostupne, superlegure, ova je legura doživjela trenutni uspjeh u izradi zrakoplovnih pogonskih sustava, a nedugo zatim (30-ih godina prošlog stoljeća) ušla je i u biomedicinsku primjenu s manjim izmjenama kemijskog sastava i pod trgovačkim nazivom *Vitalium*. Modifikacijama sastava i usavršavanjem proizvodnih postupaka ciljano je razvijeno nekoliko novih legura namijenjenih medicinskoj primjeni: Co-Cr-Mo i Co-Ni-Cr-Mo legure. U izradu medicinskih implantata povijesno su najčešće korištene legure ASTM F75 (*Haynes-Stellite 21*), F799, nešto novija F1537 (Co-Cr-Mo) i F562. F75 i F799 legure su sličnog kemijskog sastava te svaka sadrži 58-70 % kobalta i 26-30 % kroma, uz razliku u načinu njihove obrade lijevanjem odnosno kovanjem, što kao posljedicu povlači i određene razlike u njihovim svojstvima. Legura F1537 po kemijskom sastavu identična je F75, ali uz primjenu modernijih tehnologija proizvodnje postiže bolja mehanička i tribološka svojstva. Legura F562 sadržava nešto više udjele kobalta i kroma uz značajniji dodatak nikla.

Co-28Cr-6Mo legura u medicinsku je primjenu došla iz svemirske industrije. Osnovna motivacija za medicinsku primjenu ove legure jest njezina postojanost u kloridnim sredinama, kakvu zapravo i predstavlja unutrašnjost ljudskog organizma. Osnova navedene korozijske postojanosti ove legure nalazi se u kemijskom sastavu koji za posljedicu ima spontano formiranje pasivnog oksidnog sloja na površinama (pretežno u obliku Cr_2O_3). Ova superlegura sadrži 26-30 % kroma te 5-7 % molibdena. Može imati visoki ili niski sadržaj ugljika. Legiranjem molibdenom usitnjava se kristalno zrno, pospješuje se naknadno očvršnuće legure te se dodatno povećava njena korozijska postojanost. Dodatkom nikla ovoj se leguri poboljšava obradivost, pri čemu je uputno da udio nikla bude < 1% kako bi se osigurala najmanja moguća toksičnost legure u slučaju izraženijeg otapanja u ljudskom tijelu. Dodatkom ugljika od 0,2 do 0,3 % moguće je sniziti temperaturu tališta ove legure za ~ 100 °C i time joj dodatno poboljšati obradivost [27, 35].

Kod legure Co-Cr-Mo dodatak ugljika omogućava da se kobalt, krom i molibden djelomice izluče po granicama zrna α -faze (matrice bogate kobaltom) u obliku sitnih karbida ($M_{23}C_6$) te na taj način osiguraju dobra tribološka svojstva. Upravo spomenuti mehanizam kao inicijator dobrih triboloških svojstava omogućuje da se ova legura primjeni i u izradi pokretnih međusobno naliježućih zglobnih elemenata. Iako se takvi elementi neće dramatično trošiti i njihove performanse neće biti narušene ni u dugotrajnoj primjeni, takva se praksa napušta zbog povećanog otpuštanja metalnih čestica u okolna tkiva, a u tribo-par se uključuju drugi materijali boljih kliznih svojstava (npr. UHMWPE, Slika 17).



Slika 17. Implantat zgloba koljena od Co-Cr-Mo u tribo-paru s UHMWPE [36]

Najčešća metoda oblikovanja proizvoda od ove legure jest precizno lijevanje (legura ASTM F75). No ovakvom obradom lako dolazi do značajnijih mikrostrukturnih pogrešaka u materijalu, koje se manifestiraju u vidu izlučenih neželjenih intermetalnih spojeva (umjesto ranije spomenutih karbida). Ta pojava ima dvojaki efekt: s jedne strane uzrokuje osjetan pad zasićenosti matrice kromom i smanjenje mogućnosti nastanka Cr_2O_3 zaštitnog oksidnog filma, a s druge strane dolazi do rasta razlike elektropotencijala među fazama što povećava sklonost koroziji. Uslijed lijevanja također može doći do pojave tipičnih ljevačkih grešaka poput uključina i pora te do okrupnjavanja zrna, što degradira čvrstoću obratka [27].

Jedno od rješenja nastalo kako bi se izbjegle te neželjene pojave primjena je modernijih tehnologija. Primjer je legura **ASTM F1537** koja ima identičan kemijski sastav kao F75 i F799, ali proizvodi se konvencionalnim postupcima lijevanja zatim gnječenja (oblikovanje

deformiranjem) ili suvremenim postupkom metalurgije praha. Ova legura ima povećanu otpornost na trošenje i umor zbog uspješne eliminacije nitrda i sekundarnih precipitata [5].

Većina spomenutih problema može se izbjeći i primjenom metalurgije praha, nešto kompleksnije i skuplje tehnologije. Atomizirani prah ove legure u tom se slučaju oblikuje vrućim izostatskim prešanjem, poznatijim kao HIP postupak (eng. *Hot Isostatic Pressing*). Kako u HIP postupak ulazi poluproizvod u vidu sitnih atomiziranih čestica ujednačenog sastava osnovne legure, rezultirajuća struktura gotovog proizvoda je homogena, sitnozrnata i s jednoliko raspoređenim karbidima. Konačni efekt ove tehnologije očituje se kroz povećanje čvrstoće i dinamičke izdržljivosti. Usporedbu mehaničkih svojstava legure F1537 za postupke konvencionalnog lijevanja pa vrućeg ili toplog oblikovanja te metalurgije praha i toplog oblikovanja, prikazuje Tablica 2. Nakon oblikovanja legure na gotovo konačan oblik postupkom metalurgije praha, postupkom završne obrade poliranjem dobivamo gotov proizvod koji ima najčešću primjenu za proizvodnju femoralne komponente endoproteze zgloba kuka i koljena te za elemente interne fiksacije (pločice, vijci, klinovi itd.) [18, 27].

Tablica 2. Usporedba mehaničkih svojstava ASTM F1537 za različite tehnologije proizvodnje [15]

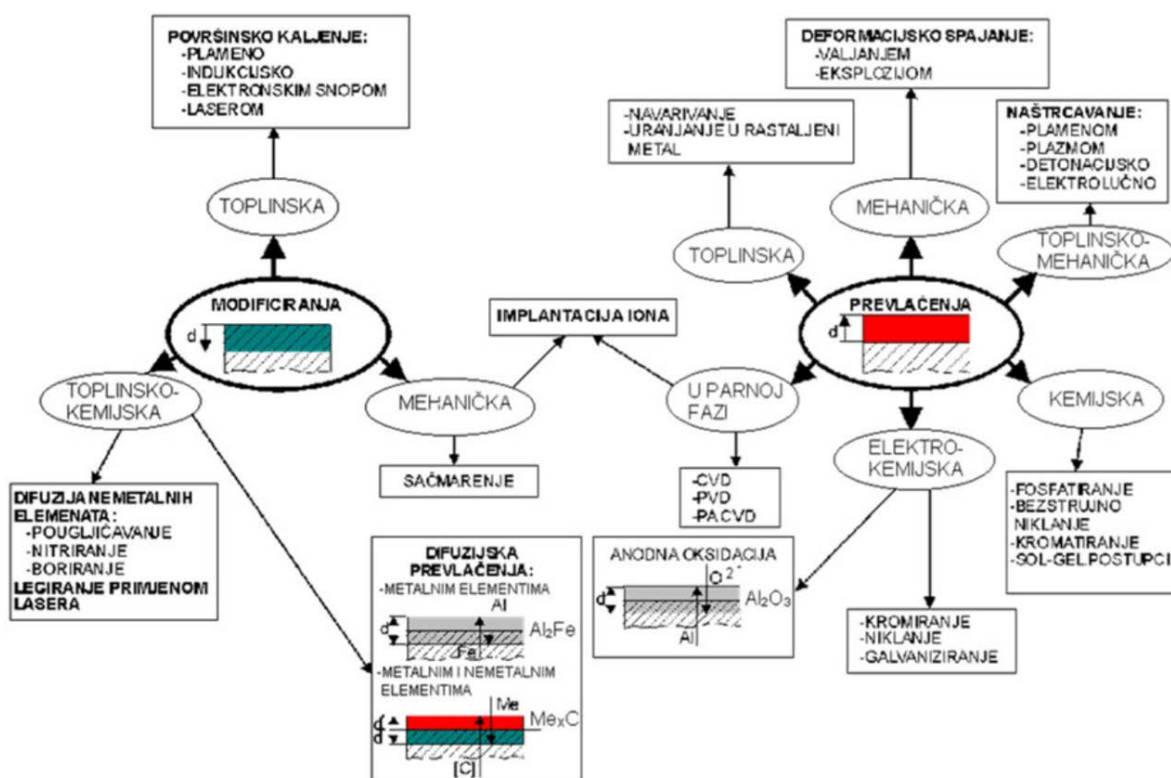
Svojstva	Vruće oblikovana konvencionalna legura	Toplo oblikovana konvencionalna legura	Toplo oblikovana legura proizvedena metalurgijom praha
$R_{p0,2}$ [N/mm ²]	930	1034	1116
R_m [N/mm ²]	1290	1373	1420
Produljenje [%]	28	25	28
Kontrakcija [%]	23	21	24
Tvrdoća [HRC]	42	44	46

3. INŽENJERSTVO POVRŠINA U ORTOPEDIJI

Inženjerstvo površina uključuje niz učinkovitih tehnologija koje se primjenjuju zbog promjene ili poboljšanja površinskih svojstava materijala.

U slučaju implantata, inženjerstvo površina, u širem smislu, obuhvaća sve one postupke koji služe:

- čišćenju površina,
- povećanju bioaktivnosti s ciljem poticanja rasta stanica i prijanjanja tkiva,
- povećanju tvrdoće s ciljem povećanja otpornosti na trošenje,
- formiranju pasivnog sloja kao barijere pretjeranom otpuštanju metalnih iona u okolna tkiva,
- postizanja antimikrobnih svojstava,
- povećanja otpornosti na umor proizvedenog implantata.



Slika 18. Pregled postupaka prevlaćenja i modificiranja površina [37]

Najšira podjela postupaka inženjerstva površina jest podjela na postupke modificiranja i postupke prevlačenja (Slika 18).

Modificiranjem se u postojeću površinu unose neke nove kvalitete, bilo mehanički (primjerice unosom naprezanja željenog smjera i iznosa), bilo toplinskim postupcima i faznim transformacijama koje iz njih proizlaze ili pak toplinsko-kemijskim postupcima kojima se u samim površinskim slojevima mijenja sastav i struktura osnovnog materijala. S druge strane, postupcima prevlačenja zajedničko je to da provedba bilo kojeg postupka ima za rezultat nastanak nekog novog tankog sloja na površini osnovnog materijala, koji posjeduje različitu strukturu i sastav od osnovnog materijala.

Postupci prevlačenja površina biomaterijala koji se najčešće primjenjuju su:

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

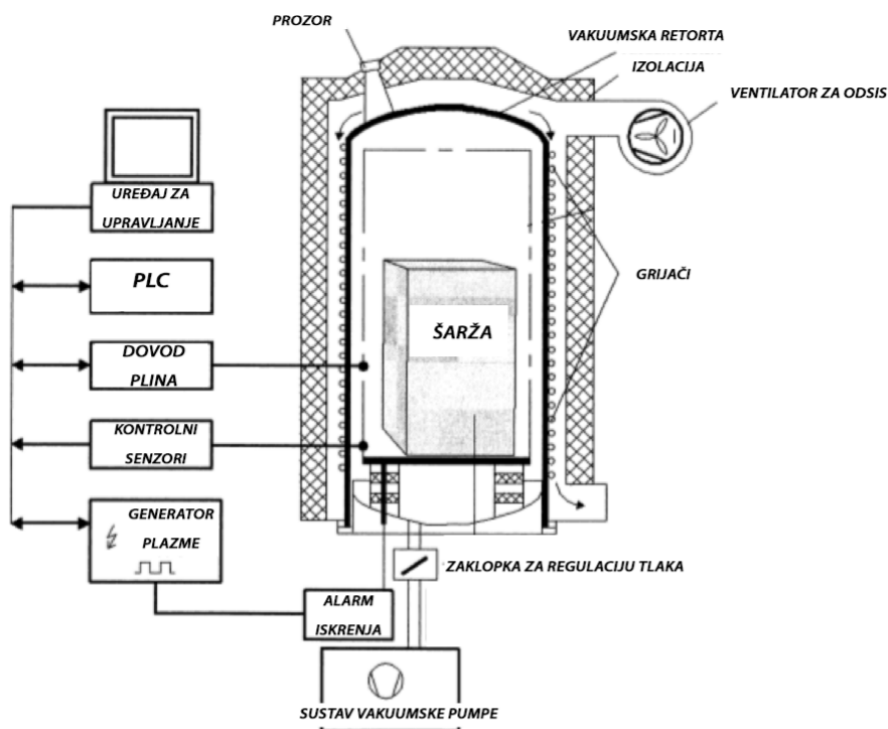
Veza između prevlake i osnovnog materijala može potencijalno predstavljati problem kao npr. delaminacija tvrde TiN prevlake dovodi do ranog propadanja Ti-6Al-4V implantata za kuk. Međutim, u slučaju modificiranja površine ne postoji značajno sučelje između modificiranog dijela površine i osnovnog materijala, stoga ne postoji opasnost od delaminacije zbog čega postupci modificiranja površina imaju svjetliju budućnost za primjenu u biomedicini u odnosu na postupke prevlačenja.

Primjenom postupaka inženjerstva površina značajno se poboljšavaju biološka, kemijska i mehanička svojstva biomaterijala. Nakon proizvodnje (oblikovanja) gotovog implantata, površine su redovito oksidirane, onečišćene, neujednačene, neadekvatno definirane te sadržavaju visoku razinu napetosti unesenih plastičnom deformacijom. Takve površine najčešće nisu prikladne za biomedicinsku primjenu i potrebno je provesti određene postupke obrade istih. Drugi razlog za primjenu postupaka inženjerstva površina jest stvaranje površina koje će posjedovati donekle drugačija svojstva od samog osnovnog materijala što ovisi o specifičnostima mjesta primjene i funkcije implantata.

Inženjerstvo površina u biomedicinskoj primjeni ne samo da, ovisno o specifičnoj kliničkoj primjeni, ima za cilj modificirati svojstva površina u nekom željenom smjeru, već ne smije značajno narušiti povoljna svojstva osnovnog materijala [27, 15].

3.1. Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD)

Plazmom potpomognuti kemijski postupak prevlačenja iz parne faze (PACVD) postupak je dobivanja tankih slojeva pri čemu obratci s PACVD slojevima imaju višestruko povećanu tvrdoću, otpornost na različite mehanizme trošenja, otpornost na koroziju, postojanost svojstava pri radu na visokim radnim temperaturama i mali koeficijent trenja. Korozijska postojanost je jedno od najvažnijih svojstava PACVD slojeva. Za aktivaciju procesa koristi se energija elektrona za što nije potrebna visoka temperatura. Plazma potrebna za odvijanje prevlačenja ovim postupkom dobiva se dovođenjem električne energije visokog napona u plin pod tlakom ispod 1,3 kPa. Kod sudara s elektronima dolazi do ionizacije plinskih reaktanata te njihove razgradnje. Rezultat razgradnje su kemijski aktivni ioni i radikali koji ulaze u heterogenu kemijsku reakciju na samoj površini ili uz površinu na koju se nanosi tanki sloj prevlake. Do kemijske reakcije taloženja sloja na površinu obratka dolazi pri temperaturi od oko 500 °C [38]. Slika 19 shematski prikazuje PACVD postupak.



Slika 19. Shematski prikaz PACVD postupka [39]

Glavne prednosti PACVD postupka u odnosu na CVD i PVD su mogućnost prevlačenja svih tipova obradaka te relativno niska temperature procesa, kod koje nema opasnosti utjecaja na kvalitetu prevlake, a ni na površinu materijala na kojeg se nanosi, te su dobivene prevlake izrazito visoke prionjivosti. Isto tako moguće je kontrolirati mikrostrukturu sloja i njegovo taloženje. No, ovaj je postupak znatno skuplji od klasičnog CVD postupka jer zahtijeva korištenje vakuum sustava za proizvodnju plazme te kompleksniji reaktor za održavanje plazme.

PACVD postupkom prevlačenja dobivaju se slojevi koji su vrlo tanki i tvrdi te mogu biti spojevi oksidne keramike (Al_2O_3 , TiO_2 ,...), neoksidne keramike (TiC , TiN , TiCN , TiAlN , TiAlN , TiAlSiN , B_4C , SiC ,...), metaloorganskih spojeva Me:CH (W97C3 ,...) te dijamantu sličnog ugljika (eng. *Diamond Like Carbon*, DLC).

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.

3.1.1. Priprema površine za prevlačenje

Jedan od glavnih zahtjeva kod svih postupaka prevlačenja jest dobra prionjivost prevlake na osnovni materijal, tj. adhezivnost prevlake. Uslijed slabe adhezivnosti može doći do delaminacije prevlake u tijelu i tako smanjiti učinkovitost implantata. Na prionjivost, a time i na svojstva prevlake prvenstveno utječe osnovni materijal. Za postizanje najjače moguće veze između osnovnog materijala i prevlake (dobru prionjivost) nužna je kvalitetna predobrada površine, tj. postizanje adekvatne hrapavosti i vrlo visoke čistoće površine. Stoga je priprema površine osnovnog materijala bitna za adhezivnost i topografiju prevlake.

Predobrada osnovnog materijala uglavnom se sastoji od mehaničkog brušenja i eventualnog poliranja površine. Optimalna čistoća površine osnovnog materijala postiže se prikladnim kemijskim čišćenjem. Pored mehaničkog i kemijskog čišćenja površine, prije nanošenja same prevlake uobičajeno se provodi ionsko čišćenje površine otprašivanjem (eng. sputtering). Iako mehaničko i ionsko čišćenje površine otprašivanjem mogu uzrokovati neravnine na površini koje mogu poboljšati adheziju prevlake zbog stvaranja mehaničkih veza sa podlogom, različite nepravilnosti i nečistoće mogu uzrokovati lokalni porast naprezanja. Previsoka zaostala tlačna naprezanja u prevlaci loše utječu na njezinu adhezivnost, a ostali čimbenici koji imaju utjecaj na adhezivnosti prevlake su razlike u kristalnoj strukturi i koeficijentu

toplinskog rastezanja prevlake i podloge te topografija površine osnovnog materijala. Kako bi se poboljšala adhezivnost glavne prevlake, na osnovni materijal se može navući dodatan vezivni sloj koji smanjuje opasnost od delaminacije [40, 41, 42].

Tvrde prevlake koriste se za smanjenje abrazivnog, adhezijskog, erozijskog i kliznog trošenja. Otpornost na trošenje ovisi o hrapavosti prevlake i prionjivosti prevlake na osnovni materijal. Dobro prijanjanje prevlake osigurava bolji životni vijek implantata. Za dijelove u kontaktu važno je imati manju hrapavost i faktor trenja. Zbog toga je razumijevanje odnosa mehaničkih i triboloških svojstava prevlaka te pripreme osnovnog materijala od velike važnosti [43]. Kako bi se optimirala adhezivnost prevlake, a samim time i njezina svojstva potrebno je pripremiti površinu prije nanošenja prevlake – mehaničko i kemijsko čišćenje površine te postizanje adekvatne hrapavosti. Povećana adhezivnost prevlake nastaje i zbog boljeg mehaničkog povezivanja (eng. „locking“) nanесene prevlake i osnovnog materijala preko malih brjegov (adekvatne hrapavosti) površine. Hrapavost ima znatan utjecaj i na korozijsku postojanost osnovnog materijala [44].

3.1.1.1. Mehanička priprema površine za prevlačenje

Brušenjem se skida sloj prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida i plastično deformirani sloj dobivenog uzorka da bi u konačnici došli do osnovnog materijala. Trenjem između obrađivanog predmeta i tvrdih zrnaca abraziva dolazi do skidanja strugotine, uklanjanja produkata korozije i drugih nečistoća, što rezultira poboljšanjem kvalitete površine materijala. Da bi se to postiglo, potrebno je da plohe tijekom brušenja priliježu na brusna zrnca uz određeni pritisak koji se ostvaruje ručno ili primjenom naprava s oprugama. Brušenje se redovito izvodi stupnjevito upotrebom sve sitnijih zrnaca abraziva pa valja razlikovati predbrušenje te grubo i fino brušenje. Postupak je potrebno provoditi uz odgovarajući lubrikant kako bi se izbjeglo pregrijavanje i neželjene promjene u mikrostrukturi površinskog sloja. Uglavnom se provodi uz hlađenje vodom (Slika 20) [45].

Poliranje se provodi ako je potrebna veća glatkoća površine, pri čemu se, osim skidanjem strugotine, neravnine uklanjaju i utiskivanjem mikroizbočina snažnim pritiskom. Ta se obrada u pravilu također obavlja stupnjevito (npr. pretpoliranjem, finim poliranjem i posjajivanjem). Što su finije neravnine koje treba ukloniti, to više do izražaja dolazi utiskivanje mikroizbočina, a smanjuje se značenje skidanja strugotine tijekom obrade. Stoga se za fino poliranje i posjajivanje upotrebljavaju abrazivi vrlo sitnih zrnaca zaobljenih bridova. Poliranje

se najčešće provodi pomoću paste s abrazivnim zrnima i lubrikanta ili tekućina za poliranje koje sadrže i abrazivna zrnca i lubrikant.

Brušenjem, a pogotovo poliranjem deformira se površinski sloj materijala dubine 1 do 10 pm, pa i više. U tom se sloju pojavljuju znatne tlačne napetosti (zaostala naprezanja), a granule kristaličnih materijala u njemu su smrvljene. Za vrijeme obrade dolazi i do lokalnog zagrijavanja zbog trenja pa se temperatura može povisiti i iznad tališta materijala tako da se na poliranim metalnim ploham nalazi i tzv. Beilbyjev sloj, deo do 0,1 pm, u kojem je materijal amorfan. U taj sloj redovito su utisnuta praškasta onečišćenja nastala pri obradi, kao što su smrvljeni abrazivi, čestice oksida i druge nečistoće. Iz tog se razloga za primjenu u ortopediji savjetuje provođenje kemijskih postupaka [45].



Slika 20. Brušenje uzoraka ručnom silom uz hlađenje vodom [46]

3.1.1.2. Kemijska i elektrokemijska priprema površine za prevlačenje

Djelovanjem nekih otopina na metalne obratke može se povećati glatkoća njihove površine pri čemu se u prvoj fazi obično postiže visoki sjaj. **Kemijsko poliranje** se osim kao predobrada može provoditi kao završna, fina obrada prevlaka ili neprevučenih predmeta. Postupak se zasniva na geometrijski uvjetovanom otapanju metala u agresivnim elektrolitima, odnosno na bržem otapanju izbočina nego udubina mikropfila. Preduvjet za kemijsko poliranje je pojava viskoznih slojeva, odnosno površinskih filmova, pa očekivani učinak izostaje dok se oni ne formiraju. Postupak je otežan s otopinama koje u dodiru s metalom burno razvijaju vodik, pa se bolji rezultati postižu u elektrolitima koji sadrže HNO_3 . Za

razliku od mehaničkih postupaka najprije dolazi do uklanjanja finijih neravnina, pri čemu obično dolazi do posjajivanja, a tek nakon duže obrade nestaju grublje neravnine i nastaje učinak poliranja ili poravnavanja. Zbog toga se najčešće kemijski poliraju prethodno fino brušeni ili pretpolirani predmeti, čime se izbjegava dugotrajnost postupka i time uzrokovano značajno otapanje materijala obratka. Nedostatak postupka je što nakon obrade u nekim otopinama na predmetima zaostaju površinski filmovi koji ometaju naknadno nanošenje nekih prevlaka, pogotovo metalnih. U takvim je slučajevima nakon kemijskog poliranja potrebno provesti dekapiranje, koje se u ovom slučaju naziva aktivacijom ili bistrenjem. Također, pri obradi višefaznih legura gotovo je nemoguće na površini obradaka postići ujednačenu glatkoću i sjaj. Oprema za kemijsko poliranje vodenim otopinama odgovara opremi za kiselo nagrizanje, a otopine treba često mijenjati uslijed onečišćenja ionima metala.

Elektrolitičko poliranje je anodna obrada kojom se u prikladnim elektrolitima može povećati glatkoća površine metala. Ovim postupkom mogu se ukloniti tanji slojevi produkata korozije i masnih tvari, ali se obradom onečišćenih predmeta postiže manja kvaliteta površine, pa se ne provodi za skidanje debljih slojeva nečistoća. Postupak elektrolitičkog poliranja se primarno primjenjuje zbog mogućnosti postizanja bolje korozijske postojanosti materijala (manja hrapavost). Osim korozijske postojanosti, proces elektrolitičkog poliranja također poboljšava i homogenost te biokompatibilnost. Zbog izostanka katodnih reakcija elektropoliranjem se u pravilu postižu još sjajnije i još glađe površine nego kemijskim poliranjem, ali je investicijski nepovoljnije jer su potrebni izvori istosmjerne struje, električne armature itd. Postupak se ne primjenjuje isključivo za predobradu, već i za završnu finu obradu prevlaka ili neprevučenih proizvoda.

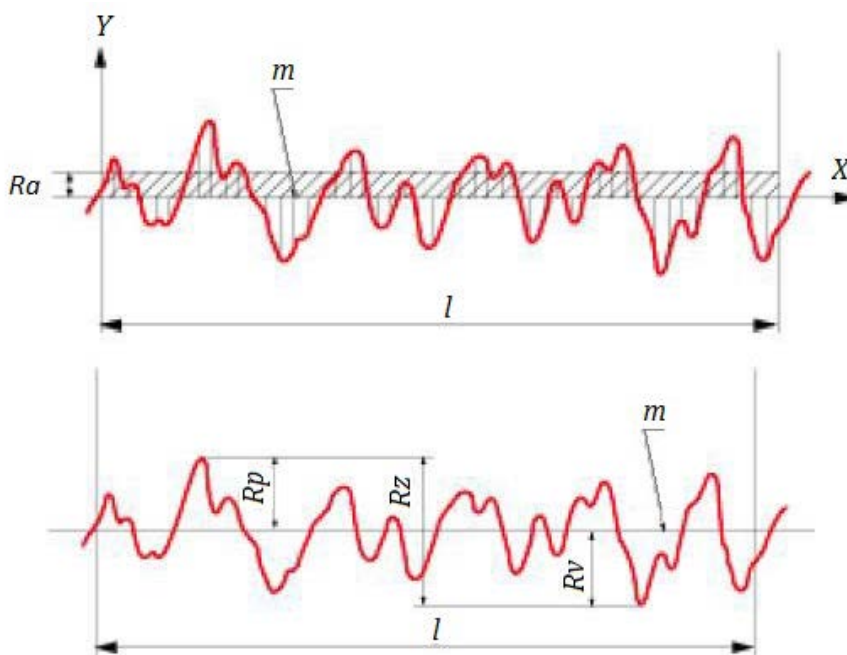
Jetkanje je postupak kojim se metalnim, odnosno nemetalnim predmetima povećava hrapavost površine što kod nekih tehnologija nanošenja prevlaka dovodi do povećanja čvrstoće prijanjanja. Kemijsko jetkanje provodi se u otopinama koje agresivno djeluju na obrađivane materijale, pa se metali često jetkaju otopinama za nagrizanje bez dodatka inhibitora. Takva se obrada najčešće provodi na čistim metalnim ploham nakon odmašćivanja i nagrizanja. **Elektrolitičko jetkanje** rjeđe se primjenjuje, i to samo za metale, a izvodi se anodnom obradom u slabo agresivnim otopinama. Prema načinu izvođenja jetkanje je vrlo slično kemijskom, odnosno elektrolitičkom nagrizanju u vodenim otopinama, pa i ovdje nakon obrade i ispiranja često na površini obratka ostaje mulj [45].

3.1.2. Hrapavost

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 [47].

Hrapavost površine se najčešće izražava preko amplitudnih parametara koji opisuju varijacije po visini profila i koji se najčešće koriste u industrijskoj praksi. Glavni parametri hrapavosti površine jesu sljedeći (Slika 21):

- Srednja linija profila, m - linija koja sječe profil p tako da je u granicama referentne duljine l_r zbroj kvadrata udaljenosti y svih točaka profila od srednje linije jednak minimumu,
- Srednje aritmetičko odstupanje profila, R_a - srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti profila y u granicama referentne duljine l_r ,
- Najveća visina izbočine (vrha) profila, R_p ,
- Najveća dubina izbočine (dola) profila, R_v ,



Slika 21. Parametri hrapavosti površine [39]

- Prosječna visina neravnina, R_z - suma visine najvećeg vrha profila i najveće dubine dola na profilu hrapavosti unutar referentne dužine u granicama referentne duljine l_r , $(R_p + R_v)$,
- Najveća visina profila, R_{max} - razmak između dvaju pravaca, paralelnih sa srednjom linijom profila m , odnosno razlika između najviše i najniže točke profila p unutar ukupne duljine vrednovanja l_n [48].

Osnovni parametar hrapavosti na koji se velika većina znanstvenih radova referira jest parametar R_a . Međutim, spomenuti parametar ne govori gotovo ništa o uređenosti površine te ne daje informaciju o tome je li vrijednost R_a rezultat jačeg utjecaja pojave dolova ili vrhova na samoj površini uzoraka. Zbog toga je u analizi hrapavosti površina uzoraka za primjenu kod zglobnih kontaktnih segmenata preporučljivo uključiti i parametre R_{max} , R_z i R_p [27].

Primjerice, vrijednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila (R_a) kod femuralnih glava u potpunoj zamjeni zgloba kuka trebale bi biti $< 0,05 \mu\text{m}$ kako ne bi došlo do preranog trošenja acetabularnog umetka. Femuralne glave od Ti-6Al-4V uobičajeno imaju vrijednosti R_a u rasponu $0,06$ do $0,08 \mu\text{m}$, dok Co-28Cr-6Mo ima oko $0,012$, a glava od cirkonijev dioksida oko $0,013 \mu\text{m}$ [49, 50, 51].

3.1.3. Titanijev nitrid (TiN)

TiN je neoksidna keramika koju karakteriziraju svojstva poput visoke tvrdoće, visoke temperaturne postojanosti (temperatura razgradnje iznosi 2949°C), kemijska stabilnost i otpornost, te žuto-zlatna boja (Slika 22).



Slika 22. Dijelovi implantata koljena prevučeni TiN-om [52]

TiN ima plošno centriranu kubičnu kristalnu rešetku, što znači da se najbolje povezuje austenitnim čelicima. Sama struktura prevlake, kao i sastav, primarno ovise o provedbi postupka prevlačenja. TiN se može proizvesti direktnom reakcijom titanija ili reakcijom spojem titanija i vodika sa dušikom pri temperaturi od 1200 °C. Postoji više postupaka dobivanja ove vrste keramike od kojih se ističu postupci implementacije iona dušika, prevlačenje u parnoj fazi i plazma nitriranje.

Posebnu pozornost je potrebno obratiti na rukovanje TiN-om prevučenim endoprotezama jer kako je riječ o keramici one su izrazito krhke. Instrumenti i pribor koji je koristi pri implementaciji ne smije biti visoke tvrdoće i grube površine. Kako je prevlaka izrazito tanka može biti lako ogrebana i čak napuknuti. Ta mjesta tada postaju koncentratori naprezanja koji kasnije mogu dovesti do korozijske i propadanja endoproteze.

Mikrotvrdoća TiN-a kreće se u rasponu 2400 do 2600 HV0,025, faktor trenja je $\mu = 0,4$, Youngov modul elastičnosti $> 250\text{GPa}$ [53, 54].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru eksperimentalnog dijela ovog rada provedeno je ispitivanje utjecaja promjene parametara mehaničke i (elektro)kemijske pripreme površine na parametre hrapavosti površine dviju biomedicinskih legura koje se koriste u ortopediji, Ti-6Al-4V ELI i Co-28Cr-6Mo (ASTM F1537), čiji su uzorci dobiveni kao donacija tvrtke Instrumentaria d.d., koja se bavi proizvodnjom ortopedskih i traumatoloških implantata i instrumenata za razne kirurške zahvate.

Tablica 3 prikazuje kemijski sastav titanijeve legure Ti-6Al-4V, a tablica 4 kobalt-krom legure ASTM F1537, na kojima su provedena ispitivanja u ovom radu. Postotni udjeli elemenata u tablicama predstavljaju njihove masene udjele.

Tablica 3. Kemijski sastav titanijeve legure Ti-6Al-4V

Kemijski element	Al	V	Fe	O	N	C	H	Ti
Udio [%]	6,5	4,5	0,25	0,13	0,05	0,08	0,0125	ostatak

Tablica 4. Kemijski sastav kobalt-krom legure ASTM F1537

Kemijski element	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Co	N	Fe
Udio [%]	0,03	0,40	0,70	27,60	5,70	0,10	65,24	0,17	0,05

Provedena su sljedeća ispitivanja:

- Mjerenje hrapavosti površine nakon mehaničke pripreme uzoraka
- Mjerenje hrapavosti površine nakon (elektro)kemijske pripreme uzoraka
- SEM analiza površine uzoraka prije i nakon mehaničke i (elektro)kemijske pripreme

4.1. Mehanička priprema površine

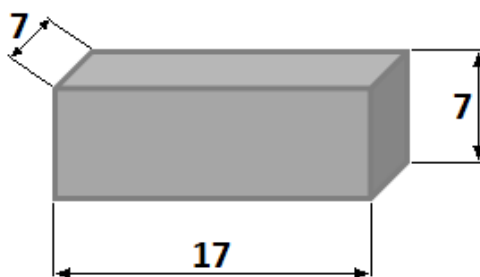
Uzorci obiju legura dobiveni su izrezani u obliku sitnog kvadra dimenzija $17 \times 7 \times 7$ mm (Slika 24) kako bi se naknadno mogla provesti tribološka ispitivanja prevlake na osnovnom materijalu.

Uzorcima su zatim utisnute oznake koje se sastoje od slova („T“ za titanijeve i „C“ za kobalt-krom legure) i broja (0-15) kako bi se lakše razlikovali tijekom čitavog eksperimenta.

Slika 23. prikazuje dio uzoraka s utisnutim oznakama.



Slika 23. Izrezani uzorci s utisnutim oznakama



Slika 24. Oblik i dimenzije ispitnih uzoraka

Sljedeći korak bio je kapsuliranje, tj. zalijevanje uzoraka u duromernu masu na uređaju za zalijevanje Buehler Pneumet Press (Slika 25). Zalijevanje je provedeno pri temperaturi od 150 °C i tlaku od 2,5 bar u trajanju od 15 min.



Slika 25. Uređaj za ulijevanje Buehler Pneumett Press

Postupci kapsuliranja i mehaničke pripreme površine provedeni su u Laboratoriju za materijalografiju Zavoda za materijale Fakulteta strojarstava i brodogradnje.

Uzorci su podijeljeni u tri skupine, odnosno provedena su tri različita tipa mehaničke pripreme površine.

- A. Prva skupina uzoraka pripremljena je po uzoru na literaturu i eksperimente diplomskih radova [15, 55], gdje je površina pripremljena za PACVD prevlačenje slojem titanijevog nitrida (TiN).

Uzorci su postupno brušeni u pet koraka, brusnim papirima od SiC gradacije P320, zatim P500, P1000, P2000 i P4000 brzinom od 300 okretaja u minuti, uz hlađenje vodom i ručnu silu pritiska. Ovaj postupak pripreme u nastavku je označen oznakom „A“.

- B. Druga skupina uzoraka pripremljena je postupkom koji se sastojao od tri koraka brušenja i jednog poliranja. Uzorci su prvo postupno brušeni SiC brusnim papirima

gradacija P120, P320 i P500, također brzinom od 300 okretaja u minuti, uz hlađenje vodom i ručnu silu pritiska.

Uzorci su zatim polirani tkaninom Struers MD Dac i dijamantnom pastom s veličinom zrnaca 3 μm , u trajanju 5 minuta pri 150 okretaja u minuti, uz silu pritiska od 25 N i lubrikant za podmazivanje i hlađenje. Ovaj je postupak u nastavku označen oznakom „B“.



Slika 26. Kapsulirani uzorci nakon mehaničke pripreme površine

C. Priprema površine treće skupine uzoraka također se sastojala od tri koraka brušenja, no slijedila su ih dva koraka poliranja. Uzorci su prvo postupno brušeni SiC brusnim papirima gradacija P120, P320 i P500, također brzinom od 300 okretaja u minuti, uz vodeno hlađenje i ručnu silu pritiska. Zatim je slijedilo poliranje u dva koraka.

U prvom koraku poliranja uzorci su polirani kao i prethodna skupina uzoraka, tkaninom Struers MD Dac i dijamantnom pastom s veličinom zrnaca 3 μm , 5 minuta pri 150 okretaja u minuti uz silu pritiska od 25 N i lubrikant za podmazivanje i hlađenje.

U drugom koraku poliranja, uzorci su polirani *Silica* tekućinom (koja zamjenjuje dijamantnu pastu i lubrikant) s veličinom zrnaca 0,4 μm , također u trajanju od 5 min uz brzinu od 150 okretaja u minuti i silu pritiska 25 N. Treći je postupak u nastavku označen s „C“.

Slika 26 prikazuje kapsulirane uzorke nakon postupaka mehaničke pripreme površine.

4.1.1. Mjerenje hrapavosti površine

Uzorci su, nakon mehaničke pripreme površine, pomoću škripca izvađeni iz duromerne mase kako bi im se izmjerila hrapavost.

Sva mjerenja hrapavosti u ovom radu provedena su u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina (FSB) na elektroničko-mehaničkom uređaju s ticalom Mahr Perthen Perthometer S8P (Slika 27). Mjerenja su provedena u skladu sa zahtjevima normi ISO 4287:1997, ISO 4288:1996 te ISO 3274:1996 [56, 57, 58]. Mjerenje hrapavosti provedeno je uz šest ponavljanja na svakom uzorku.



Slika 27. Mahr Perthen Perthometer S8P instrument s ticalom

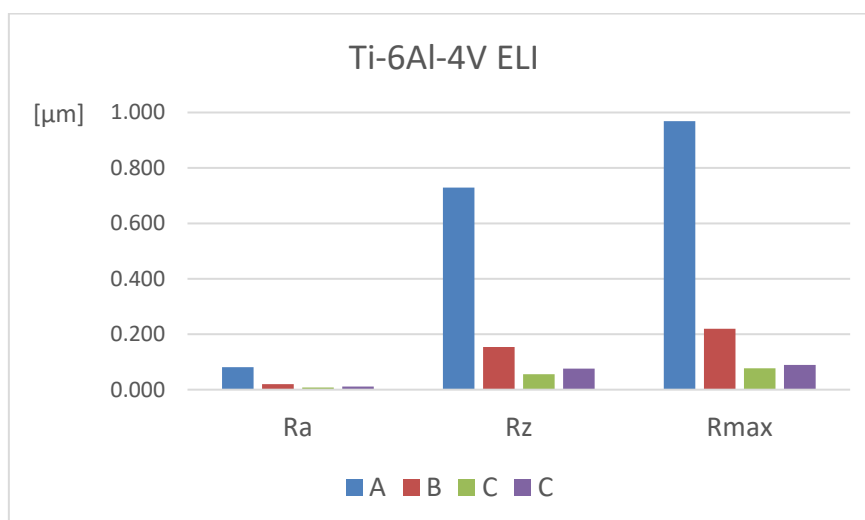
Za mjerenje hrapavosti površine uzoraka pripremljenih postupkom **A** odabran je jedan uzorak titanijeve legure te jedan uzorak kobalt-krom legure. Za **B** postupak također je odabran po jedan uzorak od svake legure, dok su za **C** postupak odabrana dva uzorka titanijeve legure i dva uzorka kobalt-krom legure.

U nastavku slijedi Tablica 5 u kojoj su prikazani rezultate mjerenja hrapavosti površine uzoraka titanijeve legure Ti-6Al-4V ELI nakon mehaničke pripreme površine (sva tri postupka).

Tablica 5. Rezultati mjerenja hrapavosti mehanički obrađenih uzoraka Ti-6Al-4V ELI

Uzorak	Vrsta pripreme	$\bar{x}$			s			R		
		R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]
T00	A	0,081	0,729	0,969	0,009	0,101	0,174	0,232	0,024	0,491
T01	B	0,020	0,154	0,220	0,002	0,020	0,043	0,056	0,006	0,101
T02	C	0,008	0,056	0,077	0,002	0,015	0,022	0,034	0,005	0,054
T03	C	0,011	0,076	0,089	0,002	0,014	0,018	0,035	0,006	0,042

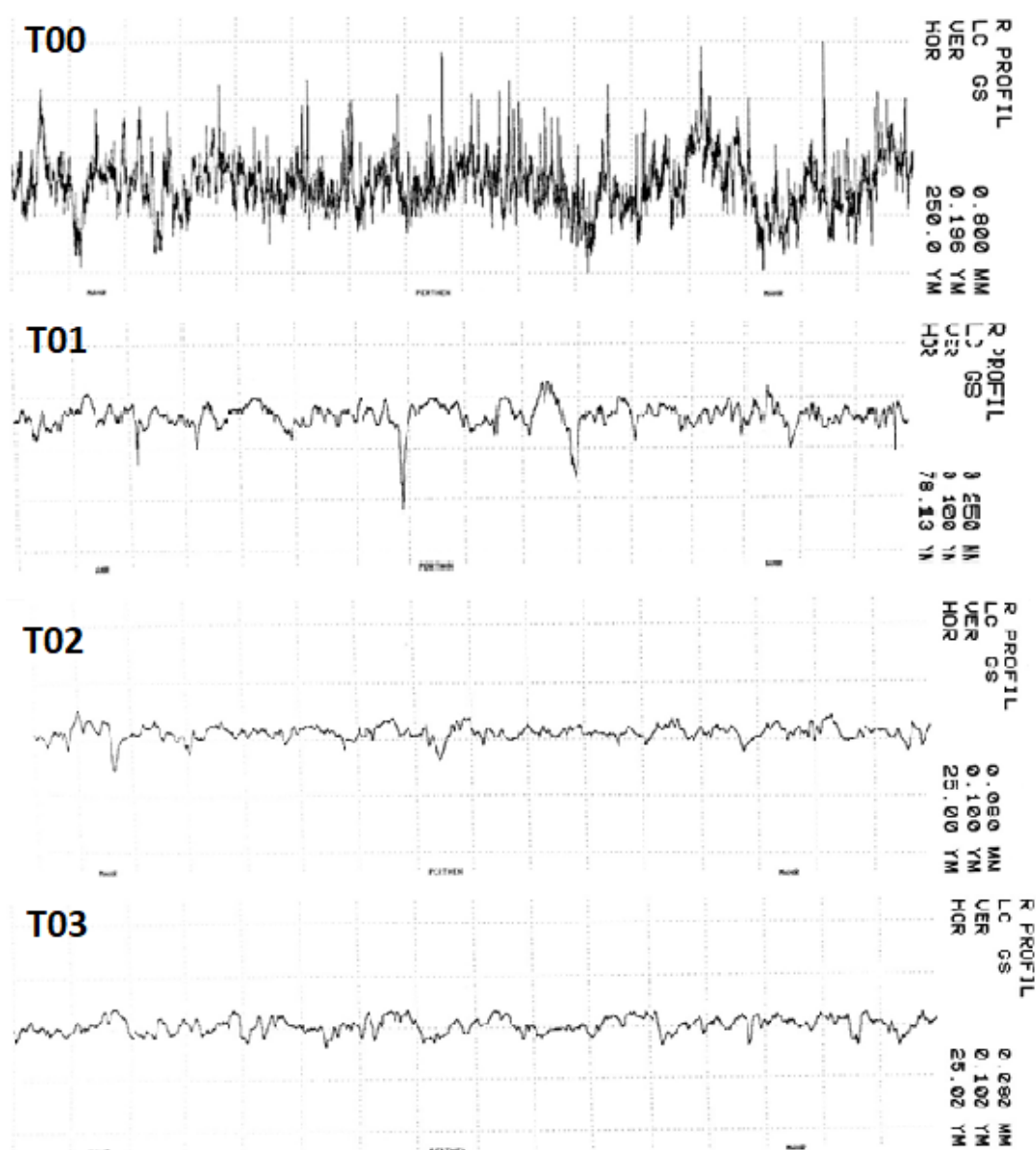
Oznaka $\bar{x}$ predstavlja aritmetičku sredinu svih 6 mjerenja, s predstavlja standardno odstupanje, a R raspon, odnosno razliku između najveće i najmanje izmjerene vrijednosti. Usporedba rezultata mjerenja amplitudnih parametara hrapavosti slikovitije je prikazana na Slika 28.



Slika 28. Grafička usporedba amplitudnih parametara hrapavosti za različite vrste mehaničke obrade Ti-6Al-4V ELI

Rezultati mjerenja hrapavosti pokazali su veće vrijednosti (do čak 30 %) amplitudnih parametara za način pripreme **A** u usporedbi s rezultatima u literaturi [55], gdje je izmjerena vrijednost R_a iznosila $0,070 \mu\text{m}$, R_z je iznosio $0,489 \mu\text{m}$, a R_{max} $0,768 \mu\text{m}$, za isti način mehaničke obrade. Razlog tolikom odstupanju može biti drugačija usmjerenost strukture uzoraka, mjesto izrezivanja i sl.

Međutim, izmjerene vrijednosti uzoraka pripremljenih **B** i **C** postupcima pokazale su čak 80, odnosno 90 % niže vrijednosti amplitudnih parametara hrapavosti, što je bilo i očekivano s obzirom na to da su postupci uključivali i poliranje finijim abrazivima. Slika 29 prikazuje profile hrapavosti površine uzoraka T00, T01, T02 i T03.



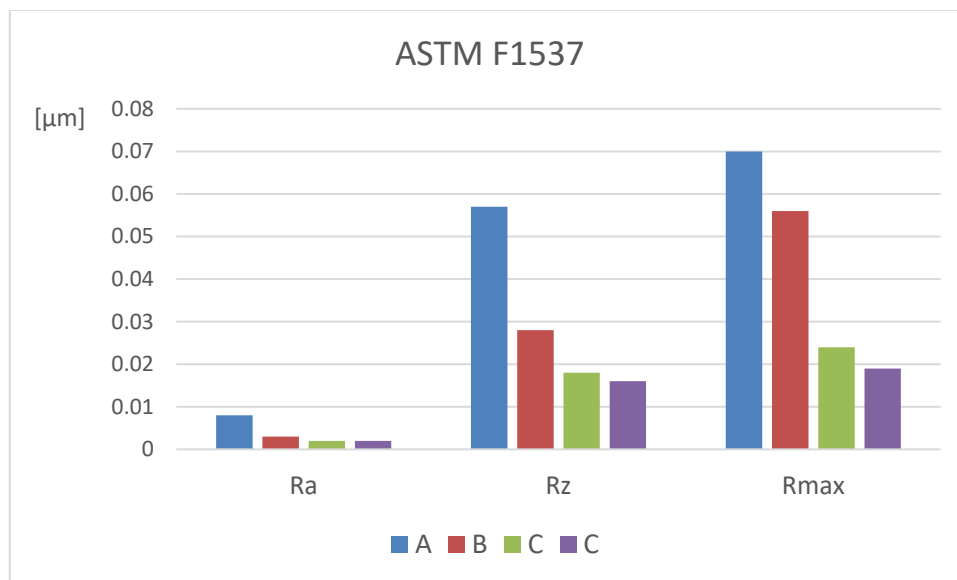
Slika 29. Profili hrapavosti površine uzoraka T00, T01, T02 i T03

Isti je postupak proveden i za uzorke kobalt-krom legure ASTM F1537 čiji su rezultati mjerenja hrapavosti prikazani u Tablica 6.

Tablica 6. Rezultati mjerenja hrapavosti mehanički obrađenih uzoraka ASTM F1537

Uzorak	Vrsta pripreme	$\bar{x}$			s			R		
		R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]
C00	A	0,008	0,057	0,070	0,001	0,005	0,010	0,002	0,011	0,028
C01	B	0,003	0,028	0,056	0,001	0,007	0,014	0,002	0,015	0,036
C02	C	0,002	0,018	0,024	0,000	0,002	0,004	0,001	0,005	0,011
C03	C	0,002	0,016	0,019	0,000	0,002	0,003	0,001	0,006	0,009

Slika 30. Grafički prikaz amplitudnih parametara hrapavosti legure ASTM F1537 za različite postupke mehaničke obrade površine, A, B i C.

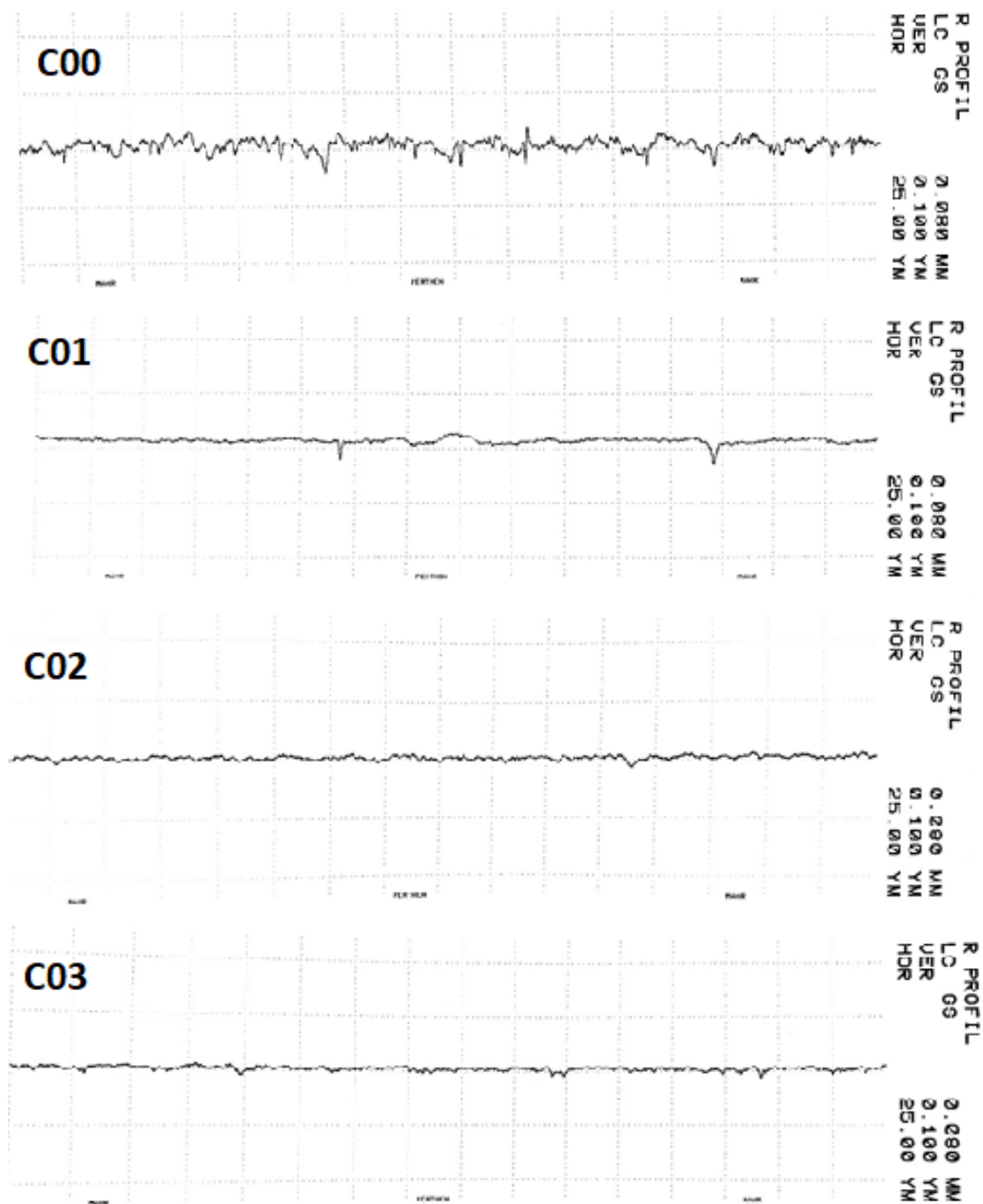


Slika 30. Grafički prikaz amplitudnih parametara hrapavosti legure ASTM F1537 za različite postupke mehaničke obrade površine

U usporedbi s literaturom [15], gdje su vrijednosti R_a , R_z i R_{max} redom iznosile 0,009 μm , 0,058 μm i 0,077 μm , za isti način mehaničke pripreme površine (A), izmjerene vrijednosti amplitudnih parametara hrapavosti relativno su slične. Također očekivano, izmjerene

vrijednosti amplitudnih parametara hrapavosti za postupke mehaničke pripreme B i C, znatno su niže (70 i 75 %) u odnosu na postupak A.

Slika 31. Profili hrapavosti površine uzoraka C00, C01, C02 i C03.



Slika 31. Profili hrapavosti površine uzoraka C00, C01, C02 i C03

4.2. Kemijska priprema površine

Veći dio uzoraka zatim je podvrgnut kemijskom poliranju. Uzorci su prethodno mehanički pripremljeni postupkom C kako bi se postigla što niža hrapavost prije kemijskog poliranja. Kemijsko poliranje provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Kako je već spomenuto u 3.1.1.2, vodene otopine za kemijsko poliranje iste su kao i otopine za nagrivanje, stoga je prema [59] kemijsko poliranje provedeno u *Krolllovoj* otopini, tj. u vodenoj otopini 15 % HNO_3 + 3 % HF (petnaest postotna dušična kiselina i tri postotna fluorovodična kiselina). Kemijsko poliranje provedeno je pri sobnoj temperaturi, ali u različitom vremenu trajanja za svaki uzorak. Slika 32 prikazuje postupak kemijskog poliranja titanijeve legure.



Slika 32. Kemijsko nagrivanje uzorka titanijeve legure

Budući da se radi o, za čovjekovu kožu, vrlo opasnoj kiselini (fluorovodičnoj, HF), obavezno je bilo potrebno koristiti zaštitne rukavice i pincetu kako bi se izbjegao mogući kontakt. Također je bilo potrebno koristiti metalni ili plastični pribor jer navedena kiselina nagriza staklo. Otopina je promijenjena nakon uranjanja svakog drugog uzorka kako bi se izbjeglo pretjerano onečišćenje otopine metalnim ionima.

Uranjala se samo jedna čitava površina uzorka, a neposredno nakon vađenja iz kiseline uzorke je bilo potrebno uroniti u toplu vodu kako bi se prekinula prethodna kemijska reakcija.

Uzorci su kemijski polirani u 12 različitih vremena trajanja poliranja, a zatim im je ponovno izmjerena hrapavost površine.

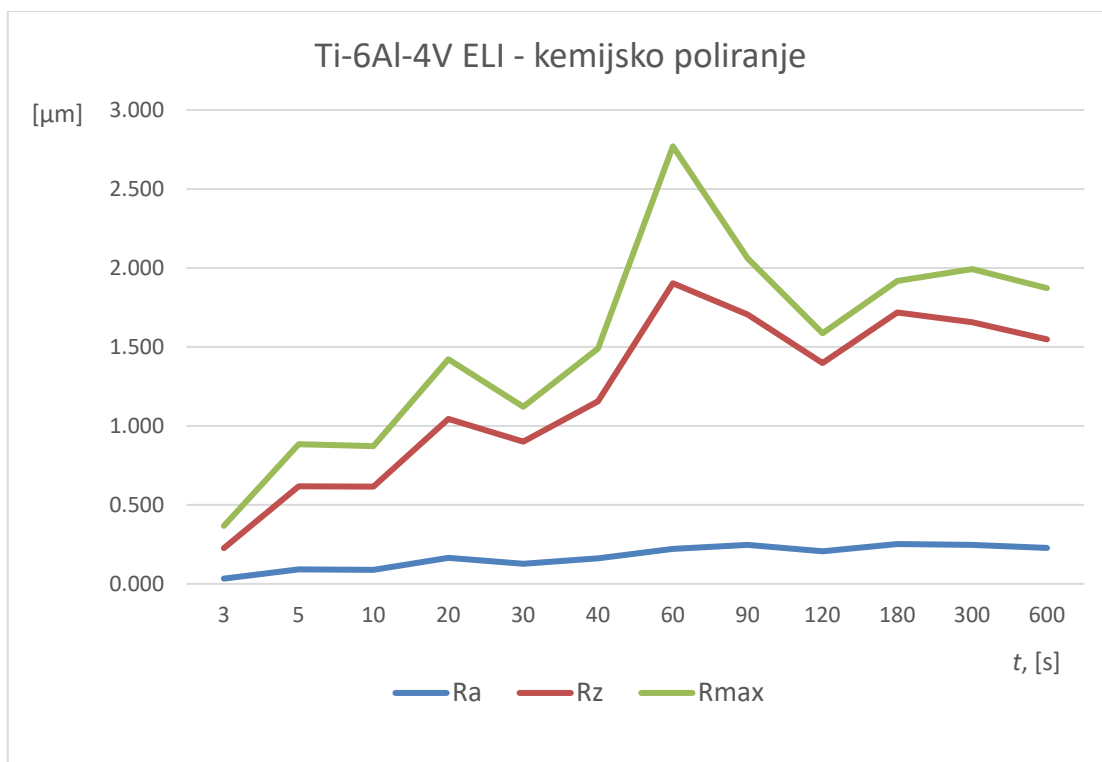
4.2.1. Mjerenje hrapavosti

Izmjerene vrijednosti amplitudnih parametara hrapavosti površina uzoraka, za različita vremenska trajanja kemijskog poliranja, prikazani su u Tablica 7.

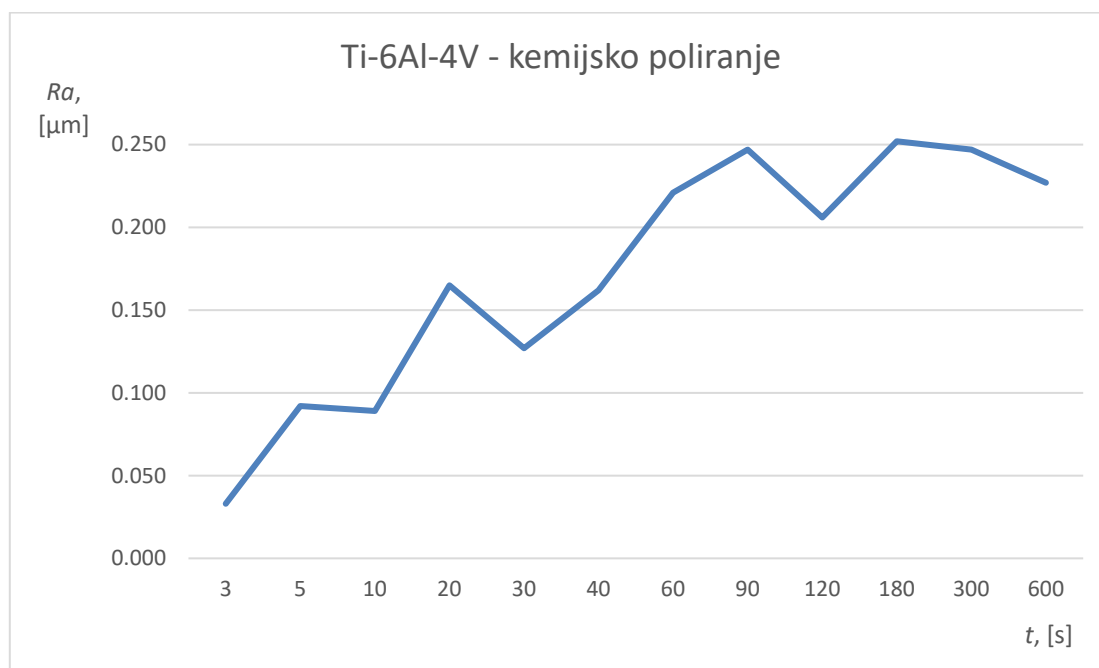
Tablica 7. Rezultati mjerenja hrapavosti uzoraka titanijeve legure nakon kemijskog poliranja

Uzorak	Vrijeme, t [s]	$\bar{x}$			s			R		
		R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]
T5	3	0,033	0,226	0,367	0,006	0,040	0,223	0,014	0,102	0,596
T9	5	0,092	0,618	0,884	0,012	0,090	0,165	0,037	0,269	0,441
T8	10	0,089	0,616	0,872	0,013	0,064	0,123	0,037	0,153	0,318
T10	20	0,165	1,044	1,422	0,024	0,134	0,248	0,063	0,343	0,725
T11	30	0,127	0,900	1,121	0,017	0,078	0,124	0,047	0,179	0,341
T12	40	0,162	1,156	1,490	0,021	0,143	0,248	0,058	0,402	0,658
T13	60	0,221	1,903	2,770	0,041	0,358	0,619	0,113	0,861	1,740
T14	90	0,247	1,705	2,061	0,020	0,242	0,476	0,053	0,628	1,232
T3	120	0,206	1,398	1,586	0,020	0,104	0,259	0,060	0,318	0,739
T4	180	0,252	1,718	1,918	0,019	0,127	0,113	0,053	0,397	0,334
T6	300	0,247	1,656	1,993	0,008	0,083	0,142	0,020	0,207	0,398
T7	600	0,227	1,548	1,872	0,008	0,072	0,138	0,021	0,187	0,391

Promjene amplitudnih parametara hrapavosti u ovisnosti o vremenima trajanja kemijskog poliranja prikazane su dijagramima na slikama 33 i 34.

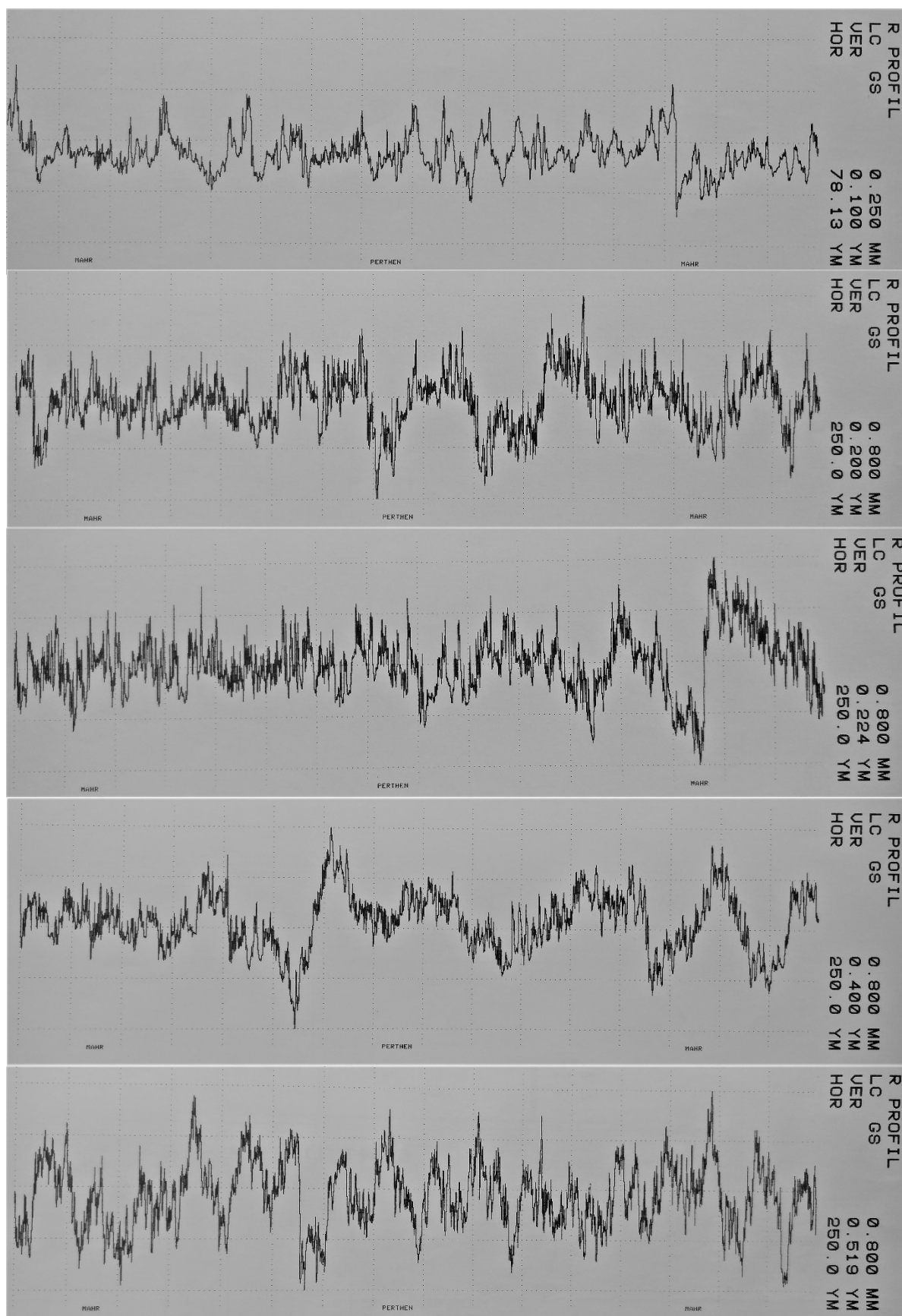


Slika 33. Promjene parametara hrapavosti u ovisnosti o trajanju kemijskog poliranja



Slika 34. Vrijednost parametra Ra u ovisnosti o trajanju kemijskog poliranja

Iz rezultata je vidljivo kako hrapavost postupno raste s produljenjem trajanja kemijskog nagrivanja. Slika 35 prikazuje karakteristične profile hrapavosti za uzorke T5, T9, T8, T10 i T14.



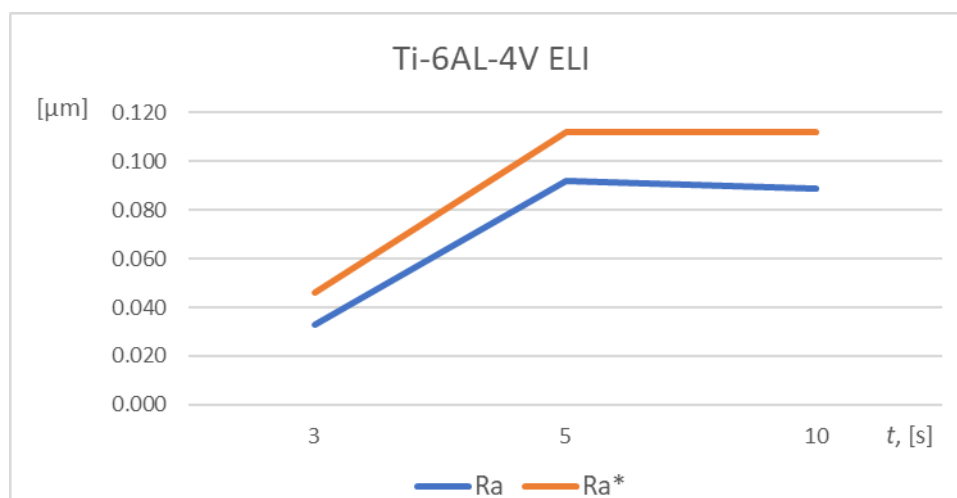
Slika 35. Profili hrapavosti uzoraka nakon kemijskog poliranja, redom odozgo: T5, T9, T8, T10 i T14

Uzevši u obzir uobičajene vrijednosti hrapavosti površine ortopedskih implantata za ležajne kontakte (3.1.2) te imajući na umu činjenicu da nanošenjem PACVD TiN prevlake hrapavost raste (R_a za barem 35 %, R_z i R_{max} za čak 100-200 %) [55, 60], iz prethodnog eksperimenta kemijskog poliranja površine izabrana su samo tri vremena trajanja koja zadovoljavaju uobičajenu polaznu hrapavost materijala prije prevlačenja. Ta su kemijska poliranja (u vremenima trajanja od 3, 5 i 10 sekundi) ponovljena, a zatim im je izmjerena hrapavost. Uzorcima su dodijeljene nove oznake. U nastavku slijedi tablica s izmjerenim vrijednostima hrapavosti za različita vremena trajanja kemijskog poliranja.

Tablica 8. Izmjerene vrijednosti hrapavosti Ti-6Al-4V ELI nakon ponovljenog kemijskog poliranja

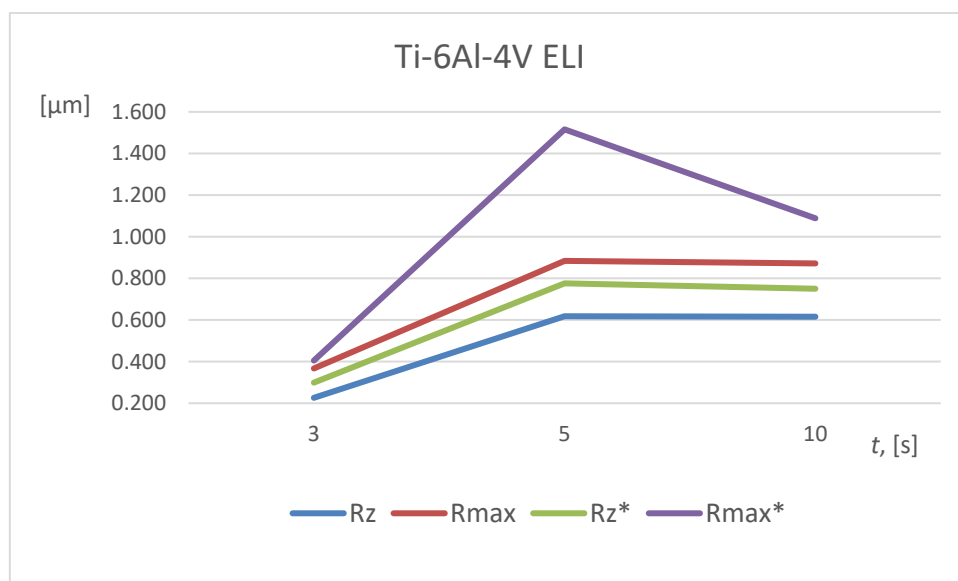
Uzorak	Vrijeme, t [s]	$\bar{x}$			s			R		
		R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]
T15	3	0,046	0,299	0,405	0,003	0,035	0,099	0,009	0,096	0,276
T16	5	0,112	0,776	1,516	0,045	0,274	0,988	0,122	0,766	2,701
T17	10	0,112	0,750	1,089	0,041	0,218	0,421	0,106	0,606	1,194

Iako je postupak kemijskog poliranja proveden u istim uvjetima, rezultati mjerenja hrapavosti pokazuju primjetno odstupanje. Mogući razlog za takav ishod je nedovoljno pažljiva mehanička priprema uzoraka. U nastavku je prikazana usporedba dobivenih rezultata mjerenja hrapavosti za prvo kemijsko poliranje i za drugo kemijsko poliranje (slike 36 i 37).



Slika 36. Usporedba vrijednosti R_a za prvo i drugo kemijsko poliranje

Oznake R_a^* , R_z^* i R_{max}^* predstavljaju izmjerene vrijednosti amplitudnih parametara hrapavosti nakon ponovljenog postupka kemijskog poliranja.



Slika 37. Usporedba vrijednosti R_z i R_{max} za prvo i drugo kemijsko poliranje

Ista metoda kemijskog poliranja nije se mogla provesti za uzorke kobalt-krom legure ASTM F1537. Naime, navedena legura pokazala se iznimno otpornom na vodenu otopinu dušične i fluorovodične kiseline ($HNO_3 + HF$) pri sobnoj temperaturi.



Slika 38. Oprema za elektropoliranje

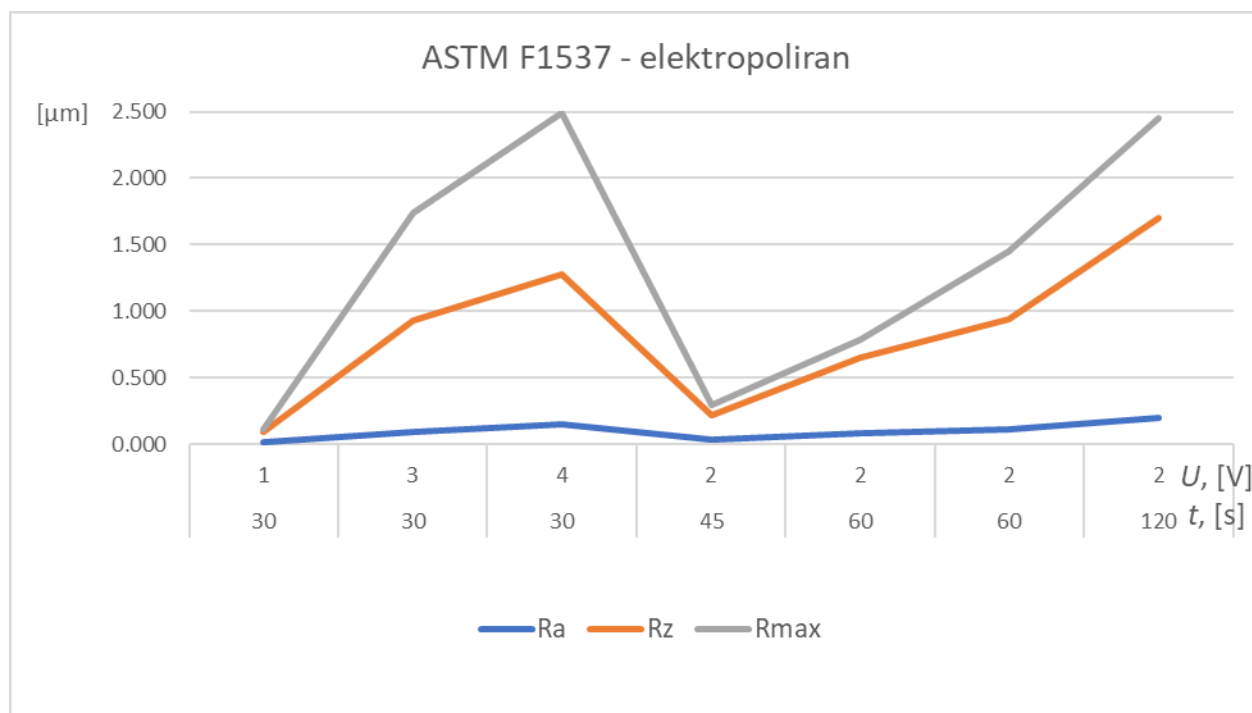
Također bezuspješni bili su pokušaji kemijskog nagrizanja u 10 % oksalnoj kiselini; zatim u 30 % vodikovom peroksidu; otopini 30 % vodikovog peroksida i 3 % klorovodične kiseline; u nitalu; u otopini sumporne, dušične i klorovodične kiseline pri sobnoj temperaturi. Rezultata nije bilo niti nagrizanjem u *Murakamijevoj* otopini ($[K_3Fe(CN)_6] + KOH + H_2O$) [61].

Stoga su uzorci ASTM F1537 legure podvrgnuti elektrokemijskom poliranju u 10 % oksalnoj kiselini pod različitim naponima i vremenima trajanja elektrokemijskog poliranja. Slika 38. prikazuje opremu za elektrokemijsko poliranje (nagrizanje) koja se sastoji od spremnika i izvora električne struje. Tablica prikazuje rezultate izmjerenih hrapavosti uzoraka za različite parametre (napone i vremena) elektrokemijskog poliranja površine.

Tablica 9. Izmjerene vrijednosti hrapavosti ASTM F1537 nakon elektropoliranja

Uzorak	Vrijeme, t [s]	U , [V]	$\bar{x}$			s			R		
			R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]
C3	30	1	0,016	0,089	0,108	0,004	0,017	0,014	0,013	0,044	0,037
C8	30	3	0,096	0,935	1,743	0,066	0,504	1,165	0,169	1,339	2,910
C1	30	4	0,149	1,278	2,488	0,060	0,557	1,323	0,166	1,418	3,067
C9	45	2	0,031	0,217	0,298	0,002	0,015	0,011	0,005	0,036	0,029
C4	60	2	0,082	0,653	0,785	0,009	0,068	0,108	0,024	0,156	0,240
C6	60	2	0,109	0,940	1,455	0,013	0,177	0,351	0,034	0,479	0,803
C5	120	2	0,200	1,701	2,451	0,031	0,414	1,141	0,087	1,083	2,963

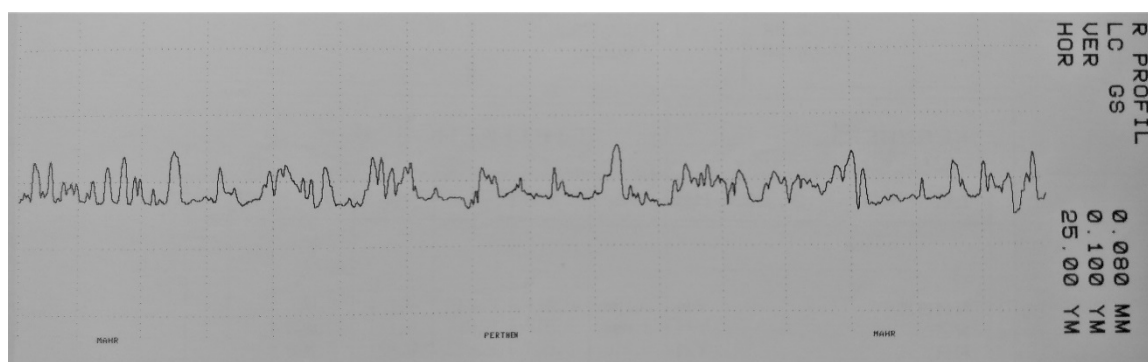
Iz tablice je vidljivo da izmjerene vrijednosti imaju velika odstupanja i nemaju trend. Usporedba dobivenih rezultata grafički je prikazana na slici 39.



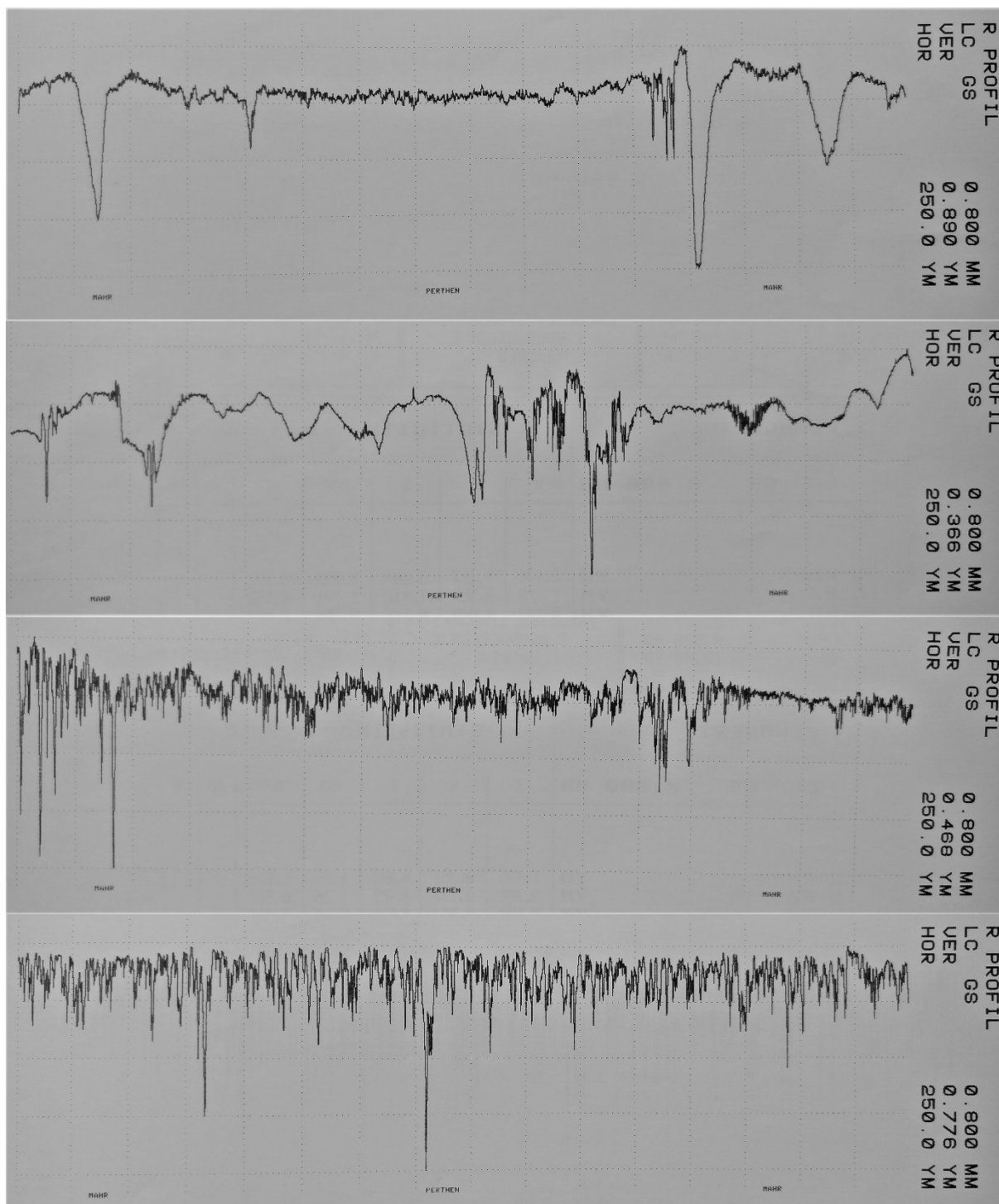
Slika 39. Usporedba vrijednosti amplitudnih parametara hrapavosti za različita vremena i napone elektropoliranja uzoraka legure ASTM F1537

Na slici 39. vidljivo je kako promjena napona znatno više utječe na promjenu parametara hrapavosti površine (u najvećoj mjeri na R_{max}), nego vrijeme trajanja. Međutim, tijekom samom postupka elektropoliranja vrlo je teško bilo namjestiti parametre koji bi odgovarali leguri uzoraka. Razlog tomu je izvor električne struje na kojem je gotovo nemoguće namjestiti stalnu struju niskih vrijednosti napona (1-2 V), zbog nedovoljne rezolucije analognih instrumenata. Već na makroskopskoj analizi uzoraka bilo je jasno da su uzorci ili nedovoljno polirani ili prenagriženi.

Slika 40 i slika 41 prikazuju profile hrapavosti neuspješno elektropoliranih površina.



Slika 40. Profil hrapavosti uzorka C3 nakon elektropoliranja



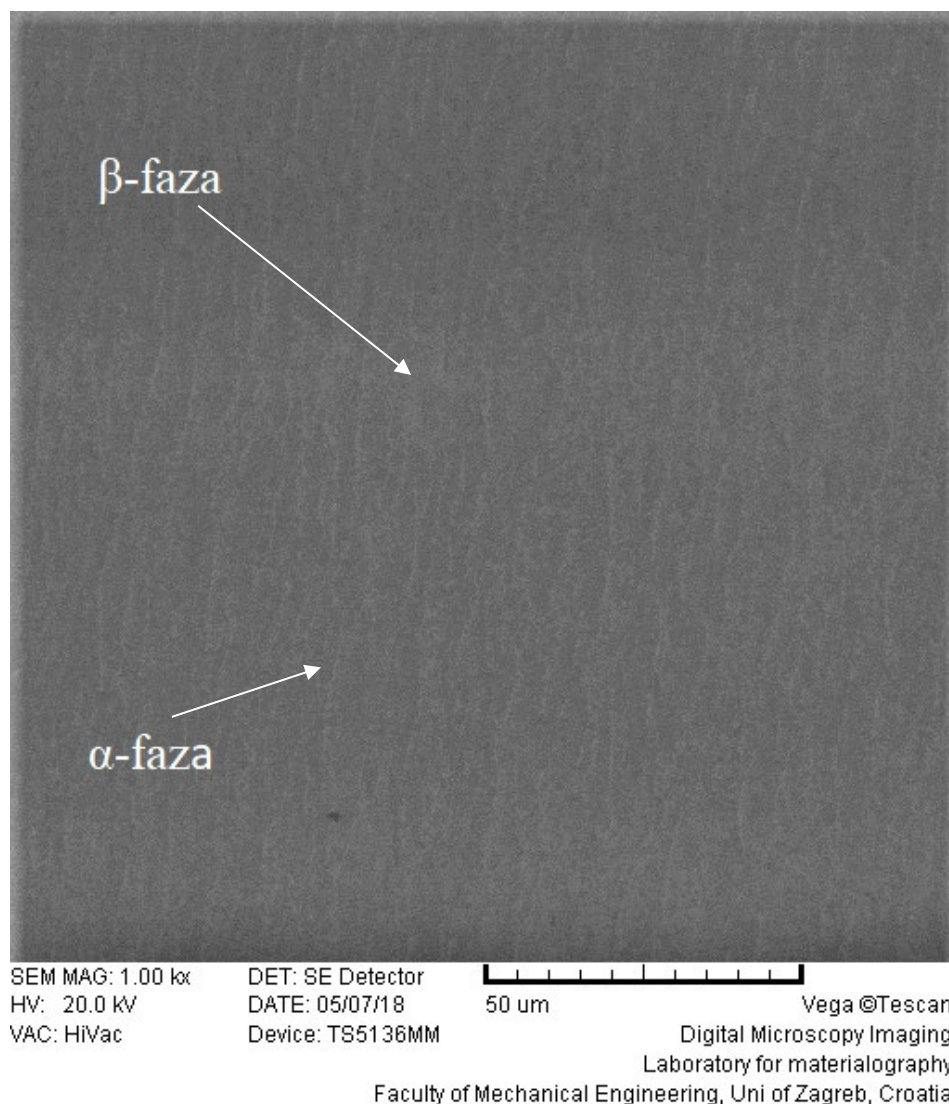
Slika 41. Profili hrapavosti uzoraka C8, C1, C6 i C5 nakon elektropoliranja (redom odozgo)

Na slikama 40. i 41. vidljive su neujednačeni i neuredni profili hrapavosti površina nagriženih uzoraka. Iako relativno niske vrijednosti parametra R_a u Tablica 9. izgledaju prihvatljivo, slike profila hrapavosti i vrijednosti parametara R_z i R_{max} pokazuju kako hrapavosti površina imaju vrlo velika i skokovita odstupanja. Na slikama su vidljivi iznimno duboki dolovi te visoki vrhovi profila.

Upravo je ovaj slučaj dobar primjer kako za karakterizaciju hrapavosti površine parametar R_a ne govori gotovo ništa o uređenosti površine te ne daje informaciju o tome je li vrijednost R_a rezultat jačeg utjecaja pojave dolova ili vrhova na samoj površini uzoraka. Zbog toga je vrlo važno u analizu uključiti i parametre R_z i R_{max} .

4.3. SEM analiza površina

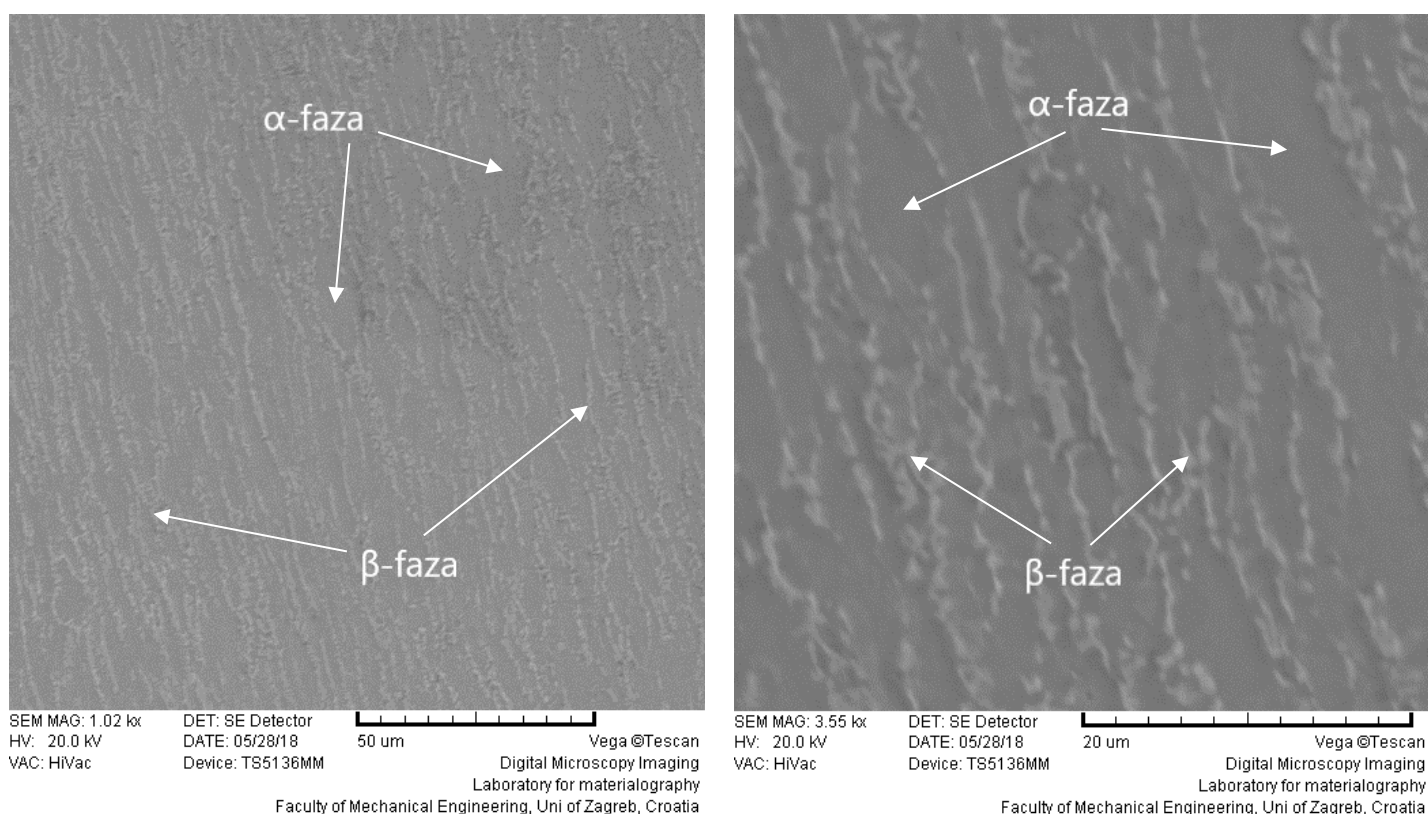
Površine ispitnih uzoraka su snimljene na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) u Laboratoriju za materijalografiju FSB-a, nakon mehaničke obrade postupkom C te nakon provedbe postupaka (elektro)kemijskih poliranja. Slika 42. prikazuje površinu uzorka Ti-6Al-4V ELI nakon mehaničke pripreme postupkom C.



Slika 42. SEM snimka mehanički (C) pripremljene površine uzorka Ti-6Al-4V ELI legure

Na slici je vidljiva fina struktura, male hrapavosti, koja se sastoji od α i β -faza. Jasno su vidljivi precipitanti β -faze (svjetlija područja) u matrici α -faze (tamnija područja). Primjetna je blaga usmjerenost kristalnih zrna na koja je posljedica procesa dobivanja poluproizvoda, odnosno valjanja šipki iz kojih su uzorci za ova ispitivanja izrezani.

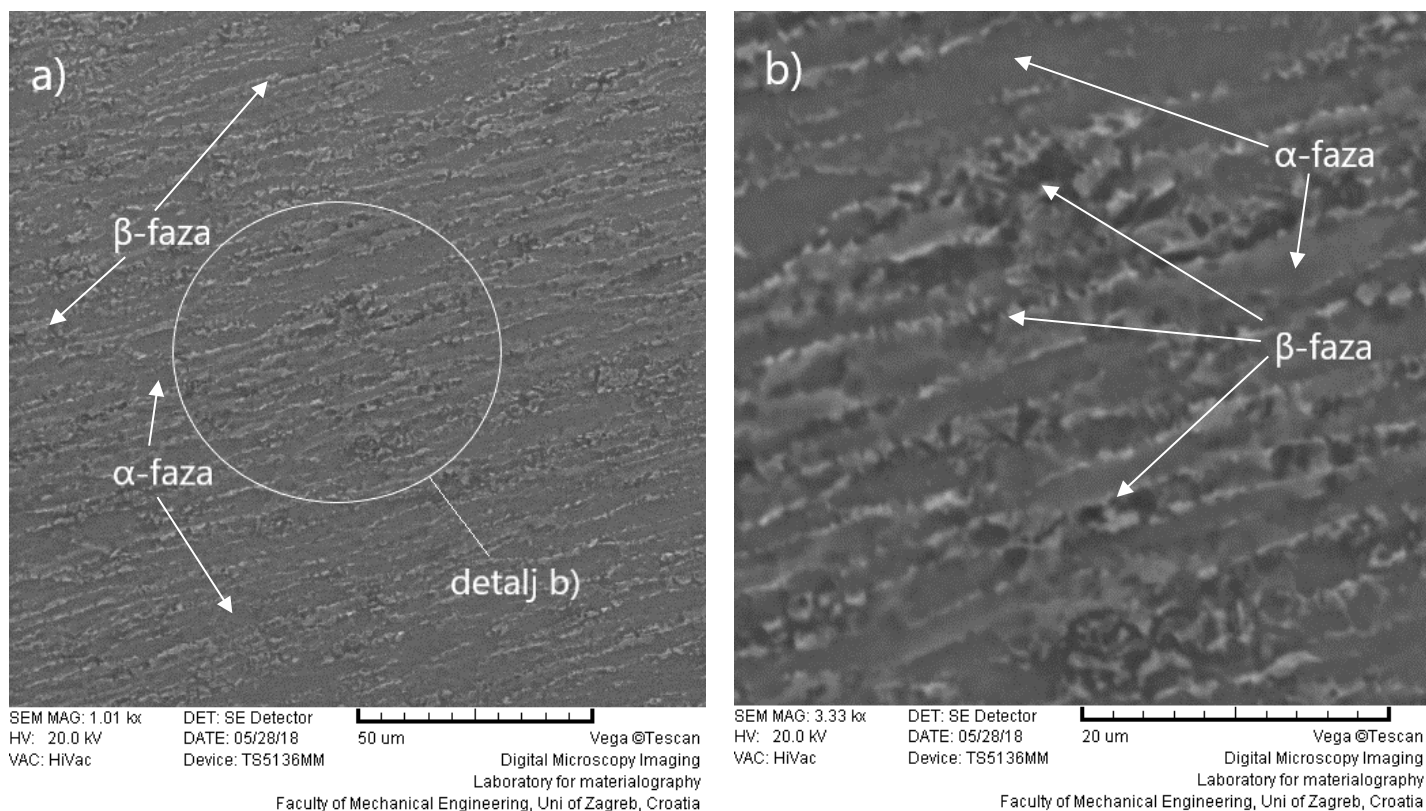
Na slici prikazana je mikrostruktura površine uzorka T5, Ti-6Al-4V ELI legure nakon kemijskog poliranja u trajanju od 3 sekunde, a na slici mikrostruktura nakon 20 sekundi nagrizanja.



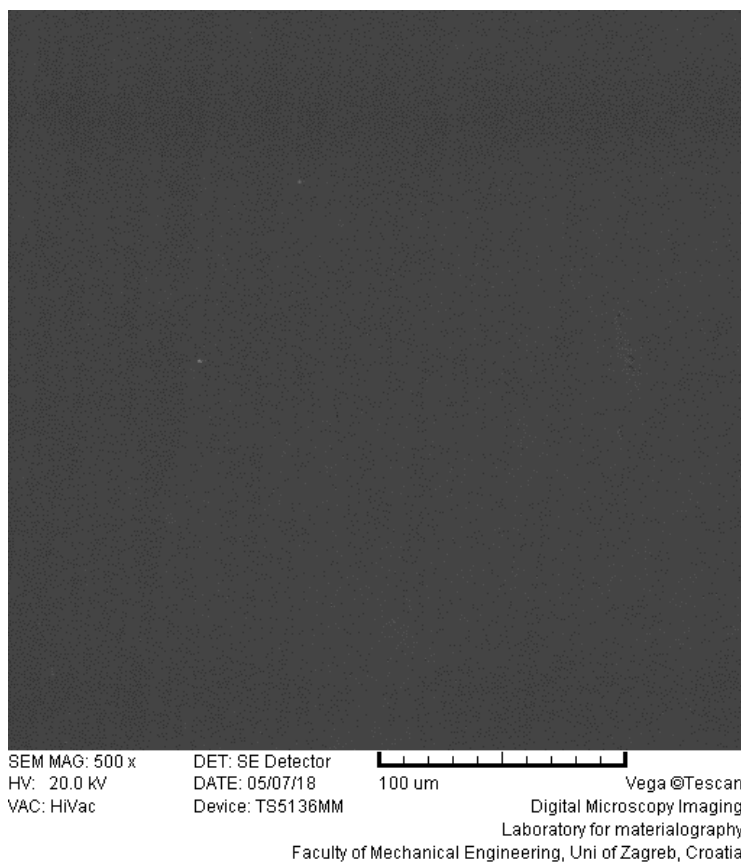
Slika 43. a) SEM snimka nakon 3 sekunde kemijskog poliranja površine uzorka T5, Ti-6Al-4V ELI legure pri povećanju 1020 $\times$, b) pri povećanju 3550 $\times$

Na slici 43. vidljiva je izraženija mikrostruktura, tj. izraženija β -faza (svjetlija) i nešto hrapavija površina u odnosu na polazno stanje sa slici 42.

Slika 44. prikazuje mikrostrukturu i snimku površine uzorka T10 nakon 20 sekundi kemijskog nagrizanja. Vidljiva je izraženija, povećana hrapavost te vrlo izraženi precipitanti β -faze u prilično razorenom, nagriženom stanju α -faze.

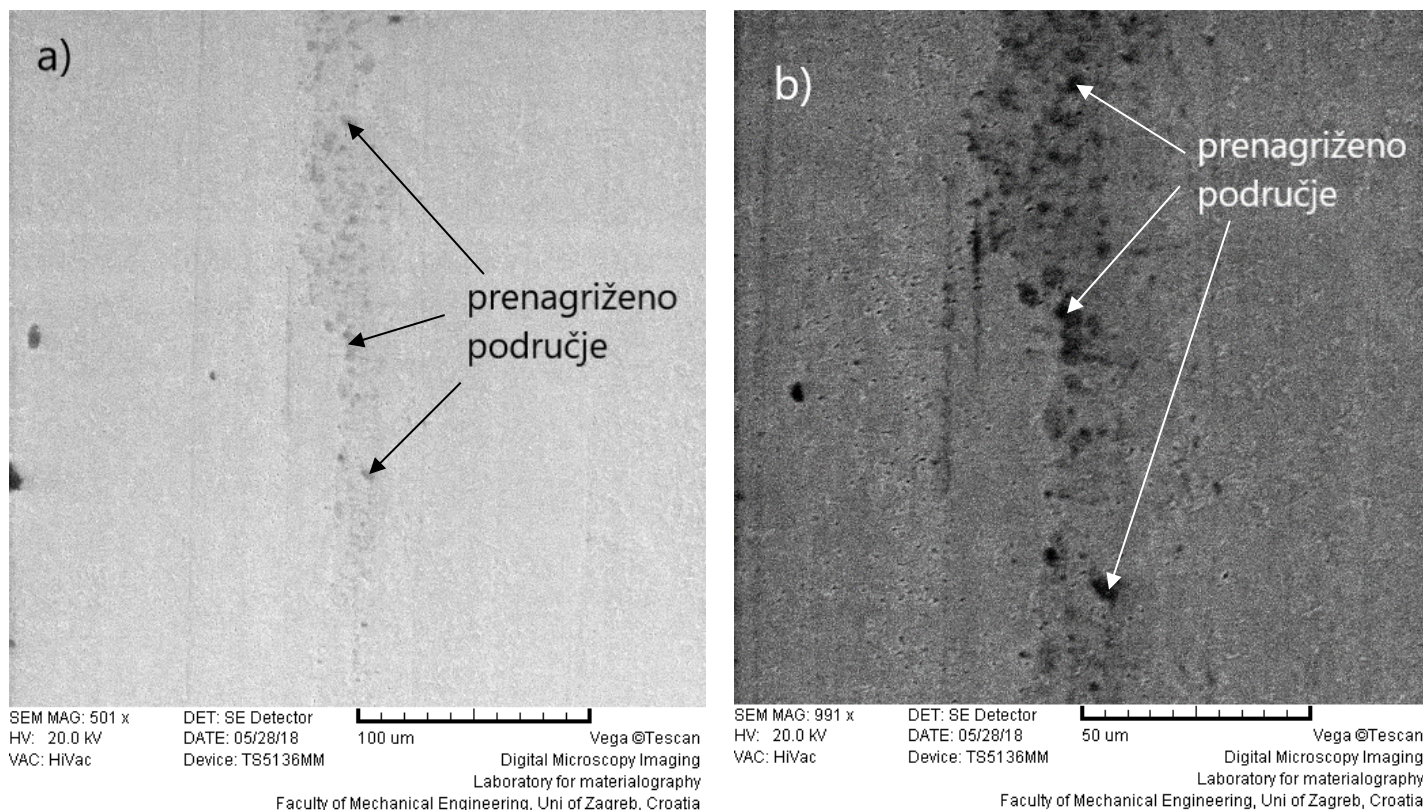


Slika 44. a) SEM snimka nakon 20 sekundi kemijskog poliranja površine uzorka T10, Ti-6Al-4V ELI legure, b) detalj



Slika 45. SEM snimka mehanički (C) pripremljene površine uzorka ASTM F1537 legure

Slika 45. prikazuje površinu uzorka ASTM F1537 nakon mehaničke pripreme postupkom C. Prema vrijednostima parametara hrapavosti iz tablice 6 (koje su iznimno niske), jasno je da je površina postupkom C pripremljenog uzorka veoma glatka, stoga se na SEM snimci gotovo ništa ne vidi. Površine uzoraka snimljene su i nakon elektropoliranja (elektronagrizanja) te su prikazane slikom 46.



Slika 46. a) SEM snimka nakon elektrokemijskog poliranja površine uzorka C3, ASTM F1537 legure, 30 sekundi pri 1 V pri povećanju 501×, b) pri povećanju 991×

Na slici 46. prikazana je nagrižena (razorena) površina uzorka C3 kobalt-krom legure ASTM F1537 koja je po izmjerenim vrijednostima parametara hrapavosti (Tablica 9) imala najbolje rezultate. Međutim, na SEM snimci vidljivo je nagrivanjem razoreno područje (nalikuju na rupičastu koroziju), što još jednom potvrđuje kako postupak elektropoliranja nije bio uspješan te je došlo do pretjeranog nagrivanja pojedinih područja i time do neujednačene hrapavosti površine.

5. ZAKLJUČAK

U svrhu provjere utjecaja parametara nagrizanja na promjenu parametara hrapavosti površine medicinskih legura, s ciljem postizanja što kvalitetnije pripremljene površine za PACVD prevlačenje TiN-om, provedena su mjerenja hrapavosti nakon mehaničke obrade te nakon kemijskog i elektrokemijskog nagrizanja uzoraka.

Na temelju provedenih ispitivanja i pri tom dobivenih rezultata, te nakon analize istih, može se zaključiti sljedeće:

- Mehaničko poliranje površine uvelike doprinosi smanjenju svih parametara hrapavosti, do čak 90 %,
- Parametri hrapavosti površine titanijeve legure Ti-6Al-4V ELI ovisni su o vremenu trajanja kemijskog poliranja/nagrizanja, duljim trajanjem nagrizanja hrapavost raste,
- Kobalt-krom legura ASTM F1537 iznimno je otporna na djelovanje kiselina pri sobnoj temperaturi,
- Parametri hrapavosti površine kobalt-krom legure ASTM F1537 su ovisni o vremenu trajanja elektrokemijskog poliranja/nagrizanja, ali više su ovisni o promjeni napona (povećanjem napona hrapavost znatno više raste, nego produljenjem trajanja nagrizanja),
- Za karakterizaciju hrapavosti površine prije postupka prevlačenja, osim parametra R_a - srednjeg aritmetičkog odstupanja apsolutne vrijednosti ordinate na profilu hrapavosti unutar referentne dužine l_r – potrebno je u obzir uzeti i parametre najviših vrhova i najdubljih dolova R_z , R_{max} , R_p , R_v , kako bi se mogle saznati informacije o uređenosti površine.

LITERATURA

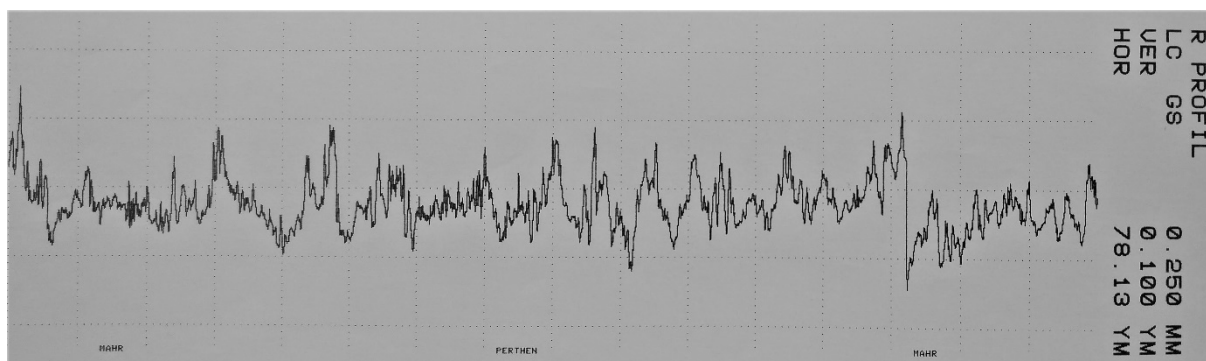
- [1] *Introduction to Biomaterials in Orthopaedic Surgery*: Biomaterials in Orthopedic Surgery, ASM International, 2009.
- [2] <http://didier-chantier.com/wp-content/uploads/2018/09/Skeleton-System-Of-Human-Body-Awesome-Websites-Create-Photo-Gallery-For-Website-With-Skeleton-System-Of-Human-Body.jpg> (10.10.2018.)
- [3] Skupina autora: *Biomaterijali*, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2010.
- [4] Santos, V., Brandalise, R. N., Savaris, M.: *Engineering of Biomaterials*, Chapter 2, Metallurgy and Materials Engineering, 2017.
- [5] Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E.: *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, 2004.
- [6] <http://rediscoveryourgo.blob.core.windows.net/v2-img/hipallergy.jpg> (14.10.2018.)
- [7] <https://endoproteza.info/staw-biodrowy/endoprotezoplastyka/> (15.10.2018.)
- [8] <http://hpsociety.info/news/fretting-corrosion.html> (15.10.2018.)
- [9] Boretos, J. W.: *Contemporary Biomaterials*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, (1984)
- [10] https://www.researchgate.net/publication/303369275_Comparison_of_deformation_behavior_of_316L_stainless_steel_and_Ti6Al4V_alloy_applied_in_traumatology (16.10.2018.)
- [11] <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1877056816302079-gr1.jpg> (17.10.2018.)
- [12] Ivušić V.: *Tribologija*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb 1998.
- [13] Grilec K., Jakovljević S., Marić G.: *Tribologija u strojarstvu*, FSB, Zagreb, 2017.
- [14] <https://smaghrabi.wordpress.com/2014/05/07/tribology-in-orthopaedics-i/> (18.10.2018.)
- [15] Jačan, J.: *Ispitivanje svojstva prevlake PACVD TiN na biomedicinskoj leguri ASTM F 1537*, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2017.
- [16] Hin, T. S.: *Engineering Materials for Biomedical Applications*, Biomaterials Engineering and Processing Series, World Scientific Publishing Company, 2004.

- [17] Navarro, M., Michiardi, A., Castaño, O., Planell, J. A.: *Biomaterials, Implants and Tissue Engineering*, The Royal Society Publishing, 2008.
- [18] Ristić, B., Popović, Z., Adamović, D., Devedžić, G.: Izbor biomaterijala u ortopedskoj hirurgiji, Vojnosanitetski preglod, Volumen 67, Broj 10, 847-855, Beograd, 2009.
- [19] Park, J., Lakes, R. S.: *Biomaterials. An Introduction*, Springer, 2010.
- [20] Ćurković, L., Rede, V., Grilec, K., Mulabdić, A.: *HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS OF ALUMINA CERAMICS*, MATRIB 12, Vela Luka, 2007.
- [21] <https://bonesmart.org/wp-content/uploads/2014/08/ceramtec-results.jpg> (20.10.2018.)
- [22] Poitout, D. G.: *Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics*, Springer-Verlag, London, 2016.
- [23] <http://www.biovac.es/wp-content/uploads/2014/11/GEDC1225.jpg> (21.10.2018.)
- [24] http://www.totalplastics.com/assets/0000/8968/Lennite-UHMW_large.jpg (22.10.2018.)
- [25] https://cdn.southampton.ac.uk/assets/imported/transforms/content-block/CB_RImg/8D0095B9E04B478F990DDFE82C1C25B3/endure_ceramic_ball.png_SIA_JPG_fit_to_width_INLINE.jpg (23.10.2018.)
- [26] Shi, D.: *Introduction to biomaterials*, Tsinghua University Press, World Scientific, Beijing, 2006.
- [27] Wong, J. Y., Bronzino, J. D.: *Biomaterials*, CRC Press, 2007.
- [28] Kumić, I.: *Novi postupak difuzijskoga modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate*, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2016.
- [29] <https://1.bp.blogspot.com/-1UgRtMNp1ZU/WGeK0AbCUbI/AAAAAAAAAB60/duSGfesD31ktlW4x3yi8lySXXkMDSU03wCLcB/s640/collage-2016-12-31.png> (25.10.2018.)
- [30] Davis, J. R.: *Handbook of materials for medical devices*, ASM International, 2006.
- [31] <http://apsmaterials.com/wp-content/uploads/2013/06/S1A7667-e1385388222866.jpg> (27.10.2018.)
- [32] Ćorić, D.: *Posebni metalni materijali III. dio*, Nastavna literatura FSB, Zageb, 2018.
- [33] https://www.researchgate.net/profile/Giuseppe_Mazzola/publication/256446663/figure/fig1/AS:297889168412675@1448033720303/Ti-6Al-4V-phase-diagram.png (28.10.2018.)

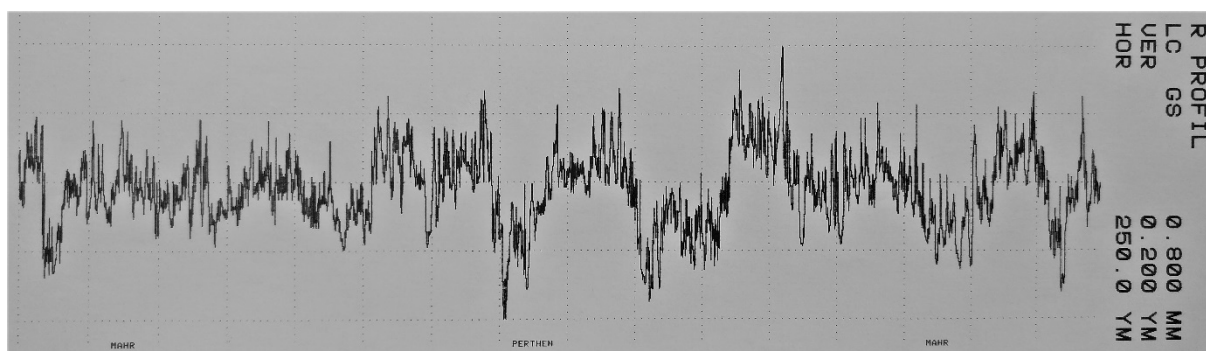
- [34] Niinomi, M.: *Recent Metallic Materials for Biomedical Applications*, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, VOLUME 33A, MARCH 2002—477, Toyohashi
- [35] Venugopalan, R., Wu, M.: *Medical device materials III*, ASM International, 2005.
- [36] <http://www.zimmer.co.uk/content/dam/zimmer-web/images/en-US/medical-professionals/knee/ng-lcck-hero1.png/jcr:content/renditions/cq5dam.thumbnail.319.319.png> (30.10.2018.)
- [37] Cajner, F., Matijević, B., Landek, D.: *Tribologija i inženjerstvo površina*, materijali za predavanja, FSB, Zagreb, 2015.
- [38] Matijević, B., Stupnišek, M.: *Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala*, Zbornik radova znanstveno stručnog skupa s međunarodnim učešćem, Zagreb, 2000.
- [39] Horvat, T.: *Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure Ti6Al4V primjenom prevlake PACVD TiN*, Završni rad, FSB, Zagreb, 2016.
- [40] Eskildsen, S.S., Mathiasen, C., Foss, M.: *Plasma CVD: process capabilities and economic aspects*, Danish Technological Institute, Aarhus, 1999.
- [41] Kovačić, S.: *Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad*, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2015.
- [42] Driver, M.: *Coatings for biomedical applications*, Woodhead Publishing, Philadelphia, 2012.
- [43] Adoberga, E., Podgurskia, V., Peetsalua, P., Linda, L., Miklib, V., Hvizdosc, P., Kulua, P.: *The effect of surface pre-treatment and coating post-treatment to the properties of TiN coatings*, Estonian Journal of Engineering, 2012., 18, 3, 185–192
- [44] Bouzakis, K.D., Michailidisa, N., Hadjiyiannisa, S., Efstathioua, K., Pavlidoub, E., Erkensc, G., Rambadtc, S., Wirthc, I.: *Improvement of PVD coated inserts cutting performance, through appropriate mechanical treatments of substrate and coating surface*, Surface and Coatings Technology, 146–147, 2001., 443–450
- [45] Esih, I., Dugi, Z.: *Tehnologija zaštite od korozije II*, Zagreb, 1992.
- [46] <https://www.kemet.co.uk/images/blog/polishing-specimens.jpg> (10.11.2018.)
- [47] Katedra za mjerenje i kontrolu: *Ispitivanje hrapavosti tehničkih površina*, Podloge za predavanje, FSB, Zagreb, 2015.
- [48] Grilec, K., Jakovljević, S., Ivušić, V., Franz, M.: *MATERIJALI I – 2.dio TRIBOLOGIJA*, Podloge za predavanja, FSB, Zagreb, 2006.

- [49] Wang, A. Polineni, V. K., Stark, C., and Dumbleton, J. H.: *Effect of Femoral Head Surface Roughness on the Wear of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Acetabular Cups*, The Journal of Arthroplasty, Vol. 13, No. 6, 1998.
- [50] Liu, C., Bi, Q., Matthews, A.: *Tribological and electrochemical performance of PVD TiN coatings on the femoral head of Ti–6Al–4V artificial hip joints*, Surface and Coatings Technology, 163–164, 2003., 597–604
- [51] Eberhardt, A.W., McKee, R.T., Cuckler, J.M., Peterson, D.W., Beck, P.R., Lemons, J.E: *Surface Roughness of CoCr and ZrO₂ Femoral Heads with Metal Transfer, A Retrieval and Wear Simulator Study*, Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Biomaterials, Volume 2009, Article ID 185456, 6 pages
- [52] <https://www.coringroup.com/legacy/images/uploads/475.jpg> (15.11.2018.)
- [53] 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.
- [54] Turkana, U., Ozturkb, O., Erogluc, A. E.: *Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material*, Surface & Coatings Technology 200, 2006., 5020 – 5027
- [55] Čulina, R.: *Utjecaj nitriranja titanijeve legure Ti6Al4V na svojstva PACVD prevlake TiCN*, Završni rad, FSB, Zagreb, 2018.
- [56] ISO 4287:1997 Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method — Terms, definitions and surface texture parameters
- [57] ISO 4288:1996 Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method — Rules and procedures for the assessment of surface texture
- [58] ISO 3274:1996 Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Nominal characteristics of contact (stylus) instruments
- [59] *Metallographic preparation of titanium*, Struers Manual, Denmark, 2016.
- [60] Bogdanić, D.: *Utjecaj postupaka prevlačenja na integritet površine Ti6Al4V legure za primjenu u medicini*, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2017.
- [61] <http://www.steeldata.info/etch/demo/list/co.html> (30.05.2018.)

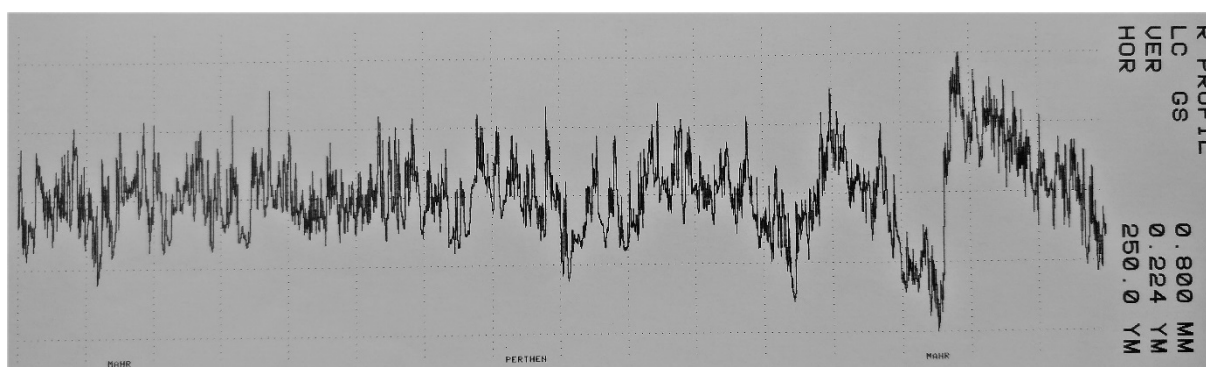
PRILOZI



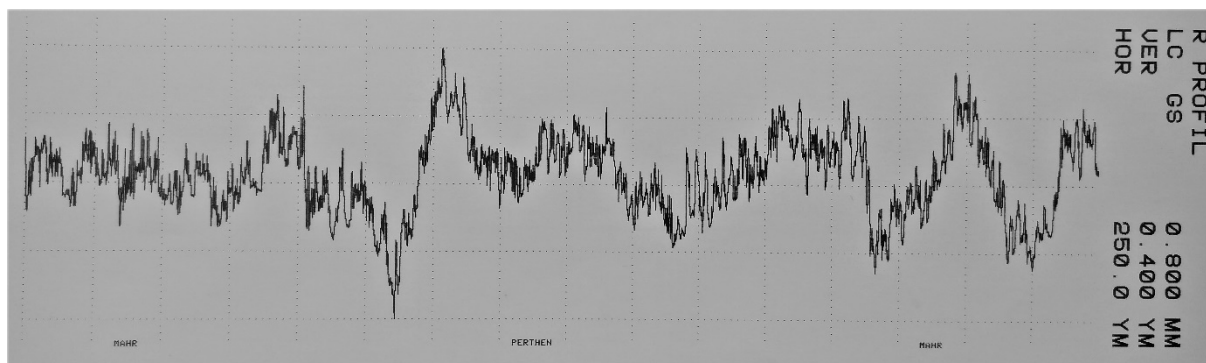
Slika P1. Profil hrapavosti uzorka T5



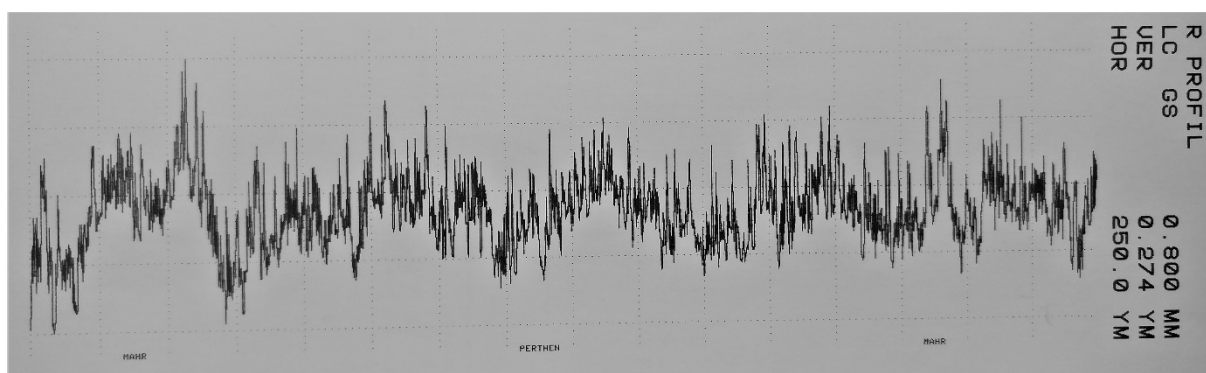
Slika P2. Profil hrapavosti uzorka T9



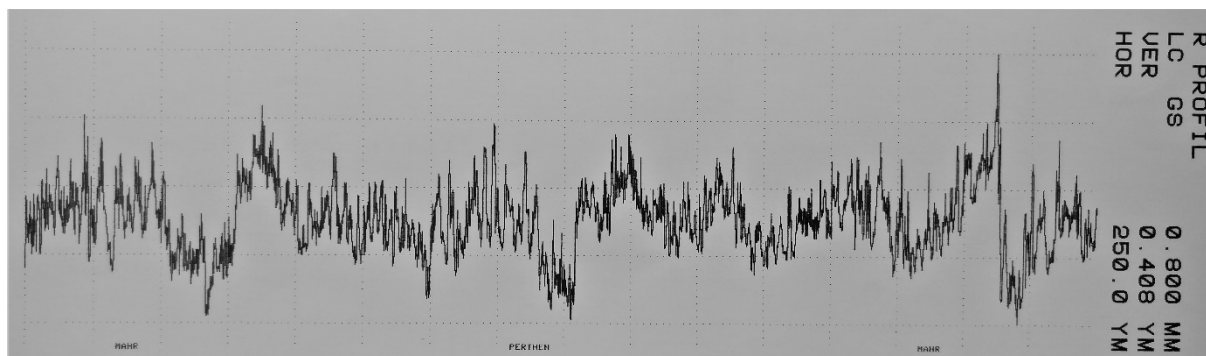
Slika P3. Profil hrapavosti uzorka T8



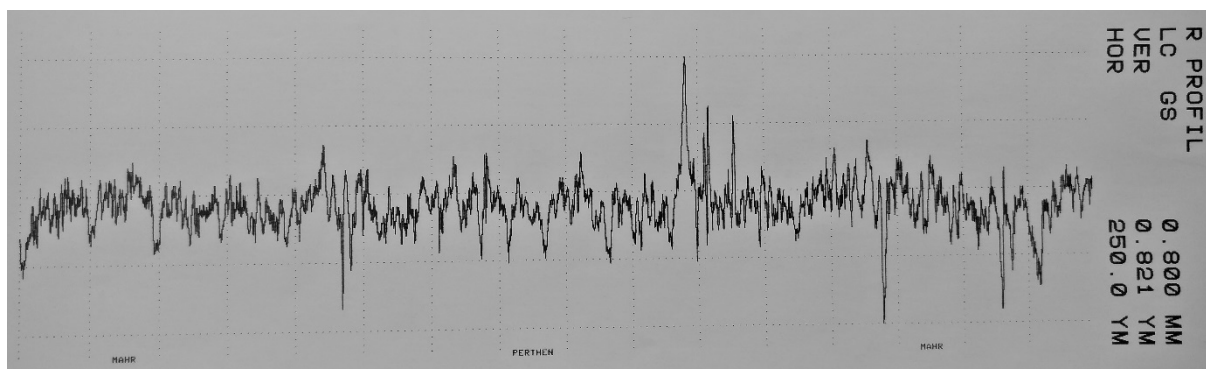
Slika P4. Profil hrapavosti uzorka T10



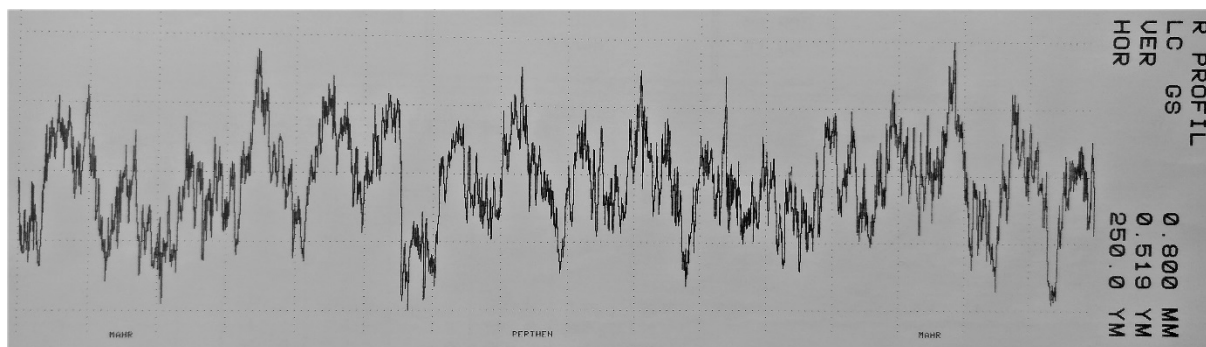
Slika P5. Profil hrapavosti uzorka T11



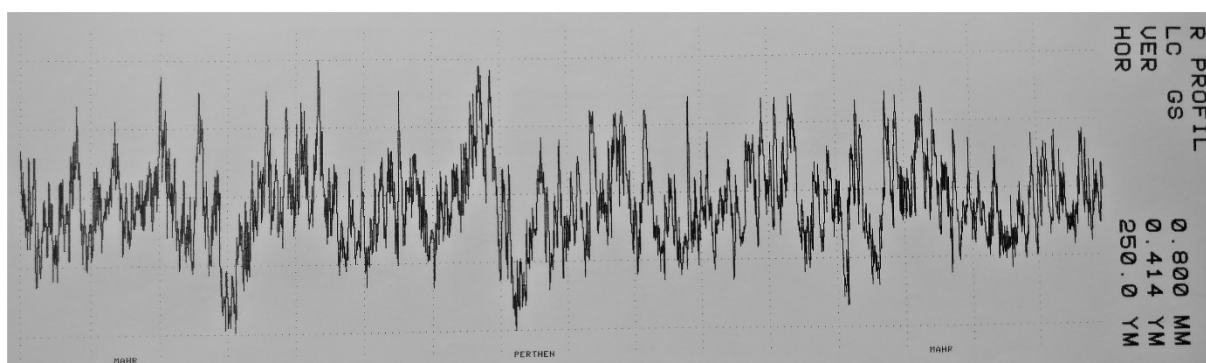
Slika P6. Profil hrapavosti uzorka T12



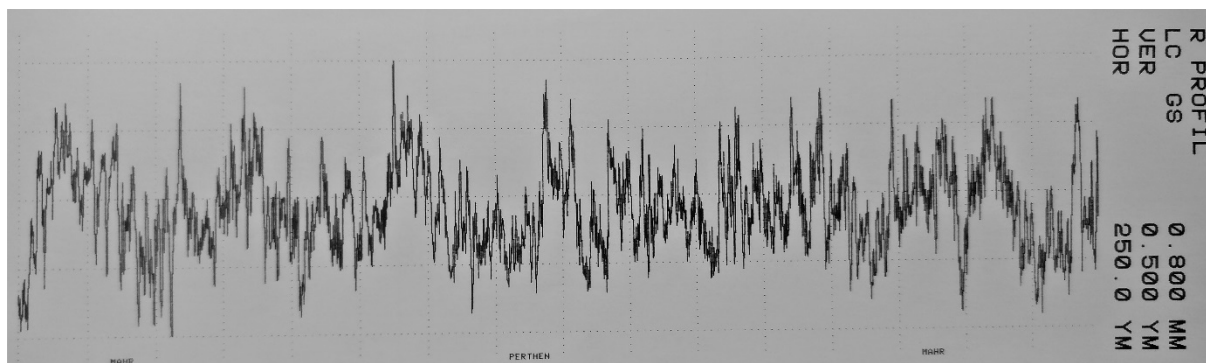
Slika P7. Profil hrapavosti uzorka T13



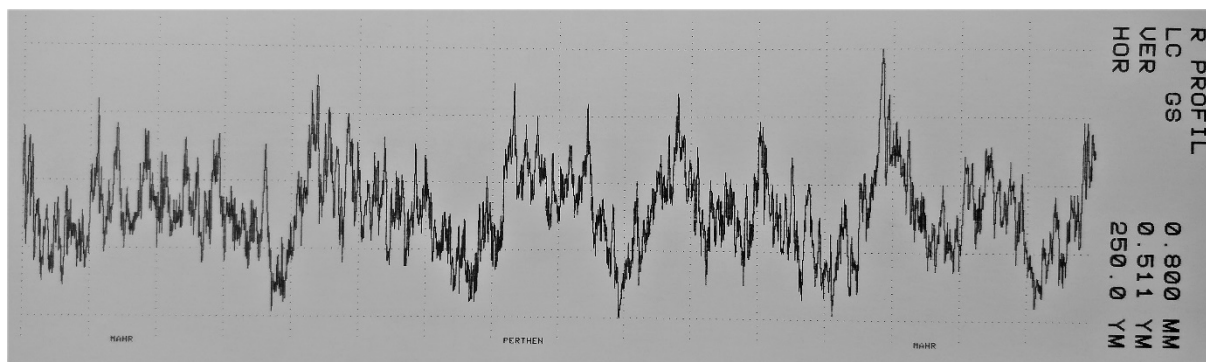
Slika P8. Profil hrapavosti uzorka T14



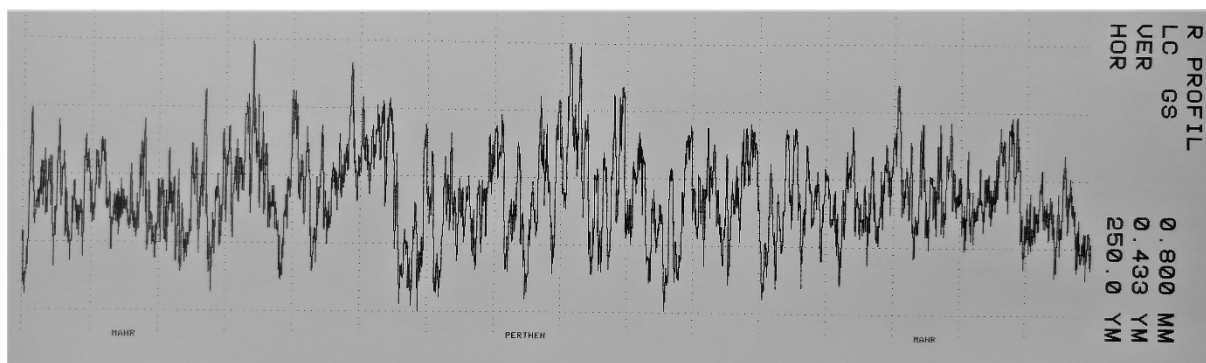
Slika P9. Profil hrapavosti uzorka T3



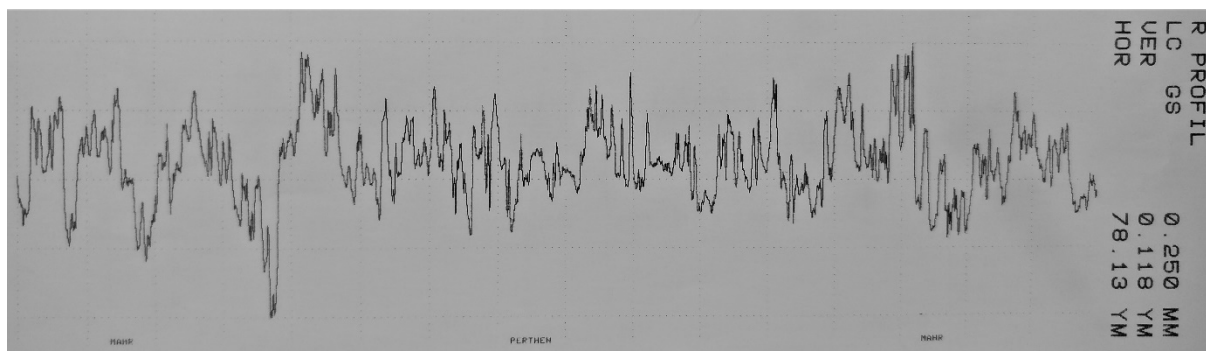
Slika P10. Profil hrapavosti uzorka T4



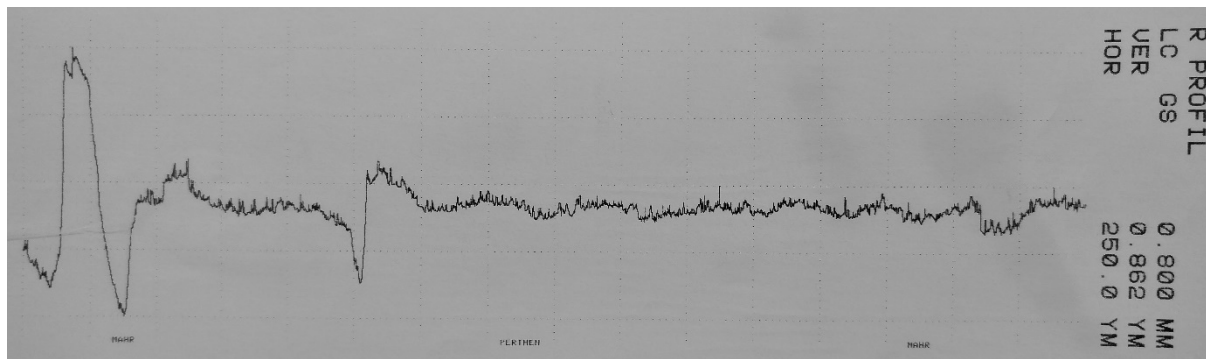
Slika P11. Profil hrapavosti uzorka T6



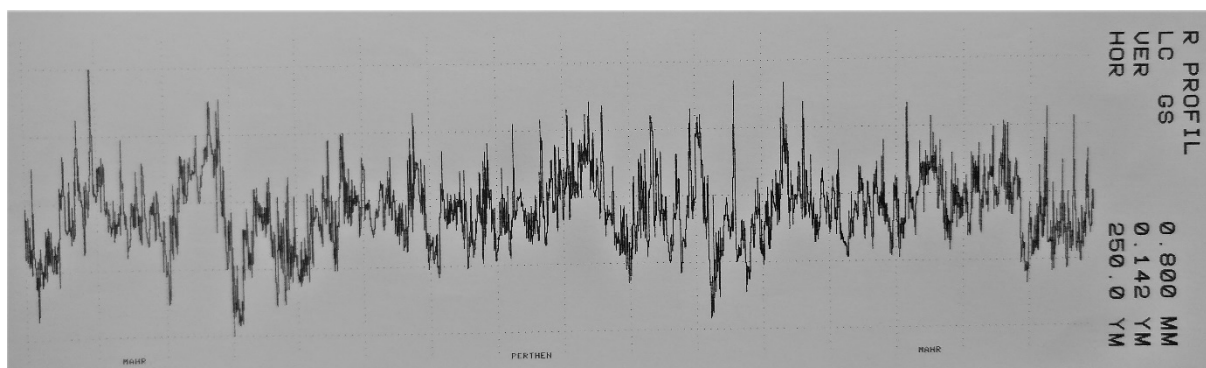
Slika P12. Profil hrapavosti uzorka T7



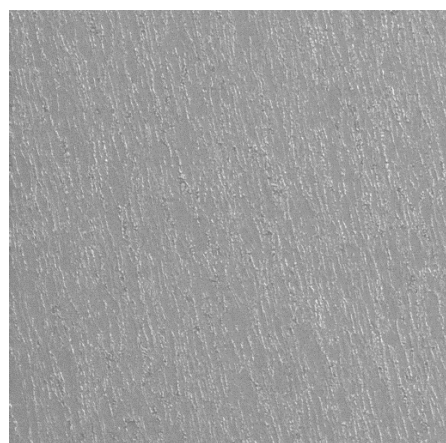
Slika P13. Profil hrapavosti uzorka T15



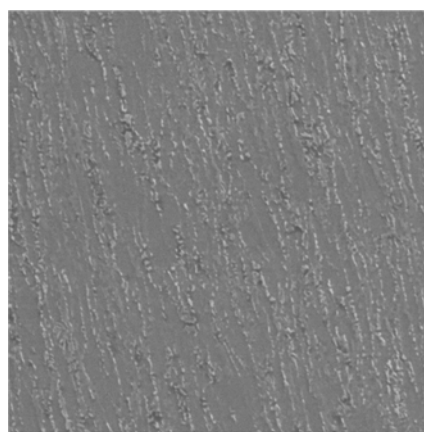
Slika P14. Profil hrapavosti uzorka T16



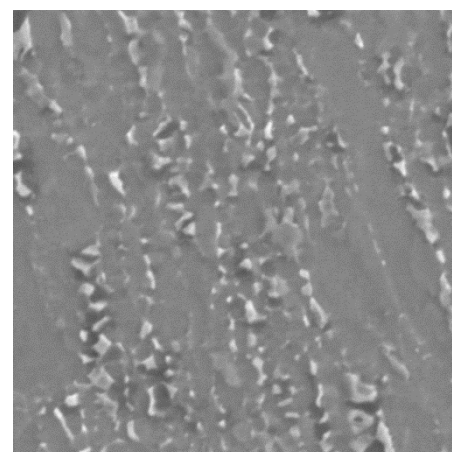
Slika P15. Profil hrapavosti uzorka T17



SEM MAG: 505 x
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 05/28/18
Device: TS5136MM
100 μm
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

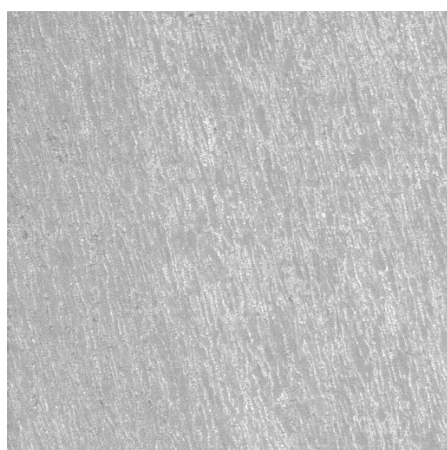


SEM MAG: 1.03 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 05/28/18
Device: TS5136MM
50 μm
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

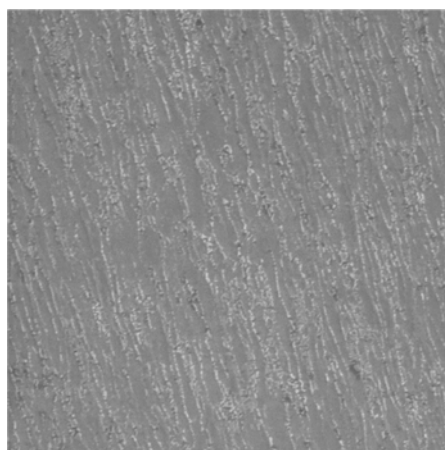


SEM MAG: 3.40 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 05/28/18
Device: TS5136MM
20 μm
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

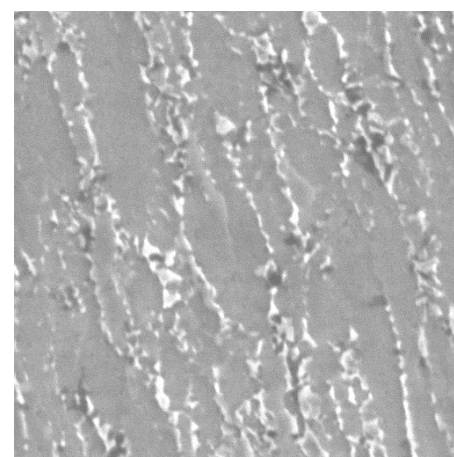
Slika P16. SEM snimke uzorka T8



SEM MAG: 500 x
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 05/28/18
Device: TS5136MM
100 μm
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography

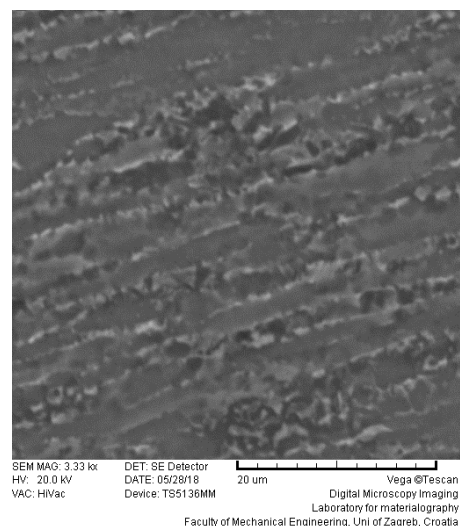
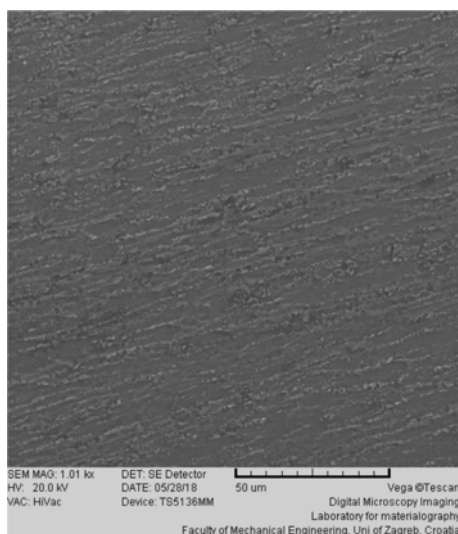
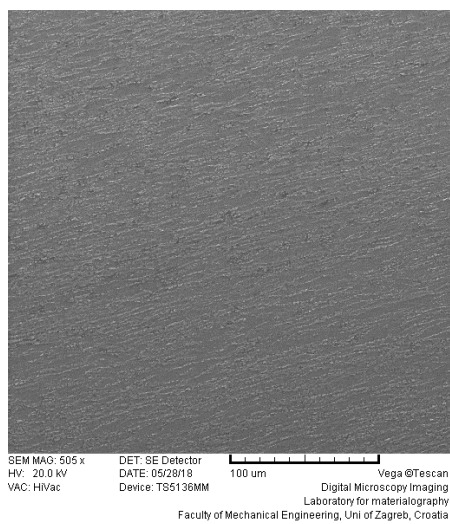
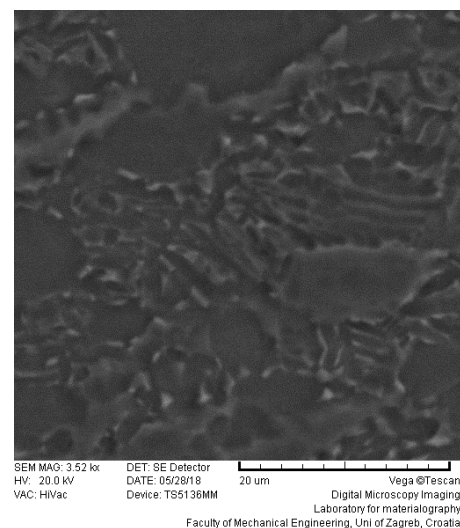
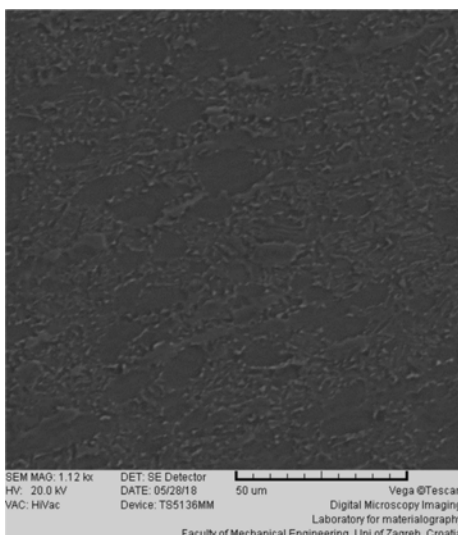
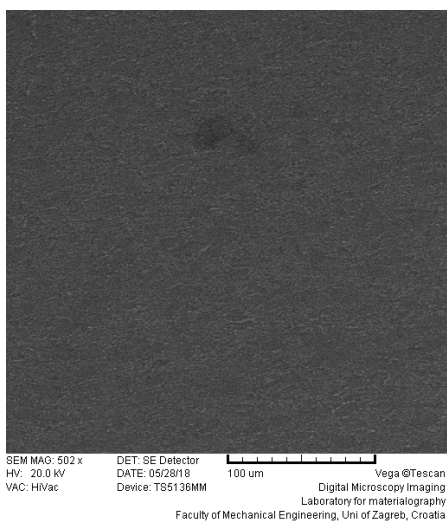


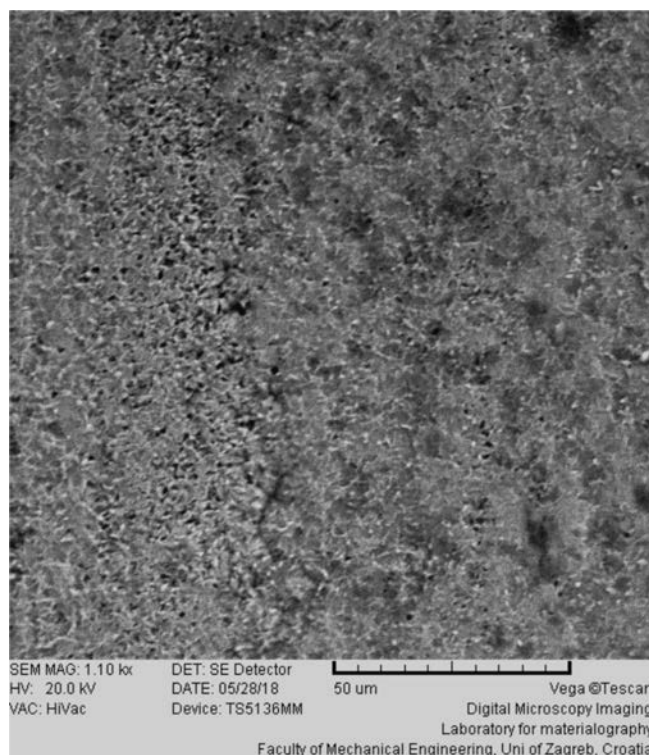
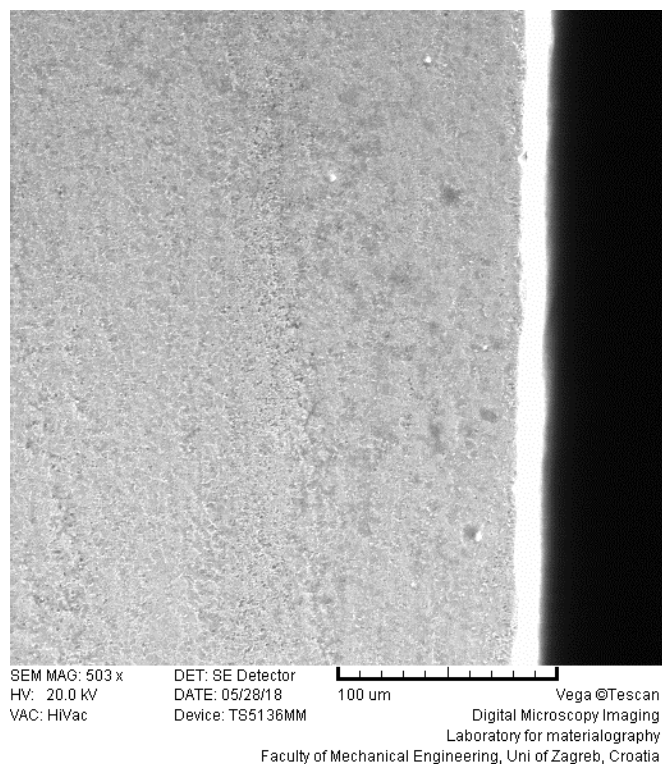
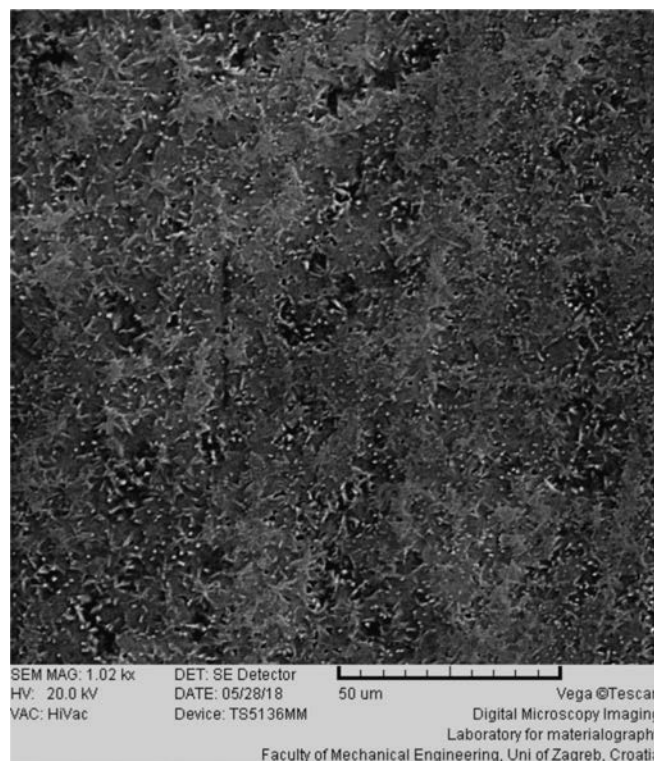
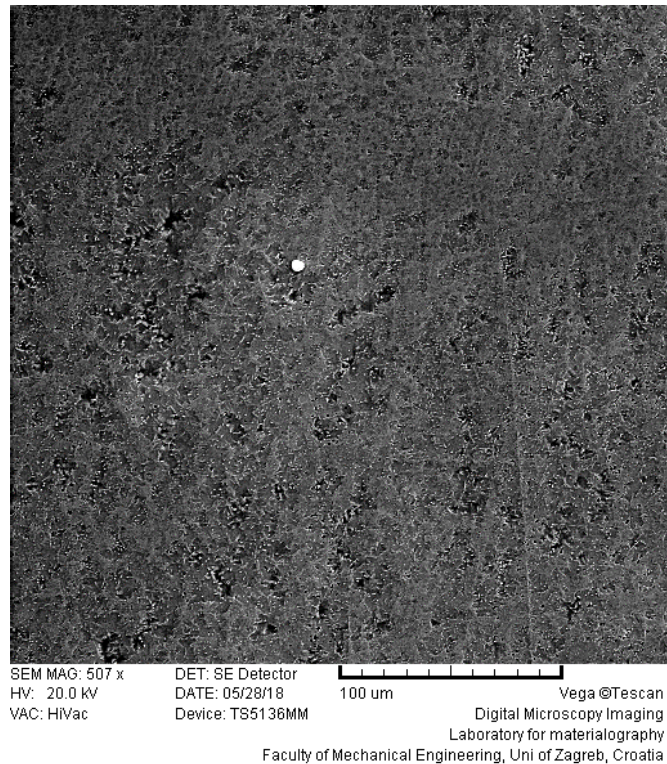
SEM MAG: 1.02 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 05/28/18
Device: TS5136MM
50 μm
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia



SEM MAG: 3.55 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 05/28/18
Device: TS5136MM
20 μm
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

Slika P17. SEM snimke uzorka T9

**Slika P18. SEM snimke uzorka T10****Slika P19. SEM snimke uzorka T11**

**Slika P20. SEM snimke uzorka C4****Slika P21. SEM snimke uzorka C9**