

Novi postupak difuzijskoga modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate

Kumić, Ivan

Doctoral thesis / Disertacija

2016

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:235:427671>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**

Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Ivan Kumić

**NOVI POSTUPAK DIFUZIJSKOGA
MODIFICIRANJA POVRŠINA TITANOVE
LEGURE ZA ENDOPROTETSKE
IMPLANTATE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Ivan Kumić

**NOVI POSTUPAK DIFUZIJSKOGA
MODIFICIRANJA POVRŠINA TITANOVE
LEGURE ZA ENDOPROTETSKE
IMPLANTATE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Zagreb, 2016.



University of Zagreb

Faculty of mechanical engineering and naval architecture

Ivan Kumić

**NEW SURFACE DIFFUSION
MODIFICATION PROCESS FOR
ENDOPROSTHETIC BONE IMPLANTS
TITANIUM ALLOY**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Zagreb, 2016.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU TABLICU

| | |
|---|--|
| UDK: | 669.295:616-089.843 |
| Ključne riječi: | implantat, titan, Ti6Al4V ELI, aluminiziranje, ionsko nitriranje, biomaterijal, duplex, inženjerstvo površina, oseointegracija |
| Znanstveno područje: | TEHNIČKE ZNANOSTI |
| Znanstveno polje: | STROJARSTVO |
| Institucija na kojoj je izrađen rad: | Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje |
| Mentor rada: | Prof. dr. sc. Božidar Matijević |
| Broj stranica: | 191 |
| Broj slika: | 90 |
| Broj tablica: | 17 |
| Broj korištenih bibliografskih jedinica: | 178 |
| Datum obrane: | 23.03.2016. |
| Povjerenstvo: | Prof. dr. sc. Franjo Cajner – predsjednik Prof. dr. sc. Božidar Matijević – mentor Prof. dr. sc. Miljenko Franić – član |
| Institucija na kojoj je rad pohranjen: | Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje |

ZAHVALA

Na samom početku, želio bih zahvaliti prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću koji je spremno prihvatio ulogu mog mentora i s punim povjerenjem pružio mi potrebnu slobodu i potporu u mojim istraživanjima.

Prof. dr. sc. Franji Cajneru upućujem posebnu zahvalu na poticaju, ohrabrenju i samoj motivaciji da zaplovim u vrlo specifično područje istraživanja i da u njemu ustrajem. Profesore, hvala Vam na razumijevanju, na svakoj kritici i na svakoj pohvali. Učinili ste da rastem kao znanstvenik i kao čovjek.

Prof. dr. sc. Miljenku Franiću, dr. med. zahvaljujem na strpljenju, uloženom trudu i vremenu te konstruktivnim komentarima koji su doprinijeli kvaliteti ovoga rada.

U izradi ovoga rada do izražaja je došla nevjerojatna razina akademske solidarnosti i spremnost velikog broja pojedinaca na pomoć. U tom duhu prvenstveno zahvaljujem kolegama s Fakulteta strojarstva i brodogradnje: prof. dr. sc. Lidiji Ćurković, prof. dr. sc. Zdravku Schaperlu, prof. dr. sc. Darku Landeku, doc. dr. sc. Suzani Jakovljević, doc. dr. sc. Gorani Baršić, Zrinki Šokčević, mag. ing., dipl. teh. Tomislavu Habeku, Ivanu Vovku, Bruni Kneževiću, Željku Kostanjskom (našem dežurnom optimistu) te najpouzdanijem *pisaru* Josipu Županu, mag. ing. Na nesebičnoj pomoći posebno zahvaljujem dr. sc. Tomislavu Ciguli s Grafičkog fakulteta te dr. sc. Vilku Mandiću s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Put do ovdje nije bilo lagan, ali ne smijem niti pomisliti kako bi bilo da nije dragih mi prijatelja i suradnika dr. sc. Saše Kovačića, dr. sc. Mateje Šnajdar Musa i dr. sc. Tamare Aleksandrov Fabijanić i Hrvoja Rafaela, dipl.ing. Više od svega, bili ste mi moralna podrška i zahvalan sam Vam na svim savjetima i nesebičnom prenošenju vlastitih iskustava. Hvala i svim mojim *cheerleader*-ima na bodrenju i razumijevanju: Miji Videc, Jani Dusper, Davoru Mandiću, Bo i Mo, a napose mr. sc. Jeleni Stipanov na njezinom neumoljivom interesu za najsitnije detalje mog znanstvenog rada. Hvala i čitavoj mojoj dragoj obitelji (užoj i široj) koja nikada nije izgubila vjeru u moj uspjeh.

Na koncu, neka ostane zapisano i kako strpljenju i ljubavi najboljih roditelja u svemiru (Gordane i Marijana) nema kraja i na tome sam im neizmjereno zahvalan.

...Mariji Turk, dragoj baki čiji broj prsti još uvijek katkad biraju...

*Draga moja, kamo god da te
ultima partenca odvela,
nadam se da će te osjećaj
ponosa ondje pronaći.*

SADRŽAJ

| | |
|---|-----|
| SAŽETAK..... | I |
| SUMMARY | II |
| KLJUČNE RIJEČI | III |
| KEY WORDS | III |
| POPIS OZNAKA | IV |
| POPIS SKRAĆENICA..... | V |
| POPIS SLIKA | VII |
| POPIS TABLICA..... | XII |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 1.1. Pregled trenutnog stanja u području istraživanja..... | 2 |
| 1.2. Osnovna ideja..... | 4 |
| 1.3. Cilj i hipoteza istraživanja | 5 |
| 1.4. Metodologija i plan istraživanja | 6 |
| 1.4.1. Provedba postupaka difuzijskog modificiranja površina..... | 7 |
| 1.4.2. Karakterizacija uzoraka | 7 |
| 1.4.3. Analiza rezultata..... | 8 |
| 2. ZAHTJEVI NA SVOJSTVA MATERIJALA U IZRADI IMPLANTATA | 9 |
| 2.1. Biokompatibilnost | 12 |
| 2.2. Mehanička svojstva materijala za implantate..... | 13 |
| 2.3. Korozijska postojanost materijala za implantate..... | 17 |
| 2.4. Mogućnost sterilizacije implantata..... | 18 |
| 3. METALNI MATERIJALI U MEDICINSKOJ PRIMJENI | 20 |
| 3.1. Nehrđajući čelici..... | 22 |
| 3.1.1. Martenzitni nehrđajući čelici..... | 23 |
| 3.1.2. Feritni nehrđajući čelici..... | 23 |
| 3.1.3. Austenitni nehrđajući čelici..... | 24 |
| 3.1.4. <i>Duplex</i> nehrđajući čelici | 26 |
| 3.1.5. Precipitacijom očvrnuti čelici | 27 |
| 3.2. Kobalt i njegove legure | 28 |
| 3.2.1. Co-Cr-Mo legura | 28 |
| 3.2.2. Co-Ni-Cr-Mo legura..... | 30 |

| | | |
|----------|--|----|
| 3.3. | Titan i njegove legure..... | 31 |
| 3.3.1. | Mikrostruktura i svojstva titana..... | 31 |
| 3.3.2. | Tehnički čisti titan..... | 32 |
| 3.3.3. | Legura Ti6Al4V ELI..... | 33 |
| 3.3.4. | Proizvodnja Ti-implantata..... | 35 |
| 4. | SPECIFIČNOSTI POVRŠINA ENDOPROTETSKIH TRAJNIH IMPLANTATA..... | 39 |
| 4.1. | Cementne endoproteze..... | 40 |
| 4.2. | Bescementne endoproteze..... | 42 |
| 5. | UTJECAJ POVRŠINSKIH KARAKTERISTIKA IMPLANTATA NA PROCES OSEOINTEGRACIJE..... | 45 |
| 5.1. | Slobodna površinska energija i kut kvašenja..... | 48 |
| 5.2. | Hrapavost i topografija..... | 49 |
| 5.3. | Kemijski sastav i mikrostrukturne faze..... | 50 |
| 6. | INŽENJERSTVO POVRŠINA U PRIMJENI NA IMPLANTATIMA..... | 52 |
| 6.1. | Kemijski postupci..... | 54 |
| 6.1.1. | Obrada površine kiselinama..... | 54 |
| 6.1.2. | Obrada površine vodikovim peroksidom..... | 54 |
| 6.1.3. | Obrada površine lužinama..... | 56 |
| 6.1.4. | Obrada površina sol-gel postupkom..... | 58 |
| 6.1.4.1. | Kalcij-fosfatne sol-gel prevlake..... | 59 |
| 6.1.4.2. | TiO ₂ / hidroksiapatitne kompozitne sol-gel prevlake..... | 60 |
| 6.1.4.3. | SiO ₂ sol-gel prevlake..... | 61 |
| 6.1.5. | Anodna oksidacija..... | 61 |
| 6.1.6. | Kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD)..... | 61 |
| 6.2. | Toplinsko-kemijski postupci..... | 63 |
| 6.2.1. | Oksidacija..... | 63 |
| 6.2.2. | Nitriranje..... | 64 |
| 6.3. | Toplinsko-mehanički postupci..... | 66 |
| 6.4. | Implantacija iona..... | 71 |
| 6.5. | Postupci u plazmi..... | 74 |
| 7. | EKSPERIMENTALNI DIO..... | 76 |
| 7.1. | Priprema uzoraka..... | 76 |
| 7.1.1. | Aluminiziranje u prahu..... | 78 |
| 7.1.2. | Ionsko nitriranje..... | 84 |

| | | |
|------|---|-----|
| 7.2. | Kemijska analiza uzoraka (GDOES analiza)..... | 92 |
| 7.3. | Analiza uzoraka rendgenskom difrakcijom (XRD analiza) | 97 |
| 7.4. | Analiza mikrostrukture i mikroanaliza kemijskog sastava uzoraka | 100 |
| 7.5. | Analiza hrapavosti uzoraka | 116 |
| 7.6. | Mjerenje kuta kvašenja i utvrđivanje slobodne površinske energije | 125 |
| 7.7. | Ispitivanje korozijske postojanosti uzoraka..... | 134 |
| 8. | DISKUSIJA..... | 142 |
| 9. | ZAKLJUČAK..... | 147 |
| 10. | LITERATURA | 150 |
| | ŽIVOTOPIS | 166 |
| | BIOGRAPHY..... | 167 |
| | POPIS OBJAVLJENIH RADOVA..... | 168 |
| | PRILOG 1: Difraktogrami uzoraka..... | 170 |
| | PRILOG 2: EDS linijska analiza uzoraka | 175 |
| | PRILOG 3: Izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti | 180 |
| | PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja..... | 182 |

SAŽETAK

U izradi implantata namijenjenih ugradnji u koštana tkiva, nevelik je broj različitih vrsta metalnih materijala dokazane dugoročne neškodljivosti. Svojstva ovih materijala (time i proizvoda) mogu biti usmjerena u nekom željenom smjeru primjenom različitih proizvodnih postupaka; postupaka oblikovanja, ali i neizostavne toplinske obrade te inženjerstva površina. Upravo različiti utjecaji postupaka inženjerstva površina danas su u fokusu velikog broja znanstvenih studija. Pristup usmjerenom prilagodbi površine biološkom sustavu jedan je od glavnih smjerova u razvoju ove proizvodne grane. Oslanjajući se na pregled trenutnog stanja u području istraživanja, u radu je uvodno pojašnjena osnovna ideja o razvoju novog toplinsko-kemijskog postupka inženjerstva površina u smjeru poboljšavanja svih onih površinskih svojstava koja nepobitno utječu na oseointegraciju implantata. Naglasak rada stavljen je na realnoj provedbi inovativne *duplex* kombinacije dvaju postupaka inženjerstva površina (aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja) na uzorcima Ti6Al4V ELI legure uz utvrđivanje promjena u kemijskom sastavu, mikrostrukturi, hrapavosti, slobodnoj površinskoj energiji i kemijskoj postojanosti na obrađenim površinama, kako svakim od postupaka zasebno, tako i njihovim kombinacijama.

Parametri postupaka kojima su uzorci tretirani rezultat su originalnog znanstveno-istraživačkog rada i kao takvi polučili su uspjehom u provedbi ionskog nitriranja i aluminiziranja u prahu (pri relativno niskim temperaturama), ali i u kombiniranju tih dvaju postupaka u nove *duplex* kombinacije. Promjene koje su zabilježene, napose morfološke promjene na površinama uzoraka, promjene u površinskoj slobodnoj energiji i hrapavosti, uz pojavu novih faza na bazi titana, aluminijske i dušika u rubnom sloju, opravdano ohrabruju na sljedeću fazu *in vitro* istraživanja s odgovarajućim staničnim kulturama.

SUMMARY

In production of bone implants, there are relatively few of different metal materials being used on account of their proven long-term safety. On the other hand, those materials cover all of the demands put on an implant. The reason for that coverage lies in the fact that the properties of these materials vary considerably depending on the manufacturing processes; shaping, heat treatment and surface engineering. The influence of diverse surface engineering treatments is in the focus of a large number of current studies, with the implant surface being designed specifically to accommodate proper biological response. Basic idea of this dissertation is introductory explained through an overview of the current state in the field of research. Emphasis of this dissertation is set to devising innovative duplex surface engineering treatments as a combination of pack cementation aluminizing and plasma nitriding of Ti6Al4V ELI alloy samples and documenting changes in their potential susceptibility for improvements of osseointegrative behaviour. Changes that have been monitored are surface characteristics that are well known to have an impact on osseointegration of implants: chemical composition, microstructure, roughness, surface free energy and corrosion resistance.

The parameters of surface modification treatments are the result of original scientific research, and have yielded success in the implementation of the plasma nitriding and pack cementation aluminizing (both at relatively low temperatures) individually, but also in combining these two methods in novel *duplex* surface engineering treatments. Changes that have been documented in this research, especially surface morphological changes, changes in surface free energy and roughness in combination with new titanium, aluminum and nitrogen based phases in the outermost layer, are reasonably encouraging for the next stage of *in vitro* studies with selected cell cultures.

KLJUČNE RIJEČI

implantat, titan, Ti6Al4V ELI, aluminiziranje, ionsko nitriranje, biomaterijal, duplex, inženjerstvo površina, oseointegracija

KEY WORDS

implant, titanium, Ti6Al4V ELI, aluminizing, ion nitriding, biomaterial, duplex, surface engineering, osseointegration

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Opis oznake | Mjerna jedinica |
|------------------|--|------------------------------|
| A | Istezljivost | % |
| A | Površina | mm^2 |
| A | Količina elektriciteta | mC |
| E | Young-ov modul elastičnosti | N/mm^2 |
| $E_{kor (I=0)}$ | Korozijski potencijal | mV |
| E_{pit} | Potencijal <i>pitting</i> -a | mV |
| $E_{\text{p,p}}$ | Potencijal početka pasivacije | mV |
| E_w | Ekvivalentna masa | g |
| θ | Kontaktni kut / Kut kvašenja | ° |
| γ_{SL} | međufazna napetost između čvrste tvari i tekućine | mN/m |
| HRB | Tvrdoća po Brinell-u | |
| j_{kor} | Gustoća korozijske struje | nA/cm^2 |
| K_{IC} | Lomna žilavost | $\text{MN/m}^{3/2}$ |
| l_n | Duljina ocjenjivanja | mm |
| l_r | Referentna dužina | mm |
| λ_c | Gauss-ov filter | mm |
| P | Glavno opterećenje | N |
| R_a | Srednje aritmetičko odstupanje vrijednosti profila hrapavosti | μm |
| R_d | Dinamička izdržljivost | N/mm^2 |
| R_m | Vlačna čvrstoća | N/mm^2 |
| R_p | Najveća visina vrha profila hrapavosti | μm |
| R_p | Polarizacijski otpor | $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ |
| $R_{p0,2}$ | Konvencionalna granica razvlačenja | N/mm^2 |
| R_{sk} | Koeficijent asimetrije profila hrapavosti | μm |
| R_v | Najveća dubina dola profila hrapavosti | μm |
| R_z | Suma visine najvećeg vrha i najveće dubine dola profila hrapavosti | μm |

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| ρ | Gustoća uzorka | g/cm^3 |
| σ | Površinska napetost | mN/m |
| σ^D | Disperzna komponenta površinske napetosti | mN/m |
| σ_{kosti} | Naprezanje kosti | N/mm^2 |
| σ_l | Površinska napetost tekućine | mN/m |
| σ^P | Polarna komponenta površinske napetosti | mN/m |
| σ_s | Površinska napetost čvrste tvari | mN/m |
| v_{kor} | Brzina korozije | mm/god |

POPIS SKRAĆENICA

| SKRAĆENICA | OPIS |
|--------------|--|
| AISI | American Iron and Steel Institute |
| ARISE | Advanced Research, Innovation and technology transfer in Surface Engineering |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| BCC | eng. <i>Body Centered Cubic</i> / Prostorno centrirana kubična |
| BCT | eng. <i>Body Centered Tetragonal</i> / Prostorno centrirana tetragonalna |
| CPS | eng. <i>Counts Per Second</i> / Jedinica u sekundi |
| CVD | eng. <i>Chemical Vapor Deposition</i> / Kemijsko prevlačenje iz parne faze |
| DLC | eng. <i>Diamond-Like Carbon</i> / Ugljik sličan dijamantu |
| DMP-toluidin | di(meil-p) toluidin |
| EDS | Energijska disperzivna spektroskopija |
| ESR | eng. <i>Electro-Slag Refining</i> / elektrolučno pretaljivanje pod troskom |
| FCC | eng. <i>Face Centered Cubic</i> / Plošno centrirana kubična |
| FDA | Food and Drugs Administration |
| FGF | eng. <i>Fibroblast Growth Factor</i> / faktor rasta fibroblasta |
| GDOES | eng. <i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (Spectrometry)</i> / Optička emisijska spektrometrija uz tinjajuće pražnjenje |
| HA | Hidroksiapatit |
| HCP | eng. <i>Hexagonal Close-Packed</i> / Heksagonalna gusto slagana |

| | |
|--------------|---|
| HIP | eng. <i>Hot Isostatic Pressing</i> / Vruće izostatsko prešanje |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data |
| MAO | eng. <i>Micro-Arc Oxidation</i> / Oksidacija mikrolučnim pražnjenjem |
| PACVD | eng. <i>Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i> / plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze |
| PC | polikarbonat |
| PDFG | eng. <i>Platelet Derived Growth Factor</i> / faktor rasta krvnih pločica |
| PE | polietilen |
| PH | eng. <i>Precipitation Hardened</i> / precipitacijski očvrnuti |
| PMMA | poli(metil-metakrilat) |
| PMN | polimorfonuklearni neutrofili |
| PS | polistiren |
| PSU | polisulfon |
| PTFE | poli(tetrafluoretilen) |
| PXRD | eng. <i>Powder X-Ray Diffraction</i> / rendgenska difrakcija u praškastom stanju |
| SAL | eng. <i>Sterility Assurance Limit</i> / Granica uspješnosti sterilizacije |
| SEM | skenirajući elektronski mikroskop |
| STT | simulirana tjelesna tekućina |
| TGF- β | eng. <i>Transforming Growth Factor-β</i> / transformirajući β -faktor rasta |
| UHMWPE | eng. <i>Ultra High Molecular Weight Polietilene</i> / polietilen ultravisoke molekularne mase |
| XRD | eng. <i>X-Ray Diffraction</i> / rendgenska difrakcija |
| ZKE | zasićena Kalomel elektroda |
| | |

POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 1. Građa kosti..... | 10 |
| Slika 2. Građevni elementi koštanog tkiva | 11 |
| Slika 3. Shematski prikaz vrsta stanica u procesu pregradnje kosti | 12 |
| Slika 4. Usporedba modula elastičnosti kosti i različitih metalnih materijala za implantate .. | 14 |
| Slika 5. Sklop implantata (endoproteze) zgloba kuka a) i uvećani detalj acetabularne čašice napravljene od UHMWPE-a s vanjskom površinom pripremljenom za okoštavanje b) | 16 |
| Slika 6. Usporedba metalnih elemenata i legura s gledišta polarizacijskih otpora i biokompatibilnosti..... | 20 |
| Slika 7. Primjeri mikrostrukture Co-Cr-Mo legure (F75): a) proizvedene metalurgijom praha (HIP) i b) u lijevanom stanju..... | 30 |
| Slika 8. Sklop totalne endoproteze zgloba kuka s femoralnom glavom od Co-Ni-Cr-Mo legure | 31 |
| Slika 9. Kvalitativni prikaz Ti-X binarnog dijagrama stanja..... | 32 |
| Slika 10. Utjecaj intersticijskih legirajućih elemenata na čvrstoću i duktilnost tehnički čistog titana | 33 |
| Slika 11. Legura Ti6Al4V (bijela područja su α -faza, tamna područja su β -faza): a) nakon sporog ohlađivanja iz β -područja, b) žarena legura za toplo valjanje | 34 |
| Slika 12. A) Poopćeni prikaz proizvodnog postupka metalnog implantata kuka, B) Prikaz preciznog oblikovanja implantatu lijevanjem u keramičke kalupe | 36 |
| Slika 13. Stopa uspješnosti (vijek trajanja) u slučaju zamjene zgloba umjetnim | 39 |
| Slika 14. Anteroposteriorna rendgenska snimka revizijske cementom učvršćene totalne endoproteze zgloba kuka s jasno vidljivim razlabavljenjem..... | 42 |
| Slika 15. Shematski prikaz razlika u povezivanju koštanog tkiva s bescementnom i cementnom endoprotezom | 43 |
| Slika 16. Shematski prikaz utjecaja površinskih karakteristika implantata na osteogenu reakciju | 47 |
| Slika 17. Shematski prikaz utvrđivanja kuta kvašenja (kontaktnog kuta)..... | 48 |
| Slika 18. Shematski prikaz podjele postupaka inženjerstva površina | 52 |
| Slika 19. Razlika kristalne strukture minerala TiO ₂ : rutila i anatasa..... | 55 |
| Slika 20. Porozna površina obratka od titana nakon obrade lužinom i toplinske obrade | 56 |

| | |
|--|----|
| Slika 21. Površina obratka od titana nakon obrade lužinom, toplinske obrade i 4 tjedna namakanja u STT-u | 57 |
| Slika 22. Shematski prikaz nastajanja filma na metalnom supstratu CVD postupkom..... | 62 |
| Slika 23. Profil rasporeda tvrdoće u presjeku nitriranog obratka | 65 |
| Slika 24. Porozna Co-Cr-Mo prevlaka nastala sinteriranjem; a) SEM mikrografski prikaz međusobno povezanih čestica praha (primjer difuzijskog povezivanja uspostavom vrata); b) metalografski pripremljen uzorak s jasno vidljivim vezama čestica međusobno, ali i sa supstratom | 67 |
| Slika 25. Histološki prikaz urastanja koštanog tkiva u pore nastale prevlačenjem površine metalurgijom praha. Slika femuralnog dijela endoproteze zgloba koljena ugrađenog psu snimljena je nakon 9 mjeseci oporavka..... | 68 |
| Slika 26. Shematski prikaz postupka plamenog naštrcavanja | 69 |
| Slika 27. Shematski prikaz postupka naštrcavanja plazmom | 69 |
| Slika 28. SEM snimka teksture površine nastale plazmatskim naštrcavanjem CP titana..... | 70 |
| Slika 29. SEM snimka granule CaP: a) makroporozitet, b) mikroporozitet..... | 71 |
| Slika 30. Implantacija iona u čvrstu površinu obratka..... | 72 |
| Slika 31. Shematski prikaz postupka ionske implantacije..... | 72 |
| Slika 32. Shematski prikaz ionskog nitriranja | 74 |
| Slika 33. Fazni dijagram Ti-Al | 80 |
| Slika 34. Retorta za aluminiziranje u prahu: a) toplinski izolirana vrata komorne električne peći s instalacijama, b) unutrašnjost retorte | 80 |
| Slika 35. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI aluminiziranog primjenom smjese A..... | 81 |
| Slika 36. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI aluminiziranog primjenom smjese B..... | 82 |
| Slika 37. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI aluminiziranog primjenom smjese A na temperaturi od 770 °C | 83 |
| Slika 38. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI aluminiziranog primjenom smjese A na temperaturi od 670 °C | 83 |
| Slika 39. Fazni dijagram sustava Ti-N..... | 85 |
| Slika 40. Uređaj MICROPULS PACVD PC 70/90 (Rübig GmbH&Co KG)..... | 86 |
| Slika 41. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI ionski nitriranog prema parametrima procesa iz tablice 8 | 88 |

| | |
|--|-----|
| Slika 42. Raspored elemenata po dubini prethodno aluminiziranog pa ionski nitriranog uzorka legure Ti6Al4V ELI | 89 |
| Slika 43. Dijagram postupka aluminiziranja u prahu | 91 |
| Slika 44. Dijagram postupka ionskog nitriranja | 91 |
| Slika 45. Dijagram <i>duplex</i> postupka aluminiziranja u prahu i naknadnog ionskog nitriranja. 91 | |
| Slika 46. Dijagram <i>duplex</i> postupka ionskog nitriranja i naknadnog aluminiziranja u prahu. 92 | |
| Slika 47. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju..... | 93 |
| Slika 48. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju | 93 |
| Slika 49. Raspored elementa po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom stanju..... | 94 |
| Slika 50. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju | 96 |
| Slika 51. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju | 97 |
| Slika 52. Difraktometar Shimadzu XRD-6000..... | 98 |
| Slika 53. Difraktogrami uzoraka prikazani kao funkcija intenziteta difrakcijskih maksimuma u ovisnosti o kutu difrakcije | 99 |
| Slika 54. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra | 101 |
| Slika 55. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra..... | 102 |
| Slika 56. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra | 102 |
| Slika 57. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra | 103 |
| Slika 58. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra..... | 103 |
| Slika 59. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju | 105 |
| Slika 60. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju..... | 106 |
| Slika 61. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom stanju | 107 |

| | |
|---|-----|
| Slika 62. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju | 108 |
| Slika 63. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju | 109 |
| Slika 64. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju | 111 |
| Slika 65. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju..... | 112 |
| Slika 66. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom stanju | 113 |
| Slika 67. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju | 114 |
| Slika 68. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju | 115 |
| Slika 69. <i>Time TR220</i> – uređaj za mjerenje hrapavosti | 117 |
| Slika 70. Srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosti R_a | 118 |
| Slika 71. Amplitudni parametri hrapavosti R_p , R_v i R_z | 119 |
| Slika 72. Koeficijent asimetrije profila R_{sk} | 119 |
| Slika 73. Srednje vrijednosti parametra R_a prije i nakon obrade površina uzoraka..... | 120 |
| Slika 74. Srednje vrijednosti parametra R_p prije i nakon obrade površina uzoraka..... | 121 |
| Slika 75. Srednje vrijednosti parametra R_v prije i nakon obrade površina uzoraka..... | 121 |
| Slika 76. Srednje vrijednosti parametra R_z prije i nakon obrade površina uzoraka..... | 122 |
| Slika 77. Srednje vrijednosti parametra R_{sk} obrađenih površina uzoraka..... | 124 |
| Slika 78. Uređaj za ispitivanje kuta kvašenja <i>Dataphysics OCA30</i> | 126 |
| Slika 79. Prikaz karakterističnih faza kapljice referentne tekućine (glicerol) pri mjerenju kuta kvašenja: a) doziranje, b) kontakt kapljice s površinom uzorka, c) trenutak mjerenja kuta kvašenja..... | 128 |
| Slika 80. Usporedba srednjih vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja referentnim tekućinama na uzorcima svih stanja obrade površina..... | 129 |
| Slika 81. Usporedba srednjih vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja fiziološkom tekućinom na uzorcima svih stanja obrade površina..... | 133 |
| Slika 82. Shematski prikaz kutova kvašenja u slučaju hidrofobne i hidrofilne površina | 133 |
| Slika 83. Sustav za elektrokemijska korozivna ispitivanja | 135 |
| Slika 84. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije za korozivna ispitivanja | 135 |

| | |
|---|-----|
| Slika 85. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnog stanja | 136 |
| Slika 86. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju | 137 |
| Slika 87. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom stanju... | 137 |
| Slika 88. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju | 138 |
| Slika 89. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju | 138 |
| Slika 90. Ternarni fazni dijagram Ti-Al-N sustava | 143 |

POPIS TABLICA

| | |
|--|-----|
| Tablica 1. Usporedba mehaničkih svojstava implantabilnih materijala i kosti..... | 17 |
| Tablica 2. Garantirani kemijski sastav legure Ti6Al4V ELI (AZ STEEL srl.)..... | 76 |
| Tablica 3. Pregled geometrije uzoraka predviđenih za pojedina ispitivanja..... | 77 |
| Tablica 4. Detalji pripreme površina uzoraka | 77 |
| Tablica 5. Pregled najčešće korištenih parametara procesa aluminiziranja u prahu na titanovim legurama..... | 79 |
| Tablica 6. Potencijalne smjese prahova za aluminiziranje legure Ti6Al4V ELI | 81 |
| Tablica 7. Konačni odabir parametara za aluminiziranje uzoraka legure Ti6Al4V ELI..... | 84 |
| Tablica 8. Parametri procesa ionskog nitriranja alatnih čelika za topli rad | 87 |
| Tablica 9. Konačni odabir parametara procesa ionskog nitriranja | 90 |
| Tablica 10. Pregled stanja i oznaka uzoraka u provedbi eksperimentalnog dijela rada | 90 |
| Tablica 11. Rezultati kvalitativne analize rendgenskom difrakcijom | 100 |
| Tablica 12. Polarne karakteristike površinske napetosti referentnih tekućina | 127 |
| Tablica 13. Srednje vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja referentnim tekućinama na uzorcima površina svih stanja obrade | 129 |
| Tablica 14. Rezultati analize slobodne površinske energije uzoraka | 131 |
| Tablica 15. Srednje vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja fiziološkom tekućinom na uzorcima površina svih stanja obrade | 132 |
| Tablica 16. Opći parametri korozije ispitnih uzoraka određeni prema ZKE | 139 |
| Tablica 17. Elektrokemijski potencijali ispitnih uzoraka određeni prema ZKE | 140 |

1. UVOD

Razvoj medicine danas je nezamisliv bez oslanjanja na širok spektar tehničkih disciplina - posebice u dijagnostici te u dijelu izrade alata i naprava kojima se služe liječnici svih grana medicine. Interdisciplinarnost ponajviše do izražaja dolazi u području endoprotetike. Inicijalnom analizom dostupnih recentnih literaturnih izvora informacija, kao i kroz direktnu komunikaciju s ortopedskim kirurzima, jasno je kako spektar implantata najrazličitijih namjena u ljudskom organizmu i dalje raste te je time ujedno moguće vrlo precizno odabrati ponajbolji implantat za svakog pacijenta individualno. Individualizacija prvenstveno ide u smjeru antropometrijskih, biomehaničkih i konstrukcijskih zahtjeva, a mnogo manje se oslanja na specifične reakcije pojedinog ljudskog organizma na materijal od kojega je implantat načinjen jer su mehanizmi tih reakcija u svakom organizmu gotovo identični te su materijali danas u primjeni praktički univerzalno pogodni za svakog čovjeka. Materijali koji se danas primjenjuju u izradi implantata zajedničkim se imenom često nazivaju biomaterijalima i prije svega ih karakteriziraju specifični zahtjevi poput visokog stupnja biokompatibilnosti, korozijske postojanosti u biološkim medijima te mogućnost sterilizacije.

Metalni se materijali već desetljećima nalaze u ulozi biomaterijala; ne samo u ortopedskoj primjeni (intramedularni čavli, segmenti endoproteza kod zamjene zglobova koljena ili kuka i dr.), već i u oralnoj i maksilofacijalnoj kirurgiji (dentalni implantati i kraniofacijalne pločice, vijci, žice i sl.) te u kardiovaskularnoj kirurgiji (dijelovi elektrostimulatora, stentovi, srčani zalisci i dr.).

Strukturalnu funkciju (npr. implantati zglobova: kuka, koljena, ramena i dr.) u ljudskom tijelu najčešće imaju nehrđajući čelici, legure kobalta i legure titana. Zajedničko svim tim materijalima jest njihova sposobnost da, uz visok stupanj biokompatibilnosti, podnose značajna opterećenja, posjeduju zadovoljavajuću otpornost umoru materijala, a prethodno lomu nekog elementa ovi materijali se plastično deformiraju. Naizgled mali broj različitih metalnih materijala u medicinskoj primjeni ne znači da će njima biti zadovoljen uzak spektar zahtjeva na svojstva (mehaničkih posebice), već u obzir treba uzeti i činjenicu kako svojstva ovih materijala (time i proizvoda) znatno variraju ovisno o proizvodnim postupcima; postupcima oblikovanja, ali i neizostavne toplinske obrade te inženjerstva površina. Upravo različiti utjecaji postupaka inženjerstva površina danas su u fokusu velikog broja znanstvenih studija. Pristup usmjerenoj prilagodbi površine implantata (čak i nekih diskutabilnih

materijala) biološkom sustavu jedan je od glavnih smjerova u razvoju ove proizvodne grane. U nastavku, kroz trenutno stanje u području istraživanja biti će pojašnjena osnovna ideja i cilj predložene teme doktorskog rada, gdje će glavni naglasak biti na realnoj provedbi inovativne kombinacije dvaju postupaka inženjerstva površina uz jasno definirane metode utvrđivanja postignutih postavljenih ciljeva i hipoteza. Sažeti pregled recentne literature u ovom području dodatno dokazuje inovativnu komponentu ideje predložene teme, kao i put razmišljanja koji je do te ideje i doveo.

1.1. Pregled trenutnog stanja u području istraživanja

O problemima implantata nije moguće govoriti općenito jer svaki implantirani segment ima svoje specifične zadatke, zahtjeve i okolnosti s kojima se u organizmu nosi. U ovom se radu težište usmjerava na specifične probleme endoprotetskih trajnih implantata namijenjenih ugradnji u živu kost i to napose na segmente i površine namijenjene oseointegraciji. Analizom i rješavanjem problema spoja umjetnih (tehničkih) materijala s biološkim živim tkivima, uz konstrukcijski rješive probleme biomehaničkih zahtjeva, inženjerstvo površina se sa svojim širokim rasponom tehnika ističe kao disciplina koja je ponajviše u stanju osigurati čim dulji vijek zdravoga spoja kost – implantat.

Zbog širine područja (čak i unutar grupe endoprotetskih implantata) predloženi rad će se usmjeriti na suvremenu i ponajviše raširenu titanovu leguru Ti6Al4V / Ti6Al4V ELI. ELI (eng. *Extra Low Interstitial*) u nazivu legure označava tek gradaciju njezine povišene čistoće s udjelom kisika $\leq 0,13$ %. Kako je spomenuta legura već desetljećima u ovoj konkretnoj primjeni, njene su prednosti i nedostaci dobro i detaljno dokumentirani. Komercijalno čisti titan i legure na bazi titana (prvenstveno legura Ti6Al4V) logično su našle svoju primjenu u ulozi implantabilnih biomaterijala zbog povoljnog odnosa gustoće i čvrstoće, relativno niskog modula elastičnosti (u odnosu na module elastičnosti čelika ili Co-Cr legura u istoj primjeni) te visokog stupnja biokompatibilnosti i korozijske postojanosti koju duguju spontanom stvaranju inertnog TiO₂ sloja na površini implantata [1-3]. S gledišta mehaničkih svojstava, legiranjem titana aluminijem i vanadijem dobiven je superiorniji materijal u odnosu na komercijalno čisti titan, a brz nastanak kompaktnog inertnog sloja TiO₂ bio je dodatni sigurnosni mehanizam kako ne bi došlo do otpuštanja aluminija i vanadija koji su manje biokompatibilni u okolna tkiva [1]. Ukoliko prilikom ugradnje implantata ili tijekom njegovog funkcioniranja u sklopu lokomotornog (koštano-zglobnog) sustava čovjeka dođe do

oštećenja oksidnog sloja i ujedno uslijed nedovoljne izloženosti površina implantata kisiku, a time i nemogućnosti obnavljanja oksidnog sloja, istjecanje iona vanadija i aluminijskih u organizam je neizbježna pojava. S druge strane, legure na bazi titana nešto su slabije otpornosti na trošenje pa se izbjegava njihova primjena u izradi dijelova implantata koji bi se u pokretu mogli nekontrolirano trošiti u kontaktu s drugim površinama. Najčešća je praksa, stoga, bila da se neki zglobni endoprotetski sustavi sastavlja iz više dijelova, s titanovom legurom u primjeni kod segmenata namijenjenih oseointegraciji. Vanadij, osim što je toksičan u većim količinama, donekle umanjuje i korozivnu otpornost titana [3, 4]. Jedan od trendova danas jest mijenjanje kemijskog sastava i stvaranje novih, stabilnih titanovih legura čime je moguće riješiti pojedinačne probleme (uz pojavnost nekih novih), dok drugi pravac ide ka rješavanju spomenutih problema postupcima inženjerstva površina – ostajući pri dobro poznatoj i sasvim prihvatljivoj Ti6Al4V leguri s već uhodanim proizvodnim postupcima [5].

S gledišta inženjerstva površina širok je spektar postupaka kojima se Ti6Al4V legura danas obrađuje – a sve ovisno o namjeni, željenoj trajnosti veze s kosti i načinu povezivanja, poziciji u ljudskom organizmu te drugim brojnim čimbenicima. Najčešće se i gotovo neizostavno, čak i uz neki drugi postupak primjenjuju postupci mehaničke obrade radi postizanja ciljane geometrije i hrapavosti. Nerijetko se površine namijenjene urastanju kosti obrađuju kemijskim ali i elektrokemijskim postupcima s ciljem postizanja bilo željene hrapavosti, bilo biokemijski pogodnije i čišće podloge za adheziju i proliferaciju stanica koštanog tkiva [6-8]. U tom slučaju, klasična definicija biokompatibilnosti koja je u sebi sadržavala i inertnost materijala namijenjenih izradi implantata mijenja jedno od ključnih načela i više se ne može govoriti o bioinertnom, već o bioaktivnom materijalu. Aktivnost ovakvih materijala je usmjerena obavljanju neke određene funkcije u organizmu: pogoduje biološkom odzivu žive kosti, ubrzava proces cijeljenja, smanjuje mogućnost upalnih procesa i infekcija. Često se, s ciljem povećanja aktivnosti površine implantata u nekom željenom smjeru, provodi cijeli niz postupaka unošenja ili nanošenja nekog drugog elementa ili spoja na tu površinu. Tako su među najpoznatijima toplinsko naštrecavanje (eng. *Thermal Spraying*) – u slučaju koštanom tkivu sličnog hidroksiapatita ili toplinsko-difuzijski postupci i postupci u plazmi poput nitriranja, pougljičavanja, te formiranja TiN, TiC, TiCN i dijamantu sličnih ugljičnih slojeva, tj. DLC (eng. *Diamond-Like Carbon*) slojeva [9-13].

Problemi koji se u pojedinačnim postupcima uočavaju slojeviti su i najčešće se odnose na promjenu hrapavosti i slabo dokumentirane promjene slobodne površinske energije tretiranih površina te utjecaja novonastalog sastava i/ili strukture na biološki odziv [7, 14, 15].

Detaljnijim uvidom u trenutno stanje istraživanja u ovom izrazito interdisciplinarnom području posvećen je cijeli teorijski dio ove disertacije.

1.2. Osnovna ideja

Kod osoba mlađe životne dobi kod kojih postoji indikacija za ugradnju endoproteze, najčešći su izbor implantati koji u čvrstu vezu s koštanim tkivom ulaze putem složenih procesa oseointegracije, a tek vrlo rijetko izbor pada na implantate koji se s okolnom kosti spajaju posredstvom koštanog cementa, polimetil-metakrilata (PMMA). Uz pozitivne utjecaje suvremenog načina života, za očekivati je da će u duljem životnom vijeku implantirani pacijent biti podvrgnut barem još jednoj, a vjerojatnije i većem broju revizijskih operacija u svrhu zamjene dotrajalih endoprotetskih elemenata. Temelj razvoja u ovom području je postići upravo čim trajniji implantat te ujedno implantat koji će s koštanim tkivom ostvariti čim čvršću vezu i to u najkraćem mogućem periodu i to uz najmanje negativnih posljedica za pacijenta. Kako bi inicijalni spoj koštanog tkiva i implantata oseointegracijom nastupio brže (čime se skraćuje vrijeme mirovanja pacijenta) i kako bi nastala veza bila čvršća, moguće je implantat podvrgnuti nekom od postupaka inženjerstva površina. Idealan postupak bio bi onaj koji bi osim izazivanja pozitivnog biološkog odziva urastanja koštanog tkiva ujedno osigurao i dulji vijek trajanja površina onih dijelova implantata koji su izloženi povećanom trenju i abraziji – poput zglobnih glava i čašica. Danas se još uvijek te površine različitih namjena (a na jednom te istom implantatu) obrađuju na posve drugačije načine što ujedno i podiže cijenu gotovog proizvoda.

Prema određenim studijama spojevi titana, aluminijska i dušika povoljno utječe na adheziju i proliferaciju inicijalnih stanica odgovornih za izgradnju nove kosti [16]. Inicijalnim pretraživanjem dostupnih izvora, u analizi novonastalih mikrostrukturnih elemenata nakon provedenog nitriranja površina uzoraka legure Ti6Al4V ili se ne spominje formiranje faze sastavljene od sva tri navedena elementa ili ista nastaje tek u dubljim slojevima – izvan dosega biološkog okruženja. Iz tog je razloga i nastala ideja o pokušaju obogaćivanja površine titanove legure, koja već sama po sebi sadrži aluminij kao legirni element, dodatnim udjelom aluminijskim aluminiziranjem. O aluminiziranju ove konkretne legure postoje određene informacije, ali ne i u slučaju obradaka namijenjenih implantaciji u ljudski organizam [17, 18]. Ujedno, sama kombinacija niskotemperaturnog aluminiziranja u praškastom mediju (u

prahu) i ionskog nitriranja legure Ti6Al4V u dostupnim izvorima nije zabilježena. Unatoč visokom afinitetu aluminijske legure za spajanjem s kisikom iz okoline i time spontanog nastanka kemijski inertnog i stabilnog oksida Al_2O_3 , nerijetko se u publikacijama na temu implantata nalaze podaci o potencijalnoj štetnosti aluminijske legure, njegovih oksida i hidroksida. Međutim, bez negiranja potencijalne štetnosti aluminijske legure (ali i drugih metala u izradi implantata – ponajviše Co, Cr i Ti) ozbiljnije i objektivnije studije ističu kako potencijalan štetni utjecaj ovisi o količini otopljenog elementa, načinu unosa u organizam (aluminij se svakodnevno unosi vodom, hranom i udisanjem) te sposobnosti organizma da ga pohrani ili izbací prirodni putem. Veza aluminijske legure s nizom neuroloških, renalnih i plućnih oboljenja i stanja nepobitna je, ali u svim tim slučajevima aluminij je unesen u organizam kontinuirano u velikim količinama – kao posljedica neadekvatne zaštite na radu, dugotrajne dijalize ili nekih ekstremnih životnih navika [19].

1.3. Cilj i hipoteza istraživanja

Cilj istraživanja ovog doktorskog rada jest provesti inovativnu kombinaciju postupaka inženjerstva površina na uzorcima Ti6Al4V legure namijenjene izradi implantata (odnosno endoproteza) te ispitati, dokumentirati i analizirati utjecaj, kako pojedinačnih postupaka aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja, tako i njihove kombinacije (*duplex* postupaka) na promjene u sastavu, mikrostrukturi, slobodnoj površinskoj energiji, hrapavosti i kemijskoj postojanosti površina uzoraka. Upravo su ova navedena svojstva prepoznata kao ključna za posredno razumijevanje procesa oseintegracije – što je detaljnije elaborirano u nastavku rada.

U radu je pretpostavljena sljedeća hipoteza:

Modificiranjem površina titanove legure za implantate Ti6Al4V difuzijskim *duplex* postupkom aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja, površinski sloj legure moguće je oplemeniti novim složenim spojevima titana, aluminijske legure i dušika te time značajno poboljšati prikladnost legure za oseintegraciju.

1.4. Metodologija i plan istraživanja

U ovom doktorskom radu istražuje se utjecaj određenih postupaka inženjerstva površina na niz površinskih svojstava bitnih za ostvarivanje brzih i kontinuiranih oseointegrativnih procesa. Na klasičnoj titanovoj leguri za trajne endoprotetske implantate Ti6Al4V koja se danas ugrađuje u koštana tkiva provedena su dva zasebna postupka inženjerstva površina. Jedan od tih postupaka je ionsko nitriranje koje se provodi na spomenutoj leguri, ali ponajprije u svrhu povećanja otpornosti na trošenje i u pravilu bez namjere da bude kombinirana s nekim drugim zasebno provedenim difuzijskim postupkom. Drugi postupak je aluminiziranje u praškastom mediju, postupak koji se u pravilu primjenjuje na drugim titanovim legurama i u sasvim druge svrhe [17, 18]. Kombinacijom ovih dvaju procesa i stvaranjem nekonvencionalnog *duplex* postupka, kao rezultat očekivan je nastanak mikrostrukturnih faza u površinskom sloju uzoraka koje ne bi nastale zasebno primjenom bilo kojeg od navedenih postupaka. Upravo su faze sastavljene od titana, aluminija i dušika u različitim kombinacijama prema određenim istraživanjima prikladne za inicijaciju oseointegrativnog procesa koji je ključan za povezivanje endoproteze s koštanim tkivom nakon ugradnje [16].

Zbog visokog stupnja interdisciplinarnosti, u ovom doktorskom radu provedeno je opsežno istraživanje kako u dostupnoj literaturi, tako i direktnom komunikacijom sa stručnjacima iz medicinske struke. Cilj je ovog koraka bilo detaljno upoznavanje sa specifičnostima, kako legure Ti6Al4V, tako i kompleksnog niza bioloških i biomehaničkih uvjeta u kojima trajni koštani implantati moraju funkcionirati. Obzirom na specifične zahtjeve koje moraju zadovoljiti, promišljanje o površinama implantata namijenjenih trajnoj ugradnji u koštana tkiva zahtijevalo je vrlo detaljnu analizu trenutnog stanja u području istraživanja, ali i područjima na koja se ono oslanja. Spomenuta je analiza morala obuhvatiti biološku komponentu građe i reakcija tkiva, ali i tehnološku komponentu tumačenja ponašanja materijala, specifičnosti implantacije sintetskih elemenata u živi organizam te napose mogućnosti primjene postupaka inženjerstva površina.

Temeljem prikupljenih i analiziranih informacija u teorijskom dijelu rada, pristupilo se planiranju i provedbi eksperimentalnog dijela rada.

1.4.1. Provedba postupaka difuzijskog modificiranja površina

Uzorci legure Ti6Al4V ELI u obliku šipki izrezani su na odgovarajuće dimenzije za potrebe pojedinih faza ispitivanja. Uzorci su podijeljeni u 5 osnovnih grupa za potrebe ispitivanja: osnovno (ne obrađeno), aluminizirano, nitrirano, aluminizirano pa nitrirano te nitrirano pa aluminizirano stanje. Nakon izrezivanja, površine svih uzoraka pripremljene su brušenjem, poliranjem i čišćenjem za provedbu modificiranja. Na taj način, osigurano je identično polazno stanje svih uzoraka kao nužan preduvjet za mogućnost međusobne usporedbe.

Aluminiziranje uzoraka provedeno je u prahu sastava definiranog temeljem provedenih preliminarnih istraživanja i u zaštitnoj atmosferi plina argona. Proces ionskog nitriranja dopušta veću razinu regulacije parametara i prema iskustvima drugih istraživača, preporukama proizvođača opreme, ali i po provedbi inicijalnog istraživanja, parametri procesa su podešeni za ovu specifičnu namjenu. Sam postupak proveden je u uređaju namijenjenom za plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze, poznatijem pod akronimom PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*). Sastavni i gotovo neizostavni dio plazmom potpomognutog procesa kemijskog prevlačenja iz parne je ionsko nitriranje, koje je u ovom radu i primijenjeno za obradu površina uzoraka.

Po provedbi aluminiziranja i nitriranja, uzorci su polako hladjeni kako bi se izbjegle neželjene mikrostrukturne pojave u osnovnom materijalu. Važno je napomenuti i kako su oba procesa vođena na temperaturama ispod onih na kojim nastupaju fazne transformacije samog osnovnog materijala.

1.4.2. Karakterizacija uzoraka

Po obradi svih grupa uzoraka (osim spomenute kontrolne grupe u osnovnom stanju), obavljena je analiza ključnih svojstava površina – koja su prepoznata kao svojstva od presudne važnosti s gledišta oseointegrativne reakcije koštanog tkiva: sastava, kemijske postojanosti, hrapavosti, slobodne površinske energije i mikrostrukture.

Analiza kemijskog sastava površinskih slojeva uzoraka provedena je optičkom emisijskom spektrometrijom uz tinjajuće pražnjenje ili GDOES (eng. *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) tehnikom, uz dodatnu linijsku analizu i mapiranje zastupljenosti kemijskih

elemenata u površinama i poprečnim presjecima uzoraka energijskom disperzivnom spektroskopijom (EDS) u sklopu skenirajuće elektronske mikroskopije. Mikrostrukturne karakteristike obrađenih uzoraka analizirane su primjenom skenirajućeg elektronskog i svjetlosnog mikroskopa, uz poseban naglasak na određivanju kristalografskih karakteristika površinskih slojeva rendgenskom difrakcijom (XRD). Upravo XRD (eng. *X-Ray Diffraction*) analiza otkriva pojavu novih faza u površinskim slojevima. Provedeno je i biokorozivsko ispitivanje radi utvrđivanja kemijske postojanosti uzoraka u simuliranom biološkom korozivnom mediju. Primjenom uređaja s ticalom praćene su promjene cijelog niza parametara površinske hrapavosti uzoraka (R_a , R_p , R_v , R_z i R_{sk}). U sklopu istraživanja, *Sessile drop* metodom (metodom viseće kapljice) utvrđeni su i kutovi kvašenja površina uzoraka referentnim tekućinama kao i fiziološkom tekućinom te direktno korelirajuće komponente slobodne površinske energije.

Navedeni postupci obrade uzoraka tehnikama inženjerstva površina, kao i najveći dio spomenutih ispitivanja, provedeni su na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. XRD analiza je provedena na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, a kutovi kvašenja i slobodne površinske energije karakterizirani su na Grafičkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu.

1.4.3. Analiza rezultata

Po provedenoj obradi uzoraka postupcima aluminiziranja i ionskog nitriranja te prikupljanja podataka laboratorijskih ispitivanja, provedena je i analiza istih – i to analiza (uz diskusiju) prikladnosti za specifičnu primjenu u izradi trajnih endoprotetskih implantata koji se u spajanju s kosti oslanjaju isključivo na prirodan proces oseointegracije. Posebna je pozornost u ovom koraku posvećena detektiranju korelacije između provedenih postupaka inženjerstva površina i rezultata kemijske analize, analize mikrostrukture i novonastalih faza, analize korozivne postojanosti, eventualnih promjena hrapavosti i površinske energije.

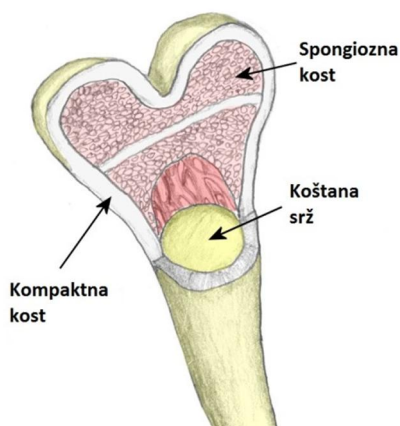
2. ZAHTJEVI NA SVOJSTVA MATERIJALA U IZRADI IMPLANTATA

Materijali primjenjivi u medicini mogu se svrstati u dvije skupine: one koji se ugrađuju u ljudski organizam, te one koji nisu namijenjeni ugradnji, već se koriste za izradu alata i instrumenata koje je, primjerice, moguće naći u operacijskim dvoranama. U slučaju materijala čija je namjena obavljanje neke funkcije unutar ljudskog organizma, moguće je klasificirati zahtjeve na njihova svojstva prema kriterijima izbora materijala za tu specifičnu funkciju.

Prilikom izbora adekvatnog materijala za izradu svakog implantata potrebno je poznavati specifičnosti sredine u kojoj moraju obavljati zadanu funkciju – unutrašnjosti ljudskog tijela. Na samom početku treba spomenuti tjelesnu temperaturu koja se kreće oko 38 °C, te kao takva ne predstavlja nikakav ekstrem. Ono što unutar ljudskog organizma ipak predstavlja ekstreme su kemijski (bolje rečeno, fiziološki) te biomehanički uvjeti. Stoga je već u najranijim povijesnim fazama razvoja implantata prepoznato kako materijali namijenjeni ugradnji u ljudski organizam[1, 20]:

- ne smiju biti toksični niti kancerogeni,
- ne smiju izazivati nikakvu ili čim manju reakciju tkiva na strana tijela,
- moraju biti kemijski stabilni i korozijski postojani,
- moraju moći (ovisno o namjeni) podnijeti naprezanja koja mogu biti velika iznosom, ali i promjenjiva svojim smjerom i to u visokokorozivnoj sredini (kakvu predstavlja ljudski organizam),
- moraju se moći čim jednostavnije i jeftinije oblikovati i u najsloženije oblike.

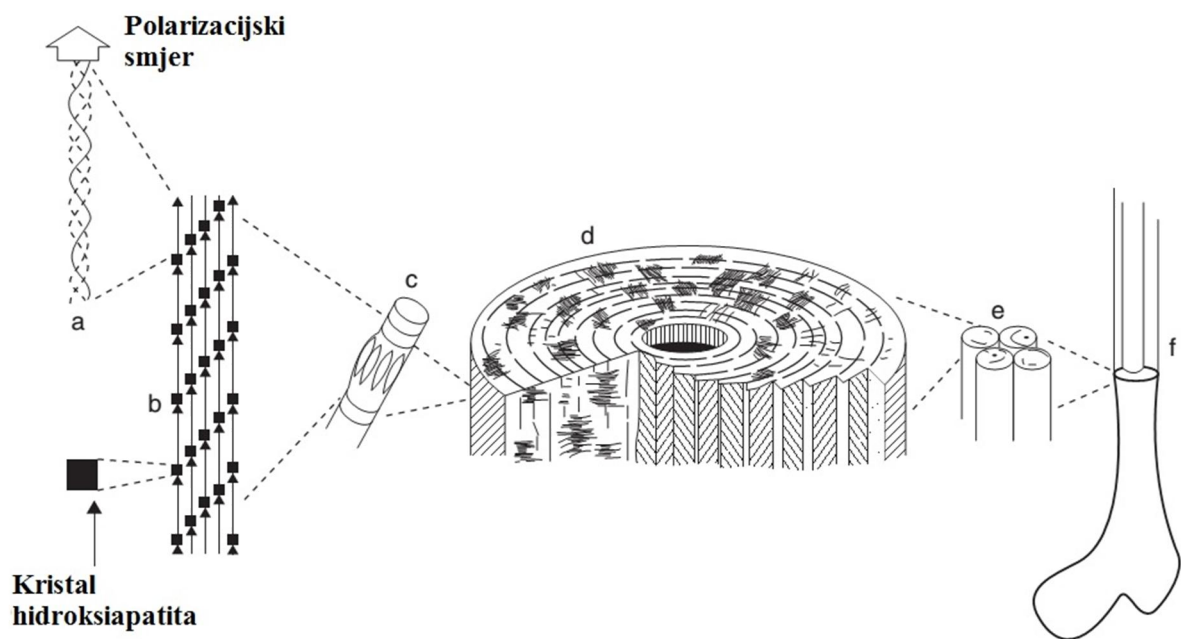
Kada se pristupa nekom vidu intervencije na koštano zglobnog-sustava čovjeka, bilo da je riječ o liječenju loma ili zamjeni čitavih zglobova, presudno je i razumijevanje građe same kosti (slika 1). Makroskopski, većina je kosti građena od unutarnjeg poroznog dijela (tzv. trabekularne ili spongiozne kosti) koji je obavijen kompaktnom ljuskom znatno veće gustoće (tzv. kortikalne ili kompaktne kosti). Što je gustoća strukture kosti manja, ćelijasta struktura spongiozne kosti je otvorenijeg tipa, a s povećanjem gustoće trend je upravo suprotan. Hoće li se živa kost u svojoj pregradnji razvijati u jednom ili drugom smjeru ovisi o opterećenjima (s naglaskom na iznos, ali i smjer) koja podnosi [21].



Slika 1. Građa kosti [22]

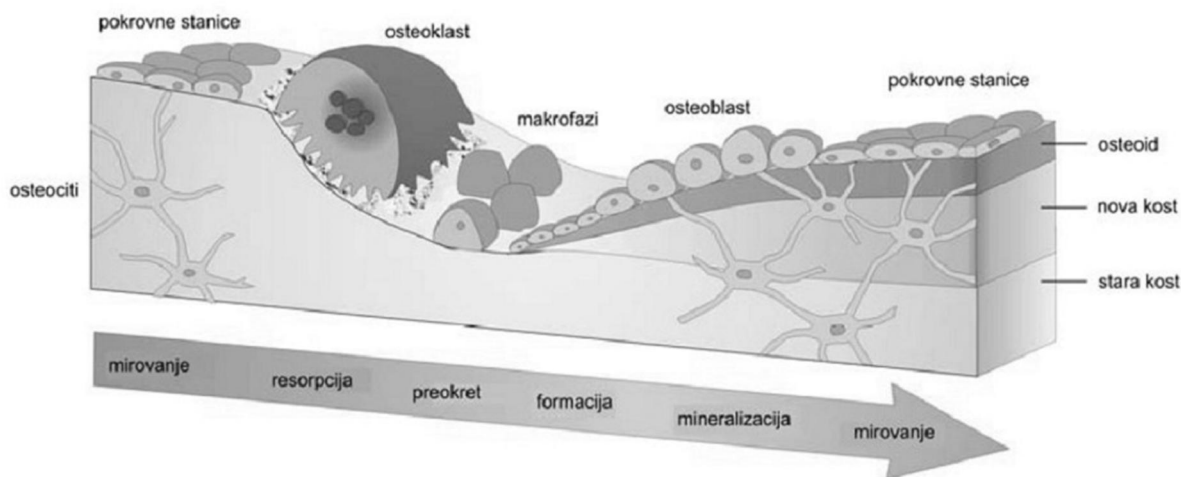
Nevezano uz organizaciju na makroskopskoj razini, sam materijal od kojeg je kost građena je podjednako strukturiran. S gledišta materijala kost je zapravo kompozit sastavljen od kolagenske matrice (polimer) ojačane hidroksiapatitnim (keramičkim) kristalnim česticama nanometarskih dimenzija. Hidroksiapatit je kristalna forma kalcij-fosfor sustava ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), te u kombinaciji s kolagenom i još ponekim amorfnim spojem čini **koštani matriks**.

Slika 2 daje hijerarhijski uvid u građu kosti u pogledu materijala. Makromolekule tropokolagena organizirane su u obliku trostrukih zavojnica – mikrofibrila (a) koji se nižu jedan za drugim ostavljajući u tom nizu izrazito sitne razmake. Te razmake u nizu mikrofibrila popunjavaju kristali hidroksiapatita dimenzija 5 do 30 nm (b). Ovako organizirani mikrofibrili slažu se u veće građevne jedinice – fibrile (c), koji izgrađuju koncentrične slojeve osteona (d). Karakteristično za osteone jest da se izgrađuju u svojevrsnoj koordinaciji (e) jedni s drugima, ovisno o odgovoru na vanjska opterećenja što u konačnici rezultira izgradnjom kosti (f). Na slici 2 su vidljiva i tamna područja (d) koja predstavljaju osteocyte – jednu od tri ključne vrste koštanih stanica [21].



Slika 2. Građevni elementi koštanog tkiva [21]

Tri su vrste koštanih stanica (slika 3): osteoblasti, osteociti i osteoklasti. **Osteoblasti** su stanice koje imaju ključnu ulogu u izgradnji nove kosti. Između osteoblasta poredanih u nizu (i po njihovoj staničnoj membrani) sintetizira se i izlučuje nemineralizirani organski matriks (tzv. osteoid). Mineralizacija osteoida završava nakon što se u njega vežu kalcijeve soli. Nakon što se u potpunosti prostorno okruži mineraliziranim matriksom, osteoblast gubi svoju inicijalnu ulogu i postaje osteocit. Uloga **osteocita** je da održavaju koštani matriks. Osteociti su smješteni između lamela matriksa, izmjenu tvari im omogućuje izvanstanična tekućina kojom su okruženi, a međusobno komuniciraju i izmjenjuju tvari citoplazmatskim izdancima (filopodima). Posve suprotnu ulogu od izgradnje kosti i održavanja postojećeg matriksa imaju osteoklasti. **Osteoklasti** su velike stanice koje sadrže više jezgri, a čija je glavna uloga razgradnja postojeće (stare) kosti. Povećana površina naboranog ruba osteoklasta povećava učinkovitost resorpcije kosti. Ispod tog ruba, sredina niske pH vrijednosti osigurava optimalne uvjete raznovrsnim enzimima za resorpciju koštanog matriksa [24].



Slika 3. Shematski prikaz vrsta stanica u procesu pregradnje kosti [23]

2.1. Biokompatibilnost

Definicija biokompatibilnosti nije jednostavna, a razvijala se i nadograđivala usporedo s razvojem materijala u medicinskoj primjeni. Donedavno, biokompatibilnim materijalima su se jednostavno smatrali oni koji, slijedom principa inertnosti, ne nanose štetu organizmu. Drugim riječima, da bi se neki materijal smatrao biokompatibilnim nije smio toksično djelovati na tkiva ili ih na bilo koji način oštećivati.

Definicija koja je naslijedila ovu spomenutu, u fokusu drži načelo interaktivnosti, tumačeći biokompatibilnost kao sposobnost materijala da obavlja namijenjenu funkciju uz reakciju koja je u toj specifičnoj namjeni prihvatljiva/prikladna. Ova definicija detaljno elaborira sljedeće postulate [1, 20]:

- biokompatibilnost nije jedan jedinstveni fenomen već skup procesa interakcije različitih, ali međusobno zavisnih mehanizama interakcije materijala i tkiva,
- polazna premisa biokompatibilnosti jest da je namjena bilo kojeg (implantiranog) materijala da obavlja neku funkciju, a ne da implantacija materijala bude sama sebi svrhom. U obzir je nužno uzeti kako sposobnost materijala da ispunjava neku svoju funkciju ne ovisi isključivo o mehaničkim i/ili fizikalnim svojstvima samog materijala, već ovisi i o njegovoj interakciji s tkivima u okruženju,

- nadalje, definicija naglašava prihvatljivu/prikladnu reakciju organizma (tkiva), ali ne uvjetuje izostanak reakcije. Time se u definiciju uključuju i one reakcije organizma koje potpomažu kontinuirano i sigurno funkcioniranje implantata (materijala),
- specifična namjena, o kojoj definicija također govori, ima funkciju napomene kako se biokompatibilnost svakog pojedinog materijala može i mora opisivati isključivo uz referiranje na cjelokupnu situaciju u kojoj se taj materijal nalazi. Drugim riječima, jedan te isti materijal u različitim uvjetima primjene može ispoljavati sasvim različite reakcije. Ali isto tako, čak i da je reakcija materijala ista, u različitim sredinama (promjenjivim uvjetima) unutar ljudskog organizma, ona ne mora biti jednako prihvatljiva.

Iz definicije, stoga, proizlazi i zaključak kako pojam biokompatibilno nije uputno, ali niti moguće koristiti kao generalni opis svojstva materijala. Niti jedan materijal nije moguće nedvosmisleno proglasiti biokompatibilnim. Iako mnogi materijali mogu biti smatrani biokompatibilnima u nekim uvjetima, pretpostavka da će isti biti biokompatibilni u svim uvjetima jednostavno ne stoji.

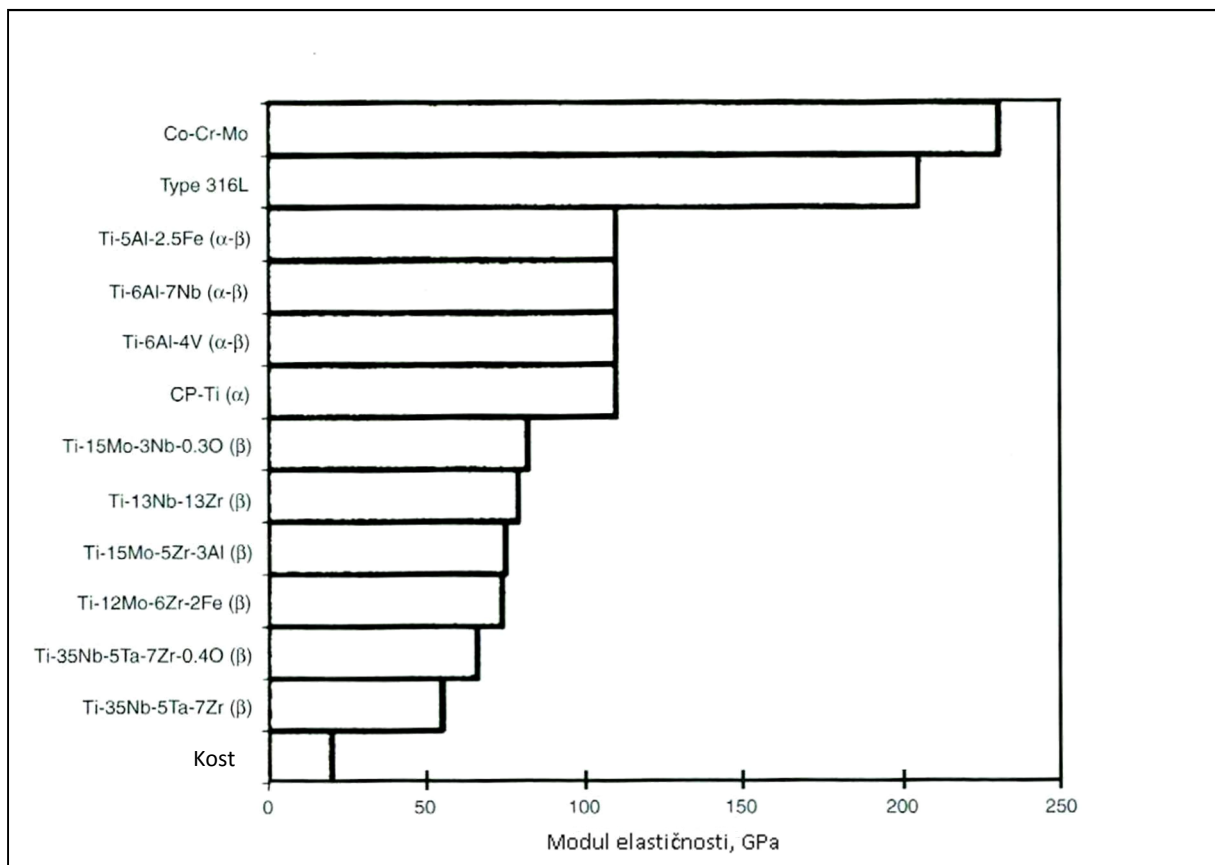
2.2. Mehanička svojstva materijala za implantate

Osnovni pregled mehaničkih svojstava, zbog kojih se određeni materijali najčešće i nalaze u medicinskoj primjeni najlakše je sistematizirati prema vrsti materijala.

Tako se, primjerice, od metalnih materijala očekuje da imaju dobra svojstva uslijed statičkih, ali i dinamičkih naprezanja. Vlačna čvrstoća, granica razvlačenja, modul elastičnosti te dinamička izdržljivost najčešća su mehanička svojstva koja će presuditi u korist ili protiv uporabe nekog metalnog materijala. Posebno mjesto u medicinskoj primjeni imaju metalni materijali u izradi svih onih strukturnih elemenata čija je osnovna zadaća nosivost te prijenos momenta. U navedenim slučajevima, nužno je razmišljati i o tome kako zamjenski dio (implantat) nerijetko ima i do četiri puta manje prostora u odnosu na dimenzije dijela kojega zamjenjuje. To, kao posljedica smanjenoga presjeka, ukazuje na podatak kako implantat mora moći podnijeti 16 (pa i više) puta veća opterećenja od kosti čiju funkciju zamjenjuje.

Ovdje bi valjalo spomenuti i problem visokog modula elastičnosti legura za strukturne implantate u odnosu na samu kost (slika 4). Koštano je tkivo, između ostalog, sastavljeno i od

dva tipa stanica specijaliziranih za pregradnju kosti – osteoklasta i osteoblasta. U prirodnom procesu pregradnje kosti, osteoklasti imaju zadaću da staru kost razgrađuju, dok je zadaća osteoblasta izgradnja novog koštanog tkiva. Balans između ova dva mehanizma ključan je za očuvanje konstantne gustoće kosti. Kako je za pojačanu osteoblastičnu aktivnost glavni poticaj mehaničko opterećenje kosti (prema teoriji njemačkog anatomske i kirurga Juliusa Wolffa iz 19.st.), tako u nedostatku iste evidentno jača resorpcija kosti [26, 27]. Kada bi se zasebno promatrao modul elastičnosti, pri uporabi materijala značajno većeg modula elastičnosti u odnosu na modul elastičnosti kosti koju isti funkcijski treba zamijeniti, zbog preuzimanja najvećeg dijela opterećenja na sebe i svojevrsne zaštite okolnog koštanog tkiva od mehaničkog naprezanja (eng. *stress shielding*), dolazi do osteoporoze [20, 25-27].



Slika 4. Usporedba modula elastičnosti kosti i različitih metalnih materijala za implantate [1]

Obzirom na iznesene konstatacije, pogrešno bi bilo (ili makar nedovoljno precizno) u ocjeni pogodnosti materijala za određenu koštano-zglobnu primjenu pozivati se samo na njegov modul elastičnosti, a bez uzimanja u obzir površinu poprečnog presjeka samog implantata načinjenog od tog materijala jer je glavna veličina koja određuje *zdravu* pregradnju kosti

zapravo naprezanje. Stoga je jedino ispravno (slijedom Wolff-ova zakona) promatrati model djelovanja opterećenja nekom silom na elemente određenog poprečnog presjeka, uzimajući u obzir i module elastičnosti tih elemenata (implantat-kost) u spoju.

Model koji aproksimira naprezanje same kosti (bez intervencije implantata) ima sljedeći oblik [28]:

$$\sigma_{kosti} = \frac{E_{kosti} P}{E_{kosti} A_{kosti}} = \frac{P}{A_{kosti}} \quad (1)$$

Kada su kost i implantat dovoljno snažno povezani, opravdano je pretpostaviti da se u tom spoju u jednakoj mjeri i istežu. Stoga, nakon ugradnje implantata orijentiranog u smjeru glavnog opterećenja (odnosno djelovanja glavne sile) na kost, prethodni standardni model poprima sljedeći oblik [28]:

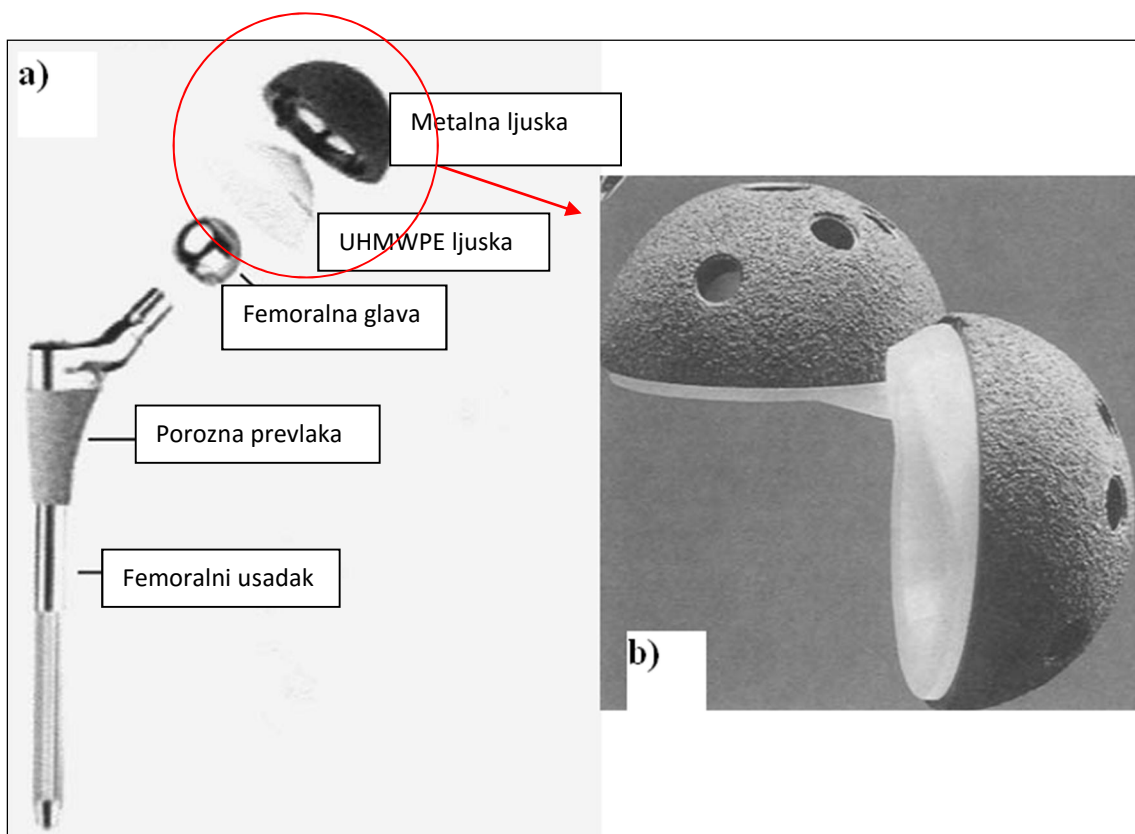
$$\sigma_{kosti} = \frac{E_{kosti} P}{E_{kosti} A_{kosti} + E_{implantata} A_{implantata}} \quad (2)$$

U izrazima (1) i (2) E predstavlja Young-ov modul elastičnosti, A površinu poprečnog presjeka, a P glavno opterećenje odnosno silu u osnovnom smjeru orijentacije implantata i kosti. Iz izraza (2) jasno se vidi kako na ukupno naprezanje sustava kost-implantat utječu ne samo moduli elastičnosti već i površine poprečnog presjeka pojedinih komponenata. Kada se radi o materijalu dovoljno visoke vrijednosti odgovarajuće čvrstoće, reduciranjem njegove površine poprečnog presjeka (konstrukcijskom intervencijom), utjecaj njegovog modula elastičnosti na *stress shielding* je uvelike stavljen pod kontrolu [28].

Keramički materijali, s gledišta mehaničkih svojstava, svoje mjesto u medicinskoj primjeni nalaze na račun izvrsne tlačne čvrstoće. Vlačno i savojno opterećenje keramičkih elemenata treba izbjegavati jer lako dovode do nastanka pukotina koje u vrlo kratkom roku mogu dovesti do krhkog loma takvih dijelova.

U slučaju polimernih materijala teško je generalno zaključiti koja su to svojstva koja ih čine prihvatljivima u medicinskoj primjeni (jer ista ovise o nebrojenim mogućnostima kemijskog sastava i strukturiranja polimera), ali postoji svojstvo na koje treba pripaziti. Naime, iako za metalne i keramičke materijale tjelesna temperatura od $\sim 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ nije značajna niti u kojem smislu, kod nekih vrsta polimera, već ta temperatura može potencirati pojavu puzanja. Primjer koji svjedoči tome u prilog jest i PTFE, odnosno poli(tetrafluoretilen) – prvi polimer implantiran u ljudski organizam, koji je zbog koeficijenta trenja (među najnižima od svih krutih tvari) primijenjen za izradu acetabularne čašice u sklopu implantata zgloba kuka (slika 5). Upravo je u navedenom slučaju, zbog puzanja, vrlo brzo došlo do deformacije PTFE dijela čašice i, posljedično, otkazivanja implantiranog zgloba kuka. Danas funkciju koju je trebao obnašati PTFE uspješno obavlja jedan drugi polimerni materijal – polietilen ultravisoke molekulne mase ili UHMWPE (eng. *Ultra High Molecular Weight Polietilene*) [20, 29].

Usporedba mehaničkih svojstava implantabilnih materijala i kosti dana je u tablici 1.



Slika 5. Sklop implantata (endoproteze) zgloba kuka a) i uvećani detalj acetabularne čašice napravljene od UHMWPE-a s vanjskom površinom pripremljenom za okoštavanje b) [1]

Tablica 1. Usporedba mehaničkih svojstava implantabilnih materijala i kosti [21]

| Materijal | E , kN/mm ² | R_m , N/mm ² | A , % | K_{IC} , MN/m ^{3/2} | R_d , N/mm ² |
|--------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------|--------------------------------|---------------------------|
| Austenitni nehrđajući čelik | 200 | 200-1100 | 40 | 100 | ≤ 250 |
| Co-Cr legure | 230 | 450-1000 | 10-30 | 100 | 600 |
| Ti6Al4V | 105-110 | 450-1050 | 12 | 80 | ≤ 650 |
| Al ₂ O ₃ | 365 | - | < 1 | - | 400 |
| Hidroksiapatit | 85 | 40-100 | - | - | - |
| PMMA | 2,8 | 55 | 8 | - | 20-30 |
| UHMWPE | 1 | 20-30 | - | 1-4 | 16 |
| Kost (kortikalna) | 7-25 | 50-150 | - | 2-12 | - |
| Kost (trabekularna) | ≤ 1 | 50-150 | - | 2-12 | - |

2.3. Korozijska postojanost materijala za implantate

Metali u medicinskoj primjeni moraju biti plemeniti ili otporni na koroziju u uvjetima unutar ljudskog organizma. U spomenutim uvjetima moguće je sresti sve tipove korozije: opću, točkastu ili rupičastu (eng. *pitting*), napetostnu, pukotinsku koroziju (koroziju u zazoru), koroziju po granicama zrna (intergranularna korozija) i sl. S gledišta implantacije u ljudski organizam, svaki od navedenih korozijskih mehanizama mora biti sveden na minimum. Iako službena granica maksimalno dozvoljene brzine korozije ne postoji može se zaključiti, uz uvjet da su ostala svojstva materijala prihvatljiva, kako u izradi implantata valja koristiti one materijale čija je brzina korozije čim manja [1].

U slučaju keramičkih materijala (prvenstveno oksidnih keramika od kojih se pojedini dijelovi strukturnih implantata mogu izrađivati), s poslovično visokom korozijskom postojanošću, ispitivanje iste nije uobičajena praksa. Kod polikristalnih keramičkih materijala na osnovi aluminijevog oksida može, eventualno, doći do pada statičke čvrstoće uslijed djelovanja tjelesnih tekućina (*in vivo*) unutar pora materijala. Tome je lako doskočiti primjenom keramičkih materijala veće čistoće i gustoće, tj. minimiziranjem poroziteta iste. S druge pak strane treba ovdje napomenuti kako u medicinskoj primjeni danas više nisu rijetkost ni bioaktivne keramike. Njihova sama funkcija temelji se upravo na poželjnoj i kontroliranoj koroziji, uslijed koje oslobađaju katione i anione spremne za ugradnju u, primjerice koštano tkivo, potpomažući time oporavak i rast kosti.

U slučaju polimernih materijala, iako se fiziološke funkcije i biološke reakcije unutar ljudskog organizma ne odvijaju pri visokim temperaturama niti u uvjetima agresivnog zračenja, kombinacija djelovanja elektrolita, biološkog djelovanja katalitičkih enzima, slobodnih radikala i drugih bioloških sastavnica unutar organizma, može nastupiti određeni stupanj degradacije. Najčešći oblici degradacije polimera implantiranih u organizam do kojih može doći su: depolimerizacija, premrežavanje, oksidacijska razgradnja, izlučivanje aditiva, hidroliza te pojava napetostne korozije [1, 20].

2.4. Mogućnost sterilizacije implantata

Svaki materijal/napravu namijenjenu implantaciji prethodno je nužno (moći) sterilizirati. U slučaju, primjerice, kirurških instrumenata, sterilizacija je postupak koji se ne provodi jednom već opetovano prije svake primjene na drugom pacijentu. Cilj sterilizacije je uvijek isti: ukloniti ili uništiti sve žive organizme i viruse. Sterilnost je moguće i kvantificirati granicom uspješnosti sterilizacije, koja se označava kao SAL (eng. *Sterility Assurance Limit*). SAL predstavlja vjerojatnost da neki implantat ostane nesterilan unatoč prethodno provedenom postupku sterilizacije, pri čemu je prihvatljivi minimum 10^{-6} , tj. jedan od milijun implantata. Što se postupaka sterilizacije tiče, ovisno o svojstvima materijala te ekonomskoj računici, tri su metode dominantne: parna sterilizacija (u autoklavima), sterilizacija etilen oksidom (EtO) te sterilizacija gama zračenjem [1].

Parna sterilizacija jest povijesno i prva metoda sterilizacije biomedicinske opreme i implantata. Sterilizacija se provodi izlaganjem implantata zasićenoj vodenoj pari visokog tlaka i temperature od 120 °C. Uobičajeno trajanje postupka je 15 do 30 minuta od trenutka kada cijela površina implantata dosegne 120 °C. Prednosti parne sterilizacije su brzina, efikasnost i jednostavnost postupka te činjenica kako sam postupak ne ostavlja nikakvih kemijskih toksičnih tragova na površinama. Ovom se postupku najčešće podvrgavaju metalni kirurški instrumenti te ostali pribor otporan na povišene temperature. Povišena temperatura i tlak onemogućuju primjenu parne sterilizacije na polimernim materijalima [1].

Sterilizacija etilen oksidom (EtO) jedno je od rješenja u pogledu niskotemperaturne sterilizacije što ga i čini prihvatljivim za širok raspon materijala. Dijelovi koji se na ovaj način obrađuju, izlažu se čistom etilen oksidu ili smjesi etilen oksida i plinovitog razrjeđivača (primjerice CO₂) pri temperaturama od 30 do 60 °C i u trajanju od 2 do čak 48 sati. EtO služi

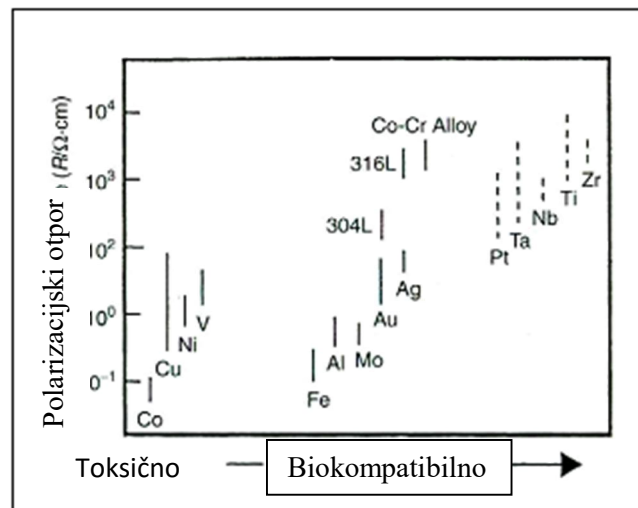
za sterilizaciju, primjerice; intraokularnih leća, naprava za sanaciju ligamenata i tetiva, apsorbirajućih naprava za sanaciju kosti, srčanih zalistaka, vaskularnih presadaka i brojnih drugih pomagala. Unatoč prednostima niske temperature samoga procesa i s time povezane mogućnosti primjene na širokom spektru materijala, EtO sterilizacija ima i svoje nedostatke; EtO je toksičan, mutagen i potencijalno kancerogen, te u kontaktu s eritrocitima dovodi do razaranja istih, a u najmanjim količinama može izazvati povraćanje te iritaciju kože i dišnih putova. Povrh svega, etilen oksidom se mora rukovati izrazito pažljivo jer je u kontaktu sa zrakom eksplozivan [1].

Sterilizacija gama zračenjem funkcionira na principu ionizirajućeg zračenja gama zrakama, izvor kojih je izotop kobalta Co-60. Elementi koje treba sterilizirati smještaju se ispred izvora zračenja i izlažu potrebnoj dozi od 25-40 kGy. Ovom metodom se mogu sterilizirati, primjerice, kirurški konci, tkanine, metalni strukturni implantati, šprice te neurokirurška oprema. U široki spektar materijala koji se na ovaj način mogu sterilizirati ulaze i neki polimerni materijali poput: polietilena (PE), polistirena (PS), polikarbonata (PC), polisulfona (PSU), dok iznimku predstavlja poli(tetrafluoretilen), odnosno PTFE koji ne smije biti podvrgnut sterilizaciji gama zračenjem zbog svoje velike osjetljivosti na isto. U slučaju sterilizacije UHMWPE-a gama zračenjem nužno je paziti da se ista provodi u atmosferi inertnih plinova (argon, dušik) ili u vakuumu, jer gama zračenje potencira oksidativno djelovanje regularne atmosfere na spomenutom polimeru. Rezultat zanemarivanja ove preporuke jest povećanje gustoće i kristaliničnosti kisiku izloženih slojeva, te, posljedično, porast krhkosti UHMWPE-a i delaminaciju [1, 30].

3. METALNI MATERIJALI U MEDICINSKOJ PRIMJENI

Desetljećima se metalni materijali uspješno nalaze u funkciji biomaterijala; ne samo u ortopedskoj primjeni (vijci, ploče, intramedularni čavli, segmenti endoproteza kod zamjene zglobova koljena ili kuka i dr.), već i u oralnoj i maksilofacijalnoj kirurgiji (dentalni implantati, kraniofacijalne pločice, vijci, žice i sl.) te u kardiovaskularnoj kirurgiji (dijelovi pejsmejкера, stentovi i srčani zalisci). Ukoliko se napravi odmak od tipične definicije *biomaterijala*, lako je zaključiti kako su metalni materijali osnovni materijali u primjeni i u bilo kojoj operacijskoj dvorani, gdje su primjer svi ili barem većina kirurških instrumenata, igle, spajalice te brojni drugi elementi koji se ondje susreću.

Unatoč tako širokoj primjeni metalnih materijala, ne može se govoriti o pretjerano širokom spektru različitih metala/legura koji posjeduju zadovoljavajuću biokompatibilnost, posebice u duljem periodu primjene unutar ljudskog organizma. Ograničavajući faktor u kreiranju novih legura jest činjenica da svi elementi u leguri moraju biti netoksični. Na slici 6 je dan prikaz ocjene biokompatibilnosti (netoksičnosti) pojedinih metalnih elemenata i nekih legura u ovisnosti o polarizacijskom otporu istih [1].



Slika 6. Usporedba metalnih elemenata i legura s gledišta polarizacijskih otpora i biokompatibilnosti [1]

Sukladno tomu, strukturnu funkciju (endoproteze zglobova kuka, koljena, ramena, skočnog zgloba i sl.) u ljudskom tijelu danas najčešće preuzimaju tri osnovne grupe metalnih materijala: nehrđajući čelici, legure na bazi kobalta te legure na bazi titana. Zajedničko svim tim materijalima jest njihova sposobnost da podnose značajna opterećenja, odražavaju zadovoljavajuću otpornost umoru materijala, a prethodno lomu ili otkazivanju jednog takvog strukturnog (nosivog i dinamički opterećenog) elementa ovi materijali plastičnom deformacijom ostavljaju vremena za pravodobnu reakciju i intervenciju. Naizgled nevelik broj različitih metalnih materijala u medicinskoj primjeni ne znači da njima može biti zadovoljen tek uzak spektar zahtjeva na svojstva (mehaničkih posebice), već u obzir treba uzeti i činjenicu kako svojstva ovih materijala znatno variraju ovisno o proizvodnim postupcima; postupcima oblikovanja, ali i neizostavne toplinske obrade. Primjerice, oblikovanje nekom od metoda deformiranja direktno utječe na povećanje čvrstoće većine metalnih materijala. Jednako tako, na krajnja svojstva utječu i različiti režimi ugrijavanja i ohlađivanja izradaka u postupcima toplinske obrade. U cilju čim boljeg prilagođavanja svojstava zahtjevima u primjeni obradci se u konačnici podvrgavaju nekoj od brojnih metoda inženjerstva površina. Iako sastav i proizvodni postupci metalnih biomaterijala najčešće nisu isključivo osmišljeni za tu namjenu, specifična mehanička svojstva i korozijska postojanost te biokompatibilnost nakon implantacije u organizam isključiva su njihova karakteristika. U praksi, primjerice, korozijsku postojanost moguće je ostvariti različitim mehanizmima (ovisno o vrsti osnovnog materijala). U slučaju nehrđajućeg čelika i kobalt – krom legura, korozijska postojanost rezultat je sposobnosti kroma da pasivira leguru, dok se isti efekt pasivacije kod titana i titanovih legura postiže u odsutnosti kroma. Jednako tako, metode obrade površine mogu učiniti mnogo po pitanju otpornosti na koroziju i trošenje, posebice fino poliranje.

Uz navedene metalne materijale, koji predstavljaju okosnicu strukturnih implantabilnih materijala u vidu implantata treba spomenuti i komercijalno čisti titan, slitine s efektom prisjetljivosti oblika (legure na osnovi binarnog sustava nikal – titan), cirkonijeve legure, tantal, niobij, plemenite metale i njihove legure [1, 20, 30].

3.1. Nehrdajući čelici

Različite medicinske naprave koje nisu namijenjene ugradnji u organizam, ali ipak dolaze u dodir s ljudskim tkivima (kirurški i stomatološki instrumenti, primjerice), izrađuju se uglavnom od komercijalnih vrsta nehrđajućeg čelika. S druge strane, čelike za izradu implantata svrstavamo u posebnu kategoriju nehrđajućih čelika, upravo iz razloga što za njih vrijede posebni zahtjevi: izražena otpornost prema točkastoj i pukotinskoj koroziji (koroziji u procjepu) te ograničenja količine i veličine nemetalnih uključaka. Za kategoriju nehrđajućih čelika namijenjenih izradi implantata karakteristični su proizvodni postupci poput: taljenja u vakuumu, elektrolučnog pretaljivanja u vakuumu, elektrolučno rafiniranje (pretaljivanje) pod troškom – sve redom postupci koji osiguravaju visok stupanj čistoće, kemijske i mikrostrukturne homogenosti te, posljedično i homogenosti mehaničkih svojstava po cijelom presjeku obratka. Svi ovi postupci (pa čak niti poseban kemijski sastav čelika) nisu osmišljeni specijalno za proizvodnju implantata, već se primjenjuju u svim onim slučajevima gdje proizvedeni dijelovi moraju funkcionirati u visokozahvatnim uvjetima (npr. zrakoplovna i svemirska industrija, dijelovi energetske i nuklearne postrojenja).

Nehrdajući čelici su legure na bazi željeza koje u svom sastavu imaju od 0,03 – 1 % ugljika, te minimalno 12 % kroma kako bi se spriječila opća korozija u relativno nezagađenom okruženju. Povećanjem udjela kroma iznad 12 % raste i otpornost na koroziju čelika. Generalno, nehrđajući čelici svoju kemijsku postojanost temelje na višem udjelu kroma koji u dodiru s kisikom iz okoline formira nevidljivi i nepropusni krom-oksadni površinski film debljine ~ 2 nm. U slučaju oštećenja, ovaj se film sam obnavlja dok god u okruženju ima kisika. Dodatni podstrek kemijskoj postojanosti (ali i drugim svojstvima) daje legiranje niklom. Nikal ujedno utječe značajno na oblikovljivost deformiranjem pri čemu s porastom udjela nikla, raste i deformabilnost čelika. U svrhu postizanja specifičnih mehaničkih i fizikalnih svojstava, nehrđajući čelici mogu sadržavati i cijeli niz drugih legiranih elemenata: molibden povećava otpornost prema točkastoj koroziji, dušik povećava čvrstoću čelika i njegovu otpornost prema točkastoj koroziji [31].

3.1.1. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici u osnovi su legure u ternarnom sustavu Fe-Cr-C sa specifičnom prostorno centriranom tetragonalnom kristalnom rešetkom ili BCT (eng. *Body Centered Tetragonal*). Ovakva je kristalna struktura rezultat toplinske obrade (kaljenja), a za posljedicu ima povećanje tvrdoće i otpornosti na trošenje (prvenstveno na abrazijsko trošenje). Martenzitni su čelici feromagnetični i generalno otporni na koroziju, ali samo u umjereno korozivnim sredinama [31].

Sadržaj kroma u ovim legurama se kreće između 12 i 18 %, dok udio ugljika može prelaziti i 1,2 %. Upravo balansiranje sadržaja ovih dvaju elemenata osigurava nastanak martenzitne strukture. Dodavanjem elemenata poput niobija, silicija i vanadija postiže se željena reakcija materijala na postupak popuštanja, koji se uobičajeno provodi nakon postizanja martenzitne strukture, a u cilju redukcije zaostalih naprežanja unutar samoga materijala i povećanja žilavosti nastalog martenzita (uz smanjenje tvrdoće, što nije sam cilj postupka). Malim dodacima nikla povećava se korozijska postojanost i žilavost ovih čelika, dok je dodavanjem sumpora ili seleno ovim čelicima moguće poboljšati obradivost odvajanjem čestica [1, 31].

Visoka tvrdoća martenzitnih nehrđajućih čelika čini ih idealnima za izradu kirurških i dentalnih instrumenata i naprava, poput: kireta, dljeteta, dentalnih bušilica, forcepsa, retraktora, hemostata, skalpela, kliješta i brojnih drugih.

3.1.2. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici u svojoj osnovi su Fe-Cr-C legure s karakterističnom prostorno centriranom kubičnom kristalnom rešetkom ili BCC (eng. *Body Centered Cubic*). Udio kroma se kod ovih čelika iznosi od 11 do 30 %. Uz krom, ovi čelici mogu sadržavati i elemente poput molibdena, silicija, aluminijsa, titana i niobija, ovisno o svojstvima koja se žele postići. I ovim čelicima se mogu dodati sumpor i selen u cilju poboljšanja obradivosti odvajanjem čestica.

Velika razlika u odnosu na martenzitne čelike jest u tome što se feritni čelici ne mogu zakaliti, tj. nije im moguće povećati tvrdoću jednostavnim toplinskom obradom. Jednako tako i stupanj očvršnuća ovih čelika uslijed hladne deformacije je prilično nizak, a u postupku se

bilježi i značajan pad duktilnosti. Iz navedenih razloga, spomenuti se postupci očvršnuća u slučaju feritnih nehrđajućih čelika, praktično i ne provode. Iako nema zavidnu čvrstoću, tvrdoću ili otpornost na trošenje, feritni nehrđajući čelici svoju primjenu ipak nalaze u izradi medicinskih naprava – primjerice drški instrumenata, vodilica za igle te različitih elemenata za pričvršćivanje [1, 31].

3.1.3. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici, prema broju postojećih legura u primjeni, predstavljaju najveću grupu nehrđajućih čelika. Baš poput feritnih čelika, niti austenitni nehrđajući čelici ne mogu se toplinski obraditi (zakaliti) u cilju postizanja više tvrdoće, ali sličnosti ovdje prestaju. Austenitne čelike karakterizira plošno centrirana kubična kristalna rešetka ili FCC (eng. *Face Centered Cubic*) koja ostaje nepromijenjena bez obzira na režime grijanja i hlađenja. Ove je čelike moguće očvrstnuti hladnom deformacijom, zadržavaju odlična mehanička svojstva i pri vrlo niskim (kriogenim) temperaturama, a istovremeno pri visokim temperaturama karakterizira ih visoka čvrstoća i odlična otpornost prema oksidaciji.

Udio kroma kod austenitnih nehrđajućih čelika kreće se u rasponu od 16 do 26 %, udio nikla se održava na ≤ 35 %, dok je udio mangana ≤ 15 %. Upravo nikal osigurava da austenitna faza ostane nepromijenjena prilikom ohlađivanja s visokih temperatura (da ne dođe do transformacije u neki drugi tip kristalne rešetke), dok je uloga kroma da usporava svaku drugu potencijalnu transformaciju. Ovisno o namjeni, različite gradacije čelika imaju ove iste osnovne elemente, ali sadržane u nešto drugačijim omjerima. Kao i kod prethodnih vrsta čelika, elementi poput molibdena, silicija, bakra, aluminijsa, titana i niobija mogu biti dodani u cilju postizanja nekih specifičnih svojstava, primjerice, otpornosti prema djelovanju različitih halida ili soli (NaCl, KCl, KI i dr.) ili jednostavno otpornosti prema oksidaciji. Deformabilnost austenitnih čelika može biti fino kontrolirana preko udjela nikla, pri čemu viši udio nikla znači i bolju deformabilnost [1, 31].

Kao implantabilni materijali, nehrđajući austenitni čelici su vrlo popularni zbog svoje prihvatljive cijene, oblikovljivosti standardnim tehnikama te mehaničkih svojstava koja je moguće prilagoditi širokom spektru zahtijeva na čvrstoću i duktilnost. 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, već svoju primjenu danas najčešće nalaze kao privremeni fiksirajući elementi poput vijaka za kosti, intramedularnih čavala, šipki i sl.

Vjerojatno najrašireniji austenitni čelik za izradu implantata nosi oznaku 316L (18Cr-14Ni-2,5Mo), gdje *L* označava vrlo nizak udio ugljika, u cilju bolje otpornosti na koroziju i bolje zavarljivosti. Za izradu implantata, 316L (AISI – eng. *American Iron and Steel Institute*) se podvrgava pretaljivanju u vakuumu, ponovno u cilju osiguranja maksimalne čistoće i odsutnosti feritne faze u strukturi, čime se posredno povećava i otpornost prema točkastoj koroziji. Uz osiguranje čistoće, kemijski sastav je glavni čimbenik otpornosti na točkastu koroziju, na što (iskustveno) 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 [1, 32].

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.

Uobičajeno se tip čelika 316L u proizvodnji implantata koristi u djelomično očvrnutom stanju (očvrstnuće hladnom deformacijom) jer takav ima više vrijednosti granice razvlačenja, vlačne čvrstoće i otpornosti prema umoru u odnosu na samo popušteno stanje. Uslijed navedenog očvrstnuća djelomično pada duktilnost koja ionako nije toliko bitna u ovoj 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 [1].

Nadalje, u kategoriji austenitnih nehrđajućih čelika nužno je spomenuti i dušikom ojačane nehrđajuće čelike, razvijene s ciljem unapređivanja točno određenih svojstava poput korozijske postojanosti i mehaničkih svojstava. Konkretni primjeri ovako namjenski razvijenih čelika su nehrđajući čelici legirani dušikom (ASTM: F1314, F1586, F2229) proizvedeni postupkom elektrolučnog rafiniranja pod troskom ili ESR (eng. *Electro-Slag Refining*). Baš poput ugljika i dušik kao legirni element povećava čvrstoću čelika, s tom

razlikom što dušik ne ulazi tako lako u spojeve s kromom. U slučaju ugljika, nastali kromovi karbidi umanjuju čvrstoću čelika, ali i njegovu korozijsku postojanost zbog smanjenja udjela kroma u kristalnim zrnima (naime, kromovi karbidi se izlučuju na samim granicama zrna – ostavljajući zrna bez potrebnog kroma za stvaranje pasivnog oksidnog filma) [33].

ASTM F1314, nominalnog sastava: 22Cr-12,5Ni-5Mn-2,5Mo s 0,20 do 0,40 % dušika, jedan je od prvih dušikom očvrstnutih nehrđajućih čelika korištenih za izradu fiksirajućih elemenata kod lomova kostiju [33]. Specifično za ovaj čelik je to što se hladnom deformacijom može očvrstnuti do iznosa vlačne čvrstoće iznad 1380 MPa. Korozijska postojanost ovog čelika (u slučaju točkaste i korozije u zazoru) bolja je u odnosu na onu, ranije spomenutog čelika 316L.

ASTM F1586, nominalnog je sastava: 21Cr-10Ni-3Mn-2,5Mo s 0,25 do 0,5 % dušika [33]. U usporedbi s čelikom 316L, ovaj čelik karakteriziraju viša vlačna čvrstoća, viša žilavost (veći iznos udarnog rada loma), veća otpornost umoru materijala te bolja korozijska postojanost.

ASTM F2229, u osnovi je čelik koji ne sadrži nikal (sadržaj Ni \leq 0,05%), a nominalni mu je sastav: 23Mn-21Cr-1Mo s oko 1 % dušika. Specifičnost ovog čelika leži u tome da je razvijen s posebnom svrhom uporabe u medicinskoj primjeni kod osoba koje su alergične na nikal. Visok udio dušika zamjenjuje funkciju nikla, osigurava stabilnost austenitne faze te, posredno, doprinosi višoj čvrstoći (generalno boljim mehaničkim svojstvima) i boljoj korozijskoj postojanosti u usporedbi s čelikom 316L. Dodatno popravljanje svojstava većim otapanjem dušika umjesto nikla nije moguće zbog osjetno nižeg afiniteta željeza prema dušiku u odnosu na nikal [1, 33].

3.1.4. Duplex nehrđajući čelici

Duplex nehrđajući čelici dvofazne su legure Fe-Cr-Ni sustava. Specifičnost ovih materijala, uz izrazito nizak udio ugljika ($< 0,03\%$), jest i njihova dvojaka mikrostruktura sastavljena (u približno jednakim omjerima) od feritne i austenitne faze. Uobičajeni sadržaj kroma se kreće od 20 do 30 %, dok je nikal u granicama 5 do 8 %. Ove legure najčešće sadrže i dodatke elemenata poput molibdena, dušika, volframa i bakra [1].

Zbog dvojake prirode svoje mikrostrukture, ovi čelici imaju višu čvrstoću (dvostruko višu u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike), bolju žilavost i duktilnost (u usporedbi s feritnim

čelicima), te izvanrednu korozijsku postojanost (u slučaju napetostne i točkaste korozije) u kloridnoj sredini.

Šira primjena ovih čelika u biomedicinske svrhe, a opravdano svim gore navedenim kvalitetama (uz ograničavajući faktor relativno visokog udjela nikla), tek se može očekivati po završetku opsežnih ispitivanja koja su još uvijek u tijeku [1, 33, 34].

3.1.5. Precipitacijom očvrnuti čelici

Precipitacijom očvrnuti, PH (eng. *Precipitation-Hardenable*) čelici su krom-nikal čelici koji mogu biti očvrnuti starenjem. Kada se govori o očvrnuću, u biti se govori o otežavanju plastičnog tečenja materijala, tj. o povišenju njegove granice razvlačenja (iznosa naprezanja koje uzrokuje trajnu, plastičnu deformaciju). Ono što plastično tečenje čini mogućim jest slobodno kretanje dislokacija u mikrostrukturi. Stoga, sasvim je logično kako će stvaranje prepreka gibanju dislokacija rezultirati očvrnućem materijala, ali i padom duktilnosti, zbog čega se dislokacije i nastoje učiniti teško pokretnima, ali ne i posve nepokretnima.

Očvrnuće precipitacijom doslovce znači očvrnuće izlučivanjem prostornih zapreka u obliku intermetalnih spojeva (Ni_3Al , Ni_3Ti i sl.), disperziranih čestica (nitridi i karbidi, primjerice: VN i VC), te raznih prijelaznih faza koje nastaju kada granica topivosti atoma nekog legirnog elementa u rešetci osnovnog materijala biva premašena.

Obzirom na polaznu mikrostrukturu (prethodno precipitaciji), razlikujemo: martenzitne, poluaustenitne i austenitne PH čelike. **Martenzitni precipitacijom očvrnuti čelici** uz dominantne udjele kroma (11 – 17,5 %) i nikla (3 – 8,5 %), uz nizak udio ugljika (0,05 – 0,07 %) mogu sadržavati i dodatke bakra, molibdena te niobija. Starenjem se u martenzitnoj strukturi izlučuju precipitati bakra, a dio zaostalog austenita se transformira u martenzit. Obje te stavke zajedno rezultiraju značajnim porastom granice razvlačenja. **Poluaustenitni precipitacijski očvrnuti čelici** sličnog su osnovnog sastava kao martenzitni (0,07 – 0,09 % C, 14 – 18 % Cr i 4 – 7,75 % Ni) uz dodatke molibdena, titana, aluminija, vanadija i dušika. U polaznom stanju ovi čelici imaju austenitno – feritnu mikrostrukturu, lako obradivu odvajanjem čestica. Međutim, mehanička svojstva ovakvog čelika nisu poželjna te se nekim od postupaka (prije svega toplinskom obradom) nastoji austenit transformirati u martenzit. U praksi ova mikrostruktura također nema zadovoljavajuća mehanička svojstva te se u postupku

dozrijevanja nastoji precipitirati faze poput Ni_3Al , Ni_3Ti , Fe_2Mo i VN , ovisno o polaznom sastavu čelika. Ovom kombinacijom postupaka moguće je postići vrlo visoke vrijednosti granice razvlačenja (i do $R_{p0,2} = 1800 \text{ N/mm}^2$) [1].

I martenzitni i poluaustenitni precipitacijski očvrtnuti čelici nalaze se u primjeni za izradu medicinskih naprava i instrumenata (mikrovaskularne kopče i kopče za aneurizme u neurokirurgiji te stomatološki instrumenti i dr.), dok s austenitnim čelicima to nije slučaj.

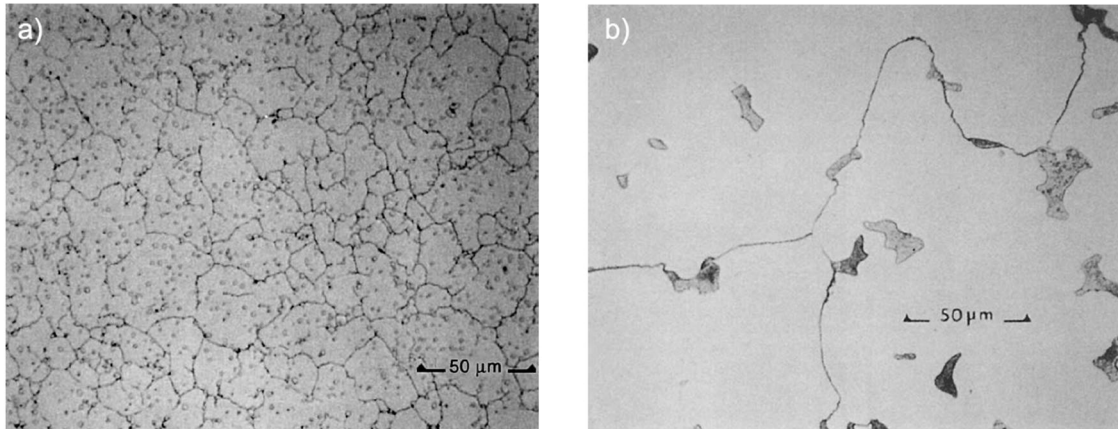
3.2. Kobalt i njegove legure

Početak dvadesetog stoljeća u SAD-u je patentirana prva Co-Cr leguru s dodacima Mo i W - poznatija po svom trgovačkom nazivu *Stellite*. Zbog više čvrstoće pri povišenim temperaturama i bolje korozivne 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 (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 F562 sadržava nešto više udjele kobalta i kroma uz značajniji dodatak nikla [1].

3.2.1. Co-Cr-Mo legura

Co-Cr-Mo (F75) 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 korozivne 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) [1]. Legiranjem molibdenom usitnjava se kristalno zрно, pospješuje se naknadno očvrtnuće legure te se

dodatno povećava njena korozijska postojanost. Dodatkom nikla ovoj se leguri poboljšava livljivost (i općenito 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 livljivost. Ujedno, 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 ove legure [35, 36]. 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 (UHMWPE, primjerice). Najčešća metoda oblikovanja proizvoda od ove legure jest precizno lijevanje. 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 lijevačkih grešaka poput uključina i pora te do okrupnjavanja zrna, što degradira čvrstoću obratka. Većina spomenutih problema može se izbjeći 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 (slika 7). Konačni efekt ove tehnologije očituje se kroz povećanje čvrstoće i dinamičke izdržljivosti. Unatoč opisanim manama, lijevačke legure nerijetko imaju višu otpornost na trošenje i izraženiju korozijsku postojanost (primarno u kontekstu korozije u zazoru i srodne joj točkaste korozije) u odnosu na ostale vrste legura [1, 37-39].



Slika 7. Primjeri mikrostrukture Co-Cr-Mo legure (F75): a) proizvedene metalurgijom praha (HIP) i b) u lijevanom stanju [37]

3.2.2. Co-Ni-Cr-Mo legura

Kovana Co-Ni-Cr-Mo (F562) legura jedna je od novijih kobaltonih legura u izradi medicinskih implantata, a karakterizira ju visoka čvrstoća koja ju čini pogodnom za izradu visoko opterećenih dijelova endoprotetskih implantata velikih zglobova poput kuka ili koljena (slika 8). Ova je legura poznata još i pod oznakom MP35N [1], gdje MP označava njenu višefaznu prirodu (eng. *MultiPhase*) – što je pojašnjeno u nastavku. Osim visoke čvrstoće, F562 leguru karakterizira i izražena duktilnost te korozijska postojanost (napose u slučaju napetostne korozije). U pogledu sastava koji posredno diktira svojstva ove legure, karakterističan je podjednak udjel kobalta (29-38,8 %) i nikla (33-37 %), uz značajne udjele kroma i molibdena. Visoka čvrstoća ove legure nije posljedica samo sastava već i mikrostrukture koja se dobiva kombiniranjem toplinske obrade i hladne deformacije. Osnovni mehanizam očvršnuća ove legure je fazna transformacija u čvrstom stanju. Spomenutim mehanizmom uslijed hladne deformacije (stupnja deformacije i do 50 %) dio matrice prekrystalizira iz FCC u gusto slaganu heksagonsku ili HCP (eng. *Hexagonal Close Packed*) kristalnu strukturu. Istovremeno postojanje dvije različite kristalne strukture u materijalu otežava gibanje dislokacija i posljedično dovodi do povećanja njegove čvrstoće. Naknadnim dozrijevanjem pri 425-650 °C, moguće je postići dodatno očvršnuće ove legure. U tom slučaju, osim što se nastale faze stabiliziraju, po listićima HCP faze (raspoređenim u matrici FCC faze) izlučuju se Co_3Mo precipitati. Opisana kombinacija postupaka obrade rezultira jednim od najčvršćih materijala za izradu medicinskih implantata čija je primjena idealna u

uvjetima gdje se zahtjeva visoka vlačna čvrstoća, što je, primjerice, slučaj kod uklanjanja dotrajalih implantata duboko usađenih u neku od kostiju [1, 37, 39].

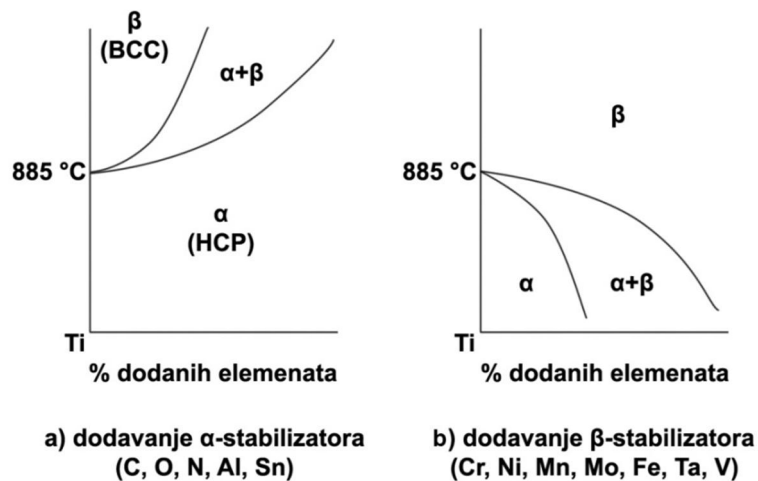


Slika 8. Sklop totalne endoproteze zgloba kuka s femuralnom glavom od Co-Ni-Cr-Mo legure [1]

3.3. Titan i njegove legure

3.3.1. Mikrostruktura i svojstva titana

Primjena titana u izradi medicinskih implantata započela je u 30-im godinama prošlog stoljeća kada je otkriveno da ljudsko tijelo dobro podnosi titan i na njega nema negativnih bioloških reakcija. U odnosu na pobrojane nehrđajuće čelike i Co-Cr legure, titan ima komparativnu prednost u pogledu specifične čvrstoće, korozijske postojanosti u agresivnim sredinama i superiorne biokompatibilnosti, doduše uz nešto slabija tribološka svojstva što mu ograničava primjenu u izradi pokretnih zglobnih elemenata. Modul elastičnosti titana (i njegovih legura) upola je manji u odnosu na module elastičnosti nehrđajućih čelika ili Co-Cr legura za izradu medicinskih implantata, uz istovremeno osjetno manju gustoću – svega $4,5 \text{ g/cm}^3$ dok je ona nehrđajućih čelika $7,9 \text{ g/cm}^3$, a Co-Cr legura $8,3 \text{ g/cm}^3$ [3]. Površine implantata načinjenih od titana (i njegovih legura) se uslijed reakcije s kisikom iz okoline spontano vrlo brzo prevlače pasivnim oksidnim filmom (primarno sastavljen od TiO_2) koji garantira neutralnu reakciju organizma na implantat.



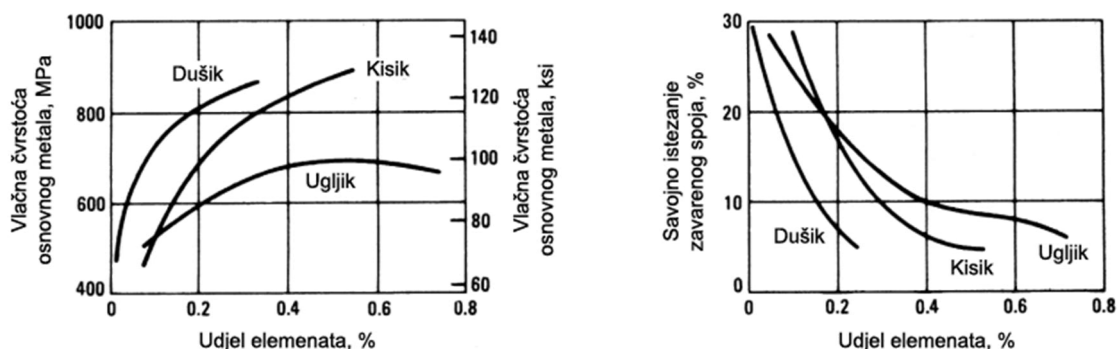
Slika 9. Kvalitativni prikaz Ti-X binarnog dijagrama stanja [5]

Alotropna transformacijska temperatura titana (obzirom da je polimorfan metal) iznosi 885 °C (slika 9). α -titan s HCP kristalnom rešetkom nalazi se ispod temperature od 885 °C, a β -titan s BCC kristalnom rešetkom iznad te temperature sve do temperature tališta. Dodatkom drugih elementa, naravno dolazi i do promjena transformacijskih temperatura, odnosno do drugačijeg rasporeda α i β područja u faznom dijagramu stanja. Ugljik, kisik, dušik, aluminij i kositar elementi su koji stabiliziraju α -fazu odnosno, pomicanjem transformacijske temperature prema višim vrijednostima, šire područje α -faze. Suprotno tomu, β -stabilizatori poput kroma, nikla, mangana, molibdena, željeza, tantala te vanadija, snižavaju temperaturu prekrizalizacije i time omogućuju egzistiranje β -strukture i stabilne dvofazne $\alpha+\beta$ strukture na sobnoj temperaturi. U izradi medicinskih implantata najčešće se koriste: ASTM F67, tj. CP Ti (eng. *Commercially Pure*) i F136, tj. Ti6Al4V / Ti6Al4V ELI (eng. *Extra Low Interstitial*) legure [1, 3, 36, 40].

3.3.2. Tehnički čisti titan

Tehnički čisti titan (F67), trgovačke oznake CP Ti (eng. *Commercially Pure*) sastoji se od 98,9 – 99,6% titana i za njega je karakteristična monofazna α -struktura. Tehnički čisti titan dijeli se u četiri razreda čistoće prema sadržaju nečistoća u vidu elemenata poput dušika, željeza i kisika (čiji je utjecaj i najizraženiji). Od prvog (*CP Ti - Grade 1*) do četvrtog (*CP Ti - Grade 4*) razreda udio spomenutih nečistoća raste do maksimalnog ukupnog iznosa od 0,7 %.

Iako je povećanjem udjela kisika i ostalih intersticijskih elemenata poput dušika ili ugljika moguće značajno povisiti granicu razvlačenja tehnički čistog titana, njegovu vlačnu čvrstoću i dinamičku izdržljivost (slika 10), istovremeno dolazi do gubitka njegove superiorne korozijske postojanosti. Hladnom deformacijom tehnički čistog titana moguće je dodatno povisiti njegovu dinamičku izdržljivost [1, 36]. α -legure su u usporedbi sa β -legurama generalno postojanije na povišenim temperaturama i pogodnije su za spajanje zavarivanjem, ali su niže čvrstoće i teže se obrađuju odvajanjem čestica. 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 očvršnuće. 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 [35]. Sve su to razlozi zbog kojih se β -legure rijetko primjenjuju u izradi implantata.

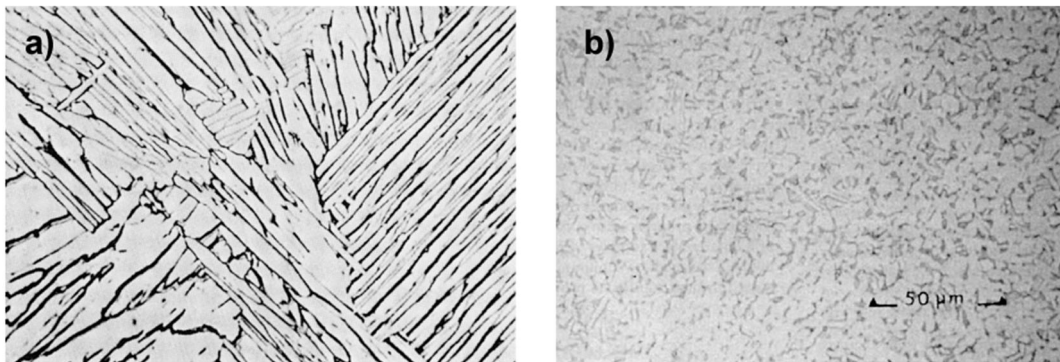


Slika 10. Utjecaj intersticijskih legirnih elemenata na čvrstoću i duktilnost tehnički čistog titana [41]

3.3.3. Legura Ti6Al4V ELI

Legura Ti6Al4V visoke čistoće tj. ELI (eng. *Extra Low Interstitial*) je najraširenija dvofazna legura titana koja, osim u izradi medicinskih implantata, primjenu nalazi i u brojnim drugim područjima upravo zahvaljujući odličnoj kombinaciji ponajboljih svojstava obiju koegzistirajućih faza. 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 posljedično i svojstva ove legure izrazito su ovisna i o načinu i stupnju

njene toplinske i mehaničke obrade. Ugrijavanjem legure u termodinamički stabilnom području β -faze ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) i sporim hlađenjem do sobne temperature nastaje dvofazna *Widmanstättenova* mikrostruktura (slika 11, a). β -faza bogata vanadijem izlučuje se u pločaste ili igličaste strukture specifične kristalografske orijentacije unutar matrice sastavljene od kristalnih zrna α -faze. Međutim, 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 (slika 11, b) [1, 36].



Slika 11. Legura Ti6Al4V (bijela područja su α -faza, tamna područja su β -faza): a) nakon sporog ohlađivanja iz β -područja [9] b) žarena legura za toplo valjanje [36]

Iako sve spomenute mikrostrukture ove legure ispoljavaju otprilike jednake vrijednosti čvrstoće, u pogledu dinamičkih naprezanja s visokim brojem ciklusa ističe se niskotemperaturno žarena sitnozrnata struktura koja iskazuje ponajbolju dinamičku izdržljivost [36].

Povijesno gledano, u izradi implantata namijenjenim trajnoj ugradnji u koštano tkivo, od početka primjene čelika relativno je brzo došlo do njegove smjene Co-Cr legurama koje su donedavno bile dominantne. Tek od 1940.-ih godina, kao najrecentniji i sve dominantniji materijali u navedenoj primjeni javljaju se legure na bazi titana – posebice legura Ti6Al4V. Za relativno polagani prirast u primjeni titana i titanovih legura u ovom području moguće je ponuditi sljedeće razloge:

- do titana je u samim počecima bilo izrazito skupo doći,

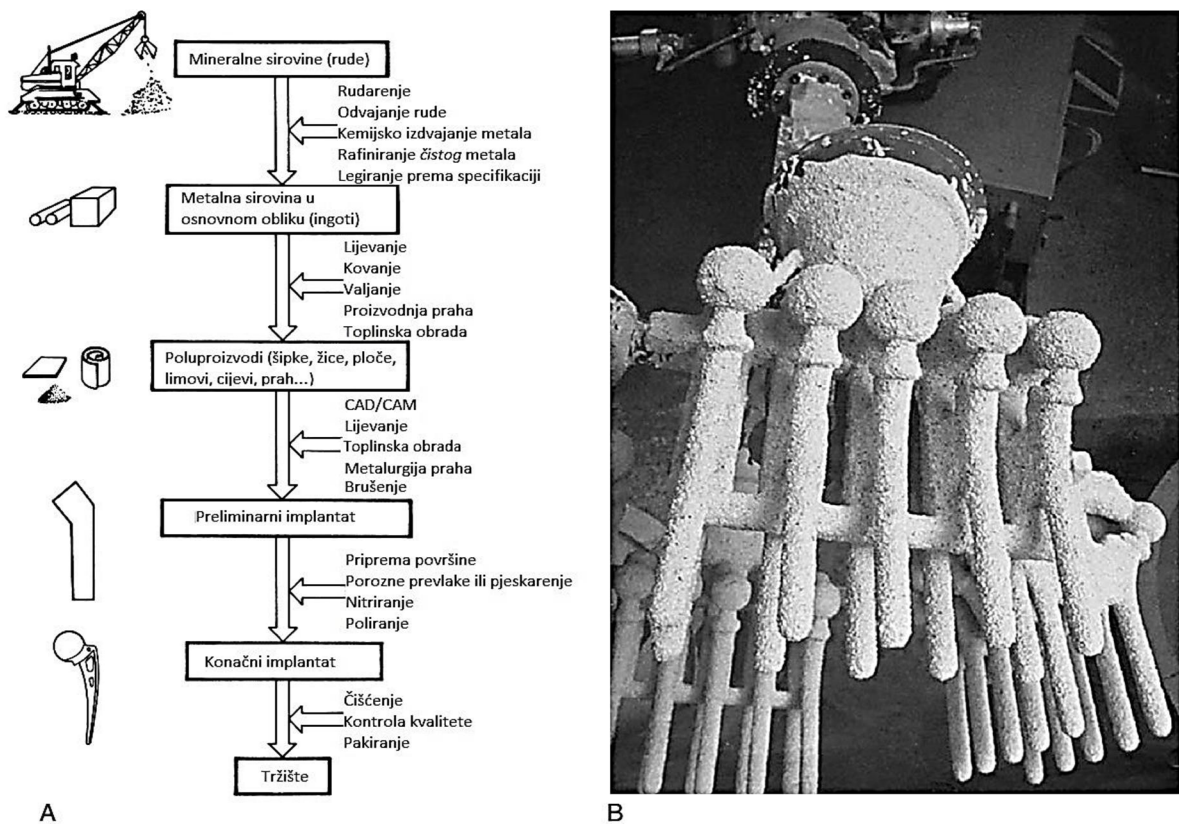
- svojstva titana i njegovih legura nisu u samim počecima prepoznate kao nešto posebno u odnosu na Co-Cr legure koje su držale i dalje primat u ovom području,
- 1940.-ih godina titan je bio mnogo potrebniji u zrakoplovnoj (vojnoj) industriji,
- bila su potrebna desetljeća da se proizvodnja gotovih proizvoda od titana i titanovih legura s vremenom dovoljno razvije da i sam konačni proizvod može biti konkurentan cijenom i u široj primjeni.

3.3.4. Proizvodnja Ti-implantata

Cijena konačnog proizvoda bilo koje namjene relativno malo ovisi o cijeni izvorne sirovine, a ponajviše je određena nizom proizvodnih postupaka koji su nužni da bi proizvod specifične namjene bio izrađen. Cijena osnovne sirovine, odnosno titana je visoka u usporedbi sa željezom, aluminijem ili nekim drugim metalima, ali neke specifičnosti vezane uz zadržavanje poželjnih svojstava, proizvode od titana i legura na njegovoj bazi čine prihvatljivima – napose u specifičnim namjenama kakva je i proizvodnja implantata.

Slika 12 daje uvid u jedan poopćeni tijek procesa proizvodnje metalnog (primjerice, titanskog) implantata od vađenja rude za sirovinom do gotovog proizvoda spremnog za ugradnju. Uslijed ekstrakcije za očekivati je kako će rude željenog metala (uz iznimku plemenitih metala) biti zapravo deponirane u obliku metalnih oksida ili mineralnih naslaga drugih slojeva. U slučaju titana, najrasprostranjeniji su spojevi rutil (TiO_2) i ilmenit (FeTiO_3) koji se nalaze u pješčanoj formi. Kako bi se iz cjelokupne rude izdvojio rutil (koji je posebno pogodan za dobivanje čistog titana) primjenjuje se elektrostatska separacija kojom se koncentrira željeni mineralni spoj. Rutil se potom podvrgava tretiranju klorom čime nastaje tekući titan-tetraklorid koji se dalje tretira magnezijem ili natrijem s ciljem odvajanja klora od titana što rezultira nastankom spužvaste forme titana – za sada još bez kontrolirane čistoće. Do željene čistoće dolazi se pretaljivanjem u vakuumu i kemijskim tretiranjem taljevine. Ukoliko je cilj legura kontroliranog sastava, pribjegava se širokom spektru kemijskih i metalurških procesa koji rezultiraju metalnom sirovinom u svom osnovnom obliku (ingotima). Ovisno o zahtjevima kupaca (proizvođača implantata) dobavljač metalnu sirovinu može isporučiti u obliku poluproizvoda koji oblikom idu na ruku samom proizvođaču u smislu daljnje proizvodnje ili može isporučivati već detaljno oblikovane osnovne implantate –

u slučaju titana i njegovih legura odljevke oblikovane nekim od postupaka preciznog lijevanja. Osim detaljno definiranog oblika (dimenzija i geometrije) ova je faza u proizvodnji karakterizirana i adekvatnom mikrostrukturom s ciljem lakše obrade u nastavku ili konačno s ciljem željenih mehaničkih, ali i drugih svojstava. U fazama već od oblikovanih poluproizvoda pa prema konačnom implantatu, obradci se testiraju na razini šarži kako bi se održala sljedivost kontrole kemijskog sastava, mikrostrukture, mehaničkih i drugih potrebnih svojstava – o čemu, u konačnici, svjedoče certifikati i ostala popratna dokumentacija [36].



Slika 12. A) Poopćeni prikaz proizvodnog postupka metalnog implantata kuka, B) prikaz preciznog oblikovanja implantata lijevanjem u keramičke kalupe [36]

Pri oblikovanju konačnog proizvoda težište se najčešće stavlja na precizno lijevanje, preciznu obradu deformiranjem i obradu odvajanjem čestica. U većini drugih slučajeva proizvodi dobiveni lijevanjem (odnosno odljevci) karakterizirani su svojstvima koja su lošija u odnosu na otkivke, ali u slučaju titana i njegovih legura odljevci zadržavaju jednaku razinu kvalitete u pogledu svih za ovu namjenu bitnih svojstava. Svojstva poput otpornosti puzanju i propagaciji

pukotina kod titana i njegovih legura čak su i bolja u odljevaka nego li otkivaka. Jedan od razloga je i temperatura fazne transformacije ($\alpha+\beta$ u β fazu) koja je znatno niža od temperature solidusa te se u krutom stanju uslijed hlađenja spontano odvija transformacija dendritne β strukture u pločastu strukturu $\alpha+\beta$ faze. Po potrebi, ovisno o namjeni, moguće je prilagođavati režim ohlađivanja, naknadno provesti toplinsku obradu ili primijeniti postupak vrućeg izostatskog prešanja (HIP), a sve u svrhu postizanja morfološki još prihvatljivije strukture. Naknadni postupci toplinske obrade olakšavaju i homogenizaciju strukture po presjeku odljevaka jer su titan i njegove legure izrazito zahvalni što se tiče difuzijskog povezivanja pri povišenim temperaturama. Tako će pri temperaturama od oko 850 – 950 °C titan otopiti sve mikrokonstituente vezane uz pore u strukturi i time dovesti do zatvaranja pora (što je posebice izraženo u primjeni HIP postupka zbog djelovanja povišenog tlaka). Uz navedene prednosti lijevanja u odnosu na druge postupke oblikovanja proizvoda u slučaju titana i njegovih legura, treba spomenuti i otegotnu okolnost visoke reaktivnosti titana u rastaljenom stanju što se uobičajeno rješava povećanom zaštitom od neželjene plinske atmosfere, izradom kalupa inertnih površina te detaljnim čišćenjem istih [20].

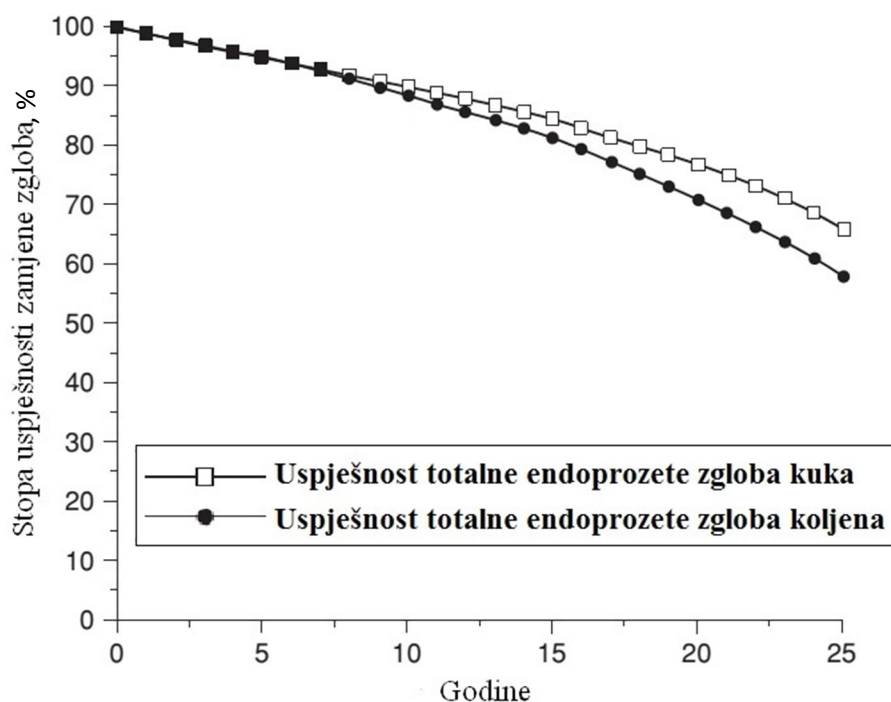
Unatoč višoj cijeni, titanove se legure danas sve češće upotrebljavaju za spomenute namjene zbog svoje superiorne korozijske postojanosti u odnosu na Co-Cr legure i nehrđajuće čelike, boljih mehaničkih svojstava te značajno niže krutosti (modula elastičnosti koji se približava onome kojega posjeduje sama kost). I dok se postupcima inženjerstva površina implantatima načinjenim od drugih materijala, u nakani da im se poboljšaju oseointegrativna svojstva, degradiraju svojstva poput otpornosti na umor osnovnog materijala (u slučaju Co-Cr legura s 200-250 MPa na tek 150 MPa), u slučaju titanovih legura takvih opasnosti nema. Ujedno, kako su titanove legure zahvalne u smislu naknadnih postupaka iz domene inženjerstva površina, njihovom provedbom je moguće doskočiti i određenim manjkavostima osnovnog materijala. Tako je uz već spomenutu motivaciju poboljšanja oseointegrativnih svojstava površina, moguće utjecati i na nešto lošija svojstva otpornosti na trošenje i preosjetljivosti na zarezno djelovanje titana i njegovih legura [36].

Dakle, bez obzira na proizvodnu tehniku kojom je implantat proizveden, u konačnom koraku, a ovisno o predviđenoj funkciji površine mogu biti obrađene na različite načine; u smjeru smanjenja stupnja hrapavosti (ako se radi o zglobnim kontaktnim segmentima) ili osiguranja određenog povećanog stupnja hrapavosti (ukoliko su u pitanju površine namijenjene fiksiranju u koštanom tkivu). Ukoliko se na samu površinu ne nanosi dodatni materijal, na istu je moguće utjecati postupcima modificiranja unošenjem nekog drugog elementa u površinu

(primjerice dušika) s ciljem postizanja željenog kemijskog sastava i/ili mikrostrukturnih faza u površinskom sloju koje će olakšati ili čak potaknuti pozitivnu reakciju tkiva, primjerice žive kosti na pregradnju u smjeru bržeg i snažnijeg prijanjanja na implantat. Tema ovog rada upravo su određeni postupci modificiranja titanove legure Ti6Al4V u funkciji lakšeg srastanja s koštanim tkivom – o čemu će u nastavku i biti govora. Uz već spomenutu motivaciju poboljšanja oseointegrativnih svojstava površina, moguće je istovremeno utjecati i na nešto lošija svojstva otpornosti na trošenje i preosjetljivosti na zarezno djelovanje titana i njegovih legura.

4. SPECIFIČNOSTI POVRŠINA ENDOPROTETSKIH TRAJNIH IMPLANTATA

Površine različitih namjena na jednom te istom implantatu, zbog svojih različitih funkcija, obrađuju se na različite načine. U ovom radu težište je stavljeno na površine namijenjene spajanju implantata izrađenih od legure Ti6Al4V s koštanim tkivom i to prvenstveno kroz proces oseointegracije. O važnosti povezivanja implantata i kosti govori i podatak kako je danas prosječan funkcionalni vijek umjetnog zgloba i dulji od 10 godina, pri čemu se stopa neuspjeha kreće na razini 1-2 % godišnje (slika 13). Međutim, stvarne brojke su ponešto lošije jer kad statistika u obzir uzme efekte koji se javljaju uslijed labavljenja spoja implantat-kost (poput boli, primjerice), stopa neuspjeha može ići i do razine od 35 % u 10 godina [21, 42].



Slika 13. Stopa uspješnosti (vijek trajanja) u slučaju zamjene zgloba umjetnim [21]

Neovisno o uzroku koji je doveo pacijenta do operacije i implantacije umjetnog dijela ili primjerice cijelog zglobnog spoja, prvi je korak resekcija zglobnih ploha i njihova prilagodba kako bi osigurale stabilnost implantiranom elementu. To navodi i na važnost čvrste veze površine implantata s okolnim koštanim tkivom. Obzirom na način ostvarenja spomenute čvrste veze, endoproteze se dijele na:

- a) cementne,
- b) bescementne i
- c) hibridne (kombinacija cementnog i bescementnog načina povezivanja).

4.1. Cementne endoproteze

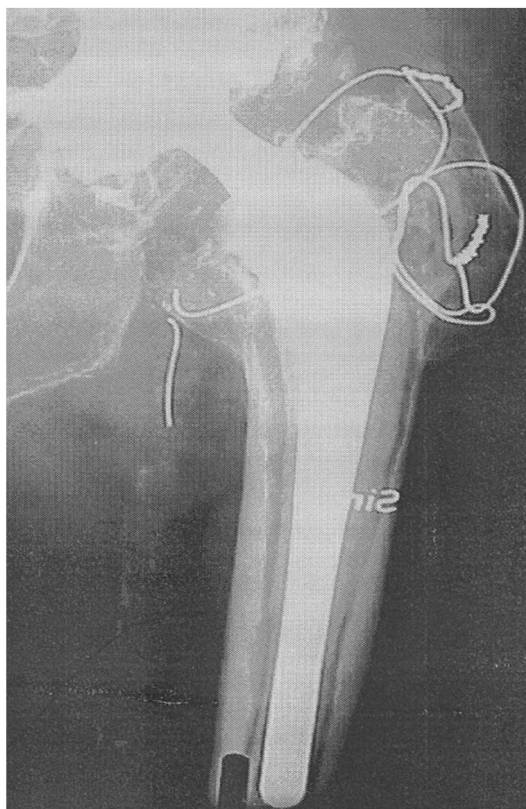
Cementne endoproteze svoj naziv duguju koštanom cementu (PMMA) koji polimerizacijom na licu mjesta osigurava gotovo trenutni čvrsti spoj u vidu mehaničkog sidrenja – s jedne strane s površinom implantata, a s druge s pripremljenom površinom koštanog tkiva. Adekvatnim popunjavanjem zazora između koštanog tkiva i površine implantata osigurava se čvrsta veza koja omogućuje prenošenje opterećenja s implantata na kost i obratno. U slučaju neadekvatnog povezivanja, osim što će prijenos mehaničkog opterećenja biti slabiji, za očekivati je pojavu mikropomaka koji za posljedicu imaju izdvajanje čestica kao produkata trošenja. Tako oslobođene čestice dovode do reakcije imunskog sustava, aseptičke upale i, posljedično, resorpcije koštanog tkiva i njenog razdvajanja od samog implantata. Opisana reakcija naziva se *bolešću sitnih čestica*.

Još je 1960. godine zabilježena prva primjena PMMA kao materijala za učvršćivanje endoprotetskih segmenata, međutim, masovna je primjena došla na red tek 1971. godine po odobrenju američke Administracije za hranu i lijekove (FDA). Do masovne primjene koštanog cementa došlo je zbog velike brzine ostvarenja čvrstog spoja te time i skraćivanja vremena oporavka. PMMA je od posebnog značaja pri implantaciji endoprotetskih elemenata u starijih osoba, osoba smanjene fizičke aktivnosti/pokretljivosti i smanjene aktivnosti pregradnje koštanog tkiva. Do danas su efekti primjene koštanog cementa detaljno proučeni i tehnika rukovanja njime detaljno razrađena. Specifičnost rukovanja ovim vezivom leži u miješanju dviju sterilnih komponenata u samoj operacijskoj dvorani u toku operativnog zahvata. Jedna od komponenata je smjesa praha PMMA čestica promjera 10 – 150 μm , barij-sulfata ili cirkonij-dioksida (čija je uloga pospješivanje rendgenske vidljivosti) i inicijatora polimerizacije (npr. benzil-peroksida). Druga je komponenta u vidu tekućine sadržana u ampulama, a sastoji se od monomera metil-metakrilata i DMP-toluidin aktivatora koji potiče hladnu polimerizaciju [43-46].

Miješanjem spomenutih komponenata započinje reakcija polimerizacije koštanog cementa u tri faze [46]:

- a) tjestasta faza (2-3 minute) – faza u kojoj se vrši miješanje dok cement ne prestane biti ljepljiv,
- b) radna faza (5-8 minuta) – cement je u ovoj fazi adekvatne konzistencije za nanošenje na željene površine uz specifičan razvoj topline,
- c) faza stvrdnjavanja (8-10 minuta) – faza u kojoj nastupa potpuno očvrnuće cementa.

Navedena trajanja pojedinih faza orijentacijskog su karaktera jer je puno faktora koji na njih mogu utjecati: vlaga u zraku, brzina miješanja i dr. Koštanom cementu je moguće dodati i antibiotik za sprječavanje postoperativnih infekcija, ali ujedno takav dodatak može i degradirati mehanička svojstva cementa. Uz značajnu komparativnu prednost velike brzine ostvarivanja čvrstog spoja u odnosu na bescementne endoproteze, uporaba koštanog cementa (uz ranije opisanu opasnost od pojave *bolesti sitnih čestica*) ima i nekih negativnih strana. Reakcija polimerizacije je egzotermnog karaktera i generira značajnu količinu topline. Temperature uslijed te reakcije dosežu i 70 °C što može negativno utjecati na stanice živog koštanog tkiva i izazvati njegovu nekrozu (slika 14). Nadalje, primjenom cementa se u spoj kost-implantat uvodi još jedan element koji sam po sebi može otkazati, a cijela situacija u uvjetima dinamičkog opterećenja se time može značajno zakomplicirati [46]. Prema prikupljenim iskustvima liječnika, utiskivanjem koštanog cementa u spongioznu kost, zbog njene građe povezanih šupljina, isti se širi dalje od samog mjesta primjene te tako otežava čišćenje tkiva u slučaju revizijske operacije i ponovne zamjene dotrajalog endoprotetskog elementa ili cijele totalne endoproteze.

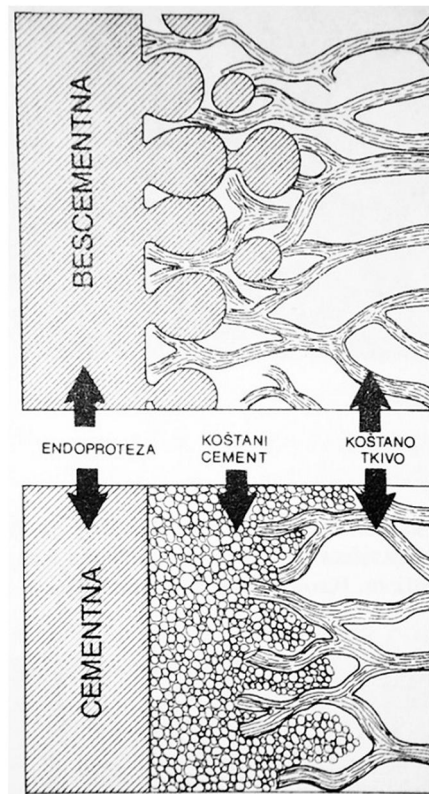


Slika 14. Anteroposteriorna rendgenska snimka revizijske cementom učvršćene totalne endoproteze zgloba kuka s jasno vidljivim razlabavljenjem [47]

4.2. Bescementne endoproteze

Sve navedene manjkavosti povezivanja implantata i kosti koštanim cementom dovele su do razvoja endoprotetskih segmenata koji se u ostvarivanju čvrstog spoja s koštanim tkivom oslanjaju na procese oseokondukcije i oseointegracije (slika 15). Oseokondukcija je pojam kojim se označava sposobnost rasta kosti na površini implantata [48]. Oseointegracija predstavlja slučaj kada se novonastalo koštano tkivo formira ne samo na površini već u svoj rast i razvoj ono inkorporira šupljine i neravnine prisutne na površini implantata te urasta u nju, bez razvoja sloja fibroznog tkiva na spoju kost-implantat. Kao preduvjet za oseointegraciju, površine moraju biti oseoinduktivne. Sama fiziološka reakcija na implantirani segment slična je slijedu događaja koji se odvija pri cijeljenju koštanog tkiva. Kapilare, perivaskularna tkiva i osteoprogenitorne stanice ulaze u porozne strukture površine implantata te u njima grade novu koštanu masu. U procesu mineralizacije kosti, hidroksiapatit se taloži na organskom matriksu kojega izlučuju osteoblasti, a kalcifikacijom tog matriksa raste i čvrstoća same novonastale kosti. Pretpostavka je kako osteoblasti i osteociti imaju sposobnost

utjecati na lokalnu koncentraciju iona kalcija i fosfora u svojoj okolini (u izvanstaničnoj tekućini) čime dodatno utječu na brzinu odlaganja potrebnih minerala. Osteoblasti imaju ključnu ulogu u započinjanju ovog procesa jer izlučuju kolagen koji je katalizator za sve ostale aktivnosti oko taloženja minerala iz izvanstanične tekućine [24]. Uz zadovoljavajuću razinu stabilnosti spoja kost-implantat, spomenuta inicijalna tkiva i stanice profiliraju se u koštano tkivo na jedan od dva načina: direktnom transformacijom (diferencijacijom) u koštano tkivo u samim porama ili omogućavanjem urastanja naliježuće kosti u te pore [49-50].



Slika 15. Shematski prikaz razlika u povezivanju koštanog tkiva s bescementnom i cementnom endoprotezom [51]

Pravilnom apozicijom, odnosno pozicioniranjem implantata na način da svojom površinom ostvaruje direktan kontakt s okolnom kosti bez zazora, osigurava se da u samom startu ovog osjetljivog procesa cijeljenja (oseoindukcije i posljedične oseointegracije) ne dolazi do relativnog pomaka dvaju elemenata u spoju. Kod implantata kompliciranije geometrije površina (primjerice implantata s navojima) ostvaruje se direktan kontakt s koštanim tkivom već i nakon 4 mjeseca od ugradnje, dok je u slučaju jednostavnih cilindričnih oblika češći razvoj barijernog sloja fibroznog tkiva [52]. Dokazano je kako je u slučaju pojave pomaka

implantata u odnosu na kost (prema nekim izvorima u iznosu $\geq 30 \mu\text{m}$) izglednije povezivanje preko sloja nemineraliziranog vezivnog (fibroznog) tkiva, koji će u konačnici spriječiti okoštavanje u porama površine implantata. Fiksiranjem posredstvom vezivnog tkiva jednostavno se ne ostvaruje zadovoljavajuća čvrstoća spoja, te to vodi daljnjem pomicanju implantata u kosti i potrebi za novim operativnim zahvatom [53-55]. Stoga je već u samom dizajnu endoprotetskog elementa potrebno voditi računa o potencijalu za oseointegraciju.

Dok neke porozne metalne površine dozvoljavaju kvalitetno urastanje koštanog tkiva, određeni metalni materijali, iako bioinertni (poput titana ili Co-Cr legura), ne uspijevaju ostvariti zadovoljavajuću ili uopće ikakvu razinu oseointegracije. Razlog tomu je formiranje spomenute barijere od sloja fibroznog tkiva. Nužan je preduvjet uspješne oseointegracije upotreba bioaktivnih materijala ili modificiranje njihovih površina. Na površinama prihvatljivih materijala mora postojati ili u samom tijelu nastajati bioaktivni apatitni sloj. Takav sloj na površine implantata može biti prethodno nanesen u vidu hidroksiapatita, primjerice plazmatskim naštrcavanjem ili njegov nastanak može biti induciran nekim postupkom inženjerstva površina uz eventualnu toplinsku obradu. Kada se s tim ciljem tretirana površina implantata izloži djelovanju tjelesnih tekućina (ili simuliranih tjelesnih tekućina izvan tijela), na površini se formiraju apatitni slojevi [56-60].

Kroz desetljeća primjene bescementnih endoproteza provedene su brojne studije, postoperativno su praćeni brojni slučajevi te su tako detektirani određeni parametri koje implantati ili njihove površine moraju zadovoljiti kako bi došlo do adekvatnog stupnja oseointegracije.

5. UTJECAJ POVRŠINSKIH KARAKTERISTIKA IMPLANTATA NA PROCES OSEOINTEGRACIJE

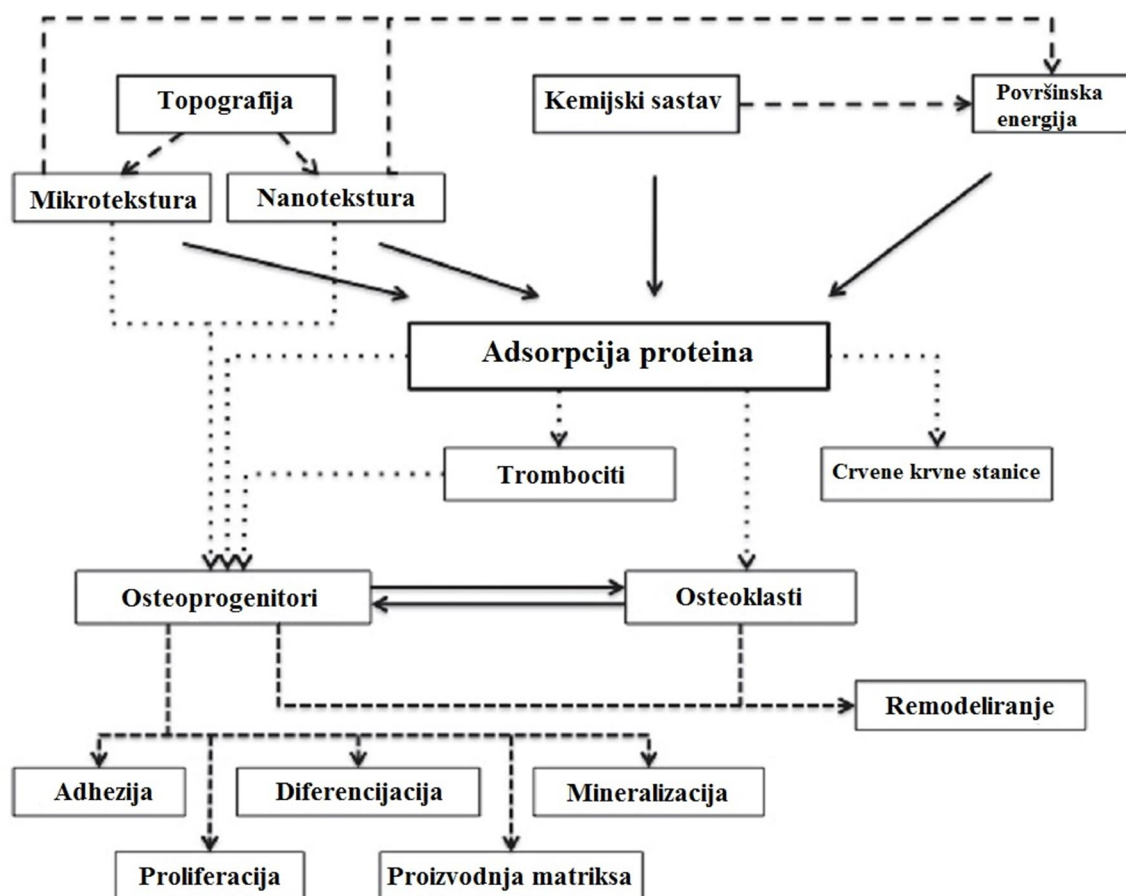
Zadržavanjem fokusa na implantatima izrađenim na bazi titana ili titanovih legura, pojavu oseointegracije na njima ne može se promatrati kao posljedicu pozitivne reakcije tkiva, već u najvećoj mjeri kao posljedicu izostanka negativne reakcije tkiva na takav implantat. Obzirom na tu tvrdnju materijale je prema prirodi biološkog odziva koštanog tkiva moguće podijeliti u tri grupe: biotolerantne, bioinertne i bioreaktivne ili bioaktivne. Implantati napravljeni od biotolerantnog materijala (zlata, nehrđajućeg čelika, Co-Cr legura i sl.) neće biti odbačeni od strane tkiva, ali će ih s većom vjerojatnošću organizam ograditi slojem fibroznog tkiva i osteogeneza neće niti doći do njihove površine. Bioinertni materijali (poput titana i njegovih legura) omogućuju da osteogene stanice dođu u direktan kontakt s njihovom površinom gdje će se, u slučaju povoljnih okolnosti, onda i formirati nova kost. Bioreaktivni materijali (poput CaP ili TiO₂) omogućuju novom koštanom tkivu da se razvija inkorporirajući u svoj razvoj površinske (topografske, morfološke i kemijske) karakteristike u svoj razvoj. Preduvjet za to je povezivanje s novom kosti kemijskim vezama uz izmjenu iona između implantata i koštanog tkiva [61-62]. Kao posljedica spomenute bioinertnosti titanovih implantata jedan od najvećih problema koji se javlja po implantaciji jest produljeno vrijeme od same implantacije do postizanja čvrstog spoja s okolnim tkivom kroz proces oseointegracije – napose u određenih grupa pacijenata kao što su pušači, dijabetičari, onkološki pacijent i dr. Upravo je rješavanje ovoga problema postalo ključ za daljnji razvoj i usmjeravanje istraživanja u područje inženjerstva površina [63]. Definiranjem navedenih problema i promišljanjem o utjecaju površina implantata na oseointegraciju, postalo je jasno koliko je kompleksan odnos karakteristika površina implantata (mikro- i nano- topografije, kemijskog sastava, mikrostrukturnih karakteristika, sposobnosti kvašenja i slobodne površinske energije) i histoloških pojava u procesu oseointegracije [64].

Ranije ugrubo opisani mehanizam cijeljenja koštanog tkiva (iako zadovoljavajući u pogledu rasprave oko potreba za adekvatnom apozicijom implantata i izbjegavanjem njegova pomaka po implantaciji) nije dovoljno detaljan za potrebe razumijevanja utjecaja površinskih karakteristika implantata na oseointegrativne procese. Da bi bilo moguće pojasniti kako površinske karakteristike implantata utječu (svaka zasebno ili u kombinaciji) na cijeljenje koštanog tkiva (odnosno proces oseointegracije), nužno je pokušati razumjeti histološku pozadinu tog procesa.

Po implantaciji, prvo što dolazi u kontakt s površinom implantata jest krv koja izvire iz oštećenih krvnih žila (kapilara). Uzrok ovih oštećenja jest primjena naizgled grubih operativnih postupaka i alata pri resekciji kosti uslijed pripreme za postavljanje implantata. Već u narednih nekoliko sekundi, površina implantata u potpunosti je prekrivena serumskim proteinima. Površinske karakteristike već u ovom koraku određuju usklađenost tog proteinskog sloja u nekom određenom smjeru. Netom nakon adsorpcije proteina, na površinama implantata se grupiraju trombociti. Trombociti degranulacijom izbacuju sadržaj svojim citoplazmi te tako omogućuju pokretanje koagulacijskih procesa. Kao sadržaj citoplazme trombocita oslobađaju se dvije važne vrste proteina: citokini – točnije β transformirajući faktor rasta ili TGF- β (eng. *Transforming Growth Factor- β*), faktor rasta krvnih pločica PDFG (eng. *Platelet Derived Growth Factor*) te serotonin i histamin kao vazoaktivni amini. Općenito, uloga citokina jest omogućavanje komunikacije između stanica na lokalnoj razini. TGF- β je protein čija je glavna uloga diferencijacija stanica i poticanje na njihovu proliferaciju. Svi navedeni biološki reaktanti stimuliraju proliferaciju i migraciju raznovrsnih stanica te time utječu na mehanizme cijeljenja periimplantantnog tkiva. Jedna od prvih grupa stanica koja ima ključnu ulogu u upalnoj reakciji organizma na implantat su i polimorfonuklearni neutrofili (PMN). U prvom i drugom danu upravo oni brojčano dominiraju na granici koštanog tkiva i implantata. Ukoliko je izbjegnuta opasnost od bakterijske infekcije i djelovanja raznih toksina, broj PMN-a se smanjuje. Prolaskom drugog dana od implantacije, na granici implantat-kost akumuliraju se makrofagi. PMN-ovi i makrofagi zatim uklanjaju mrtve stanice, izvanstanični matriks te eventualne ostatke bakterija. Makrofagi, slično kao i trombociti imaju također ulogu oslobađanja određenih citokina. U njihovom slučaju to su faktor rasta fibroblasta FGF (eng. *Fibroblast Growth Factor*), faktor rasta vaskularnog endotela VEGF (eng. *Vascula Endothelial Growth Factor*) te ranije spomenuti PDFG. Pomoću navedenih izlučenih čimbenika, odašilju se potrebni signali za stimulaciju osteogenih i endotelnih progenitornih stanica, čime započinje faza proliferacije. Razvoj novih kapilara stimuliran je faktorima rasta (FGF i VEGF) te hipoksičnim i kiselim stanjem koje vlada na granici implantat-kost. Rastom novih kapilara omogućena je dostava kisika i hranjivih tvari novom tkivu u nastajanju. Jasno je kako kemijski sastav površine implantata i njezina struktura utječu na otpuštanje faktora rasta preko sposobnosti vezivanja matriksa na bazi fibrina unutar kojega djeluju ranije navedene krvne stanice [65-70]. Karakteristično za implantate na bazi titana jest da iznimno dobro zadržavaju fibrin. Uspostavom fibrinskog matriksa i osteogene stanice imaju otvoren put prema površini implantata gdje direktno mogu započeti sa stvaranjem nove kosti. Po dolasku

na površinu implantata, osteogene stanice izlučuju beskolagenski matriks. Mineralizacija matriksa odvija se spontanom precipitacijom kalcijeva fosfata. Ovo je prijelazni sloj nad kojim mineraliziraju (također precipitacijom kalcijeva fosfata) vlakna kolagena. Kalcifikacijom matriksa na površini implantata stvoren je preduvjet za reorganizaciju koštanih gredica (trabekula) oštećene kosti i njihov daljnji rast [71].

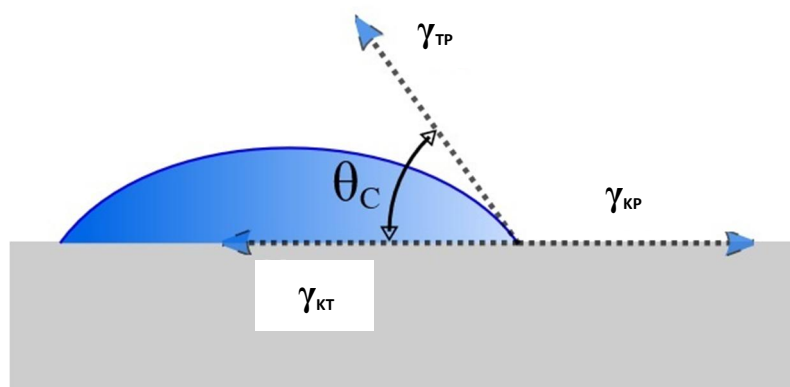
Ovim sažetim pregledom pojava koje prethode oseointegraciji moguće je povući zaključke kako su preduvjeti za sve navedeno upravo kontakt tjelesnih tekućina (krvi) s površinom implantata te osiguravanje (ili čak poticanje) nesmetane aktivnosti ključnih proteina i stanica na tim površinama (slika 16).



Slika 16. Shematski prikaz utjecaja površinskih karakteristika implantata na osteogenu reakciju [72]

5.1. Slobodna površinska energija i kut kvašenja

Kako je opisano, površina ugrađenog implantata prvo dolazi u kontakt s krvlju koja je u najvećoj mjeri sastavljena od vode. Ovisno o karakteristici kvašenja pojedinih površina, za očekivati je i drugačiji oblik raspoređivanja kapljica tekućina na njima. Hidrofilne površine omogućuju uniformno raspoređivanje sloja neke specifične tekućine, dok je u slučaju hidrofobnih površina otežano vezanje te tekućine i ona ostaje raspoređena na površini u vidu zasebnih kapljica. Pri stvaranju uniformnog sloja bioloških tekućina, omogućuje se Cl^- i Na^+ ionima da dopru do same površine implantata koji time postaju hidratizirani. Po nastanku ovakvog prijelaznog sloja sastavljenog od spomenutih iona i molekula vode, već u narednim milisekundama na tu lokaciju stižu potrebne biomolekule – proteini. Inicijalni se proteini (oni čija je koncentracija u okolnom biološkom fluidu najveća) smještaju na hidratiziranu površinu implantata, mijenja im se prostorni raspored atoma (konformacija), te napuštaju površinu prepuštajući mjesto sljedećoj vrsti proteina s trenutno većim afinitetom za tom površinom (unatoč vjerojatnoj mnogo manjoj koncentraciji u biološkom fluidu). Kao rezultat ovog mehanizma adsorpcije i desorpcije različitih vrsta proteina nastaje proteinski sloj na površini implantata koji pogoduje prianjanju ranije spomenutih stanica i početku cijeljenja, odnosno oseointegracije. Međutim, nije moguće posve jednoznačno tvrditi kako su za potrebe oseointegracije jednostavno bolje hidrofilne površine. U obzir treba uzeti i činjenicu kako i sami proteini imaju svoje hidrofobne i hidrofilne segmente. Prema tome, na hidrofobnim površinama proteini će se vezati svojim hidrofobnim segmentima, dok će se za hidrofilne površine vezati hidrofilnim segmentima [73-77]. Određivanjem kuta kvašenja (ili kontaktnog kuta) na nekoj površini zapravo se detektira njezina slobodna površinska energija (slika 17). Što je kut kvašenja veći, to je manja slobodna površinska energija implantata.



Slika 17. Shematski prikaz utvrđivanja kuta kvašenja (kontaktnog kuta) [78]

Kut kvašenja (θ_c na slici 17) je kut što ga zatvaraju ravnina površine krutog tijela ili granica krutog tijela i tekućine γ_{KT} i granica tekućine i plina γ_{TP} . Kvašenje površine određenom tekućinom je tim slabije, odnosno površina je tim hidrofobnija što je kut kvašenja veći. Što je kut kvašenja manji, površina je hidrofilnija.

5.2. Hrapavost i topografija

Niti po pitanju hrapavosti (ili općenito topografije) površine implantata nema jednoznačnih zaključaka. Logika nalaže kako će povećanje hrapavosti rezultirati i povećanjem kontaktne površine implantata na kojoj se očekuje formiranje novog koštanog tkiva. Dosadašnjim istraživanjima još nije utvrđena optimalna hrapavost površina za osteogenu reakciju. U literaturi optimalne vrijednosti parametra srednjeg aritmetičkog odstupanja apsolutne vrijednosti profila hrapavosti kreću se od $R_a = 1-2 \mu\text{m}$ pa sve do $R_a = 5-7 \mu\text{m}$. Površinska hrapavost vrijednosti R_a do čak $10 \mu\text{m}$ teoretski se može smatrati povoljnom u pogledu oseointegracije jer i same stanice koje sudjeluju u tom procesu dimenzijski ulaze u taj raspon [7, 79]. Međutim načini na koje parametri hrapavosti i uređenosti (morfologije i topografije) površine utječu na mehanizme oseointegracije su vrlo kompleksni te slijedi nekoliko primjera koji će to potkrijepiti. U većem broju *in vitro* istraživanja pokazalo se kako se povećanjem hrapavosti može utjecati na bolju diferencijaciju osteoblasta uz istovremeno smanjivanje osteoklastične aktivnosti [80-82]. Doduše, prema tim istim, ali i drugim istraživanjima proliferacija stanica je povećanjem hrapavosti u određenoj mjeri bila kompromitirana ili u najboljem slučaju bez značajne promjene [83]. Preporuka za održavanje proliferacije na čim višoj razini stoga ide u smjeru ne prelaska vrijednosti parametra hrapavosti R_z (sume visine najvećeg vrha profila i najveće dubine dola na profilu hrapavosti) iznad $0,8 \mu\text{m}$ [84]. I ovaj podatak je potrebno uzeti s velikom dozom opreza jer se nigdje ne spominju karakteristike samih vrhova ili dolova profila, a bez tih informacija svaka generalizacija nema puno smisla jer vrhovi i dolovi profila imaju potpuno različite efekte na adheziju i širenje stanica po površinama. Kako su spomenuta istraživanja (zbog načela etike) rađena uglavnom *in vitro*, u obzir nije uzeta inicijalna reakcija trombocita, odnosno utjecaj hrapavosti i topografije površine na njihovu aktivaciju u smjeru procesa cijeljenja – odnosno na otpuštanje adekvatnih faktora rasta (opisano ranije). Najsličnije što je u tom smjeru ispitano jest vezivanje odgovarajućih proteina na glatkim i hrapavijim površinama uzoraka legure Ti6Al4V [85-86].

U navedenim istraživanjima pokazalo se kako je i povećanjem površinske hrapavosti i povećanjem trodimenzionalnosti površinske topografije ostvarena veća adsorpcija proteina. Nadalje, pri radu na modificiranju površinske hrapavosti u obzir treba uzeti i metodu kojom se ona modificira. Primjenom kemijskih sredstava (primjerice nagrivanjem) ostvarena je čvršća veza s koštanim tkivom *in vitro* nego li u slučaju mehaničke obrade (pjeskarenje i sl.) [87]. Mehaničkim tretiranjem površina, a napose brušenjem, topografija je karakteristično obilježena usmjerenim paralelnim brazdama u koje će se smještati stanice. Od brazde do brazde stanice ostaju fizički odvojene, bez mogućnosti međustanične komunikacije te ih je posljedično manje po jedinici površine [16]. Pozornost treba obratiti i na to da se sa svakim značajnijim povećanjem površine implantata (povećanjem hrapavosti iste) povećava i otpuštanje metalnih iona u okolna tkiva, a u tom smislu niti titan nije bezopasan [7]. Između ostaloga, hrapavost utječe i na kvašenje površina.

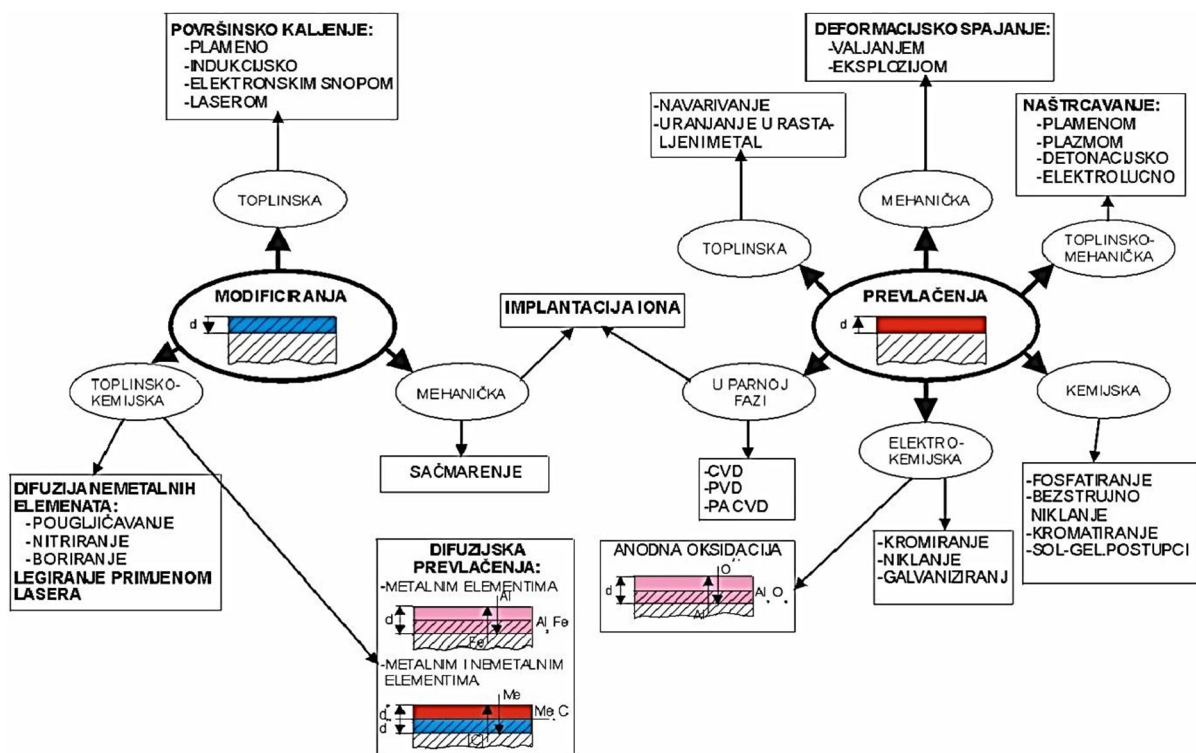
5.3. Kemijski sastav i mikrostrukturne faze

O prihvatljivom kemijskom sastavu već je bilo riječi u pogledu biokompatibilnosti materijala kao i nužnosti izbjegavanja elemenata koji bi mogli djelovati toksično sami po sebi ili s vremenom ulaziti u potencijalno opasne spojeve. Elementi koji se unose u površine u postupcima inženjerstva površina također ne smiju izazivati alergijske reakcije. Temeljem pravilno odabranih kemijskih elemenata koji se mogu unositi u ili na površine metala za izradu implantata, za očekivati je i formiranje povoljnih faza u rubnim slojevima – faza koje posredovanjem više različitih mehanizama mogu popraviti oseointegrativna svojstva površine implantata. Dok je po pitanju samih elemenata relativno jasno kako mogu djelovati na biološke reakcije ljudskog organizma, efekti koje imaju pojedinačne faze koje djelovanjem postupaka inženjerstva površina nastaju najčešće nisu jednoznačni i ocjenjivati ih se adekvatno može samo predanim kliničkim *in vitro*, pa onda i *in vivo* ispitivanjima. Postoje faze koje se najčešće nanose na površine, a koje su bazirane na kalcij-fosfatnim spojevima i za koje je jasno kako će ih organizam apsorbirati u izgradnji novog koštanog tkiva, međutim, djelovanje brojnih drugih spojeva suviše je kompleksno za davanje jednostavne ocjene njihove prihvatljivosti. Potvrda tomu je i kako rast pojedinih faza u slučaju postupaka modificiranja površina nedvojbeno istovremeno utječe i na promjene u profilu hrapavosti površina, ali i na efekte kvašenja i komponente slobodne površinske energije.

Sva istraživanja u ovom području idu za selektivnim ocjenjivanjem pojedinačnih površinskih karakteristika. Međutim, takav pristup i dovodi do velikog broja kontradiktornih ocjena prihvatljivosti i stoga je nužno za svaki provedeni postupak inženjerstva površina ocjenjivati kombinaciju promjena svih važnih površinskih karakteristika istovremeno. To je posebice važno ako se uzme u obzir kako gotovo da i ne postoji neka metoda inženjerstva površina koja ne utječe redom na sve navedene karakteristike.

6. INŽENJERSTVO POVRŠINA U PRIMJENI NA IMPLANTATIMA

Iz cjelokupnog dosadašnjeg pregleda zahtjeva i specifičnih funkcija pojedinih dijelova površina implantata jasno je kako pregled primjenjivih postupaka inženjerstva površina ne može biti niti pojednostavljen niti konačan. Inženjerstvo površina je znanstvena disciplina koja, jednostavno rečeno, širi mogućnosti primjene već postojećih i dobro poznatih materijala.



Slika 18. Shematski prikaz podjele postupaka inženjerstva površina [88]

Općenito za bilo koju vrstu obradaka, pa tako i u slučaju implantata, vrijedi podjela postupaka inženjerstva površina dana shematskim prikazom na slici 18. Najvažniji vid podjele postupaka inženjerstva površina jest podjela na postupke **modificiranja** i postupke **prevlačenja**. **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 sloja povrhu postojeće površine. Posebno je zanimljiv segment

difuzijskog prevlačenja koje kao tehnika zapravo premošćuje ovu osnovnu podjelu postupaka na modificiranje i prevlačenje. U toj kategoriji specifična je difuzija koja se odvija u dva smjera. Uobičajeno, u većoj mjeri element (metalni i/ili nemetalni) iz povoljno podešene okoline difundira u površinu obratka. Istovremeno, u nešto manjoj mjeri odvija se i difuzija elemenata iz površine obratka te na površini u kombinaciji s elementima iz okoline ulaze u neke nove spojeve odnosno faze, stvarajući tako novi sloj na površini obratka.

U širem smislu, u slučaju implantata, inženjerstvo površina obuhvaća sve one postupke koji služe [89]:

- 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.

Kako bi se izbjeglo pretjerano širenje teme rada, u nastavku će biti obrađeni oni segmenti postupaka inženjerstva površina koji se primjenjuju u obradi implantata načinjenih od titanovih legura namijenjenih endoprotetskoj trajnoj implantaciji u koštana tkiva.

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. Kao primjer može se uzeti (u ortopedskoj endoprotetici) kondicioniranje površina u svrhu čim bolje oseintegracije (prijemljivosti stanica zaslužnih za izgradnju koštanog tkiva – osteoblasta i poticanje aktivnosti istih), te otpornosti na trošenje, koroziju i sl.

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 [90].

6.1. Kemijski postupci

Gotovo svim kemijskim postupcima zajednička je kemijska (ili kombinirana) reakcija površine obratka i nekog sredstva, bilo u tekućem ili plinovitom stanju. Kad je riječ o uobičajenim otopinama u ovoj primjeni, najvažnije je spomenuti kiseline, vodikov peroksid (H_2O_2), lužine, ali i postupke u parnoj fazi te sol-gel postupke.

6.1.1. Obrada površine kiselinama

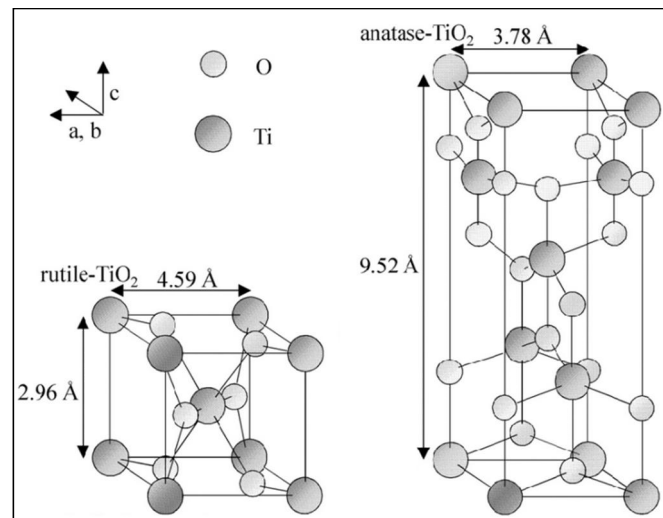
Kiseline se najčešće koriste za uklanjanje oksida i stvaranje preduvjeta za čiste i uniformne površine. Otopina HNO_3 (10-30 vol. %) i HF (1-3 vol. %) u destiliranoj vodi preporuča se kao polazište obrade površine kiselinama. Fluorovodična kiselina (HF) otapa predimenzionirani i nekontrolirano nastali TiO_2 i uzrokuje nastanak topivih titanovih fluorida, ali i slobodnog vodika. Nastali slobodni vodik može uzrokovati krhkost površinskog sloja. Otapanjem HNO_3 i HF u omjeru 10 : 1 minimizira se opasnost od nastajanja slobodnog vodika [67, 68].

Klorovodična kiselina (HCl) je također jedno od boljih otapala koje s lakoćom uklanja titanove soli, a bez negativnih utjecaja na površinu samog obratka. Jetkanje površina obradaka od titana kiselinama preduvjet je za ravnomjeran i polagani rast tankog površinskog oksidnog sloja (debljine 3-6 nm u trajanju od 400 dana). U najvećoj mjeri tu se radi o TiO_2 , ali nerijetko se javljaju i ostaci drugih elemenata iz otopina za kemijsko jetkanje, posebice onih koje sadrže fluor (u slučaju kojega se onda govori o fluoridima) [91-92].

6.1.2. Obrada površine vodikovim peroksidom

Primjena vodikovog peroksida (H_2O_2) u obradi površina izradaka od titana ili titanovih legura svoje najveće uporište nalazi u nastanku titanovih *peroksi-gelova* [93]. Amorfni TiO_2 gel može nastati prilikom izlaganja površine obratka otopini 0,1 mol/L HCl u H_2O_2 . Kraće vrijeme izlaganja površine implantata ovakvoj otopini rezultira tanjim slojem gela, ali i većim porozitetom (pora ispod mikrometarske razine). Naknadnom toplinskom obradom iznad 300 °C, gel se transformira iz amornog u kristalno stanje. Toplinskom obradom ispod 600 °C to nastalo kristalno stanje odgovara mineralu anatasu (slika 19), dok je iznad 700 °C dominantna kristalna forma minerala rutila (gdje su i anatas i rutil kristalne modifikacije titanovog

dioksida – TiO_2). Ujedno, toplinskom obradom ispod $600\text{ }^\circ\text{C}$ morfologija u prethodnom koraku formiranih pora se gotovo ne mijenja [94-95].



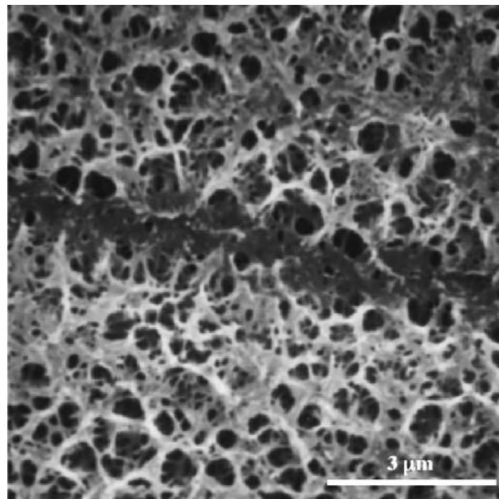
Slika 19. Razlika kristalne strukture minerala TiO_2 : rutila i anatasa [96]

TiO_2 gel naknadno toplinski obrađen na temperaturama između 400 i $500\text{ }^\circ\text{C}$ poboljšava bioaktivnost implantata jer potiče nastanak apatita na površinama koje su izložene simuliranoj tjelesnoj tekućini (STT). Apatit u obliku hidroksiapatita (HA) lako ulazi u mehanizam pregradnje kosti.

Dizanjem temperature toplinske obrade iznad $700\text{ }^\circ\text{C}$ raste udio rutilne faze gela, što narušava njegovu bioaktivnost. Također, iznad $700\text{ }^\circ\text{C}$ počinju se javljati konglomerati čestica kao rezultat sraščivanja manjih čestica, dok se na $800\text{ }^\circ\text{C}$ gubi svaki trag poželjnog poroziteta površine [90]. Tretiranjem titanovih izradaka u $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TaCl}_5$ otopini također nastaje amorfni TiO_2 gel na tretiranim površinama. Kao i u prethodnom slučaju, naknadnom toplinskom obradom u rasponu $300\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, amorfni TiO_2 biva transformiran u kristalni oblik minerala anatasa i postaje aktivan u smislu prevlačenja apatitom uslijed izlaganja STT-u. Nukleacija apatita odvija se ponajprije u pukotinama debljih slojeva TiO_2 gela. Uslijed izlaganja STT-u u trajanju od jednog dana veća će količina apatita biti na površini debljih slojeva TiO_2 gela. No već nakon dvodnevnog izlaganja STT-u, površine obradaka potpuno su prekrivene apatitom, neovisno o debljini inicijalnog TiO_2 gela [94-95].

6.1.3. Obrada površine lužinama

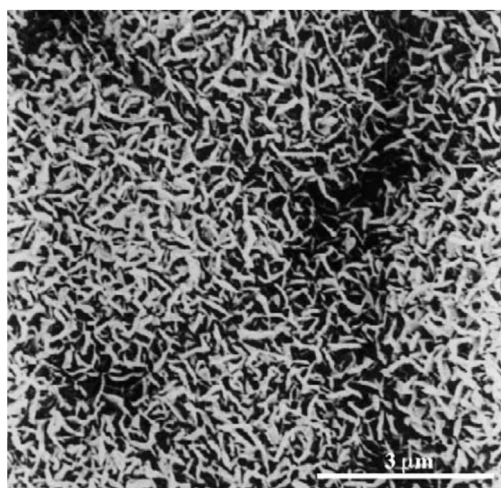
Svrha obrade površina titanovih implantata lužinama jest prije svega postizanje adekvatne bioaktivnosti istih. Ovaj tip obrade površina uvijek završava naknadnom toplinskom obradom [97]. Postupak započinje uranjanjem obratka u vodenu otopinu 5-10 mol/L NaOH ili KOH i držanjem u istoj u trajanju od 24 h. Nakon toga slijedi ispiranje destiliranom vodom i čišćenje u ultrazvučnoj kupki u trajanju od ~ 5 min te sušenje na 40 °C u trajanju od 24 h. Postupak se završava ugrijavanjem na 600-800 °C i držanjem na odabranoj temperaturi u trajanju od 1 h. Zbog izražene tendencije titana da oksidira, ovaj posljednji korak (toplinska obrada) provodi se pri podtlaku od 0,13 do 0,013 Pa. Na površini titana, ovim postupkom nastaje jedan veći udio kristalnog natrijevog titanata uz precipitate TiO_2 (u vidu i rutila i anatasa). Ovako nastala površina je izrazito porozna (slika 20) [97-98].



Slika 20. Porozna površina obratka od titana nakon obrade lužinom i toplinske obrade [90]

Ono što potvrđuje dobru bioaktivnost ovako obrađenih površina jest formiranje apatita na njima, kao posljedice izlaganja u STT-u u trajanju od 4 tjedna (slika 21) [90].

Površine obradaka od titana koje su tretirane lužinom i potom toplinski obrađene direktno se vežu s kosti, dok se površine koje su samo tretirane lužinom ne vežu na taj način. *In vivo* ispitivanjima već 8 tjedana po implantaciji, utvrđen je trend potrebne znatno veće sile (> 5x) za razdvajanje implantata i kosti u slučaju kad je nakon tretmana lužinom površina implantata dodatno toplinski obrađena u odnosu na stanje površine tretirane lužinom, ali bez naknadne toplinske obrade. Također je utvrđeno kako taj trend s protokom vremena dodatno raste [99].



Slika 21. Površina obratka od titana nakon obrade lužinom, toplinske obrade i 4 tjedna namakanja u STT-u [90]

Zabilježeni su i pokušaji stvaranja površinskih slojeva koji neće sadržavati natrij, gdje su, kao i u prethodnom slučaju, uzorci bili uronjeni u lužinu u trajanju od 24 h, potom uronjeni u destiliranu vodu na 40 °C u trajanju od 48 h, a potom tek toplinski obrađivani na 600 °C u trajanju od 1 h. Utvrđeno je kako je uklanjanje natrija pospješilo povezivanje koštanog tkiva s površinom implantata u prvih 4 do 8 tjedana postoperativno, ali se ta veza pokazala inferiornom onoj koju klasično obrađeni implantati (tretirani lužinom bez uklanjanja natrija i toplinski obrađeni) ostvaruju pri 16 i 24 tjedna. Površina bez natrija svojom je strukturom minerala anatasa osigurala brže povezivanje s koštanim tkivom, ali bez natrija dobiveni površinski sloj nije stupnjevito strukturiran i kao takav ima slabu prionjivost na podlozi na bazi titana [100].

U svrhu dobivanja čim jednoličnijeg i homogenijeg apatitnog sloja, iskušan je i postupak koji kombinira jetkanje površine implantata u klorovodičnoj kiselini (HCl) u inertnoj atmosferi (kako bi se dobila grublja površina s porama mikrometarskih dimenzija) i tretman lužinom (NaOH) uz toplinsku obradu. Ova kombinacija postupaka osigurava da nukleacija apatita bude homogena i da debljina apatitnog sloja kontinuirano raste s vremenom [101].

Zbog povećanja površine koja dolazi u kontakt s koštanim tkivom i inicijalnog povezivanja mehaničkim sidrenjem, površine suvremenih endoproteza najčešće se plazmatski naštrcavaju titanom (ili nekom njegovom legurom). Ovakve je površine također moguće podvrgnuti navedenom tretmanu lužinom uz prateću toplinsku obradu – posebice ako se radi o endoprotezama koje se učvršćuju bez upotrebe koštanog cementa. Navedenim postupkom

nakon naštrcavanja površine moguće je dobiti porozne natrij-titanatne slojeve ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ili $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) s porama dimenzija ~ 150 nm. Implantati obrađeni ovom kombinacijom postupaka već 4 tjedna nakon implantacije imaju odličnu čvrstoću povezivanja s koštanim tkivom. Razlozi za to leže u mehaničkom povezivanju preko grublje mikrostrukturirane porozne površine (dobivene naštrcavanjem) i velikoj kontaktnoj površini kao posljedici nanostrukturiranih pora. Dodatna pojava koja postupno s vremenom dovodi do povećanja čvrstoće veze implantata s kosti jest nukleacija apatita (što je posljedica tretmana lužinom i toplinske obrade) [102].

6.1.4. Obrada površina sol-gel postupkom

Kad se govori o sol-gel postupku, bitno je u samom startu pravilno definirati određene pojmove – primjerice što je *sol*, a što *gel*. *Sol* je koloidna suspenzija krutih čestica u tekućini, dok je *gel* tvar kontinuirane čvrste matrice koja obuhvaća tekuću fazu. Koloid je pojam za suspenziju u kojoj su čestice disperzirane faze toliko malene (~ 1 -1000 nm) da je djelovanje gravitacijskih sila na njih zanemarivo, a sve njihove (međusobne) interakcije posljedica su djelovanja van der Waalsovih sila te površinskih naboja. Sam sol-gel proces se može podijeliti u 5 osnovnih koraka [103]:

- hidrolizu i polikondenzaciju,
- geliranje,
- dozrijevanje (starenje),
- sušenje,
- denzifikaciju i kristalizaciju.

Hidrolizom se alkoksidni ligandi zamjenjuju hidroksilnim ligandima. Karakteristika alkoksida jest da se otapaju u alkoholima, a hidroliziraju dodatkom vode. Dvije djelomično hidrolizirane molekule se mogu povezati u reakcijama kondenzacije, ali moguće je i povezivanje hidroliziranih molekula s alkoksidnima. Jednom kada nastane dovoljan broj veza i (posljedično) molekula, one međusobnim djelovanjem ostvaruju efekt koloidalnih čestica (*sol*). Koloidalne čestice postupno se međusobno povezuju i formiraju trodimenzionalnu mrežu, a po formiranju molekula makroskopskih dimenzija (kad se govori o protezanju kroz čitav volumen suspenzije), nastaje *gel* i ovaj dio postupka se zove *geliranje*. Tijekom starenja, polikondenzacija se nastavlja uz otapanje i ponovnu precipitaciju, primjerice, monomera dok u isto vrijeme dolazi do zamjetnog sažimanja gela koji iz mokrog prelazi u suho stanje. Po sušenju, većina *gelova* je amorfna, a kristalizacija istih se može odviti u naknadnoj toplinskoj

obradi. Ukoliko je cilj postupka proizvesti keramičke prevlake bez pora, *gel* je potrebno zagrijati na dovoljno visoku temperaturu kako bi se omogućilo sinteriranje. Dvije su glavne tehnike nanošenja *gela* na površinu obratka: rotacijsko nanošenje (rotacija uz polagano izvlačenje obratka uronjenog u suspenziju) i nanošenje uranjanjem bez rotacije. U oba slučaja, gravitacijsko cijedenje i isparivanje otapala, uz reakcije kondenzacija, rezultiraju depozicijom čvrste prevlake na obratku [103].

Sol-gel postupak idealan je za nanošenje tankih keramičkih prevlaka ($< 10 \mu\text{m}$), a u usporedbi s drugim postupcima za dobivanje prevlaka sličnih karakteristika, sol-gel omogućava bolju kontrolu nad kemijskim sastavom i mikrostrukturom prevlaka, uz primjenu jednostavne i jeftine opreme [90].

Prema ovom poopćenom prikazu sol-gel postupka na implantatima s ciljem boljeg povezivanja s koštanim tkivom nanose se TiO_2 , CaP i TiO_2/HA kompozitne prevlake.

Na površini sol-gel TiO_2 prevlaka zabilježena je pojava hidroksiapatita (HA) koja doseže debljinu i do $10 \mu\text{m}$ dva tjedna po izlaganju STT-u. Ispitivanjem staničnih kultura na proizvedenoj sol-gel TiO_2 prevlakama, zaključeno je kako su one kompatibilne sa stanicama koštanog tkiva i kako omogućuju osteogenezu inicijalnih koštanih stanica [104-106]. U *in vivo* ispitivanjima, pojava kalcij-fosfata u samoj sol-gel TiO_2 prevlaci zabilježena je nakon 12 tjedana implantacije. Kombinacija ovog postupka s drugim postupcima (ranije spomenutim) također je moguća. Tako se pokazalo da su uzorci koji su prethodno sol-gel postupku nanošenja TiO_2 prevlake bili tretirani lužinom (10mol/L NaOH) u trajanju od 1 h, imali znatno veću čvrstoću povezivanja s kosti ($24\text{-}26 \text{MPa}$) u odnosu na uzorke ne tretirane lužinom [106-108].

6.1.4.1. *Kalcij-fosfatne sol-gel prevlake*

Kalcij-fosfatne (CaP) prevlake, posebice kada je riječ o hidroksiapatitu (HA), vrlo se jednostavno nanose sol-gel postupkom na površine titanskih obradaka. Postupkom je moguće postići da se kristalna hidroksiapatitna faza taloži na površini obradaka u temperaturnom intervalu $350\text{-}400 \text{°C}$. Ukoliko se prevlaka formira na podlozi od titana, ujedno se izlučuje i β -trikalcij fosfatna faza i to kao posljedica interakcije hidroksiapatita i TiO_2 . To ima za posljedicu da hidroksiapatit više nije stehiometrijski, odnosno manjka mu kalcij. Tri-kalcij

fosfat je dokazano oseokonduktivan materijal, a u svojem poroznom obliku može poslužiti i kao dozator nekog lijeka ili druge supstance direktno u koštano tkivo (s postupnim otpuštanjem) [109]. Kristalni se hidroksiapatit može izlučivati i pri 500 °C, a kristaliničnost mu se povećava s trajanjem i porastom temperature sinteriranja. Ovako nastale prevlake ostvaruju višu čvrstoću veze (10-15 MPa) s osnovnim materijalom [110].

6.1.4.2. *TiO₂/hidroksiapatitne kompozitne sol-gel prevlake*

TiO₂/hidroksiapatitne kompozitne prevlake također je moguće proizvesti sol-gel postupkom. Hidroksiapatitne sol-gel prevlake posjeduju potrebnu bioaktivnost (zahvaljujući sadržanom kalcij fosfatu), ali im je prionjivost na supstratu neadekvatna. S druge strane pak, TiO₂ prevlake snažno prijanjaju na supstrat, ali su manjkave po pitanju bioaktivnosti. Logika, stoga, nalaže stvaranje kombiniranih (kompozitnih) prevlaka u svrhu iskorištavanja pozitivnih strana i jedne i druge prevlake [90].

Priprema ovog kompozitnog postupka sastoji se od zasebne pripreme dvaju sola – jednog koji će dati TiO₂ prevlaku, i drugog koji će dati hidroksiapatit. Titan-oksidni sol je smjesa titanovog izopropoksida, acetalnog acetona, dušične kiseline, *n*-propan alkohola i destilirane vode. Hidroksiapatitni (HA) sol se priprema miješanjem hidroksiapatitnog praška u bezvodnom etanolu i to u jednakim omjerima. Oba pripremljena sola se zatim zajedno miješaju u različitim željenim omjerima. Ovim pristupom nastaju homogene, relativno grube i porozne TiO₂/HA kompozitne prevlake debljina 200-800 nm [111]. HA sloj pokazuje tipičnu apatitnu fazu pri 400 °C, dok se ista intenzivira iznad 450 °C. Čvrstoća prijanjanja HA/TiO₂ dvostrukog sloja na titanskoj površini daleko je bolja u odnosu na prionjivost samog HA na titansku podlogu. Maksimalna zabilježena čvrstoća prijanjanja je 55 MPa i to nakon što je nanoseni kompozitni sloj bio podvrgnut toplinskoj obradi pri 500 °C. Objašnjenje takvog porasta u prionjivosti prevlake HA uz prisutstvo TiO₂ *pomoćnog sloja* leži u visokom kemijskom afinitetu TiO₂ prema titanskoj podlozi ali i prema HA. TiO₂/HA prevlake svoju površinsku bioaktivnost duguju hidroksilnim grupama koje posjeduju (Ti-OH), a koje utječu na stvaranje kalcijevih i fosfatnih precipitata te time poboljšavaju interakciju s osteoblastima [112-113].

6.1.4.3. *SiO₂ sol-gel prevlake*

U cijelom nizu mogućnosti nanošenja prevlaka sol-gel postupkom potrebno je spomenuti i nanošenje **SiO₂** tankog filma na površine titanovih implantata namijenjene oseointegraciji. Formiranje **SiO₂** i **hibridnih SiO₂/F** filmova rezultira povećanom čvrstoćom veze koštanog tkiva s implantatom, smanjenom količinom oslobođenih titanovih iona te povišenom hidrofobnošću tretiranih površina [114].

6.1.5. **Anodna oksidacija**

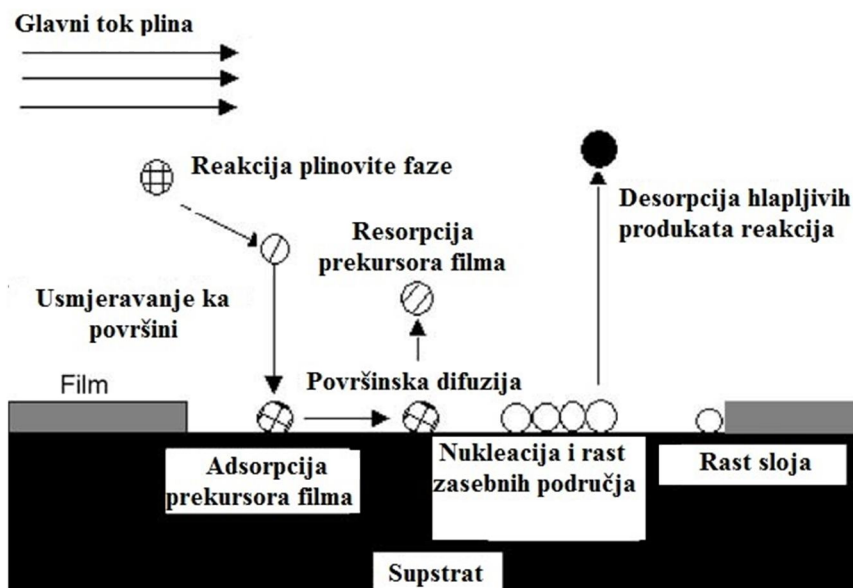
Jedna od raširenijih metoda modificiranja površina titanovih implantata jest i anodna oksidacija. Samo ime govori kako je cilj metode uspostava površinskog oksidnog sloja. Prednosti titanovih oksida već su ranije u radu mnogo puta spomenute, a razlika ovog postupka u odnosu na druge (čisto kemijske) postupke jest intenzivnija difuzija kisika u slojeve osnovnog materijala ispod same površine i to bez unosa topline kao pokretača difuzije. U tu svrhu, sva potrebna energija dolazi od velike razlike električnih potencijala između anode (Ti) i katode uronjenih u elektrolit od razrijeđenih kiselina (H₂SO₄, H₃PO₄, i dr.). Po ovom postupku također se provodi toplinska obrada i to pri temperaturama od oko 600 °C s ciljem povećanja udjela rutilne i/ili anatasne faze [90, 115]. Za dobivanje poroznijih oksidnih slojeva u primjeni je i nešto suvremenija varijacija opisane metode; oksidacija mikrolučnim pražnjenjem ili MAO (eng. *Micro-Arc Oxidation*), uslijed koje se u procesu javljaju i koncentrirani visokoenergetski električni izboji koji površinu obratka čine hrapavijom uz trenutno formiranje nanokristalizirane TiO₂ faze [116]. Anodnom oksidacijom nastali filmovi popravljaju biokompatibilnost, ali i bioaktivnost titanovih implantata.

6.1.6. **Kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD)**

Kemijsko prevlačenje iz parne faze ili CVD (eng. *Chemical Vapor Depositin*) je postupak u kojem, uslijed kemijske reakcije između kemikalija u plinovitom stanju i površine obratka, na površini obratka nastaje određeni nehlapljivi spoj. CVD se uglavnom koristi za stvaranje organskih, neorganskih i poluvodičkih prevlaka na metalnim ili keramičkim supstratima.

Slijed uzastopnih koraka koji vrijede u svakom od CVD postupaka prikazan je na slici 22, a tijek postupka može se raščlaniti na nekoliko faza [118]:

- a) konvektivni i difuzivni prijenos reaktanata od otvora za plin prema zoni reakcije
- b) kemijske reakcije u plinovitoj fazi u kojima nastaju nove reaktivne vrste, ali i nusprodukti
- c) prijenos reaktanata na površinu supstrata
- d) adsorpcija (kemijsko i fizikalno prijanjanje) reaktivnih vrsta na površinu supstrata i njihova difuzija
- e) heterogene reakcije uslijed katalitičkog djelovanja same površine imaju za posljedicu formiranje filma (tanke prevlake)
- f) desorpcija nepoželjnih hlapljivih nusprodukata nastalih u reakcijama s površinom
- g) odvođenje nusprodukata reakcije izvan zone reakcije.



Slika 22. Shematski prikaz nastajanja filma na metalnom supstratu CVD postupkom [90]

U biomedicinske svrhe, najvažnija primjena CVD-a jest upravo u nanošenju prevlaka na medicinske implantate prvenstveno u cilju postizanja veće tvrdoće i rezultirajuće otpornosti na trošenje, ali i u cilju postizanja veće korozijske postojanosti, bolje biokompatibilnosti, poboljšanja kliznih svojstava u tribološkom paru te povećanja vidljivosti u slučaju primjene dijagnostičkih uređaja poput rendgena. Ovim se postupkom uspješno nanose prevlake na bazi

titana, srebra, zlata i platine te razne keramičke prevlake poput TiN, AlN, TiAlN, AlTiN, ZrN, CrN, SiO₂. Negativne strane ovog postupka su visoka temperatura provedbe (~ 900 °C) koja može dovesti do značajnih mikrostrukturnih promjena u materijalu podloge te potreba preciznog pozicioniranja i izlaganja površine koja se prevlači reaktantima, odnosno potreba rotacije obradaka uslijed obrade kako bi se prevlaka ravnomjerno rasporedila po svim željenim površinama [1, 90, 118].

6.2. Toplinsko-kemijski postupci

Toplinsko-kemijski ili difuzijski postupci su okosnica modificiranja površina. Difuzijskim postupcima nazivaju se svi oni postupci provedbom kojih se u površinu metalnog obratka difuzijom uvode atomi metalnih i/ili nemetalnih elemenata s ciljem modificiranja svojstava površina u nekom željenom smjeru.

Kako bi se osigurala dovoljna mobilnost atoma u procesu prijenosa tvari u površinu obratka, svim difuzijskim postupcima je potrebno dovoljno vrijeme trajanja procesa, ali i dovoljno visoka temperatura (ukoliko se proces ne oslanja na neki dodatni izvor energije poput postupaka koji se, primjerice, provode u plazmi). Temperatura postupka može narušiti svojstva osnovnog materijala, te je uputno takve postupke provoditi pri čim je moguće nižim temperaturama, posebice ukoliko ovakvo modificiranje površine obratka dolazi kao posljednji korak u njegovoj obradi, ali i ukoliko je sam obradak jednostavno osjetljiv na povišene temperature.

6.2.1. Oksidacija

Oksidacija titana i titanovih legura nerijetko se koristi u svrhu poboljšanja njihovih triboloških svojstava. Spontano nastajanje tankog oksidnog filma na površini titanskih obradaka samo po sebi ne ulazi u kategoriju postupaka modificiranja površina. Ujedno, površinski nastali oksid i nema neku značajniju karakteristiku do li barijerne funkcije u usporavanju korozivskih procesa ili onemogućavanja direktnog kontakta živoga tkiva s potencijalno problematičnim legiranim elementima u nekoj titanovoj leguri. Ideja difuzije kisika u površinu obradaka od titana ima za cilj promjenu svojstava te površine, iskustveno ponajviše u smislu povećanja njezine tvrdoće.

U samom početku primijećeno je kako se zagrijavanjem kemijski čistog titana u temperaturnom rasponu između 850 i 1000 °C u zračnoj atmosferi pod tlakom od ~ 1 do ~ 10 Pa postiže zamjetan porast tvrdoće same površine – doduše uz pojavu i zamjetnog ljuštenja te pada otpornosti na umor [121]. Pokazalo se i kako zagrijavanjem titana u zračnoj atmosferi na 350 °C u trajanju od 17 h vodi značajnom smanjenju njegovog koeficijenta trenja – koji ostaje nizak čak i nakon uklanjanja krhkih spojeva sa same površine.

U svjetlu rješavanja problema pojave ljuštenja površine nakon zagrijavanja u zračnoj atmosferi, iskušana je oksidacija u solnim kupkama. Jedno od takvih rješenja je uranjanje obradaka od titana u kupku litij-karbonatnih soli uz zagrijavanje na 600-900 °C u trajanju 2-4 h, što daje zadovoljavajuću kvalitetu modificiranih slojeva [122, 123].

Drugi postupak koji se često koristi u oksidaciji titanovih legura (posebice Ti6Al4V) nosi komercijalni naziv *Tifran* i predstavlja difuzijski postupak iz plinovite faze. Ono što navodi dostupna literatura, nažalost, nisu detalji postupka, ali kvalitativno stoji kako je otpornost na trošenje značajno porasla kao i svojstvo samopodmazivanja [122].

6.2.2. Nitriranje

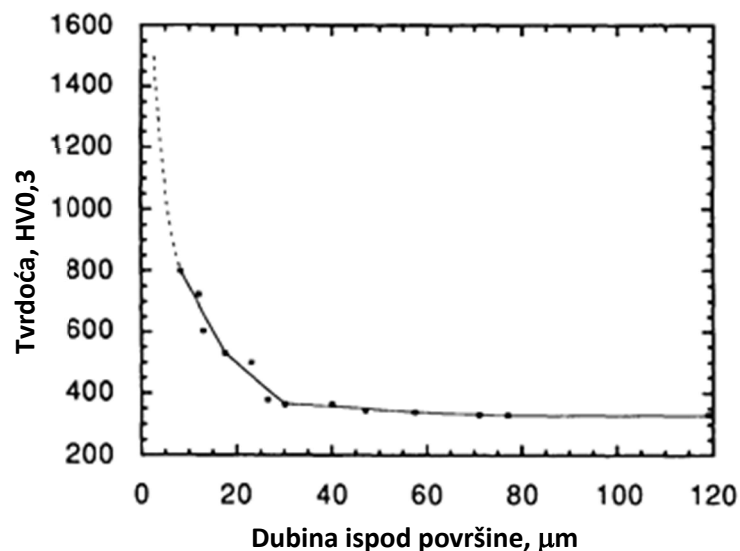
Nitriranje površina obradaka od titana ponajviše se primjenjuje u svrhu njihove zaštite od trošenja, povećanja tvrdoće, ali uz negativnu pojavu gubitka otpornosti umoru materijala (u iznosu od ~10 %). Dušik je element visoke topivosti u α -Ti fazi u čvrstom stanju. Intersticijskim mehanizmom stvaranja čvrste otopine u titanu, dušik značajno povisuje čvrstoću obratka.

Otapanjem > 12,7 % dušika u titanu (pri temperaturama ispod 1100 °C) izlučuje spoj TiN (preciznije Ti₂N). Ovaj je spoj tetragonalne kristalne strukture i karakterizira ga tvrdoća od ~ 1500 HV. Pri višim udjelima dušika, nastaje i TiN kristalna rešetka NaCl-tipa i tvrdoće koja doseže čak do ~ 3000 HV [122].

Klasičnim postupcima nitriranja titana potencijalno nastaju tri površinske zone: difuzijska zona dušikom ojačanog titana nad kojom nastaje sloj Ti₂N, a povrhu njega tanji sloj TiN. Nitriranje nije moguće provesti u zračnoj atmosferi (iako ista sadrži preko 70 % dušika) jer je afinitet titana prema stvaranju TiO₂ daleko izraženiji nego li prema stvaranju nitrida. Nitriranje je, dakle, potrebno provoditi u čistoj dušičnoj atmosferi (dušik ili amonijak). Pri tlaku od 1 atm, ni dušik ni amonijak ne daju tehnički korisne slojeve na temperaturama ispod

800 °C. Ipak, odabir plina ide donekle u korist amonijaka koji će pri tlaku od 1,2 MPa omogućiti nastajanje debljih slojeva i difuzijske zone i zone spojeva. Negativna strana primjene amonijaka je uključivanje vodika u obrađivane površine – što se onda rješava naknadnom toplinskom obradom na temperaturama između 300 i 400 °C, pri tlaku od 10 Pa [122, 124].

Alternativa plinskom nitriranju su postupci ionskog nitriranja. U ovom slučaju, koriste se radni plinovi poput dušika, disociranog amonijaka te smjese dušik-vodik ili dušik-argon plinova. Temperature pri kojima se nitriranje površine može provesti spuštaju se već na 300 °C, ali u tom slučaju dubine nitriranja zamjetno padaju – na tek 1 μm, u najboljem slučaju. Uobičajeno je, stoga, postupak nitriranja ovim metodama provoditi u temperaturnom rasponu od 600 do 900 °C. Kako značajan dio potrebne energija dolazi iz plazme, velike su razlike u temperaturama dijelova pojedinačnih obradaka – ovisno o lokalnim omjerima površine i volumena. Također, razlike u debljini zone spojeva su značajne i između vrhova (kutova) obratka i kontinuiranih mu ploha. Na slici 23 dan je prikaz promjene tvrdoće plazmom nitriranog obratka načinjenog od legure Ti6Al4V. Na slici je crtkanom linijom prikazan dio krivulje koji odgovara zoni spojeva (TiN i Ti₂N) i jasan je prikaz kontinuiranog prijelaza svojstava u dublje slojeve obratka [122, 125].



Slika 23. Profil rasporeda tvrdoće u presjeku nitriranog obratka [122]

Valja spomenuti i postupke nitriranja titana u solnim kupkama, od kojih je najjuvriježeniji (i najstariji) *Tiduran* postupak. U ovom postupku se obradak uranja u solnu kupku na bazi

cijanida, te se postupak provodi na temperaturi 800 °C u trajanju od 2 h. Ugljik, dušik, a katkad i male količine kisika difundiraju u površinu obratka i formiraju tvrđu difuzijsku zonu. Postignute tvrdoće doseže vrijednosti od 750 do 800 HV i opadaju progresivno do dubine od oko 50 µm. Svakako treba uzeti u obzir da se u provedbi nitriranja ovim postupkom gubi sloj titana s površine obradaka u debljini od ~ 10 µm [126-127].

6.3. Toplinsko-mehanički postupci

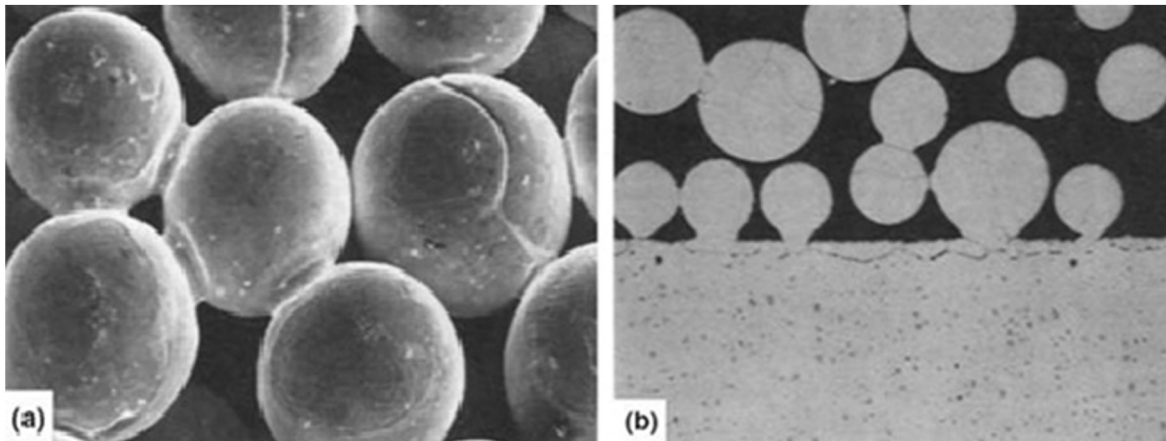
U slučaju implantata izrađenih od titana i njegovih legura, od kojih se u pravilu ne izrađuju artikulirajući (pokretni) zglobovi elementi, u obzir dolaze postupci povećanja hrapavosti samo onih površina koje su namijenjene fiksiranju u koštano tkivo. Metode inženjerstva površina koje se u tom smjeru najčešće spominju su: porozne prevlake nastale sinteriranjem praha ili vlakana željene legure, plazmatskog ili plamenog naštrcavanja ili jednostavno povećanje hrapavosti postojeće površine uklanjanjem materijala mehanički (primjerice pjeskarenjem) ili kemijskim nagrizanjem u odgovarajućim sredstvima. Kako bi mineralizirana kost uopće mogla urasti u poroznu prevlaku implantata, nužno je osigurati da pore u toj prevlaci budu dovoljno velike. Po pitanju veličina pora na površinama implantata koji imaju nosivu funkciju različite studije u svojim zaključcima nisu niti približno usuglašene i sugestije za optimalnu veličinu pora se kreću u rasponu od ispod mikrometarskih dimenzija pa čak do dimenzija od 150 µm [128-130].

Pore spužvastog koštanog tkiva veličine su između 400 i 500 µm, dok kod većine poroznih prevlaka u primjeni ta se veličina pora kreće između 100 i 400 µm [1]. Komparacijom ovih podataka jasno je kako je cilj poroznih prevlaka svojevrsna biomimetika, odnosno oponašanje karakteristika biološkog tkiva. Same pore o kojim je ovdje riječ nisu površinske pore, već svojevrsni prolazi u praznine u rubnom sloju površine implantata. Dimenzije spomenutih pora su vrlo velike ne bi li se omogućio rast koštanog tkiva kroz njih uz istovremeno omogućavanje formiranja kapilara u prolazima između čestica prevlake [131, 132].

Porozne prevlake mogu biti raznih oblika i nastajati kao produkti različitih tehnologija te mogu biti izvedene kao:

- zrnca praha proizvedena atomizacijom – kuglice promjera između 175 i 250 µm (metalurgija praha),

- porozne obloge formirane od žice ili vlakana.



Slika 24. Porozna Co-Cr-Mo prevlaka nastala sinteriranjem; a) SEM mikrografski prikaz međusobno povezanih čestica praha (primjer difuzijskog povezivanja uspostavom vrata); b) metalografski pripremljen uzorak s jasno vidljivim vezama čestica međusobno, ali i sa supstratom [1]

U slučaju metalurgije praha, proizvođač na odabrano područje uz pomoć veziva nanosi prah željene legure, a zatim se nekim od visokotemperaturnih postupaka sinteriranja nastala porozna prevlaka veže sa supstratom. Sam postupak sinteriranja podrazumijeva ugrijavanje implantata otprilike na polovinu temperature tališta legure supstrata kako bi se difuzijskim mehanizmima osiguralo formiranje *vratova* i povezivanje (slika 24), kako međusobno pojedinačnih zrna praha prevlake, tako i zrna praha sa površinom podloge. Porozne prevlake nastale na ovaj način debljine su 500 – 1000 μm i u osnovi predstavljaju trodimenzionalnu strukturu međusobno povezanih pora, koja je idealna podloga za urastanje koštanog tkiva. Tako ostvarena veza površine implantata i koštanog tkiva osigurava potrebnu smičnu, tlačnu i vlačnu čvrstoću spoja. Na slici 25 dan je histološki prikaz segmenta femuralnog dijela endoproteze zgloba kuka. Navedeni dio ima prevlaku nanesenu metalurgijom praha (tamniji dio) i na slici je jasno vidljivo urastanje koštanog tkiva (svijetla područja) u pore prevlake [1, 133]. Kod ovog postupka valja napomenuti kako navedene visoke temperature nedvojbeno, u većoj ili manjoj mjeri utječu i na mikrostrukturne promjene u samom osnovnom materijalu.

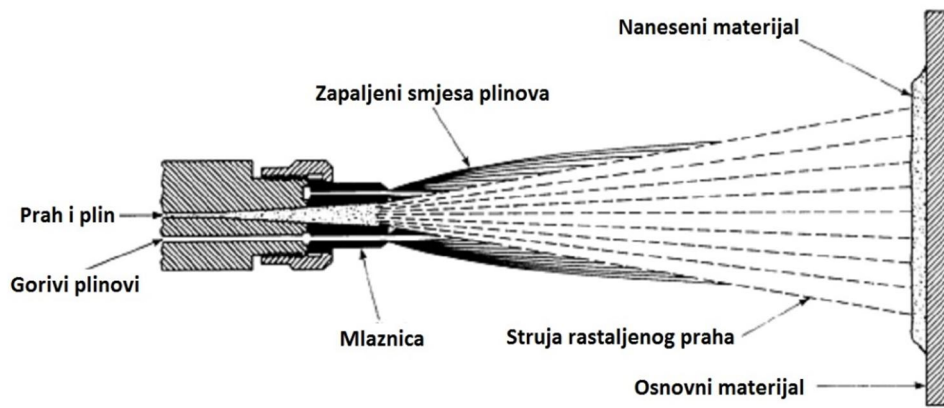


Slika 25. Histološki prikaz urastanja koštanog tkiva u pore nastale prevlačenjem površine metalurgijom praha. Slika femuralnog dijela endoproteze zgloba koljena ugrađenog psu snimljena je nakon 9 mjeseci oporavka [134]

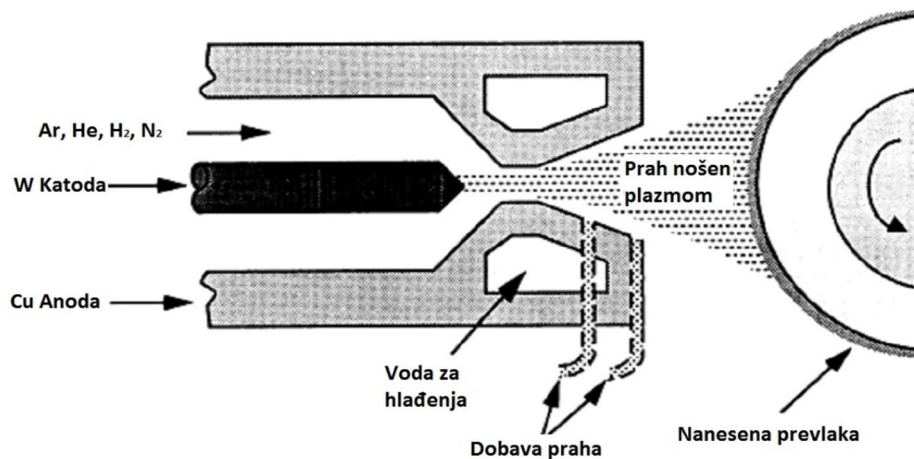
Na slici 25 već se može uočiti i potencijalna opasnost u primjeni ovakvih vrsta prevlaka. Pojedinačne čestice praha nisu spojene međusobno, a niti s podlogom na koju su nanosene. Ta se pojava može javiti već inicijalnim neadekvatnim parametrima postupka nanošenja, ali i spontano uslijed urastanja i bujanja koštanog tkiva u porama između čestica prevlake. Negativan efekt ove pojave dovodi do raslojavanja površine implantata i labavljenja veze kost-implantat.

Drugi primjer sličnog postupka jest pričvršćivanje titanske žice ili vlakana na površinu obratka od Ti6Al4V legure postupkom sinteriranja pri nižim temperaturama uz primjenu povišenog tlaka. Ovakvom intervencijom na površini obradaka moguće je osigurati vrlo visok udio pora (čak do 70 %) [1].

Alternativa postupcima sinteriranja praškastih materijala, a također u cilju formiranja 3D neravnina (iz ranije spomenutih razloga) na površini nekog obratka, jesu postupci plamenog naštrcavanja (slika 26) i naštrcavanja plazmom (slika 27).

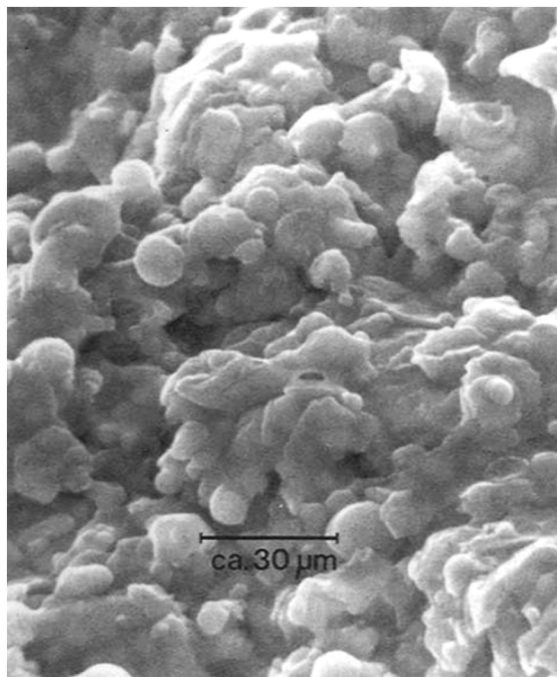


Slika 26. Shematski prikaz postupka plamenog naštrcavanja [122]



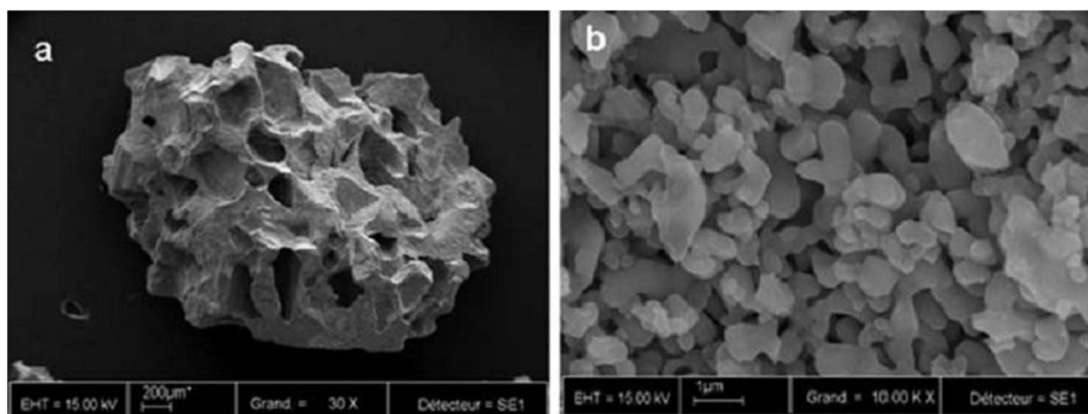
Slika 27. Shematski prikaz postupka naštrcavanja plazmom [122]

Kad je riječ o segmentima endoproteza od Ti6Al4V legure, metal koji se najčešće naštrcava jest CP titan. Parametri postupka podešavaju se tako da dodatni materijal (u vidu praha ili žice) u struji plazme ili plamena bude tek djelomično rastaljen te se ubrzava i usmjerava na površinu implantata gdje se isti brzo hladi, skrućuje i formira prilično grubu, hrapavu površinu. Na ovaj način nanosene prevlake debljinom se također kreću između 500 i 1000 μm , ali u presjeku ne predstavljaju trodimenzionalnu mrežu međusobno povezanih pora. Prevlake nastale naštrcavanjem prvenstveno se nanose s ciljem formiranja neravnina na površini supstrata, ali bez značajnijeg udjela pora po poprečnom presjeku prevlake (slika 28). U skladu s time, koštano tkivo će sidrenjem na samoj površini prevlake ostvariti donekle viši stupanj čvrstoće spoja [1, 122].



Slika 28. SEM snimka teksture površine nastale plazmatskim naštrcavanjem CP titana [32]

Naštrcavanje plazmom trenutno se najviše koristi za komercijalnu proizvodnju hidroksiapatitnih prevlaka na metalnim medicinskim implantatima [1]. Hidroksiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ jedna je od najčešće korištenih bio-keramika za razne medicinske primjene, najviše za zubne i ortopedske implantate. Razlog tome jest njegoa velika sličnost anorganskim mineralnim spojevima onima u zubima i kostima [133, 134]. Debljina HA prevlaka kreće se između 50 i 200 μm . Kako bi se ostvarilo adekvatno mehaničko sidrenje HA prevlake na metalne implantate neophodno je prethodno mehanički obraditi podlogu (primjerice) pjeskarenjem. HA se u plazmu ubacuje u obliku keramičkog praha (slika 29), a o kvaliteti njegovog kemijskog sastava i veličini zrna, kao i o temperaturi i vrsti plazme ovisi kvaliteta nanesea prevlake. Pregrijavanje ili taljenje praha može promijeniti njegova svojstva, pa se tako nanesea prevlaka može sastojati od hidroksiapatita, ali i drugih amorfnih ili kristalnih spojeva kalcijevog fosfata. Iz tog je razloga uputno da svaki proizvođač HA prevlake na svom gotovom proizvodu provede ispitivanja kemijskog sastava, omjera Ca/P, stupnja kristalnosti, gustoće, vlačne čvrstoće, debljine i uniformnosti [135].



Slika 29. SEM snimka granule CaP: a) makroporozitet, b) mikroporozitet [135]

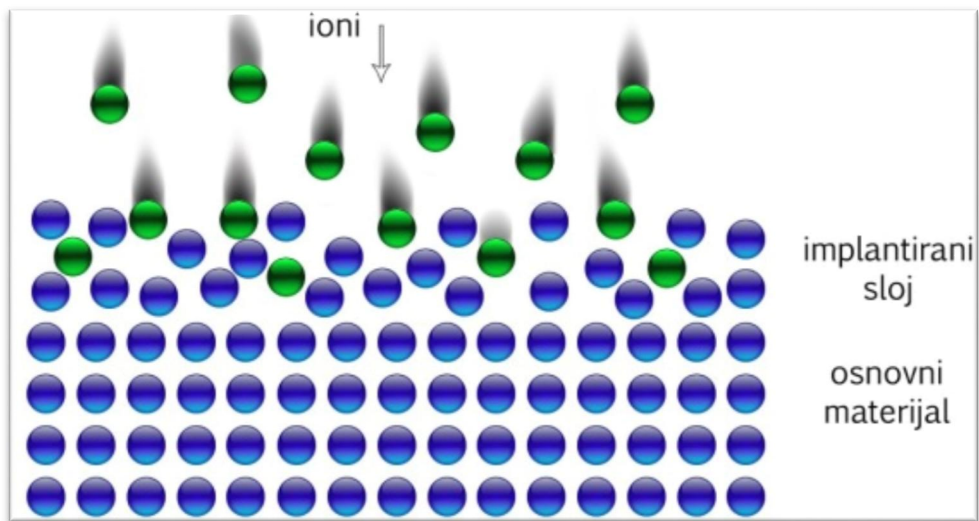
Pogodna svojstva prevlaka od HA dobivenih naštrcavanjem plazmom potaknula su već 20-godišnje korištenje tog postupka za obradu medicinskih implantata, no još uvijek se traži kvalitetniji postupak. Povratne informacije od pacijenata s takvim implantatima još nisu konkluzivne, ali uočeni su određeni problemi vezani uz debljinu prevlake, stupanj kristalnosti, biorazgradivost, nerijetko raslojavanje i izdvajanje čestica, umor materijala te trošenje [135-137].

Iako promjena mikrostrukture osnovnog materijala primjenom navedenih slučajeva nije izgledna, ovako nanoseni slojevi se mogu promatrati kao dodatna komponenta koja je djelomice učvršćena za podlogu, a jednako tako djelomice treba biti dio čvrstog spoja s koštanim tkivom. Uvođenjem takvog dodatnog elementa javljaju se opasnosti poput izdvajanja čestica nanosenog materijala koje onda mogu slobodno putovati i uzrokovati tzv. *bolest čestica* čija je glavno obilježje labavljenje veze kost-implantat uslijed reakcije imunskog sustava na izdvojene čestice, reakcije poznatije pod nazivom *aseptička upala*.

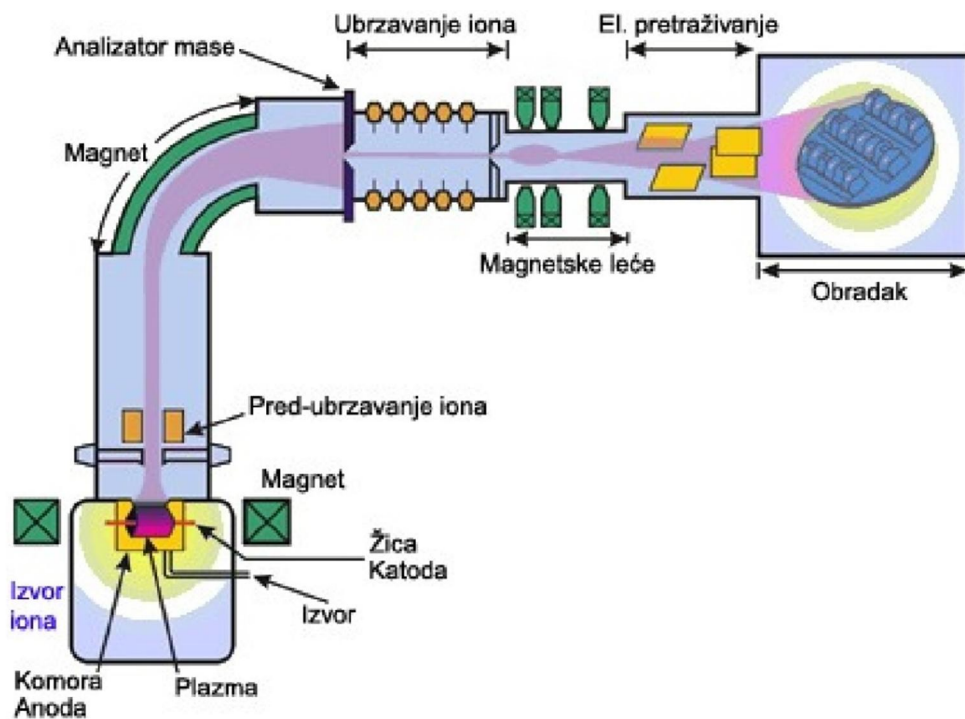
6.4. Implantacija iona

Jedna od raširenijih metoda modificiranja površina titanovih implantata jest implantacija iona primjenom ionskog topa. Okosnica ovog postupka jest modificiranje svojstava površina implantata što se javlja kao direktan rezultat ubacivanja (implantiranja) iona nekog drugog elementa u čvrstu površinu obratka (slika 30). Sam prijenos materijala odvija se zahvaljujući visokim iznosima energije što je posljedica pobude i ubrzavanja pozitivnih iona željenog

materijala (slika 31). Pobuđeni ioni visoke kinetičke energije udaraju o čvrstu površinu i uspijevaju ostvariti prodor u podpovršinske slojeve [138].



Slika 30. Implatacija iona u čvrstu površinu obratka [139]



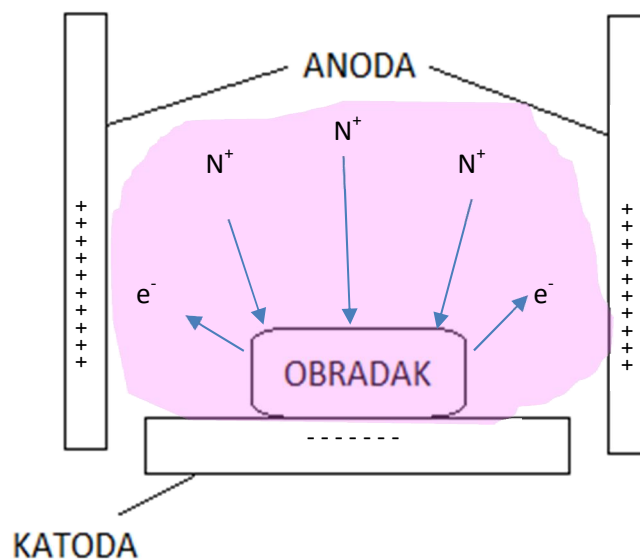
Slika 31. Shematski prikaz postupka ionske implantacije [140]

Kao što je spomenuto, implantacija iona je kinetički proces u kojemu se pobuđeni i ubrzani ioni usmjeravaju na površinu obratka. Zahvaljujući visokim iznosima energije (u rasponu od 20 keV pa sve do 200 keV), ioni penetriraju u čvrstu površinu materijala i pri tome energiju gube na dva načina: kroz elastične sudare s jezgrama atoma i neelastične sudare s elektronima koji okružuju atome elemenata osnovnog materijala. Elastični sudari razmještaju atome sa njihovih početnih položaja što dovodi do akumuliranja unesene deformacije. To je posebno izraženo prilikom bombardiranja površine težim ionima pri čemu je dovoljan i jedan ion da razmjesti na tisuće atoma u površini osnovnog materijala. Unatoč tome što se tijekom hlađenja strukturne promjene pomalo gube, u konačnici ipak ostaje dovoljna razina oštećenje strukture koja može dovesti čak i do potpunog prijelaza kristalne u amorfnu strukturu. Uz spomenute ione materijala koji se želi implantirati u površinu obradaka, površinu obradaka bombardiraju i ioni inertnog plina u kojem se postupak provodi. Neelastični sudari iona s elektronima vode ka ionizaciji površinskih atoma. U slučaju metalnih supstrata, neelastični sudari nisu od nekog značaja jer zajednički elektronski oblak lako poništava ionizirano stanje pojedinačnih atoma, dok primjerice, u slučaju polimera koje karakterizira visok stupanj slabijih veza u strukturi, ionizacija može značajno utjecati na transformaciju njihove strukture [138, 139, 141]. U pogledu metalnih materijala specifična je njihova sposobnost da relativno lako reagiraju s implantiranim ionima i posljedično ulaze u reakcije stvaranja novih spojeva. Jedan od klasičan primjera toga jest i implantacija iona dušika u površinu titanovih legura što dovodi do precipitacije nitrida u površinskoj mikrostrukturi implantata. Ovom se vidu tretmana površina u slučaju titanovih legura pribjegava ponajprije s ciljem povećanja otpornosti na trošenje. Implantacijom iona ugljika omogućuje se precipitacija TiC faze koja vodi ka povećanju korozijske postojanosti titana i njegovih legura uslijed izlaganja fiziološkoj otopini. U smjeru poboljšanja oseointegrativnih sposobnosti titanovih implantata, u njihovu se površinu mogu implantirati ioni kalcija i fosfora koji naknadnom oksidacijom ulaze u sintezu koštanom tkivu sličnog HA [141].

Glavna prednost implantacije ionskim snopom postupka je mogućnost implantacije iona bilo koje vrste u bilo koju vrstu osnovnog materijala. Tu raznovrsnost osigurava relativno niska temperatura potrebna za provedbu procesa. Ukoliko je potrebno moguće je i selektivno modificiranje površina obradaka samo na željenim područjima, a ne samo preko cijele površine. Osnovni nedostatak ovog postupka jest mala dubina prodora iona unesenog elementa. Nedostatak predstavlja i visoka cijena postupka [36].

6.5. Postupci u plazmi

Osim postupaka modificiranja površina snopom iona, postoji cijeli niz postupaka modificiranja ili prevlačenja površina implantata u plazmi. U ovom slučaju, plazma je medij koji se koristi kao izvor iona koji prodiru u površinu obradaka ili na njoj formiraju tanke filmove željenih faza. Primjer ionskog nitriranja kao jednog od postupaka u plazmi dan je shematskim prikazom na slici 32.



Slika 32. Shematski prikaz ionskog nitriranja

Iako se postupci u plazmi međusobno značajno razlikuju s gledišta primijenjene tehnologije i površinskih efekata koji se njima postižu, moguće je izdvojiti nekoliko osnovnih razlika postupaka u plazmi u odnosu na modificiranje ionskim snopom [138]:

- energija iona u plazmi obično je ispod 1 keV, dok je kod snopa iona ta energija daleko iznad 1 keV (i do nekoliko MeV),
- plazma se stabilizira pri tlaku i do 2 reda veličine višem nego ionski snop koji se uspostavlja pri većem vakuumu,
- u slučaju plazme u istoj se komori stvara plazma i obrađuje supstrat,
- mjesto djelovanja plazme je istovremeno po cijeloj površini, dok je kod snopa iona djelovanje koncentrirano i fokusirano (lokalizirano) što zahtijeva pomicanje izvora i/ili pomicanje obratka

- radna temperatura pri obradi plazmom je viša i kreće se od 300 °C naviše, dok je kod ionskog snopa radna temperatura ispod 200 °C pa sve do sobne temperature.

Jedna od najznačajnijih primjena postupaka u plazmi jest nanošenje tankih dijamantnih prevlaka i dijamantu sličnih ugljičnih prevlaka (DLC). Kombinacija svojstava koju posjeduju dijamantni filmovi (visoka tvrdoća, visoka lomna žilavost, niski koeficijent trenja te visoka kemijska postojanost) razlog je njihove biomedicinske primjene. DLC slojeve danas je uobičajenije nanositi plazmom potpomognutim prevlačenjem iz parne faze (PACVD).

Ispitivanja staničnim kulturama (i to specifično ljudskim osteoblastima – stanicama koje izgrađuju novo koštano tkivo) pokazala su kako dijamantni filmovi nemaju negativnih utjecaja na rast stanica kao ni na njihovo dijeljenje, ali niti pozitivnih [1, 120]. Mnogo je spomenutih pozitivnih strana dijamantnih slojeva, međutim s gledišta oseintegracije mogu eventualno biti od pomoći kao inertna barijera metalnim ionima koji bi mogli iz implantata migrirati u okolna tkiva.

Ipak, najrasprostranjeniji postupak modificiranja površina u plazmi jest već spomenuto ionsko nitriranje (odlomak 6.2.2.), čiji je mehanizam detaljnije opisan u eksperimentalnom dijelu rada u nastavku (odlomak 7.1.2.).

7. EKSPERIMENTALNI DIO

Po pregledu trenutnog stanja i spoznaja iz područja medicine i znanosti o materijalima te detektiranju specifičnih točaka njihove konvergencije u cilju uspješne oseintegracije na površinama endoprotetskih komponenti, pristupilo se provedbi eksperimentalnog dijela rada. Prema navedenim ciljevima i hipotezama rada, prije provedbe bilo kakvih ispitivanja, bilo je potrebno površine uzoraka tretirati pojedinačnim postupcima aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja te njihovim kombinacijama s izmijenjenim redoslijedom (*duplex* postupci).

7.1. Priprema uzoraka

Osnovni materijal za uzorke nabavljen je direktno od proizvođača AZ STEEL srl. (Italija). Za potrebe istraživanja nabavljena je legura povišene čistoće Ti6Al4V ELI (eng. *Extra Low Interstitial*) garantiranog sastava danog u tablici 2.

Tablica 2. Garantirani kemijski sastav legure Ti6Al4V ELI (AZ STEEL srl.)

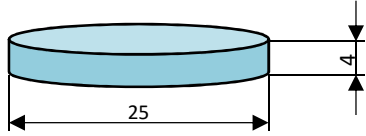
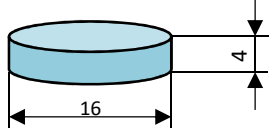
| % | N | C | H | Fe | O | Al | V | Ti |
|------|------|------|--------|------|------|-----|-----|--------|
| Min. | - | - | - | - | - | 5,5 | 2,5 | OSTALO |
| Max. | 0,05 | 0,08 | 0,0125 | 0,25 | 0,13 | 6.5 | 4,5 | |

Postotni udjeli elemenata u tablici predstavljaju njihove masene udjele.

Garantirani kemijski sastav naručenog materijala iz tablice 2 potvrđen je kemijskom analizom čiji su rezultati prikazani u nastavku u poglavlju 7.2. (slika 47).

Materijal za uzorke je naručen u predobrađenom stanju u obliku šipki promjera 16 mm i 25 mm iz kojih su izrezani uzorci debljine 4 mm. Izrezivanje je provedeno na tokarskom stroju uz hlađenje kako bi se izbjegla opasnost od potencijalnih mikrostrukturnih transformacija. Dimenzije uzoraka i njihova količina definirani su zahtjevima pojedinih ispitivanja (tablica 3).

Tablica 3. Oblik i dimenzije uzoraka predviđenih za pojedina ispitivanja

| OBLIK I DIMENZIJE UZORAKA | ISPITIVANJE |
|---|--|
|  | <ul style="list-style-type: none"> - hrapavost - kut kvašenja - slobodna površinska energija |
|  | <ul style="list-style-type: none"> - kemijski sastav (GDOES) - rendgenska difrakcija (XRD) - SEM/EDS analiza mikrostrukture - korozijska ispitivanja |

Nakon izrezivanja svi su uzorci podvrgnuti brušenju i poliranju površina kako bi se u najvećoj mogućoj mjeri umanjio utjecaj hrapavosti na postupke modificiranja površina te kako bi se posljedično lakše pratile promjene hrapavosti i slobodne površinske energije. Sve obrade brušenja i poliranja provedene su uz hlađenje vodom iz ranije spomenutih razloga te kako bi se uklonile odvojene čestice s površine SiC brusnog papira koje bi mogle slobodno stvarati neželjene riseve. Prije same provedbe postupaka aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja, pripremljeni uzorci su ultrazvučno očišćeni u kupkama acetona i 70 %-tnog etilnog alkohola (po 10 minuta u svakoj) te isprani demineraliziranom vodom i osušeni. Radi bolje preglednosti, detalji pripreme površina uzoraka dani su u tablici 4.

Tablica 4. Parametri pripreme površina uzoraka

| | BRUŠENJE | POLIRANJE | ČIŠĆENJE | ISPIRANJE | SUŠENJE |
|-----------------|--|--------------------|--|--------------------------|---------|
| SREDSTVO | SiC* (P 320**) + SiC* (P 500**) | SiC* (P 1200**) | Aceton (uzv. kupka) + Etilni alkohol (uzv. kupka) | Demineralizirana voda | |
| TRAJANJE | ~ 7 min + ~ 7 min | ~ 7 min | 10 min + 10 min | - | |

*brusni papir s abrazivnim silicij-karbidnim česticama, ** P 320 / P 500 / P 1200 – gradacije brusnog papira

7.1.1. Aluminiziranje u prahu

Aluminiziranje u prahu metoda je kojom se formiraju tzv. difuzijske prevlake na površinama obradaka načinjenih od različitih metalnih materijala. Cilj aluminiziranja površina nekog obratka gotovo je uvijek povećanje korozijske postojanosti te otpornosti na različite mehanizme trošenja. U prošlosti se aluminiziranje na Katedri za toplinsku obradu i inženjerstvo površina istraživalo pretežito kao postupak zaštite površina čelika za topli rad [142, 143]. U tim je primjerima cilj bio doći do rješenja za toplinski umor, visokotemperaturnu oksidaciju i kemijski agresivni utjecaj rastaljenog aluminijskog aluminija na radnim površinama kalupa za tlačni lijev. Aluminiziranje rezultira obogaćivanjem površine aluminijem u dovoljnoj mjeri da spontano na zraku ili u nekom naknadnom postupku isti uđe u reakciju s kisikom i formira kompaktan i stabilan sloj Al_2O_3 . Upravo je ova mikrostrukturna faza cilj većine postupaka aluminiziranja. Sama kinetika ovog postupka bazira se na difuziji slobodnog aluminijskog aluminija aktiviranoj povišenom temperaturom uz osiguranje dovoljno dugog vremenskog intervala za transfer aluminijskog aluminija iz praškaste smjese u površinu obratka. Kako difuzija nije ograničena tek jednim smjerom, ona se odvija istovremeno i u suprotnom smjeru – odnosno, elementi iz površinskih slojeva obratka migriraju prema van. Time, osim nastanka difuzijske zone aluminijskog aluminija u podpovršinskim slojevima obradaka, na njihovoj površini nastaje zona različitih spojeva aluminijskog aluminija i elemenata od kojih je načinjen osnovni materijal.

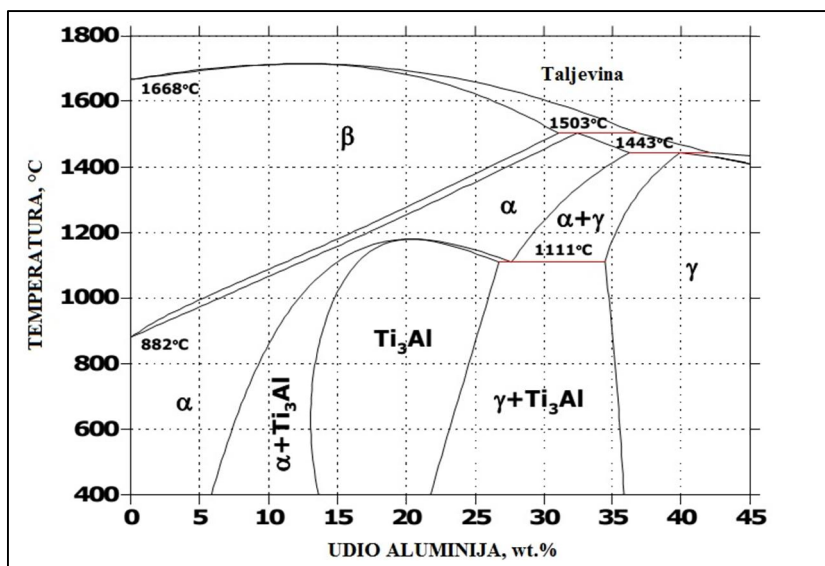
Titanove legure koje se primjenjuju u medicinske svrhe u pravilu se ne aluminiziraju. One nisu izložene visokotemperaturnoj koroziji niti kemijski jako agresivnoj sredini. Takav princip obrade uobičajeniji je na titanovim legurama u drugim područjima primjene [17, 18]: energetici, kemijskoj industriji i sl. Kako je dosad najviše zabilježenih primjera primjene ovog postupka na titanovim legurama upravo u energetici, određeni parametri postupka su u svojoj osnovi preuzeti iz radova na tu temu [144, 145] te prilagođeni na način na koji bi mogli imati najbolje efekte u medicinskoj primjeni za obradu površina implantata.

Tablica 5. Pregled najčešće korištenih parametara procesa aluminiziranja u prahu na titanovim legurama [144, 145]

| | IZVOR ALUMINIJA | | AKTIVATOR | | | INERTNO PUNILO | Trajanje, h | Temp. °C |
|----------------------------|-----------------|------|--------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------------|----------|
| | FeAl | Al | NH ₄ Cl | AlCl ₃ | AlF ₃ | Al ₂ O ₃ | | |
| CP Ti | - | 10 % | 5 % | - | - | 85 % | 3 | 1100 |
| Ti45Al5Nb | - | * | - | - | * | * | 4 | 1050 |
| TiAl, TiAlCr, TiAlNb | - | 15 % | 3 % | - | - | 82 % | 6 | 950 |
| TiAlNb | * | - | * | - | - | * | 4 | 1050 |

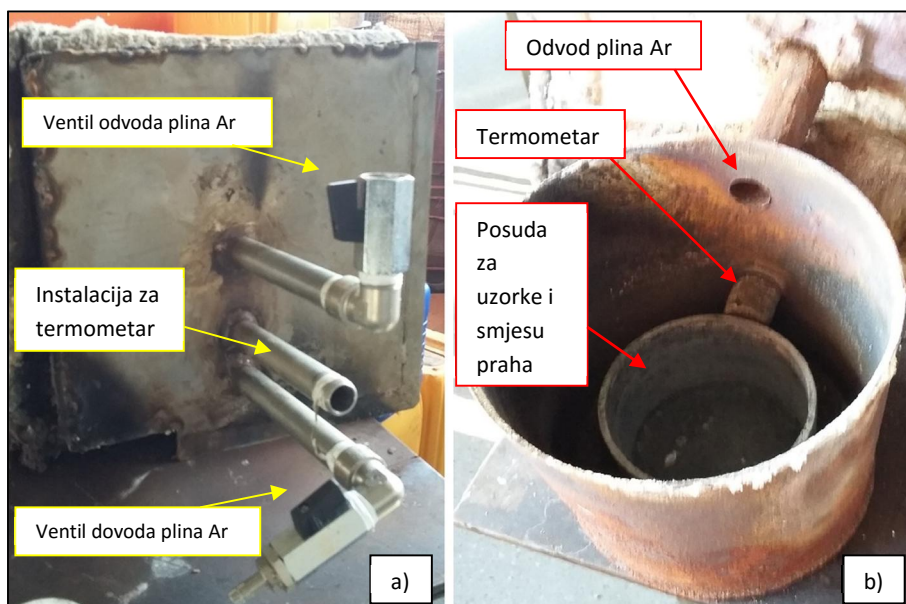
Postoci komponenata u tablici predstavljaju njihove masene udjele.

U tablici 5 dan je pregled najvažnijih parametara procesa aluminiziranja primijenjenog na titanovim legurama. Zvezdice u tablici ukazuju na primjenu određene komponente smjese prahova uz nepoznate masene udjele. Najveći broj titanovih legura (tablica 5) aluminizira se u prahu sastavljenom od čistog aluminija, amonijevog klorida (NH₄Cl) kao halidnog aktivatora i Al₂O₃ kao inertnog punila te je stoga takva smjesa i uzeta za obradu uzoraka u ovom radu. Različite kombinacije ovih komponenata testirane su u preliminarnim ispitivanjima kako bi najbolja kombinacija poslužila za nastavak istraživanja. Primjeri procesa iz tablice 5 provedeni su s ciljem minimiziranja efekata visokotemperaturne oksidacije. Tome u prilog govore i visoke temperature na kojima su procesi provedeni. Visokom temperaturom aluminiju iz smjese prahova daje se dovoljno energije da ulazi u spojeve i formira nove faze na površini obratka. Međutim, zbog dimenzijskih ograničenja implantata i posljedične nemogućnosti povećanja površine poprečnog presjeka kako bi se doskočilo eventualnoj degradaciji mehaničkih svojstava, od presudne je važnosti osigurati da ne dođe do mikrostrukturnih promjena osnovnog materijala. Stoga je postupak aluminiziranja bilo potrebno provesti na čim nižoj temperaturi. Kao najniža temperatura pri kojoj mogu nastupiti mikrostrukturne transformacije (slika 33) u binarnom Ti-Al faznom dijagramu iščitava se temperatura od 882 °C što odgovara temperaturi prekrystalizacije čistog titana dok ista za titanovu leguru s povećanjem udjela aluminija raste uz veću vjerojatnost pojave drugih faza prikazanih u dijagramu na slici 33.



Slika 33. Fazni dijagram Ti-Al [146]

U preliminarnim istraživanjima inicijalno su testirane dvije smjese prahova i to već u prvoj iteraciji ispod temperature transformacije od 882 °C. Pripremljene smjese točno određenih masenih udjela komponenata 4 su sata miješane u planetarnoj miješalici. Potom su u specijalno dizajniranoj retorti (slika 34, b) uzorci u potpunosti prekriveni odgovarajućom smjesom praha i zagrijavani u električnoj komornoj peći prema parametrima u tablici 6. U oba procesa, u retortu je bio uveden plin argon kao zaštitna atmosfera kontinuiranim protokom od 4,5 l/min.



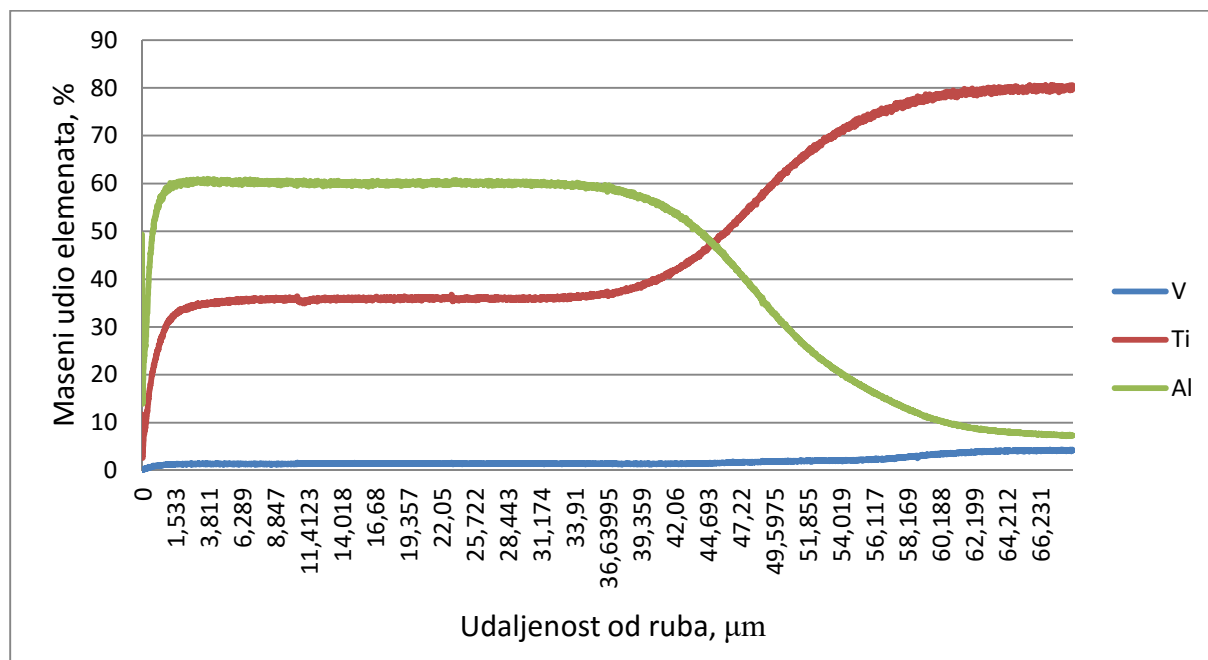
**Slika 34. Retorta za aluminiziranje u prahu:
a) toplinski izolirana vrata komorne električne peći s instalacijama, b) unutrašnjost retorte**

Tablica 6. Potencijalne smjese prahova za aluminiziranje legure Ti6Al4V ELI

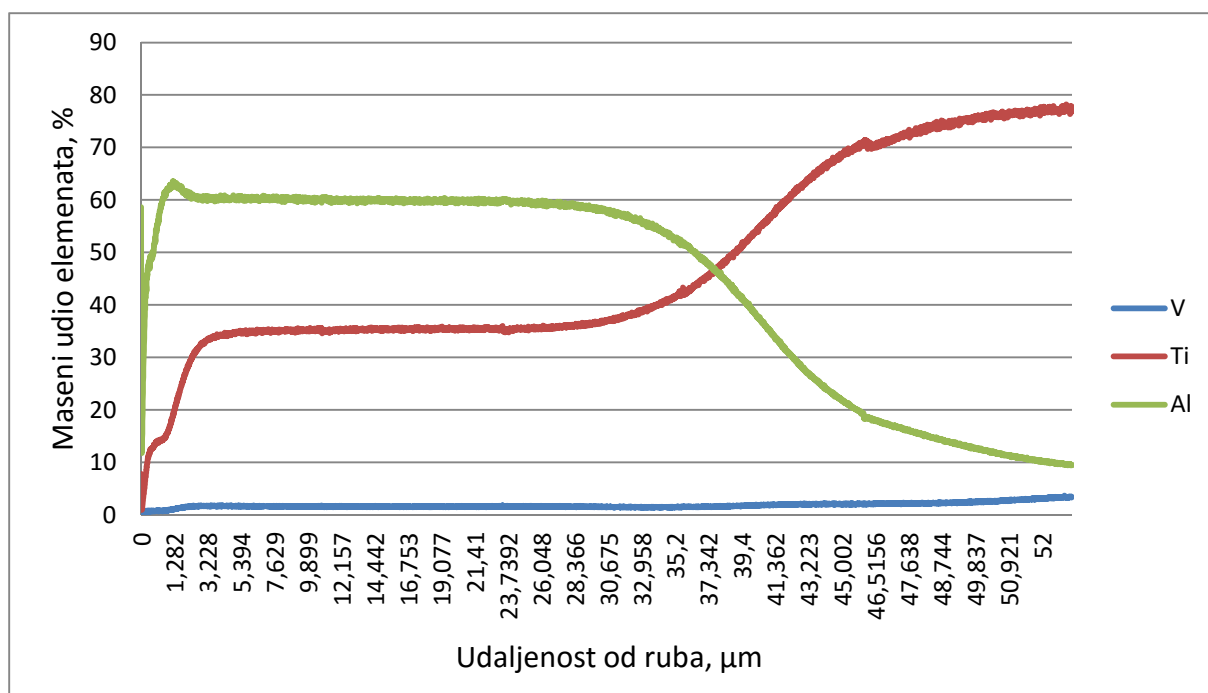
| | IZVOR ALUMINIJA | AKTIVATOR | INERTNO PUNILO | Trajanje, h | Temp. °C |
|----------|-----------------|--------------------|--------------------------------|-------------|----------|
| | Al | NH ₄ Cl | Al ₂ O ₃ | | |
| SMJESA A | 10 % | 5 % | 85 % | 6 | 870 |
| SMJESA B | 15 % | 3 % | 82 % | 6 | 870 |

Postoci komponenata u tablici predstavljaju njihove masene udjele.

Kao primarni parametar ocjene uspjeha u primjeni smjesa prahova za aluminiziranje Ti6Al4V ELI legure uzeta je promjena udjela aluminija u površinskim slojevima uzoraka: njegov maksimalni postignuti udio te maksimalna dubina prodora nakon koje udio aluminija pada na očekivanu vrijednost za spomenutu leguru. Obje informacije dobivene su primjenom optičke emisijske spektrometrije s tinjajućim pražnjenjem (GDOES). Nakon provedenog aluminiziranja i hlađenja do sobne temperature u peći, uzorci su ponovno ultrazvučno očišćeni u acetonu. Na slikama 35 i 36 prikazani su prikupljeni podaci GDOES analize nakon provedenog aluminiziranja i ultrazvučnog čišćenja uzoraka.



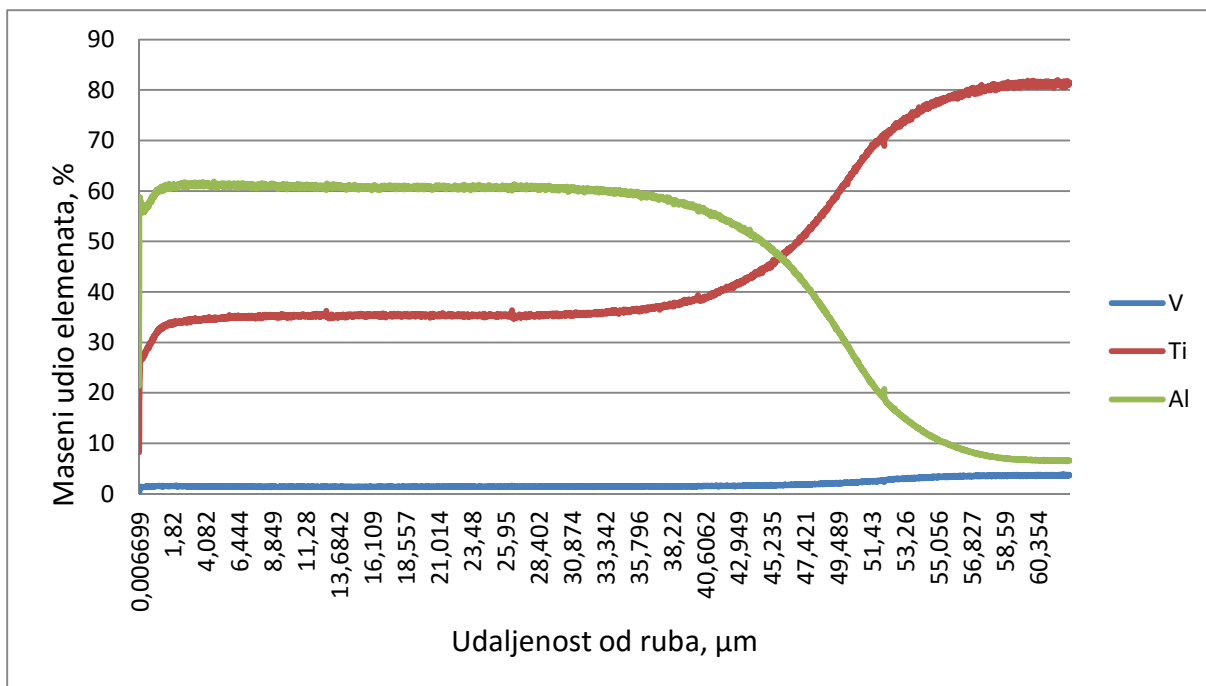
Slika 35. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI aluminiziranog primjenom smjese A



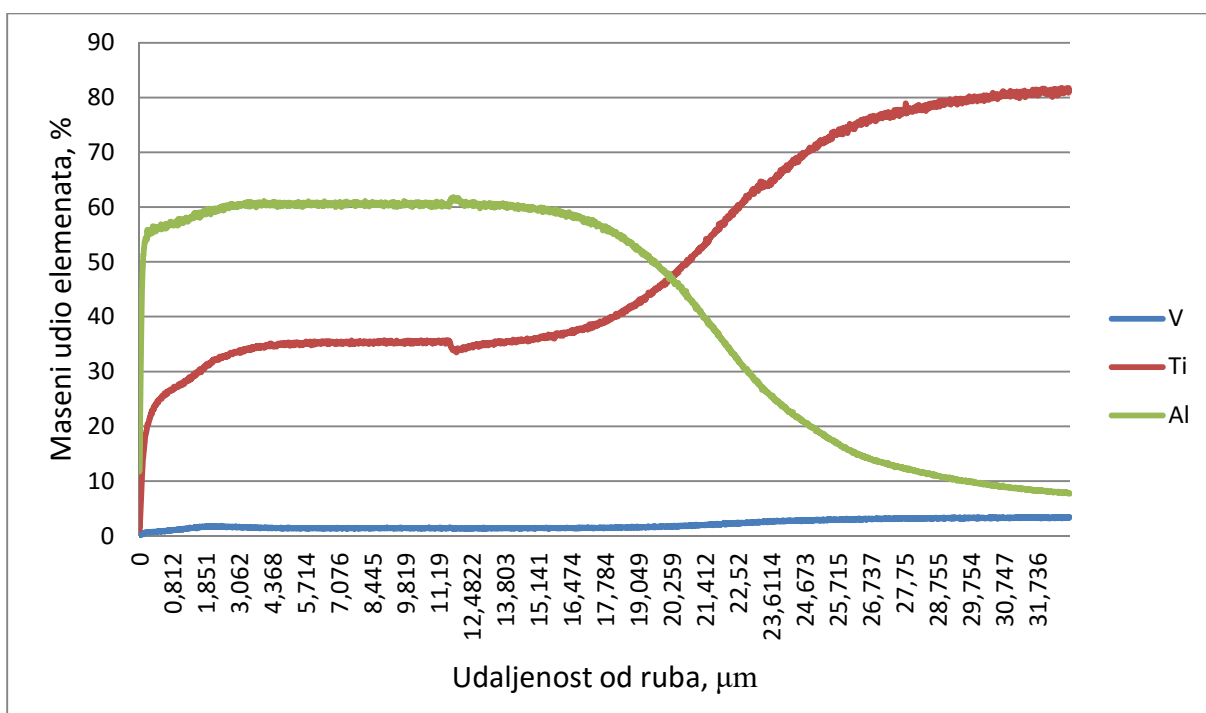
Slika 36. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI aluminiziranog primjenom smjese B

Prema prikupljenim podacima (slike 35 i 36), jasno se pokazalo kako smjesa A bolje podržava difuziju aluminija u površinu uzorka. GDOES analiza također potvrđuje kako u obje smjese ima dovoljno aluminija za postizanje stabilnih ~ 60 % masenog udjela aluminija u površinama uzoraka. Osim blage prednosti smjese A zabilježene analizom kemijskog sastava pri temperaturi od 870 °C, ta smjesa sadrži nešto veći udio halogenog aktivatora koji bi i pri nižim temperaturama mogao osigurati visoku razinu difuzije aluminija. Uloga aktivatora jest da reagira s elementarnim metalom iz smjese prahova i omogućuje stvaranje para metalnih soli. U ovom konkretnom slučaju halogeni aktivator reagira s aluminijem i nastaju različite aktivne vrste u parnom stanju od kojih je AlCl ona najzaslužnija za prijenos aluminija [147]. Iz te parne faze željeni metal (aluminij u ovom slučaju) difundira u površinu osnovnog materijala [144]. U skladu sa svim navedenim razlozima, za potrebe istraživanja usvojena je smjesa A.

Osim odabira smjese, valjalo je pronaći optimalnu (ali i čim nižu) temperaturu za provedbu aluminiziranja. Prema ranije navedenim parametrima pripremljeni su novi uzorci koji su aluminizirani u odabranoj smjesi A na temperaturama od 770 °C i 670 °C. Rezultati GDOES analize tih uzoraka nakon aluminiziranja prikazani su na slikama 37 i 38.



Slika 37. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI aluminiziranog primjenom smjese A na temperaturi od 770 °C



Slika 38. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI aluminiziranog primjenom smjese A na temperaturi od 670 °C

Aluminiziranje na temperaturi od 770 °C dalo je praktički identične rezultate kao aluminiziranje pri 870 °C u istoj smjesi prahova. Spuštanjem temperature aluminiziranja na

670 °C razlike sadržaja aluminija po dubini su postale izražene i na slici 38 jasno je vidljivo kako maksimum sadržaja aluminija ne dopire niti do polovice vrijednosti dubine prodora ostvarenog aluminiziranjem pri 870 °C ili 770 °C. Slijedom provedenih preliminarnih ispitivanja, donesena je konačna odluka o provedbi istraživanja aluminiziranjem prema parametrima u tablici 7.

Tablica 7. Konačni odabir parametara za aluminiziranje uzoraka legure Ti6Al4V ELI

| IZVOR ALUMINIJA | AKTIVATOR | INERTNO PUNILO | Trajanje, h | Temperatura, °C |
|-----------------|--------------------|--------------------------------|-------------|-----------------|
| Al | NH ₄ Cl | Al ₂ O ₃ | | |
| 10 % | 5 % | 85 % | 6 | 770 |

Postoci komponenata u tablici predstavljaju njihove masene udjele.

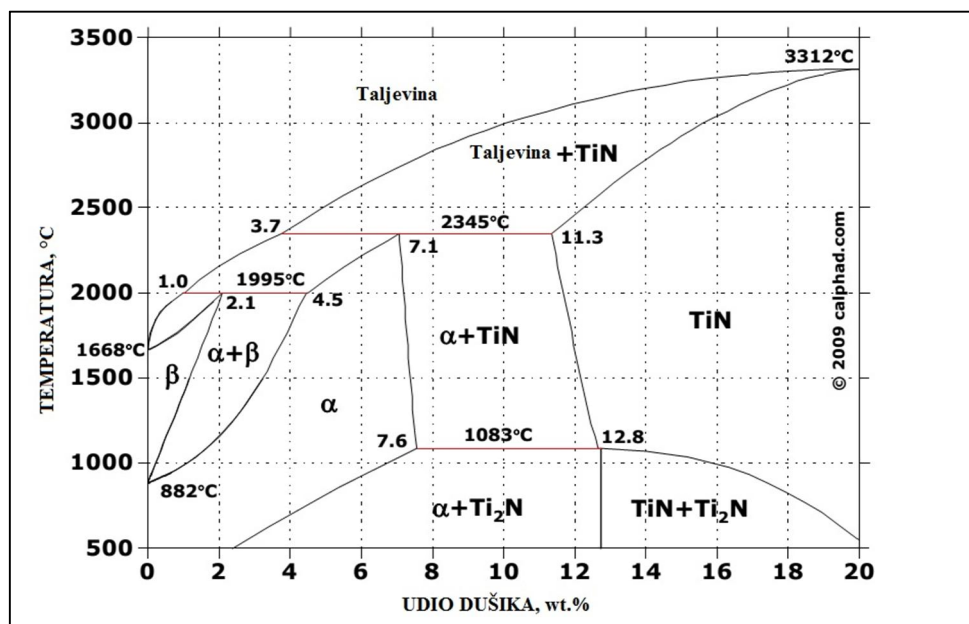
7.1.2. Ionsko nitriranje

Osim aluminiziranja u prahu, u ovom radu predviđeno je površine uzoraka od legure Ti6Al4V ELI (pripremljenih na ranije opisani način) obraditi i ionskim nitriranjem u plazmi.

Ionsko nitriranje je toplinsko-kemijski postupak površinske obrade materijala koji svoju kinetiku temelji na ionizaciji radnog plina i njegovom razlaganju na ione uz oslobađanje elektrona. Osnovni preduvjet za ovaj tip obrade površina jest da materijali koji u obradu ulaze budu vodljivi. Šaržirna naprava sa svim obradcima ima ulogu katode dok ulogu anode imaju stjenke retorte unutar koje se postupak odvija. Postupak se provodi u vakuumu kojega do odgovarajućeg tlaka zamjenjuje radni plin ili smjesa plinova strogo kontroliranog sastava i protoka. Molekule plina za nitriranje (dušika visoke čistoće) se pod djelovanjem visokih napona (400-1200 V) disociraju i ioniziraju. Disocirani i ionizirani dušik se ubrzava na putanji prema površini katode (površini obratka) te velikom brzinom udara o nju. Kao posljedica takvih udara dušik djelomice difundira u površinu obratka, a kinetička energija iona trenutno prelazi u toplinsku energiju koja dodatno zagrijava uzorak. Ujedno, uslijed spomenutih udara, iz površine obradaka izbijaju se elektroni i atomi osnovnog i legiranih elemenata te nemetalni atomi poput kisika. U plazmi se izbijeni atomi različitih elemenata vežu s visokoreaktivnim atomima dušika, a nitridni spojevi se povratno adsorbiraju na površini obratka.

Spomenuta pojava izbijanja atoma iz obrađivanih površina na samom početku ionskog nitriranja predstavlja zasebnu fazu obrade koja se naziva ionsko čišćenje (eng. *sputtering*). Tom pojavom se omogućuje uklanjanje nečistoća s površina obradaka, ali i (posebice važno kod titanovih ili aluminijevih legura) uklanjanje oksidnih tankih filmova što također uklanja potrebu za prethodnom depasivacijom [148, 149]. Na sastav i svojstva nitriranih površina te na dubinu difuzije dušika najviše utječu: kemijski sastav i mikrostruktura obradaka, temperatura i trajanje procesa, vrste plinova i njihovi udjeli te parametri plazme.

U obradi implantata, ovaj je postupak izrazito povoljan jer jamči visoku čistoću bez uključivanja štetnih elemenata u površine obradaka, izrazito je fleksibilan u pogledu prilagodbe parametara procesa. Temperature obrade zbog ionske aktivnosti mogu biti niže u odnosu na druge postupke nitriranja – što je posebice bitno u slučaju implantata s kojima ne smije biti rizika od slučajnih mikrostrukturnih transformacija osnovnog materijala. Fazni dijagram sustava Ti-N na slici 39 ukazuje na temperature faznih transformacija u ovisnosti o sastavu legure.



Slika 39. Fazni dijagram sustava Ti-N [150]

Kako je ionsko nitriranje relativno poznat postupak inženjerstva površina u pogledu obrade implantata od titana i njegovih legura, inicijalna je pretpostavka bila kako parametre postupka neće biti teško podesiti. Dodatno, radom na projektu ARISE – *Napredna istraživanja, inovacije i transfer tehnologije u inženjerstvu površina*, (eng. *Advanced Research, Innovation*

and technology transfer in Surface Engineering), pod vodstvom Katedre za toplinsku obradu i inženjerstvo površina, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu, stečeno je praktično iskustvo rada sa suvremenom PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) tehnologijom.

Uređaj primijenjen za obradu uzoraka za potrebe ovog istraživanja je MICROPULS PACVD PC 70/90, proizvođača Rübige GmbH&Co KG (slika 40). Navedeni uređaj, osim nanošenja jednoslojnih i višeslojnih tankih prevlaka tehnologijom plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD), omogućuje i provedbu postupka ionskog nitriranja u plazmi. U sklopu projekta ARISE, provedeni su postupci ionskog nitriranja, doduše na čelicima za topli rad.



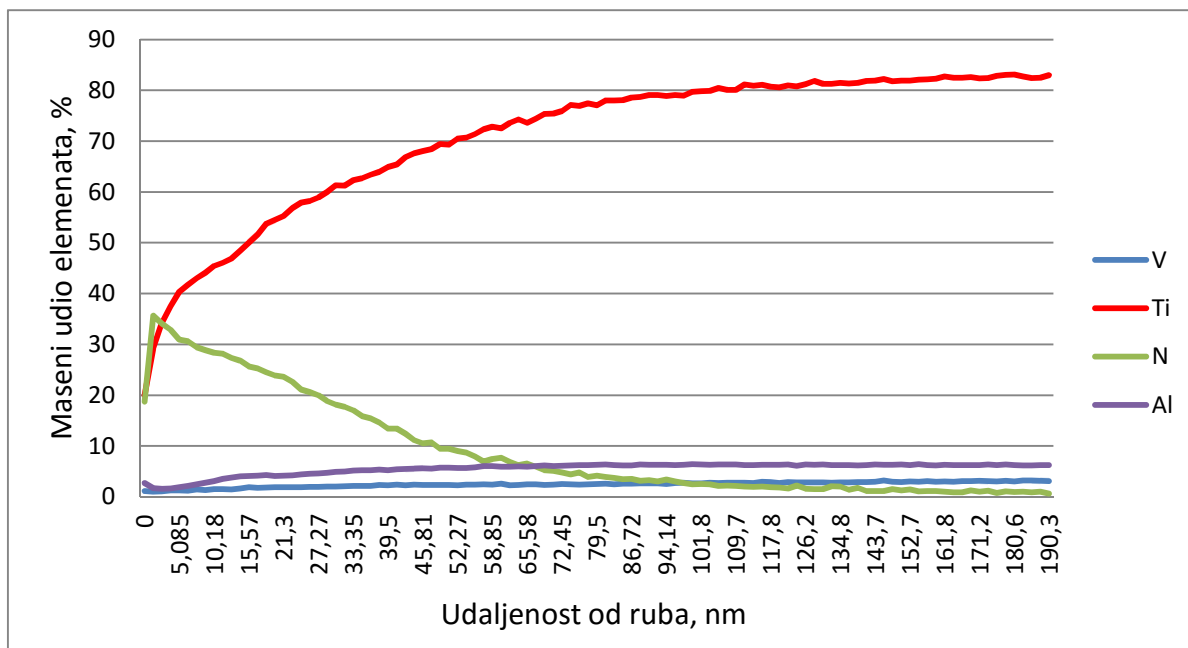
Slika 40. Uređaj MICROPULS PACVD PC 70/90 (Rübige GmbH&Co KG)

Prva iteracija postupka ionskog nitriranja titanove legure Ti6Al4V ELI provedena je primjenom parametara uobičajeno korištenih za nitriranje alatnih čelika za topli rad. Parametri tog postupka dani su u tablici 8.

Tablica 8. Parametri procesa ionskog nitriranja alatnih čelika za topli rad

| PARAMETRI PROCESA IONSKOG NITRIRANJA | |
|--------------------------------------|----------------------|
| Temperatura | 500 °C |
| Trajanje | 6 h |
| Protok H2 | 190 l/h |
| Protok N2 | 10 l/h |
| Protok Ar | 10 l/h |
| Sastav plinske smjese | 90% H2, 5% N2, 5% Ar |
| Snaga plazme | 1000 W |
| Napon | 560 V |
| Tlak | 2 mbar |

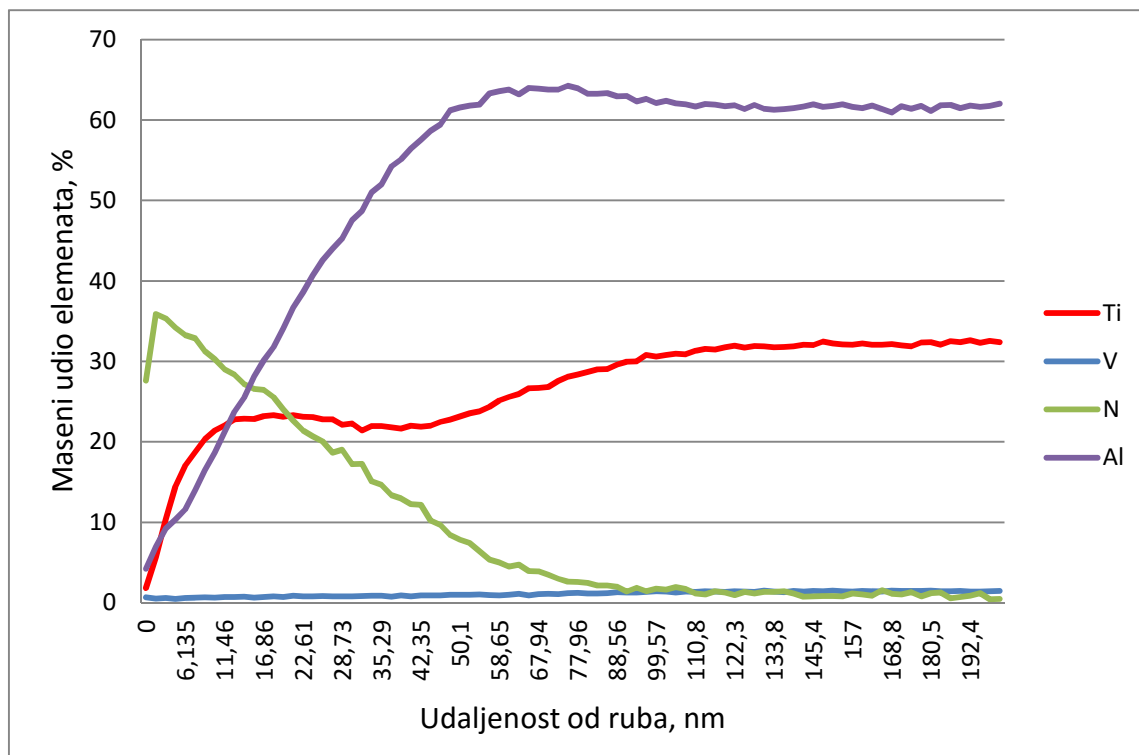
Međutim u provedenom preliminarnom istraživanju pokazalo se kako se ionsko nitriranje legure Ti6Al4V ELI prilično razlikuje od nitriranja obradaka na bazi željeza. Titan se pokazao kao osnovni materijal koji ima osjetno niži afinitet prema dušiku i primjenom parametara postupka navedenih u tablici 8, GDOES analizom utvrđena je difuzija dušika tek u vrlo tankom rubnom sloju. GDOES analiza ovih preliminarnih ispitivanja dana je na slikama 41 i 42.



Slika 41. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI ionski nitriranog prema parametrima procesa iz tablice 8

Na slici 41 je prikaz rezultata GDOES analize ionski nitriranog uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju. Na slici je primjetna relativno mala dubina prodora dušika u površinu obratka. Maksimum masenog udjela dušika od ~ 38 % zabilježen je na svega nekoliko nm dubine. Do dubine od ~ 120 nm maseni udio dušika praktički pada na vrijednost 0. Valja primijetiti i kako se u dijelu rubnog sloja u kojem je zabilježen povećan udio dušika bilježi i niži udio aluminijsa i vanadijsa. Udjeli ova dva elementa rastu na vrijednosti karakteristične za ovu leguru u korelaciji s padom udjela dušika. Nasuprot tomu, s povećanjem udjela dušika, ali i s njegovim padom, korelira kontinuirani porast udjela titana.

U istom preliminarnom istraživanju provedeno je i pokusno ionsko nitriranje prethodno aluminiziranog uzorka legure Ti6Al4V ELI. Za ocjenu uspješnosti ovog ispitivanja također je primijenjena GDOES analiza (slika 42).



Slika 42. Raspored elemenata po dubini prethodno aluminiziranog pa ionski nitriranog uzorka legure Ti6Al4V ELI

Na slici 42 prikazan je rezultat GDOES analize ionski nitriranog uzorka koji je prije nitriranja aluminiziran prema optimalnim parametrima procesa (navedeno ranije u tablici 7). Što se rasporeda masenog udjela dušika u rubnom sloju tiče, on je gotovo identičan kao u rubnom sloju uzorka koji prethodno nije aluminiziran. Maksimum vrijednosti masenog udjela dušika kao i dubina difuzije dušika za oba su slučaja praktički identični. To daje naslutiti kako se aluminiziranjem nije narušio afinitet Ti6Al4V ELI legure prema difuziji dušika.

U nastojanju povećanja difuzije dušika u površine uzoraka, konačni odabrani parametri procesa ionskog nitriranja nešto su drugačiji i njihov je pregled dan u tablici 9. Kako je difuzija izrazito vremenski i temperaturno ovisan proces, temperatura obrade je podignuta na maksimalnu koju dozvoljava uređaj, a trajanje procesa produženo za čak 3 sata (u što nije uračunato vrijeme *sputteringa* od dodatna 2 sata koji prethode samom nitriranju). Nadalje, osjetno je povećan i protok dušika odnosno njegov udio u cjelokupnoj smjesi plinova, uz smanjenje udjela vodika koji bi u suprotnom mogao štetno djelovati na mehanička svojstva titanove legure.

Tablica 9. Konačni odabir parametara procesa ionskog nitriranja

| PARAMETRI PROCESA IONSKOG NITRIRANJA | |
|--------------------------------------|---|
| Temperatura | 600 °C |
| Trajanje | 9 h |
| Protok H ₂ | 120 l/h |
| Protok N ₂ | 60 l/h |
| Protok Ar | 10 l/h |
| Sastav plinske smjese | 63% H ₂ , 32% N ₂ , 5% Ar |
| Snaga plazme | 1000 W |
| Napon | 560 V |
| Tlak | 2 mbar |

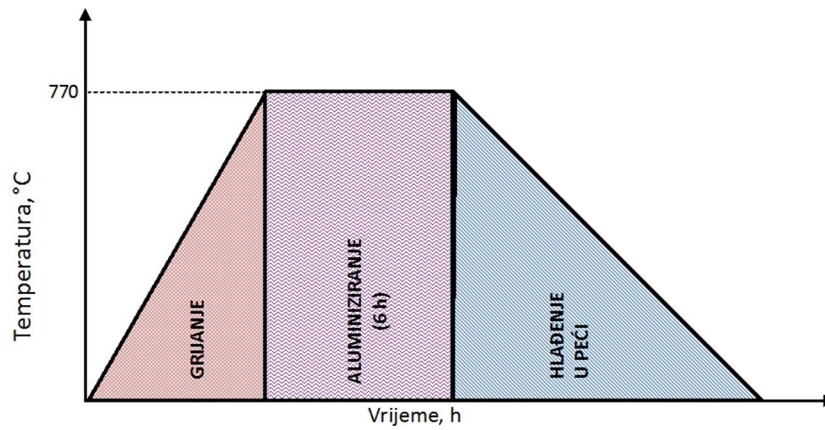
Prema prikupljenim spoznajama i provedenim preliminarnim ispitivanjima aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja definirani su konačni parametri oba procesa, a uzorci su podijeljeni u 5 grupa na kojima su praćene promjene površinskih svojstava važnih za oseointegraciju. Stanja obrade i odgovarajuće oznake uzorka dane su u tablici 10.

Tablica 10. Pregled stanja i oznaka uzoraka u provedbi eksperimentalnog dijela rada

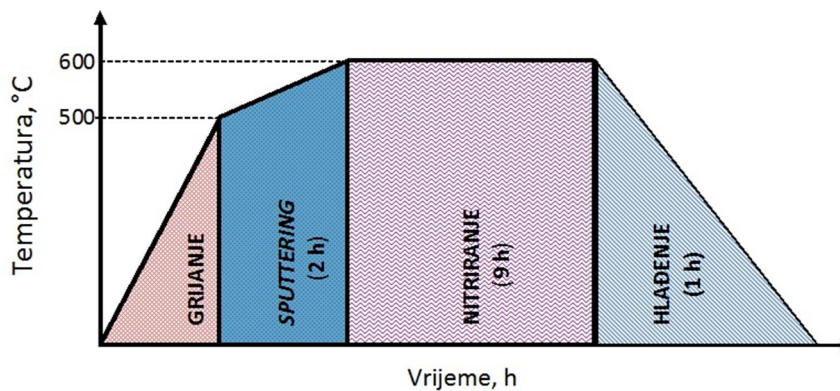
| STANJA | OZNAKE UZORAKA |
|---------------------------|----------------|
| OSNOVNO STANJE | O |
| ALUMINIZIRANO | A |
| NITRIRANO | N |
| ALUMINIZIRANO + NITRIRANO | A+N |
| NITRIRANO + ALUMINIZIRANO | N+A |

U nastavku su na slikama 43-46 dani grafički prikazi odabranih postupaka obrade površina u vidu dijagrama postupaka. Nakon svakog postupka uzorci su očišćeni na način kako je to

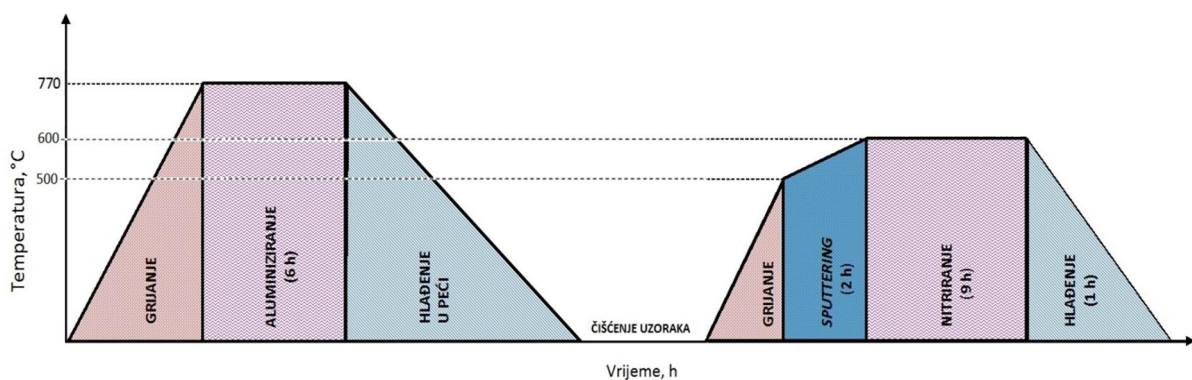
opisano u tablici 4 na početku ovog poglavlja – uz izostanak brušenja i poliranja kako se ne bi oštetili proizvedeni slojevi. U slučaju *duplex* postupaka, čišćenje uzoraka je na isti način provedeno i između pojedinačnih postupaka obrade.



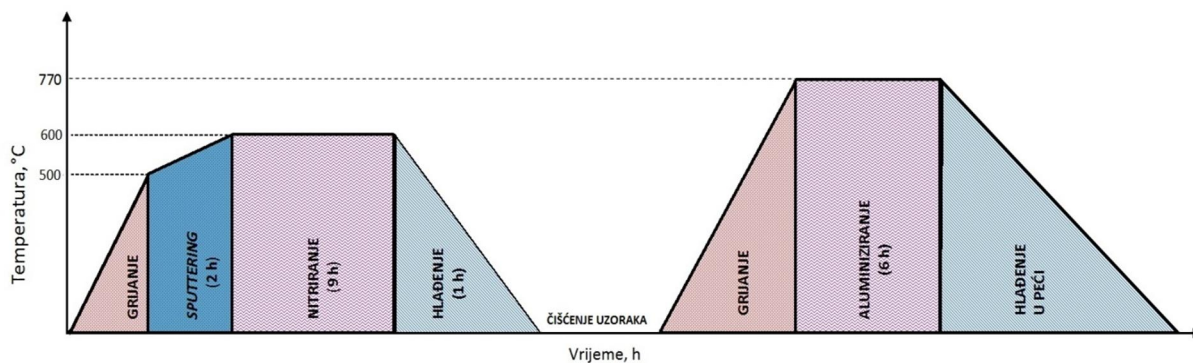
Slika 43. Dijagram postupka aluminiziranja u prahu



Slika 44. Dijagram postupka ionskog nitriranja



Slika 45. Dijagram *duplex* postupka aluminiziranja u prahu i naknadnog ionskog nitriranja

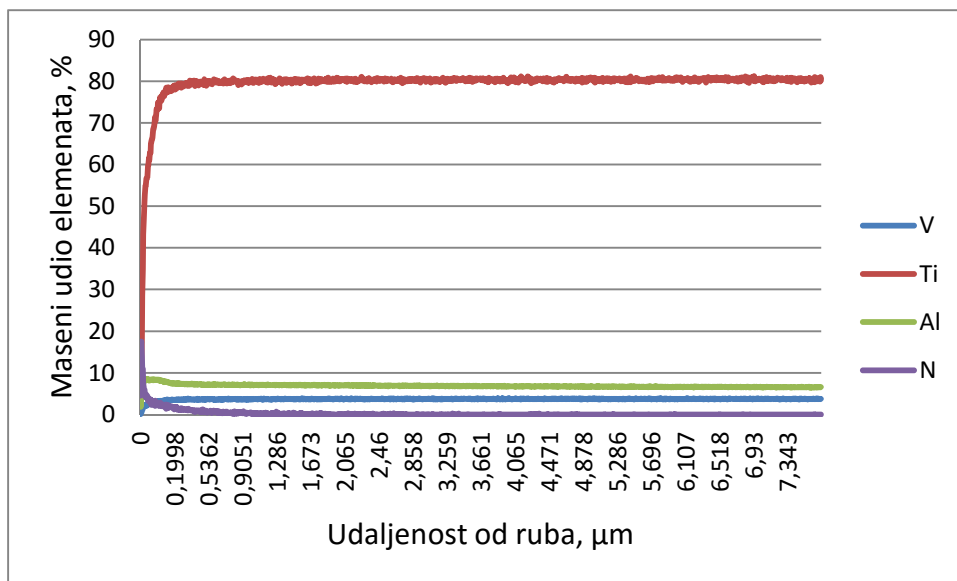


Slika 46. Dijagram duplex postupka ionskog nitriranja i naknadnog aluminiziranja u prahu

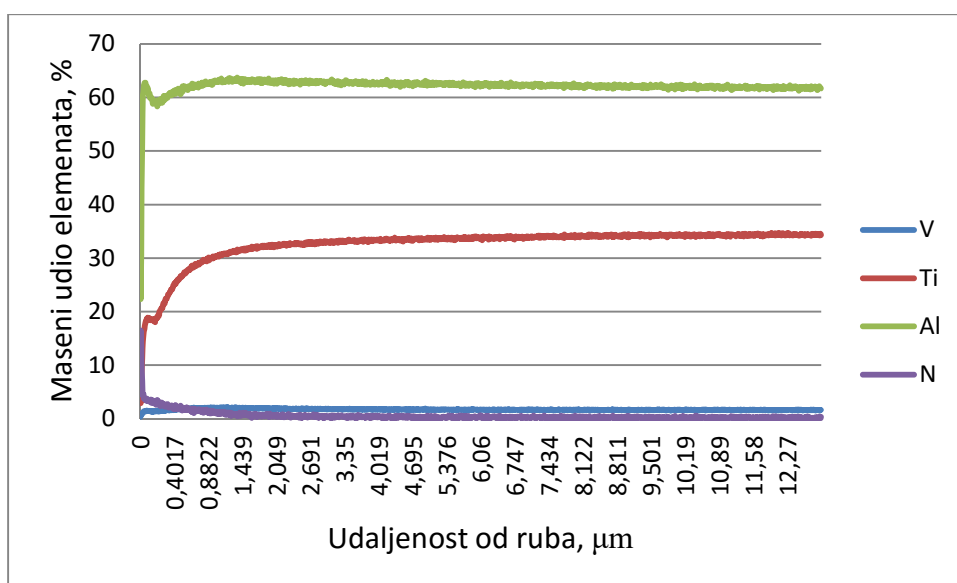
7.2. Kemijska analiza uzoraka (GDOES analiza)

Analiza kemijskog sastava rubnog sloja uzoraka titanove legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju kao i nakon provedenih postupaka inženjerstva površina (aluminiziranja, nitriranja te duplex kombinacija tih dvaju postupaka) provedena je GDOES metodom u Laboratoriju za analizu metala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Uređaj primijenjen za kvantitativnu analizu raspodjele masenih udjela kemijskih elemenata po dubini je LECO SPECTRUMAT 850 GDS. Spomenuti uređaj raspršene atome s površine uzoraka sloj po sloj ionizira i pobuđuje čime se omogućuje detekcija zračenja specifičnih valnih duljina svjetlosti za svaki od elemenata koje sustav ima pohranjene u bazi.

Na slikama 47-51 predstavljeni su rezultati kemijske analize rubnog sloja uzorka osnovnog materijala te aluminiziranih, nitriranih, aluminiziranih pa nitriranih i nitriranih pa aluminiziranih uzoraka.



Slika 47. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju

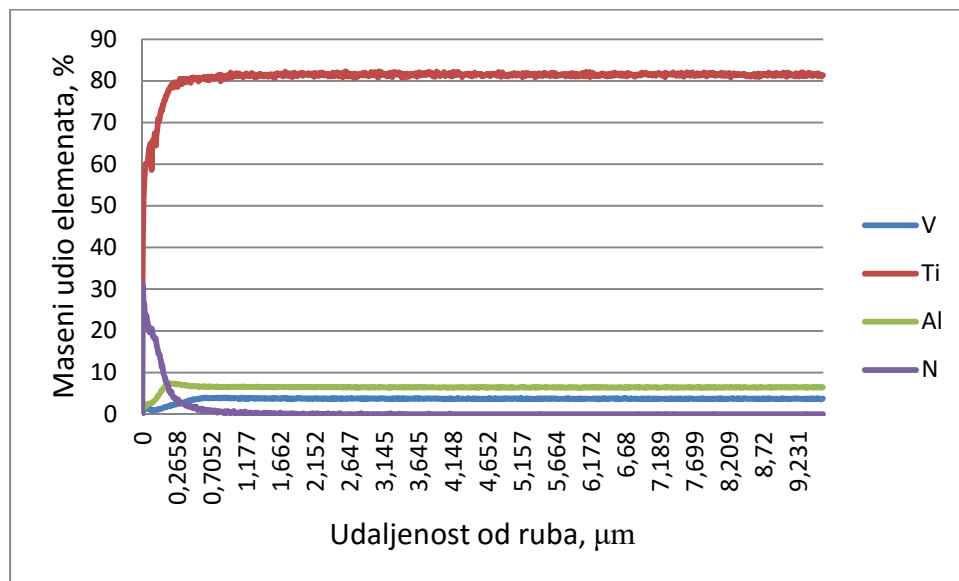


Slika 48. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju

Snimanjem rasporeda elemenata na uzorku legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju potvrđen je osnovni očekivani sastav za navedenu leguru (slika 47).

Na uzorcima legure Ti6Al4V ELI aluminiziranim u praškastom mediju čiji su sastav, temperatura provedbe od 770 °C i trajanje od 6 sati određeni iterativno provođenjem preliminarnih istraživanja, GDOES analizom potvrđen je visok stupanj ponovljivosti procesa i

njegov uspjeh. Aluminiziranjem prema odabranim parametrima osiguran je stabilan i visok maseni udio aluminijsa od oko 60 % na dubini rubnog sloja koja premašuje 12 μm (slika 48). Do analizirane dubine od oko 12 μm drže se stabilnima maseni udjeli titana na $\sim 35\%$ i vanadija na 1%. Prisutnost dušika zabilježena je u rubnom sloju uzoraka u osnovnom i samo aluminiziranom stanju, ali praktički bez ikakve difuzije u površinu. Posljedica je to izloženosti standardnoj atmosferi, a u slučaju aluminiziranih uzoraka dodatni utjecajni faktor je vrlo vjerojatno i dušik kao sastavni dio praha halidnog aktivatora (NH_4Cl). Međutim, iznosi masenog udjela i dubine difuzije dušika u spomenutim slučajevima praktički su zanemarivi.

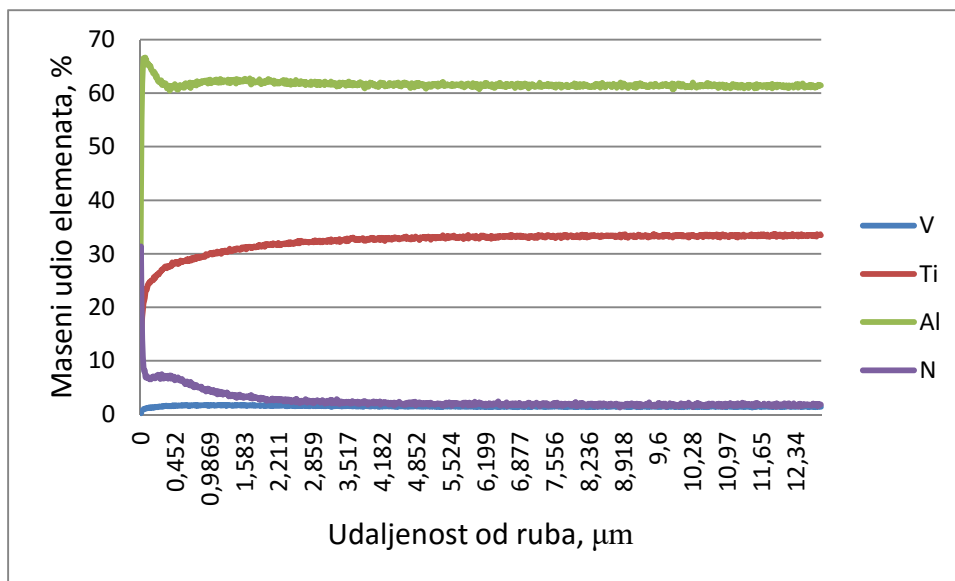


Slika 49. Raspored elementa po dubini uzorka legure $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ ELI u nitriranom stanju

Samim ionskim nitriranjem spomenute legure (prema parametrima koji su također eksperimentalno utvrđeni u preliminarnim istraživanjima) nije dovelo do promjena u masenim udjelima osnovnih elemenata (slika 49) kao što je to bio slučaj uslijed aluminiziranja. Također, odabranim parametrima maseni udio dušika sa početnih $\sim 30\%$ naglo pada na nemjerljive vrijednosti već nakon 1 μm . Prisutnost dušika u rubnom sloju potvrđuje da je ionsko nitriranje polučilo uspjeh, ali veća dubina nije bila moguća (unatoč visokom udjelu dostupnog dušika u procesu) zbog potencijalno suviše niske temperature. Primijenjeni postupak nudi velike mogućnosti kontrole procesa, ali je ograničen maksimalnim iznosom temperature na 600 $^{\circ}\text{C}$. Nitriranje (bilo da je prethodilo aluminiziranju ili je slijedilo nakon njega) nije niti u jednom slučaju utjecalo na efekte aluminiziranja dok je aluminiziranje ipak utjecalo na dubinu difuzije dušika. Nitriranje bilo kojeg od metala načelno se, zbog radijusa

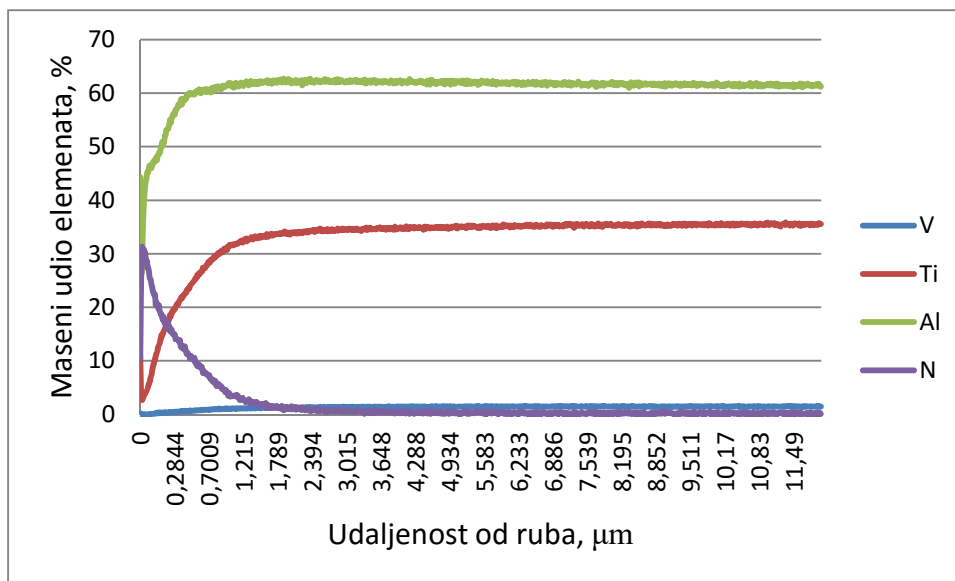
atoma dušika, odvija intersticijskim mehanizmima. Upravo je zbog te spoznaje jasno kako će nitiranje CP titana biti lakše i uspješnije od nitiranja neke od njegovih legura. Legirni elementi, pa čak i oni koji kristale mješance s titanom tvore supstitucijskim mehanizmom, u većoj ili manjoj mjeri dovode do deformacije jediničnih ćelija te time otežavaju popunjavanje intersticijskih praznina dušikom – zbog čega je i potrebna relativno visoka temperatura nitiranja. Unatoč tome, do izražaja dolazi koeficijent difuzije dušika u titanu koji je i do 2 reda veličine manji u odnosu na koeficijent difuzije dušika u, primjerice, feritu [151]. U kontaktu s proizvođačem opreme primijenjene za ionsko nitiranje, kao jedna od mogućnosti dodatnog aktiviranja difuzije dušika u osnovni materijal izneseno je i povećanje udjela vodika u plazmi (uz usvojeno povećanje udjela dušika), ali obzirom kako titan ima visok afinitet spram vodika koji ga posljedično čini krhkim, intencija primjene ovog postupka na implantatima presudila je u smjeru odbacivanja te ideje. Cilj bilo kojeg postupka inženjerstva površina u službi implantata jest barem održati rizike i incidenciju revizijskih kirurških zahvata na čim nižim razinama.

U slučaju ionskog nitiranja već aluminiziranih uzoraka došlo je do zanimljive pojave (slika 50). U tom slučaju, dubina difuzije dušika je osjetno izraženija i do analizirane dubine od oko 12 μm maseni udio dušika ne pada na 0 % već se održava na stabilnih ~ 2 %. Prethodno nitiranju u rubnom sloju uzorka uz titan nalazi se i značajni udio aluminijske faze. Iako je dušik praktički netopiv u aluminiju, s porastom temperature (i trajanja postupka) raste i vjerojatnost za reakciju aluminijske faze i dušika u smjeru nastanka različitih nitrida (primjerice AlN). Kao otegotna okolnost nitiranju aluminiziranih slojeva nameće se i spontano nastali tanki zaštitni film aluminijskog oksida (Al_2O_3). Međutim, primjenom ionskog nitiranja, u postupku ionskog čišćenja taj se film razbija i time se otklanjaju njegova zaštitna svojstva. Iako je već ranije spomenuto kako je koeficijent difuzije dušika u titanu relativno nizak i ograničen (pogotovo uslijed nitiranja pri temperaturama ispod $800\text{ }^\circ\text{C}$), visok udio aluminijske faze u površini evidentno dovodi do kumulativnog efekta povoljnih okolnosti za vezanje dušika u većoj dubini rubnog sloja, čemu u prilog govori i primjer iz prakse nitiranja čelika kod kojega se efekti nitiranja značajno popravljaju ukoliko je legiran nekim udjelom aluminijske faze. U protivnom, da udio aluminijske faze prethodno nije ovako značajno povišen, titan bi s dušikom (barem pri nižim temperaturama) ušao u spojeve $\delta\text{-TiN}$ i $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N}$, potiskujući aluminij dublje u difuzijsku zonu povećavajući udio $\alpha\text{-Ti}$ faze u njoj [152].



Slika 50. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju

Kada je aluminiziranju prethodilo ionsko nitriranje, rezultirajući rubni sloj po masenom udjelu aluminija ne razlikuje se od ostalih primjera aluminiziranja, ali je zato dubina difuzije dušika donekle veća u odnosu na samo ionski nitrirano stanje, a profil rasprostranjenosti dušika najsličniji onomu koji se javlja pri nitriranju čelika (slika 51). Maseni udio dušika doseže vrijednosti bliske 0 % na otprilike 2,5 μm dubine. Kako je u ovom slučaju finalna obrada aluminiziranje koje je provedeno na višoj temperaturi od prethodnog ionskog nitriranja postojala je nepoznanica u kojem će smjeru krenuti difuzija prethodno preuzetog dušika u rubnom sloju. Naknadno povećanje temperature imalo je za posljedicu aktiviranja difuzije dušika, ali prema vanjskim slojevima koji su se razvijali kao posljedica aluminiziranja. Objašnjenje ovog mehanizma leži u većem afinitetu aluminija prema dušiku (u odnosu na titan) kao i u difuziji samoga titana koji je prema novonastalim vanjskim slojevima prenosio otopljeni dušik. Provedba *duplex* postupka i u ovoj je varijanti imala, iako slabiji, pozitivan efekt u pogledu nitriranja obzirom na dubinu i profil rasprostranjenosti dušika.



Slika 51. Raspored elemenata po dubini uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju

7.3. Analiza uzoraka rendgenskom difrakcijom (XRD analiza)

Načelno, rendgenskom difrakcijom omogućava se otkrivanje detalja o kristalnoj strukturi materijala. Kao rezultat analize rendgenskim zračenjem nastaju difraktogrami, specifičnih oblika za svaku kristaliničnu kombinaciju elemenata. Difraktogrami se za različite kombinacije elemenata međusobno razlikuju prema svojim maksimumima i kutovima. Temeljem difraktograma, u izrazito jasnim situacijama (gdje nema prevelikih preklapanja) moguće je identificirati razmake između atoma, prirodu njihovih međusobnih veza, kristalnu strukturu i defekte u njoj te veličinu, oblik i orijentaciju jediničnih ćelija. Na rezultate ovakve analize snažno utječu zaostala naprezanja u uzorku, visok udio defekata u mikrostrukturi, nehomogenosti kao i mikrodeformacije (primjerice površinska hrapavost).

Ispitivanje rendgenskom difrakcijom provedeno je s namjerom detekcije različitih prisutnih mikrostrukturnih faza u rubnom sloju uzoraka bilo u osnovnom stanju legure Ti6Al4V ELI ili u stanjima nakon provedenih postupaka inženjerstva površina: aluminiziranja i nitriranja, te *duplex* kombinacija tih postupaka uz zamjenu redosljeda.

Uzorci su postavljeni u specijalnom nosaču te podvrgnuti rendgenskoj difrakcijskoj analizi na uređaju Shimadzu XRD-6000 (slika 52). Ispitivanje je provedeno $\text{CuK}\alpha$ zračenjem, uz

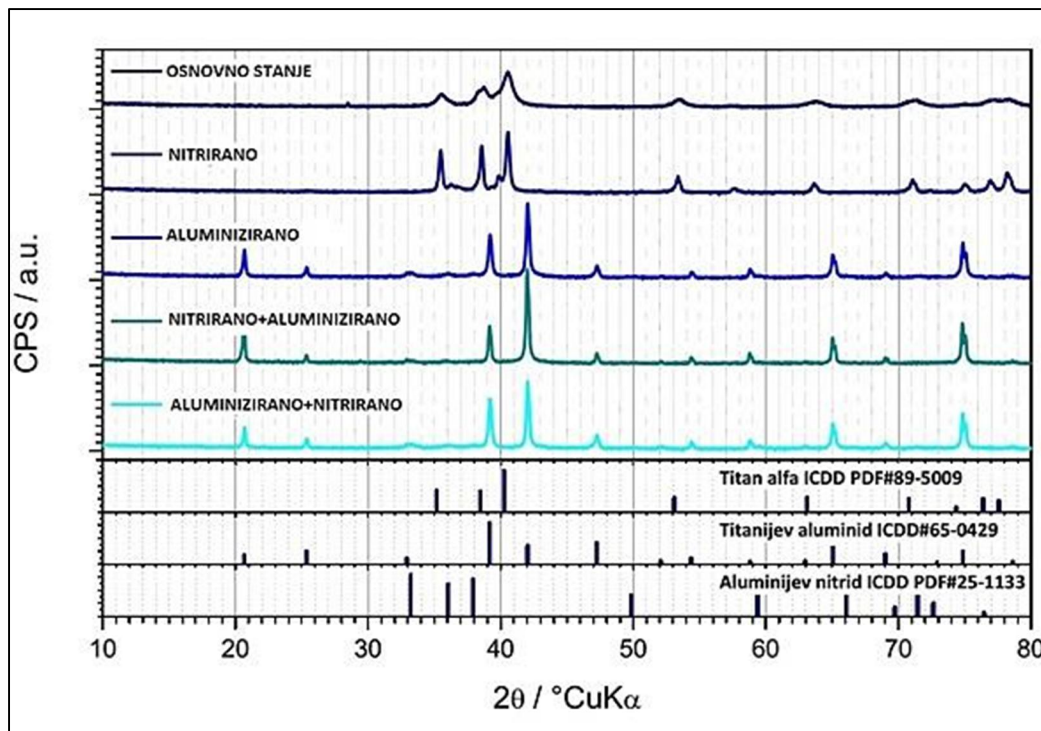
ubrzavajući napon od 40 kV i struju 30 mA, u području $10 - 80^\circ 2\theta$ s korakom $0,02^\circ 2\theta$ i vremenom zadržavanja od 0,6 sekundi.



Slika 52. Difraktometar Shimadzu XRD-6000

Rezultati su grafički prikazani kao funkcija intenziteta difrakcijskih maksimuma izraženih u jedinicama po sekundi, CPS (eng. *Counts Per Second*) ovisno o kutu difrakcije na slici 53. Kvalitativna analiza izvršena je pomoću računalnih programskih paketa *HighScore Plus*.

Rendgenskom analizom u svim su uzorcima uočeni maksimumi koji odgovaraju difrakcijskim maksimumima legure Ti(Al,V) sastava. Iako signali prikupljeni sa svih uzoraka odgovaraju Ti(Al,V) fazi (odnosno fazama titanovih legura s α i β strukturom), neke strukturne razlike su ipak očite. U slučaju titanovih legura poznato je kako i aluminij i dušik doprinose stabilizaciji α faze te time povisuju temperaturu transformacije u β fazu, dok istovremeno vanadij stabilizira β fazu sve do sobne temperature. Na slici 53 može se stoga primijetiti da je uzorak u osnovnom stanju stabiliziran pretežno u α strukturnoj varijanti što je posljedica samog nominalnog sastava legure.



Slika 53. Difraktogrami uzoraka prikazani kao funkcija intenziteta difrakcijskih maksimuma u ovisnosti o kutu difrakcije

U svih aluminiziranih uzoraka došlo je do formiranja predominantno Al_3Ti faze, čiju je prisutnost potvrdila detekcija signala odziva. Detekcija signala AlN faze u samo aluminiziranom uzorku predstavlja izvjesnu devijaciju jer je GDOES analizom u tom uzorku utvrđen praktički zanemariv udio dušika (slika 48) i vjerojatno se radi o zamjeni očitano signala najsličnijim pohranjenim u ICDD bazi. Za uzorke koji su nitrirani stabilizacija u α fazi je još izraženija. Utjecaj nitriranja u širem smislu ostaje slabo uočljivim jer je lokaliziran te masenim udjelom i dubinom difuzije ograničen na rubni sloj površine koji ostaje ispod razine mogućnosti detekcije XRD metodom. No primijećeni doprinos stabilizaciji α faze nije jedini potencijalni efekt nitriranja. Već i kod samo nitriranog uzorka primijećena je promjena kvalitativnog sastava, tj. zabilježena je prisutnost AlN faze. Signal je u tom slučaju vrlo jak (tablica 11), dok u ostalim slučajevima (*duplex* postupci) signal koji odgovara AlN fazi bilježi znatno slabije vrijednosti. Istovremeno, rezultati GDOES analize su jasno potvrdili bolje efekte nitriranja ukoliko je ono kombinirano s aluminiziranjem. To navodi na opravdanost očekivanja postojanja i drugih spojeva osnovnih metalnih elemenata (titana i aluminija) s dušikom te se takvi spojevi najvjerojatnije nalaze u prvih nekoliko nanometara rubnog sloja – što i je glavni razlog nemogućnosti njihove detekcije ovom metodom. Drugim riječima, XRD

analiza uz primjenu Bragg-Brentano goniometra nije dovoljno osjetljiva za pružanje kvalitativnih informacija o promjenama lokaliziranim u površinama nanometarskih dimenzija gdje su analizom kemijskog sastava GDOES metodom i zabilježeni značajniji utjecaji postupka nitriranja u *duplex* postupcima.

Tablica 11. Rezultati kvalitativne analize rendgenskom difrakcijom

| STANJE UZORKA | ICDD* oznaka | KEMIJSKA FORMULA | SEMIKVANTI |
|-------------------------|-----------------|---------------------|------------|
| OSNOVNO | 89-5009 | Ti | 100 |
| ALUMINIZIRANO | 65-0429 | Al ₃ Ti | 98 |
| | 25-1133 | AlN | 2 |
| NITRIRANO | 89-5009 | Ti | 86 |
| | 65-0429 | Al ₃ Ti | 2 |
| | 25-1133 | AlN | 12 |
| ALUMINIZIRANO+NITRIRANO | 65-0429 | Al ₃ Ti | 96 |
| | 25-1133 | AlN | 4 |
| NITRIRANO+ALUMINIZIRANO | 65-0429 | Al ₃ Ti | 98 |
| | 25-1133 | AlN | 2 |

*ICDD – eng. *International Centre for Diffraction Data*

Detaljne fazne analize svakog od uzoraka sadržane su u vidu grafičkih prikaza u prilogu 1, na kraju ovoga rada.

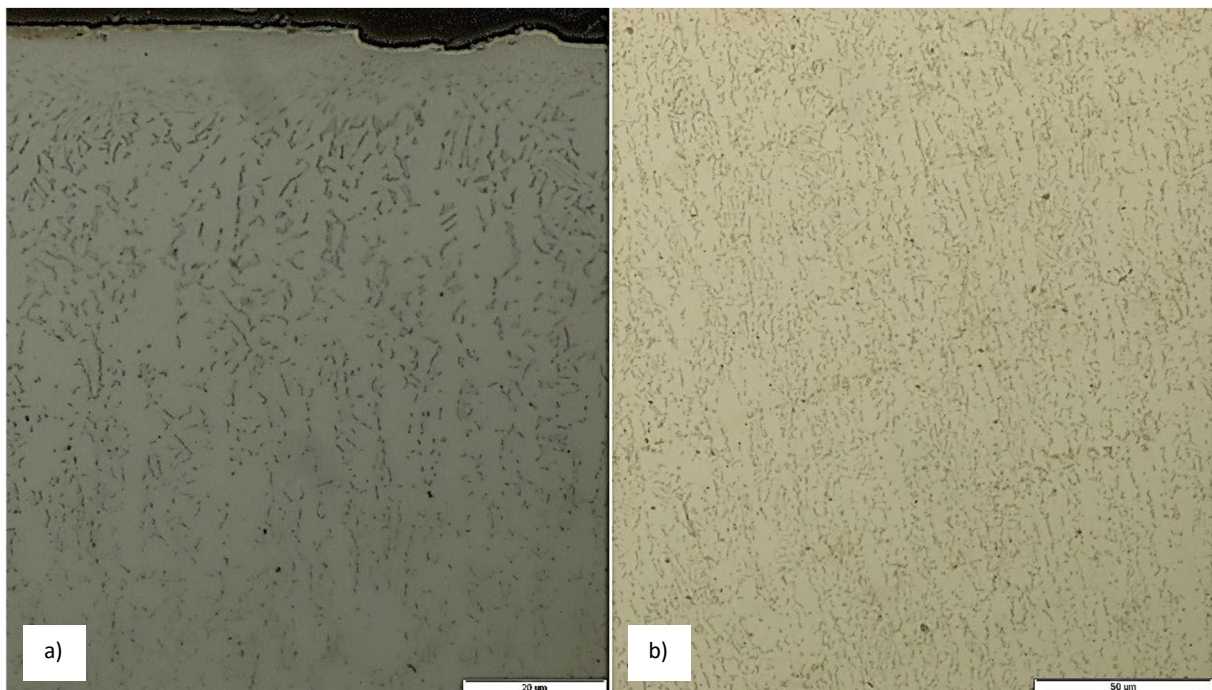
Valja napomenuti kako u nekom sustavu elemenata nije moguće vjerodostojno razlikovati spojeve iste strukture, ali sličnih sastava jer u takvim slučajevima difraktogrami su gotovo identični. Kao potvrdu višefazne prirode obrađenih površina uzoraka u nastavku je provedena daljnja analiza primjenom elektronske mikroskopije i energijske disperzivne spektroskopije.

7.4. Analiza mikrostrukture i mikroanaliza kemijskog sastava uzoraka

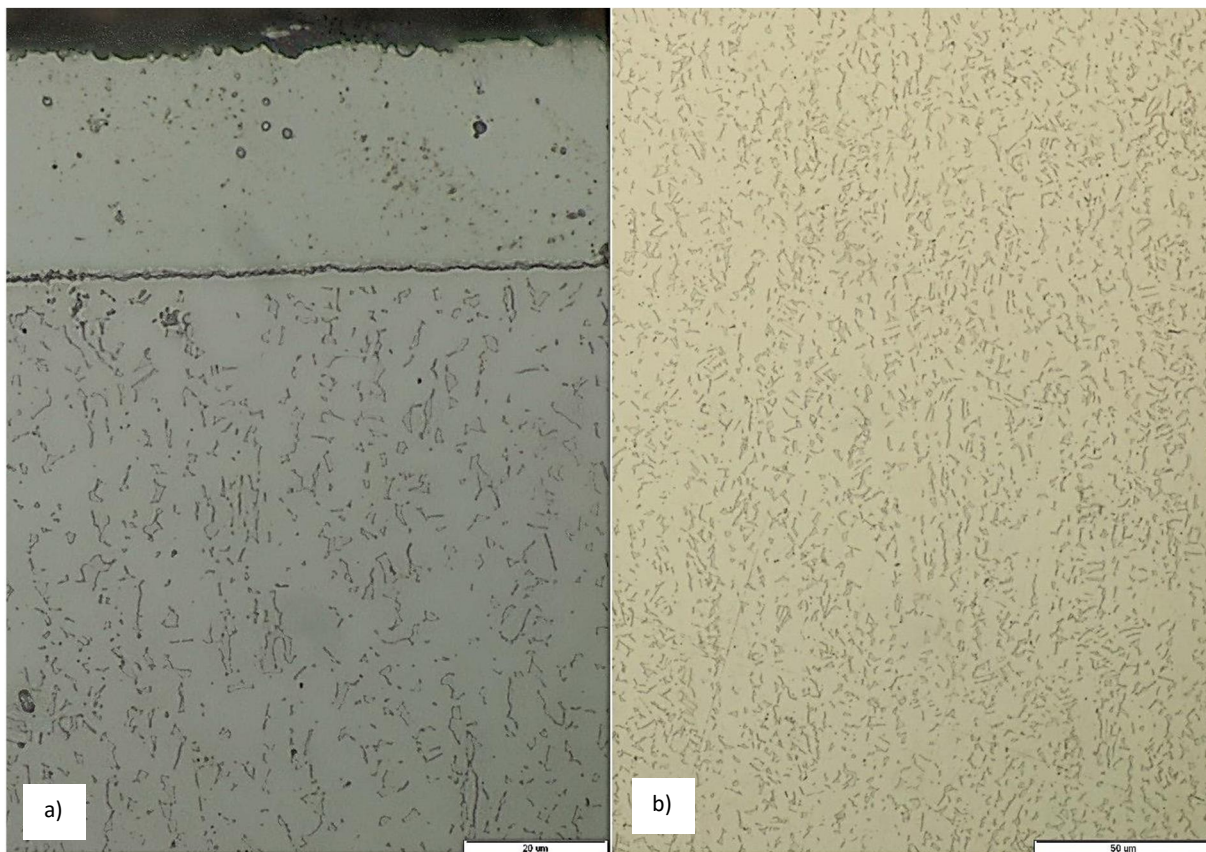
Mikrostrukturna analiza površina uzoraka te njihovih poprečnih presjeka provedena je primjenom svjetlosne i elektronske mikroskopije na uređajima OLYMPUS GX51 (svjetlosni

mikroskop) i TESCAN VEGA 5136MM (skenirajući elektronski mikroskop – SEM). Mikroskopske snimke uzoraka snimljene su u Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Analizu površina uzoraka nije bilo moguće provesti svjetlosnom mikroskopijom iz razloga što bi za postizanje visoko reflektivne površine bilo potrebno površine metalografski pripremiti, a to bi značilo i oštećivanje modificiranih površina. Takve (ali i ostale) površine snimljene su primjenom elektronske mikroskopije, dok je svjetlosna mikroskopija poslužila samo za analizu poprečnih presjeka uzoraka.

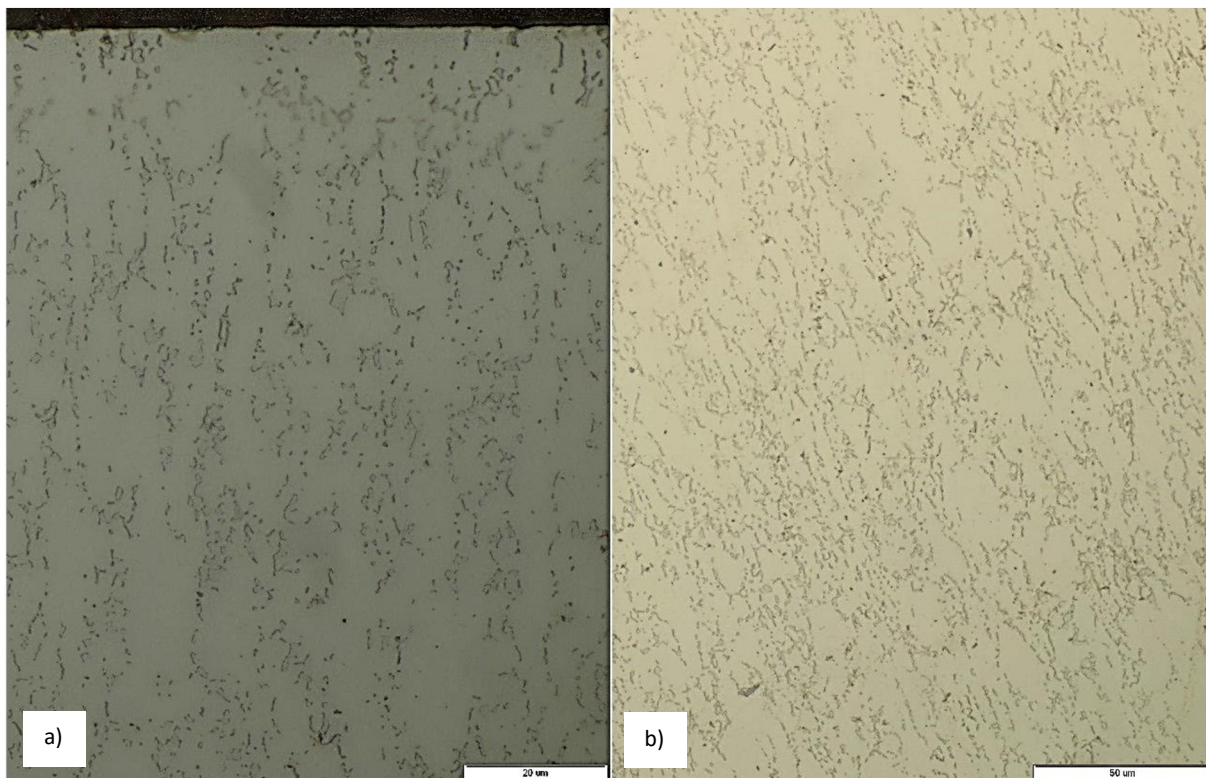
Prije same analize, uzorke je valjalo izrezati, a površine poprečnih presjeka metalografski pripremiti. Izrezani uzorci zaliveni su u vodljivu polimernu masu (čime je omogućena analiza istih uzoraka i elektronskom mikroskopijom) radi lakšeg rukovanja. Površine namijenjene analizi brušene su SiC brusnim papirom gradacija P 320, P 500, P 1000, P 2000 i P 4000 uz vodeno hlađenje. Nakon brušenja uzorci su polirani uz pomoć tkanina za poliranje i dijamantnih pasta s dimenzijama abrazivnih čestica 3 μm i 1 μm . Kako bi mikrostrukturne karakteristike bolje došle do izražaja, pripremljene površine su nagrizeane u 4 %-tnoj vodenoj otopini HNO_3 (Krollov reagens) u trajanju od ~ 20 sekunda. Mikrostrukture površina poprečnih presjeka uzoraka prikazane su na slikama 54-58.



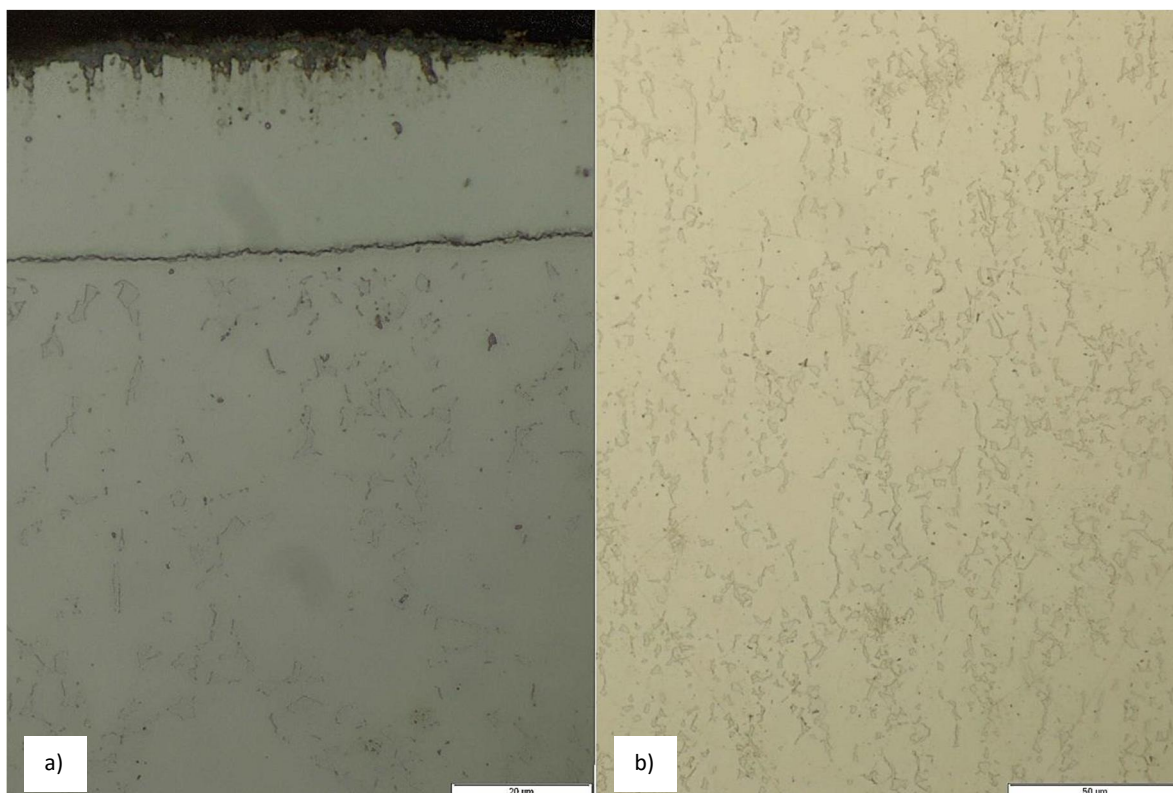
Slika 54. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra



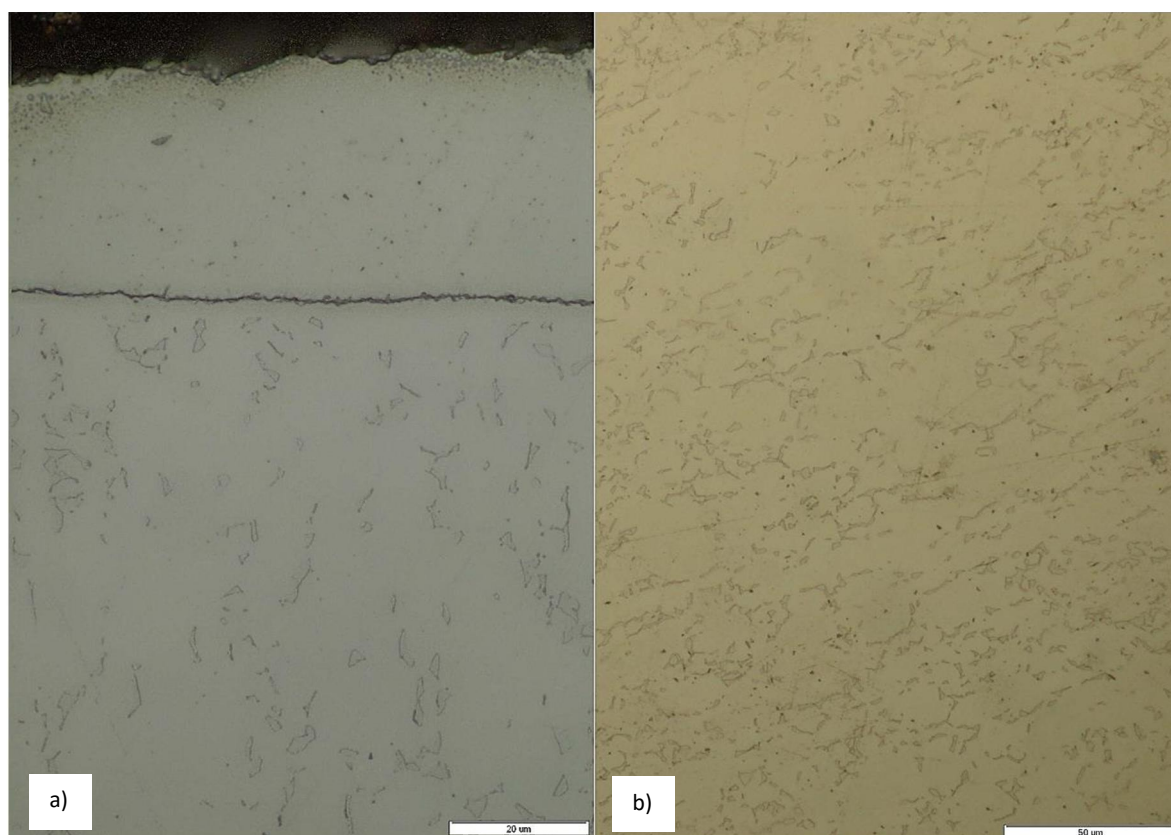
Slika 55. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra



Slika 56. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra



Slika 57. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra



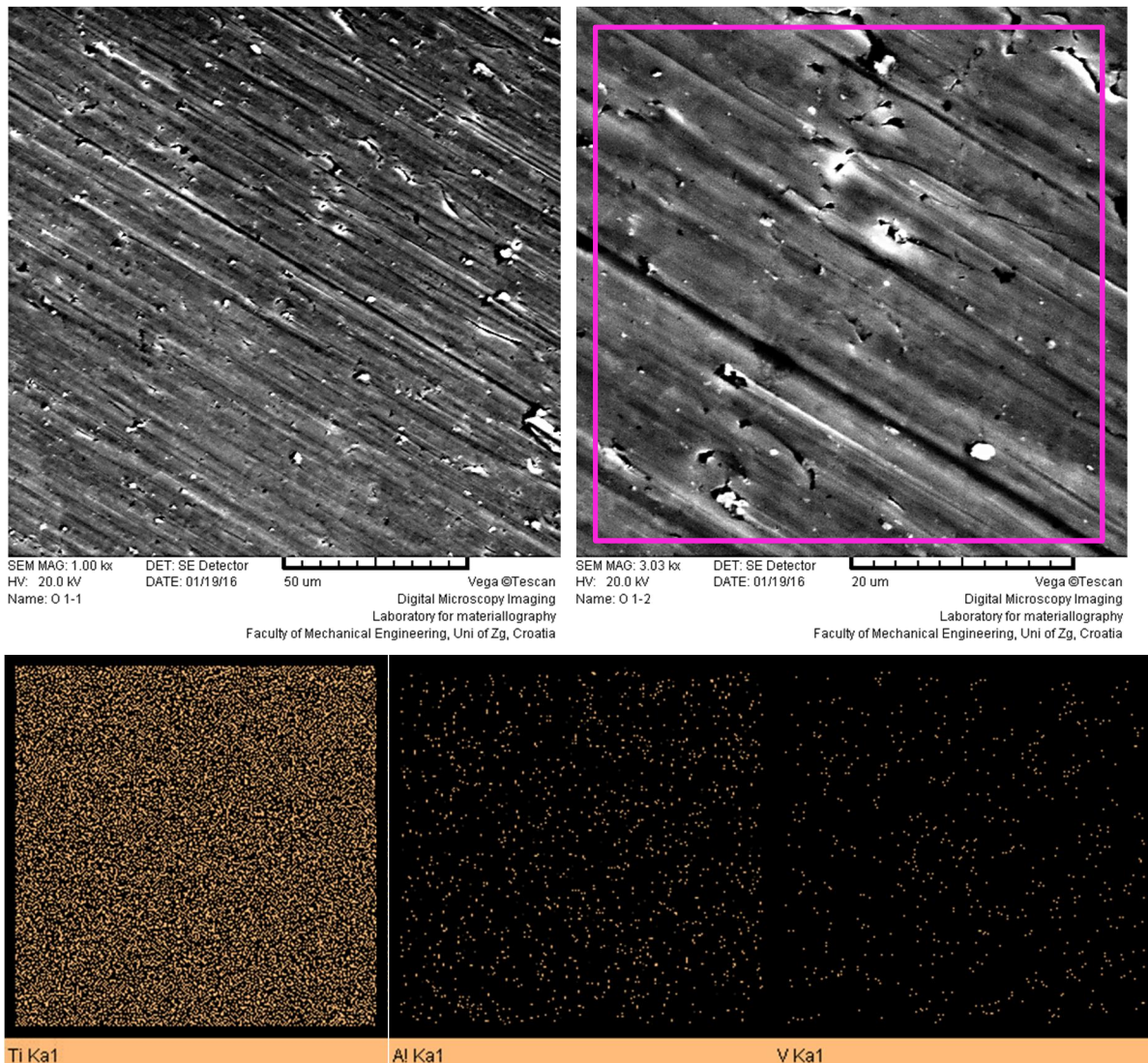
Slika 58. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju: a) rubni sloj, b) jezgra

Analizom mikrostruktura sa slika 54-58 primjetna je dvofazna struktura osnovnog materijala (legure Ti6Al4V ELI), odnosno jezgre. Ova se dvofazna struktura sastoji od matrice α -faze (svijetla područja) i po granicama zrna raspoređenih precipitata β -faze (tamnija područja). Zrna α -faze su relativno pravilna o čemu svjedoče i ravnomjerno raspoređeni precipitati β -faze, iako se same granice zrna ne vide. Takva mikrostruktura je posljedica rekristalizacijskog žarenja na oko 900 °C i vrlo sporog hlađenja (50-55 °C/h) [153, 154]. Blaga usmjerenost kristalnih zrna primjetna na slikama 54-56 posljedica je procesa dobivanja poluproizvoda, odnosno valjanja šipki iz kojih su uzorci za ova ispitivanja izrezani. Po provedbi pojedinačnih postupaka aluminiziranja i nitriranja (slike 55 i 56), mikrostrukturnih promjena u osnovnom materijalu gotovo da i nema, dok su promjene po provedbi *duplex* postupaka (zbog kumulativnog efekta dugotrajnog držanja uzoraka na temperaturama ≥ 600 °C) zabilježene u vidu vrlo blagog porasta zrna α -faze i gubitka usmjerenosti strukture (slike 57 i 58). Po pitanju promjena u rubnom sloju, prema očekivanjima, na svim uzorcima podvrgnutim aluminiziranju (slike 55, 57 i 58) na samoj površini nastala je difuzijska prevlaka debljine ~ 50 μm karakterističnog izgleda zone spojeva. Na svim aluminiziranim uzorcima primjetan je oštar prijelaz između zone spojeva i osnovnog materijala bez naznaka postojanja difuzijske zone. Iako svjetlosna mikroskopija ne daje dovoljno detaljan uvid za definitivan zaključak po tom pitanju, čini se kako između zone spojeva i osnovnog materijala ne postoje tragovi izraženijeg poroziteta te kako je sam spoj kontinuiran, kompaktan i bez pojave delaminacije. Površine u slučaju aluminiziranog te nitriranog i naknadno aluminiziranog uzorka (slike 55 i 58) nemaju očitih komparativnih razlika. Razlika je uočljiva tek u usporedbi tih uzoraka s uzorkom koji je nakon aluminiziranja nitriran (slika 57). U tom slučaju na površini zone spojeva primjetno je povećanje poroziteta, najvjerojatnije kao posljedica bombardiranja aluminizirane površine ionima u fazi ionskog čišćenja ili *sputtering*-a. Na površini nitriranog uzorka (slika 56) nije uočena zona spojeva niti difuzijska zona, ali je evidentan oporavak mikrostrukture rubnog sloja u odnosu na rubni sloj uzorka u osnovnom stanju (slika 54).

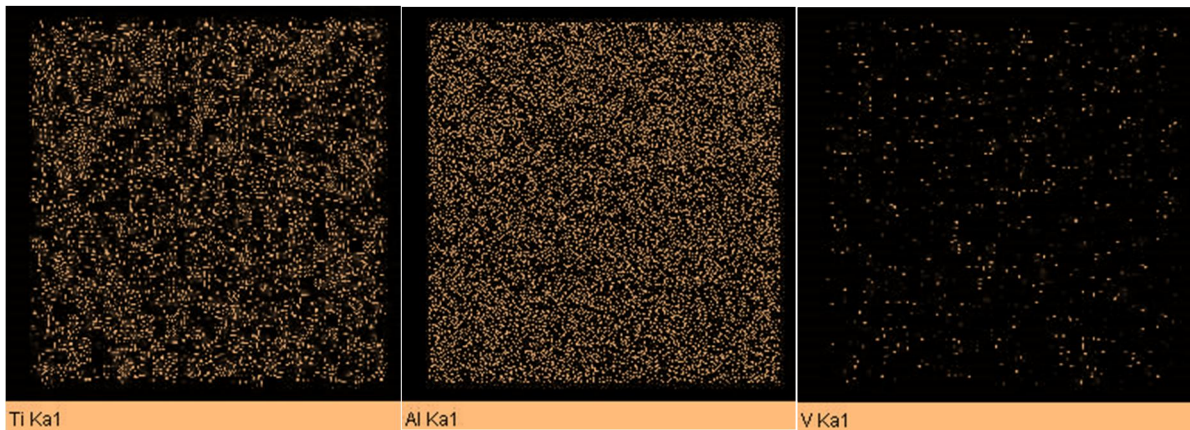
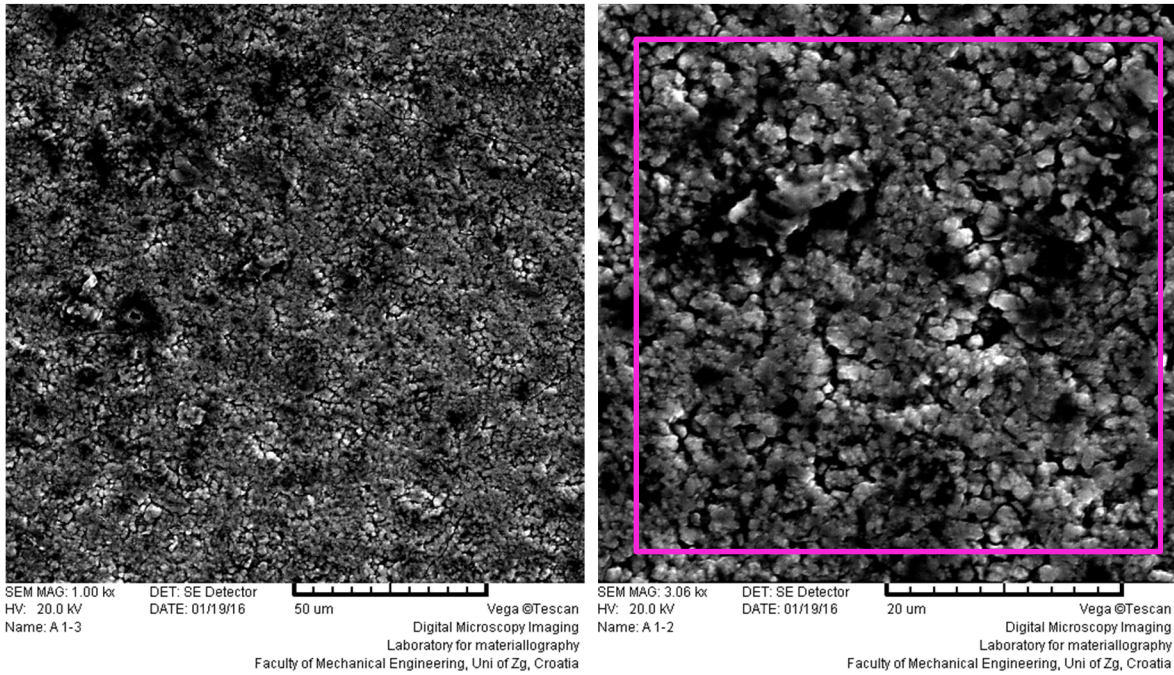
Na slikama 59-68 dani su mikrografski prikazi snimljeni skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) uz dodatnu mikroanalizu rasprostranjenosti elemenata u označenim područjima. Mikroanaliza kemijskog sastava izvršena je pomoću EDS detektora inkorporiranog u ranije spomenutom elektronskom mikroskopu. Slike 59-63 daju uvid u topografske karakteristike površina uzoraka u osnovnom i površinski obrađenim stanjima te mapiranjem utvrđeni raspored prisutnih elemenata u njima. U nastavku, slike 64-68 daju uvid

u mikrostrukturu poprečnog presjeka uzoraka, također uz istovremeno mapiranje rasporeda kemijskih elemenata po dubini.

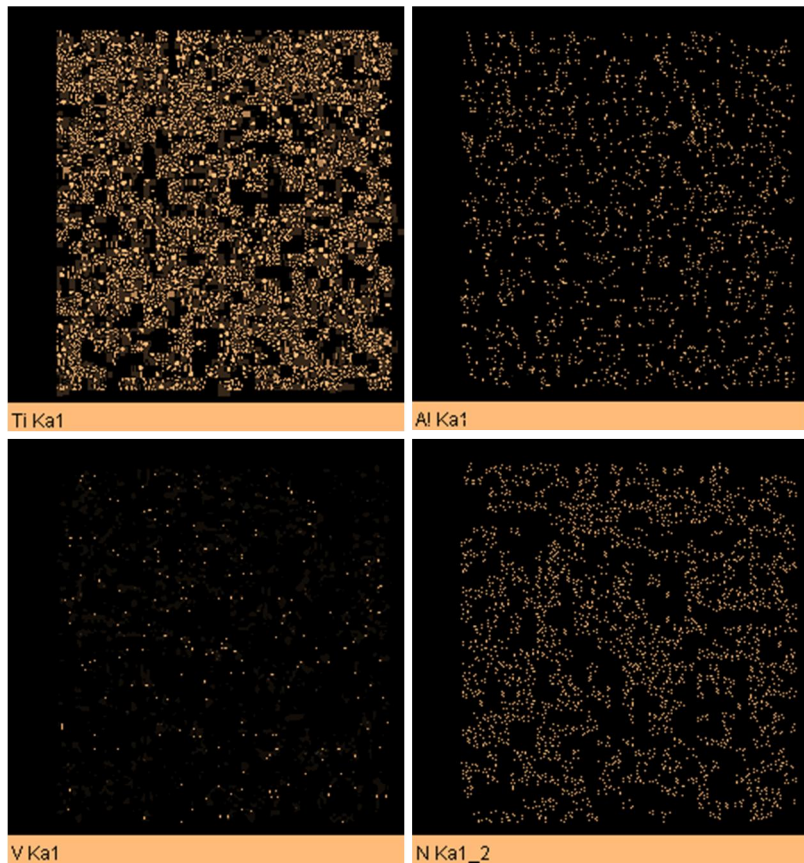
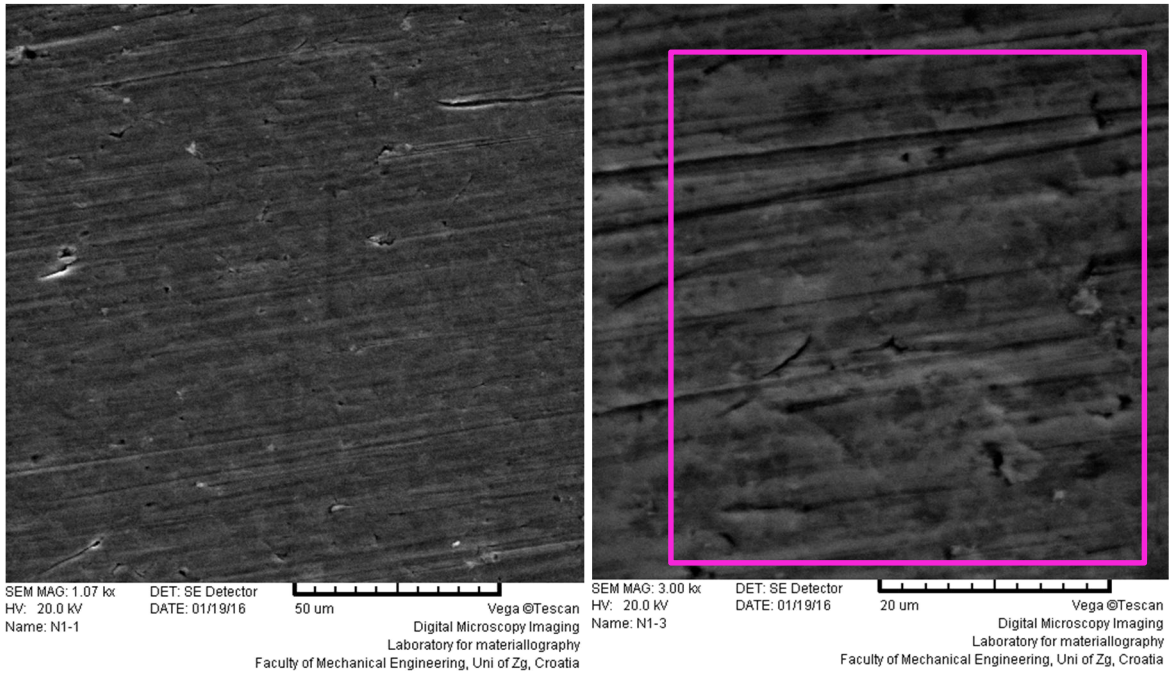
Kao dodatak mapiranju kemijskih elemenata u poprečnom presjeku uzoraka napravljena je i linijska analiza također primjenom EDS detektora, a ti su podaci objedinjeni u priložju 2.



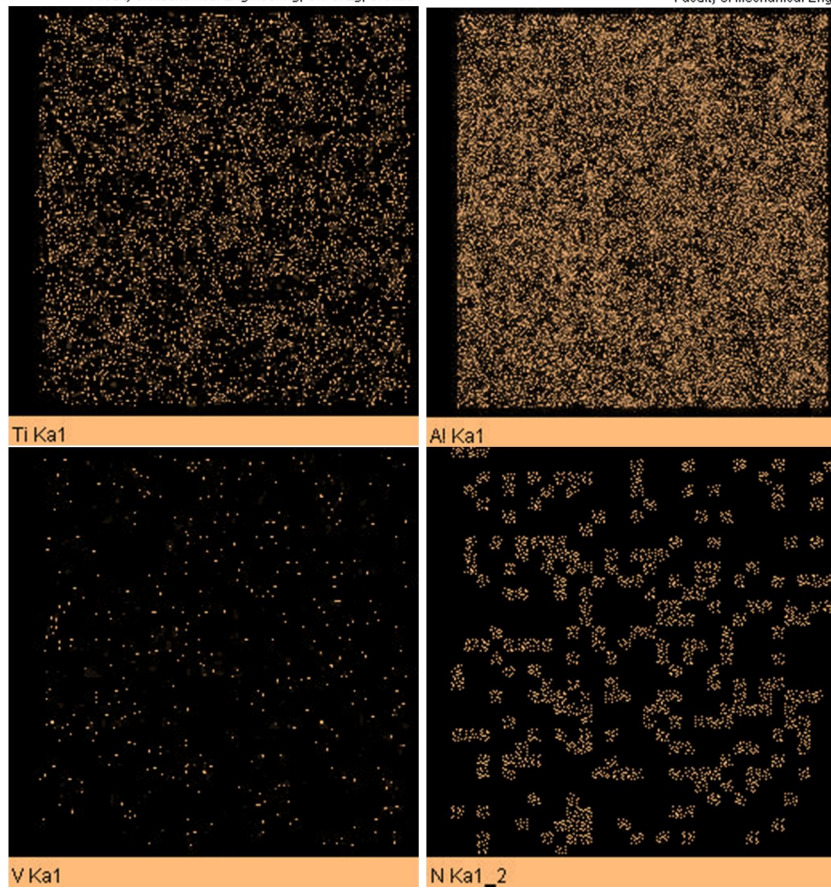
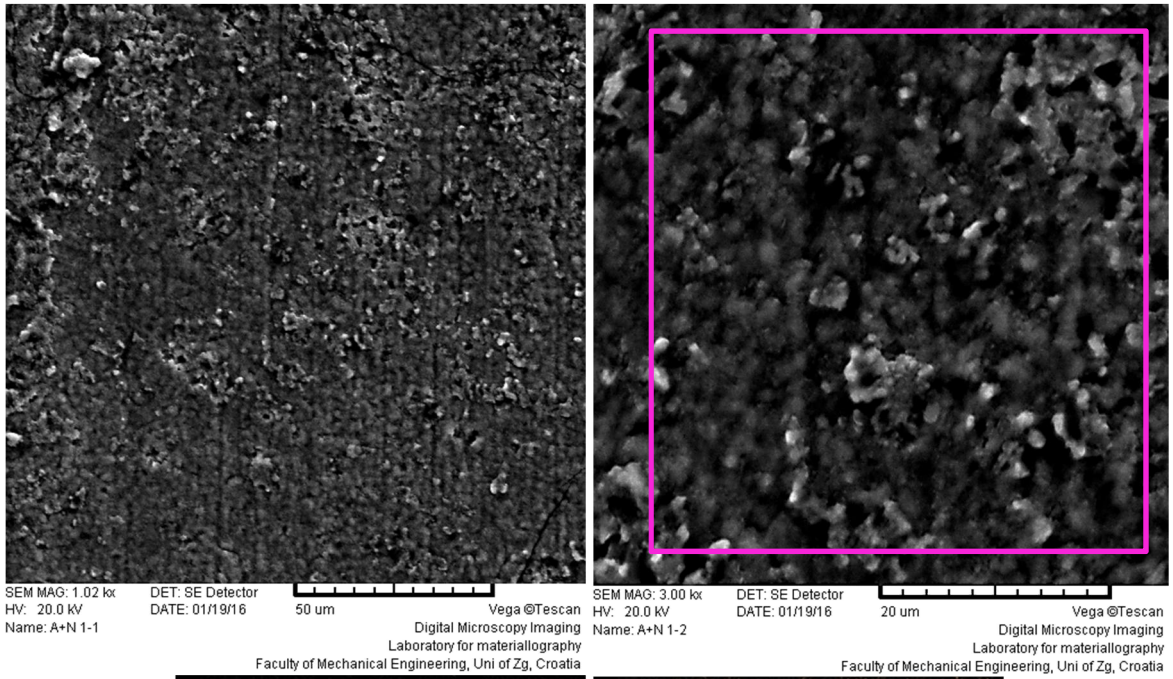
Slika 59. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju



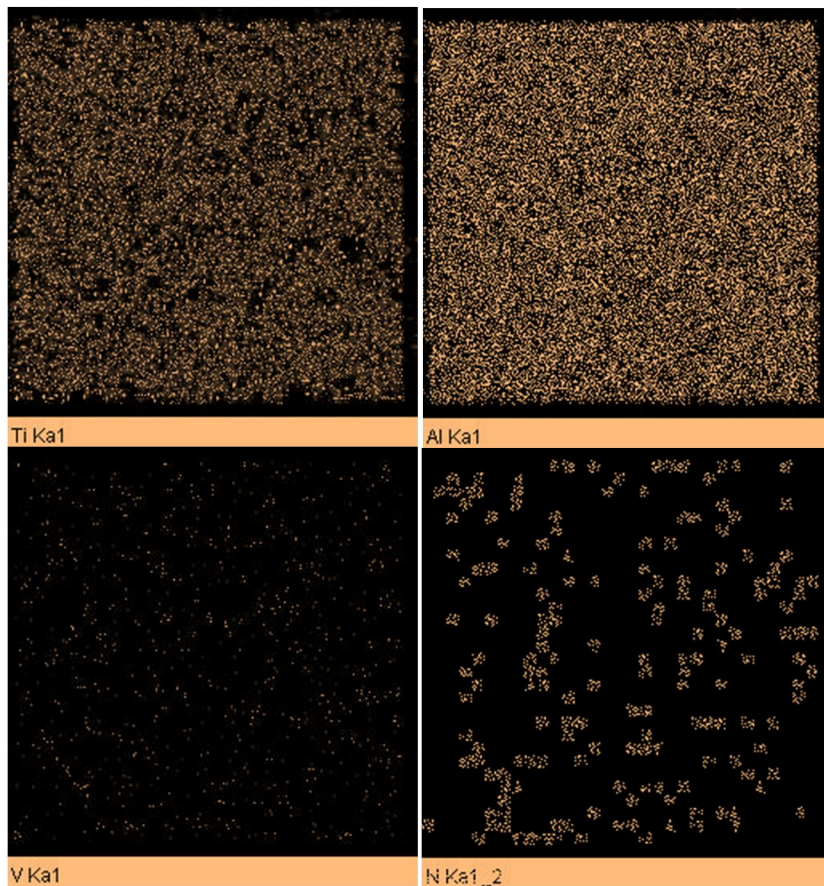
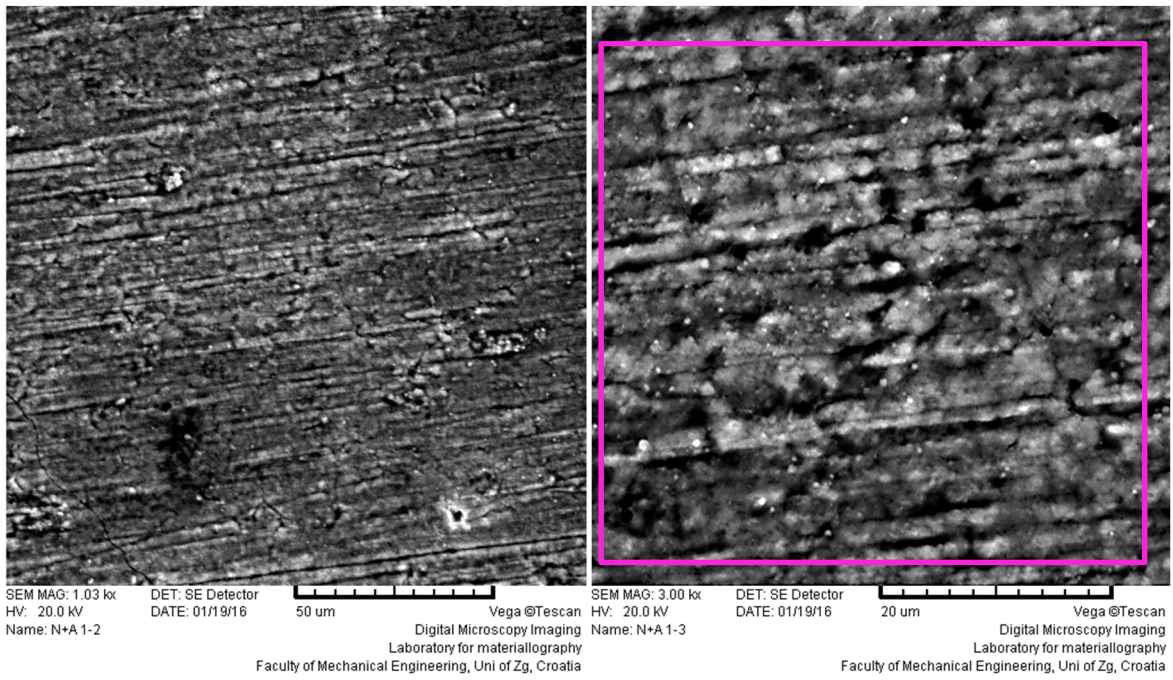
Slika 60. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju



Slika 61. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom stanju



Slika 62. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju



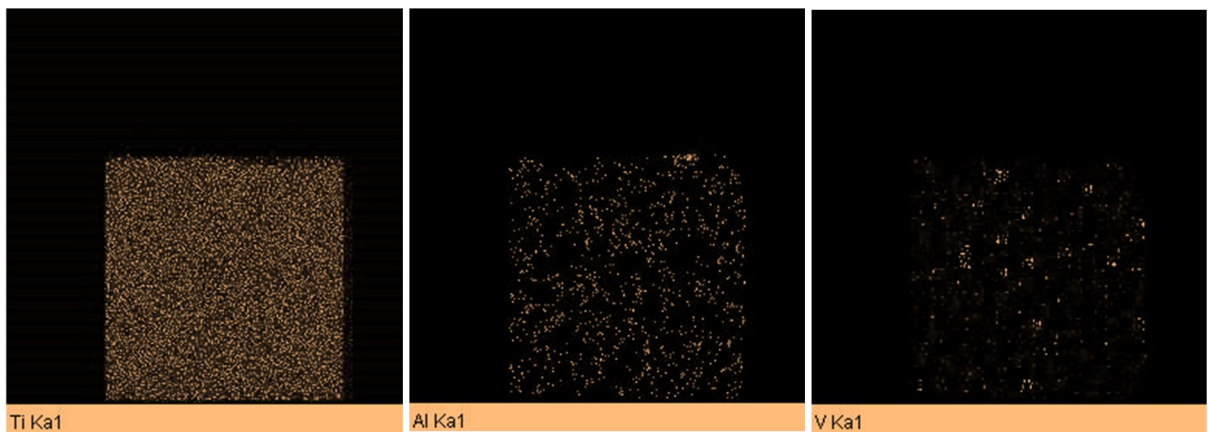
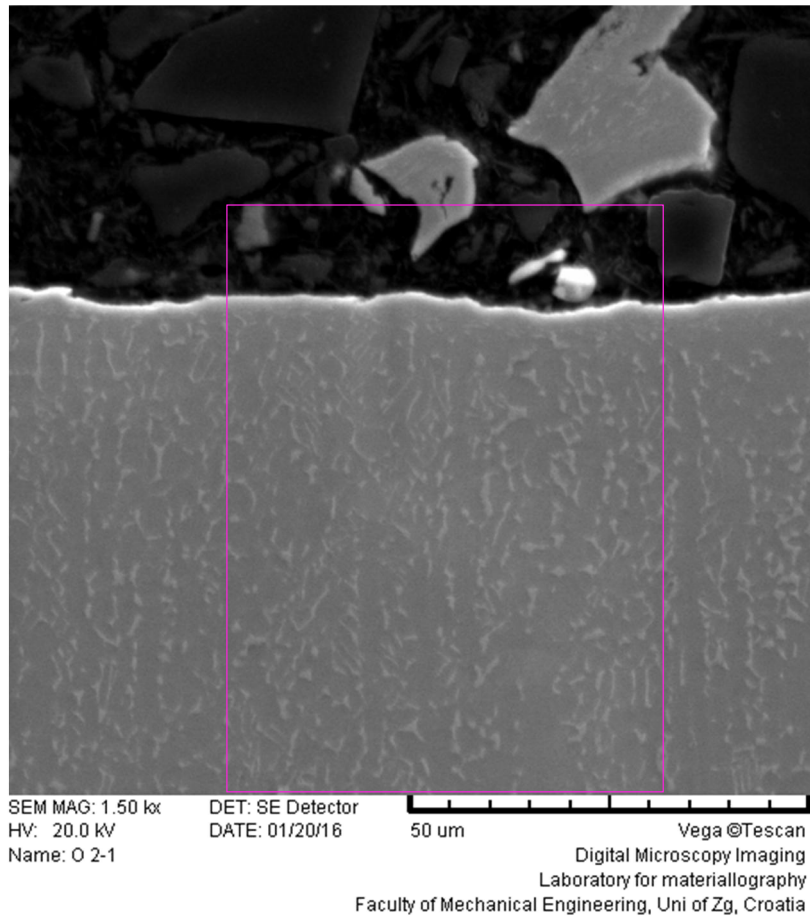
Slika 63. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju

Analizom snimljenih površina uzoraka (slike 59-63) primjetno je kako su najveće morfološke promjene, u odnosu na površinu u osnovnom stanju, zabilježene kod uzoraka koji su bili podvrgnuti aluminiziranju. Najizraženija je promjena u samo aluminiziranom stanju (slika 60) s jasno diferenciranim pojedinačnim zrnima novonastalih faza. Spomenuta su zrna ujednačena i oblikom i dimenzijama, dok je njihov raspored po površini donekle neujednačen iz čega se može zaključiti kako zona spojeva ne nastaje posve ravnomjerno po cijeloj površini uzorka. Kao posljedica ovog mehanizma, rezultirajuće površine posjeduju izražene trodimenzionalne morfološke karakteristike istovremeno na mikro- i nano- razini. Osim što se time značajno povećava funkcionalna površina spremna za prihvat stanica, širok dimenzijski raspon morfoloških karakteristika nije ograničavajući faktor za razmještaj proteina i stanica različitih veličina već dapače upravo to može osigurati potrebnu potporu za pričvršćivanje stanica. U svjetlu nedovoljno usuglašenih (pa čak i kontradiktornih) stavova po pitanju morfologije, topografije i hrapavosti površina za najbolji efekt adhezije i proliferacije stanica ovo se čini kao optimalno rješenje [7, 155]. Navedene karakteristike prisutne su i na površinama uzoraka koji su bili aluminizirani u sklopu *duplex* postupaka (slike 62 i 63). Kod tih su uzoraka nešto slabije izražene karakteristike pojedinih zrna faza zone spojeva, ali sporadičnost rasta zone spojeva po površini i kod njih je jasno vidljiva – i to u vidu topografskih karakteristika svjetlijih (viših) i tamnijih (nižih) područja. U slučaju samo nitriranog uzorka (slika 61), promjena površinskih karakteristika nije primjetna niti pri jednom povećanju.

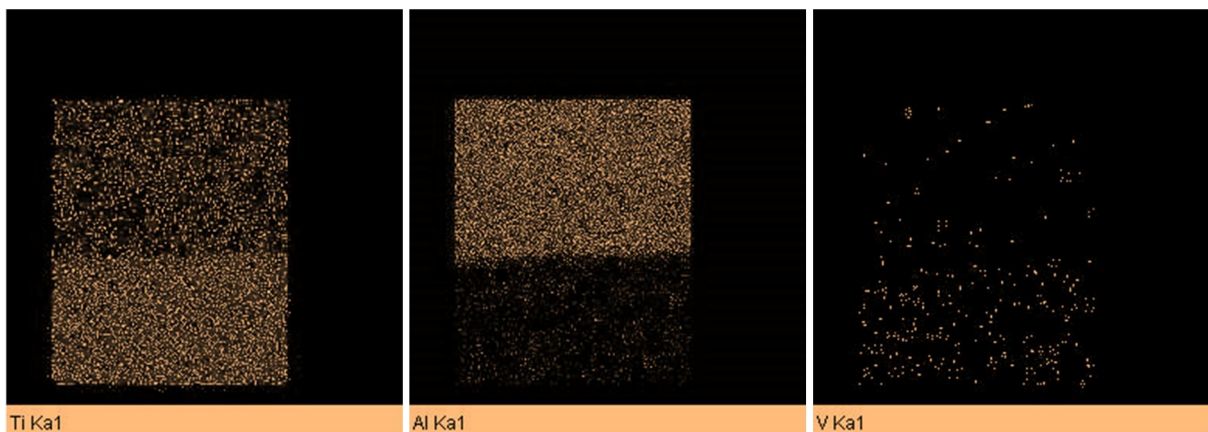
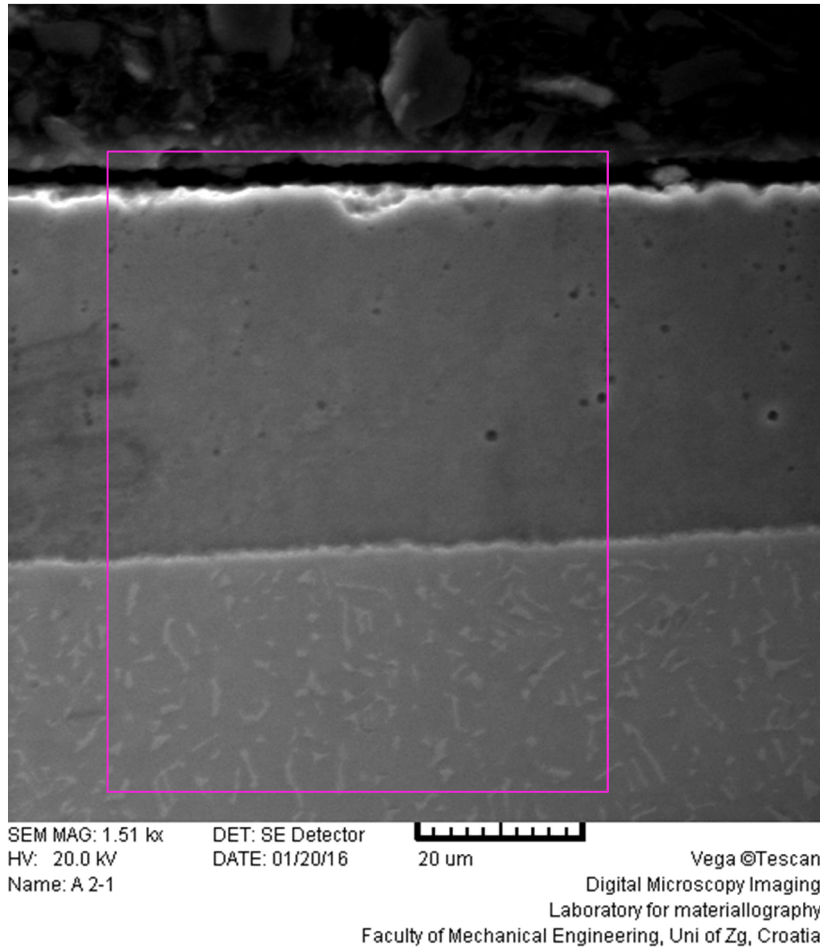
EDS mapiranjem utvrđen je raspored kemijskih elemenata na površinama uzoraka. Ovisno od obrade površine, izmjenjuje se i dominacija prisutnih elemenata u njoj. Rasprostranjenost kemijskih elemenata je uglavnom očekivana prema postupcima kojima su uzorci obrađeni i ujednačena, uz određena odstupanja u slučaju uzoraka nitriranih u sklopu *duplex* postupaka. Kod ovih uzoraka razlike u redosljedu obrada nisu rezultirale jasnom razlikom u rasporedu elemenata (napose dušika) na površini. *Duplex* postupci su jedini rezultirali grupiranjem dušika u konglomerate zasebnih faza, odnosno spojeva s drugim elementima na površini što može ukazivati i na očekivano veće rezultirajuće rasipanja vrijednosti parametara hrapavosti.

Slikama 64-68 prikazane su mikrostrukture poprečnih presjeka uzoraka u osnovnom i površinski obrađenim stanjima uz prateću EDS analizu rasporeda elemenata po dubini. Mikrostruktura osnovnog materijala (slika 64) u skladu je s ranije iznesenim zaključcima temeljenim na svjetlosnoj mikroskopiji. Na svim su uzorcima ispod rubnog sloja jasno vidljivi precipitati β -faze (svjetlija područja) u matrici α -faze (tamnija područja). SEM snimkama je također potvrđen gubitak usmjerenosti strukture kao posljedica kumulativnog djelovanja

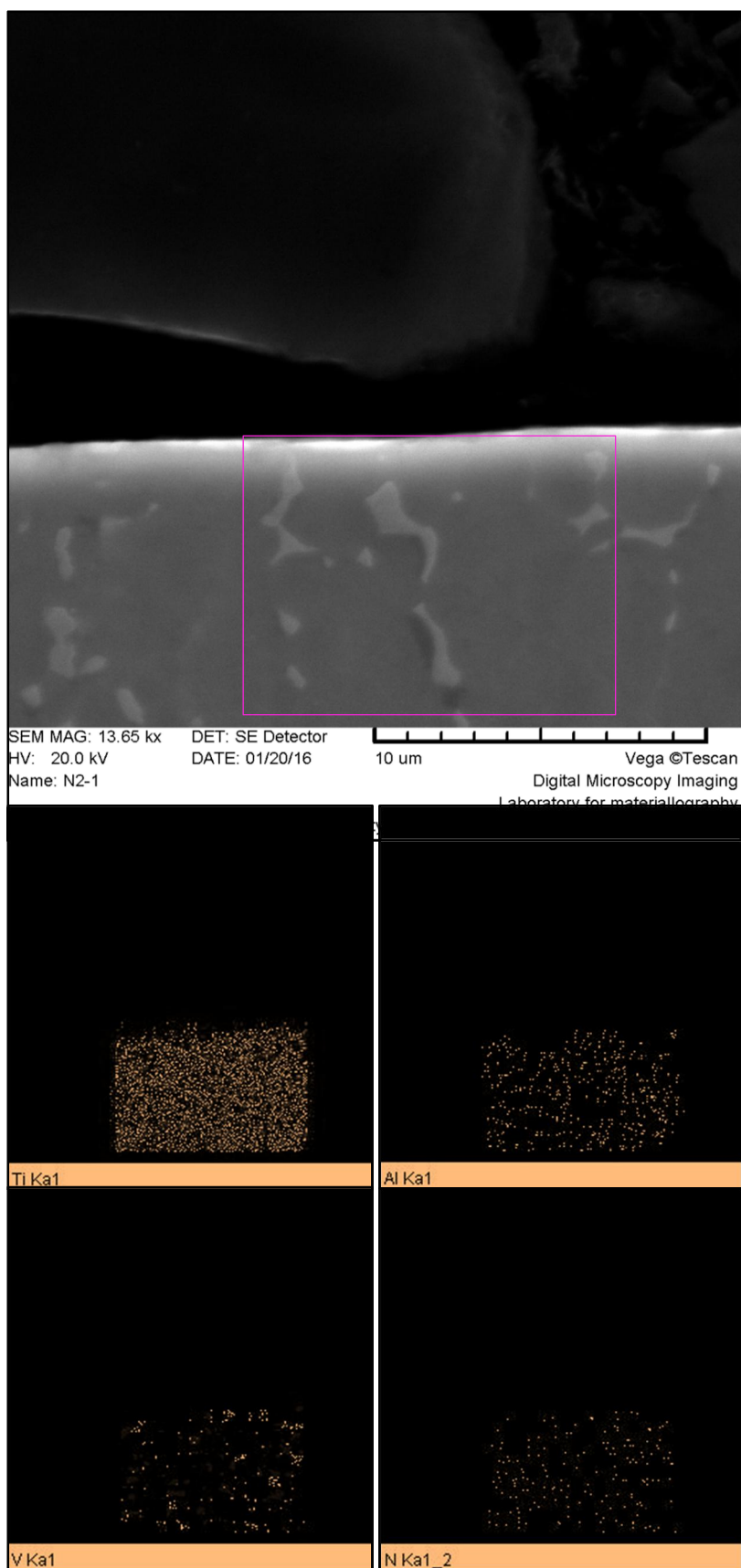
povišene temperature i trajanja aluminiziranja i nitriranja u kombiniranim *duplex* postupcima (slike 67 i 68).



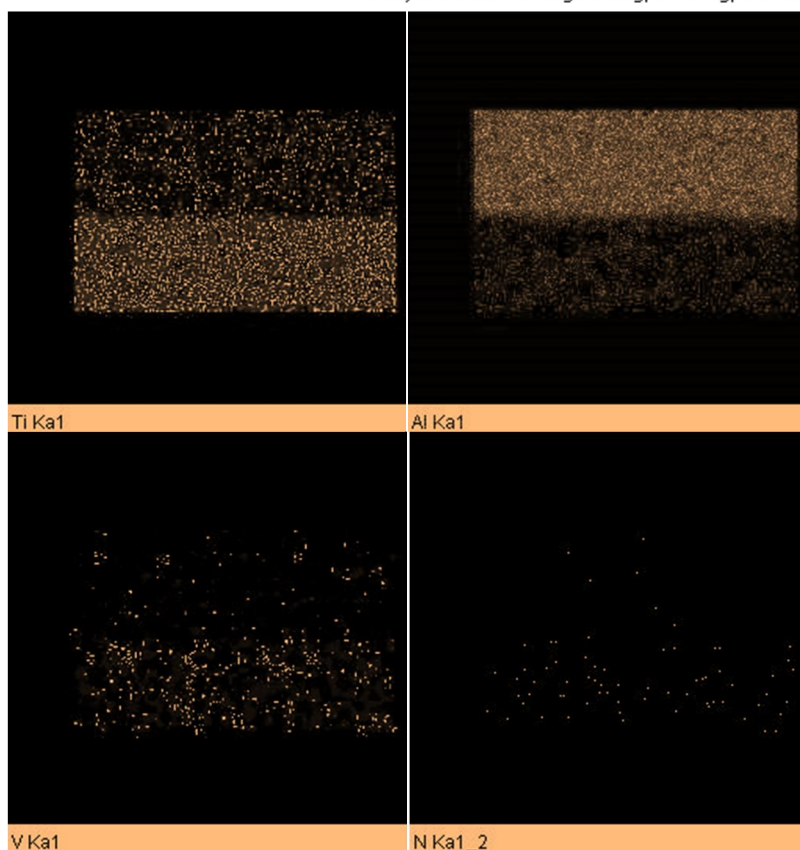
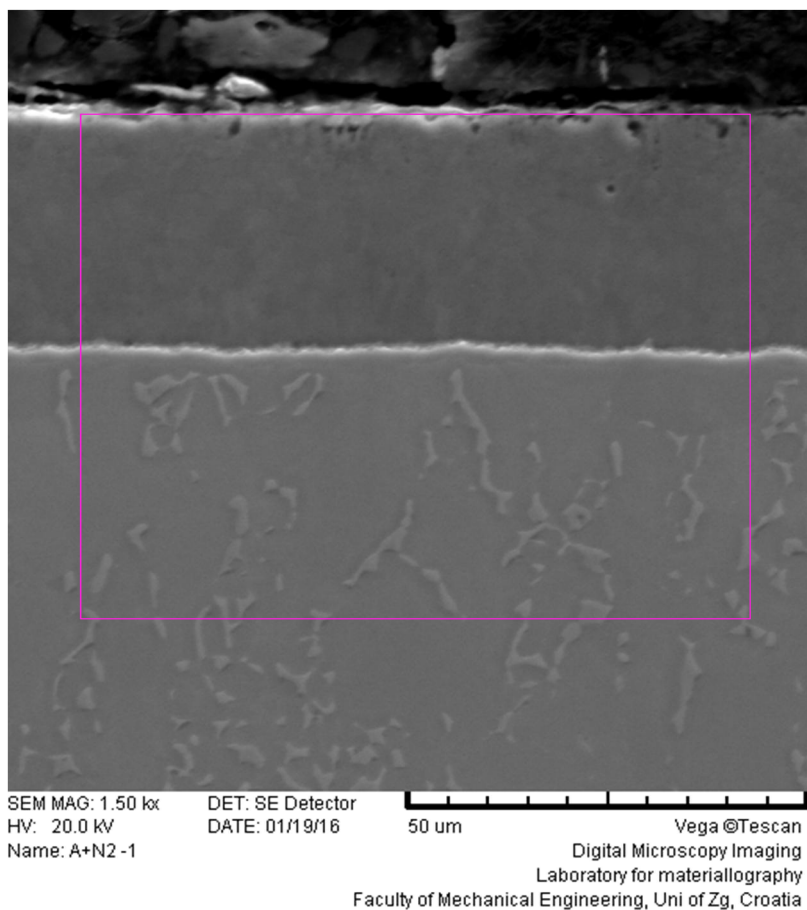
Slika 64. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju



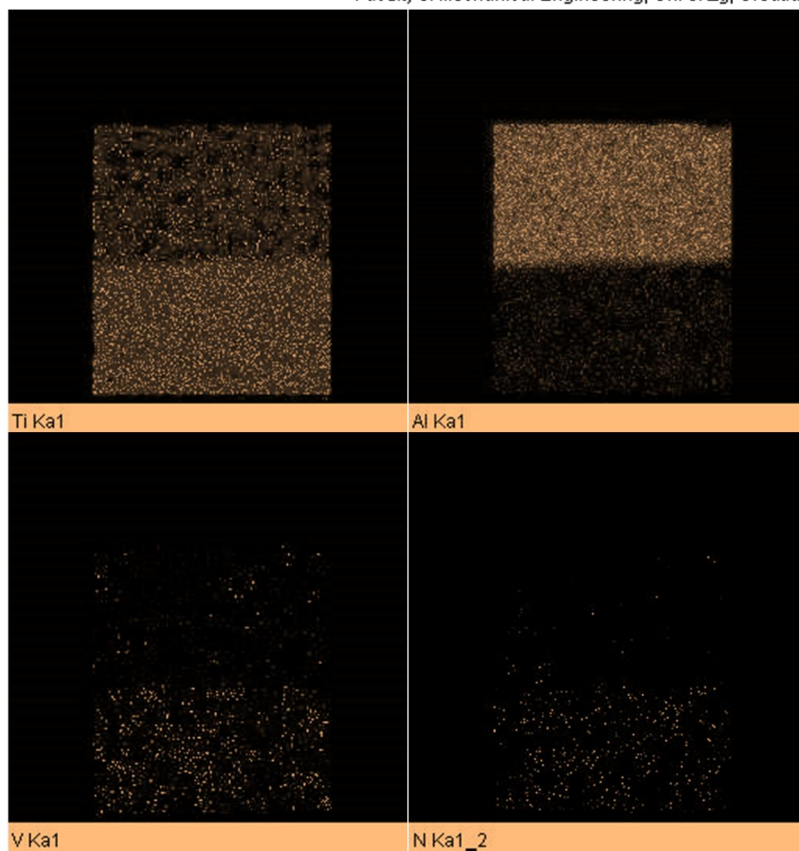
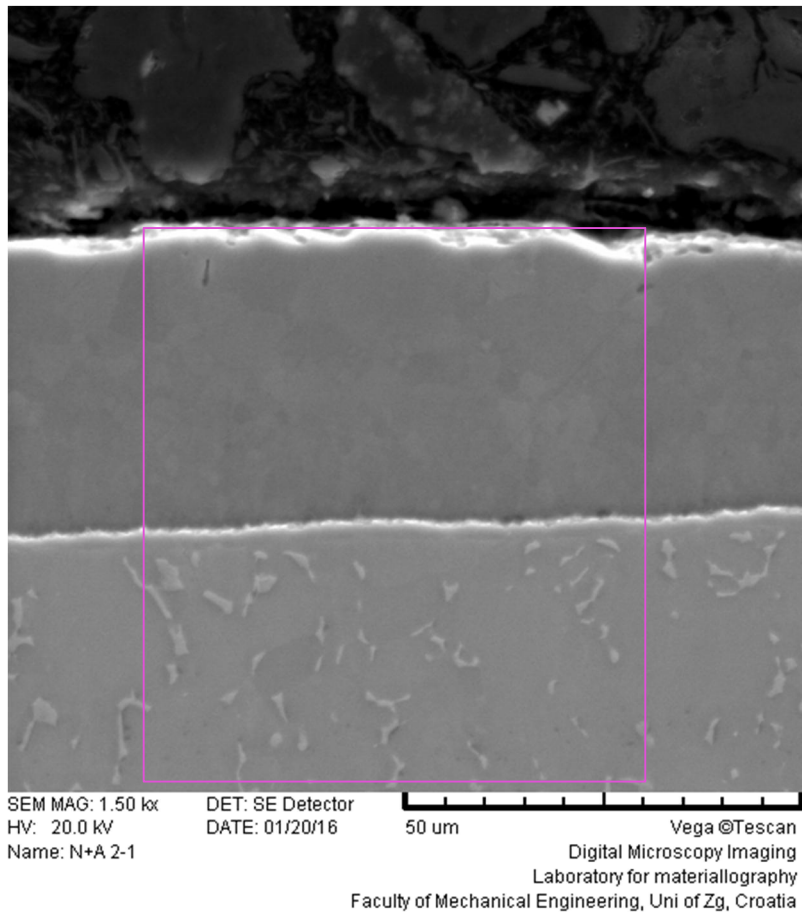
Slika 65. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju



Slika 66. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom stanju



Slika 67. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju



Slika 68. Mikrostruktura (SEM) i EDS mapiranje poprečnog presjeka uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju

Na površinama svih aluminiziranih uzoraka (bilo zasebnim postupkom ili u kombinaciji s nitriranjem) nastala je jasno vidljiva zona spojeva debljine oko 45 μm (slike 65, 67 i 68). Niti elektronska mikroskopija ne otkriva postojanje difuzijske zone, ali je zato ova metoda potvrdila kompaktnu vezu zone spojeva s osnovnim materijalom bez vidljivog poroziteta i delaminacije nastalog sloja. U rubnom sloju uzorka koji je samo nitriran (slika 66) nije niti elektronskom mikroskopijom bilo moguće prepoznati neki specifični sloj – unatoč povećanju od čak 13650 puta.

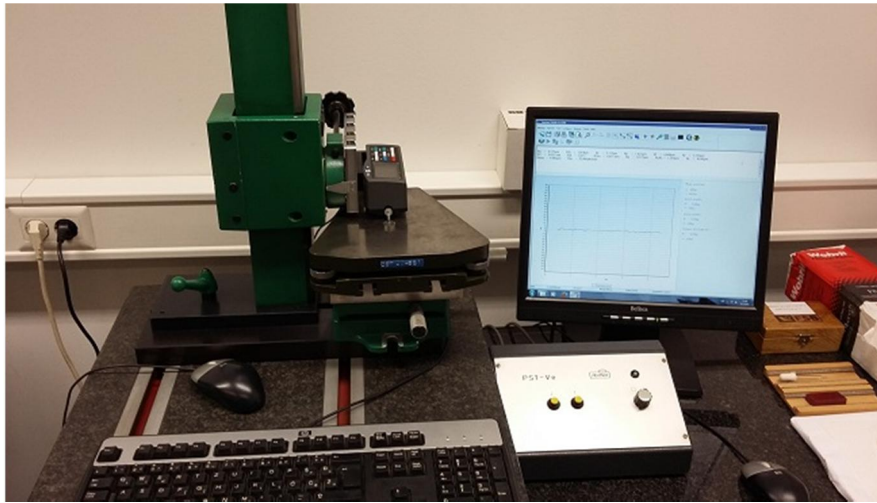
EDS mapiranje poprečnih presjeka uzoraka daje zanimljiv uvid u raspored elemenata po dubini. Kod uzorka u osnovnom stanju (slika 64) raspored elemenata je ujednačen po cijelom presjeku, s dominantnim udjelom titana te manjim udjelima aluminijske i vanadijske. Kod svih aluminiziranih uzoraka (slike 65, 67 i 68) jasno je vidljiva granica između rubnog sloja u kojemu je dominantni element upravo aluminij i osnovnog materijala gdje je dominantni element titan. Difuzijska priroda nastanka kompaktnih slojeva zone spojeva očituje se uglavnom u zastupljenosti titana i djelomice vanadijske u toj zoni koji su ondje migrirali iz inicijalne površine osnovnog materijala. Oštra granica između difuzijske prevlake i osnovnog materijala potvrđuje vizualnu ocjenu nepostojanja difuzijske zone aluminijske između ta dva zasebna sloja, što još zornije prikazuju i rezultati linijske EDS analize (prilog 2). U rubnom sloju samo nitriranog uzorka (slika 66), iako udjelom skroman, dušik se ravnomjerno rasporedio po poprečnom presjeku dok je u slučaju *duplex* postupaka (slike 67 i 68), neovisno o redosljedu obrada, dušik prisutan i u nešto dubljim slojevima. Ova je pojava izraženija u slučaju kada je nitriranje prethodilo aluminiziranju.

Zaključke po pitanju rasprostranjenosti dušika po poprečnom presjeku uzoraka temeljem EDS metode ipak treba uzeti s dozom opreza. Iskustveno, pri pokušajima detekcije udjelima slabo prisutnog elementa poput dušika postoji mogućnost zamjene takvog elementa nekim drugim elementom koji mu je po signalu blizak. Za navedene slučajeve, pouzdanija je ranije opisana GDOES analiza.

7.5. Analiza hrapavosti uzoraka

Ispitivanje hrapavosti površina uzoraka prije i nakon provedbe postupaka inženjerstva površina provedeno je kontaktnom metodom primjenom uređaja s ticalom *Time TR220* (slika 69) u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina, Fakulteta strojarstva i brodogradnje,

Sveučilišta u Zagrebu prema normama ISO 4288:1996, ISO 4287:1997 i ISO 3274:1996 [156-158].



Slika 69. Time TR220 – uređaj za mjerenje hrapavosti

Na svakom uzorku svakoga stanja mjerenje parametara hrapavosti površina provedeno je na čak 6 paralelnih profila hrapavosti, uz sljedeće parametre:

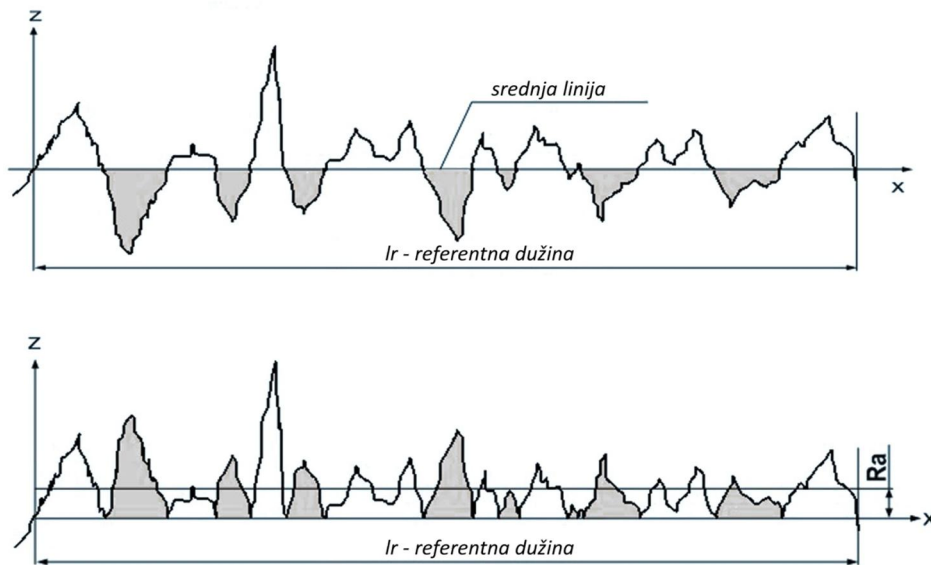
Gaussov filtar: $\lambda_c = 0,25$ mm ili $\lambda_c = 0,8$ mm

Radijus ticala: $r = 5$ μm

Duljina ocjenjivanja: $l_n = 1,25$ mm ili $l_n = 4,0$ mm.

Cilj ovih mjerenja bilo je prepoznati trendove promjena ključnih parametara hrapavosti površina, kako s primjenom pojedinačnih, tako i kombiniranih (*duplex*) postupaka inženjerstva površina primijenjenih na osnovnom materijalu legure Ti6Al4V ELI. Kako bi se isključili utjecaji nesavršenosti pojedinačnih uzoraka, promjene su praćene na istom uzorku za svako stanje po principu prije i poslije obrade.

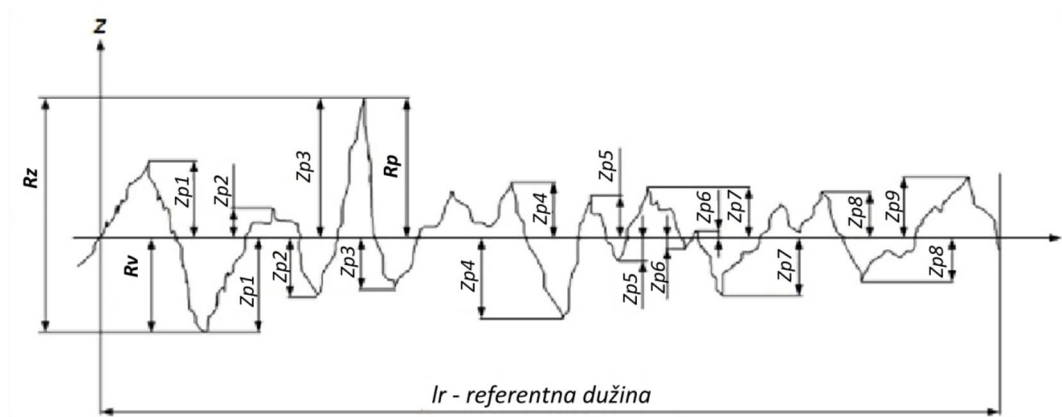
Osnovni parametar hrapavosti na koji se velika većina znanstvenih publikacija referira jest parametar R_a , tj. srednje aritmetičko odstupanje apsolutne vrijednosti ordinate na profilu hrapavosti unutar referentne dužine l_r (slika 70).



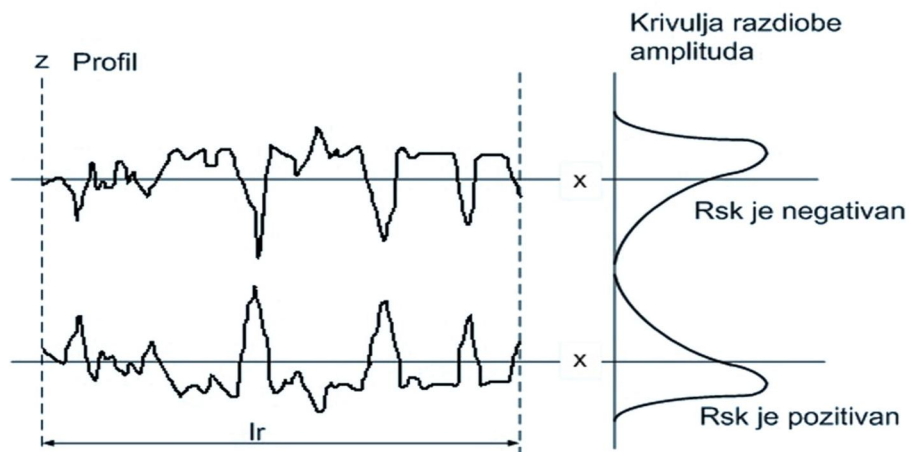
Slika 70. Srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosti R_a [158]

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 su u ovoj analizi hrapavosti površina uzoraka uključeni i parametri R_p , R_v , R_z i R_{sk} (slike 71 i 72):

- R_p je najveća visina vrha profila hrapavosti unutar referentne dužine l_r
- R_v je najveća dubina dola profila hrapavosti unutar referentne dužine l_r
- R_z je suma visine najvećeg vrha profila i najveće dubine dola na profilu hrapavosti unutar referentne dužine l_r
- R_{sk} je koeficijent asimetrije profila hrapavosti unutar referentne dužine l_r

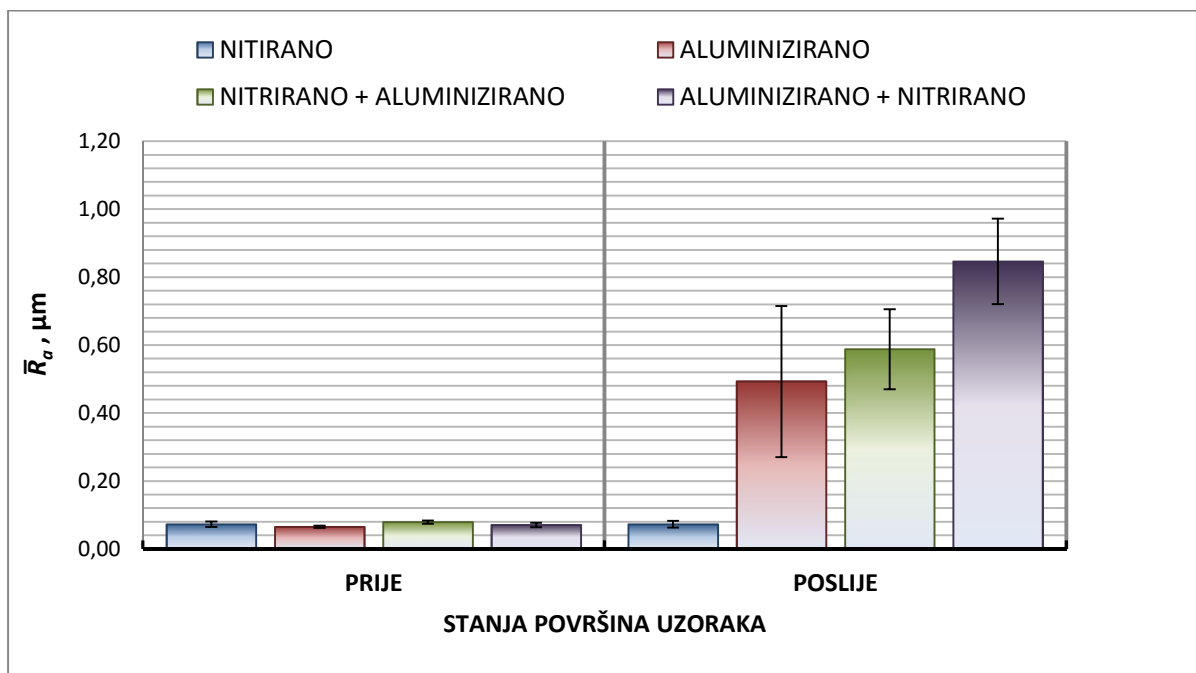


Slika 71. Amplitudni parametri hrapavosti R_p , R_v i R_z [158]



Slika 72. Koeficijent asimetrije profila R_{sk} [158]

Prema izmjerenim vrijednostima tablično prikazanima u prilogu 3 srednje vrijednosti parametara R_a , R_p , R_v i R_z predočene su histogramski na slikama 73-76 radi lakše komparacije. Valja primijetiti kako su u polaznom stanju svi uzorci jednoliko obrađeni bez značajnih odstupanja. Razina kvalitete površine pripremljenih uzoraka spada u kategoriju N 6 koja je uobičajeno posljedica *super fini*š obrade.

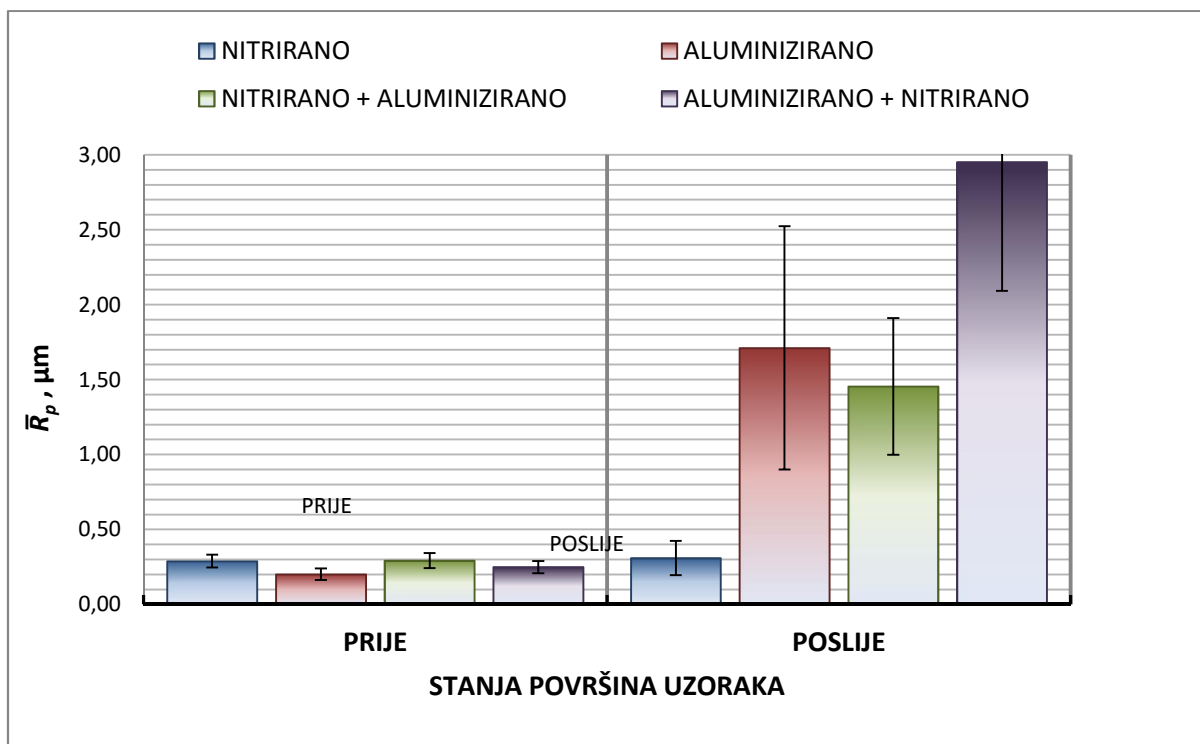


Slika 73. Srednje vrijednosti parametra R_a prije i nakon obrade površina uzoraka

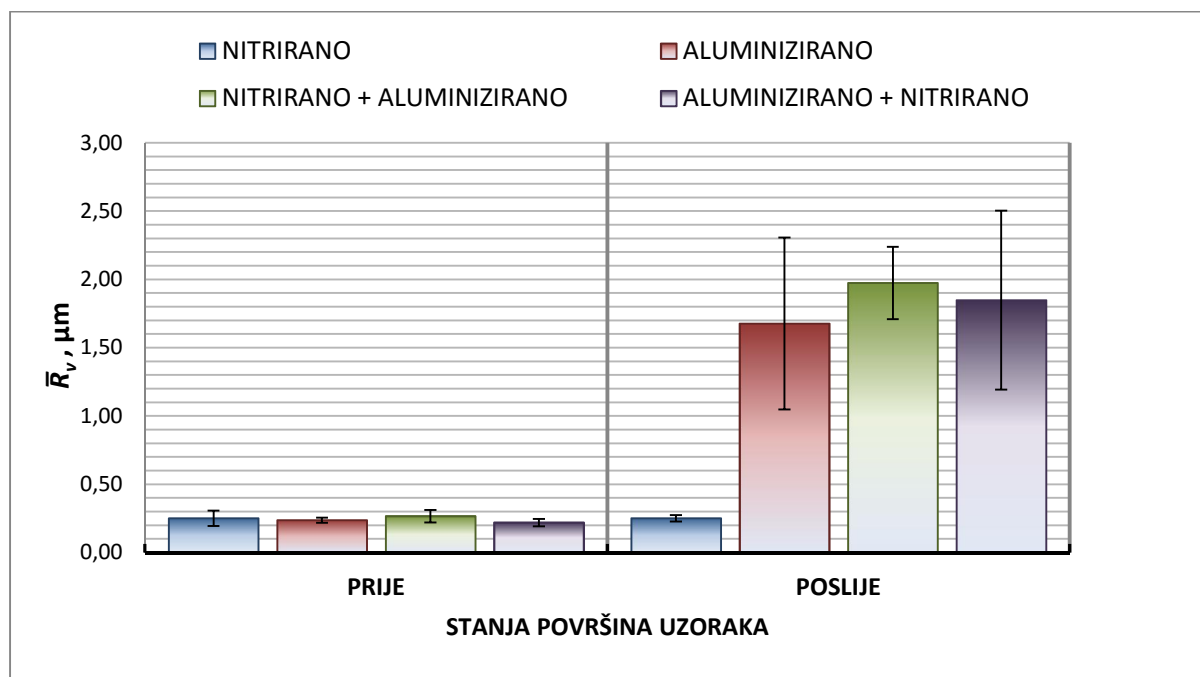
Po provedbi samo ionskog nitriranja parametar R_a ostao je praktički nepromijenjen, što govori u prilog izostalome nastanku zone spojeva izraženog poroziteta primjenom ove tehnologije. Zamjetan je značajan porast vrijednosti parametra R_a primjenom postupka aluminiziranja u praškastom mediju, bilo da se radi o zasebnom postupku ili njegovoj kombinaciji s ionskim nitriranjem. Najveći je porast hrapavosti, odnosno vrijednosti R_a zabilježen kod uzorka koji je aluminiziran pa nitriran.

Sam parametar R_a je adekvatan indikator promjene općeg stanja hrapavosti površina, ali ne govori ništa o prirodi tih promjena, odnosno ne otkriva mijenja li se hrapavost površina na račun rasta vrhova ili produbljivanja dolova profila. Iz tog je razloga nužno proširiti analizu i na ostale parametre – prvenstveno R_p i R_v .

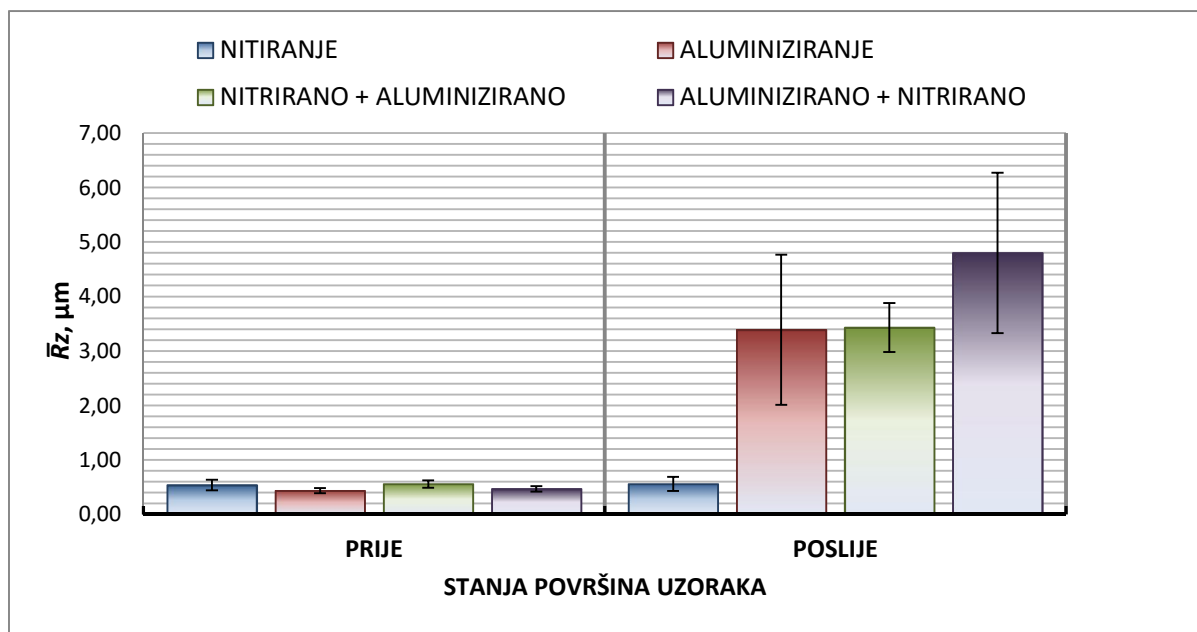
Srednje vrijednosti parametara hrapavosti R_p , R_v i R_z histogramski su prikazani na slikama 74-76 te otkrivaju više informacija o topografiji površina uzoraka. Iz svih navedenih parametara i dalje je jasno kako samim ionskim nitriranjem ne dolazi do značajnijih promjena na površinama uzoraka, dok se za ostala stanja može iščitati dominantni utjecaj aluminiziranja na rast vrhova/dolova, odnosno na opću promjenu hrapavosti površina.



Slika 74. Srednje vrijednosti parametra R_p prije i nakon obrade površina uzoraka



Slika 75. Srednje vrijednosti parametra R_v prije i nakon obrade površina uzoraka



Slika 76. Srednje vrijednosti parametra R_z prije i nakon obrade površina uzoraka

Sa slika 74-76 ponajprije valja primijetiti kako se profil hrapavosti (ondje gdje se promijenio) mijenjao i na račun rasta vrhova i na račun produbljivanja dolova. Površine uzoraka u samo nitriranom stanju ostale su bez promjene i s gledišta R_p , R_v i R_z parametara hrapavosti profila. Za površine uzoraka koji su aluminizirani i aluminizirani pa nitrirani profil hrapavosti je gotovo simetričan s podjednakim vrijednostima visine vrhova i dubine dolova. To potvrđuje i faktor hrapavosti R_z . Uzorak čija je površina aluminizirana, a potom nitrirana u ovoj analizi donekle odskake od ostalih obrađenih uzoraka. Naime, na površini u navedenom stanju zabilježena je izraženija visina vrhova profila u odnosu na aluminizirano i nitrirano pa aluminizirano stanje, dok je dubina dolova za sva tri stanja podjednakih vrijednosti (~ 1,8 µm).

Objašnjenje zbog čega dolazi do rasta vrhova profila hrapavosti na površinama uzoraka koji su aluminizirani, nitrirani pa aluminizirani te posebice kod aluminiziranog pa nitriranog uzorka može se tumačiti sljedećim mehanizmima:

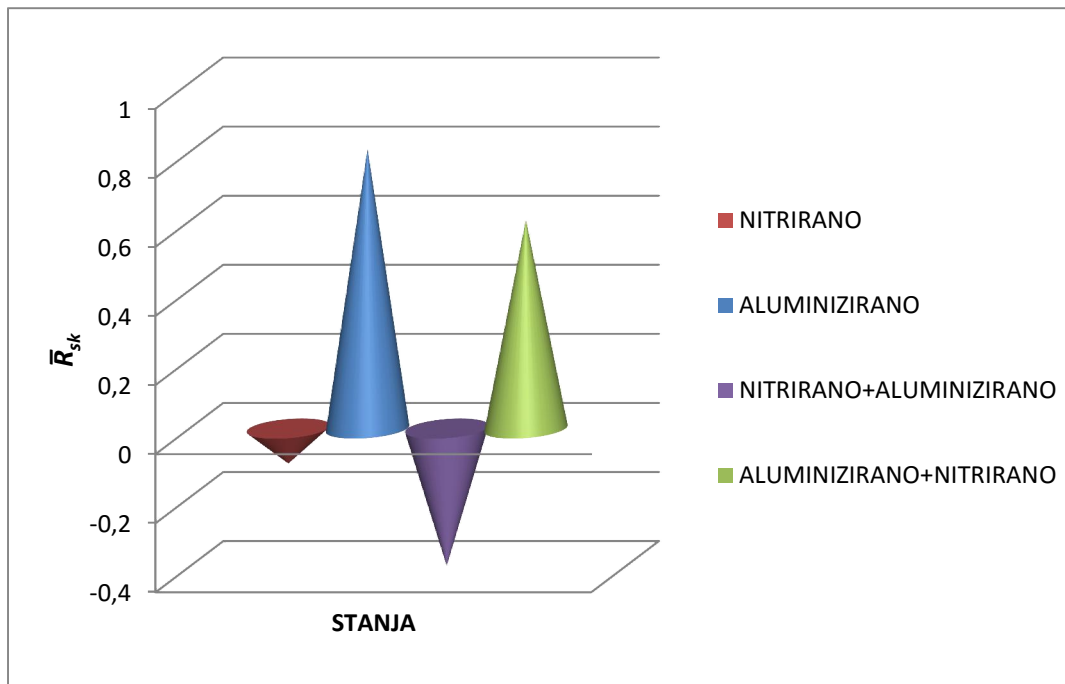
- zbog prirode postupka, za očekivati je kako se uslijed aluminiziranja na površinama uzoraka razvija zona spojeva i to spojeva koji nisu homogeno raspoređeni po obrađivanoj površini

- prilikom ionskog nitriranja plazma kao nositelj dušika teško može ući u pore nastale prethodnim aluminiziranjem te se novi spojevi talože primarno na izraženijim vrhovima profila
- uslijed nitriranja, nehomogenosti na prethodno aluminiziranim površinama uzrokuju i nehomogeni rast i raspored površinskih nitrida
- vrhovi profila uzoraka koji ulaze u obradu ionskim nitriranjem mogu biti manje izloženi djelovanju *sputteringa*, odnosno ionskog čišćenja
- ionsko čišćenje također utječe na povećanje hrapavosti (R_a) i zbog različite reakcije pojedinih površinskih faza na bombardiranje ionima.

U slučaju zabilježenih najvećih dubina dolova profila, razlike između pojedinih stanja mnogo su slabije izražene (izuzev samo nitriranog uzorka kod kojega ionako nema značajnijih promjena parametara hrapavosti). Osim ranije spomenutog sporadičnog rasta vrhova profila na račun nehomogenog rasporeda faza na površini uzoraka uslijed aluminiziranja, u odnosu na polazno stanje evidentno je kako je i dubina dolova na svim aluminiziranim uzorcima porasla. Osnovni razlozi za takvu promjenu mogu biti sljedeći:

- reakcija površine uzoraka sa klorom koji se oslobađa iz praha aktivatora uslijed aluminiziranja
- rast zone spojeva koji osim što mjestimično uzrokuje izraženiji rast vrhova profila, mjestimično ostavlja i nepopunjene pore u rubnom sloju, odnosno pore nisu nastale nekim mehanizmom oštećivanja površine već su to lokacije koje je u svom rastu novi površinski sloj zaobišao.

Koeficijent asimetrije profila R_{sk} pod izraženim je utjecajem izoliranih vrhova i/ili dolova i promotri li se predznak njegovih vrijednosti unutar svake referentne dužine l_r , moguće je dobiti dodatni uvid u uređenost novonastalih rubnih slojeva obrađenih uzoraka (slika 77).



Slika 77. Srednje vrijednosti parametra \bar{R}_{sk} obrađenih površina uzoraka

Na slici 77 dan je pregled srednjih vrijednosti koeficijenta asimetrije profila R_{sk} za svako od novonastalih stanja obrađenih površina uzoraka. Ovaj parametar daje bolju predodžbu o stanju površina uzoraka te svojim iznosom, a ponajviše predznakom ukazuje na to koliko su izraženi (utjecajni) ekstremi u profilu hrapavosti na obrađivanoj referentnoj dužini te radi li se o ekstremima pretežno u vidu vrhova ili dolova. Ukoliko je \bar{R}_{sk} negativan ekstremi su izraženi u obliku dolova, a u slučaju pozitivnog predznaka \bar{R}_{sk} ekstremi su izraženi kao vrhovi. Prema očekivanjima, u nitriranom stanju na površini uzoraka intenzitet ekstrema je izrazito mali i po smjeru negativan. Negativan predznak u ovom slučaju je logičan zbog neravnina koje su posljedica ionskog čišćenja i rezultirajućeg blagog oštećivanja površine. Negativna vrijednost \bar{R}_{sk} zabilježena je i u slučaju površine koja je nitrirana pa aluminizirana, što može biti posljedica djelovanja klora iz aktivatora u procesu aluminiziranja u prethodno nastalim porama. Za ostala dva stanja ekstremi su izraženi u vidu vrhova profila.

S gledišta implantata uske i duboke pore nisu poželjne jer u njih stanice i proteini nošeni tjelesnim tekućinama ne mogu doprijeti. Ako i dođe do razmještanja stanica u takve pore, one nemaju mogućnost međusobne koordinacije u izgradnji nove kosti. Površine koje nisu visokog stupnja urednosti, odnosno površine bez izražene usmjerenosti omogućavaju različite pravce rasporeda stanica. Povećanje hrapavosti (R_a) do određene mjere načelno ima pozitivnih efekata na rast tkiva na površinama odgovarajućih sintetskih materijala. Iako je

parametar R_a nakon aluminiziranja i obje varijante *duplex* postupaka porastao (što je prema analizi niza studija iz poglavlja 5.2. ovoga rada u ovim rasponima izmjerenih vrijednostima i poželjno), parametar R_p i što je još bitnije parametar R_v nisu dosegli vrijednosti koje bi mogle onemogućiti adheziju ili međusobnu komunikaciju stanica na obrađenim površinama. Kod jače izražene hrapavosti stanice šire značajno više filopodija kako bi se uhvatile za podlogu. Pretpostavka je kako stanice reagiraju na širu sliku svojeg okruženja te da nisu u svojoj aktivnosti ograničene tek na fokalne točke kontakta s površinama. Zabilježeno je i kako premještanje reda veličine hrapavosti iz nano- u mikro-područje poboljšava adsorpciju proteina (fibronektina) nužnih za daljnje oseointegrativne procese, dok osteoblasti, dodatno, na takvim površinama stvaraju povoljnije osteogeno okruženje [15, 159, 160].

U svjetlu analiziranih podataka o parametrima hrapavosti i njihovom usporedbom sa snimkama napravljenim elektronskom mikroskopijom, površine (izuzev samo nitriranog uzorka) imaju sličnosti s površinama koje su toplinski naštrcane prahom izrazito finih čestica i bez ikakvih očitih karakteristika koje bi mogle spriječiti adheziju stanica ili njihovo moguće povezivanje na spomenutim površinama. Dapače, ovako obrađene površine nude više razina nepravilnosti na i oko kojih stanice mogu imati adekvatno mehaničko uporište, a bez izolacije od susjednih stanica. Razlika u odnosu na toplinsko naštrcavanje površina je izražena kompaktnost kontinuiranog spoja difuzijskih prevlaka dobivenih postupcima u sklopu ovog istraživanja.

7.6. Mjerenje kuta kvašenja i utvrđivanje slobodne površinske energije

Kako bi se pristupilo određivanju slobodne površinske energije na uzorcima titanove legure Ti6Al4V ELI u osnovnom stanju te u obrađenim stanjima postupcima aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja, bilo zasebno ili primjenom *duplex* postupaka uz zamjenu redosljeda obrada, potrebno je bilo prvo provesti utvrđivanje kuta kvašenja (još nazivanog i kontaktnim kutom). Ovo ispitivanje provedeno je na Katedri za tiskovne forme, Grafičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Za mjerenje kuta kvašenja korištena je metoda poznata kao *Sessile drop test* (metoda viseće kapi) primjenom goniometara *Dataphysics OCA30* (slika 78) sastavljenog od stolića za uzorke s automatskim upravljanjem pomaka uzoraka u smjeru osi x i y, optičkog mjernog sustava s CCD kamerom te jedinice za automatsko doziranje tekućina. Spomenuti uređaj

programsku podršku ima u programskom paketu SCA20 putem čijeg sučelja se upravlja pomakom uzoraka, doziranjem odabranih tekućina te u konačnici digitaliziranje snimaka i obrade snimljenog sadržaja.



Slika 78. Uredaj za ispitivanje kuta kvašenja *Dataphysics OCA30*

Metoda viseće kapi (*Sessile drop test* ili *Sessile drop method*) je metoda utvrđivanja kuta kvašenja i slobodne površinske energije čvrstih površina. Polaganjem kapljica poznatog i konstantnog volumena od $0,001 \text{ mm}^3$ na površine uzoraka uz poznavanje površinske energije referentnih tekućina, određivanjem oblika kapljica na površinama uzoraka i mjerenjem kuta kvašenja, moguće je izračunati slobodnu površinsku energiju čvrstih površina uzoraka. Zbog specifičnih polarnih karakteristika bilo koje od tekućina, za utvrđivanje slobodne površinske energije čvrstih uzoraka nije dovoljno izvršiti mjerenje kuta kvašenja s tek jednom tekućinom, već je praksa da se mjerenje obavi s minimalno tri različite referentne tekućine: jednom izraženo polarnom (destilirana voda), jednom izraženo nepolarnom (dijodmetan) i jednom umjereno polarnom (glicerol). Tek je mjerenjem kuta kvašenja sa sve tri navedene tekućine moguće isključiti utjecaj samih polarnih karakteristika tekućina (tablica 12) i utvrditi slobodnu površinsku energiju kao intrinzično svojstvo površina ispitivanih uzoraka.

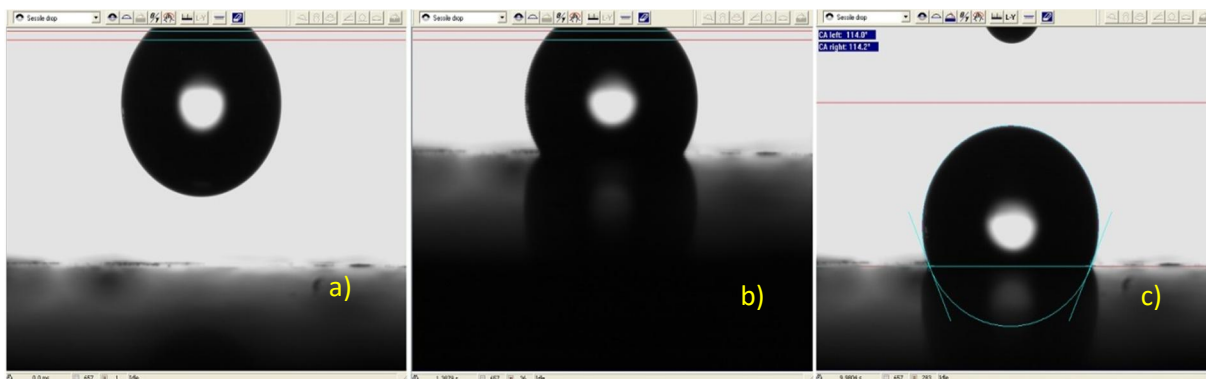
Slobodna površinska energija je pojava koja se javlja kao posljedica privlačnih sila koje djeluju između atoma i molekula. Teoretski, svaka čestica koja je sastavni dio mase neke čvrste tvari okružena je istovrsnim česticama, a sile međusobnog djelovanja svih susjednih

čestica su jednake po iznosu no suprotnog smjera te se kompenziraju i njihova rezultantna sila jednaka je nuli. Čestice na granici faza (primjerice na površini čvrstog materijala) ne mogu u potpunosti kompenzirati sile međudjelovanja, već su te sile kompenzirane tek djelomično i u smjeru čestica ispod same čvrste površine. Suvišak energije površinskog sloja tvari u usporedbi s energijom čestica u unutrašnjosti iste tvari naziva se površinskom energijom. Logikom kako u prirodi sve teži stanju niže energije, za zaključiti je da istome teži i slobodna površinska energija nekog sustava. Tako će i tekućina tim bolje kvasiti površinu neke čvrste tvari što joj više time smanjuje suvišak energije površinskog sloja. Drugim riječima, što je površinska napetost tekuće faze manja u odnosu na površinsku napetost čvrste faze i kut kvašenja će biti manjeg iznosa [161].

Tablica 12. Polarne karakteristike površinske napetosti referentnih tekućina [161]

| Referentne tekućine | Površinska napetost (uk.), mN/m | Disperzna komponenta, mN/m | Polarna komponenta, mN/m | Autor vrijednosti površinske napetosti |
|--------------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------|--|
| Destilirana voda | 72,8 | 21,8 | 51 | Ström et al. |
| Glicerol (99,5 %) | 63,4 | 37 | 26,4 | Ström et al. |
| Dijodmetan (99 %) | 50,8 | 50,8 | 0 | Ström et al. |

Na uzorcima svakog od navedenih stanja, sa svakom od spomenutih tekućina provedeno je mjerenje kuta kvašenja (slika 79). Mjerenje je na svakom uzorku i za svaku tekućinu provedeno 10 puta. Po doziranju kapljice (svake od referentnih tekućina) volumena 0,001 mm³ i prvog kontakta kapljice s površinom uzorka započelo je snimanje videa od 25 slika u sekundi CCD kamerom u trajanju od 20-ak sekundi.

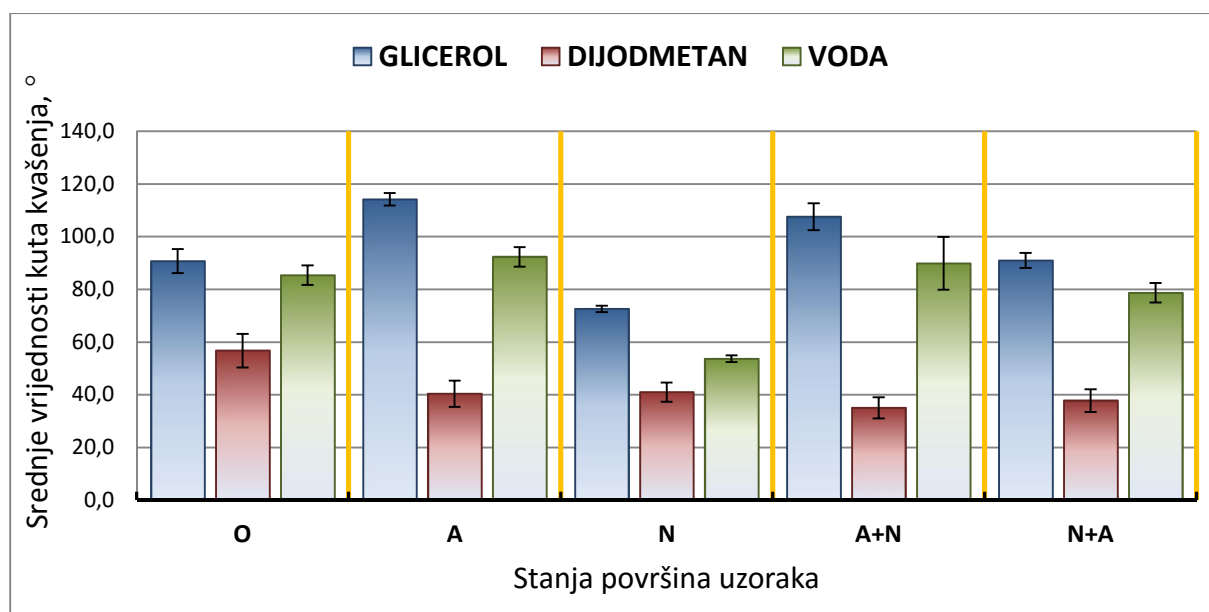


Slika 79. Prikaz karakterističnih faza kapljice referentne tekućine (glicerol) pri mjerenju kuta kvašenja: a) doziranje, b) kontakt kapljice s površinom uzorka, c) trenutak mjerenja kuta kvašenja

Nakon snimanja ponašanja svake pojedinačne kapljice svih referentnih tekućina na svakom od uzoraka pristupilo se analizi snimljenog sadržaja. Na svakoj je snimci trenutak kontakta kapljice s površinom uzorka označen kao početak, a mjerenje kuta kvašenja je uvijek izvršeno po prolasku istog vremena (otprilike 10 sekundi) od kontakta i odvajanja kapljice od igle dozatora. Držanje tog strogo definiranog vremenskog intervala bitno je iz razloga što kapljice različitih tekućina na različitim površinama konstantno mijenjaju svoju geometriju i na ovaj su način uvjeti mjerenja uvijek bili jednaki i ponovljivi. U desetoj sekundi svake snimke utvrđen je kut kvašenja površina uzorka dvjema metodama: aproksimacijom geometrije kapljice krivulji elipse te *Laplace-Young* prilagodbom. Od vrijednosti dobivenih primjenom obje metoda (čije izračune obavlja ranije spomenuti programski paket), za izračun srednjih vrijednosti kutova kvašenja odabrani su oni s manjom greškom. Sve utvrđene vrijednosti kutova kvašenja nalaze se u prilogu 4, a srednje vrijednosti za daljnju analizu dane su u tablici 13.

Tablica 13. Srednje vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja referentnim tekućinama na uzorcima površina svih stanja obrade

| STANJE UZORKA | Kut kvašenja, $\bar{\theta}$, ° | | |
|-------------------------|----------------------------------|------------|------------------|
| | Glicerol | Dijodmetan | Destilirana voda |
| OSNOVNO | 90,742 | 56,758 | 85,393 |
| ALUMINIZIRANO | 114,16 | 40,682 | 92,335 |
| NITRIRANO | 72,602 | 40,962 | 53,669 |
| ALUMINIZIRANO+NITRIRANO | 107,56 | 35,021 | 89,857 |
| NITRIRANO+ALUMINIZIRANO | 90,949 | 37,771 | 78,698 |



Slika 80. Usporedba srednjih vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja referentnim tekućinama na uzorcima svih stanja obrade površina

Sve srednje vrijednosti kutova kvašenja iz tablice 13 (histogramski prikazanih na slici 80) dobivene su primjenom *Laplace-Young* prilagodbe jer je ona rezultirala uvjerljivo najmanjom pogreškom pri izračunu pojedinačnih kutova.

Do sada je već nekoliko puta spomenuto kako na veličinu kontaktnog kuta utječe slobodna površinska energija triju faza (čvrste, tekuće i plinovite), a njihova međuzavisnost prikazuje se Laplace-Youngovom jednadžbom [161]:

$$\sigma_s = \gamma_{SL} + \sigma_l \cos \theta \quad (4)$$

gdje su σ_s površinska napetost čvrste tvari, γ_{SL} međufazna napetost između čvrste tvari i tekućine, σ_l površinska napetost tekućine, θ kontaktni kut. Utjecaj plinovite faze u ovom izrazu djeluje kao sastavni dio površinske napetosti tekućine σ_l . Određivanje slobodne površinske energije te njezinih komponenata provodi se indirektno mjerenjem kontaktnog kuta između tekućine poznate slobodne površinske energije i čvrste površine ispitivanog uzorka. Kako se u ovom konkretnom slučaju ne radi o površinama koje (sve) svojom hrapavosti odgovaraju izrazito glatkim površinama, već tekuća faza dolazi u dodir i s čvrstom podlogom, ali i s prazninama koje sadrže plinovitu fazu, za određivanje slobodne površinske energije primijenjena je OWRK metoda (Owens, Wendt, Rabel i Kaeble metoda) [161].

Površinska napetost σ svake faze se može rastaviti na polarnu σ^P i disperznu σ^D komponentu površinske napetosti [161]:

$$\sigma = \sigma^P + \sigma^D \quad (5)$$

Owens i Wendt, uvrštavaju jednadžbu za površinsku napetost (5) u Laplace-Youngovu jednadžbu (4), uz sljedeću jednakost za međufaznu napetost sustava čvrsto-tekuće (γ_{SL}):

$$\gamma_{SL} = \sigma_l + \sigma_s - 2 \sqrt{\sigma_l^D \sigma_s^D} - 2 \sqrt{\sigma_l^P \sigma_s^P} \quad (6)$$

gdje je σ_l površinska napetost tekuće faze, σ_s površinska napetost krute faze, σ^D disperzna komponenta, a σ^P polarna komponenta površinske napetosti. Uvrštavanjem jednadžbi (5) i (6) u (4) moguće je doći do izraza za izračunavanje kuta kvašenja za neki poznati sustav površina čemu je doprinio Kaeble kombiniranjem više tekućina, a Rabel izrazom za određivanje polarne i disperzne komponente površinske napetosti [161-163]:

$$\frac{(1+\cos \theta) \sigma_s}{2\sqrt{\sigma_s^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D} \quad (7)$$

gdje je σ_s površinska napetost krute faze, σ_l površinska napetost tekuće faze, a σ^D disperzna komponenta površinske napetosti, σ^P polarna komponenta površinske napetosti.

Temeljem srednjih vrijednosti kutova kvašenja svih navedenih referentnih tekućina, programski paket vrši navedene proračune i daje konačne vrijednosti slobodnih površinskih energija i njenih komponenata za uzorke svih ispitivanih stanja (tablica 14).

Tablica 14. Rezultati analize slobodne površinske energije uzoraka

| STANJE UZORKA | SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA, mN/m | DISPERZNA KOMPONENTA, mN/m | POLARNA KOMPONENTA, mN/m |
|------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------------|
| OSNOVNO | 27,57 | 24,3 | 3,27 |
| ALUMINIZIRANO | 26,59 | 26,2 | 0,38 |
| NITRIRANO | 44,3 | 29,12 | 15,18 |
| ALUMINIZIRANO + NITRIRANO | 29,85 | 29,35 | 0,5 |
| NITRIRANO + ALUMINIZIRANO | 33,73 | 30,51 | 3,22 |

Obzirom na podatke u tablici 14, a u funkciji promicanja oseointegracije valja posebnu pozornost dati vrijednostima pojedinačnih komponenata slobodnih površinskih energija uzoraka u svim stanjima obrade. Povećanjem polarne komponente slobodne površinske energije povećava se i inicijalno pričvršćivanje stanica te njihovo širenje po takvim površinama. S druge strane, serumski proteini poput fibronektina i fibrinogena (nužnih u inicijaciji oseointegracije) imaju snažno izraženi afinitet spram hidrofobnih površina, odnosno onih površina koje karakterizira čim viši relativni udio disperzne komponente slobodne površinske energije [16, 164-166]. Preklapanjem navedenih spoznaja i podataka sadržanih u tablici 14, za zaključiti je kako bi s gledišta ovog ispitivanja najbolji efekt na adheziju i proliferaciju osteogenih stanica imale upravo nitrirane površine uzoraka legure Ti6Al4V ELI. *Duplex* postupak nitriranja i posljedičnog aluminiziranja zadržao bi polarnu komponentu slobodne površinske energije na razini osnovnog, neobrađenog stanja, dok bi svi ostali

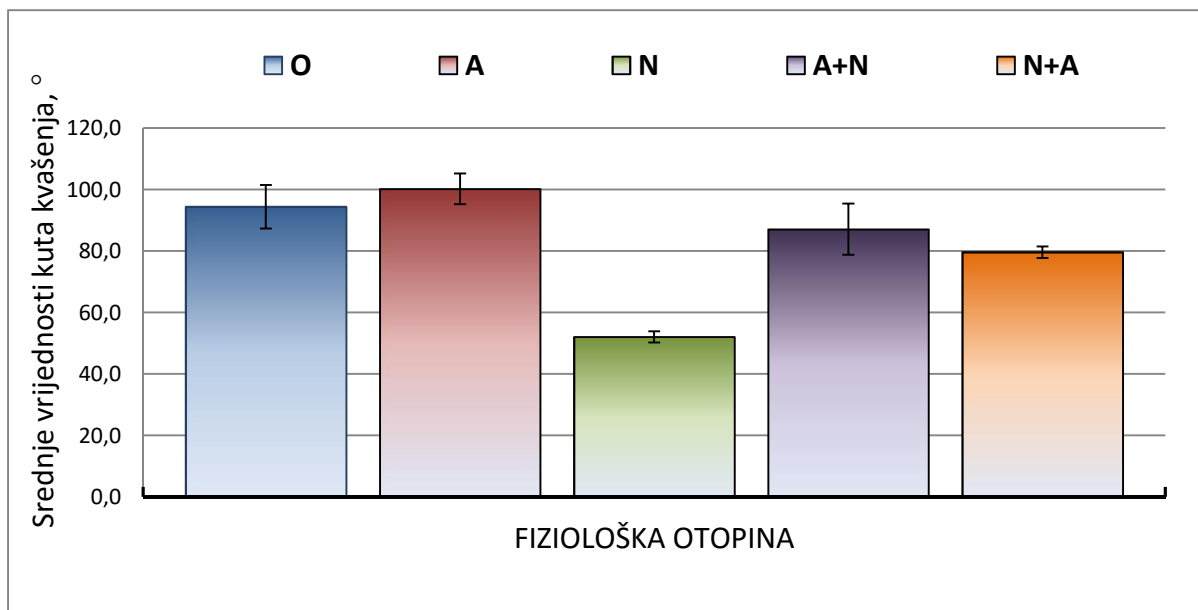
postupci tu vrijednost znatno degradirali. Prema istraživanjima koja snažno zagovaraju povećanje disperzne komponente slobodne površinske energije kao ključno za ostvarenje čim brže inicijacije oseointegracije (na račun povećanog afiniteta određenih serumskih proteina na hidrofobnim površinama), dobar izbor bila bi oba *duplex* postupka [16, 84]. Prednost između provedenih *duplex* postupaka imao bi postupak nitriranja i naknadnog aluminiziranja jer je kod njega uz povećanje disperzne komponente slobodne površinske energije ujedno očuvan iznos polarne komponente na razini osnovnog materijala (legure Ti6Al4V ELI).

Iako je u usporedbi utjecaja hrapavosti i komponenata slobodne površinske energije na adheziju i proliferaciju stanica, polarna komponenta površinske energije ocijenjena kao dominantni faktor [164], u narednim istraživanjima valjalo bi mijenjati R_a za ista stanja uzoraka i vidjeti koliko hrapavost u slučaju ovih površina utječe na polarnu komponentu površinske energije.

U prethodnom su koraku primijenjene referentne tekućine i utvrđene srednje vrijednosti kutova kvašenja dovele do podataka o slobodnim površinskim energijama površina uzoraka kao njihovog intrinzičnog svojstva. U nastavku ispitivanja, kut kvašenja je određen primjenom fiziološke otopine (0,9 % NaCl), kako bi se utvrdilo ponašanje površina uzoraka (hidrofilno / hidrofobno) u kontaktu s konkretnim medijem sličnim tjelesnim tekućinama (tablica 15 i slika 81).

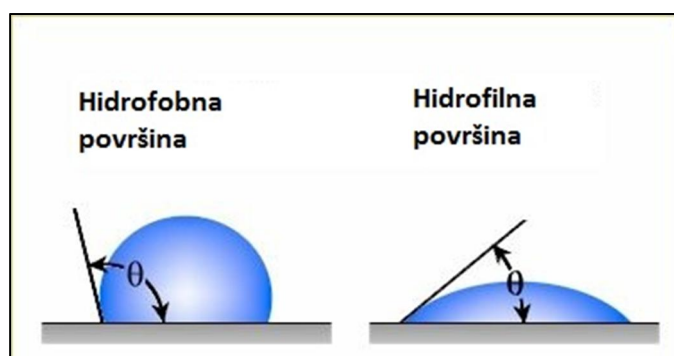
Tablica 15. Srednje vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja fiziološkom tekućinom na uzorcima površina svih stanja obrade

| STANJE UZORKA | Kut kvašenja, $\bar{\theta}$, ° |
|----------------------------------|----------------------------------|
| | Fiziološka otopina (0,9 % NaCl) |
| OSNOVNO | 94,511 |
| ALUMINIZIRANO | 100,26 |
| NITRIRANO | 51,935 |
| ALUMINIZIRANO + NITRIRANO | 87,12 |
| NITRIRANO + ALUMINIZIRANO | 79,611 |



Slika 81. Usporedba srednjih vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja fiziološkom tekućinom na uzorcima svih stanja obrade površina

Kod visoko hidrofilnih površina, kontaktni kut kapljice i te površine se kreće između 0° i 30° , a u svim slučajevima kod kojih se kut kvašenja kreće do 90° površine se smatraju hidrofilnima prema toj tekućini i kvašenje tih površina je dobro. Kada kut kvašenja premašuje vrijednost od 90° , površine se smatraju hidrofobnima i kvašenje je u tom slučaju nepotpuno, a pri vrijednosti kuta kvašenja od 180° kvašenje je u potpunosti izostalo (slika 82).



Slika 82. Shematski prikaz kutova kvašenja u slučaju hidrofobne i hidrofilne površine [167]

Prema podacima iz tablice 15 (ili zornije sa slike 81), vidljivo je kako se kut kvašenja površine povećao nakon provedbe samog aluminiziranja u odnosu na osnovno stanje. Time se već ionako hidrofobna površina uzorka osnovnog stanja legure Ti6Al4V ELI učinila još

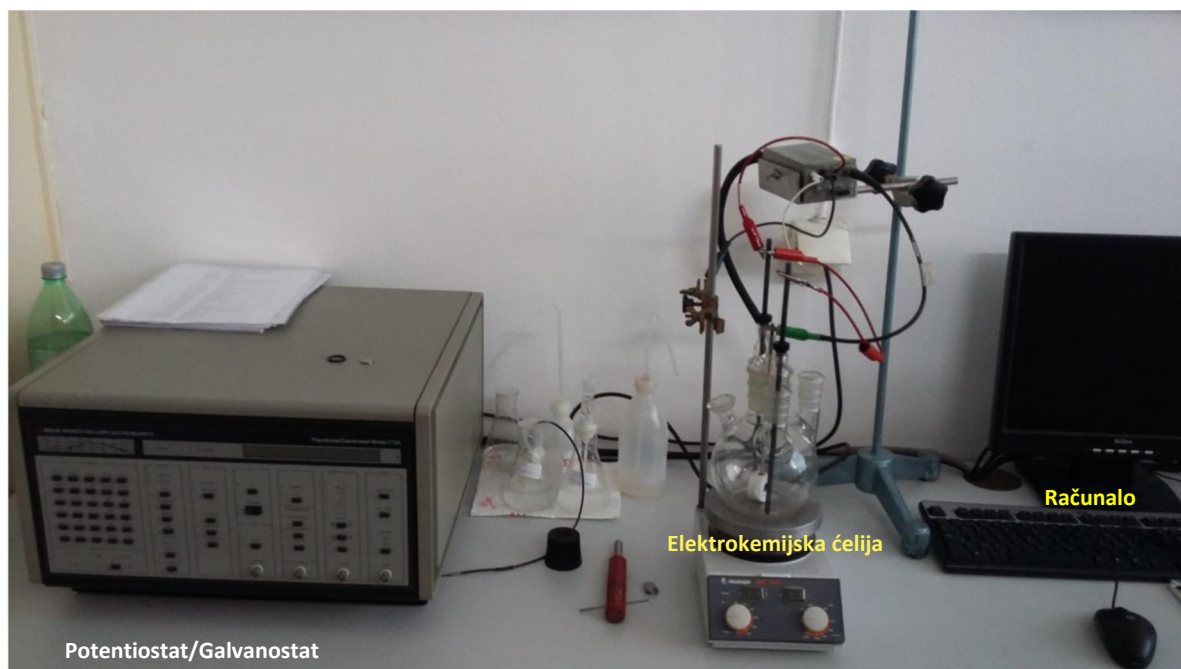
hidrofobnijom, odnosno kvašenje iste fiziološkom otopinom je dodatno otežano. Kombinacijom postupaka aluminiziranja i nitriranja (ovisno o redoslijedu), površine su se našle u domeni hidrofilnih površina s prihvatljivim kvašenjem u slučaju fiziološke otopine. To samo po sebi može biti dobar preduvjet za prijenos svih tvari na površinu implantata u biološkom okruženju potrebnih za pokretanje oseointegrativnih procesa (opisano u poglavlju 5.1.). Kut kvašenja je uvjerljivo najmanji u slučaju površina uzoraka koji su obrađeni samo ionskim nitriranjem, što znači da je i kvašenje takvih površina fiziološkom tekućinom daleko najbolje u usporedbi sa svim ostalim stanjima. Međutim, kada se u obzir uzmu sve navedene spoznaje iznesene u ovom poglavlju, optimalni izbor bile bi površine obrađene *duplex* postupcima od kojih bi blagu prednost imala obrada nitriranjem i naknadnim aluminiziranjem. Ovakvom obradom nastaju površine čija je polarna komponenta slobodne površinske energije ostala na razini one osnovnoga materijala (dokazano uspješne primjene u izradi implantata), uz istovremeno povećanje disperzne komponente koja odgovara proteinima (fibronektinu i fibrinogenu) koji iniciraju oseointegraciju. Uz sve navedeno, ove površine izložene fiziološkoj otopini pokazuju i hidrofilni karakter uz održavanje kuta kvašenja iznad 60 ° (a opet dovoljno ispod 90 °) što neki autori smatraju povoljnijim [16].

7.7. Ispitivanje korozijske postojanosti uzoraka

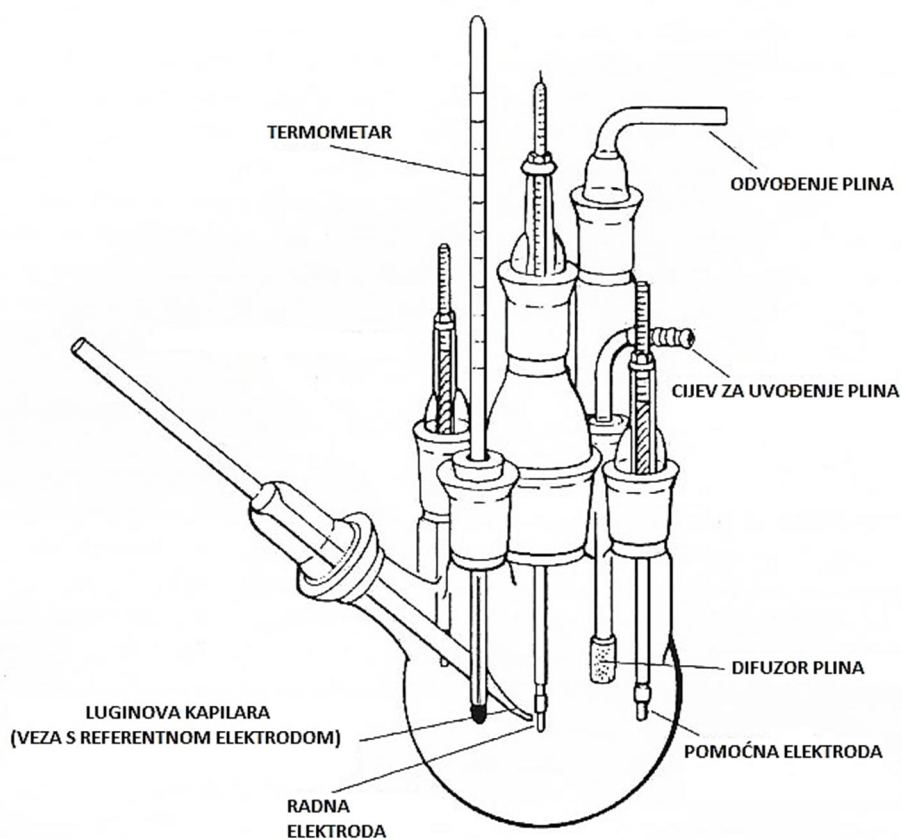
Danas je na raspolaganju veliki broj elektrokemijskih korozijskih ispitivanja od kojih sve redom imaju za cilj određivanje korozijskog potencijala, korozijske struje, sklonosti rupičastoj koroziji (ili *pitting*-u), oblika krivulje anodne polarizacije te parametara pasivnosti u odabranom elektrolitu. U ovom slučaju korozijsko ispitivanje provedeno je metodom cikličke polarizacije u fiziološkoj otopini (0,9 % NaCl) kao korozivnom mediju pri temperaturi od 37 °C. Navedeni parametri predstavljaju aproksimaciju uvjeta unutar ljudskog tijela i time se zapravo može govoriti o ispitivanju biokorozijskog ponašanja materijala. Ovo korozijsko ispitivanje provedeno je slijedom normi ASTM G5-94 [168] i ASTM G61-86 [169] u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.

Korozijsko ispitivanje uzoraka u osnovnom stanju te u ostalim stanjima pripreme površina aluminiziranjem, nitriranjem i *duplex* postupcima uz zamjenu redoslijeda aluminiziranja i nitriranja, provedeno je u standardnoj elektrokemijskoj ćeliji spojenoj na uređaj *Potentiostat/Galvanostat* model 273 EG&E koji upravlja vrijednostima potencijala i struja

upućenih na radnu elektrodu, te prikupljene odzive sustava elektroda prosljeđuje na obradu programskom paketu *SoftCorr III* na spojenom računalu (slike 83 i 84).



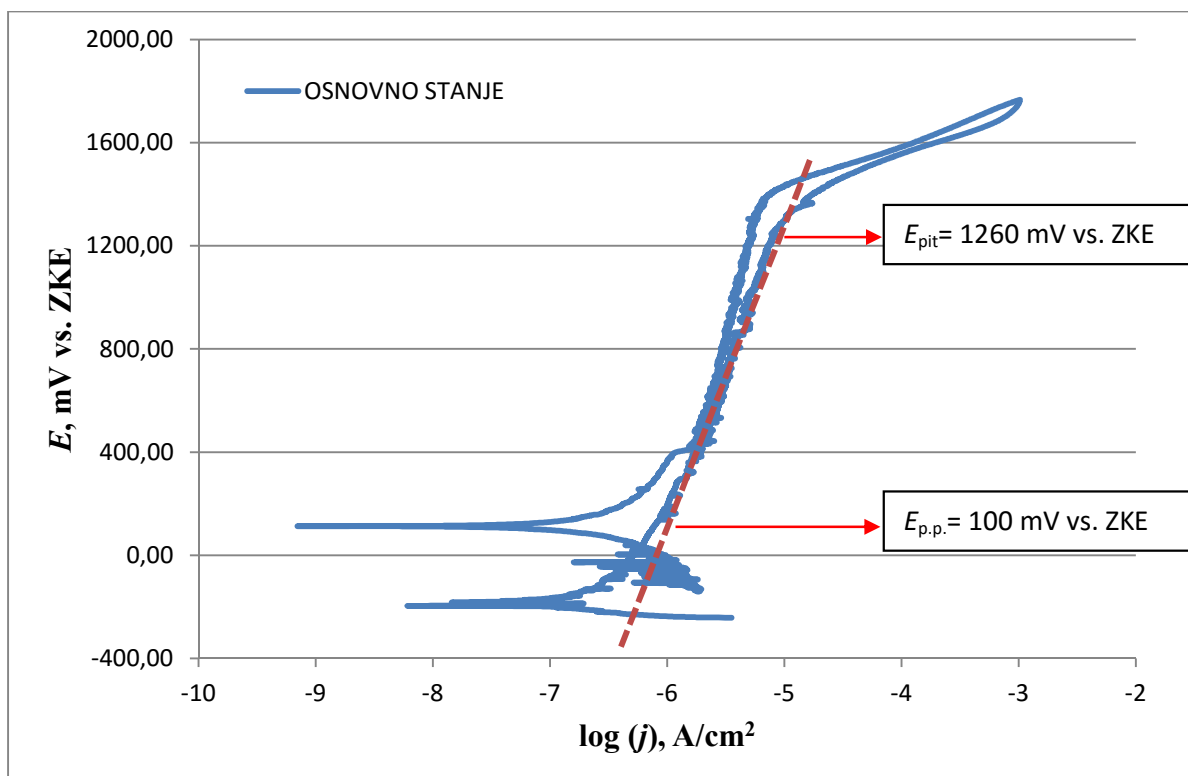
Slika 83. Sustav za elektrokemijska korozivna ispitivanja



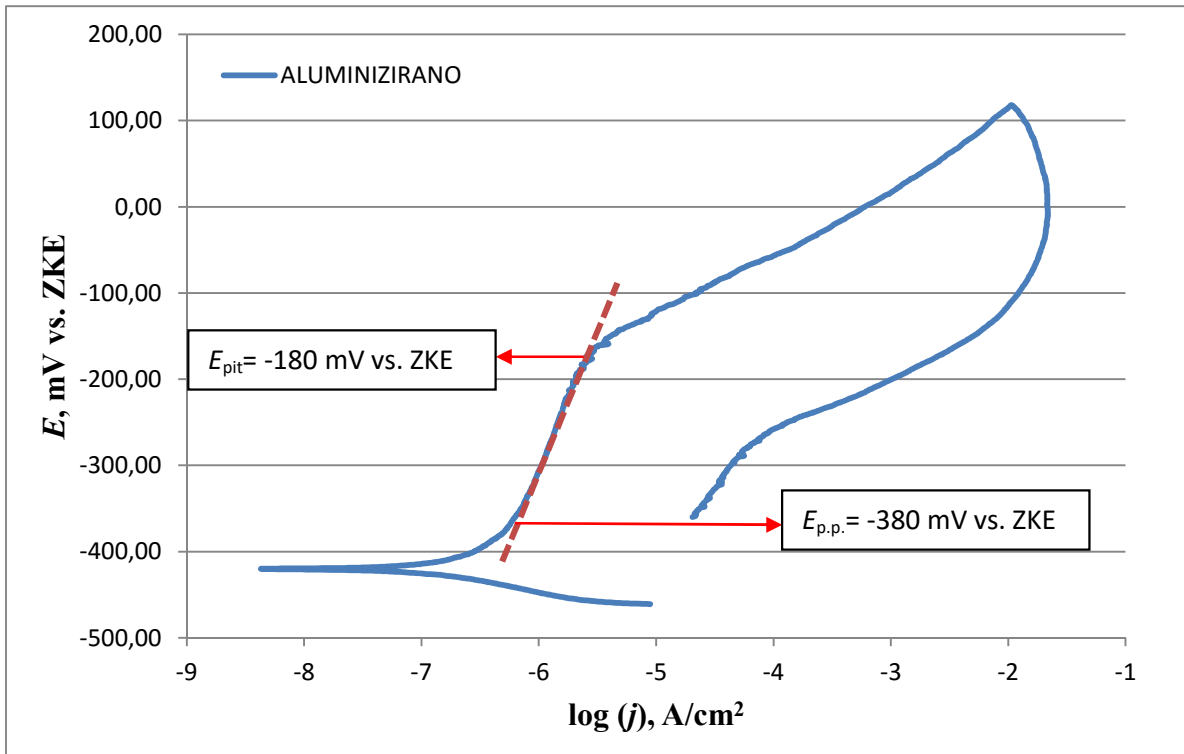
Slika 84. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije za korozivna ispitivanja [170]

U elektrokemijskoj ćeliji (slika 84), ispitni uzorak površine 1 cm^2 ima ulogu radne elektrode. Pomoćne elektrode su dvije simetrično raspoređene grafitne elektrode dok je referentna elektroda zasićena kalomelna elektroda (ZKE) standardnog elektrodnog potencijala $+0,242 \text{ V}$ (prema vodikovoj elektrodi). Referentna elektroda poznatog potencijala ne sudjeluje u strujnom krugu, već se u odnosu na nju definiira potencijal radne elektrode. Kako je vidljivo i sa slike 84 referentna elektroda smještena je u cjevčicu s posebnim elektrolitom koji u vezu s radnim elektrolitom dolazi samo preko kapilare (*Luginova kapilara*) čime se izbjegava miješanje radnog elektrolita s elektrolitom referentne elektrode.

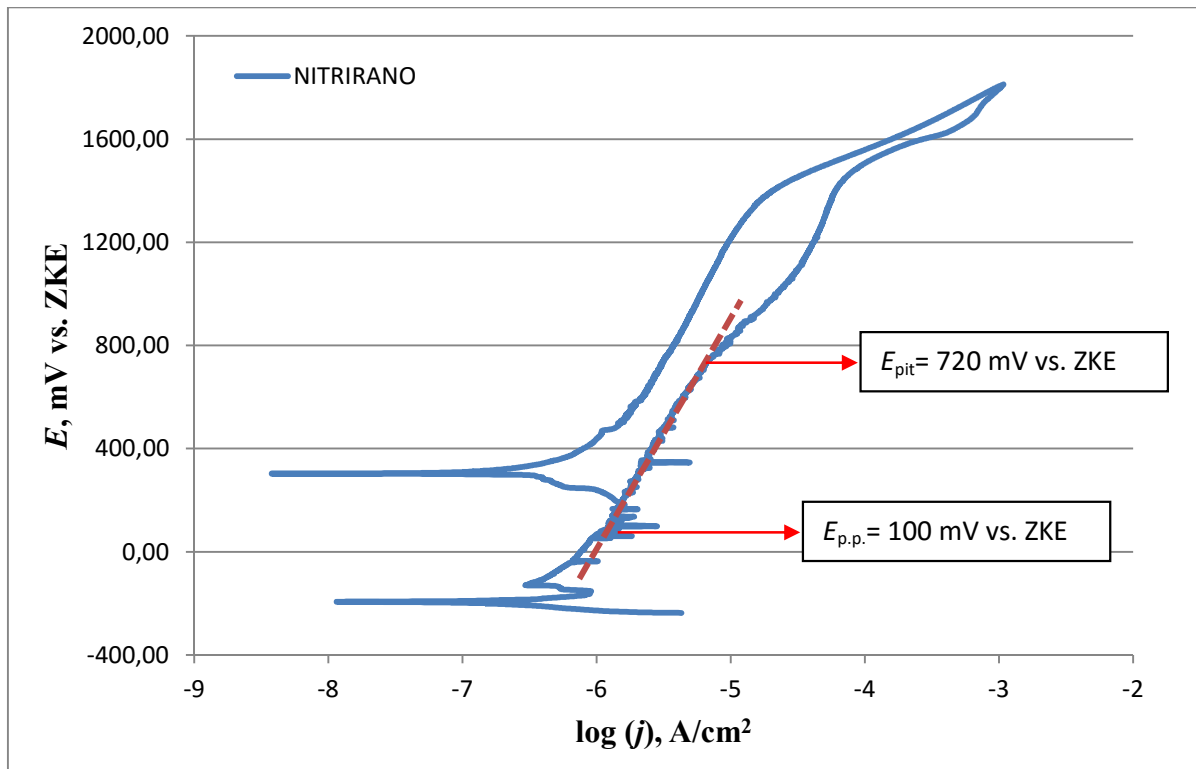
Ispitivanje cikličkom polarizacijom provedeno je na način da se potencijal uzorka kontinuirano kretao u anodnom smjeru do određenog iznosa jakosti struje između radne i pomoćnih elektroda, nakon čega se potencijal vraćao u katodnom pravcu. U rezultirajućim dijagramima prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma gustoće struje koja protječe između radne i pomoćnih elektroda (slike 85-89).



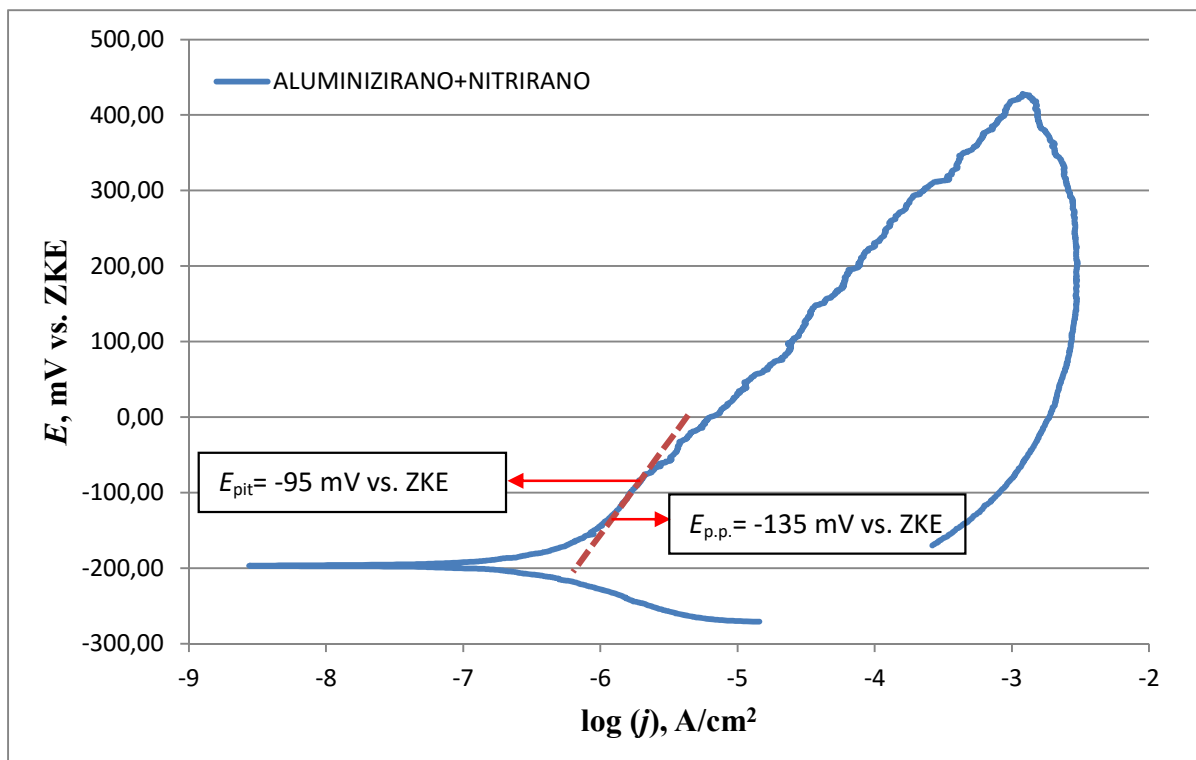
Slika 85. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u osnovnog stanja



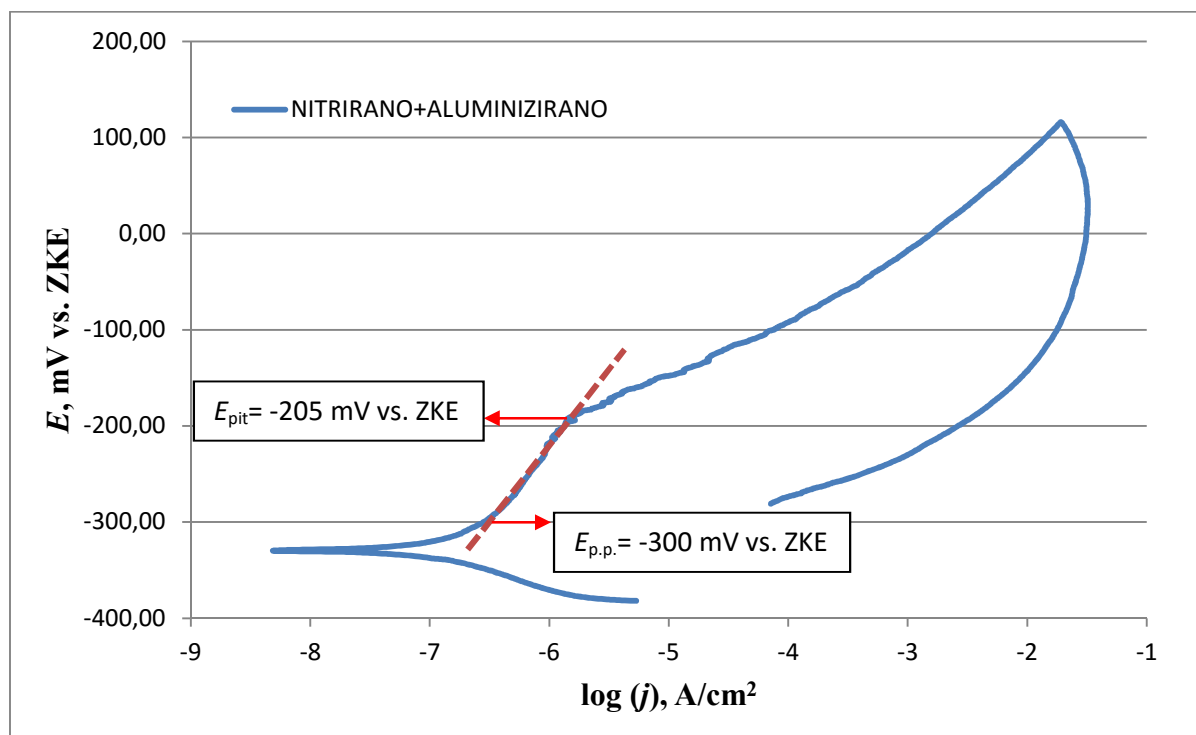
Slika 86. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom stanju



Slika 87. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom stanju



Slika 88. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u aluminiziranom pa nitriranom stanju



Slika 89. Dijagram cikličke polarizacije uzorka legure Ti6Al4V ELI u nitriranom pa aluminiziranom stanju

Osim rezultata u grafičkom obliku, dio rezultata ispitivanja cikličkom polarizacijom programski paket SoftCorr III izračunava sam i oni su objedinjeni u tablici 16.

Tablica 16. Opći parametri korozije ispitnih uzoraka određeni prema ZKE

| STANJE | $E_{kor(I=0)}$, mV vs. ZKE | j_{kor} , nA/cm ² | v_{kor} , mm/god | R_p , kΩ/cm ² |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| OSNOVNO | -190,9 | 147,6 | 0,0024 | 73,79 |
| ALUMINIZIRANO | -420,4 | 274,2 | 0,0045 | 49,19 |
| NITRIRANO | -194,8 | 371,8 | 0,006 | 37,13 |
| ALUMINIZIRANO+NITRIRANO | -196,7 | 608,5 | 0,01 | 39,85 |
| NITRIRANO+ALUMINIZIRANO | -329,7 | 213 | 0,0035 | 78 |

Analizom podataka sadržanih u tablici 16 moguće je izvući sljedećih nekoliko zaključaka. Od uzoraka svih stanja, sudeći prema vrijednosti korozijskog potencijala $E_{kor(I=0)}$, zbog izraženije negativnosti skloniji će biti otapanju (općoj koroziji) uzorci u aluminiziranom te uzorci u nitriranom pa aluminiziranom stanju. Kod ostalih uzoraka gotovo da i ne postoji razlika u korozijskom potencijalu. Brzina korozije (v_{kor}) kao najvažniji pokazatelj korozijske postojanosti u direktnoj je vezi s gustoćom korozijske struje (j_{kor}) kako to i opisuje izraz [170]:

$$v_{kor} = \frac{0,13 j_{kor} E_w}{\rho}, \text{ mm/god} \quad (8)$$

Gdje je ρ – gustoća ispitivanog uzorka u g/cm³ te E_w – ekvivalentna masa uzorka u g.

Iz podataka u tablici 16 da se zaključiti kako s većom gustoćom korozijske struje dolazi i veća brzina otapanja uzoraka, odnosno veća brzina korozije. Od ispitanih uzoraka najvećom brzinom otapanja (brzinom korozije) odskaače uzorak obrađen *duplex* postupkom aluminiziranja i naknadnog nitriranja. Polarizacijski otpor R_p otkriva koliko je površina nekog uzorka otporna spram djelovanja primijenjenog elektrolita. Prema podacima iz tablice 16 najveći otpor djelovanju elektrolita pružaju površine uzoraka u osnovnom te nitriranom i naknadno aluminiziranom stanju. To, za navedena stanja, posredno govori o višoj stabilnosti kombinacije kristalnih rešetki koje se teže vežu s ionima u okolnom mediju (elektrolitu). Polarizacijski otpor ostalih uzoraka je niži i te su vrijednosti međusobno sličnih iznosa.

Analizom dijagrama cikličke polarizacije uzoraka (slike 85-89), na istima je primjetno postojanje više ili manje izraženih strmih linearnih dijelova (označenih crvenom linijom) kojim je opisana značajna promjena napona (E) uz istovremeno zanemarivu promjenu gustoće struje (j). Početak i kraj tih područja predstavljaju potencijal početka pasivacije ($E_{p.p.}$) i potencijal *pitting*-a (E_{pit}). Ovi su podaci (između ostaloga) prikazani u tablici 17.

Tablica 17. Elektrokemijski potencijali ispitnih uzoraka određeni prema ZKE

| STANJE | $E_{p.p.}$, mV vs. ZKE | E_{pit} , mV vs. ZKE | $E_{pit} - E_{p.p.}$, mV vs. ZKE | A, mC | Komentar |
|------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------------|-------|------------------------|
| O | 100 | 1260 | 1160 | - | Nema <i>pitting</i> -a |
| A | -380 | -180 | 200 | 998 | <i>Pitting</i> |
| N | 100 | 720 | 620 | - | Nema <i>pitting</i> -a |
| A+N | -135 | -95 | 40 | 264 | Slabi <i>pitting</i> |
| N+A | -300 | -200 | 100 | 1549 | <i>Pitting</i> |

Prema tome je li količina elektriciteta (A) uopće izmjerena, moguće je zaključiti je li određeni uzorak sklon rupičastoj koroziji (*pitting*-u) ili nije. Iz tablice 17 jasno je vidljivo kako su svi uzorci kojima je posljednja obrada površine bila aluminiziranje (sa ili bez prethodnog nitriranja) skloni rupičastoj koroziji. Kod *duplex* obrade aluminiziranjem i naknadnim nitriranjem površine, sklonost rupičastoj koroziji je izrazito mala – što govori u prilog tomu kako je nitriranje zapravo u velikoj mjeri saniralo sklonost aluminiziranog sloja rupičastoj koroziji. U slučajevima gdje nije zabilježena sklonost rupičastoj koroziji, površine se otapaju dinamikom koju diktira opća korozija. Međutim, sklonost rupičastoj koroziji ne znači da do nje neizbježno mora doći. Pojavu rupičaste korozije je moguće izbjeći držanjem elektrokemijskih potencijala u području pasivnosti koje je za sve uzorke također otkrilo ovo ispitivanje. Pri potencijalima koji se nalaze u području pasivnosti ($E_{pit} - E_{p.p.}$) novi lokaliteti rupičaste korozije neće nastajati, a postojeći lokaliteti i postojeći slučajevi korozije u zazoru će se također repasivirati čime će se navedeni tipovi korozije praktički zaustaviti. Iz navedenoga je jasno kako je poželjnije da materijali (površine) skloni rupičastoj koroziji imaju čim šire područje pasivnosti.

Kako se pH vrijednost bioloških tekućina živog organizma neprekidno mijenja time i potencijali za ionsku razmjenu s površinama implantata ovise o velikom broju faktora.

Sukladno s time svaka aproksimacija elektrolita u *in vitro* ispitivanjima je poprilično ograničavajuća za ocjenu korozijskog ponašanja materijala namijenjenih izradi implantata. Iz tog razloga najčešće se pribjegava najjednostavnijoj usporedbi različitih materijala prema njihovoj brzini otapanja, bez obzira na prirodu aktivacije korozijskih procesa. Kao maksimum dopuštenog iznosa gubitka materijala uslijed korozije u slučaju metalnih implantata susreće se vrijednost od 0,13 mm/god [171]. ASTM F746 i ASTM F2129 standardi su prilagođeni korozijskim ispitivanjima medicinskih metalnih implantata koji, iako detaljnije propisuju uvjete ispitivanja poput trajanja te temperature i sastava elektrolita, ipak ne daju mogućnost ocjene materijala kao prihvatljivog ili ne prihvatljivog za implantaciju u ljudski organizam [172].

Brzina korozije uzoraka svih stanja podvrgnutih korozijskom ispitivanju ima vrijednost ispod 0,13 mm/god. te time svi zadovoljavaju navedeni uvjet. Povećanje brzine korozije u nekim od slučajeva može biti i funkcija povećanja hrapavosti površina nakon obrade, čime se stvarna površina uzorka izložena djelovanju elektrolita potencijalno povećava i iznad početno definiranih 1 cm². Kod uzoraka kod kojih je zabilježena izraženija sklonost rupičastoj koroziji (aluminizirani i nitrirani pa naknadno aluminizirani uzorak), prilagodbom procesa aluminiziranja moguće je (s visokom vjerojatnošću) postići bolju kontrolu nad homogenijim rasporedom novonastalih faza na samoj površini te time umanjiti utjecaj hrapavosti i nastanka lokaliteta značajno različitih potencijala na pojavu rupičaste korozije i korozije u zazoru. Homogenija površina ujedno bi bila garancija i da pojava rupičaste korozije bude ujednačena po čitavoj površini, što u određenoj mjeri može djelovati i pozitivno s gledišta kontinuiranog i polaganog povećanja površine implantata na koju se mogu raspoređivati nove stanice u procesu oseintegracije. Unatoč pojavi korozije u rubnom sloju, zbog dokazano stabilne i korozijski postojeće legure titana kao osnovnog materijala, nema straha od narušavanja mehaničkih svojstava potencijalnog implantata.

8. DISKUSIJA

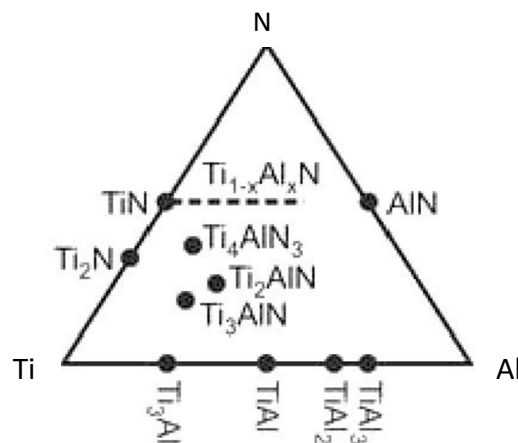
U posljednje se vrijeme sve veći broj studija bavi uočenim pozitivnim efektima pojedinih faza na bazi titana, aluminija i dušika na mehanizme oseointegracije. Najčešća je praksa u tom smjeru direktno nanositi ispitivane faze na površine metalnih materijala namijenjenih izradi implantata [16]. Takav pristup, primjerice u vidu naštrcavanja površinskih slojeva ima mnogo negativnih strana koje se uglavnom odnose na neadekvatnu čvrstoću veze naštrcanih slojeva i s osnovnim materijalom i s naliježućim koštanim tkivom. Neadekvatna veza vodi ka mikropomacima i izdvajanju sitnih čestica koje slijedom imunoloških reakcija dovode do progresivnog labavljenja spoja implantata i kosti (što je detaljnije opisano u poglavlju 6.3.). Kako su prva *in vitro* ispitivanja navedenih faza dala ohrabrujuće rezultate u pogledu adhezije i proliferacije stanica na površinama u kojima su iste prisutne, ideja ovoga rada bila je pokušati stvoriti slojeve difuzijskog karaktera koji će sadržavati faze na bazi titana, aluminija i dušika, a koji će zbog svoje difuzijske prirode biti čvrsto povezani s materijalom podloge (Ti6Al4V ELI legure za implantate). S ciljem stvaranja spomenutih spojeva (faza) u ovom su radu primijenjeni postupci aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja te njihove *duplex* kombinacije na površinama uzoraka Ti6Al4V ELI legure za implantate.

Nerijetko se u ovom području istraživanja diskutira i o potencijalnim negativnim efektima aluminija kojega se (u pogledu implantata) olako proglašava štetnim. Istina je kako elementarni aluminij u većim količinama dovodio do pojava bubrežnih, plućnih, živčanih i drugih oboljenja, ali takve pojave nije moguće jednoznačno povezati s implantatima koji sadrže aluminij [173]. Načini unosa aluminija u organizam su brojni i svakodnevni: od hrane i vode pa do higijenskih proizvoda, lijekova, radnog i životnog okruženja. Nedvojbeno je kako opasnost uslijed izlaganja velikim količinama aluminija postoji, ali isključivo kada se radi o aluminiju koji nije vezan u stabilnim spojevima ili čvrstim otopinama [19, 174, 175]. Tome u prilog govore i keramički segmenti endoprotetskih implantata čiju su širu primjenu, unatoč odličnoj biokompatibilnosti i kemijskoj postojanosti, ograničila relativno slabija mehanička svojstva u odnosu na, primjerice titan i njegove legure [176, 177].

Nakon definiranja parametara i provedbe postupaka aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja titanove legure Ti6Al4V ELI (i njihovih *duplex* kombinacija uz zamjenu redoslijeda), osim utvrđivanja promjena kemijskog sastava i mikrostrukturnih pojava u rubnom sloju uzoraka, praćene su i promjene svih onih površinskih karakteristika koje mogu utjecati na proces oseointegracije: hrapavosti, kvašenja, slobodne površinske energije i

korozijske postojanosti. Analizom rezultata po provedbi pojedinačnih ispitivanja površinskih karakteristika u eksperimentalnom dijelu rada dokazano je kako nije prihvatljivo selektivno pristupati analizi pojedinačnih svojstava već se ona moraju sagledavati kao cjelina, a po provedenim ispitivanjima uočeno je sljedeće:

- Efekti provedenih postupaka ionskog nitriranja i napose aluminiziranja u prahu (uz napomenu kako su provedeni na relativno niskim temperaturama) prvenstveno su potvrđeni promjenama kemijskog sastava rubnih slojeva obrađenih uzoraka Ti6Al4V ELI legure za implantate. Od dva zasebno provedena postupka izraženiji je utjecaj aluminiziranja u prahu, koje ujedno u *duplex* kombinacijama s ionskim nitriranjem (uz zamjenu redoslijeda) povećava difuzijsku aktivnost dušika. Istovremeno, ionsko nitriranje nije ni na koji način utjecalo na efekte aluminiziranja u prahu.
- XRD analiza uzoraka obrađenih *duplex* postupcima potvrđuje nastanak mikrostrukturnih faza u vidu spojeva na bazi titana, aluminijskog i dušika (Al_3Ti , AlN). Kako dubina difuzije značajnijeg udjela dušika u svim obrađenim uzorcima praktički ne prelazi 1 μm , metoda analize rendgenskom difrakcijom nije bila u stanju nepobitno potvrditi prisutnost i šireg raspona spojeva (faza) na bazi navedenih elemenata, a koji s opravdanim očekivanjem ondje ipak postoje (slika 90) [178].



Slika 90. Ternarni fazni dijagram Ti-Al-N sustava [178]

- Analiza mikrostrukture primjenom svjetlosne i skenirajuće elektronske mikroskopije dala je pravi uvid u prirodu novonastalih rubnih slojeva. Prema očekivanjima, a slijedom zaključaka analize kemijskog sastava i XRD analize, na samo nitriranim uzorcima nije uočena neka specifična zona u poprečnom presjeku kao niti morfološka

promjena površinskih karakteristika. Kod svih uzoraka koji su aluminizirani (u zasebnom ili pak *duplex* postupcima) u poprečnom presjeku uzoraka je uočena nastala difuzijska prevlaka u čvrstom spoju s osnovnim materijalom i bez delaminacije. Također, u odnosu na neobrađeno stanje, značajno su se promijenile i morfološke karakteristike svih aluminiziranih površina, koje su tim postupkom dobile veći potencijal za prihvat proteina i stanica u procesu oseointegracije i to bez evidentnih pokazatelja koji bi ukazivali na potencijalnu negativnu reakciju (bez dubokih uskih pora, bez izražene usmjerenosti strukture i bez područja koja bi uzrokovala izolaciju po njima razmještenih stanica od okoline).

- EDS mikroanaliza kemijskog sastava (mapiranje i linijska analiza) u sklopu skenirajuće elektronske mikroskopije pokazala je kako između rubnog sloja nastalog aluminiziranjem i osnovnog materijala ne postoji gradijentni pad sadržaja aluminija prema dubini osnovnog materijala već je taj prijelaz oštar. S druge pak strane ostvarena je difuzija titana prema novonastalim slojevima što garantira čvrstoću veze difuzijske prevlake i osnovnog materijala. Ovaj mehanizam do izražaja dolazi i kod samog aluminiziranja i kod *duplex* postupaka. *Duplex* postupci sa sobom također nose i nešto veći sadržaj dušika u dubljim slojevima ispod površine u odnosu na samo nitrirano stanje.
- Detaljna analiza parametara profila hrapavosti površina u osnovnom i površinski tretiranim stanjima dala je uvid u trendove i prirodu promjena hrapavosti. Sam parametar \bar{R}_a na kojega se većina znanstvenih studija poziva nije dovoljan da se ustanovi dominiraju li u profilu hrapavosti dolovi ili vrhovi te koliko je taj podatak ovisan o sporadičnim ekstremima. Analiza hrapavosti u ovom radu je detektirala značajno povećanje vrijednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila hrapavosti (\bar{R}_a) i iznose tog prirasta u ovisnosti od zasebnog postupka aluminiziranja kao i o *duplex* postupcima. Analizom srednje vrijednosti najvećih visina vrhova (\bar{R}_p) i najvećih dubina dolova (\bar{R}_v) profila hrapavosti može se zaključiti kako su za površine uzoraka koji su aluminizirani i aluminizirani pa nitrirani (*duplex* postupak) profili hrapavosti međusobno gotovo simetrični s podjednakim vrijednostima visine vrhova i dubine dolova. U slučaju *duplex* postupka aluminiziranja s naknadnim nitriranjem zabilježeno je odstupanje u vidu izraženijih vrhova profila u odnosu na oba prethodno spomenuta stanja, dok je vrijednost \bar{R}_v i kod njega bez značajne razlike. To se može objasniti sporadičnim rastom vrhova profila na račun neravnomjernijeg rasporeda faza na bazi spojeva s dušikom (o čemu svjedoči i EDS mapiranjem uočeno grupiranje

dušika u konglomerate na površini uzoraka). Sve zabilježene promjene parametara hrapavosti predstavljaju pozitivne pomake u vidu potencijala za oseointegraciju ovih površina. Povećanje hrapavosti (R_a) do određene mjere načelno ima pozitivnih efekata na rast tkiva na površinama odgovarajućih sintetskih materijala. S umjerenim povećanjem hrapavosti stanice šire značajno više filopodija kako bi se uhvatile za podlogu. Zabilježeno je i kako premještanje reda veličine hrapavosti iz nano- u mikro-područje poboljšava adsorpciju proteina (fibronektina) nužnih za daljnje oseointegrativne procese, dok osteoblasti, dodatno, na takvim površinama stvaraju povoljnije osteogeno okruženje. Iako je parametar \bar{R}_a nakon aluminiziranja i obje varijante *duplex* postupaka porastao (što je prema analizi niza studija iz poglavlja 5.2. i 7.5. ovoga rada u ovim rasponima izmjerenih vrijednostima i poželjno), parametar \bar{R}_p i što je još bitnije parametar \bar{R}_v nisu dosegli vrijednosti koje bi mogle onemogućiti adheziju ili međusobnu komunikaciju stanica na obrađenim površinama. Promjene parametara hrapavosti nisu zabilježene jedino kod uzoraka koji su samo ionski nitrirani.

- Po provedenom ispitivanju metodom viseće kapljice (*Sessile drop test*) utvrđene su vrijednosti komponenata slobodne površinske energije za uzorke svih stanja obrade površina. Za oseointegrativne procese u dostupnoj literaturi kao najutjecajniji faktor se spominje upravo polarna komponenta površinske energije. Povećanjem polarne komponente slobodne površinske energije povećava se i inicijalno pričvršćivanje stanica te njihovo širenje po takvim površinama [165]. Iz toga je moguće zaključiti kako bi, s gledišta ovog ispitivanja, najbolji efekt na početak oseointegracije imale upravo nitrirane površine uzoraka legure Ti6Al4V ELI s najvećim iznosom polarne komponente slobodne površinske energije. *Duplex* postupak nitriranja i posljedičnog aluminiziranja zadržao bi polarnu komponentu slobodne površinske energije na razini osnovnog, neobrađenog stanja, dok bi svi ostali postupci tu vrijednost znatno degradirali. No niti po ovom pitanju ne postoji konsenzus u znanstvenoj sferi. Postoje istraživanja koja snažno zagovaraju upravo povećanje disperzne komponente slobodne površinske energije kao ključno za ostvarenje čim bolje adhezije i proliferacije stanica na površinama [84].
- Osim analize slobodne površinske energije kao intrinzičnog svojstva površina uzoraka, *Sessile drop* testom ispitana je i hidrofobna / hidrofилна priroda površina uzoraka u kontaktu s fiziološkom tekućinom (vodenom otopinom 0,9 % NaCl). Samim aluminiziranjem se inicijalno hidrofobna površina osnovnog materijala učinila

još hidrofobnijom. Provedbom *duplex* postupaka, površine su se našle u domeni hidrofilnog ponašanja, odnosno kut kvašenja fiziološkom tekućinom je pao ispod 90 °, a samim ionskim nitriranjem na svega 50 °. Iako logika nalaže kako je smanjenje kuta kvašenja bolje jer se na taj način olakšava raspoređivanje tekućine po površini, a time i prenošenje svih potrebnih tvari, biološka reakcija u smjeru oseointegracije je zabilježena kao optimalna u rasponu kutova iznad 60 °, a ispod 90 ° [16]. Razlog ovakvom utjecaju leži vjerojatno u tome što serumski proteini poput fibronektina i fibrinogena (nužnih u inicijaciji adhezije i proliferacije stanica) imaju snažno izraženi afinitet spram hidrofobnijih površina ili površina s izraženijim relativnim iznosom disperzne komponente slobodne površinske energije [165]. Stoga bi kut kvašenja površina optimalno valjalo držati blizu 90 °, ali bez dostizanja te vrijednosti kako bi se ipak osiguralo kvašenje površina. Od svih provedenih obrada, *duplex* postupak nitriranja i naknadnog aluminiziranja predstavlja optimalnu kombinaciju svojstava u pogledu komponenata slobodne površinske energije i kvašenja fiziološkom otopinom.

- Analizom korozijske postojanosti utvrđeno je kako su brzine korozije uzoraka svih stanja vrlo male i prema literaturi prihvatljive, uz veće odstupanje (značajnije izraženije brzine korozije) jedino u slučaju uzorka tretiranog *duplex* postupkom aluminiziranja i naknadnog nitriranja. Ujedno, uzorci kod kojih je zabilježena sklonost rupičastoj koroziji (*pitting-u*) su uzorci koji su zasebno ili u sklopu *duplex* postupaka bili aluminizirani. Međutim, postojanje sklonosti rupičastoj koroziji ne znači da će do nje nužno doći. Držanjem potencijala u području pasivnosti ($E_{\text{pit}} - E_{\text{p.p.}}$) moguće je izbjeći pojavu novih lokaliteta rupičaste korozije, a postojeće lokalitete repasivirati [170]. Prilagodnom procesa aluminiziranja vrlo vjerojatno je moguće postići bolju kontrolu nad homogenijim rasporedom novonastalih faza na samoj površini uzoraka te time umanjiti utjecaj hrapavosti i nastanka lokaliteta značajno različitih potencijala na pojavu rupičaste korozije i korozije u zazoru. Homogenija površina ujedno bi omogućila ujednačeno otapanje faza po čitavoj površini, što u određenoj mjeri može djelovati i pozitivno s gledišta kontinuiranog, polaganog i ravnomjernog povećanja površine implantata na koju se mogu raspoređivati nove stanice u procesu oseointegracije. Unatoč pojavi korozije na novonastalim površinskim slojevima, zbog dokazane stabilnosti i korozijske postojanosti legure Ti6Al4V ELI kao osnovnog materijala, nema straha od narušavanja mehaničkih svojstava potencijalnog implantata kao cjeline.

9. ZAKLJUČAK

Provedbom vrlo opsežnog istraživanja dostupne literature temeljene na teoriji, laboratorijskim ispitivanjima i studijama provedenim u području medicine, strojarstva, inženjerstva materijala te napose inženjerstva površina u ovom je radu detaljno sagledan potencijal primjene postupaka aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja u svrhu modificiranja površinskih karakteristika Ti6Al4V ELI legure za implantate u smjeru bolje oseointegracije.

Oslanjajući se na prednosti i nedostatke cijelog niza postupaka inženjerstva površina trenutno na raspolaganju u navedenoj namjeni, u sklopu ovoga rada razvijena su dva nova *duplex* postupka kao rezultat kombinacije aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja sa svojstvima koja se (u većoj ili manjoj mjeri) razlikuju od svojstava pojedinačnih postupaka. U samom razvoju spomenutih *duplex* postupaka inženjerstva površina proveden je niz preliminarnih laboratorijskih istraživanja s ciljem utvrđivanja optimalnih parametara postupaka, uz poštivanje ograničenja koja diktira obrađivani materijal i raspoloživa oprema. Osim razvoja novih *duplex* postupaka inženjerstva površina, i pojedinačni postupci aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja provedeni su s parametrima koji nisu zabilježeni nigdje u dostupnoj literaturi.

Svojstva površinskih slojeva koja su detaljno ispitana pažljivo su odabrana svojstva čiji su utjecaji prepoznati i precizno objašnjeni u ovom radu kao ključni za potencijalno izazivanje željene pozitivne biološke reakcije koštanog tkiva. U radu je također napravljen presjek **svih** tih ključnih svojstava, što ga također diferencira od većine studija koje su redovito ograničene na analizu manjeg broja pojedinačnih svojstava uz ignoriranje ostalih.

U doktorskom radu pretpostavljena hipoteza koja tvrdi kako je **modificiranjem površina titanove legure za implantate Ti6Al4V difuzijskim *duplex* postupkom aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja, površinski sloj legure moguće oplemeniti novim složenim spojevima titana, aluminija i dušika te time značajno poboljšati prikladnost legure za oseointegraciju** je potvrđena i proširena na dva (po efektima) različita *duplex* postupka. Dodatno su kroz analizu mogućih utjecaja ispitanih svojstava na biološke reakcije potkrijepljeni potencijali provedenih obrada za poboljšanje prikladnosti inicijalne legure za oseointegraciju.

Uspješnom provedbom pojedinačnih postupaka aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja uzoraka legure Ti6Al4V ELI i razvijanjem novih *duplex* postupaka aluminiziranja u prahu i

ionskog nitriranja uz zamjenu redosljeda ostvaren je jedan od ciljeva istraživanja ovog doktorskog rada. Drugi dio zadanih ciljeva ostvaren je kroz detaljno dokumentiranje promjena u sastavu, mikrostrukтури, slobodnoj površinskoj energiji, hrapavosti te kemijskoj postojanosti uzoraka po obradi navedenim postupcima inženjerstva površina i analizi tih promjena s gledišta potencijala za oseointegraciju. Dokumentirane promjene navedenih svojstava ne isključuju primjenu navedenih postupaka u svrhu poboljšanja oseointegracije, dok opravdanost očekivanja bolje oseointegracije (u odnosu na osnovno stanje površine) snažno ovisi o studijama koje su uzimaju kao reference.

Promjenama kemijskog sastava rubnih slojeva uzoraka u najmanju je ruku održana adekvatna biokompatibilnost i korozijska postojanost osnovnog materijala jer aluminij kao i titan spontano ulazi u stabilne oksidne spojeve, dok dušik sam po sebi čak i u elementarnom stanju ne predstavlja problem u tom pogledu. U svim stanjima obrade (izuzev samo ionskog nitriranja) površinama uzoraka je povećana hrapavost što i jest cilj brojnih postupaka inženjerstva površina u ovom području jer se time povećava površina u koju kost može urastati, a morfološki gledano (SEM analizom) sve aluminizirane površine (s ili bez kombiniranja s ionskim nitriranjem) otkrivaju i nano- i mikro-strukturirane karakteristike koje prema nekim istraživanjima olakšavaju adheziju i proliferaciju stanica [15, 159, 160]. Ujedno, opisani slojevi su kompaktni i ostvarili su čvrstu vezu s osnovnim materijalom bez ikakvih naznaka spontane delaminacije. Izmjereni parametri hrapavosti i SEM analiza na uzorcima svih stanja obrade površina isključuju pojavu nepovoljnih dubokih i uskih pora i izražene usmjerenosti površinskih struktura koje bi mogle djelovati otegotno na proliferaciju stanica na tim površinama. Mjerenjem kuta kvašenja površina fiziološkom tekućinom utvrđeno je kako oba *duplex* postupka smanjuju taj kut i time olakšavaju kvašenje površine, a samo ionsko nitriranje smanjuje ga još i više. Iako logika nalaže da bi upravo ovo posljednje bilo najpovoljnije s gledišta dostave hranjivih tvari prema površinama implantata, istraživanja su pokazala kako je aktivnost proteina fibronektina i fibrinogena kao inicijatora oseointegracije bolja u slučaju hidrofobnijih površina [16, 165]. Tu se *duplex* postupci ističu kao bolji izbor jer su kutovi kvašenja fiziološkom otopinom na njima blizu same granice hidrofilno/hidrofobno (između 70° i 90°), a između njih blagu prednost imao bi onaj kojim su površine nitrirane te naknadno aluminizirane jer je tim postupkom polarna komponenta slobodne površinske energije očuvana na razini osnovnog materijala, dok je istovremeno porastao iznos disperzne komponente što neki autori smatraju povoljnijim [16]. Povrh svega, provedena je i komparativna analiza korozijskog ponašanja uzoraka u svim stanjima obrade i

u osnovnom stanju. S gledišta opće korozije brzina otapanja površinskih slojeva značajnije je povećana tek u slučaju *duplex* postupka aluminiziranja i naknadnog nitriranja. Ispitivanje je dalo uvid i u potencijal za inicijaciju rupičaste korozije kod svih uzoraka koji su aluminizirani, bilo u zasebnom ili u *duplex* postupcima, ali je ukazalo i na područje pasivnosti unutar kojega je tu pojavu moguće izbjeći podešavanjem elektrokemijskih potencijala.

Iz svega navedenog proizlaze izvorni znanstveni doprinosi ovog doktorskog rada:

1. Kreirani su novi *duplex* postupci inženjerstva površina koji imaju opravdanih potencijala za poboljšanje oseointegrativnih svojstava Ti6Al4V (ELI) legure namijenjene izradi endoprotetskih implantata.
2. Vrednovani su utjecaji pojedinačnih procesa aluminiziranja u prahu i ionskog nitriranja te njihovih *duplex* kombinacija na sastav, mikrostrukturu, hrapavost, slobodnu površinsku energiju i kemijsku postojanost površinskih slojeva – uz interdisciplinarni pristup tumačenju tih efekata na potencijale biološkog odziva (biološke reakcije) u procesu oseointegracije.

S gledišta inženjerstva površina u ovom su istraživanju provedene sve aktivnosti: od osmišljavanja i provedbe novih postupaka pa do iscrpne karakterizacije nastalih slojeva i povezivanja dokumentiranih pojava s objavljenim studijama i zaključcima drugih istraživača. Ono što preostaje kao konačan korak u ocjeni adekvatnosti predloženih *duplex* postupaka za poboljšanje oseointegrativnih svojstava površina implantata jesu *in vitro* ispitivanja reakcija stanica na novonastalim površinama što i predstoji kao logičan nastavak ovog istraživanja.

10.LITERATURA

- [1] J. R. Davis et al.: Handbook of materials for medical devices; ASM International, 2006.
- [2] M. Navarro et al.: Biomaterials in orthopaedics, Journal of The Royal Society Interface, vol.5, p. 1137-1158, 2008
- [3] D. Raković, D. Uskoković: Biomaterijali, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, 2010
- [4] R. Singh, N.B. Dahotre: Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 18, p. 725-751, 2007
- [5] M. B. Nasab, M. R. Hassan: Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review, Trends Biomater. Artif. Organs, vol. 24, p. 69-82, 2010.
- [6] C.-H. Ku, D. P. Pioletti, M. Browne, P. J. Gregson: Effect of different Ti-6Al-4V surface treatments on osteoblasts behaviour, Biomaterials, vol. 23, p. 1447-1454, 2002.
- [7] S. K. Han, Y. J. Chang, Y. S. Kim, J. Y. Lee, Y. W. Lim: Effect of Surface Modification on Biomechanical Properties of Titanium Alloy Ti6Al4V, Tissue Engineering and Regenerative Medicine, vol. 7, p. 338-343, 2010.
- [8] D. M. Korotin, S. Bartkowski, E. Z. Kurmaev, M. Meumann, E. B. Yakushina, R. Z. Valiev, S. O. Cholakh: Surface Characterization of Titanium Implants Treated in Hydrofluoric Acid, Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, vol. 3, p. 87-91, 2012.
- [9] A. Seifalian, A. de Mel, D. M. Kalaskar: Nanomedicine, One Central Press 2014.
- [10] M. M. Ali, S. G. S. Raman, S.D. Pathak, R. Gnanamoorthy: Influence of plasma nitriding on fretting wear behaviour of Ti-6Al-4V, Tribology International, vol. 43, p. 152-160, 2010.
- [11] A. K. M. Nurul Amin: Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications, InTech, 2012.

- [12] A. A. Ahmad, A. M. Alsaad: Adhesive B-doped DLC films on biomedical alloys used for bone fixation, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 30, p. 301-308, 2007.
- [13] P. Vlcek, F. Cerny, Z. Weiss, S. Danis, J. Sepitka, Z. Tolde, V. Jech: The Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Surface Properties of Ti6Al4V Alloy Coated by a Carbon Nanolayer, *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corporation, 2013.
- [14] C. Larsson Wexell, P. Thomsen, B. O. Aronsson, P. Tengvall, M. Rodahl, J. Lausmaa, B. Kasemo, L.E.Ericson: Bone Response to Surface-Modified Titanium Implants: Studies on the Early Tissue Response to Implants with Different Surface Characteristics, *International Journal of Biomaterials*, 2013.
- [15] G. Zhao, A. L. Raines, M. Wieland, Z. Schwartz, B. D. Boyan: Requirement for both micron- and submicron scale structure for synergistic responses of osteoblasts to substrate surfaceenergy and topography, *Biomaterials*, vol. 28, p. 2821–2829, 2007.
- [16] C. C. Chien, K. T. Liu, J. G. Duh, K. W. Chang, K. H. Chung: Effect of nitride film coatings on cell compatibility, *Dental materials*, vol. 24, p. 986–993, 2008.
- [17] M. Goral, L. Swadzba, G. Moskal, G. Jarczyk, J. Aguilar: Diffusion aluminide coatings for TiAl intermetallic turbine blades, *Intermetallics*, vol. 19, p. 744-747, 2011.
- [18] C. Zhou, H. Xu, S. Gong, K. Y. Kim: A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method, *Materials Science and Engineering A341*, p. 169-173, 2003.
- [19] D. Krewski, R. A. Yokel, E. Nieboer, D. Borchelt, J. Cohen, J. Harry, S. Kacew, J. Lindsay, A. M. Mahfouz, V. Rondeau: human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* Critical Reviews, p. 1-269, 2007.
- [20] M. Donachie, *Biomaterials: Metals Handbook Desk Edition*, (2nd ed.), ASM International, p. 702–709, 1998.

- [21] R. E. Smallman, A. H. W. Ngan: *Physical Metallurgy and Advanced Materials* (Seventh edition), Elsevier Ltd, 2007.
- [22] http://www.teachpe.com/anatomy/bone_structure.php
- [23] T. Jurčević Lulić, J. Leder Horina: *Pregled modela koštane pregradnje, Donja Stubica: Peti susret HDM, 2013.*
- [24] G. Augustin: *Termičko oštećenje kosti tijekom bušenja dvostupnjevanim svrdlom i svrdlom s protočnim hlađenjem, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, 2011.*
- [25] V. Kušec; *Biokemijski pokazatelji pregradnje kosti; Liječnički Vjesnik; 2005.*
- [26] C. Ruff, B. Holt, E. Trinkhaus: *Who's Afraid of the Big Bad Wolff?: Wolff's Law and Bone Functional Adaptation*, *American Journal of Physical Anthropology*, vol. 129, p. 484-498, 2006.
- [27] M. H. Frost: *Wolff's Law and bone's structural adaptations to mechanical usage: an overview for clinicians*, *An International Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, vol. 64, p. 175-188, 1994.
- [28] M. Long, H. J. Rack: *Titanium Alloys in Total Joint Replacement—A Materials Perspective*, *Biomaterials*, vol. 19, p. 1621–1639, 1998.
- [29] M. Kutz: *Biomedical engineering and design handbook (Vol. 1): Fundamentals*, McGraw Hill, p. 428-429, 2009.
- [30] J. B. Kowalski, R. F. Morrissey: *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, p. 415–420, 1996.
- [31] M. Stupnišek, F. Cajner: *Osnove toplinske obradbe metala; FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2001.*
- [32] J. B. Brunski, *Metals, Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, p. 37–50, 1996.
- [33] R. H. Shetty, L. N. Gilbertson, C. H. Jacobs, *The 22-13-5 Stainless Steel—An Alternative to Hot Forged 316L Stainless Steel in Fracture Fixation*, *Trans. Ortho. Res. Soc.*, vol 10, p. 246, 1985.

- [34] R. C. Gebeau, R. S. Brown: Tech Spotlight: Biomedical Implant Alloy, *Adv. Mater. Process.*, p. 46–48S, 2001.
- [35] T. S. Hin: *Engineering materials for biomedical applications*, National University of Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
- [36] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons: *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*, 2nd edition, Elsevier Inc., 2004.
- [37] A.M. Weinstein and A.J.T. Clemow: *Cobalt-Based Alloys*, *Concise Encyclopedia of Medical & Dental Materials*, Pergamon Press and The MIT Press, 1990.
- [38] J. J. Conway, F. J. Rizzo: *Hot Isostatic Pressing of Metal Powder*, *Powder Metal Technologies and Applications*, vol. 7, *ASM Handbook*, ASM International, p. 605–620, 1998.
- [39] J. R. Davis: *Cobalt-Base Alloys*, *ASM Specialty Handbook: Nickel and Cobalt and Their Alloys*, ASM International, p. 362–370, 2000.
- [40] D. Ćorić, T. Filetin: *Materijali u zrakoplovstvu*, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
- [41] M. J. Donachie Jr.: *Titanium – A technical guide*, 2nd edition, ASM International, 2000.
- [42] G. J. Myers, A. T. Abudu, S. R. Carter, R. M. Tillman, R. J. Grimer: *Endoprosthetic replacement of the distal femur for bone tumours: long-term results.*, *J Bone Joint Surg Br.*, vol. 89, p. 521, 2007.
- [43] R. P. Robinson: *The early innovatory of today's resurfacing condylar knees*, *The Journal of Arthroplasty*, vol. 20, Elsevier Inc., 2005.
- [44] K. J. Hamelynck: *The history of total knee replacement*, Vinzenz Gruppe, 2013.
- [45] M. Bonnin, N. A. Amendola, J. Bellemans, S. J. MacDonald, J. Menetrey: *The Knee Joint: Surgical Techniques and Strategies*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [46] B. Šestan, G. Gulan: *Aloartroplastika koljena: priručnik*. Rijeka, Fintrade & Tours d.o.o. Rijeka, 2009.

- [47] M. J. Yaszemski, D. J. Trantolo, K.-U. Lewandrowski, V. Hasirci, D. E. Altobelli, D. L. Wise: *Biomaterials in Orthopedics*, MARCEL DEKKER, INC., 2004.
- [48] T. Albrektsson, C. Johansson: Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. *Eur Spine J.*, p. 96-101, 2001.
- [49] M. Spector: *Bone ingrowth into porous polymers*, CRC Press, p. 55, 1982.
- [50] D. Williams: *Biocompatibility of orthopedic implants.*, Boca Raton: CRC Press; 1992.
- [51] M. Pećina et al.: *Ortopedija*, 3. Izmijenjeno i dopunjeno izdanje, Naklada Ljevak d.o.o., 2004.
- [52] L. V. Carlsson, T. Röstlund, B. Albrektsson, T. Albrektsson, P.-I. Branemark: Osseointegration of titanium implants, *Acta Orthop. Scand.*, vol. 57, p. 285-289, 1986.
- [53] H. Cameron, R. M. Pilliar, I. Macnab: The effect of movement on the bonding of porous metal to bone, *J Biomed. Mater. Res.*, vol. 7, p. 301, 1973.
- [54] R. Pilliar, J. Lee, C. Maniopoulos: Observations on the effect of movement on bone ingrowth into porous-surfaced implants, *Clin. Orthop.*, vol. 208, p. 108-113, 1986.
- [55] R. M. Pilliar, H. U. Cameron, R. P. Welsh, A. G. Binnington: Radiographic and morphologic studies of load-bearing porous-surfaced structured implants, *Clin. Orthop.*, p. 249-257, 1981.
- [56] S. D. Cook, R. L. Barrack, K. A. Thomas, R. J. Haddad Jr.: Quantitative histologic analysis of tissue growth into porous total knee components, *J. of Arthroplasty*, vol. 4, p. 33-43, 1989.
- [57] R. D. Rawlings: Bioactive glasses and glass-ceramics, *Clin. Mater.*, Vol. 14, p. 155-179, 1993.
- [58] T. Kokubo: Bioactive glass ceramics: properties and applications, *Biomaterials*, vol. 12, p. 155-163, 1991.
- [59] S. D. Cook, K. A. Thomas, J. E. Dalton, T. K. Volkman, T. S. Whitecloud III, J. F. Kay: Hydroxylapatite coating of porous implants improves bone ingrowth and interface attachment strength, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 26, p. 989-1001, 1992.

- [60] H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura: Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 32, p. 409-417, 1996.
- [61] C. M. Stanford, J. C. Keller: The concept of osseointegration and bone matrix expression, *Critical Reviews in Oral Biology and Medicine*, vol. 2, p. 83-101, 1991.
- [62] J. F. Osborn: Biomaterials and their application to implantation, *SSO Schweizerische Monatsschrift für Zahnheilkunde*, vol. 89, p. 1138-1139, 1979.
- [63] M. Esposito, J. M. Hirsch, U. Lekholm, P. Thomsen: Biological factors contributing to failures of osseointegrated oralimplants (II): Etiopathogenesis, *European Journal of Oral Sciences*, vol. 106, p. 721-764, 1998.
- [64] G. Mendonça, D. B. Mendonça, F. J. Aragão, L. F. Cooper: Advancing dental implant surface technology—from micron- to nanotopography, *Biomaterials*, vol. 29, p. 3822-3835, 2008.
- [65] K. C. Dee, D. A. Puleo, R. Bizios: *An Introduction To Tissue-Biomaterial Interactions*, John Wiley&Sons, 2002.
- [66] X. E. Dereka, C. E. Markopoulou, I. A. Vrotsos: Role of growth factors on periodontal repair, *Growth Factors*, vol. 24, p. 260-267, 2006.
- [67] C. H. Heldin, B. Westermark: Mechanism of action and in vivo role of plateletderived growth factor, *Physiological Reviews*, vol. 79, p. 1283-1316, 1999.
- [68] J. E. Davies: Understanding peri-implant endosseous healing, *Journal of Dental Education*, vol. 67, p. 932-949, 2003.
- [69] H. Schliephake: Bone growth factors in maxillofacial skeletal reconstruction, *International Journal of Oral Maxillofacial Surgery*, vol. 31, p. 469-484, 2002.
- [70] U. Meyer, U. Joos, J. Mythili, T. Stamm, A. Hohoff, T. Fillies, U. Stratmann, H. P. Wiesmann: Ultrastructural characterization of the implant/bone interface of immediately loaded dental implants, *Biomaterials*, vol. 25, p. 1959-1967, 2004.
- [71] F. Marco, F. Milena, G. Gianluca, O. Vittoria: Peri-implant osteogenesis in health and osteoporosis, *Micron*, vol.36, p. 630-644, 2005.

- [72] D. A. Puleo, A. Nanci: Understanding and controlling the bone-implant interface, *Biomaterials*, vol. 20, p. 2311-2321, 1999.
- [73] B. Kasemo, J. Gold: Implant surfaces and interface processes, *Advances in Dental Research*, vol. 13, p. 8-20, 1999.
- [74] Y. J. Lim, Y. Oshida: (2001). Initial contact angle measurements on variously treated dental/medical titanium materials, *Biomedical Materials and Engineering*, vol.11, p. 325-341, 2001.
- [75] B. S. Park, S. J. Heo, C. S. Kim, J. E. Oh, J. M. Kim, G. Lee, W. H. Park, C. P. Chung, B. M. Min: Effects of adhesion molecules on the behavior of osteoblast-like cells and normal human fibroblasts on different titanium surfaces, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 74, p. 640-651, 2005.
- [76] Y. Yang, R. Cavin, J. L. Ong: Protein adsorption on titanium surfaces and their effect on osteoblast attachment, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 67, p. 344-349, 2003.
- [77] M. H. Lee, N. Oh, S. W. Lee, R. Leesungbok, S. E. Kim, Y. P. Yun, J. H. Kang: Factors influencing osteoblast maturation on microgrooved titanium substrata, *Biomaterials*, vol.31, p. 3804-3815, 2010.
- [78] <http://www.mathworks.com/matlabcentral/answers/89261-measuring-the-contact-angle-of-droplet>
- [79] A. Wennerberg, T. Albrektsson: Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces, *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, vol. 15, p. 331-344, 2000.
- [80] S. Lossdorfer, Z. Schwartz, L. Wang, C. H. Lohmann, J. D. Turner, M. Wieland, D. L. Cochran, B. D. Boyan: Microrough implant surface topographies increase osteogenesis by reducing osteoclast formation and activity, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 70, p. 361-369, 2004.
- [81] K. Anselme, M. Bigerelle, B. Noel, E. Dufresne, D. Judas, A. Iost, P. Hardouin: Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with

- various surface roughnesses, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 49, p. 155-166, 2000.
- [82] M. S. Sader, A. Balduino, A. Soares Gde, R. Borojevic: (2005). Effect of three distinct treatments of titanium surface on osteoblast attachment, proliferation, and differentiation, *Clinical Oral Implants Research*, vol. 16, p. 667-675, 2005.
- [83] K. Mustafa, A. Wennerberg, J. Wroblewski, K. Hultenby, B. S. Lopez, K. Arvidson: Determining optimal surface roughness of TiO₂ blasted titanium implant material for attachment, proliferation and differentiation of cells derived from human mandibular alveolar bone, *Clinical Oral Implants Research*, vol. 12, p. 515-525, 2001.
- [84] L. Ponsonnet, K. Reybier, N. Jaffrezic, V. Comte, C. Lagneau, M. Lissac, C. Martelet: Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour, *Materials Science and Engineering C* 23, p. 551-560, 2003.
- [85] D. D. Deligianni, N. Katsala, S. Ladas, D. Sotiropoulou, J. Amedee, Y. F. Missirlis: (2001). Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption, *Biomaterials*, vol. 22, p. 1241-1251, 2001.
- [86] M. N. Sela, L. Badihi, G. Rosen, D. Steinberg, D. Kohavi: Adsorption of human plasma proteins to modified titanium surfaces, *Clinical Oral Implants Research*, vol. 18, p. 630-638, 2007.
- [87] A. Wennerberg, T. Albrektsson: Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review, *Clinical Oral Implants Research*, vol.20, p. 172-184, 2009.
- [88] M. Stupnišek, B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala, *Felixmetal*
- [89] A. K. M. Nurul Amin: Titanium Alloys - Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications, *InTech*, p. 240, 2012.

- [90] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering*, vol. 47, p. 49-121, 2004.
- [91] M. Takeuchi, Y. Abe, Y. Yoshida, Y. Nakayama, M. Okazaki, Y. Kagawa: Acid pretreatment of titanium implants, *Biomaterials* 24, p. 1821-1827, 2003.
- [92] M. Taborelli, M. Jobin, P. Francois, P. Tonetti, S. Szmukler-Mocler, J.P. Simpson, P. Descouts: Influence of surface treatments developed for oral implants on the physical and biological properties of titanium. (I) Surface characterization, *Clin. Oral Implants Res.* 8, p. 208-216, 1997.
- [93] P. Tengvall, I. Lundström, L. Sjöqvist, H. Elwing, L. M. Bjursten: Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants, *Biomaterials* 10, p. 166-175, 1989.
- [94] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf: Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: blue coloration and clinical relevance, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 30, p. 393-402, 1996.
- [95] J. Pan, H. Liao, C. Leygraf, D. Thierry, J. Li: Variation of oxide films on titanium induced by osteoblast-like cell culture and the influence of an H₂O₂ pretreatment, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 40, p. 244-256, 1998.
- [96] O. Tonomura, T. Sekiguchi, N. Inada, T. Hamada, H. Miki, K. Torii: Band Engineering of Ru/Rutile-TiO₂/Ru Capacitors by Doping Cobalt to Suppress Leakage Current, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, 2012.
- [97] H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura: Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 32, p. 409-417, 1996.
- [98] B. H. Lee, Y. D. Kim, J. H. Shin, K. H. Lee: Surface modification by alkali and heat treatments in titanium alloys, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 61, p. 466-473, 2002.

- [99] S. Nishiguchi, T. Nakamura, M. Kobayashi, H.M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo: The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium, *Biomaterials*, vol. 20, p. 491-500, 1999.
- [100] S. Fujibayashi, T. Nakamura, S. Nishiguchi, J. Tamura, M. Uchida, H. M. Kim, T. Kokubo: Bioactive titanium: effect of sodium removal on the bone-bonding ability of bioactive titanium prepared by alkali and heat treatment, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 56, p. 562-570, 2001.
- [101] L. Jonašova, F.A. Müller, A. Helebrant, J. Strnad, P. Greil: Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium, *Biomaterials*, vol. 25, p. 1187-1194, 2004.
- [102] B. H. Lee, J. K. Kim, Y. D. Kim, K. Choi, K. H. Lee: In vivo behavior and mechanical stability of surface-modified titanium implants by plasma spray coating and chemical treatments, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 69A, p. 279-285, 2004.
- [103] L-D. Piveteau, in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in Medicine*, Springer, 2001.
- [104] Z. Li, T. Miyazaki, M. Kawashita: Preparation and in vitro apatite-forming ability of porous and non-porous titania microspheres, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 121, p. 782-787, 2013.
- [105] T. Peltola, M. Päätsi, H. Rahiala, I. Kangasniemi, A. Yli-Urpo: Calcium phosphate induction by sol-gel-derived titania coatings on titanium substrates in vitro, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 41, p. 504-510, 1998.
- [106] S. C. Dieudonne, J. van den Dolder, J. E. de Ruijter, H. Paldan, T. Peltola, M. A. van't Hof, R. P. Happonen, J. A. Jansen: Osteoblast differentiation of bone marrow stromal cells cultured on silica gel and sol-gel-derived titania, *Biomaterials*, vol. 23, p. 3041-3051, 2002.
- [107] J.-H. Yi, C. Bernard, F. Variola, S. F. Zalzal, J. D. Wuest, F. Rosei, A. Nanci: Characterization of a bioactive nanotextured surface created by controlled chemical oxidation of titanium, *Surface Science*, p. 4613–4621, 2006.
- [108] P. Li, K. de Groot: Calcium phosphate formation within sol-gel prepared titania in vitro and in vivo *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 27, p. 1495-1500, 1993.

- [109] K. Cheng, G. Shen, W. Weng, G. Han, J. M. F. Ferreira, J. Yang: Synthesis of hydroxyapatite/fluoroapatite solid solution by a sol-gel method, *Materials Letters*, vol. 51, p. 37-41, 2001.
- [110] W. Weng, J. L. Baptista: Preparation and characterization of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V alloy by a sol-gel method, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, p. 27-32, 1999.
- [111] E. Milella, F. Cosentino, A. Licciulli, C. Massaro: Preparation and characterisation of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol-gel process, *Biomaterials*, vol. 22, p. 1425-1431, 2001.
- [112] H. W. Kim, Y. H. Koh, L. H. Li, S. Lee, H. E. Kim: Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method, *Biomaterials*, vol. 25, p. 2533-2538, 2004.
- [113] P.A. Ramires, A. Romito, F. Cosentino, E. Milella: The influence of titania/hydroxyapatite composite coatings on in vitro osteoblasts behaviour, *Biomaterials*, vol. 22, p. 1467-1474, 2001.
- [114] K. Yoshida, K. Kamada, K. Sato, R. Hatada, K. Baba, M. Atsuta: Thin sol-gel-derived silica coatings on dental pure titanium casting, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 48, p. 778-785, 1999.
- [115] B. Yang, M. Uchida, H.-M. Kim, X. Zhang, T. Kokubo: Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials*, vol. 25, p. 1003-1010, 2004.
- [116] Y. Han, S.H. Hong, K. Xu: Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 168, p. 249-258, 2003.
- [118] M. Ohring: *Materials Sciences of Thin Films*, Academic Press Ltd., p. 794, 2001.
- [119] G. Heinrich, T. Gro"glar, S.M. Rosiwal, R.F. Singer, *Surf. Coat. Technol.* 94–95 (1997) 514.
- [120] Y. Fu, H. Du , C. Q. Sun: Interfacial structure, residual stress and adhesion of diamond coatings deposited on titanium: *Thin Solid Films*, vol. 424, p. 107–114, 2003.

- [121] E. S. Machlin, W. R. Yankee: Friction of Clean Metals and Oxides with Special Reference to Titanium, *J. Appl. Physics*, vol. 25, p. 576-581, 1954.
- [122] M. Cotell, J. A. Sprague, F. A. Smidt, Jr.: *ASM Metals Handbook, Volume 5 – Surface Engineering*, ASM International, 1994.
- [123] G. Bertrand et al.: Oxidation of Titanium, *Oxid. Met.*, vol. 21, p. 1-19, 1983.
- [124] F. Preissner, P. Minarski: Results on Nitriding Titanium and Ti6Al4V with a New Thermochemical Treatment Under High Gas Pressure, *Titanium '92, Science and Technology*, Minerals, Metals and Materials Society, p. 1979-1988, 1993.
- [125] F. Yildiz, A. F. Yetim, A. Alasaran, A. Çelik: Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy, *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, p. 2471–2476, 2008.
- [126] H. W. Worner: Surface Hardening of Titanium, *Australasian Engineer*, p. 52-55, 1950.
- [127] B. Finnern: Wear Resistant Surfaces on Titanium and Titanium Alloys Achieved by Treatment in a Salt Bath, *Harterei Tech. Mitt.*, vol. 26, p. 47-52, 1971.
- [128] Y. H. Kim, J. S. Kim, S. H. Oh et al.: Comparison of porous-coated titanium femoral stems with and without hydroxyapatite coating, *J. Bone Joint Surg.*, vol. 86-A, 2002.
- [129] D. Li, S. J. Ferguson, T. Beutler, et al.: Biomechanical comparison of the sandblasted and acid-etched and the machined and-acid-etched titanium surfaces for dental implants, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 60, 2002.
- [130] R. Hudak, M. Penhaker, J. Majernik: *Biomedical Engineering - Technical Applications in Medicine*, InTech, 2012.
- [131] W. Xue, B. V. Krishna, A. Bandyopadhyay, S. Bose: Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium, *Acta biomater.*, 2007.
- [132] V. Karageorgiou, D. Kaplan: Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, *Biomaterials*, 2005.
- [133] P. Vadgama: *Surfaces and Interfaces for Biomaterials*, Elsevier, 2005.
- [134] R. M. Pilliar: Porous Biomaterials, *Concise Encyclopedia of Medical & Dental Materials*, Pergamon Press and The MIT Press, p. 312-319, 1990.

- [135] B. León, J. A. Jansen: Thin calcium phosphate coatings for medical implants, Springer science & Business media LLC, 2009.
- [136] K. A. Khor, P. Cheang, Y. Wang: Plasma Spraying of Combustion Flame Spheroidized Hydroxyapatite Powders: J. Therm. Spray Technol., p. 254-260, 1998.
- [137] R. B. Heimann: Design of Novel Plasma Sprayed Hydroxyapatite-Bond Coat Bioceramic Systems, J. Therm. Spray Technol., p. 597–603, 1999.
- [138] T. Burakowski, T. Wierzchoń: Surface Engineering of metals (Principles, equipment, technologies), CRC Press LLC, 1999.
- [139] M. Stojić: Pregled materijala i postupaka modificiranja i prevlačenja površina u izradi medicinskih implantata (Završni rad), FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
- [140] <http://www.spirecorp.com/spire-biomedical/surface-modification-technology/ionimplantation.php>
- [141] J. Jagielski, A. Piatkowska, P. Aubert, L.Thomé, A. Turos, A. Abdul Kader: Ion implantation for surface modification of biomaterials, Surface & Coatings Technology vol. 200, p. 6355–6361, 2006.
- [142] B. Matijević, V. Alar, I. Kumić: Effect of aluminizing on surface microstructure of an austenitic stainless steel, European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd IFHTSE Congress (Heat Treatment and Surface Engineering From tradition to innovation). Venecija, Italija; 2015.
- [143] B. Matijević, I. Kumić, T. Belić: The low temperature aluminizing kinetics of hot work tool steels, HTM-Journal of Heat Treatment and Materials, vol. 67, p. 133-139, 2012.
- [144] S. A. A. Haffed: Effect of Activator Percent on Mechanical Phases Properties of a Pack–Aluminized Low Alloy Steel, Journal of Al-Nahrain University, vol. 14, p. 95-107, 2011.
- [145] Dr. D. Sporer: coatings for gas turbine applications – part II: coating processes, The Materials Information Society, 2013.

- [146] I. A. Mwamba, L. A. Cornish, E. van der Lingen: Microstructural, mechanical, and oxidation property evolution of gamma TiAl alloy with addition of precious metals, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 7A, 2012.
- [147] K. Dychton, R. Przeliorz, M. Goral, J. Sieniawski: Thermal Analysis of halide activator used in aluminizing of TiAl intermetallics, *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications, vol. 592-593, p. 473-476, 2014.
- [148] M. Gojić: *Površinska obradba materijala*, Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2010.
- [149] P. Martin: *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Science: applications and technology, vol. 3, 2009.
- [150] <http://www.calphad.com/titanium-nitrogen.html>
- [151] T. Bell, J. B. Cohen, K. Funatani, G. E. Totten: *Heat treating : Advances in surface engineering*, An international symposium in honor of Professor Tom Bell and Professor Jerome B. Cohen, Memorial Symposium on Residual Stresses in the Heat Treatment Industry, Proceedings of the 20th conference, ASM International; Materials Park, 2000.
- [152] G. E. Totten, K. Funatani, L. Xie: *Handbook of Metallurgical Process Design*, Taylor & Francis, CRC Press 2004.
- [153] Van der Voort: *ASM Metals Handbook, Volume 9 – Metallography and Microstructures*, ASM International, p. 899-917, 2004.
- [154] M. Nouari, H. Makich: On the physics of machining titanium alloys: interactions between cutting parameters, microstructure and tool wear, *Metals*, vol. 4, p. 335-358, 2014.
- [155] D. Eberli: *Regenerative Medicine and Tissue Engineering - Cells and Biomaterials*, InTech, 2011.
- [156] *Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method — Rules and procedures for the assessment of surface texture*, ISO 4288:1996

- [157] Geometrical Product Specifications (GPS) — Surfacetexture: Profile method — Nominal characteristics of contact (stylus) instruments, ISO 3274:1996
- [158] Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method — Terms, definitions and surface texture parameters, ISO 4287:1997
- [159] K. Cai, J. Bossert, K. D. Jandt: Does the nanometre scale topography of titanium influence protein adsorption and cell proliferation?, *Colloids Surf. B – Biointerfaces*, vol. 49, p. 136-144, 2006.
- [160] B. D. Boyan, S. Lossdorfer, L. Wang, G. Zhao, C. H. Lohmann, D. L. Cochran, et al.: Osteoblasts generate an osteogenic microenvironment when grown on surfaces with rough microtopographies, *Eur. Cell. Mater.*, vol. 6, p. 22-27, 2003.
- [161] T. Cigula: kvalitativna analiza slobodnih površina tiskovnih formi (Doktorski rad), Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [162] T. S. Meiron, A. Marmur, I. S. Saguy: Contact angle measurement on rough surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 274, p. 637–644, 2004.
- [163] M. Ojha, G. Dlakos, S. Panchangam, P. C. Wayner Jr., J. L. Plawsky: Effects of surface structure on the behaviour of heated contact line, Contact angle, Wettability and Adhesion, vol. 5, VSP Boston, 2008.
- [164] S. A. Redey, M. Nardin, D. Bernache-Assolant, C. Rey, P. Delannoy, L. Sedel, et al.: Behavior of human osteoblastic cells on stoichiometric hydroxyapatite and type A carbonate apatite: Role of surface energy, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 50, p. 353-364, 2000.
- [165] K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay: Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti: *Acta Biomater.*, vol. 3, p. 573-585, 2007.
- [166] N. J. Hallab, K. J. Bundy, K. O'Connor, R. L. Moses, J. J. Jacobs: Evaluation of metallic and polymeric biomaterials surface energy and surface roughness characteristics for direct celladhesion, *Tissue Eng.*, vol. 7, p. 55-71, 2001.
- [167] <http://www.boltano.hr/feldten-marine.aspx>

- [168] ASTM G5-94: Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA
- [169] ASTM G61-86: Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA
- [170] M. G. Pavlović, D. Stanojević, S. Mladenović: Korozija i zaštita materijala, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, 2011.
- [171] R. Bhola, S. M. Bhola, B. Mishra, D. L. Olson: Corrosion in Titanium Dental Implants/Prostheses - A Review, Trends Biomater. Artif. Organs, vol. 25, p. 34-46, 2011.
- [172] R. A. Corbett: Laboratory Corrosion Testing of Medical Implants, Corrosion Testing Laboratories, Inc., Newark, Delaware, USA
- [173] V. Sansone, D. Pagani, M. Melato: The effects on bone cells of metal ions released from orthopaedic implants. A review., Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism, vol. 10, p. 34-40, 2013.
- [174] G. M. Keegan, I. D. Learmonth, C. P. Case: Orthopaedic metals and their potential toxicity in the arthroplasty patient: A review of current knowledge and future strategies, The Bone&Joint Journal, vol. 89, p. 567-573, 2007.
- [175] P. Nayak: Aluminum: impacts and disease, Environ Res., vol. 89, p. 101-115, 2002.
- [176] C. E. Misch: Dental Implant Prosthetics, Elsevier Health Sciences, 2014.
- [177] Q. Chen, G. Thouas: Biomaterials: A Basic Introduction, CRC Press, 2014.
- [178] C. Höglund: Growth and Phase Stability Studies of Epitaxial Sc-Al-N and Ti-Al-N Thin Films (Dissertation), Linköping University, Sweden, 2010.

ŽIVOTOPIS

Ivan Kumić rođen je 1983. godine u Splitu. U Zagrebu završava osnovnu školu, a srednju Zrakoplovnu tehničku školu Rudolfa Perešina u Velikoj Gorici, koju završava sa stečenim zvanjem zrakoplovnog tehničara. Studij Inženjerstva materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu 2009. godine završava kao magistar inženjera strojarstva. U veljači 2010. godine zapošljava se na istom fakultetu kao asistent u istraživanju i nastavi pri Zavodu za materijale na Katedri za toplinsku obradu inženjerstvo površina i krajem iste godine upisuje poslijediplomski doktorski studij smjera Materijali.

U vrijeme rada na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, sudjeluje u izvođenju nastave većeg broja kolegija od kojih je za *Toplinsku obradu i površinsku zaštitu* 2013. godine (s grupom nastavnika) nagrađen za *pedagoško-didaktičko oblikovanje e-kolegija u akademskoj godini*. Vodio je veći broj studentskih seminarskih, završnih i diplomskih radova.

Uz znanstveni rad i rad u nastavi, uključen je u nekoliko projektnih aktivnosti, od kojih je najznačajnija provedba EU projekta *ARISE (Napredna istraživanja, inovacije i transfer tehnologije u inženjerstvu površina)* u sklopu kojeg je osposobljen za rad na suvremenoj PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) tehnologiji. Od 2010. radio je na projektu uspostave centra izvrsnosti **QRC** (eng. *Quenching Research Centre*). Od 2010. do 2014. član je istraživačkog tima na znanstvenom projektu *Inženjerstvo površina u proizvodnji konstrukcijskih dijelova i alata*. Od 2013. do 2014. istraživač je na projektu *CoatPro - Prevlaka s naprednim svojstvima*, Poslovno-inovacijske agencije Republike Hrvatske – BICRO, a od 2014. istraživač je i konzultant na projektu Ekonomskog fakulteta (Sveučilišta u Zagrebu) *Jačanje konkurentnosti hrvatske proizvodnje*, financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost.

U radnom vijeku na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, bio je član Fakultetskog Vijeća, Povjerenstva za e-učenje, Povjerenstva za strategiju te predsjednik Studentskog zbora FSB-a. Član je Hrvatskog društva za materijale i tribologiju i Hrvatskog društva za toplinsku obradu i inženjerstvo površina. Služi se engleskim jezikom u govoru i pismu te pasivno njemačkim jezikom.

BIOGRAPHY

Ivan Kumić was born in Split in 1983. He finished elementary school in Zagreb, and Aeronautical technical high school *Rudolf Perešin* in Velika Gorica, which he completed as an Aircraft Technician. He graduated from the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, in 2009 with a master's degree in materials engineering. In February of 2010 he started working as a research and teaching assistant at the Department of Materials, Chair for Heat Treatment and Surface Engineering where he enrolled in postgraduate doctoral program of Material Science.

His activities at the abovementioned Department included teaching in various courses. For a course of *Heat Treatment and Surface Protection* he was (with a team of authors) acknowledged in 2013 with a reward for *best pedagogical and didactic design of e-course*. He supervised a vast number of student's seminar and graduate papers.

Alongside his scientific and teaching engagements, he is/was included in several projects. In 2010 he enrolled in establishing activities of the *Quenching Research Centre (QRC)* – Centre of excellence. He was a research assistant on Ministry of Science, Education and Sport funded project **Surface Engineering in the production of structural components and tools** (2010.-2014.), and Business and Innovation Agency of the Republic of Croatia – BICRO funded project **CoatPro – COATing with advanced PROperties** (2013.-2014.). He was engaged as a researcher (2013.-2015.) on the EU funded project *ARISE (Advanced Research, Innovation and technology transfer in Surface Engineering)*, within which he was trained for operating the sophisticated PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) device. Since 2014 he is also engaged as a researcher and consultant on the Faculty of Economics and Business (University of Zagreb) project: *Strengthening of the Croatian manufacturing industry competitiveness* financed by the Croatian science foundation.

He was a member of the Faculty Council, E-learning Committee, Strategy Committee, and Elected President of the Students Council. He is a member of Croatian materials and tribology society and Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering. He is fluent in English and has a comprehensive knowledge of German.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

A - Radovi objavljeni u časopisima kategorije A:

| Br. | Znanstveni rad | Baza | Kvartil |
|-----|---|--------|---------|
| A.1 | Ćurković, Lidija; Kumić, Ivan; Grilec, Krešimir. Solid particle erosion behaviour of high purity alumina ceramics. <i>Ceramics international</i> . 37 (2011), 1; 29-35. | CC | Q1 |
| A.2 | Grilec, Krešimir; Ćurković, Lidija, Kumić, Ivan; Baršić, Gorana. Erosion mechanisms of aluminium nitride ceramics at different impact angles. <i>Materialwissenschaft und Werkstofftechnik</i> . 42 (2011), 8; 712-717. | CC | Q2 |
| A.3 | Matijević, Božidar; Kumić, Ivan; Alar, Vesna. Modification of the hot work tool steel surface by different thermochemical treatments. <i>International Heat Treatment and Surface Engineering</i> . 6 (2012), 2; 133-139. | SCI-EX | Q3 |
| A.4 | Cajner, Franjo; Landek, Darko; Kumić, Ivan; Vugrinčić, Amalija. Influential factors in the surface hardness testing of a nitrided layer. <i>Materiali in Tehnologije</i> . 47 (2013), 4; 531-533. | SCI-EX | Q2 |

B - Radovi objavljeni u časopisima koji su zastupljeni u drugim značajnim bibliografskim bazama podataka:

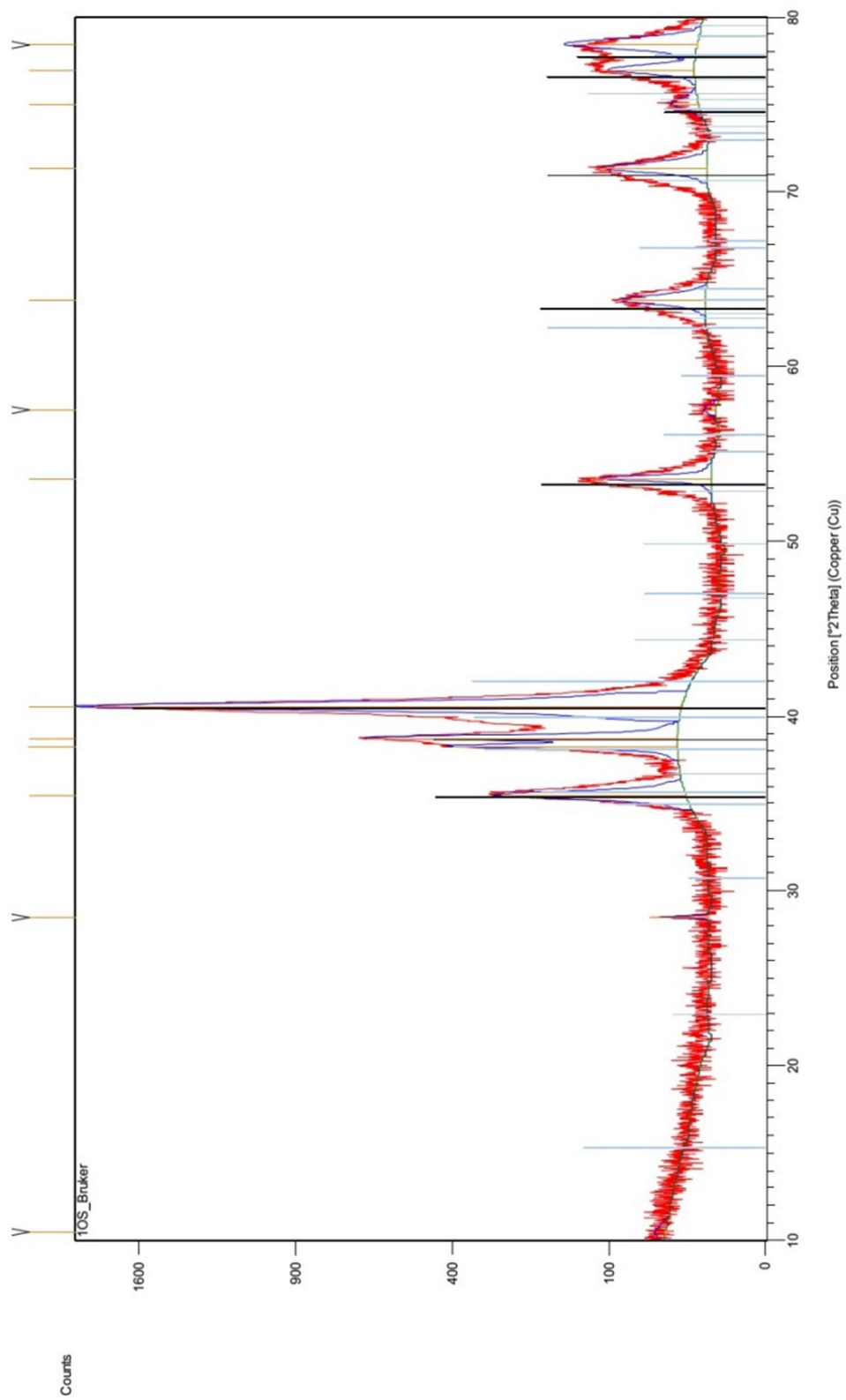
| Br. | Znanstveni rad | Baza |
|-----|--|--------|
| B.1 | Matijević, Božidar; Kumić, Ivan; Belić, Tomislav. The low temperature aluminizing kinetics of hot work tool steels. <i>HTM- Journal of Heat Treatment and Materials</i> . 67 (2012), 2; 133-139. | Scopus |

D - Recenzirani radovi objavljeni kao potpuni tekst u zborniku na međunarodnim kongresima održanima u inozemstvu i Hrvatskoj:

| Br. | Znanstveni rad |
|-----|--|
| D.1 | Matijević, Božidar; Alar, Vesna; Kumić, Ivan. Effect of aluminizing on surface microstructure of an austenitic stainless steel. <i>European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd IFHTSE Congress (Heat Treatment and Surface Engineering From tradition to innovation)</i> . Venecija, Italija; 20-22.05.2015. |
| D.2 | Cajner, Franjo; Landek, Darko; Kumić, Ivan; Kovačić, Saša; Rafael, Hrvoje. Tribological and microstructural investigation of the influence of deep cryogenic treatment on the properties of PM S 390 MC high speed |

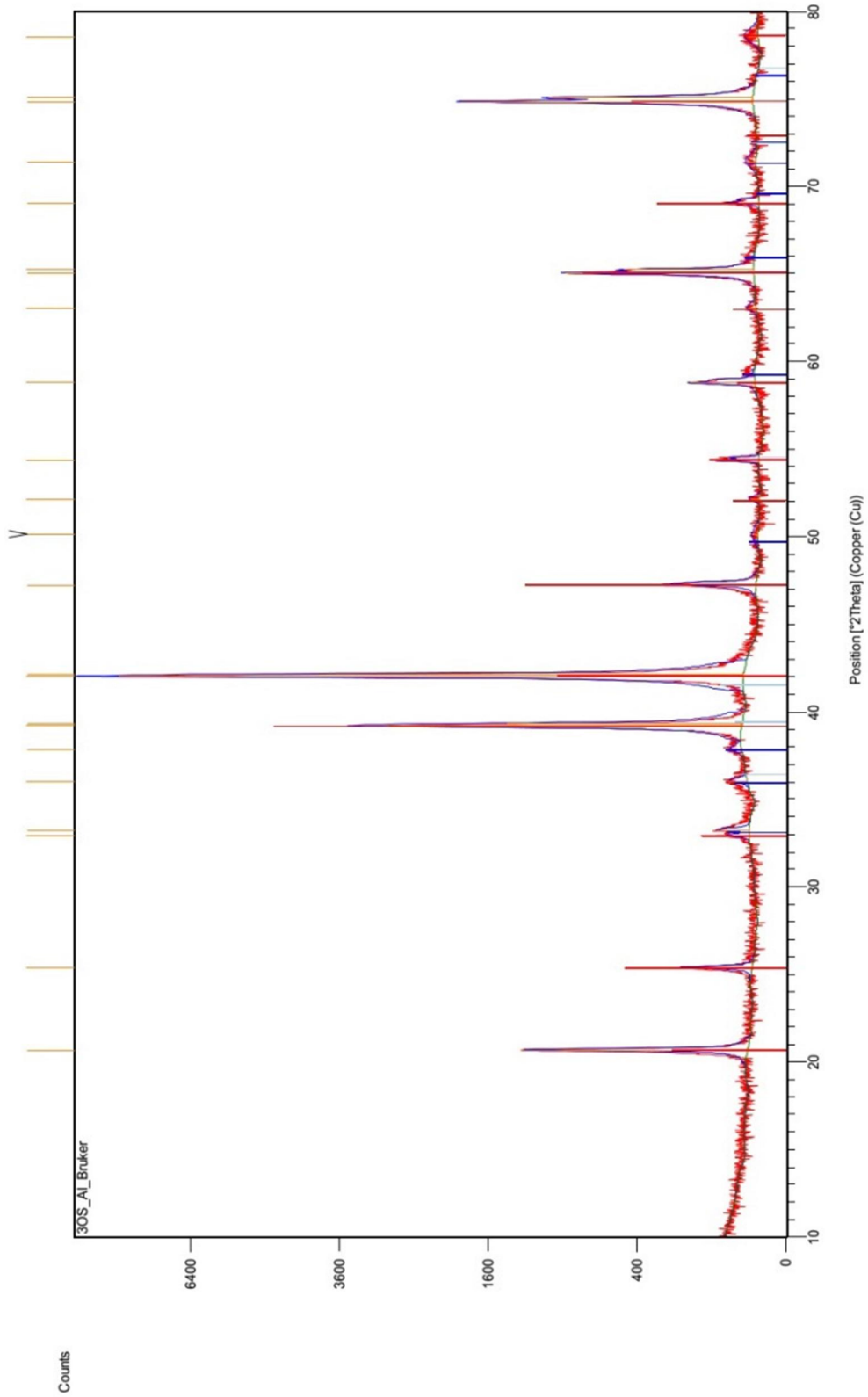
-
- steel. Proceedings of European Conference on Heat Treatment and 21st IFHTSE Congress. Minhen, Njemačka; Arbeitsgemeinschaft Wärmbehandlung und Werkstofftechnik e. V. (AWT), 2014. 459-466
-
- D.3 Cajner, Franjo; Kovačić Saša; Kumić Ivan; Cajner Hrvoje. The influence of deep cooling treatment on the properties of X155CrVMo 12-1 steel. The proceedings of 2nd mediterranean conference & new challenges on heat treatment and surface engineering. Zagreb, 2013.
-
- D.4 Cajner, Franjo; Šolić, Sanja; Kumić, Ivan; Leskovšek, Vojteh. Effect of Heat Treatment on Tribological Properties of PM S390MC High-Speed Steel . Proceedings of the 3rd International IFHTSE Conference on "Heat treatment and Surface engineering of Tools and Dies" / Schneider, Reinhold S. E. (ur.). 143-150. Leoben, Austrija; ASMET, 2011.
-
- D.5 Matijević, Božidar; Kumić, Ivan; Alar, Vesna. Modification of the hot work tool steel surface by different thermochemical treatments. Proceedings of 19th IFHTSE Congress. Glasgow, Škotska : IFHTSE, 2011.
-
- D.6 Matijević, Božidar; Kumić, Ivan; Belić, Tomislav. The low temperature aluminising kinetics of hot-work tool steels. Proceedings of the 3th International Conference on "Heat Treatment and Surface Engineering of Tools and Dies" / Schneider, Reinhold (ur.). 99-107. Leoben, Austrija : The Austrian Society for Metallurgy and Materials, 2011.
-
- D.7 Čurković, Lidija; Kumić, Ivan; Grilec, Krešimir. SEM analysis of erosion mechanisms of alumina ceramics. 42nd International Conference on Mining and Metallurgy / Ivanov, Svetlana ; Živković, Dragana (ur.). 457-460. Bor, Srbija: University of Belgrade-Technical Faculty in Bor, 2010.
-
- D.8 Kumić, Ivan; Grilec, Krešimir; Čurković, Lidija. SOLID PARTICLE EROSION OF ALUMINA CERAMICS AT DIFFERENT IMPACT ANGLES. International conference on materials, tribology, recycling, MATRIB 2010 / Schaperl, Zdravko ; Šnajdar, Mateja (ur.). 224-230. HDMT Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb : 2010.
-

PRILOG 1: Difraktogrami uzoraka



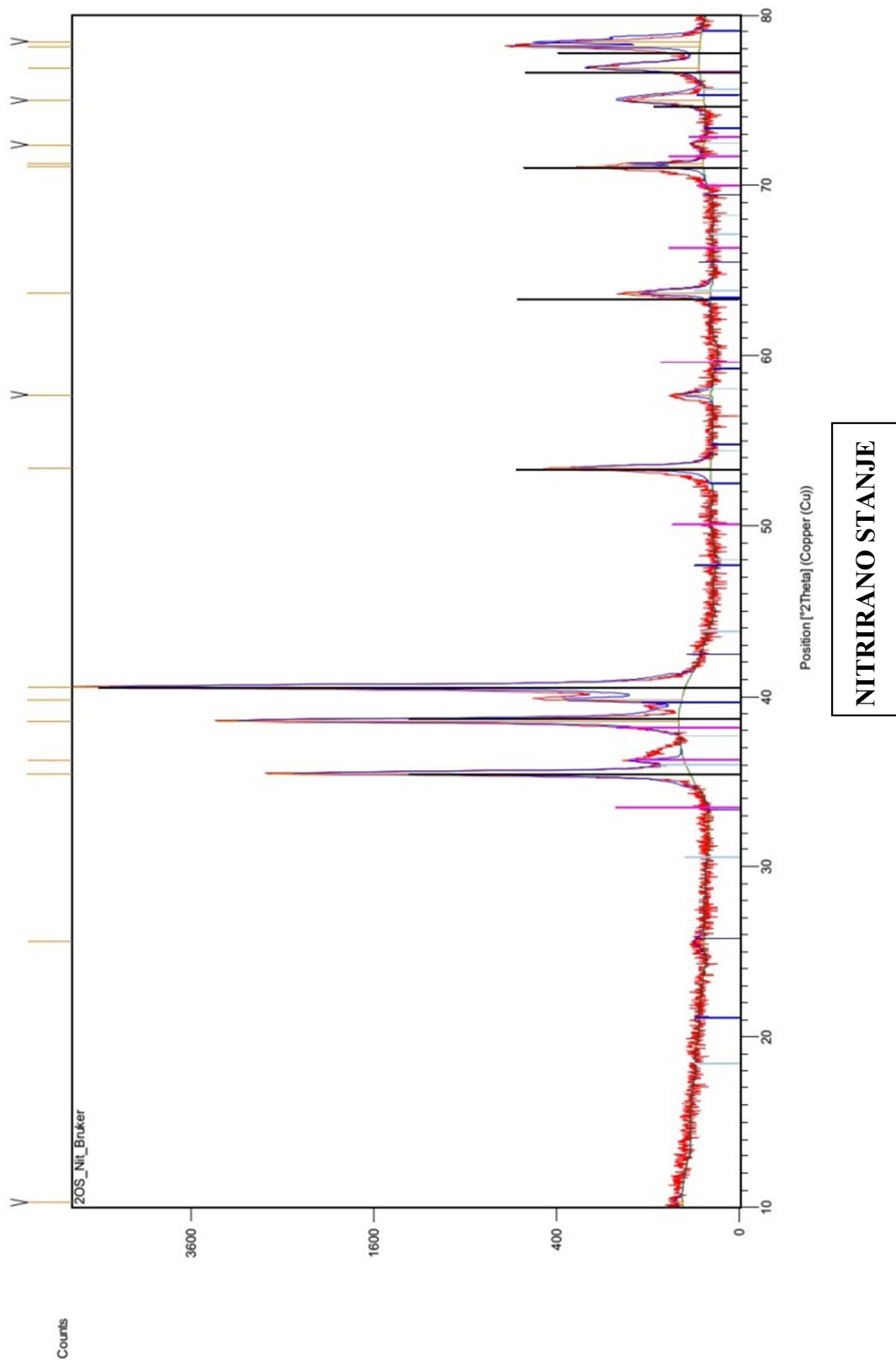
OSNOVNO STANJE

PRILOG 1: Difraktogrami uzoraka

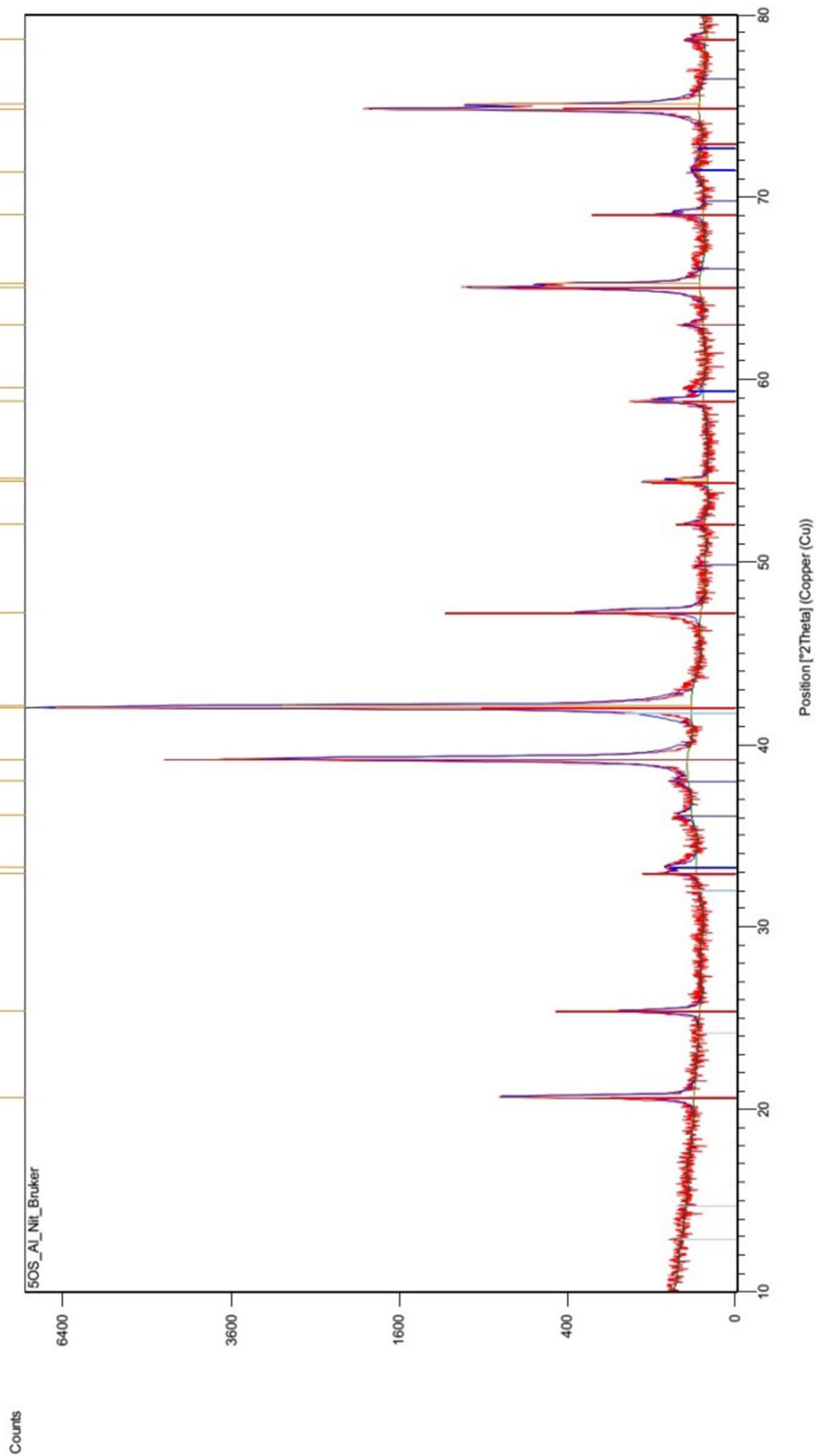


ALUMINIZIRANO STANJE

PRILOG 1: Difraktogrami uzoraka

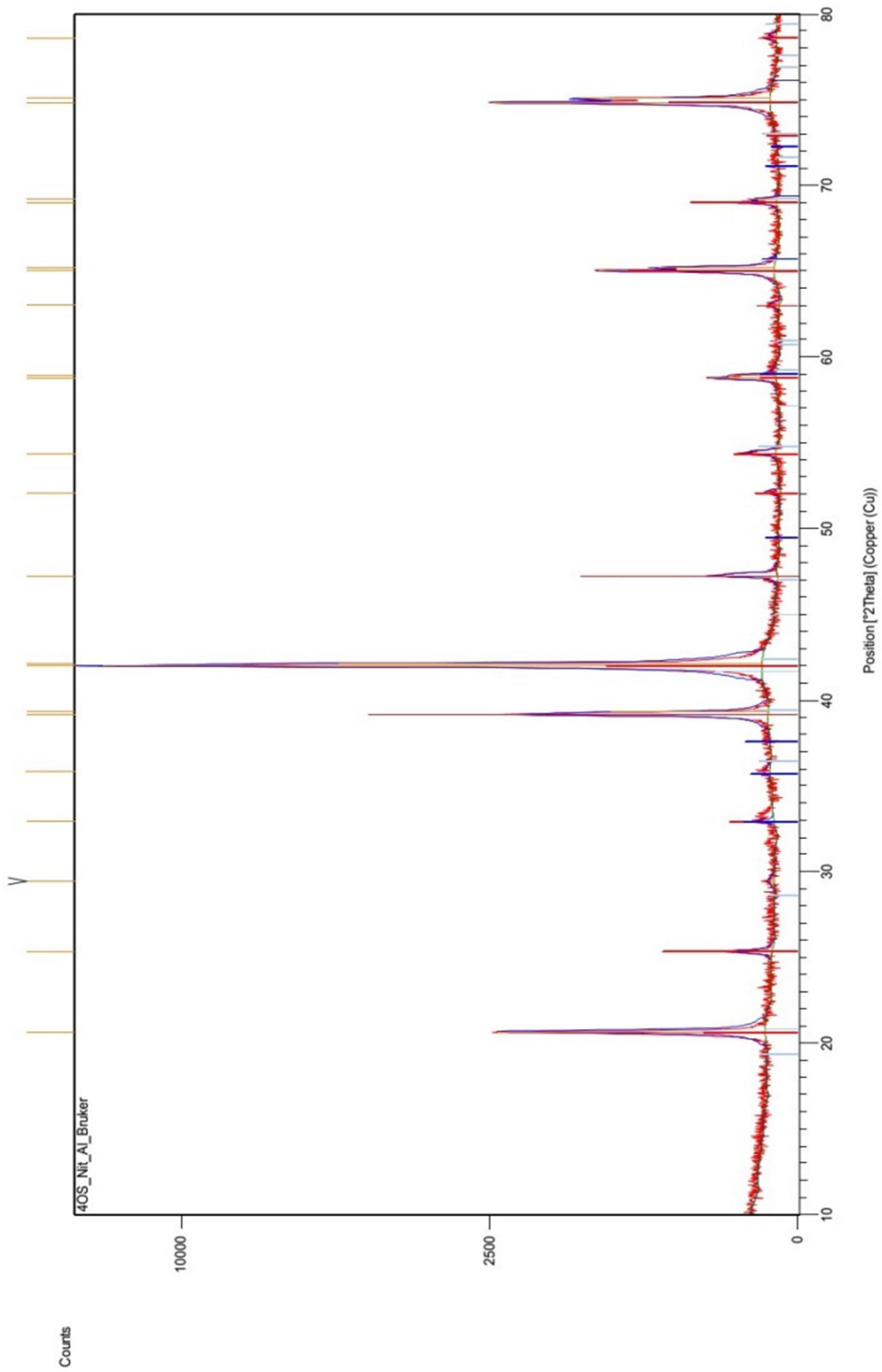


PRILOG 1: Difraktogrami uзорaka



ALUMINIZIRANO + NITRIRANO STANJE

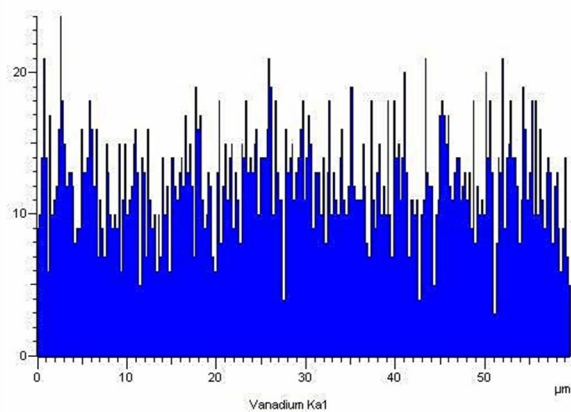
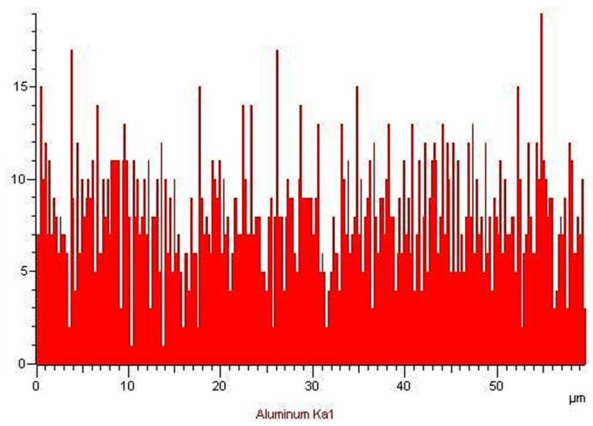
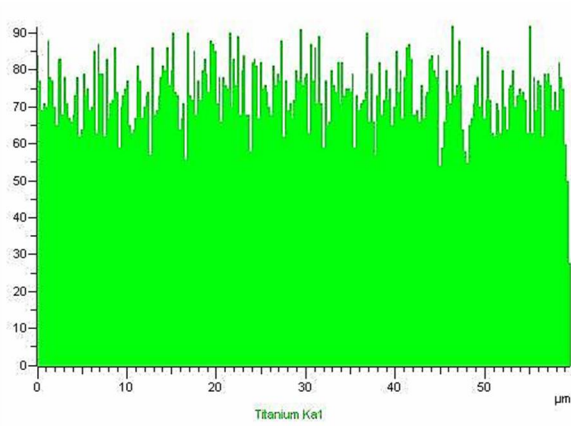
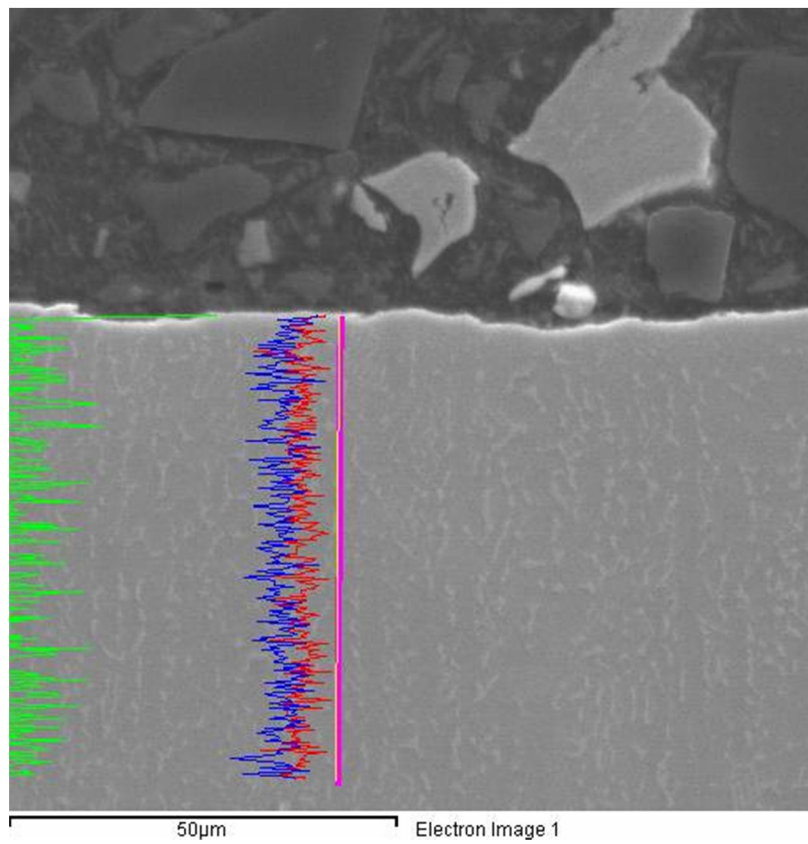
PRILOG 1: Difraktogrami uzoraka



NITRIRANO + ALUMINIZIRANO STANJE

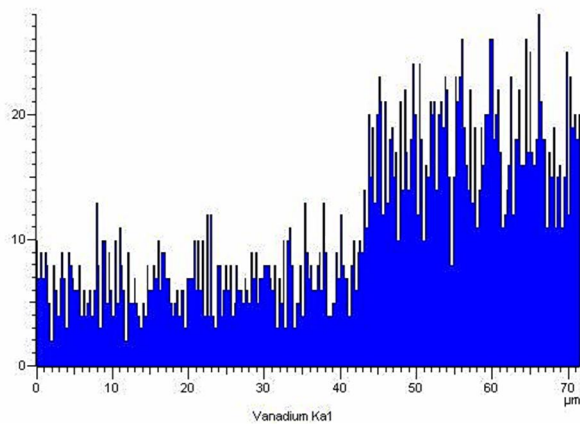
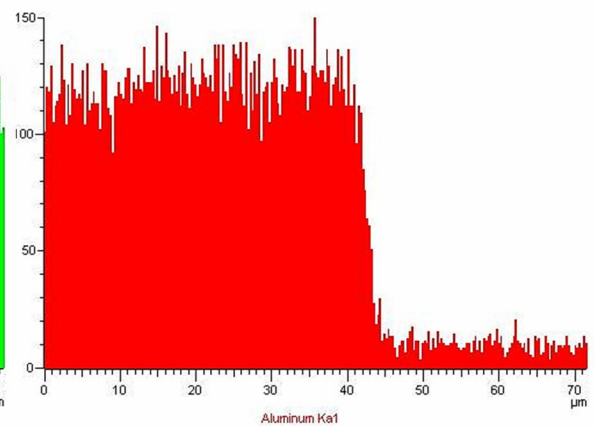
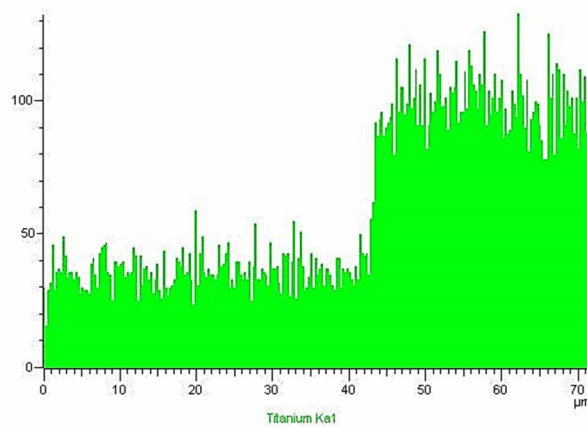
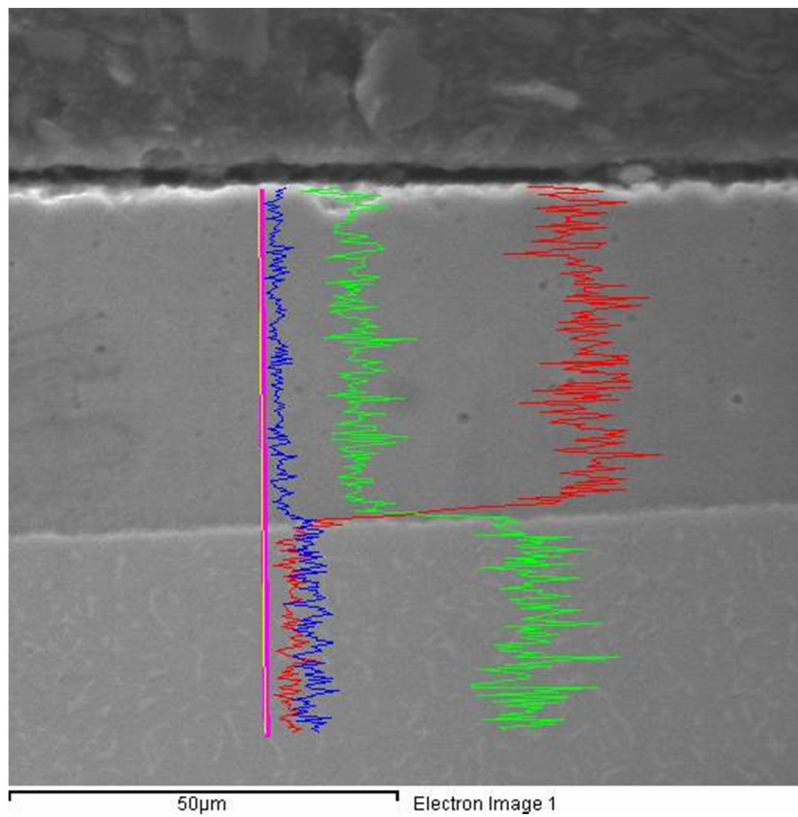
PRILOG 2: EDS linijska analiza uzoraka

OSNOVNO STANJE



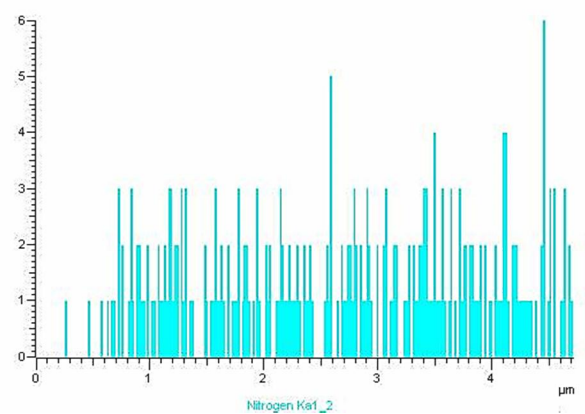
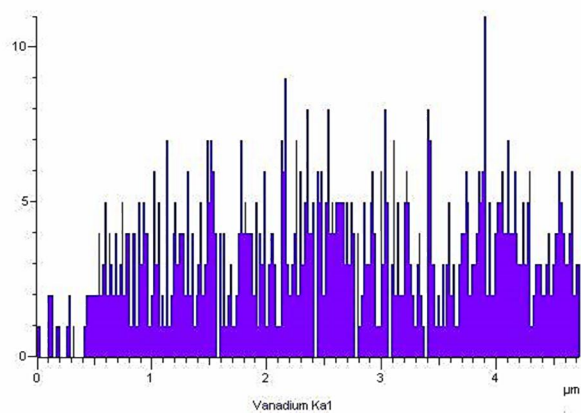
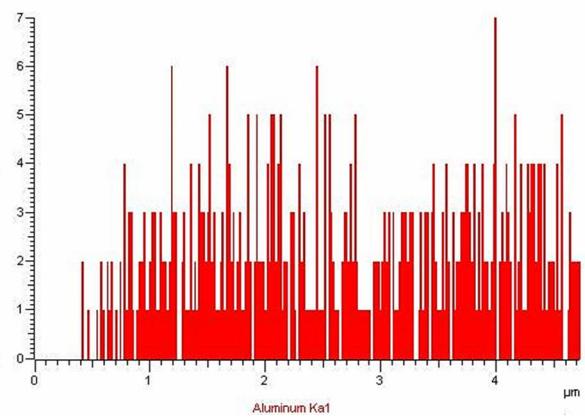
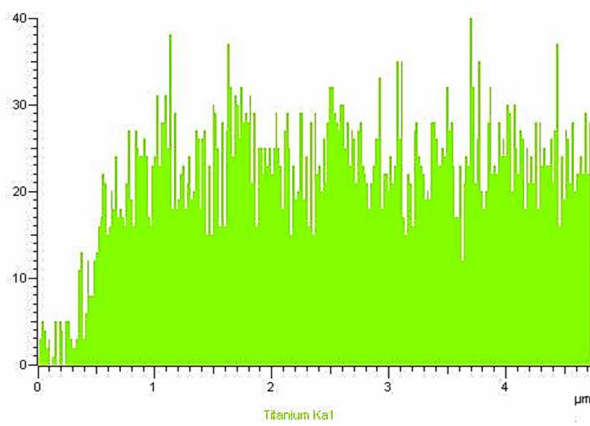
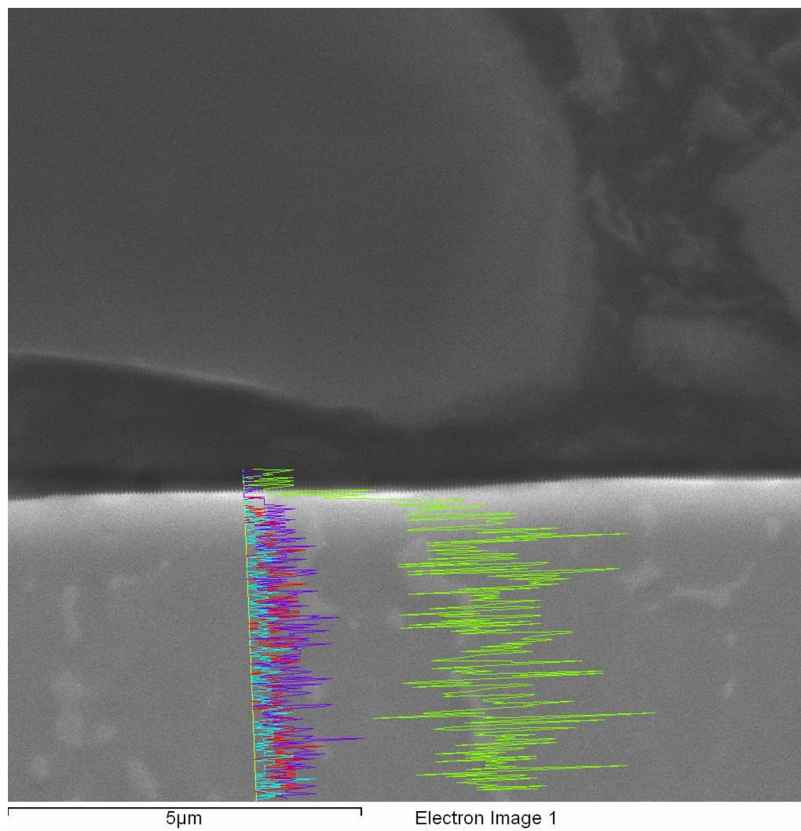
PRILOG 2: EDS linijska analiza uzoraka

ALUMINIZIRANO STANJE



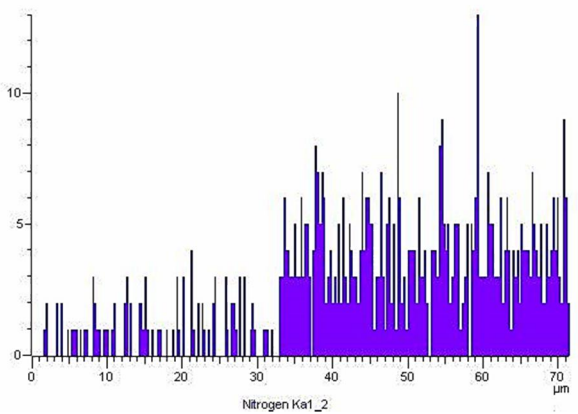
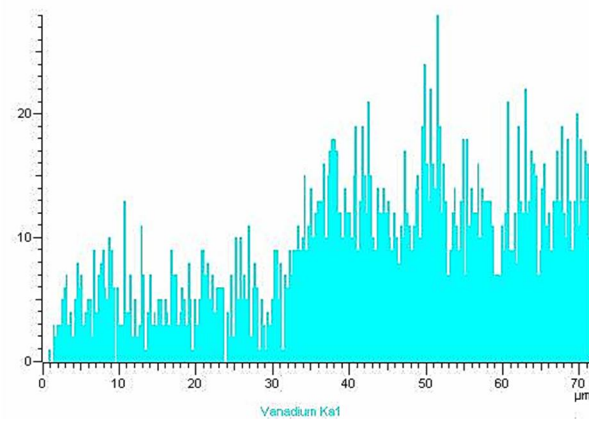
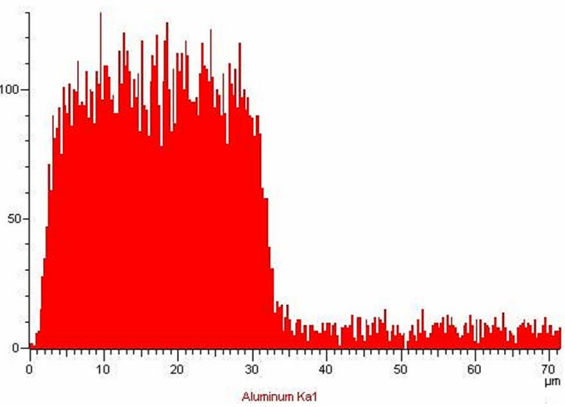
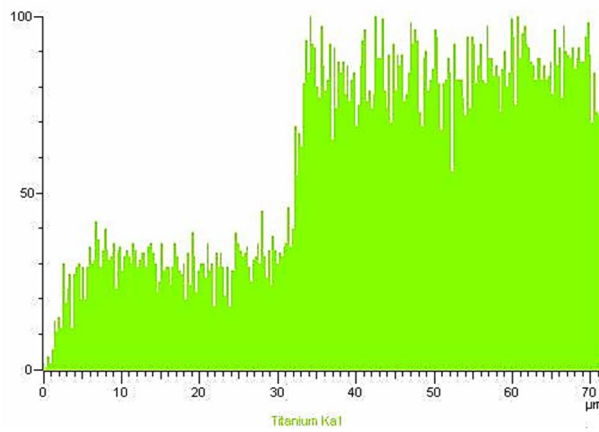
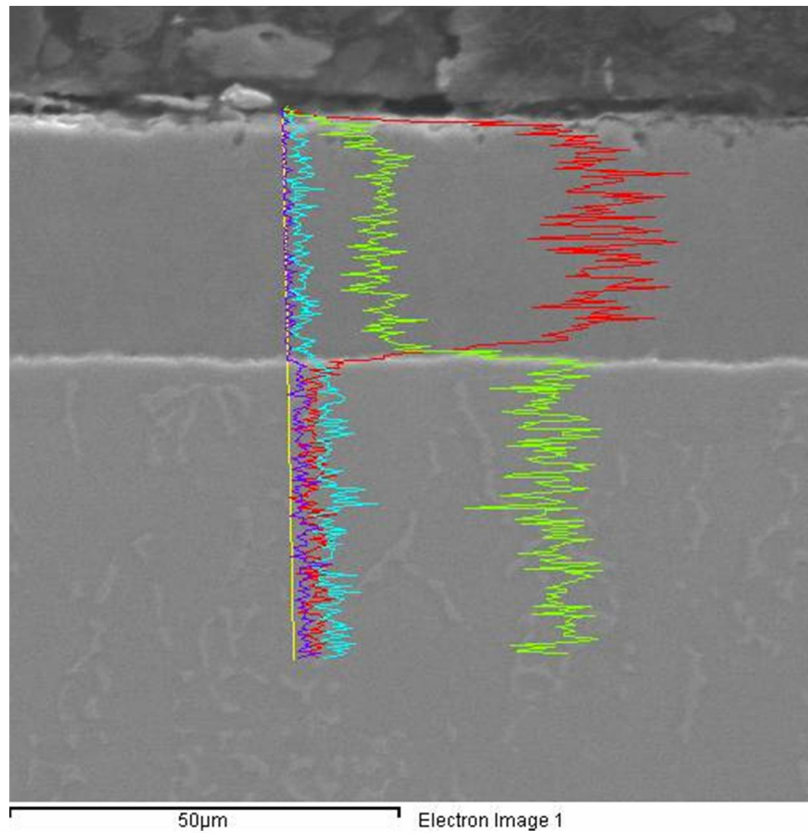
PRILOG 2: EDS linijska analiza uzoraka

NITRIRANO STANJE



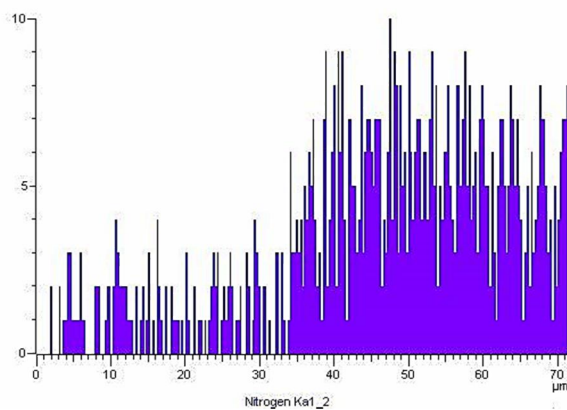
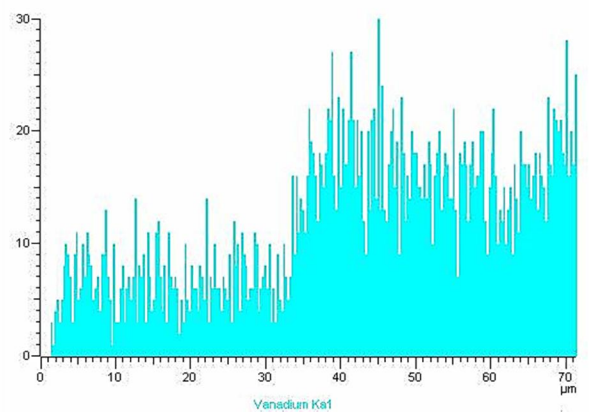
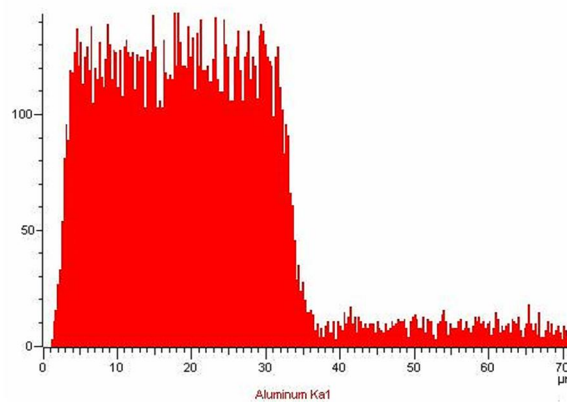
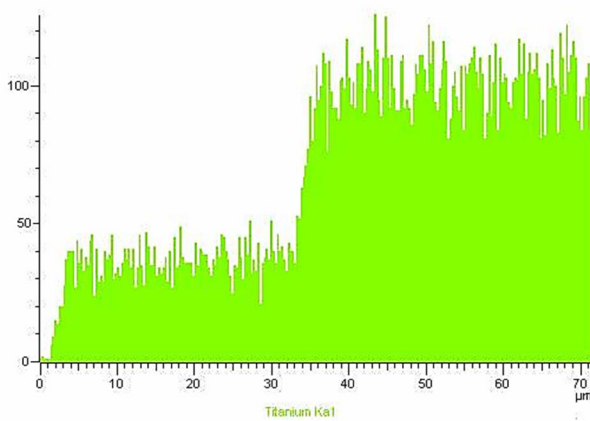
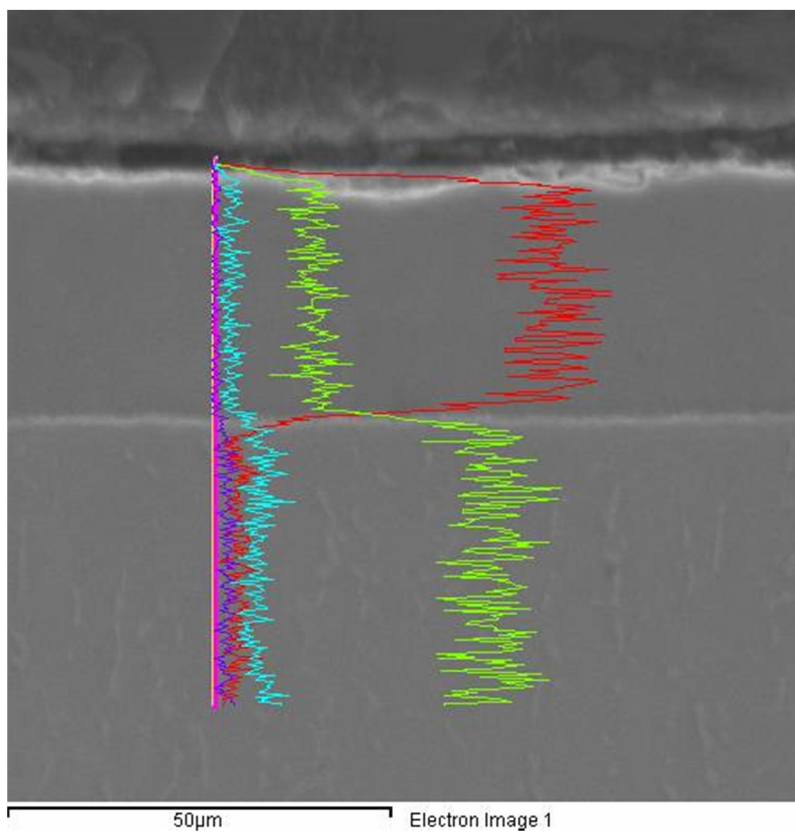
PRILOG 2: EDS linijska analiza uzoraka

ALUMINIZIRANO + NITRIRANO STANJE



PRILOG 2: EDS linijska analiza uzoraka

NITRIRANO + ALUMINIZIRANO STANJE



PRILOG 3: Izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti

| ALUMINIZIRANJE | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|--------------------|------------------------|
| PRIJE (cut-off: 0,25 mm) | | | | | | |
| $R_a, \mu\text{m}$ | $R_v, \mu\text{m}$ | $R_p, \mu\text{m}$ | $R_z, \mu\text{m}$ | R_{sk} | $R_q, \mu\text{m}$ | $R_{max}, \mu\text{m}$ |
| 0,067 | 0,234 | 0,164 | 0,398 | -0,716 | 0,084 | 0,546 |
| 0,065 | 0,21 | 0,187 | 0,398 | -0,746 | 0,084 | 0,585 |
| 0,061 | 0,226 | 0,195 | 0,421 | -0,861 | 0,079 | 0,546 |
| 0,067 | 0,242 | 0,171 | 0,414 | -0,632 | 0,085 | 0,468 |
| 0,062 | 0,265 | 0,226 | 0,492 | -0,53 | 0,082 | 0,859 |
| 0,069 | 0,242 | 0,265 | 0,507 | -0,509 | 0,091 | 0,898 |
| NAKON (cut-off: 0,8 mm) | | | | | | |
| $R_a, \mu\text{m}$ | $R_v, \mu\text{m}$ | $R_p, \mu\text{m}$ | $R_z, \mu\text{m}$ | R_{sk} | $R_q, \mu\text{m}$ | $R_{max}, \mu\text{m}$ |
| 0,407 | 1,179 | 2,007 | 3,187 | 1,485 | 0,547 | 4,687 |
| 0,921 | 2,875 | 3,179 | 6,054 | 0,534 | 1,157 | 9,492 |
| 0,538 | 1,679 | 1,664 | 3,343 | 1,25 | 0,668 | 5,742 |
| 0,394 | 1,718 | 1,296 | 3,015 | 1,783 | 0,553 | 5,156 |
| 0,39 | 1,414 | 1,203 | 2,617 | 0,494 | 0,502 | 5,078 |
| 0,308 | 1,195 | 0,921 | 2,117 | -0,683 | 0,395 | 3,085 |

| NITRIRANJE | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|--------------------|------------------------|
| PRIJE (cut-off: 0,25 mm) | | | | | | |
| $R_a, \mu\text{m}$ | $R_v, \mu\text{m}$ | $R_p, \mu\text{m}$ | $R_z, \mu\text{m}$ | R_{sk} | $R_q, \mu\text{m}$ | $R_{max}, \mu\text{m}$ |
| 0,063 | 0,21 | 0,281 | 0,492 | 1,503 | 0,084 | 0,82 |
| 0,078 | 0,273 | 0,343 | 0,617 | 1,423 | 0,109 | 0,976 |
| 0,071 | 0,21 | 0,242 | 0,453 | 0,222 | 0,093 | 0,82 |
| 0,085 | 0,351 | 0,328 | 0,679 | -0,125 | 0,118 | 1,21 |
| 0,068 | 0,257 | 0,296 | 0,554 | 1,439 | 0,092 | 1,054 |
| 0,071 | 0,203 | 0,242 | 0,445 | 0,402 | 0,091 | 0,585 |
| NAKON (cut-off: 0,25 mm) | | | | | | |
| $R_a, \mu\text{m}$ | $R_v, \mu\text{m}$ | $R_p, \mu\text{m}$ | $R_z, \mu\text{m}$ | R_{sk} | $R_q, \mu\text{m}$ | $R_{max}, \mu\text{m}$ |
| 0,072 | 0,242 | 0,234 | 0,476 | -0,437 | 0,09 | 0,625 |
| 0,069 | 0,273 | 0,265 | 0,539 | -0,433 | 0,089 | 0,82 |
| 0,092 | 0,281 | 0,539 | 0,82 | 0,1 | 0,15 | 1,992 |
| 0,071 | 0,234 | 0,296 | 0,531 | 0,898 | 0,097 | 0,976 |
| 0,066 | 0,218 | 0,273 | 0,492 | -0,163 | 0,086 | 0,664 |
| 0,065 | 0,257 | 0,25 | 0,507 | -0,371 | 0,085 | 0,703 |

PRILOG 3: Izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti

| ALUMINIZIRANO + NITRIRANO | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|--------------------|------------------------|
| PRIJE (cut-off: 0,25 mm) | | | | | | |
| $R_a, \mu\text{m}$ | $R_v, \mu\text{m}$ | $R_p, \mu\text{m}$ | $R_z, \mu\text{m}$ | R_{sk} | $R_q, \mu\text{m}$ | $R_{max}, \mu\text{m}$ |
| 0,066 | 0,203 | 0,25 | 0,453 | 0,864 | 0,085 | 0,781 |
| 0,069 | 0,179 | 0,21 | 0,39 | 0,447 | 0,085 | 0,546 |
| 0,069 | 0,218 | 0,32 | 0,539 | 0,97 | 0,092 | 0,703 |
| 0,063 | 0,234 | 0,21 | 0,445 | -0,184 | 0,082 | 0,664 |
| 0,079 | 0,226 | 0,257 | 0,484 | 0,673 | 0,099 | 0,703 |
| 0,078 | 0,257 | 0,25 | 0,507 | 0,561 | 0,099 | 0,781 |
| NAKON (cut-off: 0,8 mm) | | | | | | |
| $R_a, \mu\text{m}$ | $R_v, \mu\text{m}$ | $R_p, \mu\text{m}$ | $R_z, \mu\text{m}$ | R_{sk} | $R_q, \mu\text{m}$ | $R_{max}, \mu\text{m}$ |
| 0,767 | 1,085 | 2,109 | 3,195 | 0,741 | 0,941 | 4,257 |
| 0,767 | 1,085 | 2,109 | 3,195 | 0,741 | 0,941 | 4,257 |
| 0,842 | 2,328 | 3,031 | 5,359 | 0,501 | 1,067 | 7,226 |
| 0,734 | 1,875 | 2,562 | 4,437 | 0,196 | 0,915 | 5,507 |
| 1,074 | 2,023 | 3,703 | 5,726 | 0,502 | 1,29 | 7,617 |
| 0,893 | 2,695 | 4,195 | 6,89 | 0,945 | 1,184 | 8,71 |

| NITRIRANO + ALUMINIZIRANO | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|--------------------|------------------------|
| PRIJE (cut-off: 0,25 mm) | | | | | | |
| $R_a, \mu\text{m}$ | $R_v, \mu\text{m}$ | $R_p, \mu\text{m}$ | $R_z, \mu\text{m}$ | R_{sk} | $R_q, \mu\text{m}$ | $R_{max}, \mu\text{m}$ |
| 0,079 | 0,273 | 0,296 | 0,57 | 0,522 | 0,104 | 1,093 |
| 0,086 | 0,312 | 0,343 | 0,656 | 1,454 | 0,114 | 1,25 |
| 0,082 | 0,328 | 0,234 | 0,564 | 0,047 | 0,104 | 0,82 |
| 0,072 | 0,218 | 0,281 | 0,5 | 0,841 | 0,095 | 0,859 |
| 0,078 | 0,242 | 0,359 | 0,601 | 1,407 | 0,105 | 1,015 |
| 0,077 | 0,226 | 0,242 | 0,468 | 0,689 | 0,098 | 0,585 |
| NAKON (cut-off: 0,8 mm) | | | | | | |
| $R_a, \mu\text{m}$ | $R_v, \mu\text{m}$ | $R_p, \mu\text{m}$ | $R_z, \mu\text{m}$ | R_{sk} | $R_q, \mu\text{m}$ | $R_{max}, \mu\text{m}$ |
| 0,761 | 1,546 | 2,164 | 3,71 | 0,094 | 0,933 | 5,742 |
| 0,456 | 1,804 | 0,992 | 2,796 | -0,764 | 0,556 | 4,375 |
| 0,475 | 1,953 | 1,015 | 2,968 | -1,3 | 0,64 | 4,726 |
| 0,681 | 2,156 | 1,796 | 3,953 | 0,178 | 0,848 | 7,148 |
| 0,582 | 2,265 | 1,343 | 3,609 | -0,382 | 0,714 | 5,507 |
| 0,572 | 2,117 | 1,421 | 3,539 | -0,211 | 0,721 | 4,648 |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: GLICEROL

| OSNOVNO STANJE | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 90,12 | 91,02 | 89,22 | 7,49 | 9980 | E |
| 25 | 91,83 | 91,83 | 0 | 0,98 | 9980 | L |
| 26 | 89,53 | 89,26 | 89,8 | 6,79 | 9980 | E |
| 27 | 90,8 | 90,8 | 0 | 1,36 | 9980 | L |
| 28 | 94,06 | 94,37 | 93,74 | 5,03 | 9980 | E |
| 29 | 95,34 | 95,34 | 0 | 0,22 | 9980 | L |
| 30 | 94,95 | 95,93 | 93,98 | 12,25 | 9980 | E |
| 31 | 95,86 | 95,86 | 0 | 0,31 | 9980 | L |
| 32 | 92,28 | 92,73 | 91,82 | 2,18 | 9980 | E |
| 33 | 94,42 | 94,42 | 0 | 0,47 | 9980 | L |
| 34 | 89,49 | 88,82 | 90,16 | 2,98 | 9824 | E |
| 35 | 91,52 | 91,52 | 0 | 0,75 | 9824 | L |
| 36 | 87,45 | 87,23 | 87,67 | 1,7 | 9980 | E |
| 37 | 88,29 | 88,29 | 0 | 0,61 | 9980 | L |
| 38 | 91,81 | 91,59 | 92,03 | 1,7 | 9980 | E |
| 39 | 92,75 | 92,75 | 0 | 0,61 | 9980 | L |
| 40 | 84,47 | 84,49 | 84,46 | 0,86 | 9980 | E |
| 41 | 85,29 | 85,29 | 0 | 0,19 | 9980 | L |
| 42 | 81,32 | 80,7 | 81,93 | 1,45 | 9980 | E |
| 43 | 81,32 | 81,32 | 0 | 0,23 | 9980 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: GLICEROL

| ALUMINIZIRANO | | | | | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 110,57 | 110,82 | 110,33 | 13,28 | 9980 | E |
| 25 | 112,7 | 112,7 | 0 | 2,24 | 9980 | L |
| 26 | 114,04 | 113,68 | 114,41 | 3,66 | 9980 | E |
| 27 | 115,6 | 115,6 | 0 | 0,67 | 9980 | L |
| 28 | 114,1 | 113,99 | 114,2 | 3,64 | 9980 | E |
| 29 | 115,73 | 115,73 | 0 | 0,76 | 9980 | L |
| 30 | 115,07 | 114,71 | 115,43 | 9,21 | 9980 | E |
| 31 | 117,81 | 117,81 | 0 | 1,3 | 9980 | L |
| 32 | 111,5 | 110,89 | 112,11 | 9,21 | 9980 | E |
| 33 | 112,97 | 112,97 | 0 | 1,23 | 9980 | L |
| 34 | 113,24 | 113,63 | 112,85 | 9,17 | 9980 | E |
| 35 | 114,96 | 114,96 | 0 | 1,1 | 9980 | L |
| 36 | 111,35 | 111,86 | 110,85 | 11,54 | 9980 | E |
| 37 | 113,32 | 113,32 | 0 | 1,44 | 9980 | L |
| 38 | 114,36 | 114,17 | 114,55 | 7,18 | 9980 | E |
| 39 | 116,52 | 116,52 | 0 | 1,55 | 9980 | L |
| 40 | 110,26 | 110,48 | 110,05 | 8,21 | 9980 | E |
| 41 | 112,03 | 112,03 | 0 | 1,33 | 9980 | L |
| 42 | 108,88 | 109,36 | 108,4 | 9,36 | 9980 | E |
| 43 | 109,92 | 109,92 | 0 | 0,9 | 9980 | L |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: GLICEROL

| NITRIRANO | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|------|-------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 73,09 | 72,37 | 73,81 | 1,91 | 9991 | E |
| 25 | 73,14 | 73,14 | 0 | 0,49 | 9991 | L |
| 26 | 70,98 | 70,87 | 71,1 | 1,02 | 10183 | E |
| 27 | 71,13 | 71,13 | 0 | 0,2 | 10183 | L |
| 28 | 70,37 | 70,28 | 70,45 | 0,71 | 9934 | E |
| 29 | 70,42 | 70,42 | 0 | 0,21 | 9934 | L |
| 30 | 72,84 | 72,1 | 73,57 | 0,99 | 9980 | E |
| 31 | 73,17 | 73,17 | 0 | 0,19 | 9980 | L |
| 32 | 73,88 | 74,54 | 73,22 | 1,35 | 9980 | E |
| 33 | 74 | 74 | 0 | 0,34 | 9980 | L |
| 34 | 71,72 | 71,24 | 72,2 | 1,44 | 9980 | E |
| 35 | 71,88 | 71,88 | 0 | 0,42 | 9980 | L |
| 36 | 71,43 | 71,38 | 71,48 | 1,24 | 9980 | E |
| 37 | 71,82 | 71,82 | 0 | 0,36 | 9980 | L |
| 38 | 73,94 | 73,71 | 74,17 | 0,93 | 9980 | E |
| 39 | 73,94 | 73,94 | 0 | 0,2 | 9980 | L |
| 40 | 73,57 | 74,14 | 72,99 | 1,39 | 9980 | E |
| 41 | 73,59 | 73,59 | 0 | 0,41 | 9980 | L |
| 42 | 72,78 | 72,56 | 73 | 1,64 | 9980 | E |
| 43 | 72,93 | 72,93 | 0 | 0,6 | 9980 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: GLICEROL

| ALUMINIZIRANO+NITRIRANO | | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|--------|------|-------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 103,36 | 103,71 | 103,01 | 6,14 | 9991 | E |
| 25 | 104,53 | 104,53 | 0 | 1,11 | 9991 | L |
| 26 | 96,25 | 96,2 | 96,29 | 0,69 | 9991 | E |
| 27 | 105,57 | 105,57 | 0 | 0,23 | 9991 | L |
| 28 | 104,02 | 103,75 | 104,29 | 1 | 9991 | E |
| 29 | 105,08 | 105,08 | 0 | 0,19 | 9991 | L |
| 30 | 108,41 | 108,7 | 108,13 | 6,36 | 9991 | E |
| 31 | 109,54 | 109,54 | 0 | 0,26 | 9991 | L |
| 32 | 99,74 | 99,72 | 99,77 | 1,6 | 9991 | E |
| 33 | 100,17 | 100,17 | 0 | 0,33 | 9991 | L |
| 34 | 112,85 | 113,19 | 112,5 | 4,65 | 9991 | E |
| 35 | 114,67 | 114,67 | 0 | 0,51 | 9991 | L |
| 36 | 109,73 | 109,66 | 109,8 | 3,21 | 9991 | E |
| 37 | 110,94 | 110,94 | 0 | 0,47 | 9991 | L |
| 38 | 112,82 | 112,79 | 112,84 | 9,47 | 10069 | E |
| 39 | 114,52 | 114,52 | 0 | 1,72 | 10069 | L |
| 40 | 108,07 | 108,24 | 107,9 | 2,25 | 9991 | E |
| 41 | 109,29 | 109,29 | 0 | 0,25 | 9991 | L |
| 42 | 100,58 | 100,5 | 100,67 | 3,3 | 9991 | E |
| 43 | 101,27 | 101,27 | 0 | 0,28 | 9991 | L |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: GLICEROL

| NITRIRANO+ALUMINIZIRANO | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 97,3 | 98,21 | 96,39 | 7,57 | 9991 | E |
| 25 | 97,59 | 97,59 | 0 | 0,57 | 9991 | L |
| 26 | 84,24 | 84,3 | 84,18 | 6,04 | 9991 | E |
| 27 | 87,41 | 87,41 | 0 | 0,22 | 9991 | L |
| 28 | 89,6 | 89,57 | 89,63 | 2,57 | 9991 | E |
| 29 | 89,94 | 89,94 | 0 | 0,17 | 9991 | L |
| 30 | 87,82 | 87,75 | 87,89 | 2,79 | 9991 | E |
| 31 | 88,13 | 88,13 | 0 | 0,17 | 9991 | L |
| 32 | 90,97 | 91,27 | 90,68 | 2,19 | 9991 | E |
| 33 | 92,04 | 92,04 | 0 | 0,37 | 9991 | L |
| 34 | 89,42 | 89,5 | 89,33 | 2,79 | 9944 | E |
| 35 | 89,7 | 89,7 | 0 | 0,66 | 9944 | L |
| 36 | 90,21 | 89,86 | 90,56 | 5,57 | 9991 | E |
| 37 | 90,24 | 90,24 | 0 | 0,35 | 9991 | L |
| 38 | 90,11 | 90,15 | 90,07 | 1,77 | 9991 | E |
| 39 | 90,3 | 90,3 | 0 | 0,45 | 9991 | L |
| 40 | 92,66 | 92,07 | 93,24 | 8,3 | 9991 | E |
| 41 | 92,77 | 92,77 | 0 | 0,49 | 9991 | L |
| 42 | 91,15 | 91,83 | 90,47 | 9,92 | 9991 | E |
| 43 | 91,37 | 91,37 | 0 | 0,21 | 9991 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: DIJODMETAN

| OSNOVNO STANJE | | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 434 | 62,48 | 63,47 | 61,5 | 1,11 | 9983 | E |
| 435 | 62,92 | 62,92 | 0 | 0,29 | 9983 | L |
| 438 | 56,34 | 56,33 | 56,35 | 1,22 | 9983 | E |
| 439 | 50,63 | 50,63 | 0 | 0,32 | 9983 | L |
| 442 | 63,42 | 63,54 | 63,3 | 1,48 | 9983 | E |
| 443 | 64,52 | 64,52 | 0 | 0,61 | 9983 | L |
| 446 | 53,72 | 53,87 | 53,57 | 0,9 | 9983 | E |
| 447 | 53,28 | 53,28 | 0 | 0,32 | 9983 | L |
| 448 | 51,09 | 51,34 | 50,83 | 0,55 | 9983 | E |
| 449 | 51,08 | 51,08 | 0 | 0,22 | 9983 | L |
| 450 | 50,16 | 48,97 | 51,35 | 1,12 | 9983 | E |
| 451 | 50,75 | 50,75 | 0 | 0,31 | 9983 | L |
| 452 | 62,82 | 62,41 | 63,24 | 1,39 | 9983 | E |
| 453 | 64,61 | 64,61 | 0 | 1,29 | 9983 | L |
| 452 | 61,4 | 58,82 | 63,99 | 1,08 | 9983 | E |
| 453 | 64,08 | 64,08 | 0 | 0,51 | 9983 | L |
| 454 | 51,89 | 51,88 | 51,9 | 0,88 | 9983 | E |
| 455 | 51,74 | 51,74 | 0 | 0,21 | 9983 | L |
| 460 | 54,34 | 54,38 | 54,31 | 1,49 | 9983 | E |
| 461 | 53,97 | 53,97 | 0 | 0,28 | 9983 | L |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: DIJODMETAN

| ALUMINIZIRANO | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 339 | 43,57 | 43,19 | 43,95 | 1,5 | 9983 | E |
| 340 | 44,92 | 44,92 | 0 | 0,4 | 9983 | L |
| 341 | 40,34 | 39,64 | 41,04 | 1,85 | 9983 | E |
| 342 | 41,18 | 41,18 | 0 | 0,3 | 9983 | L |
| 408 | 46,43 | 50,44 | 42,42 | 0,54 | 9983 | E |
| 409 | 43,01 | 43,01 | 0 | 0,21 | 9983 | L |
| 410 | 34,26 | 37,54 | 30,99 | 1,59 | 9983 | E |
| 411 | 36,07 | 36,07 | 0 | 4,11 | 9983 | L |
| 408 | 38,25 | 39,61 | 36,89 | 0,57 | 9983 | E |
| 409 | 38,42 | 38,42 | 0 | 0,09 | 9983 | L |
| 410 | 49,03 | 49,52 | 48,54 | 0,9 | 9983 | E |
| 411 | 49,25 | 49,25 | 0 | 0,15 | 9983 | L |
| 412 | 34,99 | 32,34 | 37,65 | 2,2 | 9983 | E |
| 413 | 35,84 | 35,84 | 0 | 0,26 | 9983 | L |
| 412 | 33,76 | 34,27 | 33,25 | 1,39 | 9983 | E |
| 413 | 32,59 | 32,59 | 0 | 0,48 | 9983 | L |
| 412 | 44,01 | 44,1 | 43,91 | 0,75 | 9983 | E |
| 413 | 43,98 | 43,98 | 0 | 0,21 | 9983 | L |
| 412 | 35,83 | 34,6 | 37,05 | 2,4 | 9983 | E |
| 413 | 38,45 | 38,45 | 0 | 1,11 | 9983 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: DIJODMETAN

| NITRIRANO | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 422 | 39,06 | 38,91 | 39,21 | 0,42 | 9980 | E |
| 423 | 39,14 | 39,14 | 0 | 0,09 | 9980 | L |
| 422 | 38,62 | 39,03 | 38,22 | 0,53 | 9980 | E |
| 423 | 38,4 | 38,4 | 0 | 0,23 | 9980 | L |
| 422 | 33,01 | 34,06 | 31,96 | 1,07 | 9980 | E |
| 423 | 31,89 | 31,89 | 0 | 0,33 | 9980 | L |
| 422 | 43,27 | 43,82 | 42,73 | 0,49 | 9980 | E |
| 423 | 43,01 | 43,01 | 0 | 0,32 | 9980 | L |
| 424 | 43,22 | 43,61 | 42,84 | 0,49 | 9980 | E |
| 425 | 43,08 | 43,08 | 0 | 0,28 | 9980 | L |
| 426 | 43,54 | 44,23 | 42,85 | 0,42 | 9980 | E |
| 427 | 42,58 | 42,58 | 0 | 0,23 | 9980 | L |
| 426 | 43,56 | 42,28 | 44,83 | 0,42 | 9933 | E |
| 427 | 43,96 | 43,96 | 0 | 0,18 | 9933 | L |
| 426 | 42,59 | 42,76 | 42,41 | 0,48 | 9980 | E |
| 427 | 42,68 | 42,68 | 0 | 0,17 | 9980 | L |
| 426 | 43,04 | 42,85 | 43,22 | 0,54 | 9980 | E |
| 427 | 42,91 | 42,91 | 0 | 0,19 | 9980 | L |
| 426 | 42,07 | 42,05 | 42,1 | 0,64 | 9980 | E |
| 427 | 41,97 | 41,97 | 0 | 0,44 | 9980 | L |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: DIJODMETAN

| ALUMINIZIRANO+NITRIRANO | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 416 | 39,95 | 39,26 | 40,64 | 16,35 | 9980 | E |
| 417 | 40,85 | 40,85 | 0 | 0,34 | 9980 | L |
| 416 | 31,42 | 34,88 | 27,95 | 1,68 | 9980 | E |
| 417 | 30,05 | 30,05 | 0 | 0,32 | 9980 | L |
| 422 | 40,81 | 43,82 | 37,8 | 1,01 | 9980 | E |
| 423 | 39,18 | 39,18 | 0 | 0,49 | 9980 | L |
| 424 | 36,97 | 36,88 | 37,06 | 1,01 | 9980 | E |
| 425 | 35,37 | 35,37 | 0 | 0,26 | 9980 | L |
| 422 | 28,28 | 27,21 | 29,35 | 0,59 | 9980 | E |
| 423 | 29,08 | 29,08 | 0 | 0,2 | 9980 | L |
| 422 | 35,75 | 36,01 | 35,49 | 1,55 | 9980 | E |
| 423 | 36,23 | 36,23 | 0 | 0,36 | 9980 | L |
| 422 | 37,54 | 40,14 | 34,95 | 1,73 | 9980 | E |
| 423 | 38,37 | 38,37 | 0 | 0,61 | 9980 | L |
| 422 | 34,76 | 30,56 | 38,95 | 0,94 | 9980 | E |
| 423 | 35,4 | 35,4 | 0 | 0,7 | 9980 | L |
| 422 | 35,12 | 36,22 | 34,03 | 1,88 | 9980 | E |
| 423 | 35 | 35 | 0 | 0,12 | 9980 | L |
| 424 | 32,65 | 36,48 | 28,83 | 1,4 | 9980 | E |
| 425 | 30,68 | 30,68 | 0 | 0,3 | 9980 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: DIJODMETAN

| NITRIRANO+ALUMINIZIRANO | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 426 | 40,49 | 40,49 | 40,49 | 0,53 | 9980 | E |
| 427 | 39,94 | 39,94 | 0 | 0,24 | 9980 | L |
| 426 | 41,84 | 41,03 | 42,66 | 0,31 | 9980 | E |
| 427 | 42,12 | 42,12 | 0 | 0,07 | 9980 | L |
| 426 | 36,87 | 36,2 | 37,54 | 1,3 | 9980 | E |
| 427 | 37,42 | 37,42 | 0 | 0,55 | 9980 | L |
| 426 | 41,67 | 39,65 | 43,69 | 1,2 | 9980 | E |
| 427 | 42,91 | 42,91 | 0 | 0,57 | 9980 | L |
| 426 | 35,97 | 35,35 | 36,59 | 1,39 | 9980 | E |
| 427 | 36,17 | 36,17 | 0 | 0,29 | 9980 | L |
| 428 | 33,38 | 33,94 | 32,82 | 0,77 | 9980 | E |
| 429 | 32,46 | 32,46 | 0 | 0,36 | 9980 | L |
| 430 | 32,23 | 31,92 | 32,55 | 0,82 | 9980 | E |
| 431 | 30,81 | 30,81 | 0 | 0,29 | 9980 | L |
| 430 | 37,45 | 37,92 | 36,99 | 0,67 | 9980 | E |
| 431 | 37,66 | 37,66 | 0 | 0,21 | 9980 | L |
| 430 | 34,58 | 33,82 | 35,33 | 0,55 | 9980 | E |
| 431 | 35,11 | 35,11 | 0 | 0,13 | 9980 | L |
| 434 | 43,35 | 43,76 | 42,95 | 0,72 | 9980 | E |
| 435 | 43,11 | 43,11 | 0 | 0,28 | 9980 | L |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: VODA

| OSNOVNO STANJE | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|------|-------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 82,08 | 81,47 | 82,69 | 2,6 | 9981 | E |
| 25 | 83,48 | 83,48 | 0 | 3,15 | 9981 | L |
| 26 | 79,23 | 79,75 | 78,7 | 3,24 | 9981 | E |
| 27 | 80,5 | 80,5 | 0 | 2,2 | 9981 | L |
| 28 | 79,48 | 79,82 | 79,14 | 2,89 | 9981 | E |
| 29 | 80,64 | 80,64 | 0 | 1,32 | 9981 | L |
| 30 | 83,02 | 81,79 | 84,25 | 8,86 | 9981 | E |
| 31 | 85,09 | 85,09 | 0 | 3,21 | 9981 | L |
| 32 | 91,37 | 91,1 | 91,65 | 6,07 | 9981 | E |
| 33 | 91,85 | 91,85 | 0 | 0,8 | 9981 | L |
| 34 | 83,65 | 83,01 | 84,29 | 2,58 | 9981 | E |
| 35 | 84,11 | 84,11 | 0 | 0,43 | 9981 | L |
| 36 | 89,13 | 88,86 | 89,4 | 3,47 | 9981 | E |
| 37 | 89,65 | 89,65 | 0 | 1,04 | 9981 | L |
| 38 | 87,41 | 85,97 | 88,86 | 9,97 | 9810 | E |
| 39 | 88,19 | 88,19 | 0 | 1,8 | 9810 | L |
| 40 | 86,09 | 85,76 | 86,43 | 3,1 | 10090 | E |
| 41 | 86,57 | 86,57 | 0 | 0,62 | 10090 | L |
| 42 | 83,09 | 83,45 | 82,74 | 3,65 | 9981 | E |
| 43 | 83,85 | 83,85 | 0 | 1,56 | 9981 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: VODA

| ALUMINIZIRANO | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 87,57 | 87,24 | 87,9 | 3 | 9981 | E |
| 25 | 88,75 | 88,75 | 0 | 1,54 | 9981 | L |
| 26 | 89,48 | 89,88 | 89,07 | 3,01 | 9981 | E |
| 27 | 90,09 | 90,09 | 0 | 0,71 | 9981 | L |
| 28 | 95,65 | 95,61 | 95,69 | 2,17 | 9981 | E |
| 29 | 95,64 | 95,64 | 0 | 0,2 | 9981 | L |
| 30 | 88,32 | 87,71 | 88,92 | 2,7 | 9981 | E |
| 31 | 88,61 | 88,61 | 0 | 0,34 | 9981 | L |
| 32 | 90,61 | 88,42 | 92,8 | 18,78 | 9981 | E |
| 33 | 91,28 | 91,28 | 0 | 0,91 | 9981 | L |
| 34 | 88,18 | 87,45 | 88,92 | 1,68 | 9981 | E |
| 35 | 88,56 | 88,56 | 0 | 0,21 | 9981 | L |
| 36 | 90,76 | 91,82 | 89,7 | 8,29 | 9981 | E |
| 37 | 90,02 | 90,02 | 0 | 0,55 | 9981 | L |
| 38 | 97,13 | 96,8 | 97,46 | 2,84 | 9981 | E |
| 39 | 97,98 | 97,98 | 0 | 0,65 | 9981 | L |
| 40 | 95,76 | 95,85 | 95,67 | 4 | 9981 | E |
| 41 | 96,42 | 96,42 | 0 | 0,56 | 9981 | L |
| 42 | 96,12 | 94,76 | 97,49 | 18,13 | 9966 | E |
| 43 | 96 | 96 | 0 | 0,43 | 9966 | L |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: VODA

| NITRIRANO | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 54,75 | 54,41 | 55,09 | 0,58 | 9997 | E |
| 25 | 54,61 | 54,61 | 0 | 0,17 | 9997 | L |
| 26 | 52,75 | 52,74 | 52,76 | 0,44 | 9997 | E |
| 27 | 52,92 | 52,92 | 0 | 0,35 | 9997 | L |
| 28 | 51,86 | 51,91 | 51,81 | 0,64 | 9997 | E |
| 29 | 51,94 | 51,94 | 0 | 0,44 | 9997 | L |
| 30 | 53,26 | 52,94 | 53,57 | 0,39 | 9997 | E |
| 31 | 53,26 | 53,26 | 0 | 0,11 | 9997 | L |
| 32 | 53,23 | 53,15 | 53,31 | 0,88 | 9997 | E |
| 33 | 53,24 | 53,24 | 0 | 0,45 | 9997 | L |
| 34 | 55,23 | 54,06 | 56,41 | 0,99 | 9997 | E |
| 35 | 54,69 | 54,69 | 0 | 0,58 | 9997 | L |
| 36 | 55,54 | 55,45 | 55,63 | 0,47 | 9997 | E |
| 37 | 55,58 | 55,58 | 0 | 0,24 | 9997 | L |
| 38 | 53,65 | 53,65 | 53,66 | 1,13 | 9997 | E |
| 39 | 54,75 | 54,75 | 0 | 1,86 | 9997 | L |
| 40 | 51,5 | 51,99 | 51,01 | 0,89 | 9997 | E |
| 41 | 51,53 | 51,53 | 0 | 0,64 | 9997 | L |
| 42 | 54,25 | 53,97 | 54,53 | 0,85 | 9997 | E |
| 43 | 54,17 | 54,17 | 0 | 0,27 | 9997 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: VODA

| ALUMINIZIRANO+NITRIRANO | | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|--------|-------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 90,4 | 90,68 | 90,12 | 6,55 | 9980 | E |
| 25 | 91,42 | 91,42 | 0 | 2,06 | 9980 | L |
| 26 | 77,48 | 76,99 | 77,98 | 4,11 | 9997 | E |
| 27 | 81,31 | 81,31 | 0 | 3,21 | 9997 | L |
| 28 | 77,8 | 80,44 | 75,16 | 3,31 | 9997 | E |
| 29 | 75,91 | 75,91 | 0 | 0,82 | 9997 | L |
| 30 | 83,06 | 83,1 | 83,03 | 4,09 | 9997 | E |
| 31 | 84,44 | 84,44 | 0 | 0,32 | 9997 | L |
| 32 | 90,58 | 90,21 | 90,95 | 3,79 | 9997 | E |
| 33 | 92,14 | 92,14 | 0 | 1,11 | 9997 | L |
| 34 | 77,98 | 78,15 | 77,82 | 3,11 | 9997 | E |
| 35 | 78,15 | 78,15 | 0 | 1,23 | 9997 | L |
| 36 | 102,29 | 102,72 | 101,87 | 11,58 | 9997 | E |
| 37 | 104 | 104 | 0 | 1,53 | 9997 | L |
| 38 | 98,1 | 97,58 | 98,62 | 5,69 | 9997 | E |
| 39 | 99,24 | 99,24 | 0 | 0,59 | 9997 | L |
| 40 | 101,07 | 101,24 | 100,9 | 8,79 | 9997 | E |
| 41 | 103,08 | 103,08 | 0 | 1,69 | 9997 | L |
| 42 | 88,34 | 88,66 | 88,02 | 8,11 | 9997 | E |
| 43 | 88,88 | 88,88 | 0 | 1,01 | 9997 | L |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: VODA

| NITRIRANO+ALUMINIZIRANO | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 82,58 | 82,75 | 82,41 | 3,1 | 9997 | E |
| 25 | 83,09 | 83,09 | 0 | 0,45 | 9997 | L |
| 26 | 79,59 | 78,5 | 80,68 | 4,36 | 9997 | E |
| 27 | 80,27 | 80,27 | 0 | 0,55 | 9997 | L |
| 28 | 80,13 | 80,72 | 79,54 | 4,68 | 9997 | E |
| 29 | 79,85 | 79,85 | 0 | 0,4 | 9997 | L |
| 30 | 80,6 | 78,98 | 82,22 | 6,78 | 9997 | E |
| 31 | 81,07 | 81,07 | 0 | 0,53 | 9997 | L |
| 32 | 75,34 | 76,24 | 74,44 | 2,45 | 9997 | E |
| 33 | 75,36 | 75,36 | 0 | 0,17 | 9997 | L |
| 34 | 78,93 | 78,66 | 79,2 | 1,84 | 9997 | E |
| 35 | 79,42 | 79,42 | 0 | 0,3 | 9997 | L |
| 36 | 75,93 | 76,32 | 75,54 | 1,45 | 9997 | E |
| 37 | 76,2 | 76,2 | 0 | 0,31 | 9997 | L |
| 38 | 69,62 | 68 | 71,24 | 1,69 | 9997 | E |
| 39 | 70,35 | 70,35 | 0 | 0,21 | 9997 | L |
| 40 | 80,31 | 81,07 | 79,55 | 4,04 | 9997 | E |
| 41 | 81,76 | 81,76 | 0 | 0,16 | 9997 | L |
| 42 | 79,39 | 78,91 | 79,86 | 1,25 | 9997 | E |
| 43 | 79,61 | 79,61 | 0 | 0,25 | 9997 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: FIZIOLOŠKA OTOPINA

| OSNOVNO STANJE | | | | | | |
|-----------------------|--------|--------|--------|-------|-------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 93,9 | 94,2 | 93,61 | 2,76 | 9991 | E |
| 25 | 94,42 | 94,42 | 0 | 0,9 | 9991 | L |
| 28 | 87,58 | 87,54 | 87,62 | 4,79 | 9991 | E |
| 29 | 89,65 | 89,65 | 0 | 2,22 | 9991 | L |
| 30 | 95,55 | 94,14 | 96,97 | 8,44 | 9991 | E |
| 31 | 96,12 | 96,12 | 0 | 0,88 | 9991 | L |
| 32 | 87,95 | 87,69 | 88,2 | 4,28 | 9991 | E |
| 33 | 89,28 | 89,28 | 0 | 1,97 | 9991 | L |
| 34 | 97,7 | 97,69 | 97,72 | 7,9 | 9991 | E |
| 35 | 98,36 | 98,36 | 0 | 0,48 | 9991 | L |
| 36 | 87,72 | 87,39 | 88,06 | 1,86 | 9991 | E |
| 37 | 87,84 | 87,84 | 0 | 0,59 | 9991 | L |
| 38 | 102,18 | 101,73 | 102,63 | 9,86 | 9991 | E |
| 39 | 103,2 | 103,2 | 0 | 0,52 | 9991 | L |
| 40 | 106,12 | 105,08 | 107,17 | 13,83 | 9991 | E |
| 41 | 108,29 | 108,29 | 0 | 0,44 | 9991 | L |
| 42 | 89,16 | 89,54 | 88,78 | 2,47 | 10022 | E |
| 43 | 89,6 | 89,6 | 0 | 0,2 | 10022 | L |
| 44 | 87,44 | 87,93 | 86,96 | 1,16 | 9991 | E |
| 45 | 87,53 | 87,53 | 0 | 0,12 | 9991 | L |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: FIZIOLOŠKA OTOPINA

| ALUMINIZIRANO | | | | | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 1 | 93,85 | 94,6 | 93,11 | 3,12 | 9991 | E |
| 2 | 94,18 | 94,18 | 0 | 0,08 | 9991 | L |
| 5 | 101,67 | 101,6 | 101,74 | 1,06 | 9991 | E |
| 6 | 102,73 | 102,73 | 0 | 0,3 | 9991 | L |
| 7 | 103,2 | 103,85 | 102,55 | 6,45 | 9991 | E |
| 8 | 103,34 | 103,34 | 0 | 0,29 | 9991 | L |
| 9 | 99,92 | 99,82 | 100,02 | 18,88 | 9991 | E |
| 10 | 101,32 | 101,32 | 0 | 2,2 | 9991 | L |
| 11 | 104,24 | 104,35 | 104,14 | 4,48 | 9991 | E |
| 12 | 104,52 | 104,52 | 0 | 0,65 | 9991 | L |
| 13 | 94,54 | 94,69 | 94,39 | 8,82 | 9991 | E |
| 14 | 94,79 | 94,79 | 0 | 0,65 | 9991 | L |
| 15 | 96,5 | 96,63 | 96,38 | 5,83 | 9991 | E |
| 16 | 97,01 | 97,01 | 0 | 0,31 | 9991 | L |
| 17 | 95,08 | 96,36 | 93,8 | 8,72 | 9991 | E |
| 18 | 94,44 | 94,44 | 0 | 0,25 | 9991 | L |
| 19 | 99,74 | 100,35 | 99,12 | 5,9 | 9991 | E |
| 20 | 100,73 | 100,73 | 0 | 0,32 | 9991 | L |
| 21 | 107,73 | 107,62 | 107,83 | 5,26 | 10022 | E |
| 22 | 108,98 | 108,98 | 0 | 1,33 | 10022 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: FIZIOLOŠKA OTOPINA

| NITRIRANO | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|------|------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 25 | 50,64 | 49,85 | 51,44 | 0,87 | 9991 | E |
| 26 | 51,75 | 51,75 | 0 | 1,39 | 9991 | L |
| 27 | 51,19 | 50,56 | 51,82 | 1,15 | 9991 | E |
| 28 | 51,31 | 51,31 | 0 | 0,36 | 9991 | L |
| 29 | 49,13 | 49,59 | 48,67 | 0,68 | 9991 | E |
| 30 | 48,97 | 48,97 | 0 | 0,4 | 9991 | L |
| 31 | 51,28 | 51,26 | 51,3 | 0,7 | 9991 | E |
| 32 | 50,78 | 50,78 | 0 | 0,79 | 9991 | L |
| 33 | 52,56 | 52,3 | 52,83 | 0,91 | 9991 | E |
| 34 | 53,19 | 53,19 | 0 | 1,33 | 9991 | L |
| 35 | 54,3 | 54,12 | 54,48 | 1,08 | 9991 | E |
| 36 | 54,49 | 54,49 | 0 | 0,88 | 9991 | L |
| 37 | 52,29 | 52,36 | 52,21 | 1,5 | 9991 | E |
| 38 | 52,49 | 52,49 | 0 | 0,38 | 9991 | L |
| 39 | 54,17 | 54,1 | 54,23 | 0,43 | 9991 | E |
| 40 | 54,32 | 54,32 | 0 | 0,16 | 9991 | L |
| 41 | 49,97 | 50,36 | 49,59 | 0,87 | 9991 | E |
| 42 | 50,12 | 50,12 | 0 | 0,4 | 9991 | L |
| 43 | 52,79 | 52,43 | 53,15 | 0,67 | 9991 | E |
| 44 | 53,14 | 53,14 | 0 | 0,38 | 9991 | L |

PRILOG 4: Izmjereni kutovi kvašenja

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: FIZIOLOŠKA OTOPINA

| ALUMINIZIRANO+NITRIRANO | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|------|-------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 23 | 93,44 | 92,96 | 93,93 | 2,3 | 9991 | E |
| 24 | 93,72 | 93,72 | 0 | 0,93 | 9991 | L |
| 27 | 85,93 | 84,79 | 87,08 | 0,84 | 9991 | E |
| 28 | 86,21 | 86,21 | 0 | 0,18 | 9991 | L |
| 29 | 84,19 | 84,36 | 84,03 | 2,26 | 9991 | E |
| 30 | 84,41 | 84,41 | 0 | 0,41 | 9991 | L |
| 31 | 81,96 | 82,14 | 81,79 | 2,03 | 9991 | E |
| 32 | 82,61 | 82,61 | 0 | 0,6 | 9991 | L |
| 33 | 95,51 | 95,37 | 95,66 | 3,93 | 10022 | E |
| 34 | 95,33 | 95,33 | 0 | 0,36 | 10022 | L |
| 37 | 81,22 | 81,81 | 80,64 | 3,63 | 9991 | E |
| 38 | 82,52 | 82,52 | 0 | 1,43 | 9991 | L |
| 41 | 60,24 | 60,59 | 59,89 | 1,76 | 9991 | E |
| 42 | 73,72 | 73,72 | 0 | 8,59 | 9991 | L |
| 43 | 95,73 | 95,94 | 95,52 | 2,66 | 10038 | E |
| 44 | 96,27 | 96,27 | 0 | 0,69 | 10038 | L |
| 45 | 76,04 | 71,17 | 80,9 | 2,91 | 9991 | E |
| 46 | 78,19 | 78,19 | 0 | 0,5 | 9991 | L |
| 47 | 97,79 | 97,16 | 98,41 | 3,27 | 9991 | E |
| 48 | 98,21 | 98,21 | 0 | 0,75 | 9991 | L |

IZMJERENE VRIJEDNOSTI KUTA KVAŠENJA: FIZIOLOŠKA OTOPINA

| NITRIRANO+ALUMINIZIRANO | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|------|-------|----|
| Run- No | CA(M) | CA(L) | CA(R) | Err | Age | CM |
| 24 | 81,81 | 82,03 | 81,59 | 3,38 | 9991 | E |
| 25 | 81,78 | 81,78 | 0 | 0,14 | 9991 | L |
| 28 | 77,57 | 77,99 | 77,14 | 1,23 | 9991 | E |
| 29 | 77,55 | 77,55 | 0 | 0,36 | 9991 | L |
| 30 | 77,26 | 75,27 | 79,25 | 6,99 | 9991 | E |
| 31 | 78,38 | 78,38 | 0 | 0,72 | 9991 | L |
| 32 | 81,46 | 81,07 | 81,84 | 2,38 | 9991 | E |
| 33 | 81,91 | 81,91 | 0 | 0,3 | 9991 | L |
| 34 | 81,18 | 80,64 | 81,73 | 0,81 | 9991 | E |
| 35 | 81,59 | 81,59 | 0 | 0,23 | 9991 | L |
| 36 | 79,2 | 78,99 | 79,4 | 1,94 | 9991 | E |
| 37 | 79,47 | 79,47 | 0 | 0,52 | 9991 | L |
| 38 | 74,08 | 73,94 | 74,22 | 3,01 | 10100 | E |
| 39 | 76,75 | 76,75 | 0 | 3,53 | 10100 | L |
| 40 | 80,62 | 80,81 | 80,42 | 3,1 | 9991 | E |
| 41 | 81,01 | 81,01 | 0 | 0,53 | 9991 | L |
| 42 | 80,26 | 79,81 | 80,7 | 2,31 | 9991 | E |
| 43 | 79,75 | 79,75 | 0 | 0,38 | 9991 | L |
| 44 | 78,13 | 78,15 | 78,12 | 0,96 | 9991 | E |
| 45 | 78,31 | 78,31 | 0 | 0,24 | 9991 | L |

