

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Jurica Jačan i Tomislav Horvat

**POBOLJŠANJE SVOJSTAVA BIOMEDICINSKE LEGURE ASTM F
1537 NANOŠENJEM BIOKOMPATIBILNE PACVD TiN PREVLAKE**

Zagreb, 2017.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Darka Landeka i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016./2017.

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

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

SADRŽAJ

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA.....	3
SADRŽAJ	4
POPIS SLIKA.....	6
POPIS TABLICA.....	9
1. UVOD.....	1
2. TEORIJA I CILJEVI RADA.....	2
2.1 HIPOTEZA, OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	2
2.2 METALNI MATERIJALI U BIOMEDICINSKOJ PRIMJENI.....	3
2.3 OSNOVNA I POSEBNA SVOJSTVA METALNIH BIOMATERIJALA	5
2.3.1 BIKOMPATIBILNOST.....	6
2.3.2 KOROZIJSKA POSTOJANOST.....	7
2.3.3 OTPORNOST NA ADHEZIJSKO TROŠENJE.....	8
2.4 BIOMATERIJALI NA BAZI KOBALTA	9
2.5 INŽENJERSTVO POVRŠINA U BIOMEDICINSKOJ PRIMJENI	16
2.5.1 PREVLAČENJE POVRŠINA PACVD POSTUPKOM.....	16
2.5.2 PREVLAKE U BIOMEDICINSKOJ PRIMJENI.....	18
3. MATERIJALI I METODE	21
3.1 ISPITIVANI MATERIJALI.....	21
3.2 PRIPREMA ISPITNIH UZORAKA OD LEGURE CoCrMo.....	22
3.2.1 REZANJE NA ODGOVARAJUĆE DIMENZIJE	22
3.2.2 BRUŠENJE I POLIRANJE	22
3.2.3. PACVD PREVLAČENJE.....	24
3.1.4. PRIPREMA UZORAKA ZA ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA	25
3.3 METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINE	26
3.3.1 ISPITIVANJE HRPAVOSTI I TOPOGRAFIJE POVRŠINE.....	26
3.3.2 ISPITIVANJE ADHEZIVNOSTI PREVLAKE TiN.....	27
3.3.3 ISPITIVANJE DEBLJINE PREVLAKE.....	29
3.3.4 ISPITIVANJE NANOTVRDOĆE	30
3.4 ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA ADHEZIJSKO TROŠENJE METODOM ”BLOCK ON RING”	32
3.5 ISPITIVANJE ELEKTROKEMIJSKE KOROZIJE.....	33
3.5.1 ODREĐIVANJE POTENCIJALA OTVORENOG STRUJNOG KRUGA	34

3.5.2	METODA LINEARNE POLARIZACIJE	35
3.5.3	METODA CIKLIČKE POLARIZACIJE	36
3.5.4	ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA	37
3.5.5	PARAMETRI I PROVEDBA ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA.....	39
3.6	MIKROSKOPSKA ANALIZA POVRŠINE	41
4.	REZULTATI I RASPRAVA	44
4.1	ISPITIVANJE HRPAVOSTI.....	44
4.2	ISPITIVANJE ADHEZIVNOSTI I DEBLJINE PREVLAKE.....	46
4.3	ISPITIVANJE NANOTVRDOĆE.....	48
4.4	ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA ADHEZIJSKO TROŠENJE METODOM “BLOCK ON RING”	49
4.5	ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA	53
4.6	MIKROSTRUKTURNA ANALIZA POVRŠINA	62
	MIKROSTRUKTURNA ANALIZA POVRŠINA	62
	ZAKLJUČAK.....	66
	ZAHVALE	67
	LITERATURA	68
	SAŽETAK.....	73
	SUMMARY.....	74
	ŽIVOTOPIS.....	75

POPIS SLIKA

Slika 1. Ljudsko tijelo s označenim područjima gdje se najviše koriste metalni bioimplantati [7]	3
Slika 2. Biokompatibilan stent od Ni-Ti legure koji se stavlja na dilatacijski balon i ugrađuje u žilu [9]	4
Slika 3. a) vijak od legure Ti6Al4V za koštanu fiksaciju , b) ugrađeni Ti6Al4V vijak u koljenu [10]	4
Slika 4. Višekomponentni umjetni kuk, čija je cilindrična čašica izrađena od legure CoCrMo [11]: a) rendgenska slika ugrađenog umjetnog kuka, b) prikaz spoja umjetnog kuka s koštanim tkivom, c) cilindrična čašica od CoCrMo.....	4
Slika 5. Prikaz alergijske reakcije izazvane neprikladnim odabirom materijala za umjetni kuk [13]	6
Slika 6. Princip adhezijskog trošenja [20].....	8
Slika 7. Dendritna mikrostruktura CoCrMo [22]	9
Slika 8. a) SEM slika mikrostruktura polirane legure CoCrMo sa visokim udjelom ugljika. b) žarena CoCrMo legura,	10
Slika 9. Cilindrična školjka (čašica) umjetnog kuka napravljena od legure CoCrMo ASTM F 75	11
Slika 10. Micro Melt TM postupak tvrtke <i>Carpenter Technology Corporation</i> [24].....	13
Slika 11. Usporedba mikrostrukture CoCrMo dobivene postupcima lijevanja/kovanja (a) i P/M postupkom Micro Melt (b), oboje s povećanjem 400x [24].....	14
Slika 12. Utjecaj temperature na veličinu zrna [24]	14
Slika 13. . Usporedba tvrdoće legure dobivene P/M Micro Melt postupkom (MMM), kovane/lijevane legure oblikovane u vrućem stanju (MHW) i kovane/lijevane legure oblikovane u toplom stanju [24].....	15
Slika 14. Komponenta medicinskog implantata koja se ugrađuje na zbog koštane fiksacije u koljenu napravljena od P/M CoCrMo [26]	15
Slika 15. Shematski prikaz PACVD uređaja [31]	17
Slika 16. Industrijska Peć na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu - RUBIG GmbH Type PC 70/90	17
Slika 17. TiN sloj snimljen na SEM-u [33].....	19
Slika 18. Uređaj Olympus X koji služi za određivanje kemijskog sastava	22
Slika 19. Buehler Phoenix Alpha uređaj za poliranje na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.....	23
Slika 20. Postupak pripreme uzoraka za lijevanje u kalup.....	25

Slika 21. Uzorci zaliveni u polimernu masu i pripremljeni za ispitivanje	25
Slika 22. Parametri hrapavosti.....	27
Slika 23. Određivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI 3198 [39]	28
Slika 24 TRIBOTestnik Calotester	29
Slika 25. Određivanje debljine prevlake Calotester uređajem [40].....	29
Slika 26. Fischerscope H100 [41]	30
Slika 27. Shematska ilustracija podataka u dijagramu sila –pomak koji pokazuje bitne parametre mjerenja [42]	31
Slika 28. Shematska ilustracija procesa rasterećenja koji prikazuje parametre koji karakteriziraju kontaktnu geometriju [42].....	31
Slika 29. Princip metode „Block on Ring“ [43].....	32
Slika 30. Elektrokemijska ćelija.....	33
Slika 31. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga [48]	34
Slika 32. Određivanje polarizacijskog otpora [44].....	35
Slika 33. Dijagram cikličke polarizacije [51].....	37
Slika 34. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [53].....	38
Slika 35. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [48].....	39
Slika 36. Ispitivanje elektrokorozijske.....	40
Slika 37. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51	42
Slika 38. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS	43
Slika 39. Profil hrapavosti legure CoCrMo.....	44
Slika 40. Profil hrapavosti TiN prevlake nanosene na leguru CoCrMo.....	45
Slika 41. Histogramski prikaz parametara hrapavosti.....	45
Slika 42. Izgled otiska za određivanje adhezivnosti prevlake TiN na leguri CoCrMo ASTM F1537.....	46
Slika 43. Otisak kalotesta te očitani promjeri istrošene prevlake na leguri snimljen svjetlosnim mikroskopom.....	47
Slika 44. Ovisnost dubine prodiranja indentora o sili utiskivanja pri ispitivanju nanotvrdoće.....	48
Slika 45. Dijagram kalibracije opruge za ispitivanje otpornosti na adheziju.....	49
Slika 46. Dijagram usporedbe faktora trenja prevučene i neprevučene legure na putu trošenja od 3,3m.....	50
Slika 47. Trag trošenja snimljen na svjetlosnom mikroskopu sa povećanjem 100x.....	51
Slika 48. Potencijal otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu svih uzoraka za elektrokemijska ispitivanja.....	53
Slika 49. Krivulja cikličke polarizacije za uzorak A.....	55
Slika 50. Krivulja cikličke polarizacije za uzorak B.....	55

Slika 51. Krivulja cikličke polarizacije za uzorak TiN	56
Slika 52. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak A	57
Slika 53. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak B	58
Slika 54. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak C sprevlakom TiN	59
Slika 55. Slike snimljene na svjetlosnom mikroskopu nakon elektrokemijskih ispitivanja a) neprevučenog uzorka CoCrMo legure i b) uzorka CoCrMo legure prevučenog s TiN prevlakom.....	62
Slika 56. SEM snimke nakon elektrokemijskih ispitivanja a) neprevučenog uzorka CoCrMo legure i b) uzorka CoCrMo legure prevučenog s TiN prevlakom.....	63
Slika 57. EDS spektar na mjestu pojave korozijskog produkta za neprevučeni uzorak CoCrMo legure	64
Slika 58. EDS spektar na mjestu pojave korozijskog produkta za uzorak CoCrMo legure prevučene s TiN prevlakom	65

POPIS TABLICA

Tablica 1. Područja primjene, primjeri implantata i materijala koji se u pojedinoj grani primjenjuju [8].....	3
Tablica 2. Usporedba otpornosti na koroziju materijala koji se najviše primjenjuju u medicini [15]	8
Tablica 3. Udio kemijskih elemenata u CoCrMo i Co-Ni legurama za izradu ortopedskih implantata [8]	10
Tablica 4. Mehanička svojstva različitih kategorija CoCrMo legura [8].....	12
Tablica 5. Svojstva konvencionalne kovane/lijevane CoCrMo legure u toplom i vruće oblikovanom stanju u usporedbi sa CoCrMolegurom dobivenom metalurgijom praha [24] ..	16
Tablica 6. Kemijski sastav ispitivane legure CoCrMo.....	21
Tablica 7. Parametri prevlačenja legure CoCrMo ASTM F1537 Micro Melt prevlakom PACVD TiN.....	24
Tablica 8. Rezultati mjerenja amplitudnih parametara hrapavosti površine neprevučene CoCrMo legure.....	44
Tablica 9. Rezultati mjerenja amplitudnih parametara hrapavosti površine CoCrMo legure prevučene TiN prevlakom.....	45
Tablica 10. Redosljed ispitivanja adhezivnosti i debljine prevlake	46
Tablica 11. Parametri ispitivanja debljine prevlake na uređaju Calotester	47
Tablica 12. Srednje vrijednosti mjerenja tvrdoće i maksimalnog pomaka prevlake TiN na uređaju.....	48
Tablica 13. Rezultati ispitivanja širine traga trošenje	52
Tablica 14. Raspon vrijednosti E_{corr} za uzorke A, B i TiN.....	53
Tablica 15. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije.....	54
Tablica 16. EIS parametri za uzorak A i B.....	60
Tablica 17. EIS rezultati za uzorak TiN	60

1. UVOD

Godine 2012. zbog infekcije mekog tkiva u organizmu preuzročene visokim udjelima migriranih elemenata kobalta i kroma došlo je do ugrožavanja života 30 000 britanaca koji su zbog različitih zdravstvenih poteškoća ili ozljeda imali ugrađene metalne umjetne implantante kukova [1]. Navedeni incident koji je nastao, podigao je lavinu reakcija i još jednom je potvrdio opravdanu zabrinutost vezanu uz ugradnju metalnih implantata u ljudsko tijelo [1, 2, 3, 4].

Prilikom odabira metalnih materijala u medicinske svrhe nailazi se na mnoštvo poteškoća i izazova koje treba nadvladati, a najveći od njih svakako su biokompatibilnost, korozijska postojanost i adhezijsko trošenje legura čiji produkti potom mogu migrirati u tijelo i izazvati cijeli niz nepoželjnih i po zdravlje opasnih reakcija.

CoCrMo legure koriste se već niz godina u medicini, a najveću primjenu nalaze upravo u ortopediji, odnosno ugradnji umjetnih kukova. No kao što je već prethodno spomenuto, konkretne legure, unatoč vrlo dobrim svojstvima, još uvijek nailaze na probleme pogotovo u pogledu biokompatibilnosti, korozijskih i triboloških svojstava.

U ovom radu, istraživat će se suvremena legura CoCrMo, proizvedena postupkom Micro Melt™ razvijenom od strane *Carpenter Technology Corporation* (posebna vrsta postupka metalurgije praha) prevučena kompaktnom, biokompatibilnom TiN prevlakom proizvedenom postupkom plazmatski potpomognutim kemijski prevlačenjem iz parne faze (PACVD) s ciljem poboljšavanja triboloških i korozijskih svojstava [5].

Na ispitnim uzorcima CoCrMo legure prevučene TiN prevlakom, provest će se karakterizacija prevlake, ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje i korozijske postojanosti u fiziološkoj otopini na temperaturi od 36 °C, čime su simulirani uvjeti korozije u tkivu.

2. TEORIJA I CILJEVI RADA

2.1 HIPOTEZA, OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Hipoteza rada:

Primjena TiN prevlake značajno utječe na tribološka i korozijska svojstva CoCrMo legure

Opći ciljevi istraživanja su:

- Proizvesti kompaktnu TiN prevlaku visoke adhezivnosti postupkom PACVD na CoCrMo leguri oznake ASTM F1537
- Ispitati i analizirati otpornost na adhezijsko trošenje neprevučene CoCrMo legure i iste te legure prevučene TiN prevlakom
- Ispitati i analizirati otpornost na elektrokemijsku koroziju neprevučene CoCrMo legure i iste te legure prevučene TiN prevlakom

Specifični ciljevi rada su usporedba triboloških i korozijskih svojstava neprevučene legure CoCrMo ASTM F1537 i iste te legure prevučene PACVD TiN prevlakom:

- Ispitivanjem otpornosti na adhezijsko trošenje metodom “Block on Ring” i određivanje faktora trenja
- Ispitivanjem kvalitete površine prevlake i osnovne legure te karakterizacijom prevlake (ispitivanje debljina i adhezivnost prevlake)
- Ispitivanjem otpornosti na elektrokemijsku koroziju, metodom linearne i cikličke polarizacije te metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije
- SEM i EDS analizom površine, elektrokemijski korodiranih uzoraka

2.2 METALNI MATERIJALI U BIOMEDICINSKOJ PRIMJENI

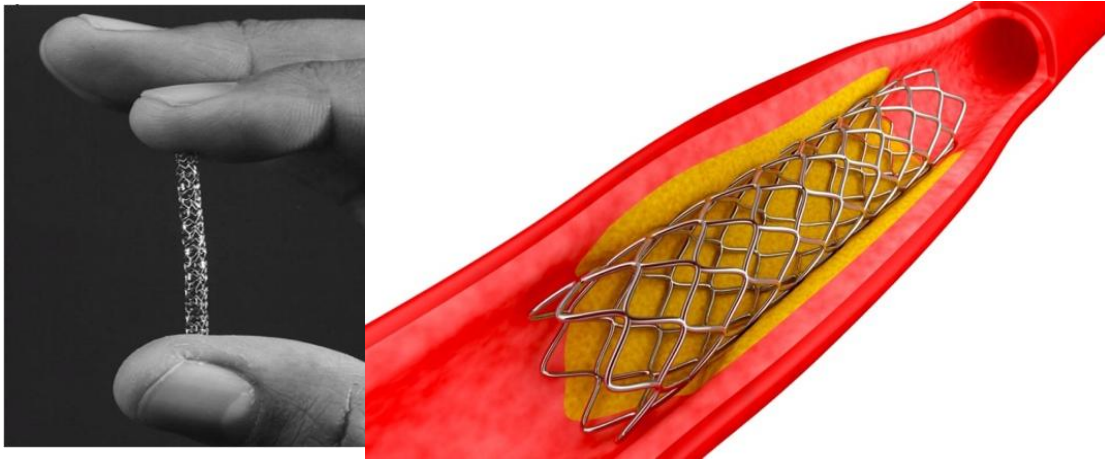
Metalni biomaterijali imaju najdužu povijest od svih vrsta biomaterijala, a uglavnom se koriste u svrhu zamjene disfunkcionalnog tvrdog koštanog tkiva (umjetni kuk, dentalni implantati, koštane ploče i sl.). Glavni metalni biomaterijali koji nalaze svoju primjenu u medicini su nehrđajući čelik, kobaltove i titanove legure [6].



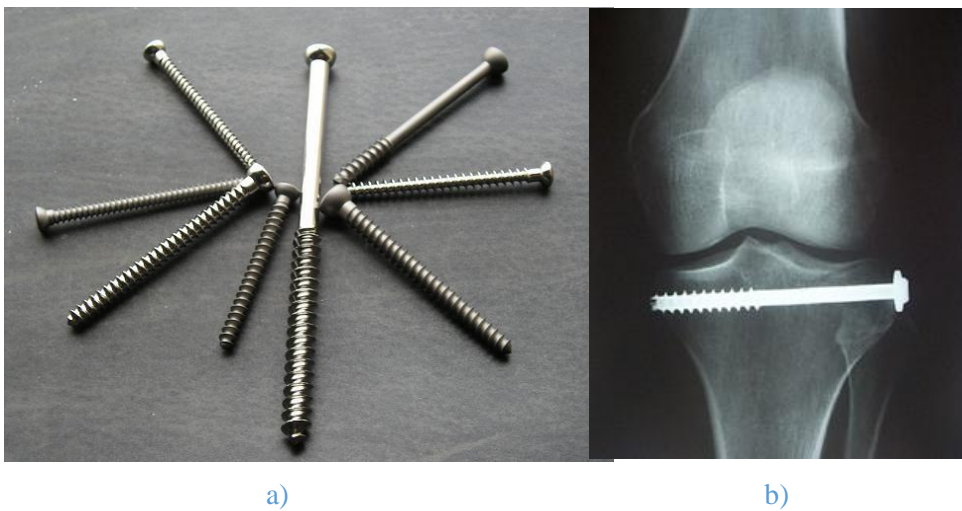
Slika 1. Ljudsko tijelo s označenim područjima gdje se najviše koriste metalni bioimplantati [7]

Tablica 1. Područja primjene, primjeri implantata i materijala koji se u pojedinoj grani primjenjuju [8]

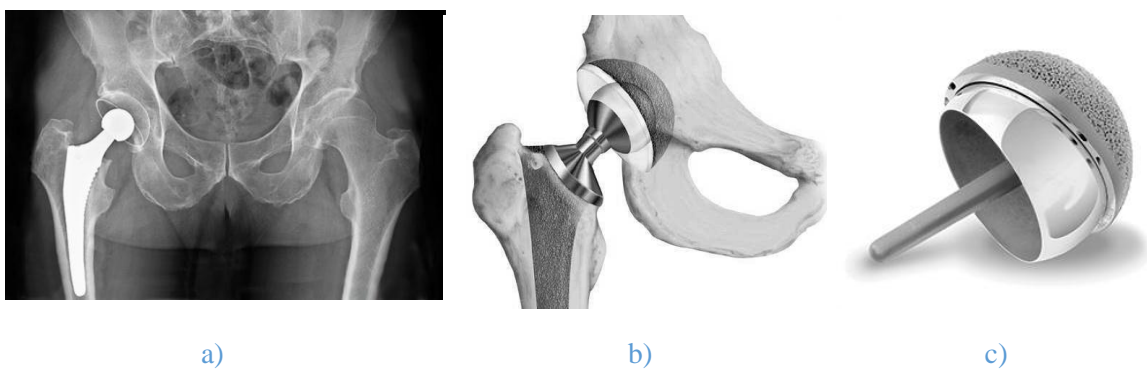
KARDIOVASKULARNA	Stent, Umjetni zalistak	316L SS; CoCrMo;Ti6Al4V
ORTOPEDSKA	Fiksacija kosti (vijak, igla, ploča), Umjetni kuk	316L SS; Ti; CoCrMo;Ti6Al4V; Ti6Al7Nb
STOMATOLOŠKA	Ortodontska žica	316L SS; CoCrMo; TiNi; TiMo; AgSn(Cu) amalgam, Au
OTORINOLARINGOLOGIJA	Umjetna ušna opna	316L SS



Slika 2. Biokompatibilan stent od Ni-Ti legure koji se stavlja na dilatacijski balon i ugrađuje u žilu [9]



Slika 3. a) vijak od legure Ti6Al4V za koštanu fiksaciju, b) ugrađeni Ti6Al4V vijak u koljenu [10]



Slika 4. Višekomponentni umjetni kuk, čija je cilindrična čašica izrađena od legure CoCrMo [11]:
 a) rendgenska slika ugrađenog umjetnog kuka, b) prikaz spoja umjetnog kuka s koštanim tkivom,
 c) cilindrična čašica od CoCrMo

Nehrđajući čelik prvi je materijal koji je uspješno primijenjen kao materijal implantata u kirurgiji, nakon što je u medicini implementiran aseptički kirurški zahvat. Potom je u

praktičnu primjenu ušao vitalij (legura sa 65%Co, 30%Cr, 5% Mo) i na posljertku titan, kao najnoviji od tri glavne vrste metalnih biomaterijala.

Metalni biomaterijali i danas se ekstenzivno koriste za izradu kirurških implantata i to zbog razloga koji su doveli do početka njihove primjene u navedenom području prije nekoliko desetljeća. Visoka čvrstoća i otpor na lom koji pružaju daju ovim materijalima pouzdana dugotrajna svojstva u velikim ležajnim opterećenjima.

Iako je prošlo mnogo vremena od prve upotrebe metalnih materijala u biomedicini, vrlo se mali broj metalnih materijala danas koristi za izradu kirurških implantata, primarno zbog korozijske nepostojanosti i lošije ili također nepostojane biokompatibilnosti većeg broja metala [6].

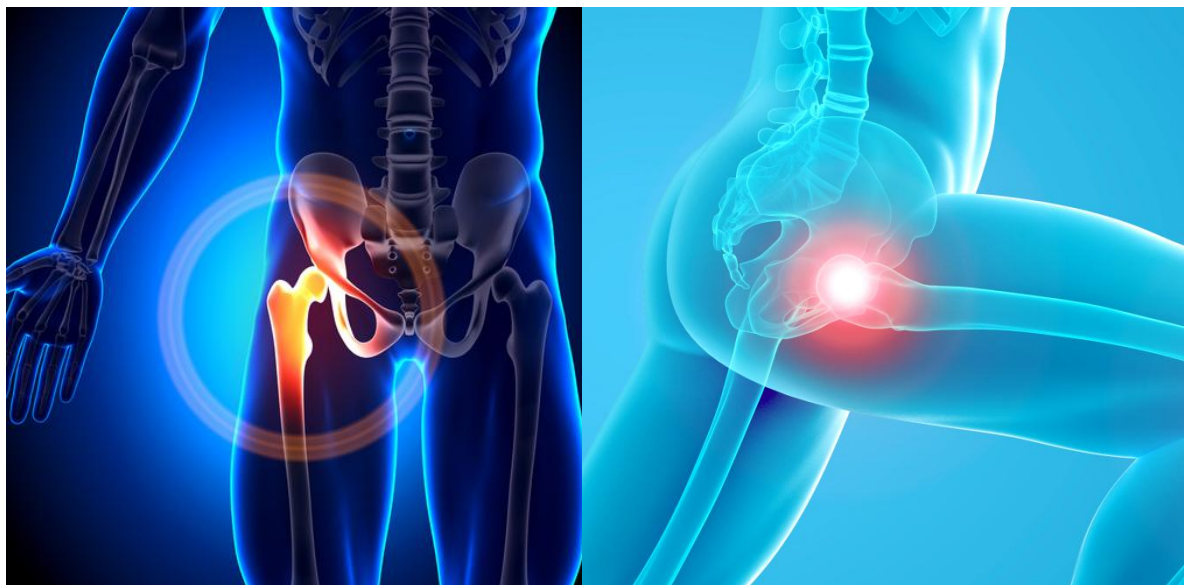
2.3 OSNOVNA I POSEBNA SVOJSTVA METALNIH BIOMATERIJALA

Osnovna svojstva značajna za primjenu metalnih biomaterijala jesu biokompatibilnost, netoksičnost i nekancerogenost otopljenog metala ili njegovih korozijskih produkata, otpornost na koroziju, visoka granica tečenja, žilavost i dinamička izdržljivost te tehnološkičnost izrade.

Posebna svojstva, ovisna o vrsti implanata i mjestu ugradnje, jesu sljedeća: dobra oseointegrativnost, visoka lomna žilavost, visoka otpornost na trošenje, prikladnost za poliranje do visokog sjaja, antibakterijska svojstva i dr.

U većini slučajeva može se zahtijevati kombinacija više navedenih osnovnih i posebnih svojstava koje materijal implantata treba ostvariti. U pravilu metalni implantati se oštećuju dotrajavanjem uslijed promjene svojstava površinskog sloja te korozijskim i tribološkim oštećenjem. Pri tome nastaju čestice trošenja i korozijski produkti koji mogu izazvati po zdravlje, a ponekad čak i po život štetne posljedice u ljudskom organizmu. Stoga pri izboru metalnih materijala implantata posebnu pažnju treba posvetiti ostvarenju **biokompatibilnosti, korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje** [12].

2.3.1 BIKOMPATIBILNOST



Slika 5. Prikaz alergijske reakcije izazvane neprikladnim odabirom materijala za umjetni kuk [13]

Biokompatibilnost je jedno od najznačajnijih svojstava koje materijali u medicinskoj primjeni moraju posjedovati, međutim shvaćanje biokompatibilnosti kao svojstva materijala u medicinskoj primjeni mijenjao se kroz godine. Prethodno se o biokompatibilnosti govorilo na način da materijali moraju biti neaktivni i kemijski inertni kako ne bi ostavljali štetne posljedice na ljudsko tkivo. Međutim sa znanstvenim i tehnološkim napredcima u biotehnologiji, određena razina bioaktivnosti je potrebna u pojedinim područjima istraživanja, kao što su inženjering tkiva, transportni sustav lijekova i gena, gdje je direktna interakcija između biomaterijala i komponenti tkiva ključna[14].

Stoga, ispravna definicija biokompatibilnosti bi glasila ”Sposobnost biomaterijala da izvršava traženu funkciju u skladu s medicinskom terapijom, bez pojave nepoželjnih lokalnih ili sistemskih nuspojava na primatelju ili korisniku terapije, ali uz generiranje najprikladnijeg odgovora tkiva ili stanice u specifičnoj situaciji i optimiziranje klinički relevantnog performansa terapije ” (Williams, 2008).

U metalima, biokompatibilnost uključuje prihvaćanje umjetnog implantata od strane tkiva koje ga okružuje i od strane tijela u cjelini. Metalni implantati ne iritiraju okolne strukture, ne potiču upalnu reakciju, ne stimuliraju alergijsku i imunološku reakciju i ne izazivaju rak. Ostale funkcionalne karakteristike koje su važne za metalne uređaje i implantate uključuju adekvatna mehanička svojstva kao što su čvrstoća, otpornost umoru i odgovarajuća gustoća. Pošto se većina metalnih uređaja koristi kao strukturni implantat, metalna biokompatibilnost je ključno svojstvo, s obzirom da metali mogu korodirati u ”in vivo” okolini. Korozija metalnih implantata štetno utječe na okolno tkivo i na sam implantat. Proizvodi kemijske

supstance koje su štetne za ljudski organizam i koje srozavaju mehanička svojstva implantata. Prema tome, korozijska postojanost značajni je aspekt metalne biokompatibilnosti [14].

Sigurnosni podaci dobiveni ispitivanjem prema točno definiranim uputama i standardima, razvijeni su od strane International Organization for Standardization (ISO) i Federal Drugs Administration (FDA). Navedene regulative pripisane su sa standardom ISO 10993, "Biološka evaluacija medicinskih uređaja." [15].

Biokompatibilnost nehrđajućeg austenitnog čelika nije optimalna, primarno zbog udjela nikla i potencijalne alergijske reakcije primatelja implantata od navedenog materijala. Zbog navedenih razloga nehrđajući čelik danas se primjenjuje samo u slučaju privremenih implantata [16, 17].

Kod trajnih implantata CoCr legure zamijenile su nehrđajući čelik, zbog svojih odličnih mehaničkih i galvanskih svojstava. Uglavnom se koriste u kombinaciji sa molibdenom (CoCrMo). Iako je CoCrMo biokompatibilna legura, neka njezina svojstva u «in vivo» uvjetima tek se moraju detaljno ispitati, dok s druge strane Ti i njegove legure pokazuju izvanredna svojstva biokompatibilnosti, bez ikakvih alergijskih nuspojava [18, 19].

2.3.2 KOROZIJSKA POSTOJANOST

Korozijska postojanost metalnih biomaterijala i učinak koji ona ima na biokompatibilnost samih materijala, predstavlja ključno svojstvo i najvažniju stvar za razmatranje prilikom odabira metalnih materijala za izradu medicinskih implantata.

Prihvatljiva korozijska postojanost kod većine metalnih materijala u medicinskoj primjeni temelji se na njihovoj sposobnosti da tvore dobro prionljive, guste, zaštitne, oksidne površinske slojeve (pasivne oksidne filmove debljine 5-10 nm) koji opstaju u doticaju sa ljudskim tkivom i živim organizmima [8].

Prema tome se, Ti i njegove legure, Ta, CoCrMo i Co-Ni legure, Ti-Ni legure i neke vrste austenitnih nehrđajućih čelika oslanjaju na takve pasivne oksidne slojeve u zaštiti od korozije.

Neki metali, izgrađeni od plemenitijih elemenata koji se ne oslanjaju na formacije pasivnih filmova i prikazuju prihvatljivu otpornost na «in vivo» koroziju, također se koriste za izradu kirurških implantata i nekih dentalnih uređaja. Platina i Platina- Iridij primjeri su materijala koji se koriste za izradu elektroda za neuromuskulaturnu stimulaciju i «pacemakera». Legure zlata i paladija koriste se u stomatologiji za konstrukciju dentalnih mostova i komponentni

dentalnih kruna. Ovi plemeniti materijali imaju visoku otpornost koroziji čak i u agresivnim okolinama zbog njihove inherentne kemijske stabilnosti.

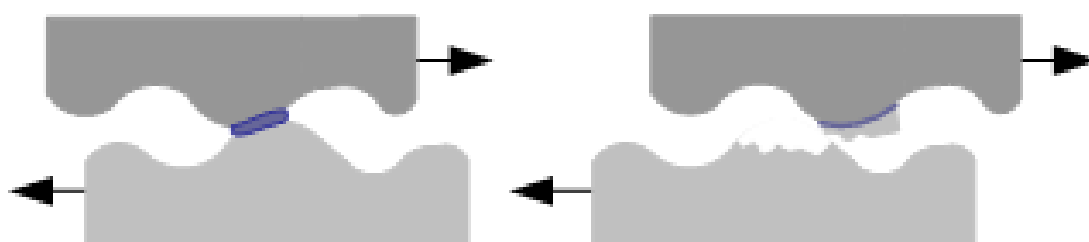
Za razliku od njih, metali koji se oslanjaju na zaštitu pasivnih oksidnih filmova, su ekstremno reaktivni u okolinama obogaćenim kisikom. Važna karakteristika tih pasivnih oksidnih slojeva je njihova relativna «in vivo» stabilnost, koja pruža efektivnu barijeru u transportu iona i elektrona. Iako se rast filma i otpuštanje iona može nastaviti in vivo, taj rast je dovoljno nizak da bi primjena ovih legura bila potpuno sigurna. [8]

Tablica 2. Usporedba otpornosti na koroziju materijala koji se najviše primjenjuju u medicini [15]

	Austenitni čelik	CoCr legure	Ti6Al4V	Ni-Ti
OTPORNOST KOROZIJI	Vrlo dobra Cr ₂ O ₃ (500mV)	Vrlo dobra Cr ₂ O ₃ (500mV)	Odlična TiO ₂ (800mV)	Odlična TiO ₂ (800mV)

2.3.3 OTPORNOST NA ADHEZIJSKO TROŠENJE

Adhezijsko trošenje karakterizira prijelaz materijala s jedne klizne plohe na drugu pri relativnom gibanju, a zbog procesa zavarivanja krutih faza. Jedinični događaj adhezije može se opisati u tri faze [21].



Slika 6. Princip adhezijskog trošenja [20]

Faza I - Nastajanje adhezijskog spoja različitog stupnja jakosti na mjestu dodira izbočina.

Faza II - Raskidanje adhezijskog spoja. Čestica trošenja ostaje spontano “nalijepljena” na jednom članu kliznog para.

Faza III - Otkidanje čestice (eventualno). Oblik čestica trošenja ovisi o uvjetima, a uglavnom je listićast.

Čestice iščupane s jedne površine ostaju privremeno ili trajno “nalijepljene” odnosno navarene na drugu kliznu površinu.

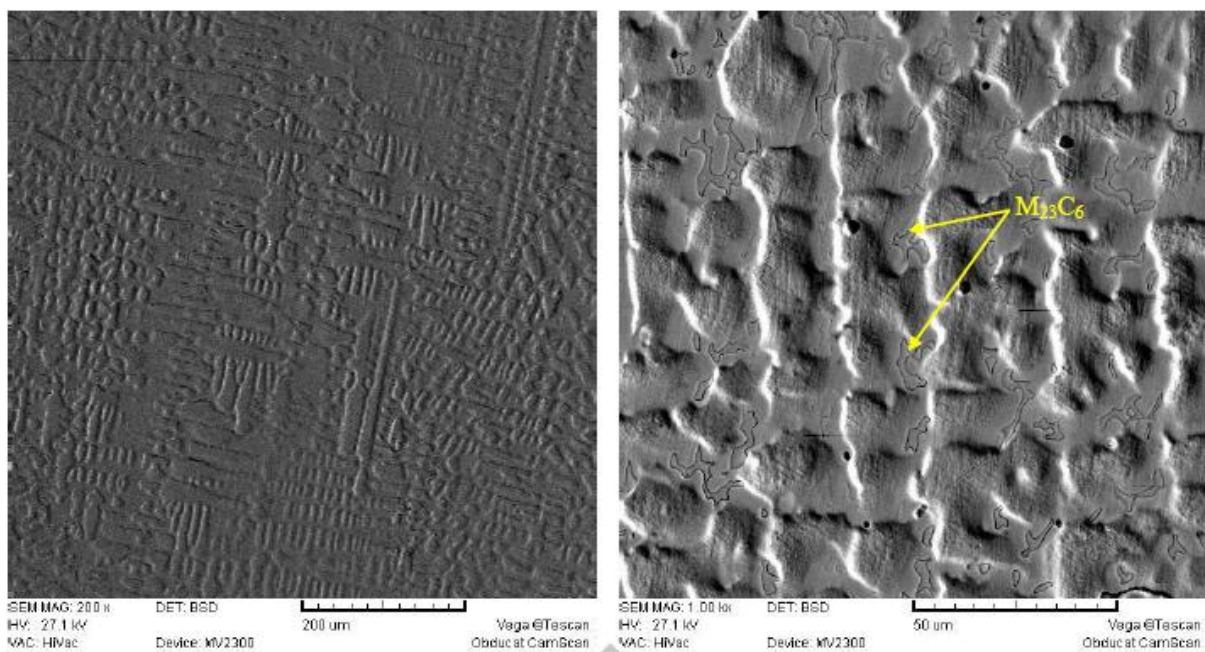
Otpornost na adhezijsko trošenje ovisi o sklonosti stvaranju mikrozavarenih spojeva kliznog para i jakosti uspostavljenih adhezijskih veza. Osnovni kriterij za ocjenu otpornosti na adhezijsko trošenje materijala tribopara je njihova tribološka kompatibilnost. [21]

2.4 BIOMATERIJALI NA BAZI KOBALTA

Implantati od legure na bazi kobalta mogu biti formirani lijevanjem ili kovanjem, korištenjem šipke napravljene konvencionalnim formiranjem odljevaka ili vrućim izostatičkim prešanjem praška Co legura. Također, postoje nove metode za gotovo mrežasto dobivanje formacije iz metalnog praha (metalno injekcijsko kalupljenje). **Sve CoCrMo legure za implantate sadrže 26-30% Cr, 5-7% Mo, max 1% Ni i u tragovima Mn, Fe, Si, N i C (niski – 0.05% ili visoki udio - 0.25%C)**

Prema industrijskim standardima legure na bazi kobalta dijele se na 3 glavne skupine.

Prva je lijevana Co–28Cr–6Mo legura čiji je sastav definiran standardima **ASTM F75- 98**, potom imamo kovane CoCrMo legure definirane standardima **ASTM F799 i F 1537** i konačno posebne oblike navedene legure dobivene suvremenijim postupcima kao što je kasnije opisani Micro Melt postupak dobivanja metalurgijom praha. [8]



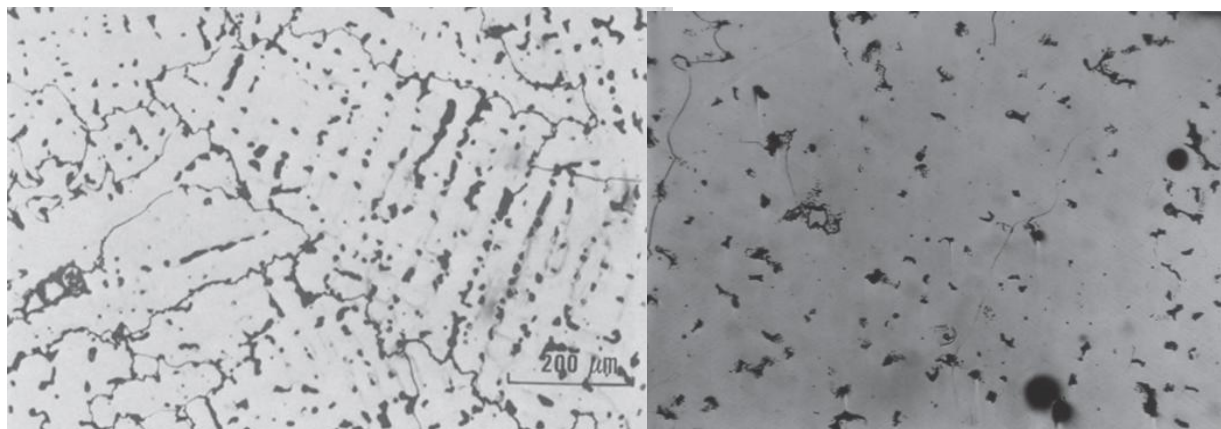
Slika 7. Dendritna mikrostruktura CoCrMo [22]

LJEVANA CoCrMo LEGURA (ASTM F 75)

Odljevak od CoCrMo legure u konačnom obliku (sa visokim udjelom ugljika) dobiva se simultanim lijevanjem većeg broja komponenti na tzv. «lijevano stablo» i potom rezanjem komponenti sa «stabla», brušenjem, zavarivanjem (po potrebi) i korištenjem ostalih metoda obrade površine kako bi dobili konačni oblik implantata [8].

Tablica 3. Udio kemijskih elemenata u CoCrMo i Co-Ni legurama za izradu ortopedskih implantata [8]

ASTM#	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	P	S	ostalo
F75	27–30	5–7	1.0	0.75	0.35 max	1.0	1.0	0.2	0.02	0.01	0.25 N; 0.3Al; 0.01B
F799 (low-C)	26–30	5–7	1.0	0.75	0.05	1.0	1.0	–	–	–	0.25 N
F799 (high-C)	26–30	5–7	1.0	0.75	0.25	1.0	1.0	–	–	–	0.25 N
F563	18–22	3–4	15–25	4–6	0.05	0.5	1.0	3–4	–	0.01	0.50–3.50Ti
F562 (MP35N)	19–21	9–10.5	33–37	1.0	0.025 max	0.15	0.15	–	0.015	0.01	1.0Ti
F90	19–21	–	9–11	3.0	0.05–0.15	0.40	1.0–2.0	14–16	0.04	0.03	–
F1058 (Elgiloy)	19–21	6–8	14–16	Bal	0.15	1.2	1.0–2.0	–	0.015	0.015	0.10Be; 39.0–41.0Co



a)

b)

Slika 8. a) SEM slika mikrostruktura polirane legure CoCrMo sa visokim udjelom ugljika. b) žarena CoCrMo legura,

Na slici 8.a. imamo homogeniju strukturu ali i prisutnost karbida tipa $M_{23}C_6$ [8]. Na slici 8.b. CoCrMo legura sa visokim udjelom ugljika pokazuje najviši otpor trošenju od svih metalnih biomaterijala u kirurškoj primjeni, što je rezultat $M_{23}C_6$, M_7C_3 , i M_6C karbida koji se formiraju u strukturi tijekom solidifikacije



Slika 9. Cilindrična školjka (čašica) umjetnog kuka napravljena od legure CoCrMo ASTM F 75

Iz tog razloga, velika većina Co legura koja se koristila za medicinske implantate bila je proizvedena upravo korištenjem odljevaka ASTM F75 legure. Takvi odljevci su uglavnom pružali pogodnu proizvodnu fleksibilnost i niske inicijalne troškove. Međutim, uz navedene odljevke se povezuju i određene nepovoljne karakteristike, kao što su grubo zrnata mikrostruktura (veličina zrna do 1mm) i nejednolika mikrostrukturna segregacija što se vidi na slici 8. a. niža dinamička izdržljivost, vlačna čvrstoća i lakša mogućnost nastajanja i širenja pukotina. Korozijska postojanost, kao i kod nehrđajućeg čelika ovisi o formiranju pasivnog Cr i Mo oksidnog sloja.

Navedeni nedostaci mogu se nadvladati proizvodnjom implantata od legure CoCrMo u toplo kovanom stanju [8].

KOVANA CoCrMo LEGURA ASTM F799 i F 1537

Toplo ili vruće kovanje odljevka CoCrMo može rezultirati značajnim poboljšanjem mehaničkih svojstava. Takav termomehanički tretman se koristio samo na legurama sa niskim udjelom ugljika (0.05%). Manji udio ugljika rezultira manjim brojem i veličinom karbida kroz strukturu pa tako poboljšava oblikovljivost legure ali uz cijenu smanjena otpornosti na trošenje. Za vruće kovanje, odljevci se zagrijavaju na temperature između 1000 – 1150 °C.

Ponovo žarenje u stadijima tijekom procesa kovanja koristi se da se spriječi pucanje rubova tijekom deformacije. Završno kovanje pri nižim temperaturama koristi se, kao i kod nehrđajućih čelika, da se postigne očvršćivanje deformacijom i konačni oblik

zadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Čvrstoća, dinamička izdržljivost i vlačna čvrstoća značajno su veće nego kod legure sa višim udjelom ugljika, unatoč manjem udjelu karbida. To je uzrokovano mnogo manjom veličinom zrna, HCP kristalnom rešetkom, deformacijskim očvrstnućem, a sve to utječe na povećanje otpornosti na gibanje dislokacija, pa tako i na višu vlačnu čvrstoću i dinamičku izdržljivost. [8]

Tablica 4. Mehanička svojstva različitih kategorija CoCrMo legura [8]

CoCrMo legure	Granica Razvlačenja (MPa)	Vlačna Čvrstoća (MPa)	Elongacija (%)	Dinamička izdržljivost (10^7)
F 75 – lijevana + odžarena	450 – 530	655-890	11-17	207- 310
F 799 - kovana (niski %C)	875 – 995	1320-1450	19-26	670-800
F 799 – kovana (visoki %C)	1175	1510	10	-
P/M D-S	840	1280	-	690 - 895

Kao što se vidi na tablici 4, dinamička izdržljivost za vruće kovane, CoCrMo sa niskim udjelom ugljika je veća od 670MPa. Otpornost trošenju legure s niskim udjelom ugljika je lošija u usporedbi sa lijevanom legurom sa višim udjelom ugljika, stoga nije najbolji odabir u primjeni za komponente koje se podliježu konstantnom površinskom trošenju.

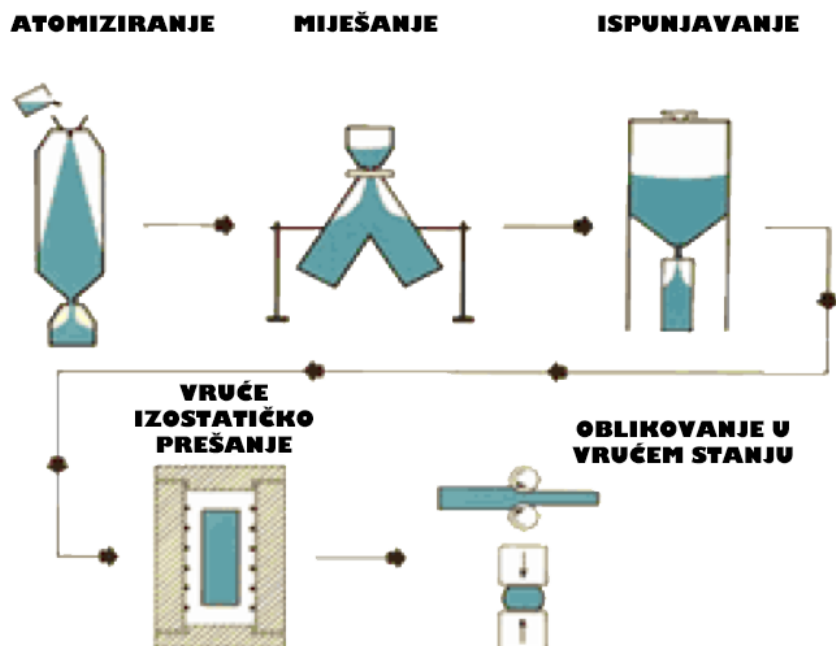
Od tri kovane Co-28Cr-6Mo legure u kategoriji opisanoj standardom ASTM F1537 i korištene za ortopedске medicinske implantate, legura ASTM F1537 sa najmanjim udjelom ugljika (do max 0.14%) nalazi najveću primjenu.

Ova legura se tradicionalno proizvodi konvencionalnim procesima lijevanja/kovanja, ali također može biti proizvedena metalurgijom praha. [8]

CoCrMo LEGURA DOBIVENA METALURGIJOM PRAHA (MICRO-MELT POSTUPAK)

Konvencionalne lijevano/kovane legure proizvode se postupkom VIM (vacuum induction melting) – vakuum indukcijsko pretaljivanje, ESR (electro-slag remelting) pretaljivanje pod troskom, vrućim kovanjem, vrućim valjanjem u šipke, i na posljetku brušenjem u konačno stanje.

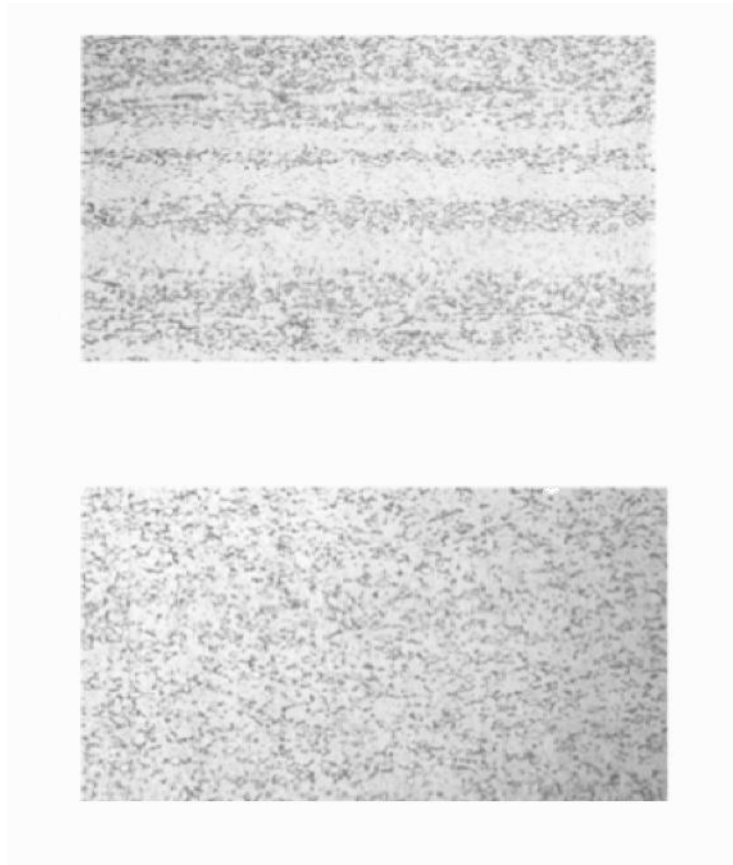
Carpenter Technology Corporation razvila je **Micro Melt™** proces metalurgije praha za dobivanje svoje verzije visoko i nisko ugljične CoCrMo legure, kako bi se iskoristila svojstvena ravnomjerna i oplemenjena mikrostruktura koja se dobivena postupkom metalurgije praha. [24]



Slika 10. Micro Melt™ postupak tvrtke *Carpenter Technology Corporation* [24]

Micro Melt postupkom legura se tali i potom atomizira u prah visoke čistoće propuhivanjem visokotlačnim tokom plina. Potom se taj prah miješa i prosijava na kontrolirane dimenzije promjera zrna i konsolidira u u čvrsti ingot materijala koji može biti dalje procesuiran do konačnih dimenzija i oblika ovisno o zahtjevima kupaca. [25]

Studije koje su provedene kako bi se diferencirale razlike u legurama dobivenim sa prethodno navedena dva postupka i legurama dobivenim metalurgijom praha, pokazuju da legure dobivene metalurgijom praha posjeduju značajne prednosti, kao što su viša čvrstoća, poboljšana dinamička izdržljivost, poboljšane mikrostrukturne karakteristike na sobnim i povišenim temperaturama. [24]

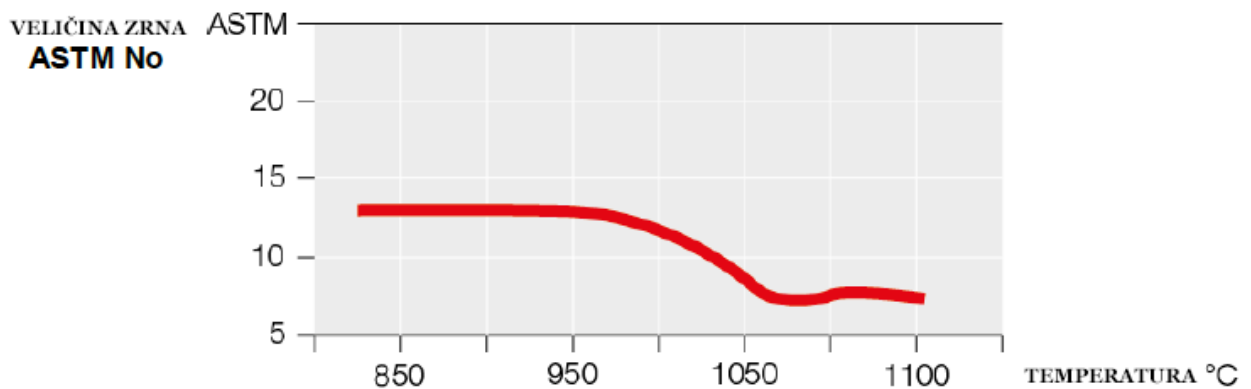


Slika 11. Usporedba mikrostrukture CoCrMo dobivene postupcima lijevanja/kovanja (a) i P/M postupkom Micro Melt (b), oboje s povećanjem 400x [24]

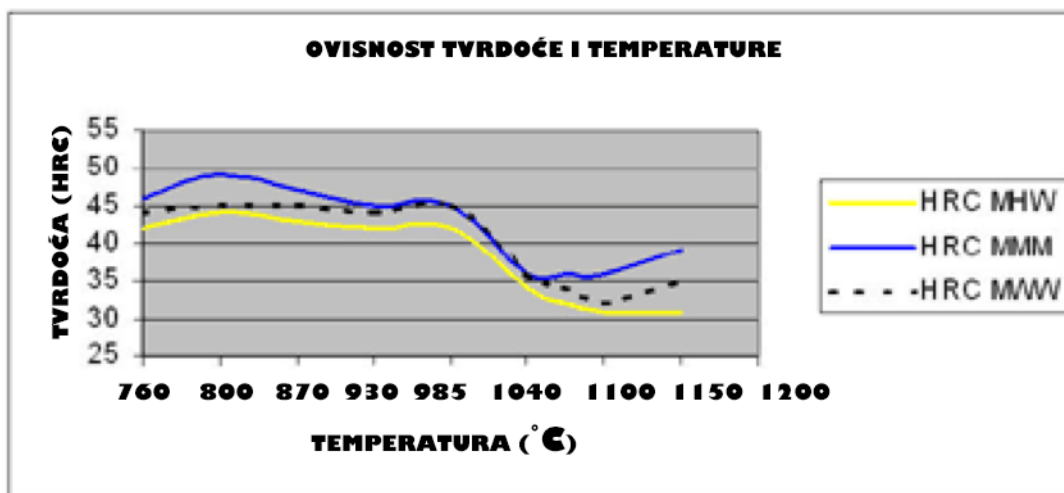
U usporedbi sa konvencionalno dobivenom lijevano/kovanom legurom, sirovci dobiveni metalurgijom praha pokazale su veću dinamičku izdržljivost, vlačnu čvrstoću, povećanu tvrdoću, manje grubo zrno kao i jednoličniju strukturu koja nije toliko podložna segregaciji faza, što se najbolje vidi u usporedbi mikrostrukture na slici.

Navedena svojstva i karakteristike dobivene su u toplo oblikovanom stanju.

Legura dobivena metalurgijom praha pokazala je iste prednosti čak i u uvjetima povišene temperature. S obzirom da porast temperature utječe na smanjenje veličine zrna, to je očekivano.



Slika 12. Utjecaj temperature na veličinu zrna [24]



Slika 13. Usporedba tvrdoće legure dobivene P/M Micro Melt postupkom (MMM), kovane/lijevane legure oblikovane u vrućem stanju (MHW) i kovane/lijevane legure oblikovane u toplom stanju [24]

Specifične pogodnosti usvojene procesom metalurgije praha, u primjeni na strojno obrađenim i kovanim komponentama, poboljšat će učinak i životni vijek zglobnih implantata i uređaja za fiksacije prijeloma na cijelom ramenu, kuku ili koljenu.



Slika 14. Komponenta medicinskog implantata koja se ugrađuje na zbog koštane fiksacije u koljenu napravljena od P/M CoCrMo [26]

USPOREDBA SVOJSTAVA U RAZLIČITIM STANJIMA ZA ISPORUKU

Konvencionalne lijevano/kovana legura se isporučuje u prekaljenom ili vruće ili toplo obrađenom stanju. Legura dobivena metalurgijom praha isporučuje se u prekaljenom ili toplo obrađenom stanju. Kad se proizvodi na isto metalurško stanje (npr. toplo obrađeno stanje), legura dobivena metalurgijom praha pokazuje višu dinamičku izdržljivost i vlačnu čvrstoću. [24] Usporedba svojstava vidi se u tablici 5.

Tablica 5. Svojstva konvencionalne kovane/lijevane CoCrMo legure u toplom i vruće oblikovanom stanju u usporedbi sa CoCrMolegurom dobivenom metalurgijom praha [24]

SVOJSTVA	Konvencijalna legura: Vruće oblikovana	Konvencionalna legura Toplo oblikovana	Legura dobivena metalurgijom praha, Toplo oblikovana
0.2% Granica	930	1034	1116
Razvlačenja (MPa)	1290	1373	1420
Vlačna čvrstoća (MPa)	28	25	28
Elongacija (%)	23	21	24
Suženje (%)	42	44	46
Tvrdoća (HRC)			

2.5 INŽENJERSTVO POVRŠINA U BIOMEDICINSKOJ PRIMJENI

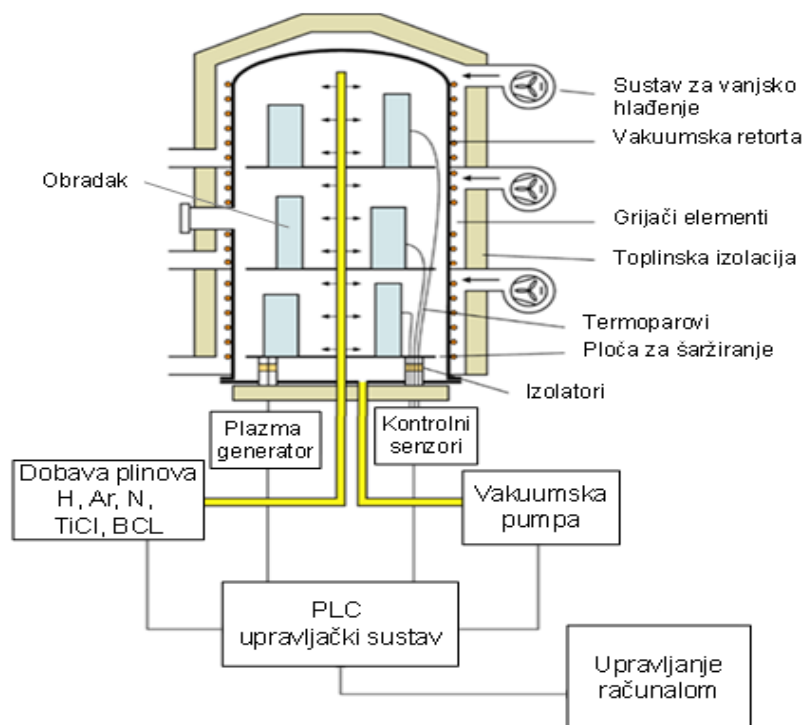
Inženjerstvo površina obuhvaća ukupno područje istraživanja i tehničke aktivnosti usmjerene na konstruiranje, proizvodnju, ispitivanje i iskorištavanje površinskih slojeva za tehnološku i krajnju upotrebu [27].

Površina biomaterijala umetnutih u ljudsko tijelo se nalazi u stalnoj interakciji s biološkim okruženjem, što ju čini najvažnijim čimbenikom i odgovorom medicinskih implantanata na biološke uvjete u ljudskom tijelu. Klinička primjena biomaterijala može se poboljšati proizvodnjom nanostrukturiranih površina koje značajno utječu na stanične funkcije. Kako bi se poboljšala biološka, kemijska i mehanička svojstva, često se primjenjuju postupci inženjerstva površina. Najčešće primjenjivani postupci prevlačenja biomedicinskih materijala su plazmatsko naštrcavanje, implementacija iona plazmatskim uranjanjem i prevlačenje, sol-gel postupak, kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD), fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD), hladno naštrcavanje itd [28]. U slijedećem poglavlju će biti opisan postupak plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) koji je primijenjen u ovom radu.

2.5.1 PREVLAČENJE POVRŠINA PACVD POSTUPKOM

Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD) je razvijeno u svrhu prevladavanja najvećih nedostataka te objedinjavanja prednosti fizikalnog i kemijskog prevlačenja iz parne faze (PVD i CVD). PACVD postupkom je moguće površine

komplikiranih geometrija prevući pri temperaturama nižim od 450 °C. Primjenom plazme omogućuje se stvaranje kemijski reaktivnih iona i radikala što u konačnici rezultira snižavanjem temperature procesa [29]. Kemijski reaktivni ioni i radikali prolaze kroz heterogenu reakciju na površini zagrijanog osnovnog materijala te nanose tanki film [30]. Na slici 15. je prikazan shematski prikaz PACVD uređaja sa sastavnim dijelovima.



Slika 15. Shematski prikaz PACVD uređaja [31]



Slika 16. Industrijska Peć na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu - RUBIG GmbH Type PC 70/90

Osnovna prednost PACVD postupka je mogućnost prevlačenja na relativno niskim temperaturama (450...600 °C) što se ostvaruje ionizacijom plinova u vakuumskoj komornoj peći i ubrzavanjem kemijskih reakcija upotrebom plazme. Tako se ostvaruje izravno poboljšanje postupka kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD). Također, postupkom PACVD moguće je obraditi velike i teške dijelove bez potrebe za rotacijom, čime se ostvaruje poboljšanje postupka fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD).

Osnovni nedostaci PACVD postupka su [30]:

- vakuumski sustav je nužan u svrhu dobivanja plazme,
- svojstva prevlake ovise o mješavini plinova u reaktoru,
- primjenom plazme s ionima visoke energije (>20eV) moguće je oštetiti krhku podlogu.

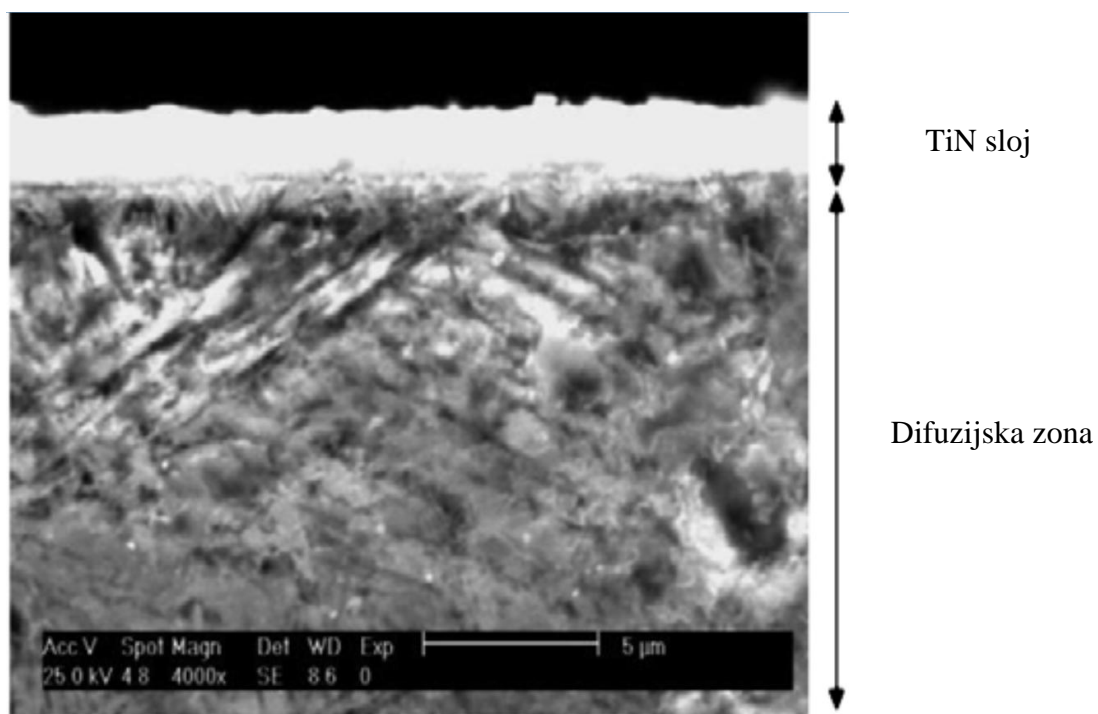
2.5.2 PREVLAKE U BIOMEDICINSKOJ PRIMJENI

Prevlake poput dijamantu sličan ugljik (DLC) i titanijev nitrid (TiN) se primjenjuju za zglobne implantate prvenstveno zbog odličnih triboloških svojstava. Grafitu sličan ugljik (GLC) i tantal (Ta) su se u nedavnim istraživanjima pokazali kao dobar izbor za prevlake u biomedicinskoj primjeni jer posjeduju mehanička svojstva slična kostima, kao što su visoka tvrdoća i savojna čvrstoća. DLC je prevlaka na bazi ugljika koja se sastoji od dijamanta i grafita sa svojstvima iznimno visoke tvrdoće i žilavosti što ju čini veoma zanimljivom za primjenu na biomedicinskim implantatima. Većina DLC prevlaka nanesenih na legirane čelike pokazuju slaba adhezijska svojstva. Mogućnost modificiranja DLC prevlake dopiranjem i promjenom omjera osnovnog sastava dodatno poboljšava njena svojstva. Dvostruke veze u ugljiku reagiraju s reaktivnim kisikom i uklanjaju superoksidne reaktante, pri čemu radikali mogu uzrokovati oštećenja tkiva, uključujući srčani udar i rak. Novo razvijen GLC ne sadrži vodik, ima amorfnu strukturu te se sastoji od ugljika i kroma s heksagonalnom rešetkom. GLC prevlake na implantantima za kuk u prijašnjim ispitivanjima su pokazala dobra svojstva biokompatibilnosti. Neprevučeni implantanti za kukove imaju koristan vijek trajanja više od deset godina, a primjenom GLC prevlaka debljine od oko 2,5 μm može se produžiti vijek trajanja do čak pedeset godina. Osim što se primjenjuje kao prevlaka za implantante kukova, GLC se može primijeniti i za implantante koljena i ostalih zglobova.

Tantal je biokompatibilan metal koji posjeduje odličnu otpornost na koroziju s malim ispuštanjem iona metala u elektrolit. Tantal je pogodan za prevlačenje površina implantanata za koljeno ili kuk napravljenih od različitih materijala poput nehrđajućeg čelika, keramike, kromovih i titanovih legura itd. Tantal prevlaka debljine do 1 μm je pogodna za zamjenu zgloba zahvaljujući odličnoj otpornosti na trošenje. Površina tantala ima niže kontaktne kuteve i veću površinsku energiju zbog čega ima mogućnost poboljšavanja interakcije između stanice i materijala [32].

TiN prevlaka

TiN (slika 17.) ima plošno centriranu kubičnu kristalnu rešetku. Struktura i svojstva TiN prevlake uvelike ovise o samoj provedbi postupka prevlačenja. S porastom temperature prevlačenja, raste hrapavost TiN dok korozijska postojanost iste prevlake pada s porastom temperature prevlačenja [33].



Slika 17. TiN sloj snimljen na SEM-u [33]

Primjena TiN prevlake na površini ležaja implantata je uspješan pristup inženjerstva površina koji pokazuje napredak u pogledu otpornosti na trošenje i korozijske postojanosti [34-36]. TiN prevlaka se u biomedicinske svrhe počela primjenjivati 1980. godine kao prevlaka za

umjetni kuk i implantante koljena. Zlatne je boje te se na osnovni materijal najčešće nanosi postupcima PVD ili laserskim nanošenjem. TiN prevlaka sprječava ispuštanje metalnih iona u tijelo pacijenta čime smanjuje opasnost od bakterijske proliferacije. 1990. godine, prevlaka je uspješno primijenjena kao sloj koji štiti tijelo od metalnih iona koji mogu izazvati alergijske reakcije [32]. Prevlaka je jako zanimljiva zbog iznimno dobrih svojstava poput visoke mikrotvrdoće, odlične otpornosti na abrazijsko trošenje te odlične korozijske postojanosti. Ono što je najvažnije za biomedicinsku primjenu jest da prevlaka značajno poboljšava biokompatibilnost metalnih implantanata [33].

3. MATERIJALI I METODE

3.1 ISPITIVANI MATERIJALI

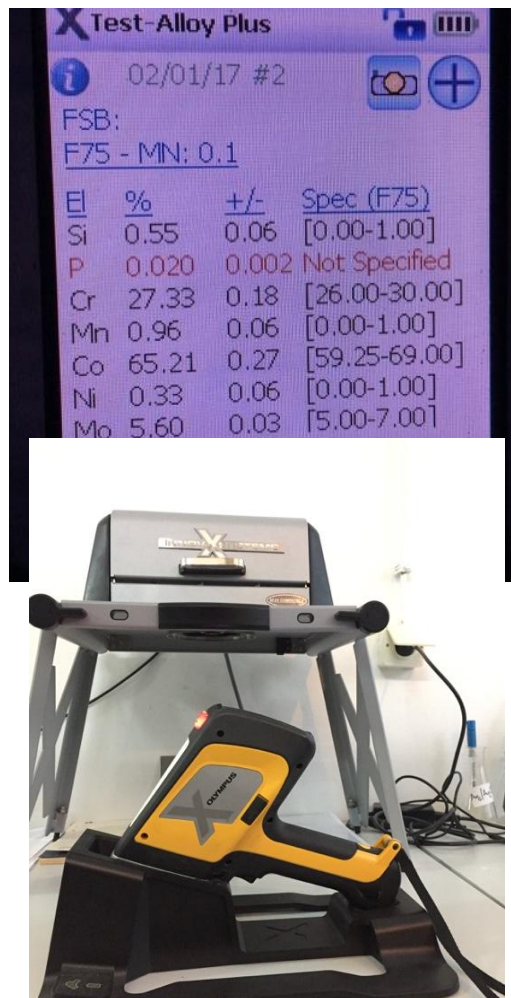
Ispitivanja u ovom radu provedena su na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu (Laboratoriju za tribologiju, Laboratorij za metalografiju), Laboratoriju za elektrokemijska ispitivanja Fakulteta kemijskog inženjerstva u Zagrebu, Laboratoriju za tanke prevlake i površine Jožef Stefan Instituta u Ljubljani.

U radu su korištene tri vrste ispitnih uzoraka izrađenih od legure CoCrMo **ASTM F1537 Micro Melt** kemijskog sastava prikazanog u tablici 6:

- A. **CoCrMo legura** s oksidnim slojem
- B. **CoCrMo legura** bez oksidnog sloja
- C. **CoCrMo legura** prevučena **prevlakom TiN postupkom PACVD**.

Tablica 6. Kemijski sastav ispitivane legure CoCrMo

Kemijski Element	Co	Cr	Mo	Mn	Si	Ni
% Udio	65,1	27,33	5,60	0,96	0,55	0,33



Slika 18. Uređaj Olympus X koji služi za određivanje kemijskog sastava

3.2 PRIPREMA ISPITNIH UZORAKA OD LEGURE CoCrMo

3.2.1 REZANJE NA ODGOVARAJUĆE DIMENZIJE

Uzorci su dobiveni izrezivanjem iz metalne šipke osnovne legure CoCrMo **ASTM F1537** dobivene Micro Melt postupom sa završnom fazom valjanja. Konačne dimenzije uzoraka bile su $\varnothing 15 \times 6$ mm.

Nakon postizanja zadovoljavajućih dimenzija za daljnji tok ispitivanja svi CoCrMo uzorci podijeljeni su u dvije osnovne skupine. Jedna koja će služiti za ispitivanje osnovne legure, te se neće naknadno modificirati, a druga skupina bila je podvrgnuta PACVD postupku prevlačenja tijekom kojeg se na osnovni materijal nanijela kompaktna TiN prevlaka.

3.2.2 BRUŠENJE I POLIRANJE

Prije postupka PACVD prevlačenja nužno je postići odgovarajuću kvalitetu površine stoga su svi uzorci bili ručno brušeni i to vodobrusnim papirom SiC uz ispiranje vodom. Zrnatosti primjenjivanog vodootpornog SiC papira kod legure koja se pripremala za postupak prevlačenja su redom bile slijedeće: #280, #400, #600 i #1200.



Slika 19. Buehler Phoenix Alpha uređaj za poliranje na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

Uzorci osnovne neprevučene legure su proveli različito razdoblje na sobnoj temperaturi, stoga se na jednoj kombinaciji uzoraka stvorio oksidni sloj na površini legure CoCrMo dok na drugoj kombinaciji uzoraka nije došlo do uspostavljanja istog.

3.2.3. PACVD PREVLAČENJE

Nakon pripreme površine do zrnatosti #1200, druga skupina uzoraka podvrgnuta je nanošenju TiN prevlake postupkom PACVD.

PACVD prevlačenje izvršeno je pomoću plazme aktivirane pulsirajućom istosmjernom strujom u industrijskoj peći **RUBIG GmbH Type PC 70/90**.

Parametri PACVD sustava su izabrani prema preporukama proizvođača i oni su navedeni u tablici

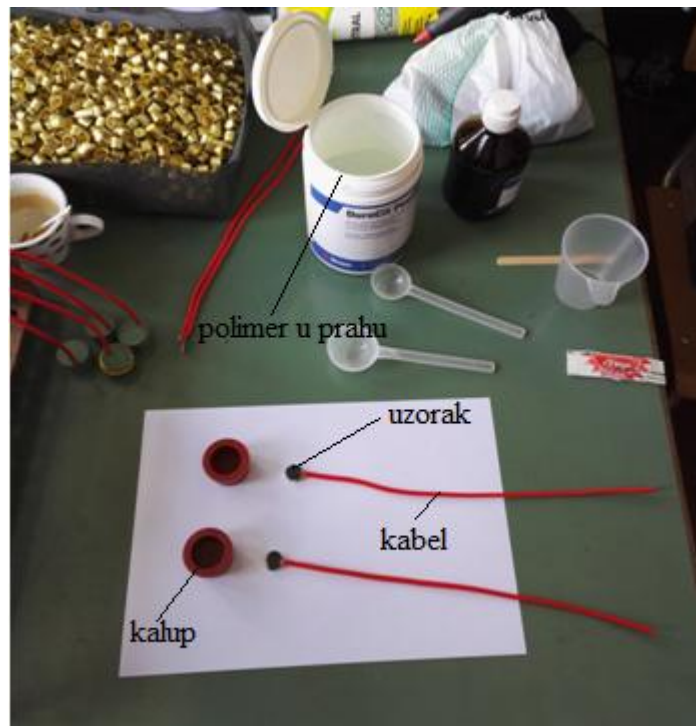
Tablica 7. Parametri prevlačenja legure CoCrMo ASTM F1537 Micro Melt prevlakom PACVD TiN

NAPON GENERATORA PLAZME	490V
SNAGA PLAZME	1650W
UKUPNI TLAK	2mbar
TEMPERATURA PREVLAČENJA	500 °C
VRIJEME TALOŽENJA	4,5 h
UDIO Ar	10 l/h
UDIO H₂	140 l/h
UDIO N₂	15 l/h
UDIO TiCl₄	3 l/h

Prevučeni ispitni uzorci pripremljeni su za daljnja ispitivanja primjenom metalografske rezalice s dijamantnom pločom i hlađenjem vodom tijekom rezanja.

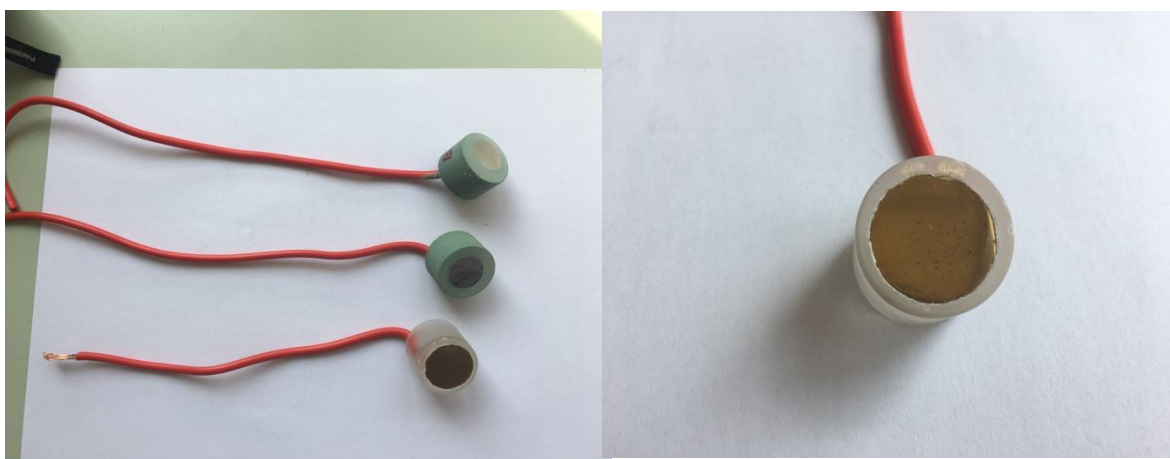
3.1.4. PRIPREMA UZORAKA ZA ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

U svrhu jednostavnijeg provođenja elektrokemijskih ispitivanja uzorci su uliveni u nevodljivu dvokomponentnu polimernu masu Struers DuroCit. Prije samog postupka lijevanja polimerne mješavine u kalup, uspostavljen je kontakt između uzorka i vodiča zbog mogućnosti povezivanja uzorka na uređaj. Na slici 20 je prikazan postupak pripreme uzoraka za lijevanje u kalup.



Slika 20. Postupak pripreme uzoraka za lijevanje u kalup

Nakon lijevanja polimerne mješavine u kalupe dolazi do egzotermne reakcije pri kojoj dobivamo skrutnutu polimernu masu (slika 21).



Slika 21. Uzorci zaliveni u polimernu masu i pripremljeni za ispitivanje

3.3 METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINE

3.3.1 ISPITIVANJE HRAPAVOSTI I TOPOGRAFIJE POVRŠINE

Osnovni pojmovi o hrapavost tehničkih površina dani su prema normi ISO 4287.

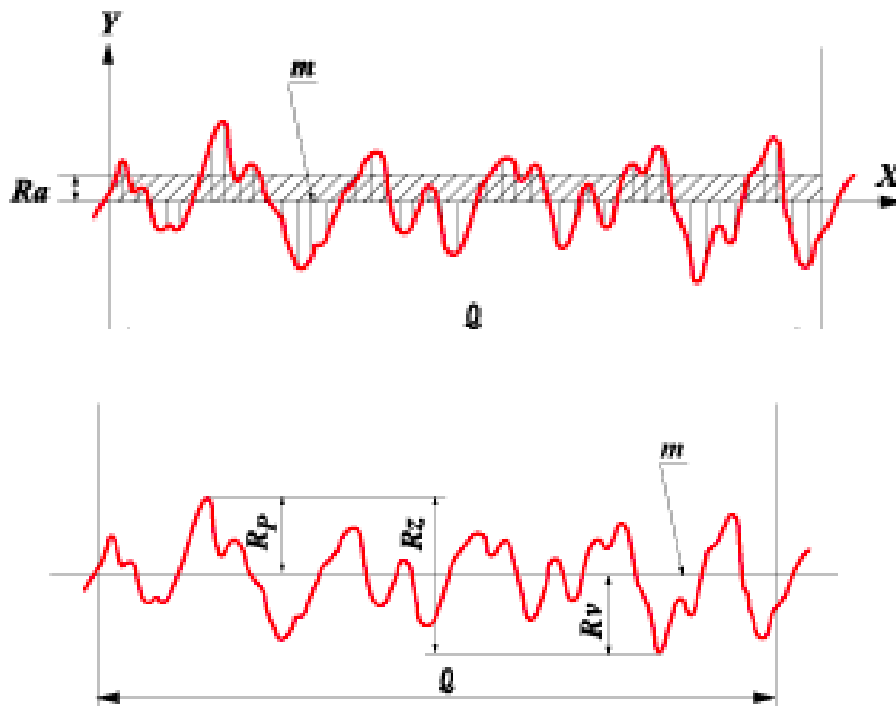
Površinska hrapavost je sveukupnost mikogeometrijskih nepravilnosti na površini predmeta (koje su mnogo puta manje od površine cijelog predmeta), a prouzrokovane su postupkom obrade ili nekim drugim utjecajima.

Hrapavost površine najčešće se izražava preko amplitudnih parametara koji opisuju varijacije po visini profila i koji se najčešće koriste u industrijskoj praksi.

Ti parametri su [37]:

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

Sve pojave se analiziraju u pravokutnom koordinatnom sustavu u kojem su osi x i y smještene u promatranu realnu površinu a os z je usmjerena na susjedni medij. Os x pritom je orjentirana u smjeru profila hrapavosti (Slika 22.)



Slika 22. Parametri hrapavosti

3.3.2 ISPITIVANJE ADHEZIVNOSTI PREVLAKE TiN

Adhezivnost ili prionjivost prevlake definira se kao stanje u kojem se dvije površine (različitih materijala) drže zajedno uslijed kemijskih ili mehaničkih veza.

Prionjivost je jedno od najvažnijih svojstava prevlake. Ukoliko je prionjivost slaba, prevlaka se neće povezati sa osnovnim materijalom što će rezultirati neodgovarajućim svojstvima.

Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge su:

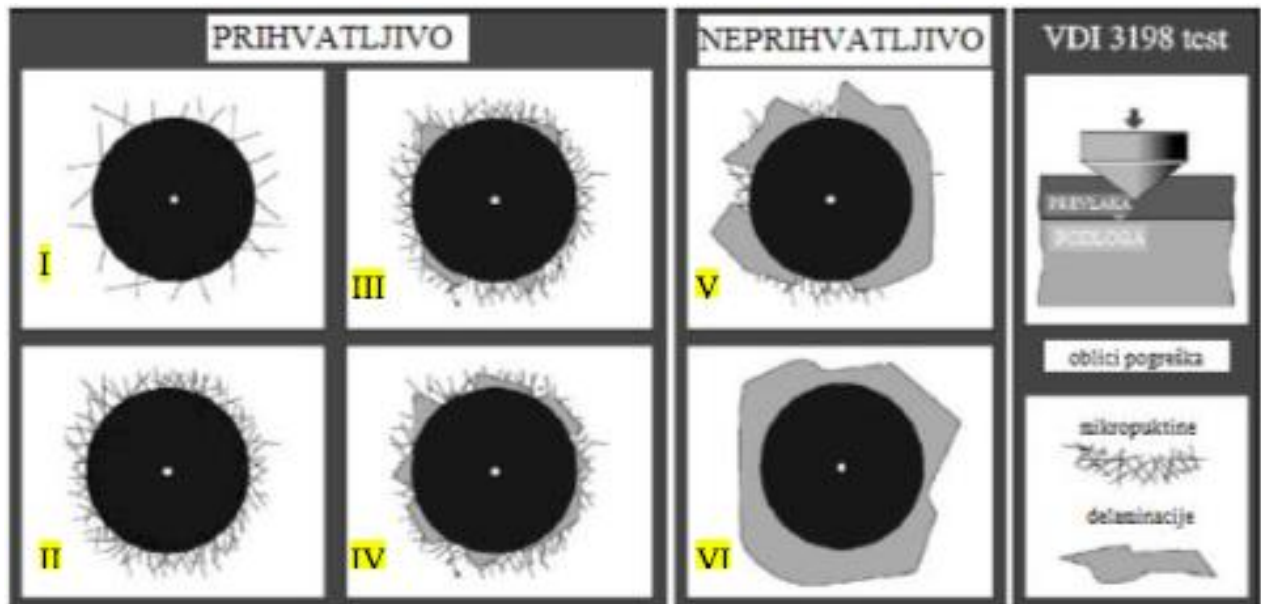
- **fundamentalna veza** - suma svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini ;
- **termodinamička adhezijska veza** - promjena u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlaka / podloga ;
- **praktična adhezijska veza** - sila koja je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge , bez obzira na početak loma – mjeri se eksperimentalnim postupcima [38]

Danas je poznato više metoda za ispitivanje prionjivosti, a ovdje će detaljnije biti opisana metoda koja je i korištena prilikom ispitivanja, a to je ispitivanje primjenom Rockwell C tvrdomjera pripisano je **normom VDI 3198**. [38]

Parametri Rockwell-ove metode :

- indentor – dijamantni stožac (vršni kut 120°, radiju zaobljenosti 0.2mm)
- preopterećenje 10 kg
- ukupno opterećenje 150 kg

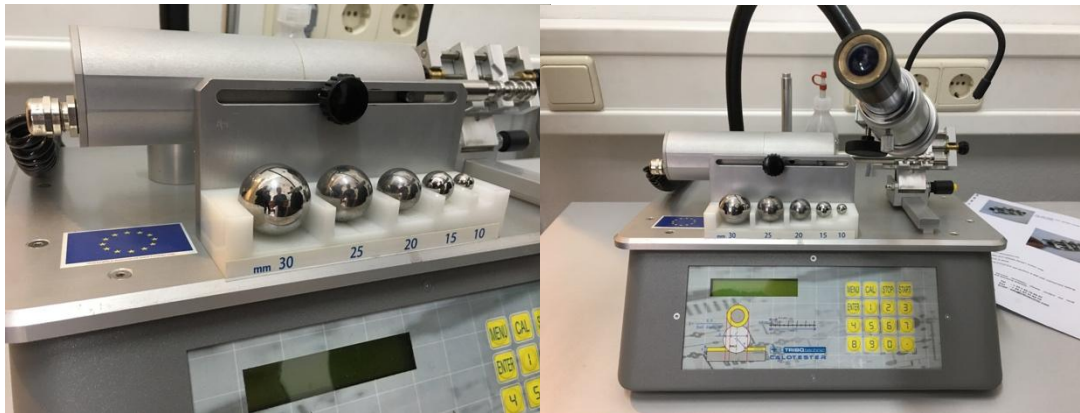
Ispitivanje se provodi tako da se ispitni uzorak optereti dijamantnim stošcem i drži određeno vrijeme, uslijed čega dolazi do plastičnog deformiranja osnovnog materijala i pucanja prevlaka. Nakon uklanjanja opterećenja na površini ostaje utisnuti otisak. Nastali otisak se promatra pod mikroskopom i prema izgledu zone oko mjesta utiskivanja prevlaka se sistematizira u jedan od šest razreda s obzirom na njenu prionjivost (slika 23). Prevlake s otiscima indentora oko kojih se pojavljuju pukotine bez ljuštenja su prihvatljive (otisci I, II, III, IV). Pojava ljuštenja (otisci V i VI) nije prihvatljiva i ukazuje na slabu adhezivnost prevlake.



Slika 23. Određivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI 3198 [39]

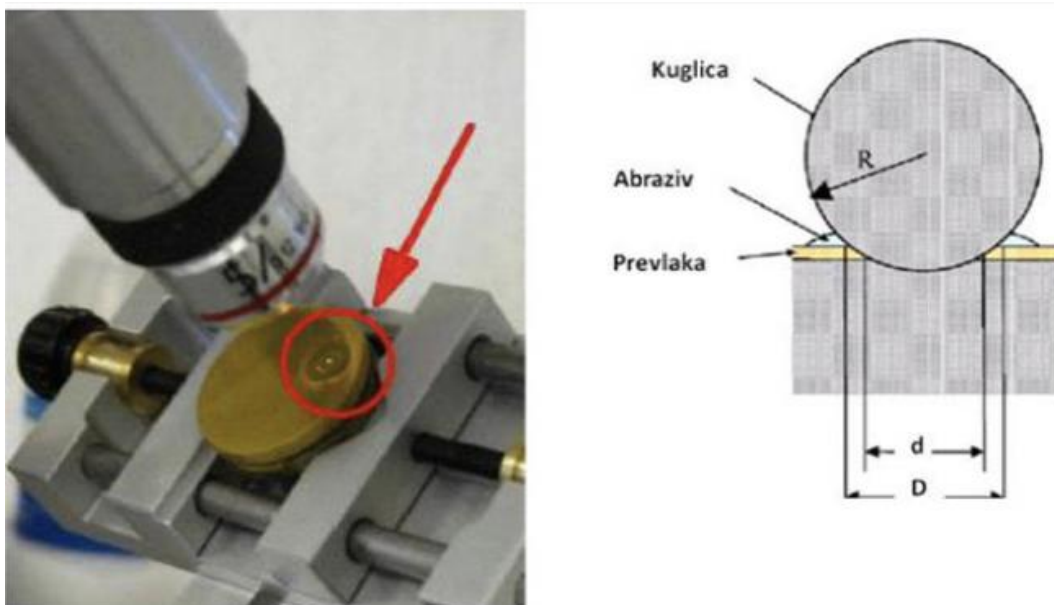
3.3.3 ISPITIVANJE DEBLJINE PREVLAKE

Debljina prevlaka može se ispitivati uređajem "Calotester" koji je prikazan na slici 24. Vrlo je pogodan u slučaju ispitivanja vrlo tankih prevlaka, svega nekoliko μm debljine.



Slika 24. TRIBOtechnik Calotester

Princip rada je zasnovan na primjeni čelične kugle zadanog promjera i mase koja pritiskom i rotacijom pri željenom broju okretaja u kontaktu sa površinom radnog komada troši prevlaku. Nakon određenog vremenskog trajanja rotacije proces se prekida i na radnom komadu nastaje trošenje u obliku kalote. Mjere se promjeri kalote i pomoću formule (1) računa debljina prevlake [40].



Slika 25. Određivanje debljine prevlake Calotester uređajem [40].

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

3.3.4 ISPITIVANJE NANOTVRDOĆE

Tvrdoća je svojstvo materijala koje se protivi zadiranju stranog tijela u njegovu strukturu (ili površinu).

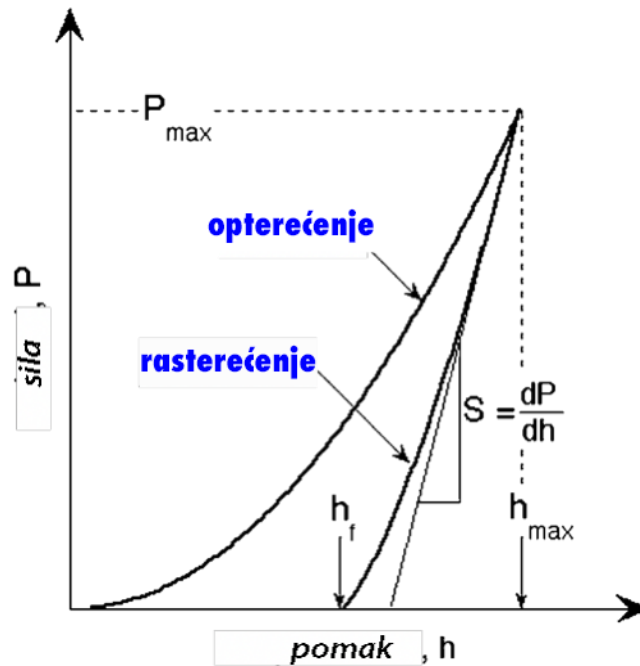
U daljnjem tekstu detaljnije će biti objašnjeno ispitivanje nanotvrdoće na uređaju Fischerscope H100 koji je prikazan na slici 26.



Slika 26. Fischerscope H100 [41]

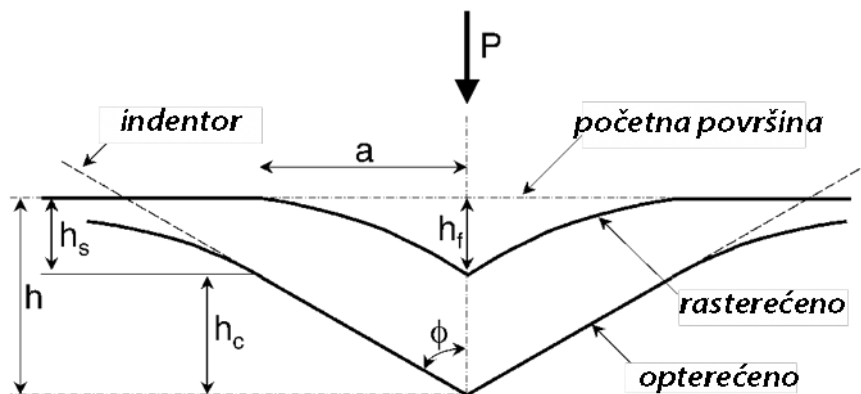
Metoda koja se koristi za ispitivanje nanotvrdoće primarna je tehnika za ispitivanje mehaničkih svojstava tankih prevlaka i omogućila je rutinsko mjerenje prevlaka reda veličine 1 μ m. Također metoda može biti primjenjivana kod karakterizacije, barem za potrebe uspoređivanja, svojstava prevlaka tankih svega nekoliko nanometara.

Deformacija prilikom opterećenja je elastična i plastična. Prilikom rasterećenja, pretpostavlja se da se povrate samo elastične deformacije. [42]



Slika 27. Shematska ilustracija podataka u dijagramu sila –pomak koji pokazuje bitne parametre mjerenja [42]

Postoje tri važne veličine koje se moraju mjeriti sa „P-h“ krivuljom : maksimalno opterećenje - P_{max} , maksimalni pomak - h_{max} , krutost elastičnog rasterećenja - $S = dP/dh$, koja se definira kao nagib gornjeg dijela krivulje rasterećenja prilikom početne faze rasterećenja (zване i kontaktna krutost). Važna veličina je i konačna dubina – h_f , konačna dubina penetracije nakon što je indentor potpuno rasterećen. [42]



Slika 28. Shematska ilustracija procesa rasterećenja koji prikazuje parametre koji karakteriziraju kontaktnu geometriju [42]

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

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

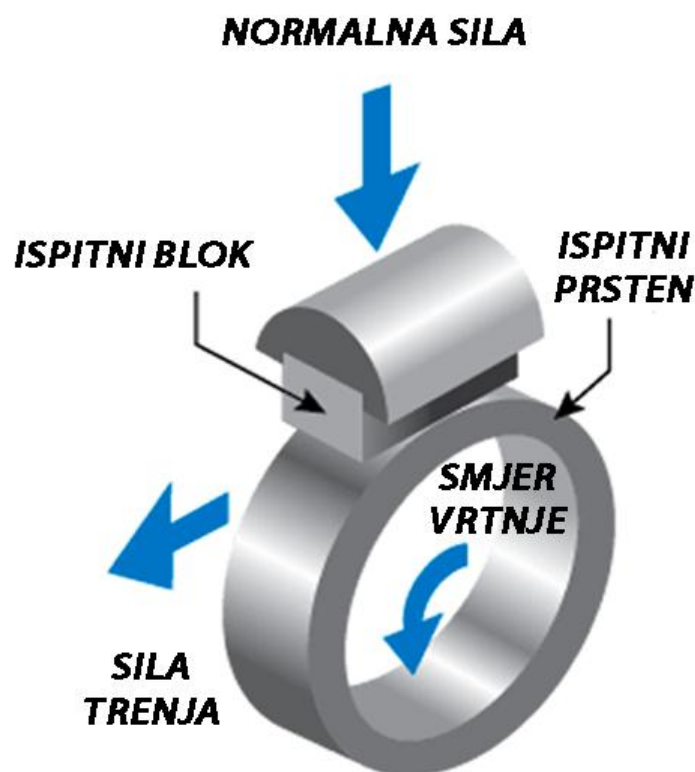
Dubina gdje je kontakt ostvaren između indentora i uzorka određuje se prema jednadžbi:

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

3.4 ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA ADHEZIJSKO TROŠENJE METODOM "BLOCK ON RING"

Metoda određivanja otpornosti na adhezijsko trošenje provodi se metodom „**Block on ring**“ prema normi ASTM G 77. Ovim ispitivanjem određuje se otpornost materijala na klizno trošenje. Sustav se sastoji od stacionarnog ispitnog uzorka opterećenog zadanom silom na rotirajući ispitni prsten. Prsten rotira određenom brzinom dok gornji blok konstantnim opterećenjem pritišće površinu prstena. Uzorak se nalazi u gornjem bloku koji je povezan s oprugom. Usljed kontakta pri rotaciji javlja se sila trenja. Sila trenja uzrokuje otklon opruge koji se bilježi za određeno vrijeme ispitivanja. Poznavajući konstantu opruge i vrijednosti otklona opruge može se izračunati sila trenja. Ispitivanjem se dobiva linijski trag trošenja na ispitnom prstenu.

Rezultati se prikazuju kao gubitak volumena i za ispitni uzorak i za prsten. [21]



Slika 29. Princip metode „Block on Ring“ [43]

Ispitivanje se zaustavlja kad se postigne zadano vrijeme ispitivanja ili broj okretaja ispitnog prstena. [21]

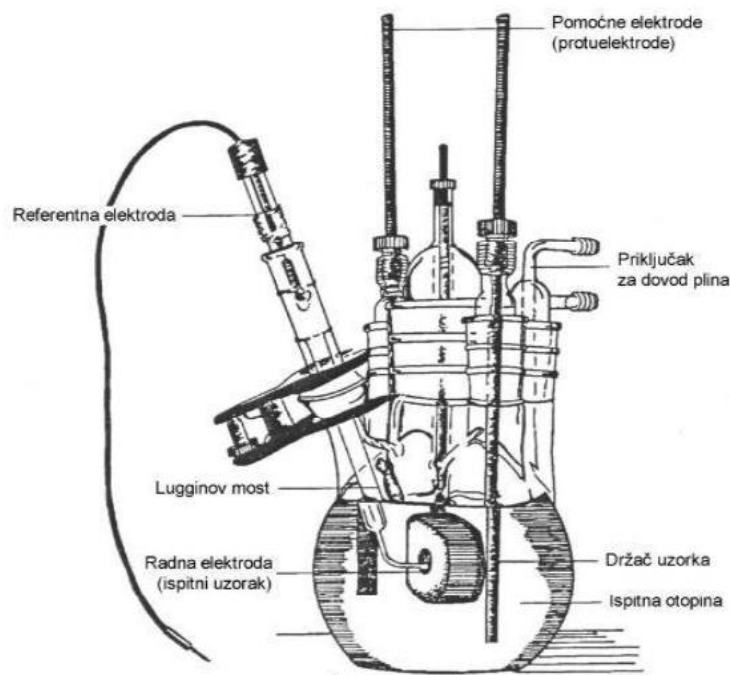
Mjeri se:

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

3.5 ISPITIVANJE ELEKTROKEMIJSKE KOROZIJE

Elektrokemijska ispitivanja se provode u svrhu različitih spoznaja poput promatranja termodinamičkih podataka kojima se opisuje reakcija ili radi stvaranja nestabilnih posrednika, poput radikalnih iona te proučavanja njihove brzine raspadanja ili spektroskopska svojstva [45]. Za određivanje intenziteta korozije primjenjuju se različite elektrokemijske mjerne tehnike zbog samog procesa korozije koji je elektrokemijske prirode. Postoje dvije elektrokemijske mjerne tehnike, a to su tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike, engl. *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike, engl. *alternating current technics*) [44]. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom primjenjuju polarizacijske metode mjerenja, potenciostatsku i galvanostatsku polarizaciju. Kod polarizacijskih mjerenja se prati odziv sustava na koji se djeluje signalom izvana te se kao rezultat mjerenja dobiva krivulja polarizacije struja-napon.

Elektrokemijska ispitivanja se provode u elektrokemijskoj ćeliji (slika 30.)



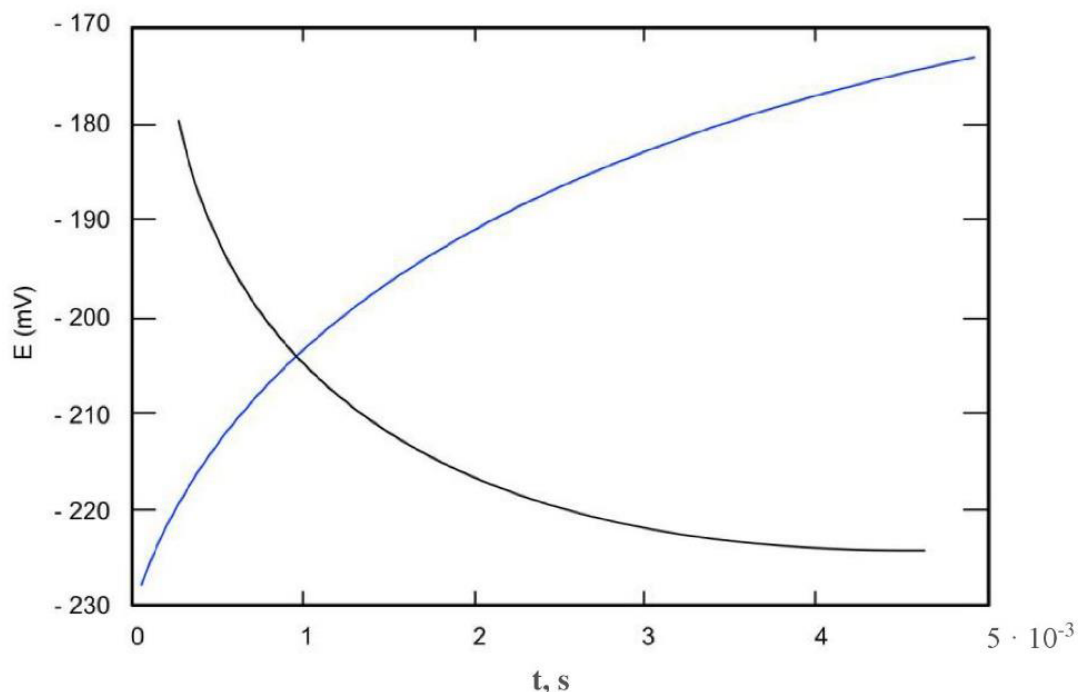
Slika 30. Elektrokemijska ćelija

Elektrokemijska ćelija se sastoji od radne elektrode (ispitivani metal/uzorak), referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl ili Cu/CuSO₄) i pomoćne elektrode (grafit ili platina).

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda za određivanje polarizacijskog otpora pomoću tehnike s izmjeničnom strujom. Elektrokemijske polarizacijske tehnike temeljene na istosmjernoj struji dovode do narušavanja sustava što nije slučaj kod tehnika s izmjeničnom strujom. To je razlog zašto se metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije primjenjuje pri ispitivanju elektrokemijskih reakcija na granici faza [44].

3.5.1 ODREĐIVANJE POTENCIJALA OTVORENOG STRUJNOG KRUGA

Potencijal otvorenog strujnog kruga je korozijski potencijal (E_{corr}) bez primijenjenog vanjskog potencijala te se gustoća korozijske struje (i_{corr}) u ovom slučaju ne može odrediti [47]. Sustav je potrebno stabilizirati prije početka polarizacijskog mjerenja te se u tu svrhu, nakon uranjanja u elektrolit, uspostavlja otvoreni električni krug između radne i protuelektrode dok se razlika potencijala između radne i referentne elektrode prati kao funkcija vremena. Na slici 31 je prikazan mogući izgled krivulje u dijagramu ovisnost potencijala o vremenu, gdje sam izgled krivulje ovisi o vrsti materijala koji se ispituje [44].

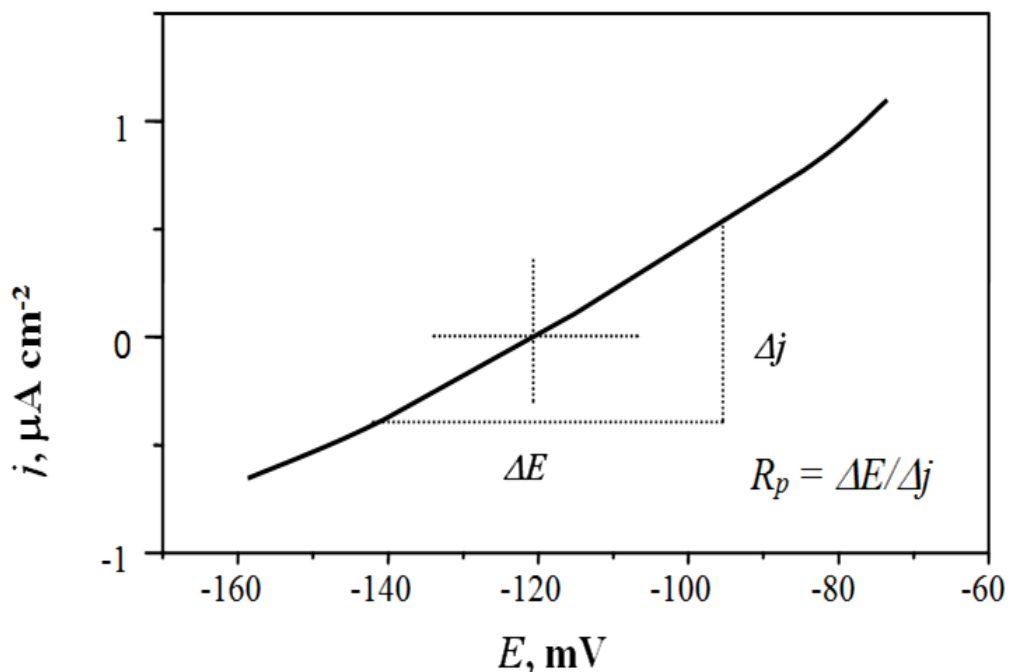


Slika 31. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga [48]

Podaci koji se dobivaju prilikom promjene potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu ukazuju na korozijsko ponašanje ispitivanog uzorka u određenom mediju. Ako su vrijednosti E_{ok} pozitivne, ispitni uzorak pokazuje stabilnost u ispitnoj vodenoj otopini dok za negativne vrijednosti E_{ok} ispitni uzorak pokazuje nestabilnost, odnosno u tom slučaju dolazi do otapanja ispitnog uzorka. Vrijednosti E_{ok} koje se mijenjaju od negativnih prema pozitivnima ukazuju na pojavu spontane pasivacije na ispitnom uzorku [44].

3.5.2 METODA LINEARNE POLARIZACIJE

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto [44]. Polarizacijski otpor se određuje iz nagiba krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala kao što je prikazano na slici 32.



Slika 32. Određivanje polarizacijskog otpora [44]

Prema F. Mansfeldu, odnos struje i potencijala u tom području je linearan te se vrijednost polarizacijskog otpora (R_p) određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi [49]:

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

gdje je:

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

S – površina radne elektrode [m^2],

E – potencijal [mV],

I – jakost struje [A].

Što je veća vrijednost polarizacijskog otpora to je veća i otpornost materijala na medij u kojem se nalazi.

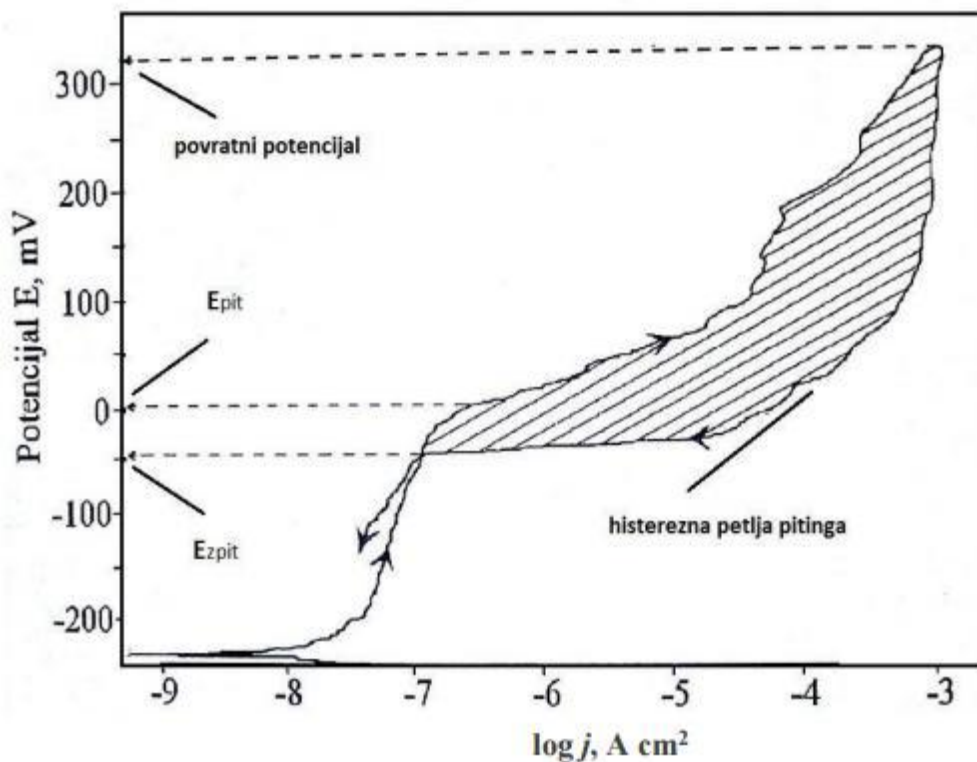
M. Stern i A. L. Geary su postavili jednadžbu koja prikazuje odnos između polarizacijskog otpora (R_p) i korozijske struje (i_{corr}), što je prikazano izrazom (5) [50]:

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

U izrazu (5) B jest proporcionalna konstanta koja se računa preko koeficijenata b_a (nagib anodnog Tafelovog pravca) i b_k (nagib katodnog Tafelovog pravca).

3.5.3 METODA CIKLIČKE POLARIZACIJE

Metodom cikličke polarizacije anodni i katodni polarizacijski procesi se provode primjenom obrnute brzine pretraživanja. Brzina pretraživanja se mijenja na potencijalu koji se određuje prije početka samog procesa vodeći prema katodnoj polarizaciji u pasivnom dijelu sve dok se anodna i katodna krivulja ne presjeku [47]. Na slici 33 je prikazan dijagram dobiven metodom cikličke polarizacije iz kojeg se dobivaju općenite informacije o korozijskom ponašanju materijala u elektrolitu te informacije o sklonosti materijala prema rupičastoj koroziiji.



Slika 33. Dijagram cikličke polarizacije [51]

Površina ispod petlje histereze u stvarnosti predstavlja dovedenu struju na površinu elektrode [52]. Ako je nastupila korozija u području između potencijala pitinga (E_{pit}) i repasivacijskog potencijala (E_{zpit}), rupičasta korozija, kao i korozija u procjepu će i dalje rasti međutim neće doći do stvaranja novih rupica. Među svim prikladnim primjenama metode cikličke polarizacije, područje medicine se može najviše okoristiti budući da se potencijal pitinga (E_{pit}) može koristiti kao mjera otpora metalnih implantanata prema fiziološkoj otopini u ljudskom tijelu [47].

3.5.4 ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda ispitivanja korozijskih sustava koja se u tu svrhu primjenjuje više od trideset godina i u tom razdoblju se afirmirala kao vrlo precizna i moćna metoda za mjerenje brzine korozije [53]. EIS metodom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5 – 10 mV) te širokog spektra frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Kao odziv se prati amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije. Osnovna prednost ove metode je mogućnost upotrebe teorije iz AC-kruga za predočivanje i karakteriziranje elektrokemijskog sustava [44].

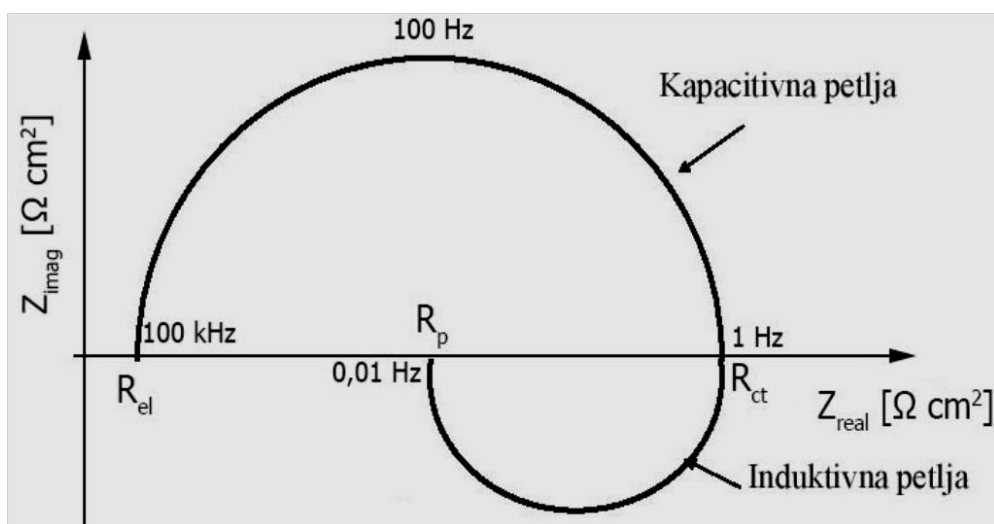
Kod izmjenične struje frekvencija ima iznos koji je različit od nule te analogno Ohmovom zakonu za istosmjernu struju imamo slijedeći izraz:

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

U gornjem izrazu Z se odnosi na Faradaysku impedanciju koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Podaci koji se dobiju elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazuju se grafički Nyquistovim i Bodeovim dijagramima.

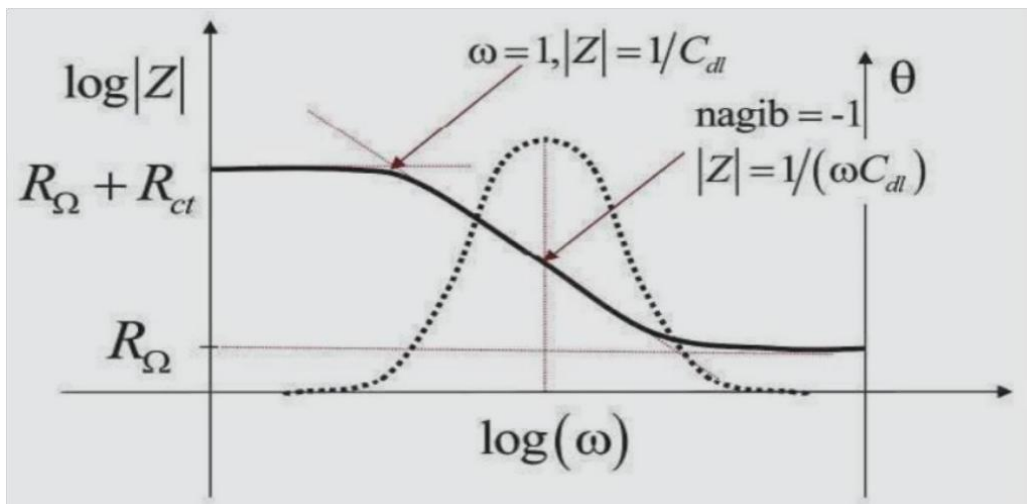
Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost imaginarnu komponente impedancije (Z_{imag}) u odnosu prema realnoj komponenti (Z_{real}) za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 34 je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 34. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [53]

Pri najvišim frekvencijama dominira otpor elektrolita (R_{el}), pri srednjim otpor prijenosa naboja (R_{ct}) dok pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor (R_{p}) [48].

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $\log|Z|$ i faznog kuta φ o logaritmu frekvencije f . Na slici 35 je prikazan Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



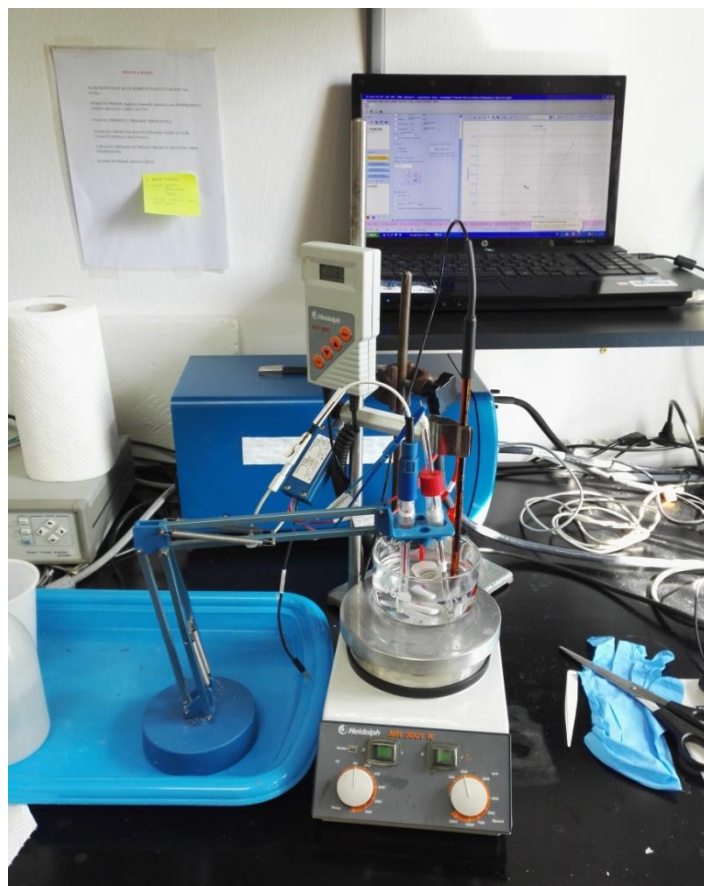
Slika 35. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [48]

Pri nižim frekvencijama dominira otpor prijenosu naboja, a pri višim frekvencijama omski otpor (otpor elektrolita) dok pri srednjim frekvencijama krivulja ima oblik pravca s nagibom -1 [44].

Iz prethodno navedenih informacija vidljivo je da se metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu dobiti rezultati koji jako dobro opisuju prirodu ispitivanog elektrokemijskog sustava kao otpor elektrolita, polarizacijski otpor, otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, kapacitet dvosloja (adsorpcija ili desorpcija), debljina dvosloja itd [53].

3.5.5 PARAMETRI I PROVEDBA ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA

Elektrokemijska ispitivanja su provedena na uređaju BioLogic SP-300 (potenciostat/galvanostat) prikazanom na slici 36.



Slika 36. Ispitivanje elektrokorozije

Na slici 35 je prikazan uzorak uronjen u elektrolit te referentna (**zasićena kalomel elektroda, ZKE**) i protuelektroda (**platina**) spojeni na uređaj. Temperatura se regulira uz pomoć grijača te se kontrolira senzorom uronjenim u elektrolit. Uzorci su ispitivani u 0,9% NaCl otopini na temperaturi od 36 °C. Ti parametri odgovaraju uvjetima kakvi vladaju u ljudskom tijelu. U svrhu praktičnosti, uzorci za elektrokemijska ispitivanja su označeni posebnim oznakama koje će se koristiti u daljnjem tekstu rada. Oznake uzoraka su:

- A. CoCrMo legura s oksidnim slojem površinski obrađena sa zrnatosti #1200
- B. CoCrMo legura bez oksidnog sloja površinski obrađena sa zrnatosti #1200
- C. CoCrMo legura prevučena s TiN slojem – **TiN**

Na uređaju su provedena:

- elektrokemijska korozivna ispitivanja istosmjernom strujom : potencijal otvorenog strujnog kruga, mjerenje polarizacijskog otpora te metoda cikličke polarizacije
- elektrokemijska korozivna ispitivanja izmjeničnom strujom: elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Ispitivanje je započelo uranjanjem uzorka u elektrolit te držanjem u elektrolitu određeno vrijeme (50 min) kako bi sustav doveli u stabilno stanje. Nakon stabilizacije stanja i očitavanja vrijednosti E_{corr} , provedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija u rasponu frekvencija od 0,01 Hz – 100000 Hz, prije svega zbog nerazarajućeg djelovanja na uzorak. Nakon impedancije provedena su ispitivanja istosmjernom strujom, linearna polarizacija te ciklička polarizacija koji djeluju razarajuće na sami uzorak. Linearna polarizacija se odvijala u rasponu potencijala od $\pm 0,025$ V oko E_{corr} s brzinom promjene potencijala po vremenu od 0,166 mV/s. Dobivena gustoća korozijske struje je uvrštena u jednadžbu (7) kako bi se dobila brzina korozije. Provedba metode cikličke polarizacije je započela na potencijalu koji je za $\pm 0,1$ V manji od E_{corr} uzorka dok je gornja granica ispitivanja određena potencijalom od 1,8 V ili strujom od 50 μ A, ovisno koja se vrijednost prvo dostigne. Brzina promjene potencijala s vremenom kod ove metode iznosi 5 mV/s.

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

Gdje vrijedi:

v_{corr} - brzina korozije, [mm/god],

K_1 - konstanta iznosa $K_1 = 3,27 \times 10^3$ [mmg/ μ Acmgod],

i_{corr} - struja korozije, [μ A/cm²],

EW - ekvivalentna masa

ρ - gustoća, [g/cm³].

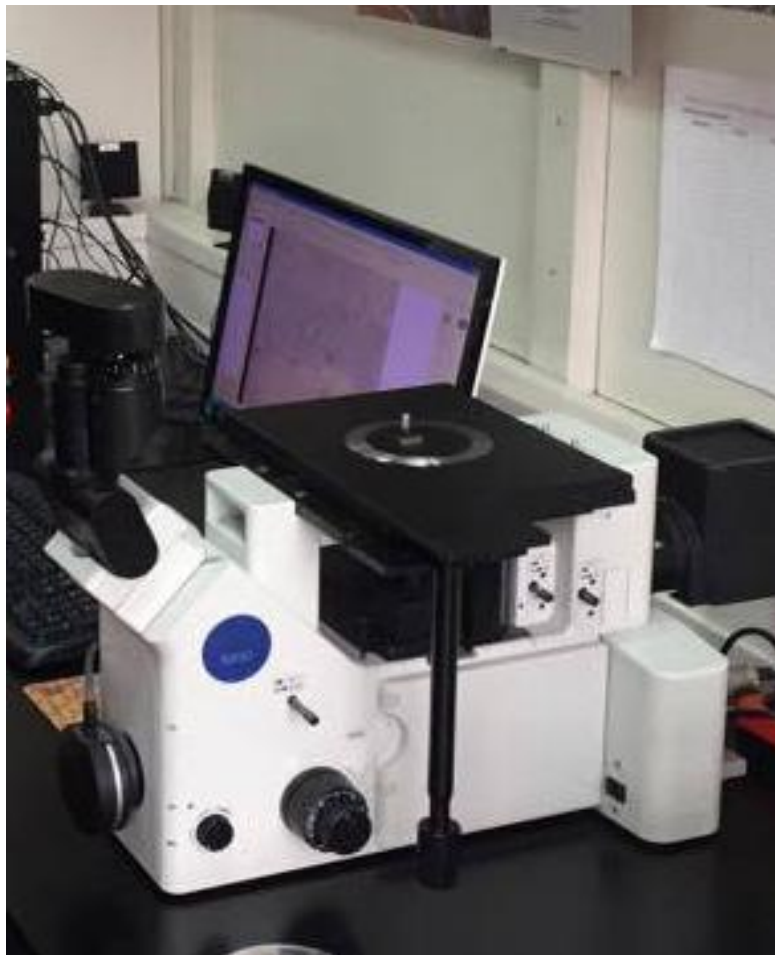
Veličine poznate prije provedbe linearne polarizacije imaju sljedeći iznos:

- $EW = 26,64$
- $\rho = 8,86$ g/cm³

Rezultati ispitivanja su prikazani u sljedećem poglavlju.

3.6 MIKROSKOPSKA ANALIZA POVRŠINE

Karakterizacija površina uzoraka je provedena primjenom svjetlosnog mikroskopa i pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Na svjetlosnom mikroskopu (slika 37) je snimljen trag trošenja koji je ostvaren prilikom ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje, trag utiskivanja kalote u uzorak radi određivanja debljine prevlake, trag utiskivanja Rockwellovim indentorom u svrhu određivanja adhezivnosti prevlake te izgled površine uzorka nakon elektrokemijskih ispitivanja.



Slika 37. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

Površina uzorka je analizirana primjenom SEM uređaja prikazanog na slici 38.



Slika 38. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS

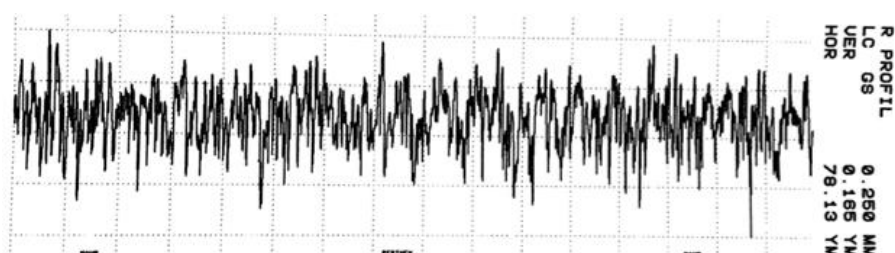
Prilikom SEM ispitivanja pretraživanje se ostvaruje prelaženjem uskog snopa primarnih elektrona preko površine uzorka. Prilikom interakcije atoma primarnog snopa i atoma uzorka dolazi do stvaranja signala koji se detektira. Energija sekundarnih elektrona (jačina signala s uzorka) diktira oštrinu slike. Elektroni koji upadaju na površinu uzorka (primarni elektroni) vraćaju se bilo kao primarno raspršeni prema natrag (eng. *backscattered electrons*) ili kao sekundarno raspršeni koji se najviše koriste za istraživanje površine. Zbog niske energije sekundarnih elektrona samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani.

EDS (eng. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) je analitička metoda koja se koristi za kemijsku karakterizaciju uzorka. Svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koja daje jedinstvenu kombinaciju vrhova za njegov rendgenski spektar te se na toj činjenici zasniva princip rada uređaja. Rendgenska zraka visoke energije upućuje se na uzorak kako bi se potaknula emisija karakterističnih rendgenskih zraka iz uzorka.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 ISPITIVANJE HRAPAVOSTI

Hrapavost površine ispitnih uzoraka određena je na neprevučenoj CoCrMo leguri sa završnim stadijom brušenja sa papirom SiC zrnatosti #1200 te na leguri CoCrMo prevučenoj TiN prevlakom postupkom PACVD jednake završne obrade kao i ispitni uzorci neprevučene legure. Profil hrapavosti površine brušenih i poliranih uzoraka prije prevlačenja prikazan je na slici 39, a parametri su navedeni u tablici 8.

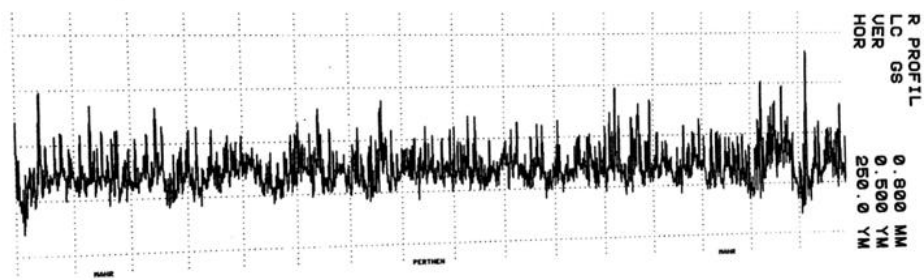


Slika 39. Profil hrapavosti legure CoCrMo

Tablica 8. Rezultati mjerenja amplitudnih parametara hrapavosti površine neprevučene CoCrMo legure

NEPREVUČENA CoCrMo LEGURA			
AMPLITUDNI PARAMETRI	Najveća vrijednost (μm)	Najmanja vrijednost (μm)	Srednja vrijednost (μm)
Rmax	0,887	0,612	0,726
Rz	0,716	0,535	0,620
Ra	0,089	0,072	0,080

Profil hrapavosti površine CoCrMo legure nakon prevlačenja TiN prevlakom prikazan je na slici 40, a vrijednosti parametara navedene su u tablici 9.

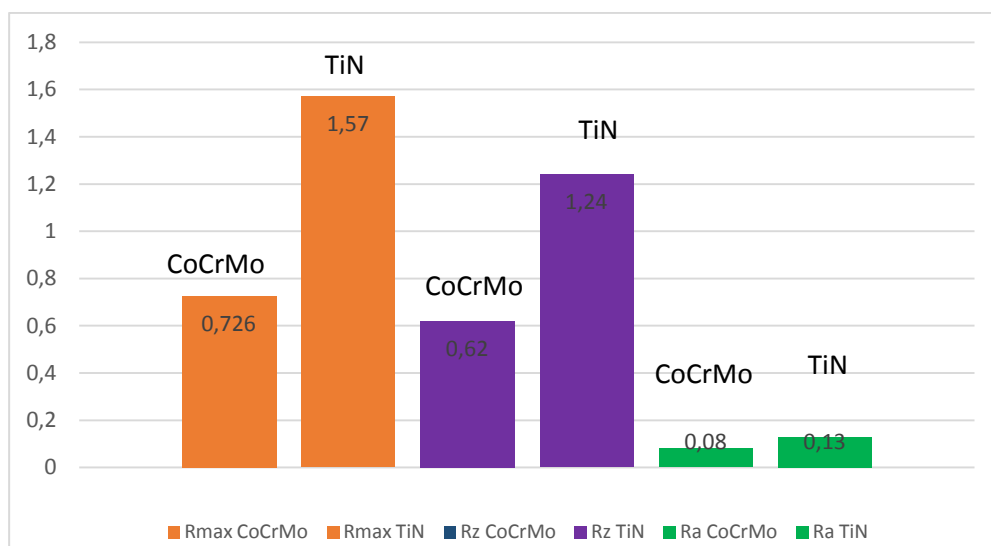


Slika 40. Profil hrapavosti TiN prevlake nanesene na leguru CoCrMo

Tablica 9. Rezultati mjerenja amplitudnih parametara hrapavosti površine CoCrMo legure prevučene TiN prevlakom

TiN PREVLAKA NA CoCrMo LEGURI			
AMPLITUDNI PARAMETRI	Najveća vrijednost (μm)	Najmanja vrijednost (μm)	Srednja vrijednost (μm)
Rmax	1,82	1,25	1,57
Rz	1,37	0,96	1,24
Ra	0,13	0,11	0,13

Nakon provedbe mjerenja rezultati ukazuju na povećanje hrapavosti dodatkom TiN sloja na leguri. Ra je povećao se za 62,5%, Rz se povećao za 100 %, a Rmax za čak 116,25%, a navedeno se najbolje vidi u histogramskom prikazu na slici 41.



Slika 41. Histogramski prikaz parametara hrapavosti

Povećanje parametara hrapavosti posljedica je stvaranja TiN prevlake. Iz izgleda profila hrapavosti uočava se popunjavanje dolova i udubina na profilu hrapavosti materijalom

prevlake i stvaranje nove topografije površine karakteristične za TiN prevlaku.

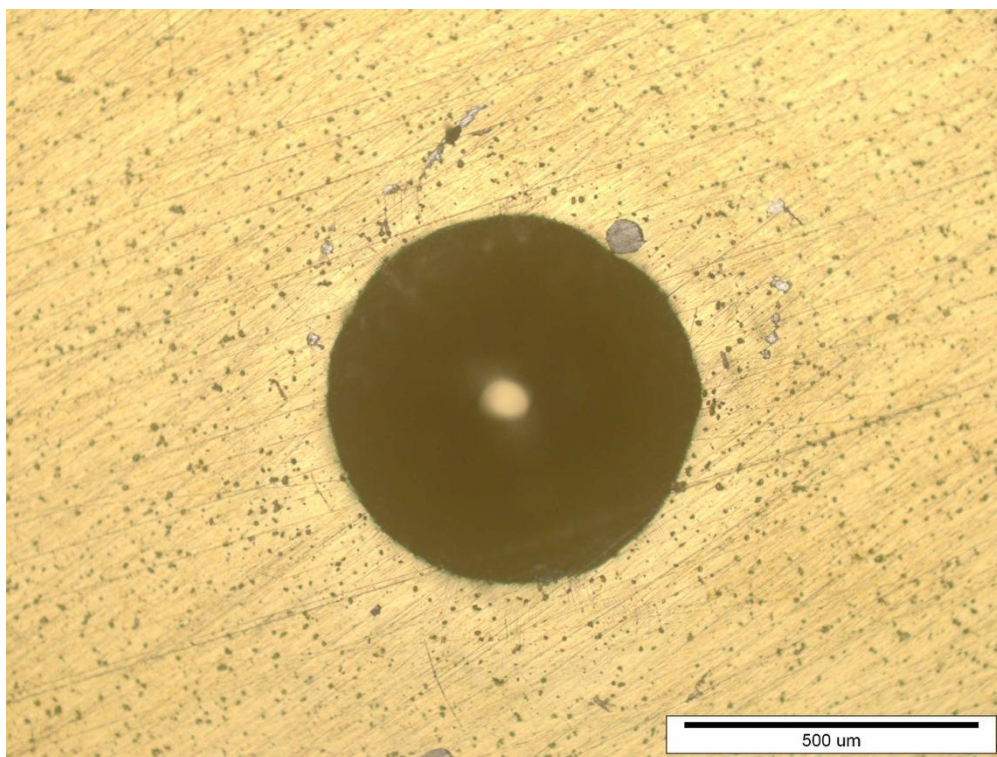
4.2 ISPITIVANJE ADHEZIVNOSTI I DEBLJINE PREVLAKE

Ispitivanje adhezivnosti i debljine prevlake provedeno je na ispitnim uzorcima prevučanim TiN prevlakom prema postupku navedenom u tablici 10.

Tablica 10. Redosljed ispitivanja adhezivnosti i debljine prevlake

ISPITIVANJE ADHEZIVNOSTI I DEBLJINE PREVLAKE
1. Rockwell-C test
2. Kalotest
3. Mjerenje na svjetlosnom mikroskopu
4. Računanje debljine prevlake i utvrđivanje stupnja adhezivnosti

Na ispitnim uzorcima prije samog ispitivanja određena su mjerna mjesta. Nakon toga, prema Rockwell-C metodi na svakom uzorku provedena su po dva utiskivanja Rockwell-ovim indenterom na zadanim mjernim mjestima.

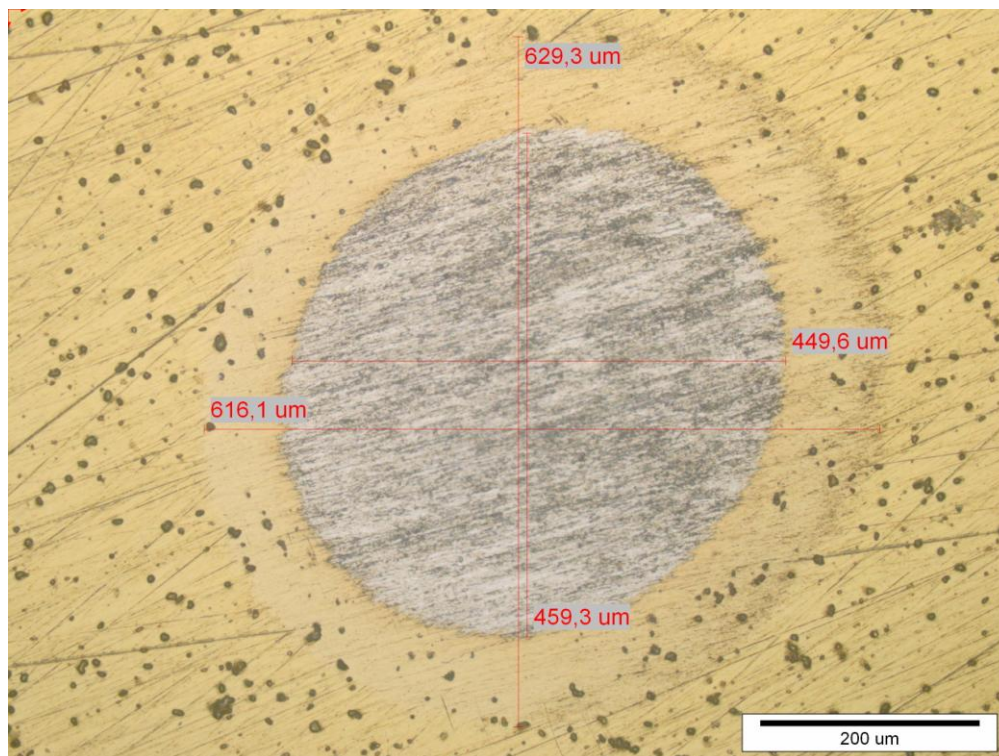


Slika 42. Izgled otiska za određivanje adhezivnosti prevlake TiN na leguri CoCrMo ASTM F1537

Nakon utiskivanja Rockwell-C indentora, u blizini otiska indentora provedeno je ispitivanje na mjernom uređaju Calotesteru TRIBOtechnic.

Tablica 11. Parametri ispitivanja debljine prevlake na uređaju Calotester

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



Slika 43. Otisak kalotesta te očitani promjeri istrošene prevlake na leguri snimljen svjetlosnim mikroskopom

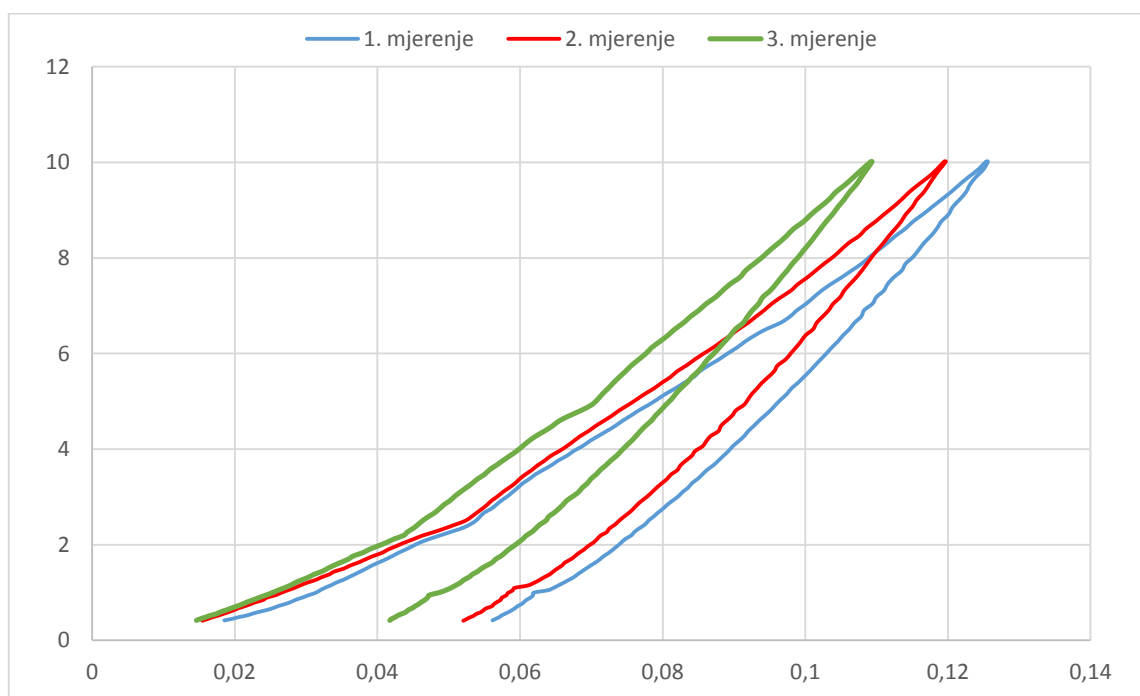
Provedena su mjerenja promjera otiska u vertikalnom i horizontalnom smjeru, a debljinu prevlake određena je sa srednjim vrijednostima promjera traga trošenja kalotestom. Iz provedenih ispitivanja kalotestom određena je srednja debljina prevlake iz (1) koja iznosi:

$$e = 2,143 \mu\text{m}$$

4.3 ISPITIVANJE NANOTVRDOĆE

Nanotvrdoća CoCrMo uzoraka ispitana je na uređaju Fischerscope H100C (Helmut Fischer) u Sloveniju na Jožef Stefan Institutu (Katedra za tanke prevlake i površine).

Uzorci su bili podvrgnuti opterećenju indentora od 10mN. Opterećenje je takvo radi osnovnog zahtjeva za pouzdano ispitivanje nanotvrdoće s uvjetom da je maksimalna dubina prodiranja manja ili jednaka 1/10 prevlake. Glavni razlog tako male dubine prodiranja je izbjegavanje utjecaja podloge na rezultate ispitivanja.



Slika 44. Ovisnost dubine prodiranja indentora o sili utiskivanja pri ispitivanju nanotvrdoće prevlake PACVD TiN na uređaju Fischerscope H100C

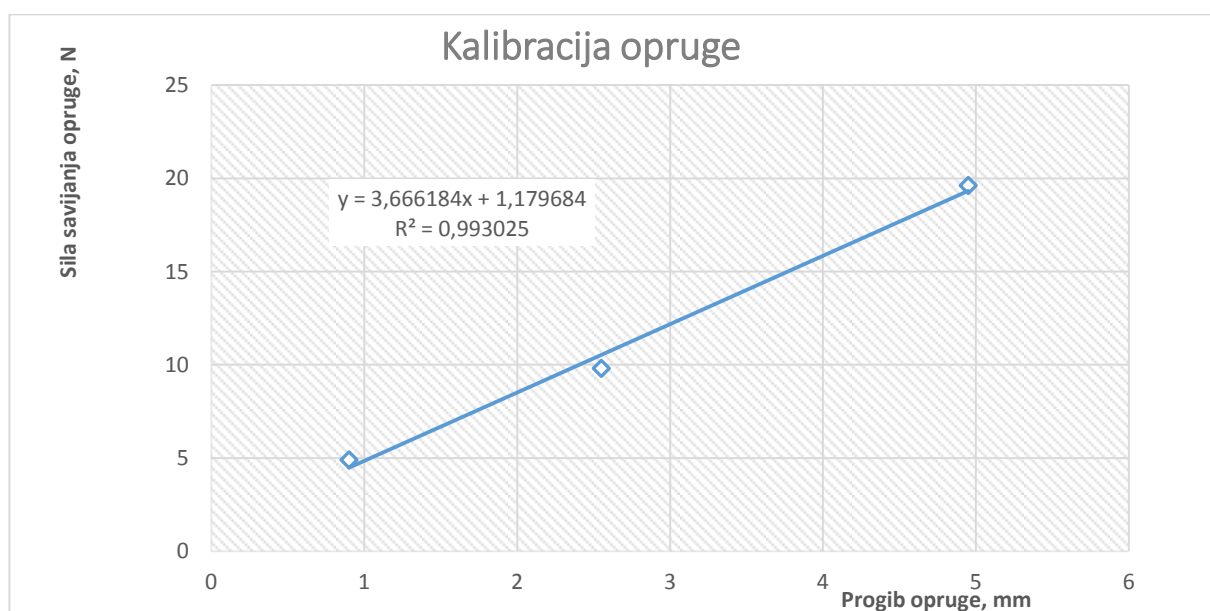
Tablica 12. Srednje vrijednosti mjerenja tvrdoće i maksimalnog pomaka prevlake TiN na uređaju

Fischerscope H100C

REDNI BROJ ISPITIVANJA	TVRDOĆA (HV)	MAKSIMALNI POMAK h_{max} (μm)
1.	2201	0,180037
2.	2350	0,173514
3.	2910	0,162116
SREDNJA VRIJEDNOST	2488 \pm373	0,171889\pm 0,0091

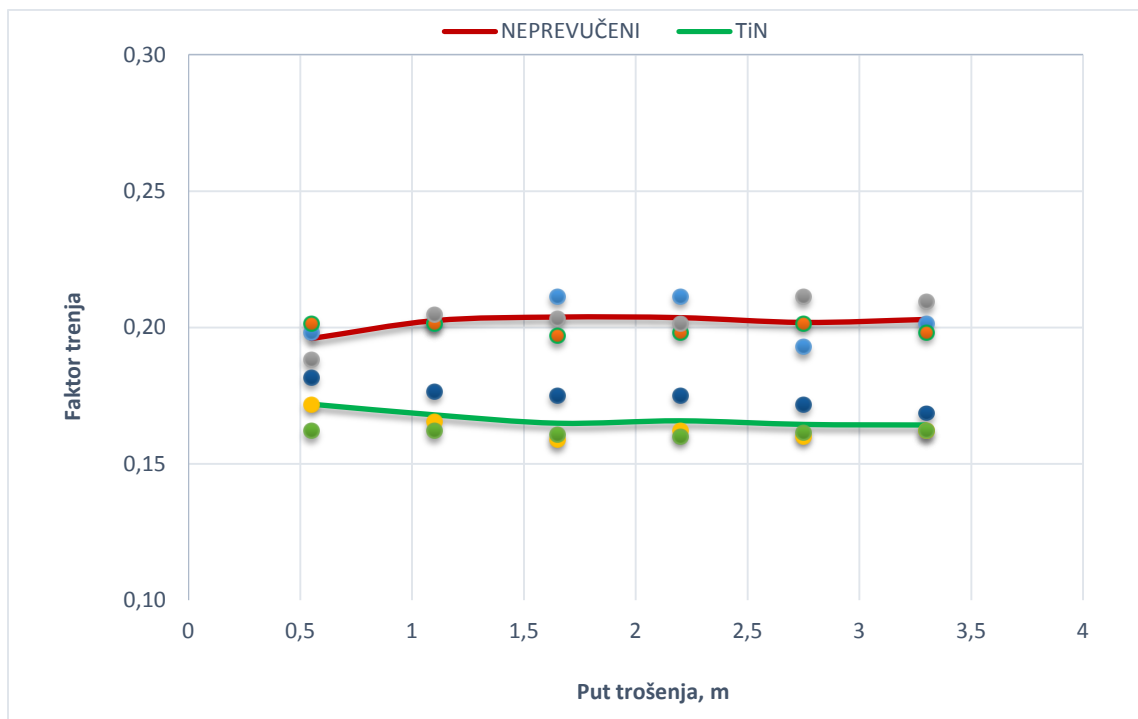
4.4 ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA ADHEZIJSKO TROŠENJE METODOM “BLOCK ON RING”

Prije samog ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje izvršena je kalibracija opruge, što nam treba zbog određivanja konstante savojne opruge. Da bi dobili podatak o konstanti savojne opruge potrebno je poznavati progib opruge i silu koja taj progib uzrokuje. Sila se mjeri dinamometrom, a progib mjernom urom. Cijeli postupak kalibracije ponovljen je tri puta. Konstantu opruge definira linearni pravac koji je provučen kroz dobivene vrijednosti što se jasno vidi na slici 45.



Slika 45. Dijagram kalibracije opruge za ispitivanje otpornosti na adheziju

Nakon kalibracije opruge, provedeno je ispitivanje na 3 neprevučena uzorka i 3 uzorka prevučenim prevlakom TiN koje je ukupno trajalo 60 sekundi. Otklon kazaljke zabilježen je nakon 10, 20, 30, 40, 50, i 60 sekundi. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 46.



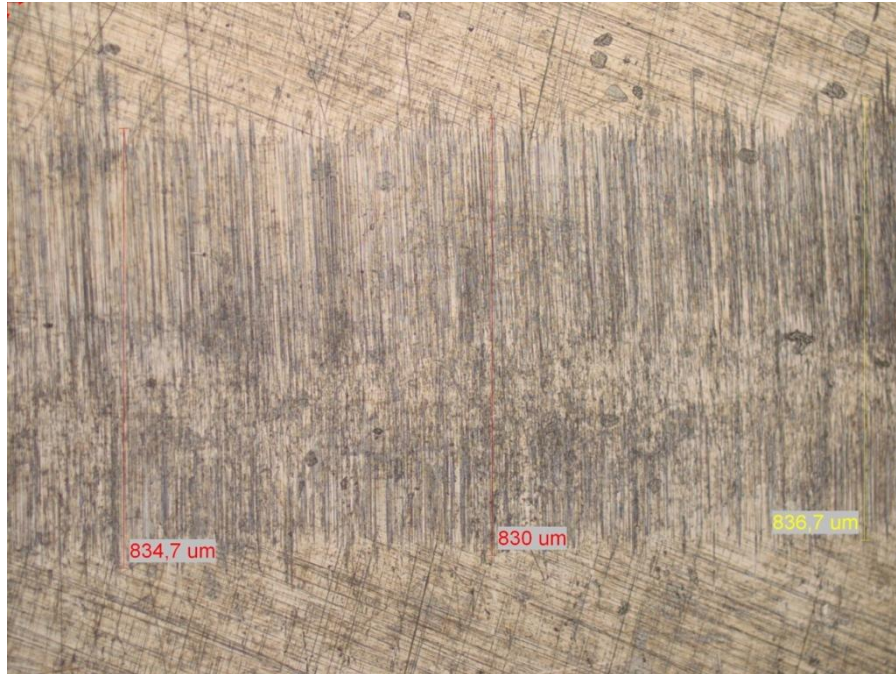
Slika 46. Dijagram usporedbe faktora trenja prevučene i neprevučene legure na putu trošenja od 3,3m

Početni faktor trenja ne-prevučene legure bio je 0,198. Iz slike 46 , je vidljivo kako je kod ne-prevučene legure faktor trenja uz manje varijacije na cijeloj dionici od 3,3 metra vrlo malo odstupao te se uglavnom kretao oko iznosa od 0,20. Srednja vrijednost faktora trenja ne-prevučene legure iznosi 0,2018.

S druge strane, kod uzoraka prevučenih TiN prevlakom, faktor trenja postepeno se smanjuje od vrijednosti 0,172 do 0,164, a njegova je srednja vrijednost na putu od također 3,3 metra, 0,1666.

Promatranjem rezultata grafički predloženih dolazimo do zaključka kako se prevlaka TiN nije u potpunosti potrošila na osnovnom materijalu. To je razlog visokoj otpornosti na trošenje prevlake TiN kao i manjeg upotrebljenog opterećenja.

U nastavku ispitivanja provedeno je mjerenja traga trošenja na ne-prevučenim i prevučenim uzorcima. Mjerenje tragova trošenja na svjetlosnom mikroskopu, prevučenih i ne-prevučenih uzoraka prikazano je na slici, a rezultati ispitivanja ispisani su u tablici 13



a)



b)

Slika 47. Trag trošenja snimljen na svjetlosnom mikroskopu sa povećanjem 100x
a) Ne-prevučene legure CoCrMo Micro Melt
b) CoCrMo Micro Melt prevučene prevlakom TiN

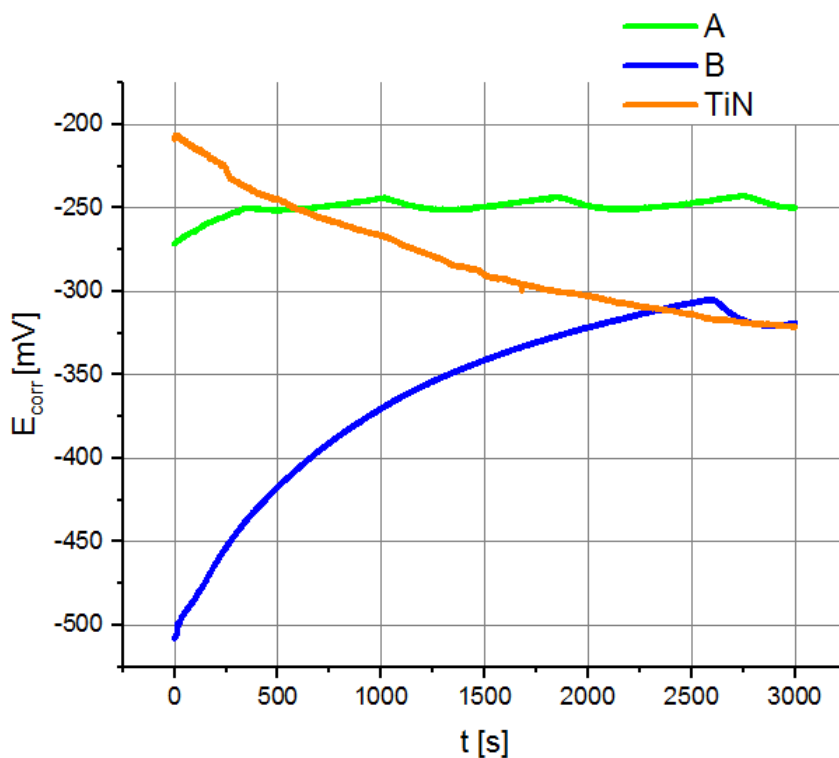
Tablica 13. Rezultati ispitivanja širine traga trošenja

REDNI BROJ ISPITIVANJA	ŠIRINA TRAGA ROŠENJA (μm)	
	NEPREVUČENI UZORCI	PREVUČENI UZORCI
1.	834,7	412,7
2.	830,0	394,0
3.	836,7	342,7
4.	560,7	503,3
5.	568,0	486,0
6.	802,0	451,3
7.	848,7	296,7
8.	856,0	333,3
9.	804,7	377,3
10.	792,0	508,7
SREDNJA VRIJEDNOST	773,4 \pm 83,6	410,6 \pm 61,8

Rezultati ispitivanja pokazuju da je širina traga trošenja na TiN prevučenicima za 88,35% uža od širine traga trošenja na neprevučenicima. Manji trag trošenja prevučenih uzoraka ukazuje na manji gubitak volumena i mase prevlake pa prema tome i znatno veći otpor adhezijskom trošenju od osnovne legure, što bi potvrdilo da su tribološka svojstva nanošenjem prevlake značajno poboljšana.

4.5 ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

Na slici 48. je prikazan potencijal otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu svih uzoraka za elektrokemijska ispitivanja, a u tablici 14 su prikazane vrijednosti E_{corr} očitane iz slike*.



Slika 48. Potencijal otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu svih uzoraka za elektrokemijska ispitivanja

Tablica 14. Raspon vrijednosti E_{corr} za uzorke A, B i TiN

Raspon vrijednosti E_{corr} [mV]		
Uzorak	od	do
A	-253	-246
B	-325	-316
TiN	-325	-320

Rezultati prikazani na slici 48 i u tablici 14 prikazuju negativne vrijednosti E_{corr} za sve uzorke, što upućuje na pojavu otapanja, odnosno korozije uzoraka u elektrolitu. Uzorak A ima ustaljenu vrijednost E_{corr} te se nalazi u području koje je stabilnije od uzoraka B te TiN. Uzorak B pokazuje porast vrijednosti E_{corr} u vremenu prema pozitivnom području što ukazuje na pojavu spontane pasivacije površine dok se TiN prevlaka na leguri iz područja manjeg E_{corr} s vremenom ustaljuje na negativnijoj vrijednosti E_{corr} .

U tablici 15 su prikazani rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije.

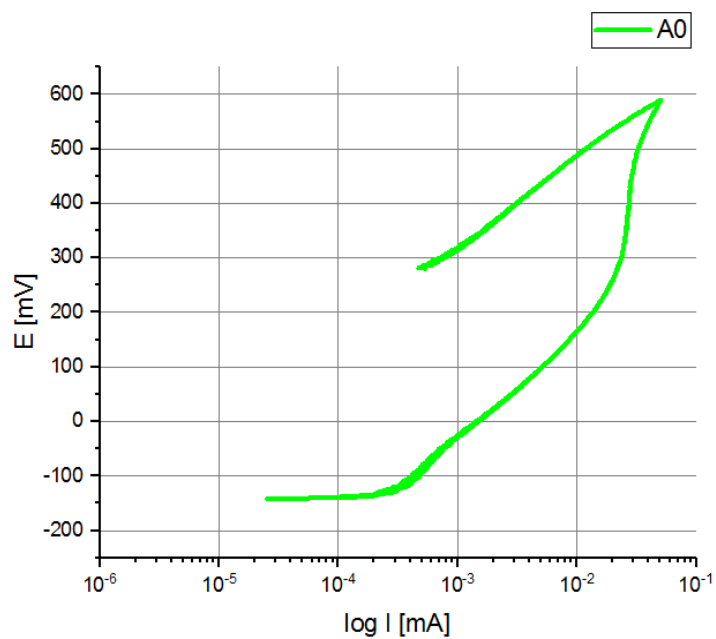
Tablica 15. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije

Uzorak	R_p [k Ω cm ²]	E_{corr} [mV]	j_{corr} [μ A/cm ²]	v_{corr} [μ m/god]
A	1331,28	-246	0,0196	0,1927
B	134,29	-358,8	0,1943	1,9104
TiN	49,88	-320	0,5230	5,1422

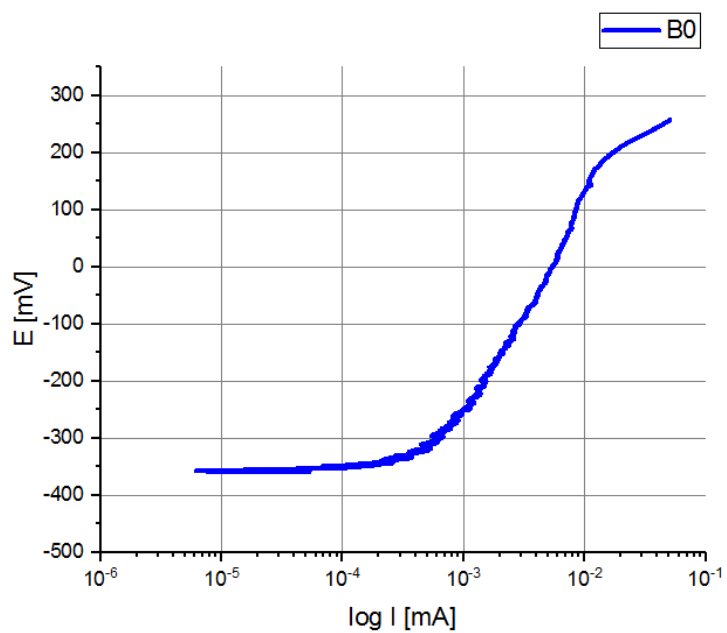
Prema rezultatima prikazanim u tablici 15 vidljivo je kako TiN prevlaka ima višestruko manji polarizacijski otpor te znatno veću brzinu korozije u zadanim uvjetima ispitivanja u odnosu na ostale uzorke neprevučene CoCrMo legure. Takvi rezultati ukazuju na slabiju postojanost TiN prevlake na elektrokemijsku koroziju u odnosu na neprevučenu leguru CoCrMo.

Najbolju postojanost u zadanim uvjetima ispitivanja pokazao je uzorak A. Oksidirani uzorak A pokazao je značajno veći polarizacijski otpor te manju brzinu korozije u odnosu na neoksidirani uzorak B što ukazuje na važnost oksidnog sloja kao zaštite od elektrokemijske korozije.

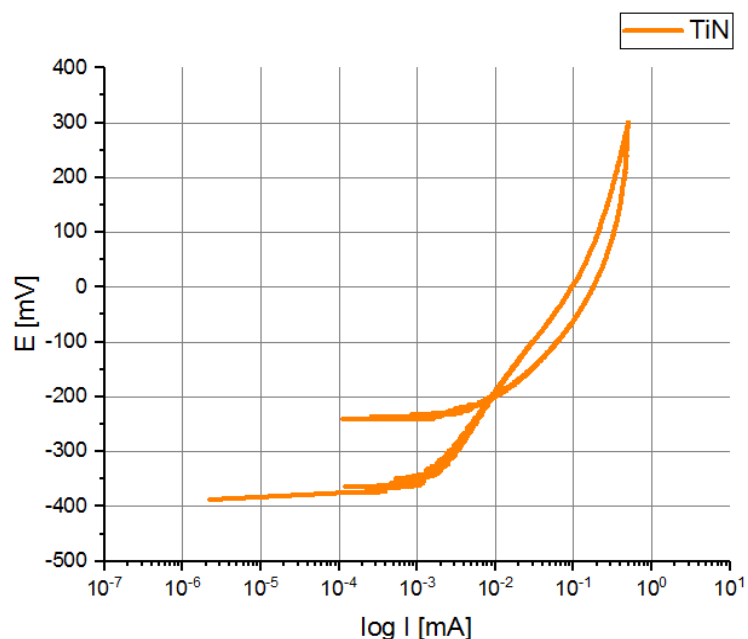
Na slici 49 su prikazane krivulje cikličke polarizacije za uzorak A. Na slici 50 su prikazane krivulje cikličke polarizacije za uzorak B. Na slici 51 je prikazana krivulja cikličke polarizacije za uzorak TiN.



Slika 49. Krivulja cikličke polarizacije za uzorak A



Slika 50. Krivulja cikličke polarizacije za uzorak B



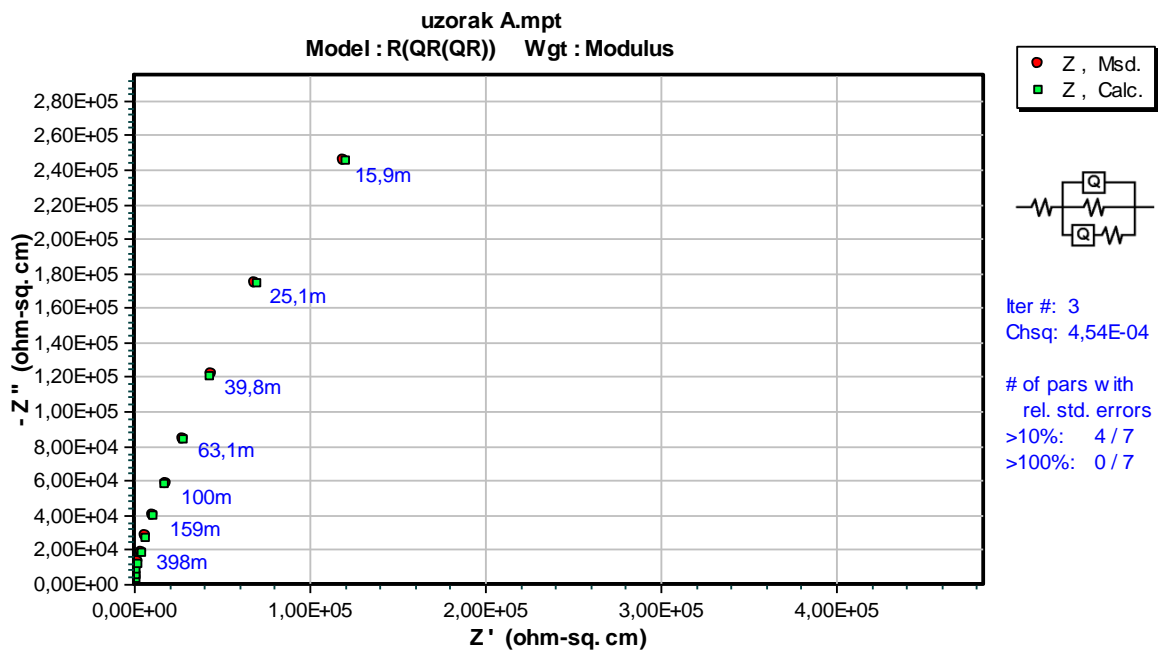
Slika 51. Krivulja cikličke polarizacije za uzorak TiN

Iz dijagrama na slici 49. vidljivo je kako nema pojave rupičaste korozije na uzorku A te je iz putanje krivulje koja se vraća s povratnog potencijala vidljivo kako se javljaju manje struje u odnosu na struje koje se javljaju kod rastućeg dijela krivulje što ukazuje na dodatnu pasivaciju površine prilikom polariziranja.

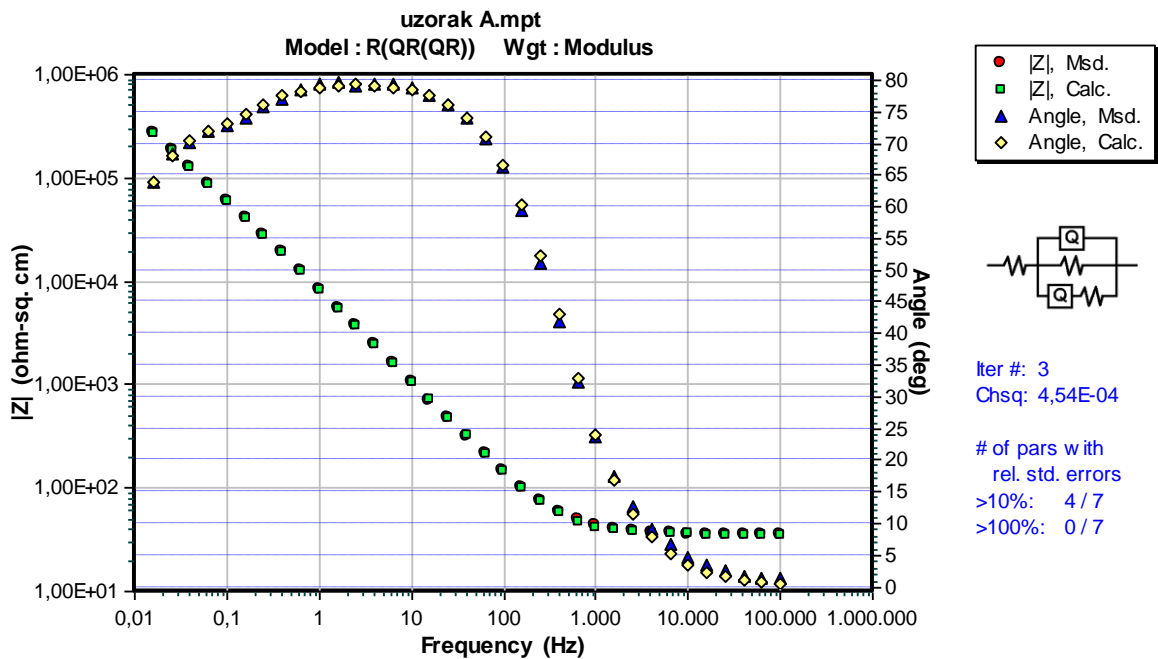
Na uzorku B sa slike 50. također nema pojave rupičaste korozije. Ako je i došlo do probijanja legure, to se dogodilo na potencijalima daleko iznad potencijala na kojem se legura nalazi u normalnim okolnostima (u području oko E_{corr}), stoga je opasnost od pojave rupičaste korozije na nekom od slabih mjesta na leguri u ovom slučaju jako mala.

Na uzorku TiN sa slike 51. dolazi do pojave rupičaste korozije jer je putanja povratne krivulje u područjima većih struja te siječe krivulju na repasivacijskom potencijalu koji se nalazi dosta blizu korozijskog potencijala. U ovom slučaju postoji velika mogućnost da slaba točka na uzorku postane rupica.

Na slikama 52 – 54 prikazani su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za svaki pojedinačni uzorak. Parametri impedancije prikazani su u tablicama 16 - 17.

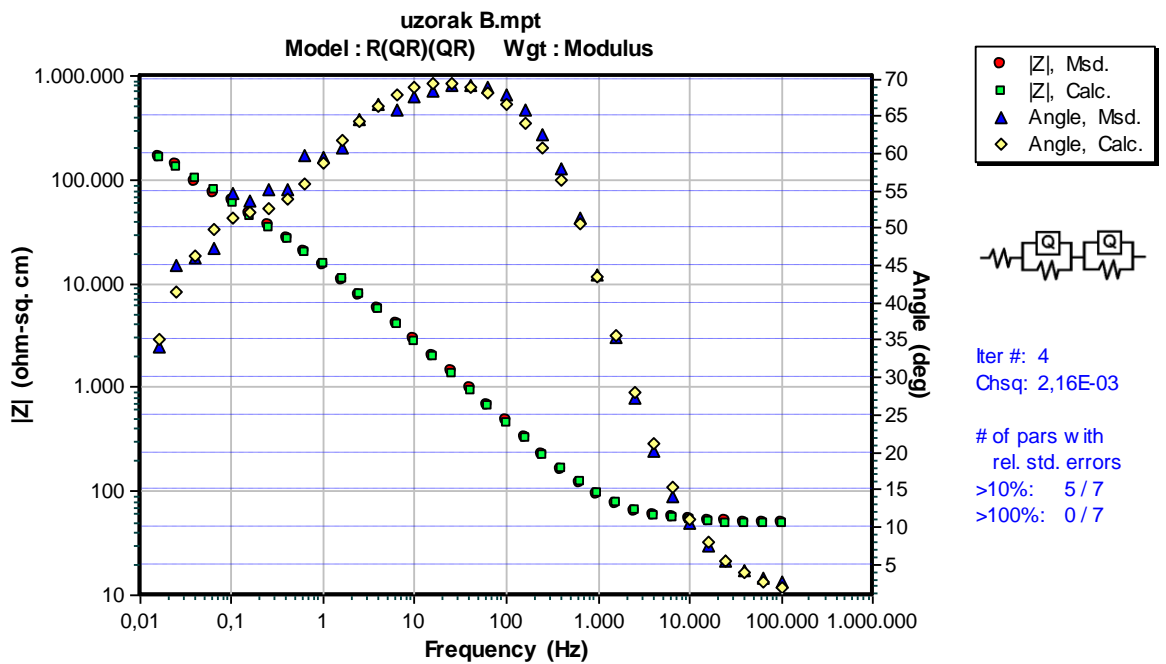
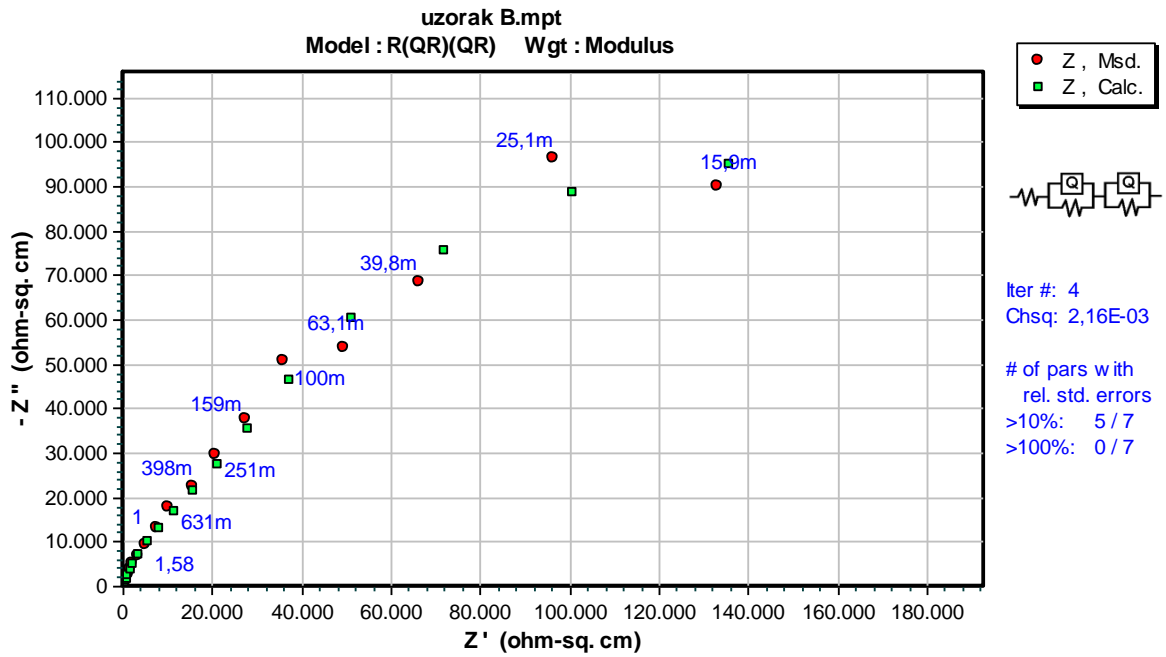


a)

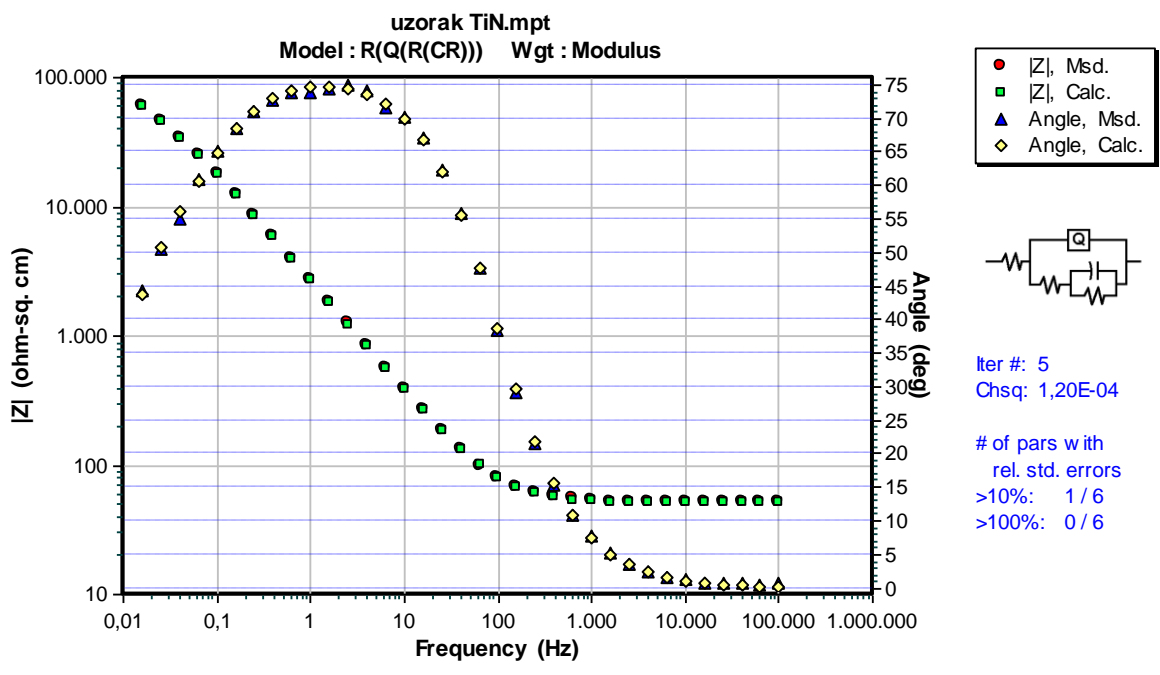
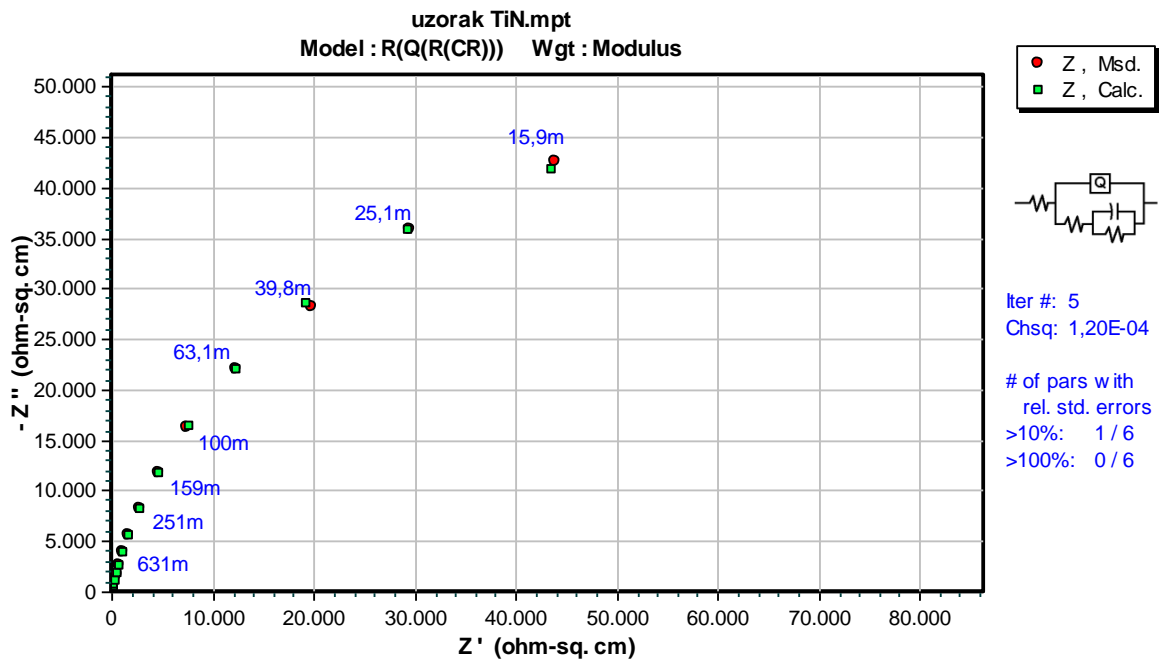


b)

Slika 52. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak A



Slika 53. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak B



Slika 54. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za uzorak C sprevlakom TiN

Tablica 16. EIS parametri za uzorak A i B

Uzorak	R_e [Ωcm^2]	CPE_{ox} [Ss^ncm^2]	n_{ox}	R_{ox} [Ωcm^2]	CPE_{dl} [Ss^ncm^2]	n_{dl}	R_{ct} [Ωcm^2]
A	35,68	$2,30 \cdot 10^{-5}$	0,89	$9,77 \cdot 10^5$	$4,27 \cdot 10^{-6}$	1	$5,68 \cdot 10^5$
B	48,66	$2,23 \cdot 10^{-5}$	0,81	$1,63 \cdot 10^4$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	0,81	$2,55 \cdot 10^5$

Gdje je:

R_e – otpor otopine elektrolita,

CPE_{ox} – konstantno fazni element oksidnog sloja. Određen je empirijskom konstantom n_{ox} ,

R_{ox} – otpor oksidnog sloja,

CPE_{dl} – konstantno fazni element dvosloja. Određen je empirijskom konstantom n_{dl} koja određuje kapacitivno ponašanje konstantno faznog modela za vrijednosti n_{dl} koje konvergiraju prema 1,

R_{ct} – otpor prijenosu naboja.

Tablica 17. EIS rezultati za uzorak TiN

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

Gdje je:

R_e – otpor otopine elektrolita,

CPE_{coat} – konstantno fazni element prevlake. Određen je empirijskom konstantom n_{coat} ,

R_{coat} – otpor prevlake,

C_{dl} – kapacitet dvosloja na sučelju elektrode i elektrolita

R_{ct} – otpor prijenosu naboja.

Iz slike 52. vidimo kako je za uzorak A izabran R(QR(QR)) model koji u ovom slučaju najbolje opisuje krivulju dobivenu prilikom EIS mjerenja. Ekvivalentni električni krug se sastoji od otpora otopine elektrolita (R_e) koji je u seriju spojen s elementima koji su u međusobno paralelnoj vezi. U međusobno paralelnoj vezi se nalaze konstantno fazni element

oksidnog sloja (CPE_{ox}), otpor oksidnog sloja (R_{ox}) te konstantno fazni element dvosloja (CPE_{dl}) u seriji s otporom prijenosu naboja (R_{ct}).

Za uzorak B je izabran model R(QR)(QR), što se može vidjeti na slici 53. Ekvivalentni električni krug se sastoji od otpora otopine elektrolita (R_e), u seriju spojenim s paralelnom kombinacijom konstantno faznog elementa oksidnog sloja (CPE_{ox}) i otpora oksidnog sloja (R_{ox}) te konstantno faznog elementa dvosloja (CPE_{dl}) i otpora prijenosu naboja (R_{ct}).

Na slici 54. je vidljivo kako je za TiN uzorak korišten R(Q(R(CR))) model. Primjenjen je Randlesov model s otporom otopine elektrolita (R_e) u seriji s modificiranim krugom koji sadrži kapacitet dvosloja na sučelju elektrode i elektrolita (C_{dl}) i otpor prijenosu naboja R_{ct} te paralelnu kombinaciju otpora prevlake (R_{coat}) i konstantno faznog elementa prevlake (CPE_{coat}).

Vrijednosti parametara iz tablice 16. ukazuju na kapacitivno ponašanje legure pri zadanim uvjetima ispitivanja, što se zaključuje iz vrijednosti eksponenta n koji je blizu 1. Otpor (R_{ox}) golih oksidnih površina je znatno veći za uzorak A u odnosu na uzorak B, čime se pokazuje kako je oksidni sloj, nastao na uzorku B tijekom ispitivanja, slabije korozijski postojan u odnosu na oksidni sloj uzorka A. Na granici faza elektroda/elektrolit imamo jako izraženo kapacitivno ponašanje što je karakteristično za pasivirane legure. Otpor prijenosu naboja (R_{ct}) je istog reda veličine za oba uzorka.

Kod TiN u području visokih frekvencija odziv se objašnjava uz pomoć parametara R_{coat} i CPE_{coat} dok se odziv u području niskih frekvencija objašnjava s parametrom R_{ct} . Pojava C_{dl} na granici faza elektroda/elektrolit se može objasniti ulaskom elektrolita u područje ispod prevlake i nastankom pukotina na prevlaci što je vidljivo na SEM snimkama. Model ekvivalentnog kruga za prevlaku ne predstavlja veliku heterogenost (n_{coat} sličan n_{ox}) površine granica faza prevlaka/elektroda u odnosu na okside gole površine legure. Otpor prijenosu naboja (R_{ct}), kao pokazatelj brzine elektrokemijske reakcije, manjeg je iznosa kod uzorka TiN u odnosu na uzorak A što se vidi usporedbom parametara R_{ct} iz tablice 16. i 17. To znači da kod uzorka TiN imamo veći stupanj otpuštanja metalnih iona u elektrolit.

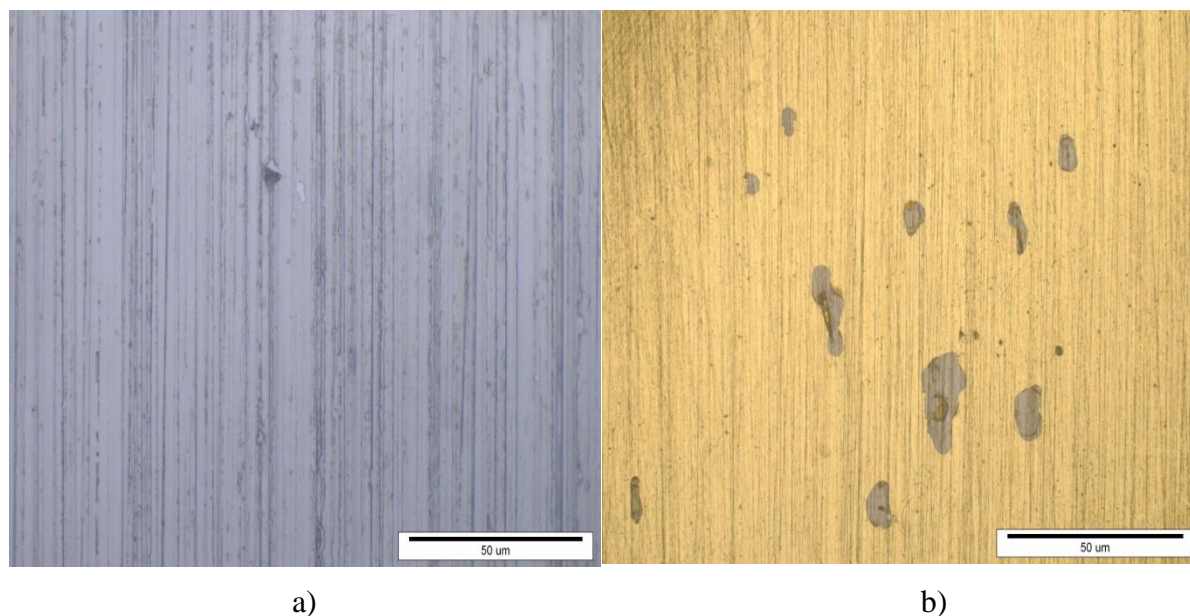
4.6 MIKROSTRUKTURNA ANALIZA POVRŠINA

MIKROSTRUKTURNA ANALIZA POVRŠINA

Na slici 55. su prikazane površine neprevučenog uzorka CoCrMo legure i uzorka CoCrMo legure prevučenog s TiN prevlakom snimljene na svjetlosnom mikroskopu nakon elektrokemijskih ispitivanja.

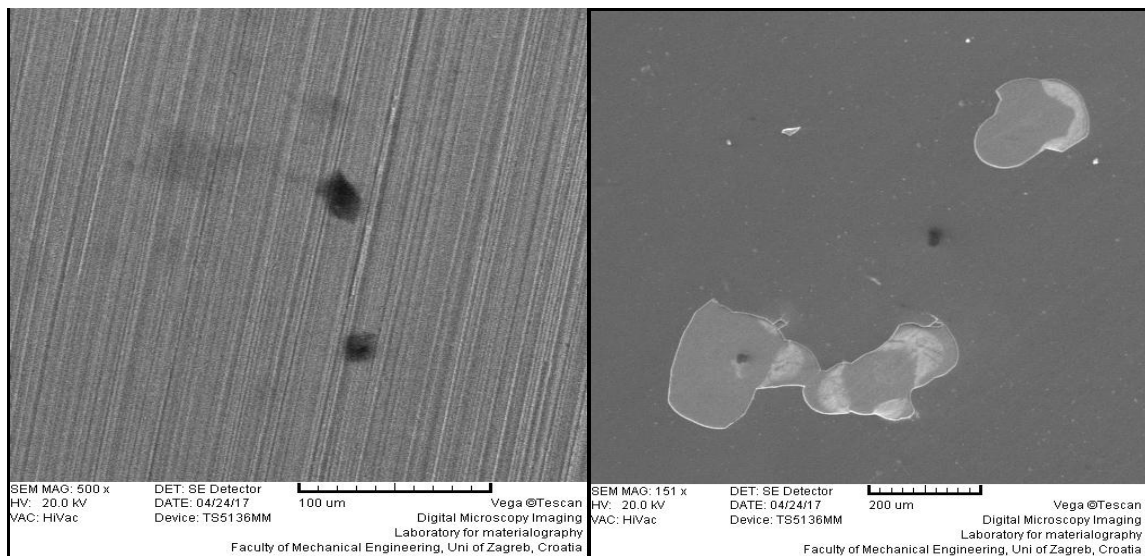
Na slici 56. su prikazane površine neprevučenog uzorka CoCrMo legure i uzorka CoCrMo legure prevučenog s TiN prevlakom snimljene na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM) nakon elektrokemijskih ispitivanja.

Na slikama 57. i 58. prikazana je EDS mikroanaliza na mjestima pojave korozijskih produkata na neprevučenom uzorku CoCrMo legure i uzorku CoCrMo legure prevučene s TiN prevlakom.



Slika 55. Slike snimljene na svjetlosnom mikroskopu nakon elektrokemijskih ispitivanja
a) neprevučenog uzorka CoCrMo legure i b) uzorka CoCrMo legure prevučenog s TiN prevlakom

Iz slike 55.a. se vidi kako je na površini neprevučenog uzorka došlo do pojave male rupice koja je nastala prilikom ispitivanja uzorka metodom cikličke polarizacije, međutim pojava rupice na jako malom dijelu površine nije toliko značajna. U slučaju sa slike 55.b. vidimo značajnu pojavu rupica na prevlaci prilikom ispitivanja metodom cikličke polarizacije, što ukazuje na slabiju postojanost prevučenog uzorka prema rupičastoj koroziji u zadanim uvjetima ispitivanja u odnosu na neprevučeni uzorak CoCrMo legure.



a)

b)

Slika 56. SEM snimke nakon elektrokemijskih ispitivanja a) neprevučenog uzorka CoCrMo legure i b) uzorka CoCrMo legure prevučenog s TiN prevlakom

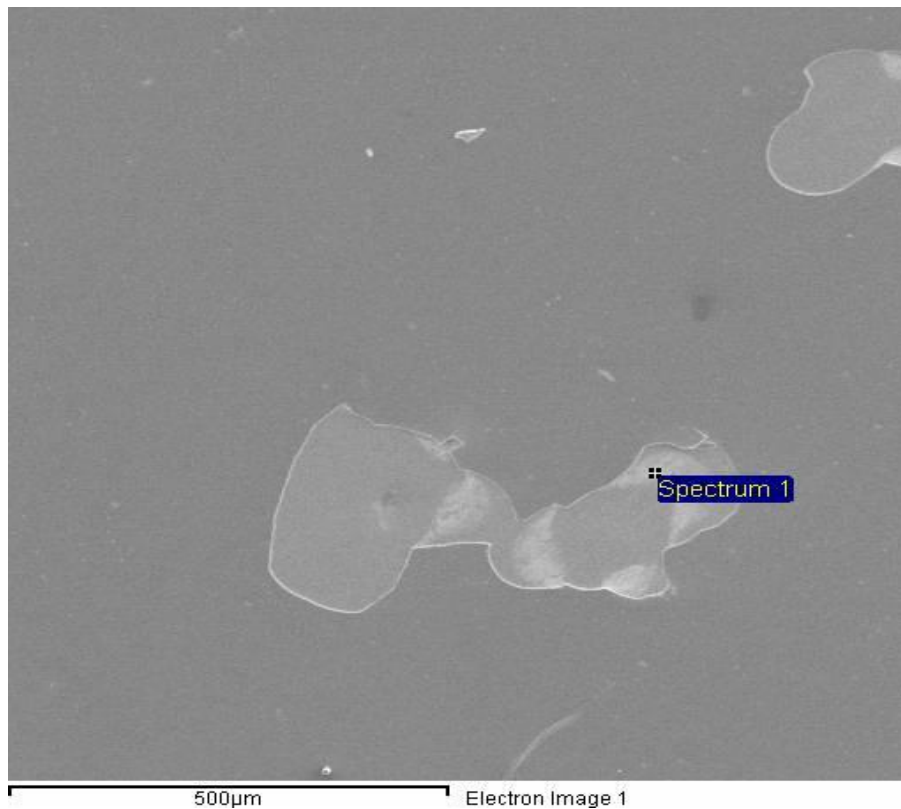
Na slici 56.a. vidimo pojavu jednog para rupica na površini uzorka, što nije vidljivo na manjim povećanjima kakva se postižu na svjetlosnom mikroskopu, ali te rupice nisu velikog promjera te su ispunjene oksidnim slojem koji pasivira površinu i onemogućava daljnje napredovanje rupičaste korozije. Na slici 56.b. vidimo razaranje prevlake do osnovnog materijala na većem dijelu površine na kojoj je nastupila rupičasta korozija (svijetlo sivi dio) dok je na manjem dijelu stvoren oksidni sloj (bijeli dio) koji ima zaštitnu ulogu u procesima elektrokemijske korozije.



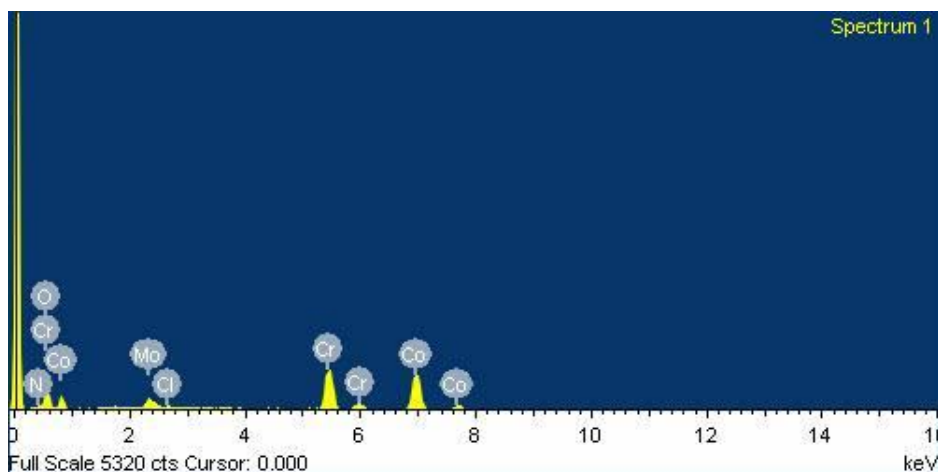
Element	Maseni%
O K	15.14
Cr K	27.12
Co K	47.15
Mo L	10.59
Ukupno	100.00

Slika 57. EDS spektar na mjestu pojave korozijskog produkta za neprevučeni uzorak CoCrMo legure

Iz slike 57 je vidljivo kako se na mjestu gdje je došlo do pojave rupice nalazi visoki udio kisika, uz osnovne elemente (kobalt, krom i molibden), što ukazuje na pojavu oksidnog sloja koji zatvara rupicu i štiti je od nastanka i napredovanja procesa rupičaste korozije.



Element	Weight%
N K	7.04
O K	13.00
Cl K	0.70
Cr K	27.65
Co K	45.31
Mo L	6.30
Totals	100.00



Slika 58. EDS spektar na mjestu pojave korozijskog produkta za uzorak CoCrMo legure prevučene s TiN prevlakom

Na slici 58. vidimo osnovne elemente koji se nalaze na razorenom, bijelom dijelu prevlake. Prema visokom sadržaju kisika može se zaključiti kako je došlo do stvaranja oksidnog sloja koji ima zaštitnu ulogu, a uz osnovne elemente (kobalt, krom i molibden), na tom mjestu se nalaze i elementi klora te dušika koji predstavljaju prevlaku koja je manjim dijelom još uvijek prisutna.

ZAKLJUČAK

Na ispitanoj CoCrMo ASTM 1537 leguri proizvedena je kompaktna prevlaka TiN debljine 2,143 μm s izvrsnom adhezivnosti stupnja 1 prema metodi VDI 3198. Iz provedene karakterizacije prevlake, triboloških i korozijskih ispitivanja zaključeno je sljedeće:

- Širina traga trošenja, ispitana metodom “Block on Ring” i mjerena na svjetlosnom mikroskopu, CoCrMo legure prevučene TiN prevlakom je za 88,35% uža od širine traga trošenja osnovne legure, što ukazuje na značajno povećanje otpornosti na adhezijsko trošenje
- Ispitivanjem cikličke polarizacije ustanovljeno je da legura CoCrMo uopće nije podložna točkastoj koroziji, dok se s druge strane na leguri prevučenoj biokompatibilnom TiN prevlakom pojavljuju pittovi, također oksidirani uzorci pokazali su značajno veći polarizacijski otpor te manju brzinu korozije u odnosu na neoksidirane uzorke što ukazuje na važnost oksidnog sloja kao zaštite od elektrokemijske korozije.

Provedenim ispitivanjima ostvareni su zadani ciljevi i potvrđena je postavljena hipoteza. U budućim istraživanjima preporučuje se ispitivanje biokompatibilnosti prevlake i utjecaja pasivacije površine na svojstva legure.

ZAHVALE

Zahvaljujemo se mentoru izv. prof. dr. sc. Darku Landeku na prilici za rad na ovako uzbudljivom projektu i suvremenoj problematici čije rješenje bi moglo imati doprinos u budućim istraživanjima ili konkretnoj primjeni. Također, zahvaljujemo mu se na velikoj pomoći, požrtvovnosti, kao i svom trudu i vremenu koje je uložio kako bi ovaj rad bio moguć.

Zahvaljujemo se i dr. sc. Ivanu Kumiću, mag.ing., na pomoći u pripremi uzoraka i analizi dobivenih rezultata kao i sveprisutnoj pomoći prilikom ispitivanja, kao i dr. sc. Suzani Jakovljević, dipl. ing. koja nam je pomogla u mikroskopskoj analizi uzoraka.

Također zahvaljujemo se i svom osoblju Laboratorija za toplinsku obradu, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu, kao i laborantu Ivanu Vovku na praktičnim savjetima i vremenu koje su izdvojili kako bi nam pomogli pripremiti uzorke za analizu.

Zahvalu upućujemo i dr. sc. Vesni Alar na stručnim savjetima prilikom elektrokemijskih ispitivanja.

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

Hvala Vam svima!

LITERATURA

- [1] <http://www.fiercebiotech.com/medical-devices/u-k-regulators-launch-metal-hip-investigation>; 20.04.2017.
- [2] <http://www.nhs.uk/news/2012/01January/Pages/hip-implant-fears.aspx>; 20.04.2017.
- [3] http://www.huffingtonpost.co.uk/2012/01/29/metal-hip--safety-fears-as-medical-regulatorslaunch-investigation_n_1239905.html; 20.04.2017.
- [4] <http://www.dailymail.co.uk/health/article-2093360/Poisonous-hip-implants-putting-thousands-British-patients-risk-medical-watchdog-launches-investigation.html>; 20.04,2017.
- [5] <https://www.carttech.com>; 20.04.2017.
- [6] Mitsuo Niinomi, Recent Metallic Materials for Biomedical Applications, Volume 33A, Metallurgical and Materials Transactions A, March 2002
- [7] <https://www.innovabone.eu/site/Sections.aspx?section=382.20382.549.551>;
20.04.2017
- [8] Robert M. Pilliar, Metallic Biomaterials, R. Narayan (ed.), Biomedical Materials, DOI 10.1007/978-0-387-84872-3 2, C _ Springer Science+Business Media, LLC 2009
- [9] <https://www.aopa.org/go-fly/medical-resources/health-conditions/heart-and-circulatory-system/angina-angioplasty-bypass-cad-heart-attack-stent> ; 10.04.2017
- [10] <http://www.chinamedevice.com/ChinaSuppliers/8737/Orthopedic-Screws-485806.html>; 10.04.2017
- [11] <http://www.numis.northwestern.edu/Research/Projects/Hip.shtml>; 10.04. 2017
- [12] Robert S. Brown, Unique Properties Required of Alloys for the Medical and Dental Products Industry, Carpenter Technology Corporation

- [13] Hendra Hermawan, Dadan Ramdan and Joy R. P. Djuansjah, Metals for Biomedical Applications, Faculty of Biomedical Engineering and Health Science, Universiti Teknologi Malaysia
- [14] <https://topclassactions.com/lawsuit-settlements/lawsuit-news/326833-fda-frequent-monitoring-check-metal-metal-hip-implant-infection/> ; 11.04.2017
- [15] Laxman S. Desai and Laurence Lister, Toxikon Corp. (Biocompatibility Safety Assessment of Medical Devices: FDA/ISO and Japanese Guidelines Amid efforts at harmonization, important differences exist between U.S./FDA/ISO and Ministry of Health, Labour, and Welfare (Japan) medical device biocompatibility requirements , Bedford, MA, USA
- [16] Ha S-W, E W. Medizintechnik- Life Science Engineering. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg; 2008.
- [17] Disegi JA, Eschbach L. Stainless steel in bone surgery. Injury. 2000;31(Suppl 4):2–6.
- [18] Keegan GM, Learmonth ID, Case CP. A systematic comparison of the actual, potential, and theoretical health effects of cobalt and chromium exposures from industry and surgical implants. Crit Rev Toxicol. 2008;38:645–674. doi: 10.1080/10408440701845534.
- [19] Pohler OE. Unalloyed titanium for implants in bone surgery. Injury. 2000;31(Suppl 4):7–13.
- [20] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=mechanisms_of_wear; 10.04.2017
- [21] Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević. Vinko Ivušić, Mladen Franz: MATERIJALI I – 2.dio; TRIBOLOGIJA; Autorizirana predavanja 2005./2006.
- [22] Zangeneh, Sh., Lashgari, H.R., Roshani, A., Microstructure and tribological characteristic of aged Co-28Cr-5Mo-0.3C alloy, Materials and Design (2012), doi: 10.1016/j.matdes.2011.12.041
- [23] <http://www.numis.northwestern.edu/Research/Projects/Hip.shtml> , 18.04.2017

- [24] Michael Walter, Carpenter Technology Corp., CarTech BioDur CCM Alloy: Benefits of PM Processed Cobalt-Based Alloy for Orthopedic Medical Implants Wyomissing, PA, USA,
- [25] Editor: Sanjay Shrivastava, Medical Device Materials: Proceedings from the Materials & Processes for Medical Devices Conference, 8-10 September 2003
- [26] <http://www.hobartorthopaedics.com.au/knee/unicompartmental-partial-knee-replacement/>, 18.04.2017
- [27] T. Burakowski, T. Wierzchon: Surface Engineering of Metals - Principles, Equipment, Technologies, CRC Press LLC, 1999.
- [28] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding: Surface nano-functionalization of biomaterials, Materials Science and Engineering R 70 (2010) 275 – 302
- [29] H. Elmkhah, F. Mahboubi, A. A. Zadeh, S. Ahangarani, M. Raoufi, M. S. Mahdipoor: Size-dependency of corrosion behavior for TiN nanostructure coatings deposited by the PACVD method, Materials Letters 82 (2012) 105 – 108
- [30] K.L. Choy: Chemical vapour deposition of coatings, Progress in material science 48 (2003) 57 – 67
- [31] S. Kovačić: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2015.
- [32] H. A. Ching, D. Choudhury, M. J. Nine, N. A. A. Osman: Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants, Science and Technology of Advanced Materials 15 (2014) 014402 (21pp)
- [33] H. Elmkhah, F. Mahboubi, A. Abdollah-Zadeh, S. Ahangarani, M. Raoufi, M. S. Mahdipoor: Size-dependency of corrosion behavior for TiN nanostructure coatings deposited by the PACVD method, Materials Letters 82 (2012) 105 – 108
- [34] U. Türkan, O. Öztürk, A. E. Eroğlu: Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5020

- [35] A. F. Yetim, A. Alsaron, I. Efeoglu, A. Çelik, A comparative study: the effect of surface treatments on the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2428
- [36] A. Vadiraj, M. Kamaraj: Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys, *Tribol. Int.* 40 (2007) 82
- [37] Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević, Vinko Ivušić, Mladen Franz, *MATERIJALI I – 2.dio TRIBOLOGIJA*, Fakultet strojarstva I brodogradnje, Zavod za Materijale, Sveučilište u Zagrebu
- [38] D. Landek, vježbe iz kolegija „Tribologija i inženjerstvo površina“, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2015.
- [39] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *Journal of Materials Processing, Technology* 143–144 (2003) 481–485
- [40] TRIBOtechnic Calotester User's Guide
- [41] http://www.ites.co.jp/section/index/計測技術/jirei_ykmk_zairyo001.html 01.04.2017
- [42] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by Instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, The University of Tennessee and Oak Ridge National Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Knoxville, Tennessee
- [43] <http://www.extremecoatings.net/resources/test-results/adhesive-wear-test-astm-g77.html> 09.09.2016.
- [44] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: *Korozija i zaštita premazima*, FSB, Zagreb, 2014.
- [45] A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, University of Texas, Austin, 2001.
- [46] M. L. Rothstein: *Electrochemical measurements for the metal finishing industry, Plating and Surface Finishing*, 44 – 51, 1986.

- [47] N. Perez: Electrochemistry and Corrosion Science, Kluwer Academic Publishers, University of Puerto Rico, 2004.
- [48] I. Stojanović: Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2011.
- [49] F. Mansfeld: Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements, Corrosion 29 (1973) 397
- [50] <http://corrosion-doctors.org/Electrochem/LPR.htm> 10.4.2017.
- [51] P. S. Hu, R. Liu, J. Liu, G. McRae: Investigation of wear and corrosion of a High-Carbon Stellite Alloy for Hip Implants, Ottawa, 2014
- [52] M. S. Walker, L. C. Rowe: The Use of Electrochemical Techniques for Corrosion Research in the Automobile Industry, Electrochemical Techniques for Corrosion, A Symposium sponsored by the NACE Technical Committee T-3L, AN Official NACE Publication (1977) 89
- [53] A. Jukić: Predavanja iz kolegija Gorivni članci – dio elektrokemijska impedancijska spektroskopija, FKIT, Zagreb, 2009.

SAŽETAK

Autori: Jurica Jačan, Tomislav Horvat

Naslov rada: POBOLJŠANJE SVOJSTAVA BIOMEDICINSKE LEGURE ASTM F 1537
NANOŠENJEM BOKOMPATIBILNE PACVD TiN PREVLAKE

U ovom radu su ispitana tribološka i korozijska svojstva legure CoCrMo ASTM F1537 s prevlakom TiN proizvedenom postupkom plazmatski potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD).

Provedena je karakterizacija prevlake ispitivanjem hrapavosti, debljine i adhezivnosti. Ispitana je otpornost na adhezijsko trošenje kao najznačajni mehanizam tribološkog trošenja za zglobne implantante te faktor trenja prevučene i neprevučene CoCrMo legure. Ispitana je otpornost na elektrokemijsku koroziju metodama s istosmjernom i s izmjeničnom strujom u 0,9% otopini NaCl-a, što odgovara sastavu fiziološke otopine, pri temperaturi od 36 °C čime su simulirani uvjeti kakvi vladaju u ljudskom tijelu. Nakon provedbe elektrokemijskih ispitivanja, analizirana je mikrostruktura površina primjenom svjetlosnog, pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) te EDS-a.

Iz provedenih ispitivanja utvrđeno je povećanje otpornosti na adhezijsko trošenje i smanjenje faktora trenja primjenom TiN prevlake u odnosu na neprevučenu leguru CoCrMo. U korozijskim ispitivanjima utvrđen je značajan utjecaj pasivacije površine stvaranjem oksidnog sloja neprevučene legure na otpornost na elektrokemijsku koroziju. Prevlaka TiN na leguri CoCrMo korodira pojavom lokalne točkaste korozije u zadanim uvjetima ispitivanja što je vidljivo i na manjim povećanjima na svjetlosnom mikroskopu dok se na većim povećanjima na SEM-u te EDS analizom vidi prisutnost oksidnog sloja na manjem dijelu istrošene prevlake. Međutim prevlaka i u takvim okolnostima u kojima dolazi do stvaranja produkata elektrokemijske korozije služi kao dobra barijera otapanju teških metala Co i Cr iz osnovne legure u fiziološku otopinu, čime se direktno sprječavaju moguća oštećenja mekog tkiva djelovanjem teških metala.

Ključne riječi: PACVD, TiN, adhezijsko trošenje, elektrokemijska korozija

SUMMARY

Authors: Jurica Jačan, Tomislav Horvat

Title: IMPROVEMENT OF PROPERTIES IN BIOMEDICAL ALLOY ASTM F 1537 BY
APPLYING A BIOCOMPATIBLE PACVD TiN COATING

In this paper, tribological and corrosion properties of the CoCrMo ASTM F1537 alloy coated with TiN made by the Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD) procedure have been investigated.

The properties of the PACVD TiN coating were established by testing roughness, thickness and adhesiveness. Resistance to adhesive wear, one of the most important mechanisms of tribological wear in biomedical hip implants, and the friction coefficient of a coated and a non-coated CoCrMo alloy were investigated. Resistance to electrochemical corrosion was tested by applying alternating current (AC) and direct current (DC) in a saline solution (0.9% NaCl) at a temperature of 36 °C (temperature of a human body). After these tests, the surface microstructure of the alloy was analysed under the light and the scanning electron microscope (SEM).

The investigation showed an increase in adhesion resistance and a decrease in the friction coefficient of the CoCrMo alloy coated with TiN in comparison with the non-coated CoCrMo alloy. A significant effect of surface passivation obtained by the creation of an oxide layer on the non-coated CoCrMo alloy on the electrochemical corrosion resistance was found.

The electrochemical corrosion testing also indicates that fragments of the TiN coating are susceptible to pitting corrosion in the defined testing conditions, which could be seen even under lower magnification of the light microscope, while under the higher magnification of the SEM, an oxide layer could be seen in the spots where coating wear occurred.

However, under the conditions when products of electrochemical corrosion are formed, TiN presents a barrier which stops toxic metals from migrating to the NaCl solution, which also means that this barrier can directly prevent human soft tissue from being damaged by toxic metals.

KEY WORDS: CoCrMo ASTM F1537, PACVD, TiN, adhesion wear, electrochemical corrosion

ŽIVOTOPIS

Jurica Jačan

Rođen je 18. ožujka 1993. godine u Zagrebu. Osnovnu školu Bartula Kašića i gimnaziju Franje Petrića pohađao je u Zadru te je pritom sve razrede prošao s odličnim uspjehom. Godine 2011. upisuje Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Od 2014. godine radi kao demonstrator na Zavodu za materijale. Preddiplomski studij smjera *Inženjerstvo materijala* završio je 2016. godine, sa završnim radom na temu „Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje tvrdih prevlaka proizvedenih PACVD postupkom“ pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Darka Landeka. Iste godine upisuje diplomski studij strojarstva smjera *Inženjerstvo materijala* na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Dobitnik je studentske stipendije Grada Zadra prema kriteriju izvrsnosti za akademsku godinu 2016./2017. Jedan je od osnivača Udruge Studenata Inženjerstva Materijala (SOME) čiji je aktualni dopredsjednik. Aktivno se služi engleskim u govoru i u pismu te razumije i piše talijanski jezik.

Tomislav Horvat

Rođen je 20. srpnja 1994. godine u Ptuj, Republici Sloveniji. Osnovnu školu završio je u općini Đurmanec te je upisao opću gimnaziju u Krapini gdje je maturirao s odličnim uspjehom. Godine 2012. upisuje Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Preddiplomski studij završava 2016. godine obranom završnog rada na temu “Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure Ti6Al4V primjenom prevlake PACVD TiN” pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Darka Landeka. Iste godine upisuje diplomski studij strojarstva smjera *Inženjerstvo materijala* na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ubrzo nakon upisivanja diplomskog studija s nekolicinom kolega osniva Udruhu Studenata Inženjerstva Materijala (SOME) čiji je i aktualni predsjednik. Posredstvom Udruge SOME aktivno sudjeluje u organizaciji stručnih, znanstvenih i obrazovnih projekata i konferencija. Aktivno se služi engleskim i njemački jezikom.