Utjecaj parametara laserskog graviranja na promjenu hrapavosti površine Ti-legura

Petrak, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:594878

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Antonio Petrak

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Student:

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

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj diplomski rad izradio samostalno uz stručnu pomoć izv. prof. dr. sc. Suzane Jakovljević, koristeći znanja stečena tijekom studija te navedenu literaturu i rezultate dobivene u eksperimentalnom dijelu.

Zahvaljujem se svima koji su mi pomogli prilikom izrade ovog diplomskog rada, iskrena zahvala asistentu Draženu Mezdiću, doc. dr. sc. Gorani Baršić, tehničkom suradniku Ivanu Vovku i prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, na pomoći oko pripreme i mjerenju, te ispitivanju uzoraka u eksperimentalnom dijelu. Također zahvaljujem se i prof. dr. sc. Darku Landeku na tumačenju rezultata dobivenih u eksperimentalnom dijelu rada.

Zahvale i tvrtki Instrumentaria d.d. na donaciji uzoraka, te usluzi korištenja uređaja za lasersko graviranje.

Posebno se zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na dodijeljenoj temi, strpljenju, korisnim savjetima i pruženoj stručnoj pomoći u izradi diplomskog rada.

Najviše od svega zahvaljujem se svojoj obitelji, roditeljima, sestri i bratu koji su mi ljubavlju i podrškom tijekom cijelog studija omogućili da svoje školovanje uspješno privedem kraju i ponosno zatvorim ovu stranicu svoga života.

Antonio Petrak

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ANTONIO PETRAK** Mat. br.: 0035198947

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj parametara laserskog graviranja na promjenu hrapavosti površine Ti-legura**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The influence of laser texturing parameters on the roughness changes of the surfaces of Ti alloys**

Opis zadatka:

Primjena lasera u tehnologiji obrade materijala pruža sasvim nove mogućnosti uz niz prednosti u odnosu na klasične tehnologije i od velikog je znanstvenog značaja za istraživanja u fizici, kemiji, biologiji i biomedicini. Lasersko graviranje je proces u kojem laserski snop izaziva promjene na površini tako da se isparava tanki sloj materijala. Prednosti laserskog graviranja su velika brzina rada, trajnost pisanog traga, fleksibilnost itd.

U ovom radu potrebno je napraviti sljedeće:
1) dati pregled primjene Ti legura
2) pripremiti uzorke s različitim parametrima laserskog graviranja
3) na dobivenim uzorcima izmjeriti hrapavost površine
4) izmjeriti kut kvašenja površine uzoraka
5) komentirati dobivene rezultate i dati zaključak.

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

Zadatak zadan:
02. svibnja 2019.

Rok predaje rada:
04. srpnja 2019.

Predviđeni datum obrane:
10. srpnja 2019.
11. srpnja 2019.
12. srpnja 2019.

Zadatak zadao:
prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
POPIS OZNAKA VI
SAŽETAK VII
SUMMARY VIII
1. UVOD 1
2. TITANIJ 2
2.1. Povijest titanija 2
2.2. Titanij i njegove legure 2
2.2.1. Svojstva titanija i njegovih legura 2
2.3. Titanijeve legure 5
2.3.1. Alfa (α) i približno α legure 6
2.3.2. Alfa + beta (α+β) legure 6
2.3.3. Beta (β) legure 7
2.4. Primjena titanija i njegovih legura 7
2.4.1. Primjena u zrakoplovnoj industriji 8
2.4.2. Primjena u brodogradnji 9
2.4.3. Primjena u automobilskoj industriji 10
2.4.4. Primjena u arhitekturi 10
2.4.5. Primjena u industriji sportskih rekvizita 11
3. PRIMJENA TITANIJA U MEDICINI 12
3.1. Zahtjevi na svojstva titanija za primjenu u medicini 13
3.1.1. Mehanička svojstva 14
3.1.2. Biokompatibilnost 14
3.1.3. Visoka otpornost na koroziju i trošenje 15
3.1.4. Oseointegracija 15
3.2. Legura Ti-6Al-4V i Ti-6Al-4V ELI 15
3.3. Primjeri primjene u medicini i stomatologiji 17
4. PREGLED LITERATURE 19
4.1. Mehanička mikro-obrada površine Ti-6Al-4V legure u svrhu poboljšanja kuta kvašenja i biotriboloških svojstava 19
4.2. Dizajniranje i tribološko ponašanje laserski strukturiranih površina 19
4.3. Izrada hibridnih makro/mikro/nano struktura na površini Ti-6Al-4V legure pomoću pikosekundnog laserskog graviranja i njihove antivegetativne karakteristike 20
4.4. Karakterizacija morfologije laserski dobivene površine titanijevih implantata: lekcija za poboljšanje procesa oseointegracije 20
4.5. Višestupanjska karakterizacija modificirane topografije na površini biomaterijala dobivene nanosekundnim Nd:YVO4 laserskim graviranjem 20

4.6. Usporedba hrapavosti površine tvrdih materijala i granična hrapavost površine za zadržavanje bakterijskog plaka ... 21
4.7. Elektrokemijska korozija i anizotropna tribološka svojstva bioinspirirane hijerarhijske strukture na površini Ti-6Al-4V legure dobivene laserskim graviranjem 21
4.8. Poboljšanje biokompatibilnosti površine Ti-6Al-4V implantata pomoću laserskog mikrograviranja ... 22
5. PLAN I PROVEDBA ISPITIVANJA ... 23
5.1. Mehanička predobrada uzoraka ... 23
5.2. Lasersko graviranje uzoraka ... 24
5.2.1. Općenito o laserima ... 24
5.2.1.1. Nastajanje laserske svjetlosti ... 25
5.2.1.2. Vrste lasera ... 27
5.2.1.3. Pulsni rad lasera ... 28
5.2.2. Postupak laserskog graviranja ... 28
5.3. Mjerenje hrapavosti površine ... 31
5.4. Ispitivanje kuta kvašenja ... 34
5.4.1. Općenito o kutu kvašenja ... 34
5.4.2. Postupak mjerenja kuta kvašenja ... 36
5.4.3. Rezultati mjerenja kuta kvašenja ... 37
5.5. SEM analiza uzoraka ... 44
6. ZAKLJUČAK ... 47
LITERATURA ... 48
PRILOZI ... 51

POPIS SLIKA

Slika 1. Kristalne strukture čistog titanija [3] ... 3
Slika 2. Vlačna čvrstoća pri povišenim temperaturama za neke titanijeve legure [3] ... 4
Slika 3. Statička izdržljivost nakon 150 sati opterećenja za neke titanijeve legure [4] ... 4
Slika 4. Dijagrami stanja binarnih titanijevih legura [4] ... 6
Slika 5. Primjeri primjene titanijevih legura na motoru V2500 ugrađenog u Airbus A320 [6] ... 8
Slika 6. Primjeri primjene Ti-legura: a) lopatice ventilatora; b) precizno lijevani dijelovi helikoptera; c) precizno lijevana ispušna cijev pomoćnog sustava napajanja; d) precizno lijevano kućište ventilatora plinske turbine [4] ... 9
Slika 7. Podmornica – trup od titanija [7] ... 9
Slika 8. Dijelovi automobila izrađeni od titanija: a) usisni ventil [8]; b) ispušni sustav [9] ... 10
Slika 9. Muzej znanosti i IMAX centar u Glasgow-u [10] ... 10
Slika 10. Primjer nekih proizvoda izrađenih od titanija: okviri bicikla, palice za golf i nakit [11] ... 11
Slika 11. Implantati za koljeno i bedro [14] ... 13
Slika 12. Svojstva komercijalne i ELI Ti-6Al-4V legure [4] ... 16
Slika 13. Legura Ti-6Al-4V (bijela područja su α – faza, tamna područja su β - faza): a) nakon sporog ohlađivanja iz β – područja; b) žarena legura za toplo valjanje [15] ... 16
Slika 14. Primjeri raznih primjena implantata izrađeni od titanija i njegovih legura [17] ... 17
Slika 15. Primjeri konstrukcije stomatoloških implantata [18] ... 18
Slika 16. Dimenzije ispitnih uzoraka ... 23
Slika 17. Uzorci nakon provedene mehaničke predobrade brušenja i poliranja ... 24
Slika 18. Prikaz elektromagnetskog spektra [28] ... 25
Slika 19. Shematski prikaz osnovnih dijelova lasera [27] ... 25
Slika 20. Prikaz procesa nastajanja laserskog zračenja [29] ... 27
Slika 21. Uređaj za lasersko graviranje ... 29
Slika 22. Prikaz laserskog graviranja linija na površinu uzoraka ... 30
Slika 23. Perthometer S8P (Proizvođač: Feinprüf Perthen GmbH) ... 31
Slika 24. Grafički prikaz parametara hrapavosti (Ra , Rz, Rmax) legure Ti-6Al-4V za različite parametre laserskog graviranja ... 32
Slika 25. Profil hrapavosti površine POL uzorka Ti-6Al-4V legure ... 33
Slika 26. Profil hrapavosti površine uzorka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja za Grupu I ... 33
Slika 27. Profil hrapavosti površine uzorka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja za Grupu II ... 33
Slika 28. Profil hrapavosti površine uzorka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja za Grupu III ... 34
Slika 29. Shema prikaza određivanja kuta kvašenja [34] ... 34
Slika 30. Shematski prikaz kutova kvašenja u slučaju različitih vrsta površina [35] ... 35
Slika 31. Utjecaj omjera amplitude i valne duljine na kut kvašenja površine [36] ... 36
Slika 32. Uređaj za mjerenje kuta kvašenja Dataphysics Contact Angle System OCA ... 37
Slika 33. SEM snimka površine uzorka Grupe I Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja ... 44

Slika 34. SEM snimka površine uzorka Grupe II Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja 45
Slika 35. SEM snimka površine uzorka Grupe III Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja 45
Slika 36. Profil hrapavosti i parametri POL uzorka nakon predobrade brušenjem i poliranjem 51
Slika 37. Profil hrapavosti i parametri uzorka Grupe I nakon laserskog graviranja 52
Slika 38. Profil hrapavosti i parametri uzorka Grupe II nakon laserskog graviranja 53
Slika 39. Profil hrapavosti i parametri uzorka Grupe III nakon laserskog graviranja 54
Slika 40. Rezultati kuta kvašenja POL uzorka nakon predobrade brušenjem i poliranjem . 55
Slika 41. Rezultati kuta kvašenja Grupe I – smjer snimanja: usmjeren na linije 55
Slika 42. Rezultati kuta kvašenja Grupe I – smjer snimanja: okomit na linije 56
Slika 43. Rezultati kuta kvašenja Grupe II – smjer snimanja: usmjeren na linije 56
Slika 44. Rezultati kuta kvašenja Grupe II – smjer snimanja: okomit na linije 57
Slika 45. Rezultati kuta kvašenja Grupe III – smjer snimanja: usmjeren na linije 57
Slika 46. Rezultati kuta kvašenja Grupe III – smjer snimanja: okomit na linije 58
Slika 47. SEM slike uzoraka Grupe I nakon laserskog graviranja 59
Slika 48. SEM slike uzoraka Grupe II nakon laserskog graviranja 59
Slika 49. SEM slike uzoraka Grupe III nakon laserskog graviranja 60

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav titanijeve legure Ti-6Al-4V 23
Tablica 2. Tehnički podaci uređaja za lasersko graviranje 30
Tablica 3. Parametri korišteni za lasersko graviranje 30
Tablica 4. Rezultati mjerenja hrapavosti uzoraka prije i nakon laserskog graviranja 31
Tablica 5. Rezultati mjerenja kuta kvašenja POL uzorka Ti-6Al-4V legure 38
Tablica 6. Rezultati mjerenja kuta kvašenja u smjeru linija graviranja za Grupu I uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja 38
Tablica 7. Rezultati mjerenja kuta kvašenja okomito na linije graviranja za Grupu I uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja 39
Tablica 8. Rezultati mjerenja kuta kvašenja u smjeru linija graviranja za Grupu II uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja 39
Tablica 9. Rezultati mjerenja kuta kvašenja okomito na linije graviranja za Grupu II uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja 40
Tablica 10. Rezultati mjerenja kuta kvašenja u smjeru linija graviranja za Grupu III uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja 40
Tablica 11. Rezultati mjerenja kuta kvašenja okomito na linije graviranja za Grupu III uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja 41
Tablica 12. Slike kutova kvašenja za POL uzorak Ti-6Al-4V legure 42
Tablica 13. Usporedba kvašenja površina uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja za sve tri grupe 43

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
R	µm	Raspon, razlika između najveće i najmanje izmjerene vrijednosti profila hrapavosti
R_a	µm	Srednje aritmetičko odstupanje vrijednosti profila hrapavosti
R_{max}	µm	Suma visine najvećeg vrha i najveće dubine dola profila hrapavosti unutar duljine vrednovanja
R_z	µm	Suma visine najvećeg vrha i najveće dubine dola profila hrapavosti unutar referentne duljine
s	µm	Procijenjeno standardno odstupanje
$\bar{x}$	µm	Aritmetička sredina
θ	°	Kontaktni kut / Kut kvašenja

SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj parametara laserskog graviranja na promjenu hrapavosti površine titanijeve Ti-6Al-4V legure. U teorijskom dijelu rada prikazan je pregled primjene titanijevih legura u mnogim granama industrije s naglaskom na primjenu u medicini i ortopediji, te je objašnjena tehnologija rada lasera. U eksperimentalnom dijelu pripremljeni su uzorci s različitim parametrima graviranja, te je izmjerena hrapavost i kut kvašenja na uzorcima. Prilikom laserskog graviranja mijenjana je brzina graviranja, dok su gustoća i snaga ostala nepromijenjene. Topografija površine nakon obrade analizirana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).

Ključne riječi: Ti-6Al-4V, lasersko graviranje, kut kvašenja.

SUMMARY

In this paper, the influence of laser engraving parameters on the change of surface roughness of the titanium Ti-6Al-4V alloy was investigated. The theoretical part of the paper provides an overview of the use of titanium alloys in many branches of industry, with emphasis on application in medicine and orthopedics. Furthermore, the laser engraving technology was elaborated. In the experimental part, samples with different engraving parameters were prepared, and roughness and wetting angles of samples measured. During laser engraving, the speed of engraving was variable while the density and power remained constant. Surface topography was analyzed by scanning electron microscopy (SEM).

Key words: Ti-6Al-4V, laser engraving, wetting angle.

1. UVOD

Nismo niti svjesni koliko nam danas tehnologija, materijali i istraživanja mogu pomoći u raznim područjima u kojima nam se to činilo nemogućim. Jedno od tih područja je i medicina gdje se zajedničkim naporima inženjera, stručnjaka u područjima materijala i liječnika dolazi do novih biomaterijala, uspješnih operacija, vraćanja funkcija oštećenim organima i omogućavanje bolesniku nastavak normalnog života.

Svakim danom inženjerstvo površina u medicini omogućuje primjenu materijala koji kada se ugrade u ljudski organizam odlično zamjenjuju funkciju istrošenih dijelova tijela. Svojstva tih materijala jako su slična kostima, pa u vrlo kratkom vremenu dolazi do spajanja implantata s kostima i ostalim tkivima u ljudskom tijelu.

U nastavku ovog rada bit će naglasak na komercijalno najvažniju titanijevu leguru Ti-6Al-4V koja uz odlična svojstva kao što su: visoka specifična čvrstoća, visoka biokompatibilnosti i otpornost na koroziju u tjelesnim tekućinama ipak ima i neka ograničenja kod primjene u medicini. Neka od nepoželjnih svojstva te legure su niska otpornost na trošenje i neodgovarajući kut kvašenja. Zbog toga se ispituju odgovarajuće prevlake koje te nedostatke značajno poboljšavaju. Kako bi se ostvarila odgovarajuća adhezivnost prevlake i idealna mehaničko tribološka svojstva, površina treba zadovoljavati odgovarajuću hrapavost, te je jako bitno da je ona kontinuirana uz odgovarajuću vrijednost razlike visine najvećeg vrha i najmanje dubine dola profila hrapavosti.

Kod pripreme površina laser pruža sasvim nove mogućnosti uz niz prednosti u odnosu na klasične tehnologije od kojih valja spomenuti: veliku brzinu rada, trajnost pisanog traga, fleksibilnost itd. Zbog toga je u radu korišten pulsni laser kao bi se ispitalo na koji način različiti parametri laserskog graviranja utječu na promjenu hrapavosti ranije spomenute titanijeve legure.

2. TITANIJ

2.1. Povijest titanija

Britanski mineralog i kemičar William Gregor, 1791. godine prvi je otkrio titanij. Četiri godine kasnije, berlinski kemičar Martin Klaproth uspio je izdvojiti titanijev oksid. Inspiraciju za imenovanje titanija dobio je iz grčke mitološke priče o djeci Uranos-a i Gaia-e, imena Titani. Prve legure titanija, uključujući i danas komercijalno najvažniju Ti-6Al-4V razvijene su krajem 1940. godine u Sjedinjenim Američkim Državama. Danas je veliki broj titanijevih legura, zbog svoje male mase našlo primjenu u industriji. Titanij i njegove legure ističu se prvenstveno zbog svoje visoke čvrstoće, odlične otpornosti prema koroziji. Upola su lakše od čelika i legura na bazi nikla. Tu se krije razlog njihove rane upotrebe u zrakoplovnoj i kemijskoj industriji. Također koriste se i u ostalim granama, kao što su arhitektura, medicina, brodogradnja, naftne platforme, svemirska industrija, transport, te kao rekviziti u sportu, itd. [1].

Titanij je četvrti najzastupljeniji metal u Zemljinoj kori, od njega su zastupljeniji aluminij, željezo i magnezij. Nažalost, rijetko se pronalazi u velikim koncentracijama i nikada u čistom stanju. Zbog poteškoća u proizvodnom procesu jako je skup. Najznačajniji minerali u kojima se pojavljuje su rutil TiO_2 kojega ima na pješčanim plažama u Australiji, Indiji i Meksiku, te ilmenit $FeTiO_3$ koji se nalazi u istoimenoj planini u Rusiji. Nalazišta titanija ima i u drugim zemljama [1].

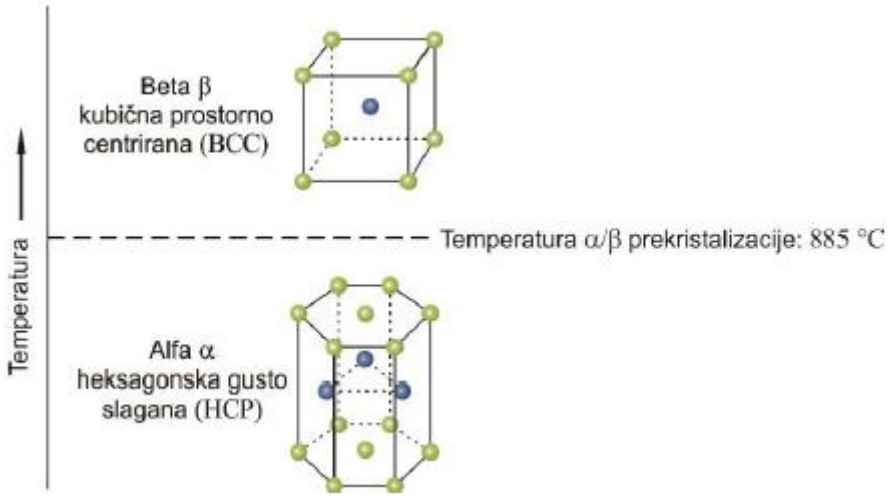
2.2. Titanij i njegove legure

Titanij kao i njegove legure iz dana u dan imaju sve veću primjenu zbog svojih odličnih svojstava od kojih su neke: izvrsna otpornost na umor, otpornost na koroziju, visoka specifična čvrstoća, visoka toplinska stabilnost i mnoge druge. Najvažnija prednost svakako je mala masa i vrlo visoka čvrstoća do 1300 MPa, a to u kombinaciji s otpornošću prema koroziji čini ga pouzdanim materijalom u izradi konstrukcijskih dijelova [1].

2.2.1. Svojstva titanija i njegovih legura

Kao i mnogi drugi metali i titanij je polimorfan, te može kristalizirati u različitim kristalnim strukturama, ali svaka modifikacija je stabilna samo u određenim temperaturnim područjima. Titanij se javlja u dvije alotropske modifikacije kristalne rešetke. Na sobnoj temperaturi, bez primjesa (komercijalno čisti titanij) ima gusto slaganu heksagonsku strukturu

(HCP), koji se još naziva i α-titan. Ta rešetka ostaje prisutna sve do 885 °C, kada se ona smicanjem pretvara u prostorno centriranu kubičnu (BCC) strukturu, poznata kao β-titan, koja ostaje nepromijenjena sve do tališta koje je na temperaturi od 1670 °C (slika 1). Kombinacijom tih kristalnih rešetki, legirnih elemenata, te odgovarajućom toplinskom obradom, moguće je dobiti različite legure i njihova svojstva. Na temelju prisutnih faza razlikujemo α, približno α, α+β i β legure [2].

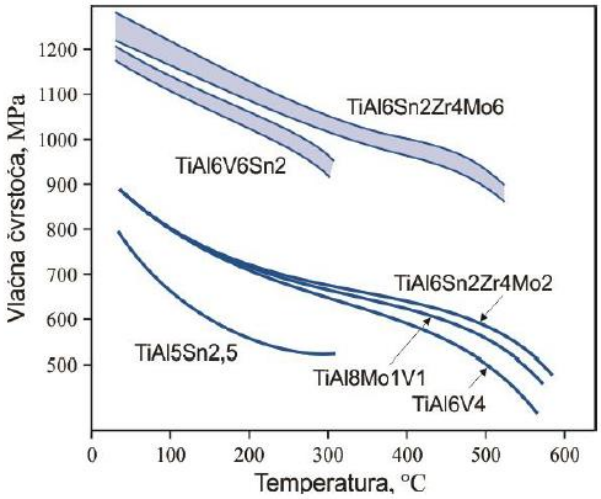


Slika 1. Kristalne strukture čistog titanija [3]

Osnovni razlozi zbog kojih se titanij primjenjuje su sljedeći:

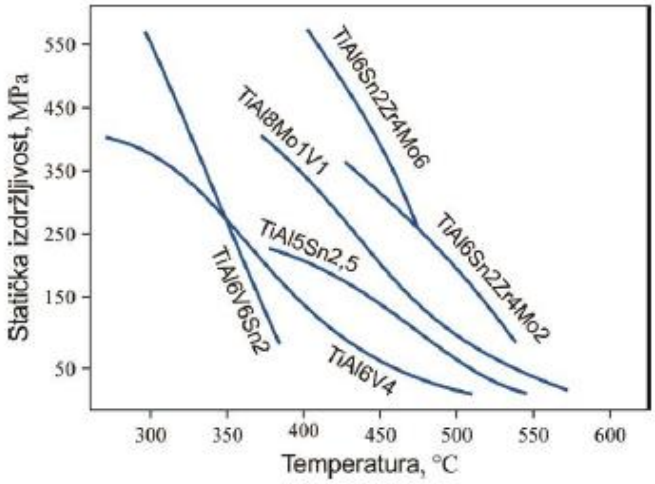
- **Visoka čvrstoća**; kod toplinski obradivih precipitacijski očvrsnutih legura, vlačna čvrstoća i granica razvlačenja su vrlo visoke.
- **Visoka specifična čvrstoća**; titanij i njegove legure visoku specifičnu čvrstoću zadržavaju u temperaturnom području od -200 °C, pa sve do 550 °C. Visoka čvrstoća omogućuje zamjenu čelika u mnogim primjenama gdje je ona vrlo važna uz dobru lomnu žilavost.
- **Relativno niska gustoća**; s gustoćom od 4500 kg/m^3, dvostruko je lakši od čelika i superlegura na bazi nikla, što je super omjer čvrstoće i gustoće.
- **Odlična biokompatibilnost**; titanij i njegove legure se jako puno koriste u medicini jer su otporne na utjecaj tjelesnih tekućina.
- **Visoka dinamička izdržljivost**.

- **Toplinska stabilnost**; ovisno o kojoj se titanijevoj leguri radi, one su postojane do 315 °C, odnosno do 600 °C (slika 2.), u usporedbi s aluminijskim legurama koje pri radnim temperaturama od 130 °C gube na svojoj čvrstoći.



Slika 2. Vlačna čvrstoća pri povišenim temperaturama za neke titanijeve legure [3]

- **Otpornost na puzanje**; znatnu otpornost na puzanje posjeduju neke legure titanija, naročito α-legure. Statička izdržljivost određenih legura prikazana je na slici 3.



Slika 3. Statička izdržljivost nakon 150 sati opterećenja za neke titanijeve legure [4]

- **Korozijska postojanost**; zahvaljujući vrlo stabilnoj i postojanoj, čvrsto prionjivoj oksidnoj prevlaci, titanijevi materijali postojani su u agresivnim medijima kao što su kiseline, morska voda i kloridne otopine. Ukoliko i dođe do oštećenja tog sloja, on se obnavlja.

Ostala svojstva koja valja spomenuti kada se govori o titanijevim materijalima su: nemagnetičnost, niži koeficijent toplinske rastezljivosti od čelika i duplo manji od aluminija, što osigurava titaniju visoku dimenzijsku stabilnost i dobro provođenje topline.

Legure titanija s heksagonskom kristalnom rešetkom (α-legure) imaju dobru žilavost i kod niskim temperatura.

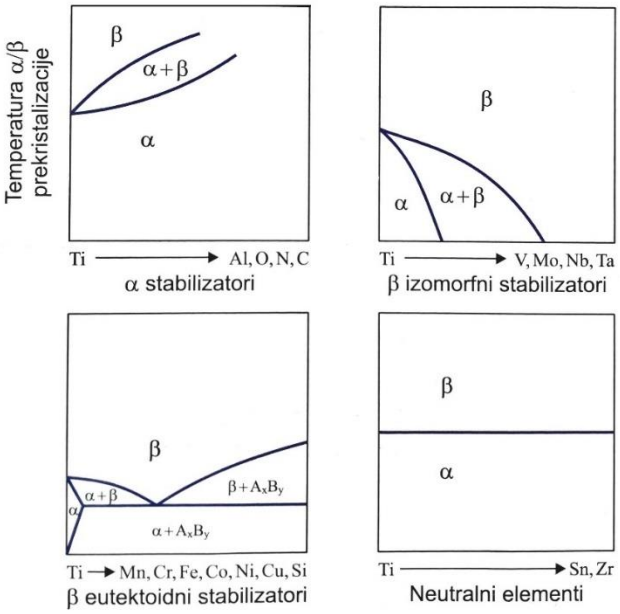
Krutost titanijevih materijala je jako dobra jer se modul elastičnosti kreće od 100 GPa do 120 GPa, koji ovisi o procesu dobivanja pojedine vrste titanijevih legura, te o njihovom sastavu.

Titanij je vrlo žilav, pa je njegova obrada odvajanjem čestica otežana, a uz to se strugotina lijepi za reznu oštricu alata, što može rezultirati njezinim zapaljenjem. Ograničenost postoji i kod hladnog oblikovanja, te ako postoje zahtjevi za većim stupnjem deformacije potrebna su češća međužarenja. Oblikovljivost je bolja kod viših temperatura, ali kod takve obrade ne smije se prijeći temperatura od 950 °C zbog afiniteta titanija prema kisiku, vodiku, dušiku i ugljiku. Kod toplinske obrade na površini se pojavljuje oksidni sloj koji se treba naknadno ukloniti. Još je dobro za napomenuti da su sve titanijeve legure dobro zavarljive u vakuumu ili u zaštitnoj atmosferi [3, 4].

Bez obzira na odlična svojstva titanija i njegovih legura, te veliku mogućnost primjene, danas još uvijek skupi postupak njegovog dobivanja i obrade djelomično ograničava njegovu širu primjenu.

2.3. Titanijeve legure

Kao što je već prije objašnjeno udjeli α i β faze i temperatura α/β prekristalizacije mijenjaju se dodatkom legirnih elemenata što je prikazano na slici 4. α stabilizatorima se nazivaju oni elementi koji povisuju temperaturu α/β prekristalizacije kroz stabilizaciju α faze, te uključuju Al, O, N i C. β stabilizatori su elementi koji snižavaju temperaturu prekristalizacije α/β faze, te time stabiliziraju β fazu. Dijele se na β izomorfne elemente (Mo, V, Nb i Ta) koji su visoko topljivi u titaniju i β eutektoidne (Mn, Cr, Si, Fe, Co, Ni i Cu) ograničene topljivosti koji formiraju intermetalne spojeve [4].



Slika 4. Dijagrami stanja binarnih titanijevih legura [4]

2.3.1. Alfa (α) i približno α legure

Alfa i približno α-legure se ne mogu toplinski očvrsnuti, osrednje su oblikovljive, mogu se zavarivati, srednje su čvrstoće i imaju dobru lomnu žilavost, te dobru otpornost na puzanje u temperaturnom rasponu od 315 °C do 590 °C. Najvažniji element u ovim legurama je aluminij koji povećava čvrstoću, te smanjuje gustoću. Sadržaj aluminija je ograničen na 6 %, jer ukoliko ga ima više postoji mogućnost pojave krhkih intermetalnih faza Ti_3Al. Legura Ti-5Al-2,5Sn je jedina prava komercijalno dostupna. Neka od njezinih prednosti su: otpornost na koroziju, oksidacijska postojanost i dobra svojstva pri niskim temperaturama zbog gusto slagane heksagonske strukture [5].

Druge legure ove skupine, približno α legure, obično sadrže 5-8 % aluminija, uz dodatak cirkonija i kositra, te nekih β stabilizatora. Zbog toga što ove legure zadržavaju svojstva na povišenim temperaturama i imaju dobru statičku izdržljivost, često se koriste na povišenim temperaturama [5].

2.3.2. Alfa + beta (α+β) legure

Ova skupina titanijevih legura ima najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava, te se primjenjuje u temperaturnom području od 315 °C do 400 °C i čine glavni dio proizvodnje. α+β legure imaju nešto slabija svojstva pri povišenim temperaturama od α i približno α-legure zbog

čega su ograničene izlaganju pri tim temperaturama, ali im je oblikovljivost bolja. Općenito su toplinski obradive, mogu se očvrsnuti rastopnim žarenjem i dozrijevanjem do srednje visokih čvrstoća [3].

Najvažnija legura ove skupine je Ti-6Al-4V čija je proizvodnja jednaka količini svih ostalih titanijevih materijala. Sastoji se od 90% Ti, 6% Al i 4% V i standardna je legura koja se uspoređuje s ostalim titanijevim legurama zbog svoje dobre obradivosti i odličnih mehaničkih svojstva. Gnječena Ti-6Al-4V često se toplinski obrađuje jednim od sljedećih načina: mekim žarenjem, rekristalizacijskim žarenjem, betatizacijskim žarenjem ili rastopnim žarenjem i dozrijevanjem [3].

U kasnijem poglavlju bit će nešto više riječi o ovoj leguri kao i o leguri Ti-6Al-4V ELI, te njihovoj primjeni u medicinske svrhe.

2.3.3. Beta (β) legure

Ova skupina legura sadrži visok udio β faze, prostorno centrirane kubične rešetke. Zbog toga se povećava njihova osjetljivost na toplinsku obradu, te bolja oblikovljivost u odnosu na α i α+β legure. β legure su dobro zavarljive, imaju visoku lomnu žilavost i dobru otpornost rastu napukline, visoko su prokaljive, ali imaju ograničenu primjenu kod povišenih temperatura zbog opasnosti od puzanja. Njihova maksimalna temperatura primjene je oko 370 °C. Visoku čvrstoću ostvaruju toplinskom obradom kroz postupak rastopnog žarenja i dozrijevanja. Glavni nedostatak β legura je povišena gustoća zbog sadržaja Cr, Mo, V i Nb koji su dodaju kako bi stabilizirali β fazu, te krhkost pri niskim temperaturama [3].

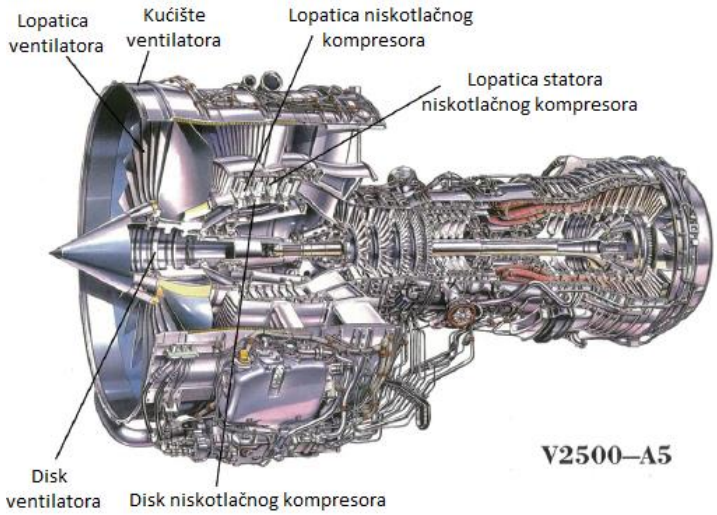
2.4. Primjena titanija i njegovih legura

Svojstva i spoznaje o titaniju i njegovim legurama čine ga uistinu superiornim materijalom. Uz njegove brojne prednosti od kojih valja spomenuti visoku čvrstoću, malu masu u odnosu na druge konstrukcijske materijale, izrazitu otpornost prema koroziji, nedostaci visoke cijene u proizvodnji ne ometaju njegovu upotrebu u konstrukciji dijelova tamo gdje je to potrebno. U nastavku će biti riječ o pojedinim granama industrije gdje se titanij najviše koristi.

2.4.1. Primjena u zrakoplovnoj industriji

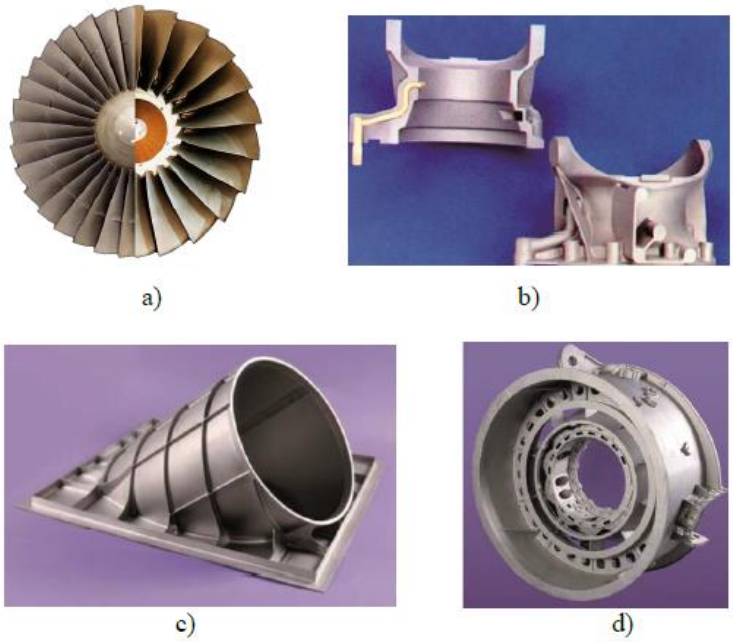
U području zrakoplovne industrije titanij se primjenjuje već dugi niz godina. Predstavnik grupe komercijalno čistog titanija i titanijevih legura Ti-6Al-4V uglavnom se koristi za izradu konstrukcije zrakoplova i za izradu dijelova motora. Zbog svoje male mase titanij smanjuje cijelu masu zrakoplova, čime dolazi do znatnih ušteda goriva, te će zbog toga potražnja za titanijem rasti. Još jedan razlog njegove velike primjene u zrakoplovima je izvrsna kompatibilnost s kompozitima ojačanih ugljičnim vlaknima [6].

Karakteristike Ti-6Al-4V legure zbog kojih se ona primjenjuje u zrakoplovima su: čvrstoća, duktilnost, lomna žilavost, visoka temperaturna čvrstoća, karakteristike puzanja, zavarljivost, obradivost i toplinska obrada. Zbog velike pouzdanosti kod konstrukcije zrakoplova koristi se za opće konstrukcijske dijelove, vijke, spojeve sjedala i slično. Kod motora, zbog relativno manjih dopuštenih temperatura do oko 300 °C, ova legura se koristi za lopatice ventilatora, kućišta ventilatora, te za dijelove u usisnom dijelu gdje su temperature relativno niske (slika 5.) [6].



Slika 5. Primjeri primjene titanijevih legura na motoru V2500 ugrađenog u Airbus A320 [6]

Titanijeve legure se dosta koriste kod izrade motora putničkih zrakoplova (slika 6. a), te čine od 20 do 30 % njegove mase, pogotovo kada je riječ o niskotlačnom i visokotlačnom kompresoru. Od tih legura još se izrađuju: lopatice kompresora, mlaznice, glavine, kućišta i dijelovi nosača motora, ali i drugi visokoopterećeni dijelovi (na primjer kod helikoptera slika 6. b). Korištenjem titanijevih legura kod postupka preciznog lijevanja, moguće je dobiti tankostjene (slika 6. c) te velike i geometrijski složene dijelove (slika 6. d) [4].



Slika 6. Primjeri primjene Ti-legura: a) lopatice ventilatora; b) precizno lijevani dijelovi helikoptera; c) precizno lijevana ispušna cijev pomoćnog sustava napajanja; d) precizno lijevano kućište ventilatora plinske turbine [4]

2.4.2. Primjena u brodogradnji

Titanijeve legure sve se više primjenjuju u brodogradnji, posebno za vojne brodove i podmornice zbog otpornosti na koroziju u morskoj vodi. Koriste se za izradu ventila u podmornicama, trupa podmornica (slika 7.), raznih odljevaka, izmjenjivača topline koji koriste morsku vodi itd. Kako je titanij 40 % čvršći, 40 % lakši, te nije sklon pucanju i koroziji zamjenjuje nehrđajući čelik u raznim drugim metalnim dijelovima na brodovima od kojih se mogu spomenuti kuke, spojnice, okovi i slično [3].

Slika 7. Podmornica – trup od titanija [7]

2.4.3. Primjena u automobilskoj industriji

U automobilskoj industriji zbog sve strožih zahtjeva vezanih za potrošnju goriva i zagađenja okoliša ugrađuju se materijali sve boljih karakteristika. Krajnji cilj upotrebe takvim materijala je smanjenje mase vozila, a samim time i potrošnje goriva. Titanijeve legure zbog svoje visoke čvrstoće, dobre otpornosti na pojavu loma i male gustoće, koriste se za izradu usisnih ventila (slika 8. a), opruga ventila, okvira, spojnice, ali također i za dijelove ispušnog (slika 8 b.) i usisnog sustava [3].

a) **b)**

Slika 8. Dijelovi automobila izrađeni od titanija: a) usisni ventil [8]; b) ispušni sustav [9]

2.4.4. Primjena u arhitekturi

Titanij i njegove legure se danas koriste i u arhitekturi. U te svrhe iskorišteno ga je blizu 2000 tona, a to najviše za obloge i krovove. Jedan primjer je inovativan dizajn Muzeja znanosti u Glasgow-u i IMAX centar (slika 9.) koji su cijeli prekriveni titanijevim oblogama. Najviše se koristi za izradu zaštitnih obloga za skulpture, spomenike i stupove, unutarnje i vanjske obloge, krovove i oplate, a sve to zbog izvrsne otpornosti na koroziju, male mase i visoke čvrstoće [3].

Slika 9. Muzej znanosti i IMAX centar u Glasgow-u [10]

Titanij ima niski koeficijent toplinskog rastezanja koji je praktično jednak koeficijentu toplinskog rastezanja za staklo i granit, te blizak koeficijentu toplinske ekspanzije betona, pa su toplinska naprezanja vrlo mala. Ukoliko dođe do oštećenja oksidnog sloja koji se javlja na površini, on se može ponovno obnoviti. Titanijevi materijali otporni su na opću koroziju koja se javlja uslijed kiselih kiša i na točkastu (eng. *pitting*) koroziju. Zanimljiv je podatak da zbog toga vodeći proizvođači titanija kod primjene u arhitekturi, daju garanciju do 100 godina [3].

2.4.5. Primjena u industriji sportskih rekvizita

Titanij se danas sve više upotrebljava i za izradu sportskih i rekreacijskih proizvoda kao što su: okviri bicikla, palice za golf, reketi za tenis i badminton, štapovi za pješačenje i skijanje, klizaljke i mnogi drugi. Neki najčešći primjeri prikazani su na slici 10. Upotrebljava se i u industriji nakita, a posebno u izradi nakita za vjenčanja. Još jedna jako poznata primjena titanijevih legura je i u području optike. Zbog svoje male mase i manje alergijske sklonosti na koži koristi se i za izradu okvira za naočale [11].

Slika 10. Primjer nekih proizvoda izrađenih od titanija: okviri bicikla, palice za golf i nakit [11]

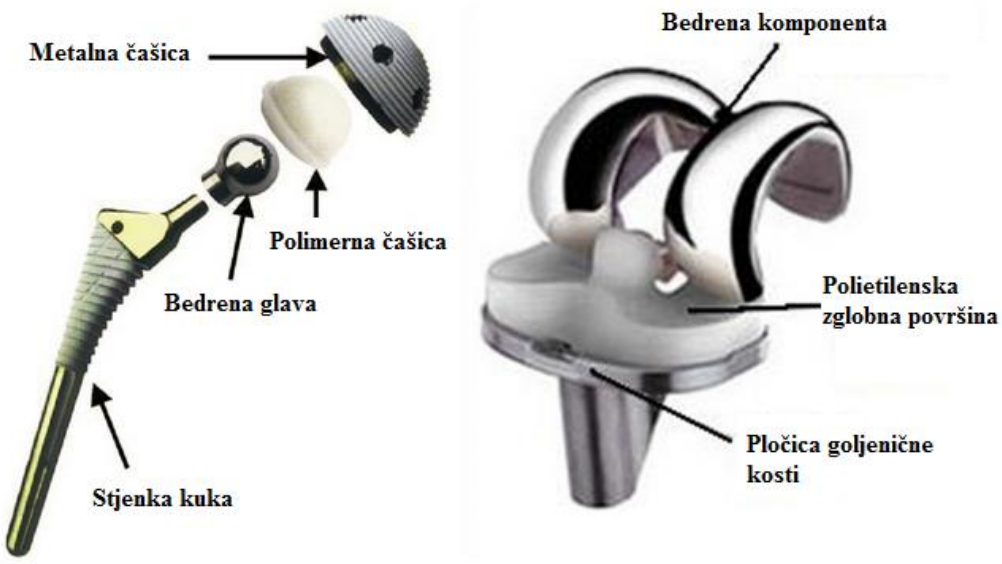
3. PRIMJENA TITANIJA U MEDICINI

Biomaterijal se može definirati kao bilo koji materijal (prirodni ili umjetni) koji se koristi za izradu implantata i na taj način zamjenjuje dio u ljudskom tijelu ili njegovu funkciju na siguran, pouzdan, ekonomičan i fizički prihvatljiv način. Budući da je krajnji cilj korištenja biomaterijala poboljšanje ljudskog zdravlja i obnavljanje funkcije tkiva i organa u tijelu, jako je važno razumjeti odnose između svojstava, funkcije i strukture bioloških materijala. Uz svojstva, uspjeh biomaterijala, odnosno implantata ovisi i o biokompatibilnosti, zdravstvenom stanju osobe koja prima implantat i sposobnosti kirurga koji ga implementira u tijelo, te kasnije prati napredak oporavka pacijenta. Zahtjevi koji se postavljaju na implantate prilikom njihovog konstruiranja su:

1. Prihvaćanje od strane ljudskog tijela, tj. biokompatibilnost.
2. Ne smiju biti kancerogeni niti toksični.
3. Kemijski inertan i stabilan.
4. Odgovarajuće mehaničke čvrstoće.
5. Životni vijek.
6. Mala masa i gustoća.
7. Jednostavno i jeftino oblikovanje u složene oblike. [12]

Biomaterijali se upotrebljavaju u različitim dijelovima ljudskog tijela kao umjetni ventili u srcu, stentovi u krvnim žilama, te kao implantati za zamjenu u ramenima, koljenima, kukovima, laktovima, ušima i ustima. Također koriste se i kao simulatori srca i za rekonstrukciju urinarnog trakta. Među svim tim navedenim najviše se koriste za implantate kralježnice, kuka i koljena, zbog toga što zglobovi pate od degenerativnih bolesti, kao što je artritis koji dovodi do boli ili gubitka funkcije tih organa. Uz degenerativne bolesti javljaju se i mišićno-koštani problemi kod kojih su također jako veliki troškovi liječenja [13].

Rješenje za navedene probleme je upotreba umjetnih biomaterijala odgovarajućih oblika koji pomažu vratiti funkciju oštećenim organima. Primjeri implantata koji se koriste u zglobovima kuka i koljena prikazani su na slici 11. Danas je sve veća potražnja za novim dugotrajnim implantatima, jer neki prikupljeni podaci o operacijama procjenjuju da će se do kraja 2030. godine broj ukupnih zamjena kuka povećati za 137%, a zamjena koljena 607% [13].



Slika 11. Implantati za koljeno i bedro [14]

Materijali koji se koriste za izradu ortopedskih implantata, a posebno oni koji su mehanički opterećeni, trebaju imati izvrsnu biokompatibilnost i otpornost na koroziju u tjelesnim tekućinama, dobru kombinaciju visoke čvrstoće i niskog modula elastičnosti. Također trebaju imati visoku otpornost na umor i trošenje, visoku duktilnost i trebaju biti netoksični. Materijali koji se koriste za tu primjenu su nehrđajući čelici, legure kobalta i kroma i legure na bazi titanija. Nažalost neki od tih materijala su se zbog različitih razloga nakon dugotrajne upotrebe pokazali kao loši, a problemi koji su se javljali su: visoki modul elastičnosti u odnosu na modul elastičnosti kosti, niska otpornost na trošenje i koroziju, te smanjena biokompatibilnost [13].

Danas je situacija puno drugačija i zbog napretka u medicinskoj industriji ljudi žive puno dulje, pa se i očekuje da je trajnost implantata puno duža od prijašnjih 15 godina. Razvoj odgovarajućeg biomaterijala s dužim životnim vijekom i odličnom biokompatibilnosti je jako bitan. Od nekoliko biomaterijala koji su se ranije koristili u te svrhe, za dugotrajnije implantate legure titanija su se pokazale kao prvi izbor za većinu primjena [13].

3.1. Zahtjevi na svojstva titanija za primjenu u medicini

U 30-im godinama prošlog stoljeća otkriveno je da ljudsko tijelo dobro podnosi titanij i da na njega nema negativnih bioloških reakcija, pa je počela i njegova primjena za izradu

medicinskih implantata. U usporedbi s nehrđajućim čelicima i Co-Cr legurama, titanij ima veliku prednost zbog svoje specifične čvrstoće, korozijske otpornosti u agresivnim sredinama i odlične biokompatibilnosti. Zbog slabijih triboloških svojstava ograničena mu je primjena za izradu pokretnih zglobnih elemenata. Kod reakcije površine implantata, izrađene od titanijevih materijala, s kisikom iz okoline, stvara se pasivni oksidni film (TiO_2) koji sprječava reakciju organizma na implantat. Najčešće titanijeve legure koje se koriste za izradu medicinskih implantata su: tehnički čisti titanij, CP Ti (eng. *Commercially Pure*) i Ti-6Al-4V / Ti-6Al-4V ELI (eng. *Extra Low Interstitial*) [15].

3.1.1. Mehanička svojstva

Jako bitna mehanička svojstva za materijale implantata su: tvrdoća, vlačna čvrstoća, istezanje i modul elastičnosti. Umor materijala je svojstvo koje određuje dugi životni vijek implantata koji je ciklički opterećen. Ako implantat pukne zbog nedovoljne čvrstoće ili nepodudaranja mehaničkih svojstava između implantata i kosti, tada se to naziva biomehanička nekompatibilnost i jako je nepoželjan slučaj. Vrlo je važno da materijal koji zamjenjuje kosti ima modul elastičnosti sličan modulu elastičnosti kosti koji se kreće u rasponu od 4 do 30 GPa. Materijali koji se danas koriste imaju veću krutost od kostiju što sprječava prenošenje naprezanja na susjednu kost, a posljedica toga je njegovo rasklimavanje, te dolazi do smrti koštanih stanica. Zbog svega toga navedenog jako je važna kombinacija visoke čvrstoće i niskog modula elastičnosti istog ili sličnog kojega ima i kost kako ne bi došlo do rasklimavanja implantata i naknadnih operacija [13].

3.1.2. Biokompatibilnost

Važno je da materijali koji se koriste u medicini budu netoksični i da ne izazivaju nikakve upalne ili alergijske reakcije u tijelu. Mjerilo biokompatibilnosti najviše ovisi o reakciji ljudskog tijela na implantat. Podjela biomaterijala se također temelji na reakciji ljudskog tijela na implantat, pa tako imamo: biotolerantne, bioaktivne i bioreapsorbne materijale. Najpoželjniji su bioaktivni materijali jer kod njih dolazi do visoke integracije s kosti koja je u kontaktu s implantatom [13].

3.1.3. Visoka otpornost na koroziju i trošenje

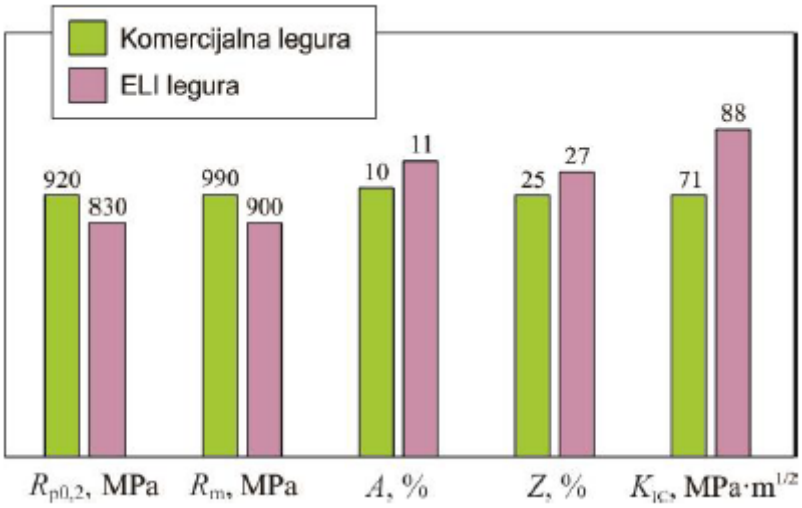
Ukoliko materijal ima nisku otpornost na trošenje i koroziju u tjelesnim tekućinama, dolazi do oslobađanja nekompatibilnih metalnih iona u tijelo. Ioni koji se pojavljuju uzrokuju alergijske i toksične reakcije u tijelu. Zbog niske otpornosti na trošenje može doći i do rasklimavanja implantata i stvaranja većih čestica trošenja odnosno krhotina koje stvaraju još veće probleme u tijelu. Razvoj implantata s visokom otpornošću na koroziju i trošenje je od velike važnosti za njegov dugi životni vijek u ljudskom tijelu [13].

3.1.4. Oseointegracija

Nemogućnost površine implantata da se spoji s površinom kosti i ostalim tkivima, zbog mikrokretnji, rezultira rasklimavanjem implantata. Zbog toga je implantat s odgovarajućom površinom jako bitan kako bi se ostvarila dobra integracija sa susjednom kosti. Uz to, kemijski sastav površine, topografija i površinska hrapavost također imaju veliku ulogu u razvoju dobre oseointegracije [13].

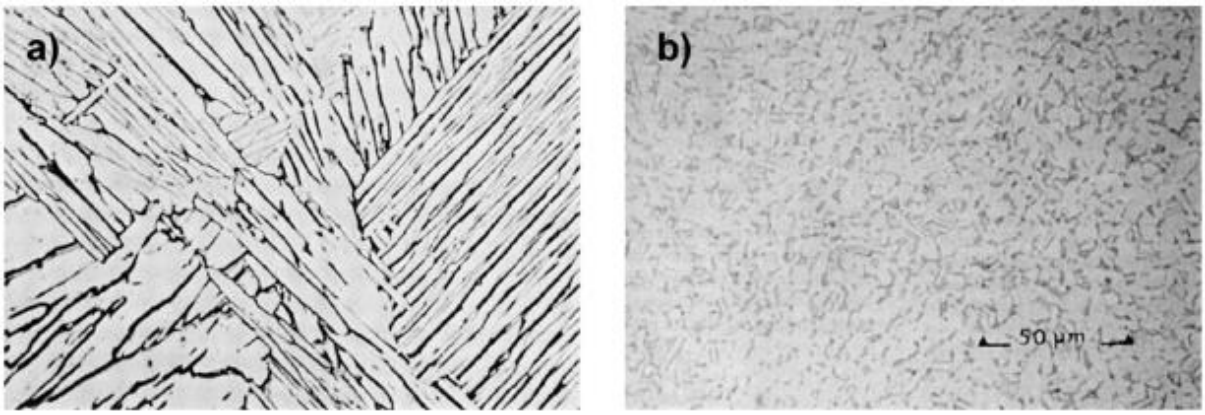
3.2. Legura Ti-6Al-4V i Ti-6Al-4V ELI

Dvije najraširenije titanijeve legure za izradu implantata i kirurške opreme su svakako legura Ti-6Al-4V i Ti-6Al-4V ELI zbog najboljih kombinacija svojstava koje posjeduju. Ipak legura Ti-6Al-4V ELI, legura s niskim sadržajem kisika (manje od 0,13 %), se češće koristi jer ima oko 25 % veću lomnu žilavost, ali je manje čvrstoće od komercijalnih titanijevih legura. Usporedba svojstava prikazana je na slici 12. Dvofazna α+β struktura posljedica je sastava, pri čemu je aluminij α – stabilizator HCP rešetke, a vanadij β – stabilizator BCC kristalne rešetke. Mikrostruktura, a samim time i svojstva ove legure ovise i o načinu i stupnju toplinske i mehaničke obrade. Kada se legura zagrije na termodinamički stabilno područje β – faze (više od 1000 °C) i sporo hladi do sobne temperature, nastaje dvofazna *Widmanstättenova* mikrostruktura (slika 13. a). β – faza koja je bogata vanadijem se izlučuje u igličaste ili pločaste strukture specifične kristalografske orijentacije unutar matrice sastavljene od kristalnih zrna α-faze. Kada se hlađenje s navedene temperature odvija jako brzo (na primjer gašenjem u ulju), nastaje martenzitna ili bainitna mikrostruktura [15].



Slika 12. Svojstva komercijalne i ELI Ti-6Al-4V legure [4]

Toplinska obrada se uglavnom provodi pri temperaturama koje su jako blizu, ali opet ne prelaze temperaturu transformacije, a kada se provede naknadno žarenje nastaje sitnozrnata dvofazna mikrostruktura koja je sastavljena od matrice α – faze s β – fazom koja je izlučena po granicama zrna u obliku sitnih precipitata (slika 13. b) [15].



Slika 13. Legura Ti-6Al-4V (bijela područja su α – faza, tamna područja su β - faza): a) nakon sporog ohlađivanja iz β – područja; b) žarena legura za toplo valjanje [15]

Od navedenih mikrostruktura ovih legura sve imaju uglavnom jednake vrijednosti čvrstoće, a kod dinamičkih naprezanja s visokim brojem ciklusa najbolje se pokazala niskotemperaturno žarena sitnozrnata struktura koja ima najbolju dinamičku izdržljivost [15].

Razlozi zbog kojih je tek od 1940.-ih godina titanij i njegove legure, a prije svega najviše Ti-6Al-4V počeo biti dominantan u izradi implantata namijenjenih trajnoj ugradnji u koštano tkivo su: do titanija je u početku bilo jako skupo doći, svojstva titanija i njegovih legura odmah nisu prepoznate kao nešto posebno u odnosu na Co-Cr legure koje su tada bile dominantne u tom području, u to vrijeme titanij je bio puno više potrebniji u vojnoj i zrakoplovnoj industriji, te je bilo potrebno dosta vremena da se konačni proizvod od titanija i njegovih legura dovoljno razvije kako bi bio konkurentan cijenom i u široj primjeni [15].

3.3. Primjeri primjene u medicini i stomatologiji

Titanij se u medicini koristi za implantate kako bi zamijenio istrošeno ili oštećeno tvrdo tkivo. Primjeri primjene u tom području su: umjetni zglobovi kuka, umjetni zglobovi koljena, razne pločice za kosti, vijci za fiksiranje lomova, proteze srčanog zaliska, pacemakeri i umjetna srca (slika 14.) [16].

Slika 14. Primjeri raznih primjena implantata izrađeni od titanija i njegovih legura [17]

Titanij i njegove legure također se koriste i u stomatologiji i to za: implantate, krunice, mostove, proteze i komponente dentalnih proteza (vijci i upornjaci). Postoje tri vrste zubnih implantata: oseointegrirani, mini-implantati za ortodontsko sidrenje i zigomatičnog oblika. Svaka od tih skupina treba različita mehanička svojstva i moraju biti izrađeni od tehnički čistog

titanija ili titanijeve legure. Izrađuju se u različitim oblicima, a neki od njih su: šuplje košare, nožići, tronošci, igle, diskovi, skraćeni konusi, cilindri i vijci. Danas se najčešće koriste implantati koji imaju oblik vijaka (slika 15.) [16].

Slika 15. Primjeri konstrukcije stomatoloških implantata [18]

4. PREGLED LITERATURE

4.1. Mehanička mikro-obrada površine Ti-6Al-4V legure u svrhu poboljšanja kuta kvašenja i biotriboloških svojstava

Rad se usredotočuje na poboljšanje kuta kvašenja i biotriboloških svojstava pomoću mehaničke mikro-obrade jer je dokazano da je takva vrsta obrade korisna za izradu površina na titanijevoj leguri i sličnim biomaterijalima. Korištena su tri tipa alata za graviranje: s ravnim krajem, zaobljenim krajem (odnosno polukružnim) i koničnim krajem, svaki promjera 200 μm. Provedena su ispitivanja: hrapavosti, mikrotvrdoće, kuta kvašenja i faktora trenja. Ispitivanjima je utvrđeno kako obradom površine dolazi do poboljšanja negativnih svojstava titanijeve Ti-6Al-4V legure, kao što su niska otpornost na trošenje, nedovoljan kut kvašenja, te loša tribološka svojstva. Analizirani su alati za graviranje s kružnim promjerom jer se u ranijim radovima pokazalo da takva površina daje stabilniji kut kvašenja uz minimalnu vrijednost faktora trenja. Mehanička mikro-obrada daje dobre rezultate kod pripreme površine s različitim završnim geometrijama. Mehanički pripremljena površina Ti-6Al-4V legure (fino polirana) je hidrofilna, a dodatnom obradom mikrorupičenja hidrofilnost raste. Površina koja je bila obrađivana alatom sa zaobljenim vrhom pokazala je niži kut kvašenja u usporedbi s ostalim površinama, te je imala najniži faktor trenja [19].

4.2. Dizajniranje i tribološko ponašanje laserski strukturiranih površina

Rad istražuje funkcionalni odziv površina s različito definiranim geometrijskim oblicima na volframkarbidnim uzorcima. Brzina laserskog graviranja bila je u nanosekundama i femtosekundama, te je utvrđeno da graviranje pomoću femtosekundnog lasera stvara nano-valove u izrađenim utorima koji se mogu dalje proučavati za stvaranje super hidrofilnih površina, te u području biomedicine. Provedena su ispitivanja klizanjem i metoda Kuglica na disku gdje je za kontrapar korišten nehrđajući čelik SS316L. Kod polaznog stanja uzorka, faktor trenja se kontinuirano povećavao od 0,15 do 0,5. Kod uzoraka koji su bili pripremljeni laserskim graviranjem faktor trenja pokazuje raspon (0,35-0,45) nakon 100 i (0,3-0,4) nakon 200 ciklusa. Analiza površina nakon ispitivanja trošenja pokazuje prijenos materijala s kuglice kontrapara (adhezijsko trošenje) na gravirane površine koje su ispunile pojedine šupljine dobivene laserskim graviranjem [20].

4.3. Izrada hibridnih makro/mikro/nano struktura na površini Ti-6Al-4V legure pomoću pikosekundnog laserskog graviranja i njihove antivegetativne karakteristike

U radu je provedena karakterizacija na različito pripremljenim površinama pomoću pikosekundnog lasera u svrhu razvoja površina koje smanjuju nakupljanje bakterija. Površine su pripremljene različitom makro, mikro i nano topografijom. Površina s jedinstvenim velikim tupim stožastim vrhovima pokazala je najveću hidrofobnost. Sve laserski gravirane površine zadržavale su manje bakterija čak i nakon što su ispitivanja provedena u statičkim uvjetima tijekom jednog sata. Pokazalo se da se lasersko graviranje površina pomoću pikosekundnog lasera može koristiti za izradu antiadhezivnih površina koje značajno smanjuju njihovo površinsko onečišćenje. Najbolje se pokazala površina s tupom koničnom makro topografijom koja u kombinaciji s fluoroalkalnim slojem ima superhidrofobnu površinu. Takve površine pokazuju važnu ulogu za razvoj antiadhezivnih površina koje se koriste u statičkim uvjetima s ciljem smanjenja nakupljanja bakterija kod brojnih primjena u medicinskoj i ostalim industrijskim granama [21].

4.4. Karakterizacija morfologije laserski dobivene površine titanijevih implantata: lekcija za poboljšanje procesa oseointegracije

Površinska svojstva implantata odgovorna su za osiguranje mehaničke stabilnosti stvaranjem čvrste veze između kosti i implantata, te zbog toga igraju važnu ulogu u procesu oseointegracije. Cilj istraživanja bilo je ispitivanje površinskih karakteristika na titanijevoj Ti-6Al-4V leguri koje su dobivene Nd:YAG laserskim graviranjem. Rezultati istraživanja pokazali su da površine pripremljene gustoćom laserske zrake od 140 J/cm^2 pokazuju najbolja svojstva za stvaranje procesa oseointegracije. Kod većih gustoća laserske zrake orijentacija gravure bila je približno slična neobrađenim uzorcima [22].

4.5. Višestupanjska karakterizacija modificirane topografije na površini biomaterijala dobivene nanosekundnim Nd:YVO4 laserskim graviranjem

Laserskim graviranjem postiže se složena geometrija površine te je ona poželjna za stanične reakcije između implantata i kosti. Pošto ima puno nedostataka standardnih metoda karakterizacije površine implantata, u radu je prikazana višestruka karakterizacija topografije laserski gravirane površine na nehrđajućem čeliku 316L i titanijevoj Ti-6Al-4V leguri. Površine su dobivene izradom niza paralelnih žljebova primjenom nanosekundnog Nd:YVO4 lasera.

Metode razmatrane u radu omogućuju razdvajanje niskofrekventne komponente (valovitosti) i visokofrekventne komponente (hrapavosti), te izračunavanje odgovarajućih parametara visine profila prema standardnim definicijama. Analiza parametara pokazala je veća rebra i udubljenja kratera kod Ti-6Al-4V legure nego kod nehrđajućeg čelika. Međutim, mjera spljoštenosti (eng. *Kurtosis*) pokazuje da proces laserskog graviranja nije uzrokovao oštre vrhove u niti jednom od pripremljenih uzoraka. Analitički pristup koji se primjenjuje u radu omogućuje uspostavljanje jednostavne i elementarne usporedbe rezultata dobivenih u različitim skupinama uzoraka. Treba istaknuti da osim analize topografije, potrebno je provesti i analizu in vitro/ in vivo stanicama koje mogu dati potrebne povratne informacije o poboljšanju procesa laserskog graviranja površina implantata. [23].

4.6. Usporedba hrapavosti površine tvrdih materijala i granična hrapavost površine za zadržavanje bakterijskog plaka

U području dentalne medicine, hrapavost može imati značajan utjecaj na zadržavanje bakterijskog plaka. Granična površinska hrapavost za zadržavanje bakterija iznosi R_a=0,2 μm, dok povećanjem hrapavosti iznad te granične vrijednosti rezultira povećanjem nakupljanja plaka i povećanja rizika pojave karijesa i paradontoze. U radu je utvrđeno da raspon hrapavosti površina različitih intraoralnih tvrdih površina ovisi o materijalu. Neke tehnike obrade daju vrlo glatku površinu, dok druge daju grublju površinu. Pokazalo se da svaki materijal koji se koristi u oralne svrhe treba svoj vlastiti način obrade kako bi se postigla što glađa površina i osiguralo što bolje zdravlje oralne šupljine [24].

4.7. Elektrokemijska korozija i anizotropna tribološka svojstva bioinspirirane hijerarhijske strukture na površini Ti-6Al-4V legure dobivene laserskim graviranjem

Biomimetička struktura može proširiti primjenu titanijevih legura u bioinženjerstvu. U radu su provedena ispitivanja otpornosti na elektrokemijsku koroziju, te tribološka svojstva u Ti-6Al-4V uzoraka u modificiranim otopinama (m-SBF). Uzorci su laserski gravirani s tri vrste bioničkih hijerarhijskih struktura u obliku mikro-izbočenih prstenova, mikro-urezanih prstenova, te niza mikro-preklapajućih prstenova. Rezultati dobiveni eksperimentom pokazuju kako otpornost na koroziju laserom graviranih površina raste smanjenjem omjera volumena β/α faze i povećanjem gustoće gravure. Laserom gravirana površina pokazuje anizotropno tribološko ponašanje u otopini m-SBF uz smanjenje trenja uzduž gravure prstena (do 79%). U

drugim smjerovima dolazi do povećanja trenja (do 49%). Dokazano je da promjenom parametara gustoće, udaljenosti i dubine kratera dolazi do smanjenja faktora trenja. Linearna struktura i morfologija kratera daju bolja tribološka svojstva Ti-6Al-4V legure te djeluju na povećanje površinske tvrdoće. Hijerarhijska građa laserski dobivene gravure u otopini m-SBF pruža mogućnosti produžetka životnog vijeka vijaka od titanijevih legura kod učvršćivanja raznih spojeva tako što se postiže izvijanje s povećanjem trenja, te uvrtanje sa smanjenjem trenja kod takve vrste vijaka [25].

4.8. Poboljšanje biokompatibilnosti površine Ti-6Al-4V implantata pomoću laserskog mikrograviranja

U radu je provedeno lasersko graviranje površine materijala korištenjem 2 kW Yb lasera u svrhu poboljšanja biokompatibilnosti koja ovisi o fizikalnim svojstvima, te svojstvima površine. Promjenom parametara snage i brzine laserskog graviranja nastali su krateri različitih dubina i širina, dok se promjenom parametra frekvencije i trajanja mijenjala topografija unutarnje površine miko kratera. Otkriveno je da kvašenje i adsorpcija proteina na površini ovise o parametrima mikrostrukture. Također dokazano je da se parametrima laserskog graviranja mogu postići različite dimenzije mikro kratera. Lasersko graviranje mijenja kut kvašenja površine, te se mogu dobiti površine s kontroliranom hidrofilnošću podešavanjem parametara snage, brzine, frekvencije te trajanja ciklusa lasera [26].

5. PLAN I PROVEDBA ISPITIVANJA

U eksperimentalnom djelu rada provedeno je ispitivanje utjecaja parametra laserskog graviranja na promjenu hrapavosti površine titanijeve Ti-6Al-4V legure. U radu su mehanički pripremljeni uzorci, laserski gravirani različitim parametrima, te je na njima izmjerena hrapavost i kut kvašenja.

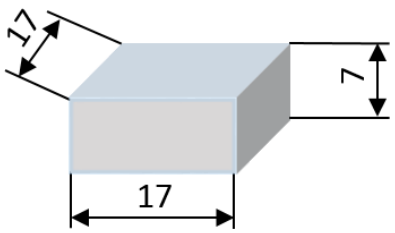
Kemijski sastav titanijeve Ti-6Al-4V legure prikazan je u tablici 1., pri čemu postotni udjeli elemenata predstavljaju njihove masene udjele.

Tablica 1. Kemijski sastav titanijeve legure Ti-6Al-4V

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

5.1. Mehanička predobrada uzoraka

Predobrada titanijeve legure Ti-6Al-4V, dimenzija 17×17×7 mm (slika 16.), provedena je u Laboratoriju za materijalografiju Zavoda za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Brušenje je provedeno na uređaju Buehler Phoenix Alpha. Korišten je papir za brušenje P320, brzina je bila 300 okr/min uz hlađenje vodom.



Slika 16. Dimenzije ispitnih uzoraka

Nakon brušenja uzorci su polirani u dvije faze na uređaju Struers DAP-V. U prvoj fazi poliranje je provedeno na ploči MD-Largo dijamantnom pastom 9 µm. U drugoj fazi korištena

je ploča MD-Chem i tekućina Silica 0,03 μm. U oba slučaja brzina je bila 150 okr/min, sila pritiska 20 N i korišten je lubrikant. Nakon tih postupaka uzorci su pripremljeni i spremni su za daljnju obradu površine laserskim graviranjem (slika 17.).

Slika 17. Uzorci nakon provedene mehaničke predobrade brušenja i poliranja

Svi uzorci pripremljeni su istim parametrima brušenja i poliranja i podijeljeni su u tri grupe, a svaka grupa sastojala se od tri uzorka. Uzorci Grupe I bili su označeni oznakama 1, 2, i 3, uzorci Grupe II oznakama 1C, 2C i 3C, a uzorci Grupe III oznakama 1A, 2A i 3A. Još jednom uzorku dodijeljena je oznaka POL, koji nije podvrgnut obradi površine laserskim graviranjem nego je ostao pripremljen samo brušenjem i poliranjem.

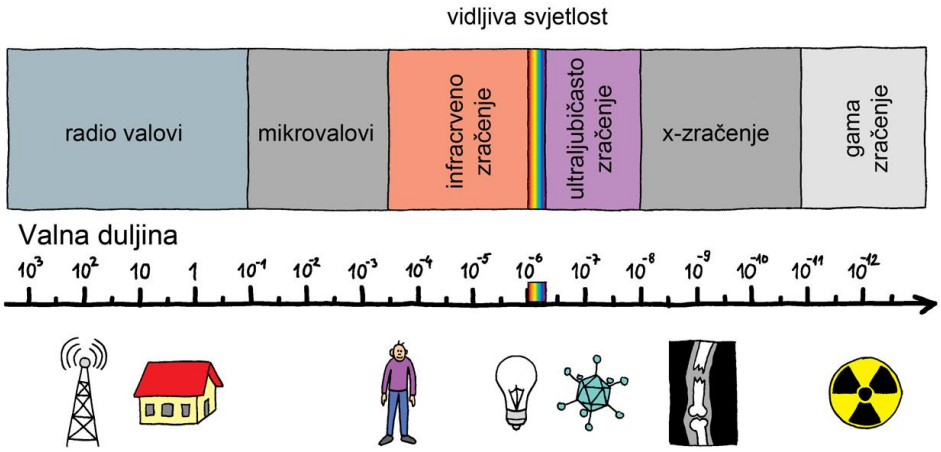
5.2. Lasersko graviranje uzoraka

5.2.1. Općenito o laserima

LASER (skraćenica dolazi od eng. ***L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation*) je ime za izvor svjetlosti kod kojeg se za razliku od konvencionalnih izvora svjetlosti, svjetlost generira mehanizmom stimulirane emisije. Kako to možda na prvi pogled zvuči komplicirano, laseri nas danas okružuju u velikom broju u našem svakodnevnom životu i omogućuju niz prednosti u odnosu na klasične tehnologije [27].

Davne 1917. godine Albert Einstein je dao teorijski koncept i predvidio sam izum lasera preko njegove preteče masera. Maser je uređaj koji radi na istom principu kao i laser, samo u drugom frekvencijskom području. Maser radi u području mikrovalova, dok je laser izvor

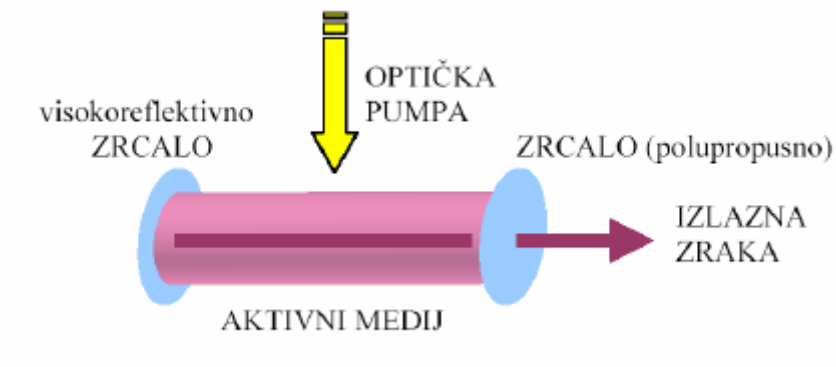
elektromagnetskih valova u infracrvenom i vidljivom dijelu spektra. Prikaz elektromagnetskog spektra može se vidjeti na slici 18. [27].



Slika 18. Prikaz elektromagnetskog spektra [28]

5.2.1.1. Nastajanje laserske svjetlosti

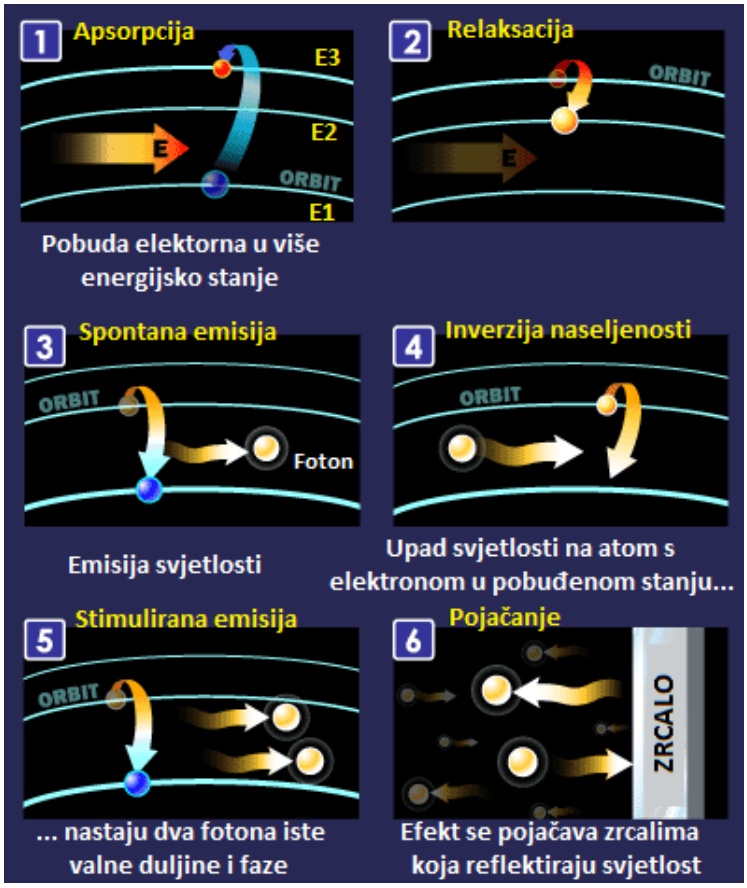
Karakteristike laserskog zračenja u odnosu na obično svjetlosno zračenje su koherentnost, usmjerenost i monokromatičnost. Koherentno znači da svi svjetlosni valovi od kojih je zračenje sastavljeno titraju u fazi (sinkronizirano). Usmjerena laserska zraka znači da se zračenje rasprostire samo u relativno uzak prostorni kut, pa su zbog toga i udaljenosti rasprostiranja velike. I na kraju lasersko zračenje je monokromatsko, a to znači da se sastoji od uskog frekventnog spektra, odnosno od samo jedne boje. Osnovni dijelovi lasera su rezonator (dva zrcala), aktivni laserski medij i optička pumpa, što se može vidjeti na slici 19. [27].



Slika 19. Shematski prikaz osnovnih dijelova lasera [27]

Da bi se objasnilo kako nastaje laserska emisija treba početi od samih temelja kvazi-klasične slike atoma od kojih je građen laserski aktivni medij. Atom se sastoji od jezgre i elektronskog omotača. Elektronski omotač se sastoji od elektrona koji u stabilnom stanju kruže po svojim putanjama odnosno orbitalama. Svaka orbitala može primiti najviše dva elektrona i ima svoju određenu energiju. Kada elektron prelazi iz orbitale veće energije E_2 u orbitalu manje energije E_1, dolazi do emisije zračenja, tj. do emisije fotona, a njegova energija jednaka je E_2 - E_1. Vrijedi i obrnuto, elektron može prijeći iz orbitale manje energije u orbitalu veće energije ako apsorbira jedan kvant (paket) zračenja ili foton [27].

Nastajanje laserske svjetlosti prikazano je na slici 20. Atom je u stabilnom stanju i sadrži jedan elektron koji kruži oko jezgre po orbitali energije E_1. Na taj atom upada foton kojeg emitira optička pumpa, te dolazi do apsorpcije fotona i elektron se prebacuje u nestabilno (pobuđeno) energijsko stanje E_3. U tom stanju je jako kratko, te se elektron prebacuje u energijski niže i stabilnije stanje E_2. taj proces se naziva relaksacija. Nakon nekog vremena elektron prelazi u osnovno stanje emisijom fotona. Emitirani foton se kreće po rezonatoru, koji se sastoji od dva zrcala i na jednom od njih se reflektira unatrag. Kada foton ponovo dolazi do atoma, zatekne ga u pobuđenom stanju jer je on u međuvremenu primio novi foton od optičke pumpe. Javlja se inverzija naseljenosti koja je važan uvjet za generiranje laserske emisije. Inverzija naseljenosti je stanje u atomu kod kojeg je naseljenost nekog pobuđenog stanja veća od naseljenosti osnovnog stanja. U uvjetima inverzije naseljenosti stimulirana energija nadjača spontanu emisiju, te kod toga dolazi do pojačanja intenziteta svjetlosti, tj. laserske emisije. Fotoni koji su nastali procesom stimulirane emisije su potpuno jednaki, te zbog toga imamo koherentnost laserskog zračenja [27].



Slika 20. Prikaz procesa nastajanja laserskog zračenja [29]

5.2.1.2. Vrste lasera

Laseri se razlikuju po različitim laserskim aktivnim medijima u kojima se stvara lasersko zračenje i oni određuju osnovna svojstva emitiranog zračenja (npr. frekvenciju, snagu i tako dalje). Aktivni laserski medij može biti: plin, govorimo o plinskim laserima (He-Ne, Ar, Xe, CO_2, N_2), kristal (Ti:safir, Nd;YAG, itd.), organska boja, egzimerna molekula (KrF, ArF, XeCl) ili poluvodič (diodni, elektronski laseri). Kada govorimo o raspodjeli emitiranog zračenja u vremenu, lasere dijelimo na kontinuirane (laserska svjetlost je konstantna u vremenu) i pulsne (laserska svjetlost se periodički mijenja u vremenu) [27].

Danas u svakodnevnoj upotrebi su najčešće poluvodički (diodni) laseri. Oni emitiraju kontinuirano zračenje, obično malih snaga (do 100 mW), najčešće u crvenom i infracrvenom području. Kao aktivni medij koriste poluvodičku pločicu. Zbog masovne proizvodnje, jednostavne tehnologije izrade i niske cijene imaju veliku primjenu. Nastanak laserskog zračenja je rezultat rekombinacije elektrona i šupljina unutar poluvodiča kada se na njegove

krajeve dovede odgovarajući napon. Njihova glavna karakteristika je efikasna pretvorba električne u svjetlosnu energiju. Poluvodički laseri se danas koriste kao razni čitači, u laserskim printerima, kao laserski pokazivači, u instrumentima za mjerenje duljine i kosine, u telekomunikacijama i tako dalje. U laboratorijima i za potrebe istraživanja, kao i u znanstvene svrhe koriste se laseri s puno više mogućnosti, a također se svakim danom razvijaju novi i sve bolji laseri [27].

5.2.1.3. Pulsni rad lasera

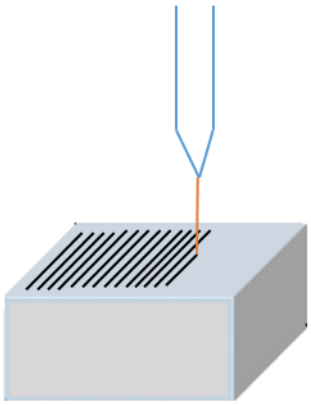
Pulsni rad lasera odnosi se na lasere kod kojih se laserska zraka pojavljuje u pulsevima nekog trajanja pri nekoj brzini ponavljanja. Ukoliko se koriste potpuno neprozirna zrcala, ona zarobljavaju lasersku zraku unutar rezonatora gdje se ona pojačava zahvaljujući stimuliranoj emisiji zračenja. Kada se jedno od zrcala periodički pomakne izvan optičkog puta lasera izlazi kratki puls intenzivnog laserskog zračenja. Postoje različite metode dobivanja takvog načina rada lasera, a laser korišten u radu koristi tzv. Q – prekidanje. Q – prekidanje (eng. *Q - switching*) je široko korištena laserska tehnika u kojoj dopuštamo laserskom pumpanju da postigne mnogo veću inverziju naseljenosti nego što je to uobičajeno, držeći šupljinu da oscilira uklanjanjem povratne veze šupljine ili povećavanjem gubitka šupljine unutar lasera. To se postiže efektom blokiranja ili uklanjanja jednog od krajnjih zrcala. Nakon što je razvijena velika inverzija, vraća se povratna informacija o šupljini lasera ili se prebacuje u njezinu uobičajeno veliku vrijednost koristeći metodu brze modulacije. Rezultat je vrlo kratak, intenzivan izboj laserske zrake koji potiskuje svu akumuliranu inverziju naseljenosti u jednom kratkom laserskom pulsu koji traje nekoliko desetaka nanosekundi. Postoje mnoge praktične primjene ove laserske tehnike, koje uključuju: lasersko rezanje i bušenje, te nelinearna optička ispitivanja, gdje je takav kratki, ali intenzivan laserski puls mnogo korisniji i učinkovitiji od iste količine laserske energije koja se distribuira kroz duže vrijeme [30].

5.2.2. Postupak laserskog graviranja

Lasersko graviranje uzoraka provedeno je u tvrtki Instrumentria d.d. na uređaju za lasersko graviranje Telesis ProStation FQ20 (slika 21.), te je korišten računalni program Merlin II LS. Tehnički podaci glave za označavanje prikazani su u tablici 2. Uvećana skica gravure

rađene na uzorcima prikazana je na slici 22. Korak između svake linije gravure iznosio je 0,005 mm. Svaka grupa uzoraka gravirana je drugačijim parametrima koji su prikazani u tablici 3. Gustoća i snaga lasera su za sve tri grupe bile jednake, dok se brzina kretanja laserske zrake mijenjala. Nakon toga uzorci su očišćeni kako bi se uklonile sve nečistoće i čestice nastale prilikom graviranja uzoraka. Korištena su sredstva naziva O2700 – Blago alkoholno sredstvo za čišćenje i odmašćivanje i Kombi 25 – Tekuće kiselo sredstvo za čišćenje i dezinficiranje procesne opreme.

Slika 21. Uređaj za lasersko graviranje



Slika 22. Prikaz laserskog graviranja linija na površinu uzoraka

Tablica 2. Tehnički podaci uređaja za lasersko graviranje

Tehnički podaci uređaja za lasersko graviranje:	
Laserska glava:	FQ20
Tip lasera:	Ytterbium Fiber Laser
Valna duljina:	1040 nm
Snaga lasera:	20 W
Način rada:	pulsirajuća zraka (Q-switched)
Životni vijek laserskog izvora:	> 100 000 sati
Leća fokalne duljine:	254 mm
Površina označavanja:	175 x 175 mm
Pozicioniranje i izoštravanje:	crvena dioda
Težina glave:	6,8 kg
Uvjeti rada:	temp.: 18-35 °C, rel. vlaga - nekondenzirajuće
Električno napajanje:	230 VAC / 50 Hz

Tablica 3. Parametri korišteni za lasersko graviranje

Uzorci	Parametri laserskog graviranja		
	Brzina, [mm/s]	Gustoća, [W/mm^2]	Snaga, [%]
Grupa I	1000	10	5
Grupa II	3000	10	5
Grupa III	5000	10	5

5.3. Mjerenje hrapavosti površine

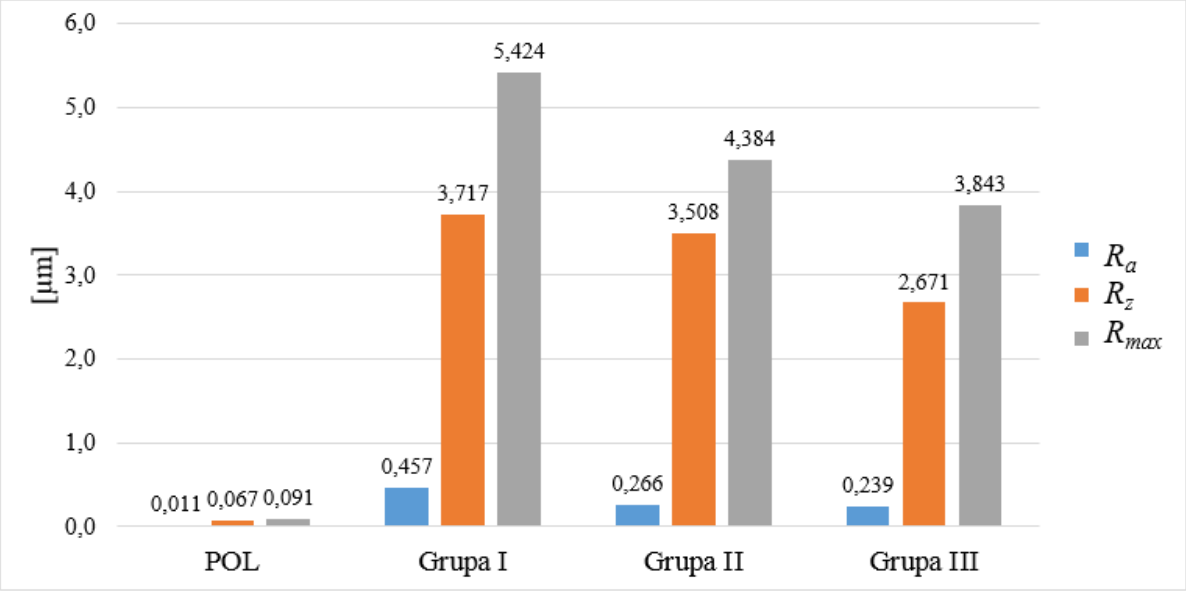
Mjerenje hrapavosti površina provedeno je u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu na elektroničko-mehaničkom uređaju s ticalom Perthometer S8P (slika 23.). Mjerenja su provedena u skladu sa zahtjevima normi: ISO 4287:1997, ISO 4288:1996 i ISO 3274:1996 [31, 32, 33]. Iz svake grupe uzoraka izmjeren je jedan uzorak uz 6 ponavljanja.

Slika 23. Perthometer S8P (Proizvođač: Feinprüf Perthen GmbH)

Podaci o hrapavosti prikazani su u tablici 4., te grafički na slikama 24. - 28. Izmjerene hrapavosti uzoraka nalaze se u prilogu.

Tablica 4. Rezultati mjerenja hrapavosti uzoraka prije i nakon laserskog graviranja

Uzorak	$\bar{x}$, [μm]			s, [μm]			R, [μm]		
	R_a	R_z	R_{max}	R_a	R_z	R_{max}	R_a	R_z	R_{max}
POL	0,011	0,067	0,091	0,002	0,013	0,021	0,008	0,044	0,062
Grupa I	0,457	3,717	5,424	0,044	0,676	1,188	0,126	1,654	2,708
Grupa II	0,266	3,508	4,384	0,083	1,022	0,991	0,208	2,872	2,968
Grupa III	0,239	2,671	3,843	0,035	0,502	0,707	0,087	1,115	1,863

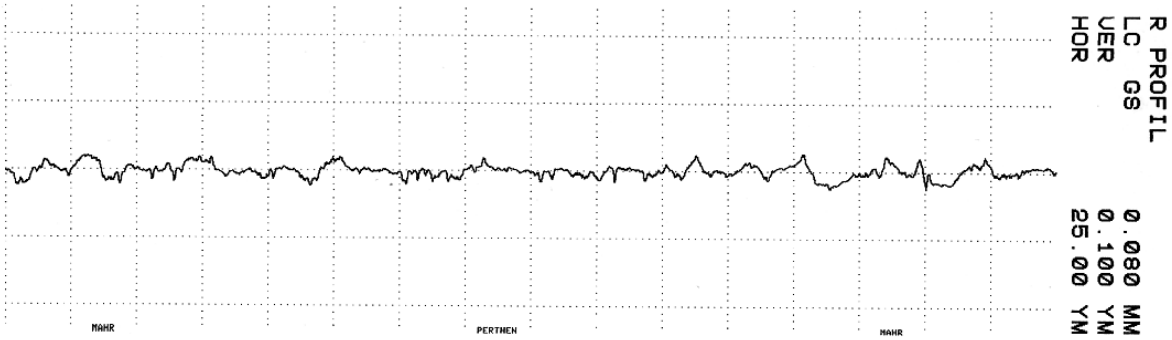


Slika 24. Grafički prikaz parametara hrapavosti (Ra , Rz, Rmax) legure Ti-6Al-4V za različite parametre laserskog graviranja

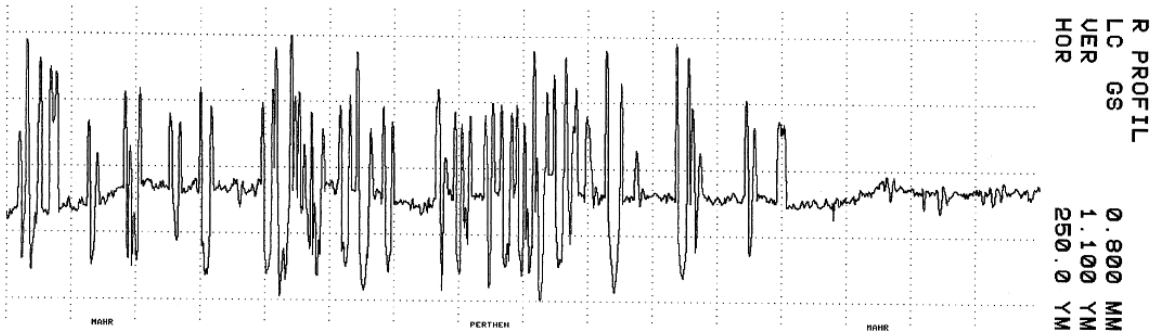
Gdje je:

- R - Raspon, razlika između najveće i najmanje izmjerene vrijednosti profila hrapavosti;
- R_a - Srednje aritmetičko odstupanje vrijednosti profila hrapavosti;
- R_{max} - Suma visine najvećeg vrha i najveće dubine dola profila hrapavosti unutar duljine vrednovanja;
- R_z - Suma visine najvećeg vrha i najveće dubine dola profila hrapavosti unutar referentne duljine;
- s - Procijenjeno standardno odstupanje;
- $\bar{x}$ - Aritmetička sredina mjerenja.

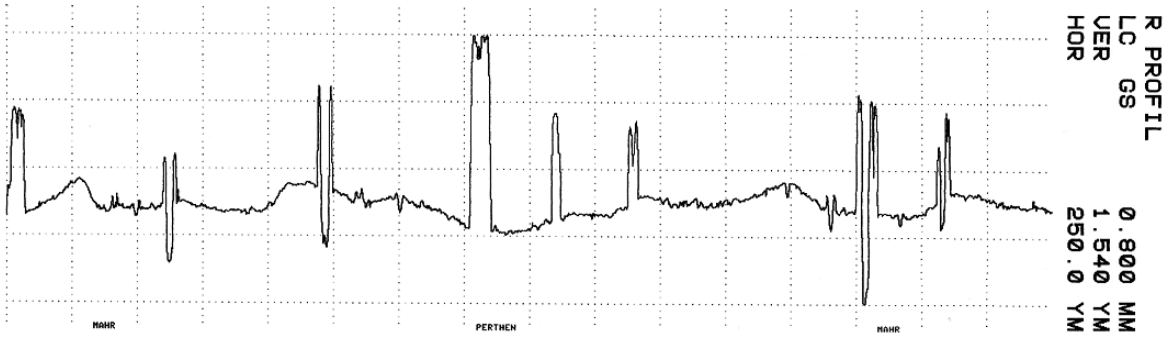
Iz rezultata ispitivanja vidi se da su kod uzoraka Grupe I svi parametri hrapavosti (R_a, R_z, R_{max}) najveći, dok su se s povećanjem brzine laserskog graviranja vrijednosti smanjivale, te uzorci Grupe III imaju manje vrijednosti parametara hrapavosti u usporedbi s uzorcima Grupe I. POL uzorak ima najmanje vrijednosti parametara hrapavosti budući da se radilo o mehaničkoj predobradi brušenjem i poliranjem. Profili hrapavosti prikazuju nejednoliku hrapavost za sve tri grupe uzoraka nakon laserskog graviranja.



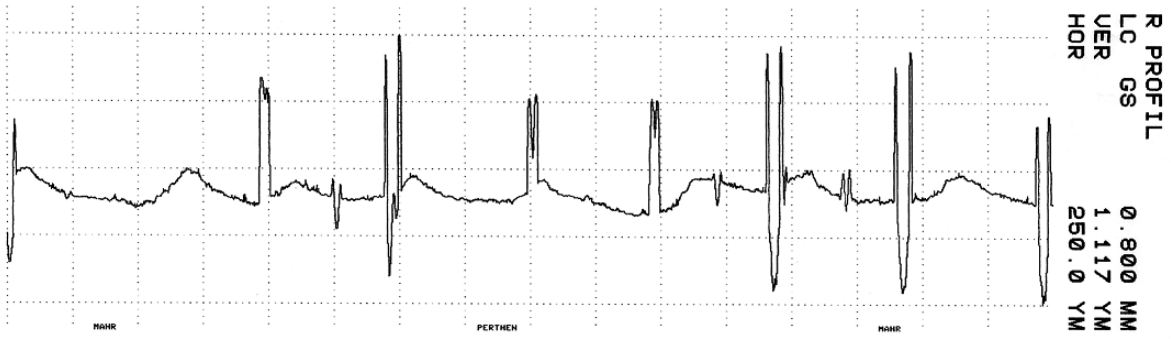
Slika 25. Profil hrapavosti površine POL uzorka Ti-6Al-4V legure



Slika 26. Profil hrapavosti površine uzorka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja za Grupu I



Slika 27. Profil hrapavosti površine uzorka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja za Grupu II

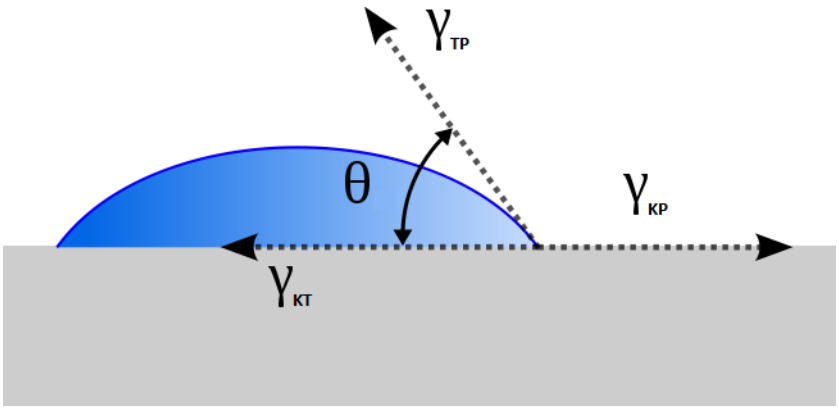


Slika 28. Profil hrapavosti površine uzorka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja za Grupu III

5.4. Ispitivanje kuta kvašenja

5.4.1. Općenito o kutu kvašenja

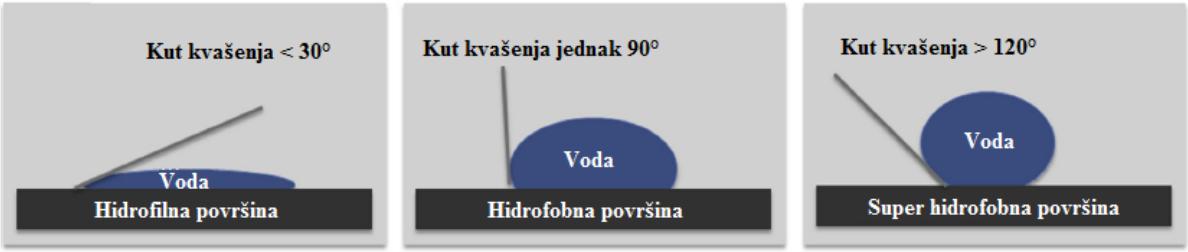
Kut kvašenja θ (slika 29.) je kut što ga zatvaraju ravnina površine krutog tijela ili granica krutog tijela i tekućine γ_{KT} i granica tekućine i plina γ_{TP}. Površina je hidrofobnija što je kut kvašenja veći, tj. tada je kvašenje površine određenom tekućinom manje. Što je kut kvašenja manji, površina je hidrofilnija [15].



Slika 29. Shema prikaza određivanja kuta kvašenja [34]

Ako se kut kvašenja između kapljice i površine kreće između 0° i 30°, te površine se smatraju visoko hidrofilnima. U svim slučajevima kod kojih se kut kvašenja kreće do 90° površine se smatraju hidrofilnima prema tom tekućem mediju, te je i kvašenje tih površina dobro. Kada kut kvašenja prelazi vrijednosti od 90°, takve površine se smatraju hidrofobnima i

tom slučaju je kvašenje nepotpuno. Pri vrijednostima kuta kvašenja od 180° kvašenje potpuno izostaje (slika 24.) [15].



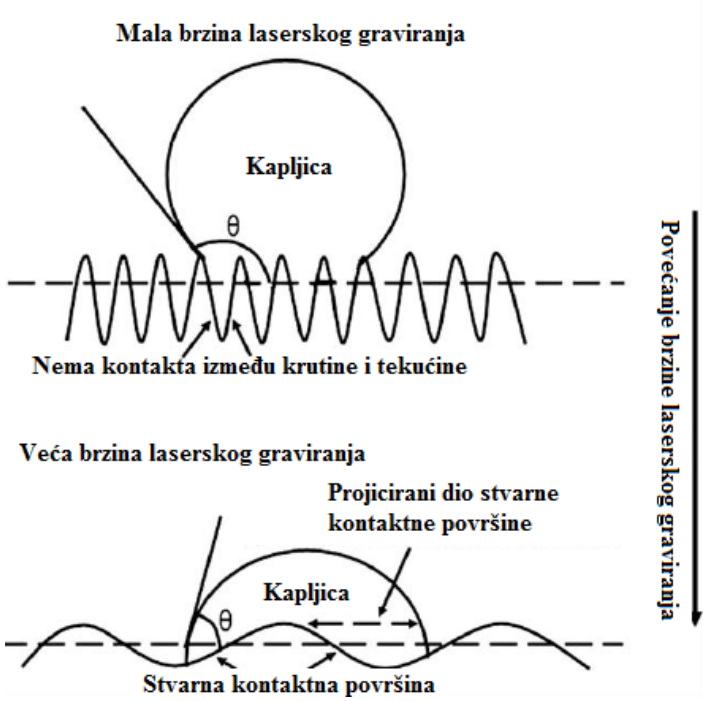
Slika 30. Shematski prikaz kutova kvašenja u slučaju različitih vrsta površina [35]

Kada se implantat ugradi u ljudsko tijelo njegov prvi kontakt je s krvlju koja je najviše sastavljena od vode. Na različitim površinama raspoređivanje kapljica ima drugačiji oblik, a to ovisi o karakteristici kvašenja pojedine površine. Hidrofilne površine omogućuju nepromjenjivo raspoređivanje sloja neke tekućine, a kod hidrofobnih površina vezanje te tekućine je otežano i one ostaju raspoređene kao zasebne kapljice. Sve to važno je za stvaranje biološkog sloja tekućina koje omogućuje proteinima da se smjeste na površinu implantata. Taj mehanizam spajanja različitih vrsta proteina s površinom omogućuje dobru oseointegraciju, odnosno dobro spajanje implantata s kosti i ostalim tkivima u tijelu. Ne može se utvrditi da li su za potrebe oseointegracije bolje hidrofilne površine, jer i proteini imaju svoje hidrofobne i hidrofilne segmente. Ovisno da li se radi o hidrofobnim odnosno hidrofilnim površinama, proteini će se vezati svojim hidrofobnim odnosno hidrofilnim segmentima. Određivanjem kuta kvašenja (kontaktnog kuta) na nekoj površini se zapravo detektira slobodna površinska energija te površine. U slučaju kada je kut kvašenja veći, manja je slobodna površinska energija implantata [15].

Mjerenje kuta kvašenja koristi se u proučavanju površinske energije, procesu kvašenja i adheziji materijala niske površinske energije. Površinska svojstva materijala povezana su kemijskim vezama koje su prisutne na površini. Vrlo važno svojstvo površine je njegovo kvašenje, odnosno kako neka tekućina djeluje s površinom. Površinska napetost je temeljni parametar krutine i izravno ovisi o vezama sila i ta površinska napetost određuje adsorpciju tvari na krutinu. Proces kvašenja možemo interpretirati pomoću sila kohezije i adhezije. Za kapljicu tekućine s visokom površinskom napetošću koja se nalazi na čvrstoj površini niske površinske energije, sile privlačenja između molekula tekućine jače su od sila privlačenja

između molekula tekućine i atoma u krutini i zbog toga tekućina tvori kap i postoji veća vrijednost kuta kvašenja. Međutim ako se površinska napetost tekućine spusti ili se poveća površinska slobodna energija krute tvari, sile privlačenja između molekula tekućine i atoma u krutini postaje veća od sila privlačenja između tekućina, te se molekule tekućine počinju širiti po čvrstoj površini. Drugim riječima što je niža površinska napetost tekućine ili veća površinska energija krute tvari, to će biti bolji proces kvašenja [35].

Slika 31. prikazuje kako omjer vrhova amplitude i valne duljine mijenja kut kvašenja. Kod većeg omjera kut kvašenja je veći, kvašenje površine je manje, te je ona hidrofobnija. U suprotnom slučaju, kod nižeg omjera vrhova amplitude i valne duljine, manji su i kutovi kvašenja te je površina hidrofilnija [36].

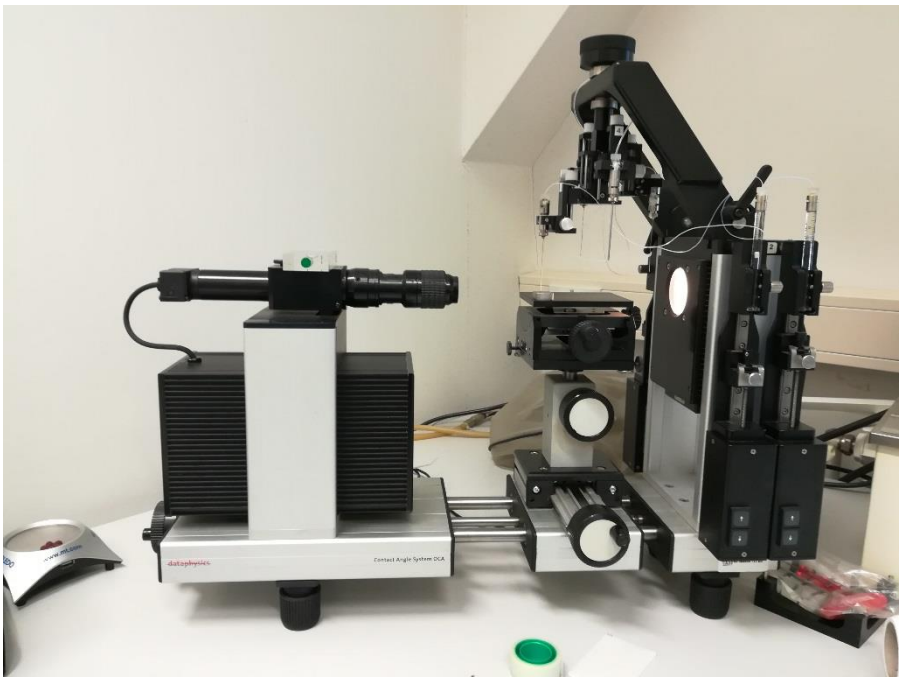


Slika 31. Utjecaj omjera amplitude i valne duljine na kut kvašenja površine [36]

5.4.2. Postupak mjerenja kuta kvašenja

Mjerenje kuta kvašenja provedeno je na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Za mjerenje je korišten goniometar Dataphysics Contact Angle System OCA (slika 32.). Goniometar je uređaj za mjerenje kontaktnog kuta s različitim testnim kapljevinama na različitim supstratima (najčešće krutim). Prva faza ispitivanja je čišćenje, koje se provodi acetonom ili alkoholom. Kap vode volumena 1 μl ispuštena je na supstrat pomoću sustava za injektiranje, brzinom ispuštanja od 2

µl/s. Postolje s uzorkom se mehanički podigne prema kapljici, te se ona razlije po uzorku. Nakon uspostavljene ravnoteže (10 sekundi), računalno se definiraju bazne linije, ocrtaju se konture i izmjeri se vrijednost kontaktnog kuta koji kapljica zatvara s uzorkom.



Slika 32. Uređaj za mjerenje kuta kvašenja Dataphysics Contact Angle System OCA

5.4.3. Rezultati mjerenja kuta kvašenja

Mjerenja su provedena u dva smjera: u smjeru linija graviranja (10 ponavljanja) i okomito na smjer linija graviranja (5 ponavljanja). U tablicama 5. do 13. su prikazani rezultati za svaku grupu uzoraka.

Tablica 5. Rezultati mjerenja kuta kvašenja POL uzorka Ti-6Al-4V legure

Uzorak: POL			
	Kut kvašenja θ, [°]		
Mjerenje broj	Lijeva strana	Desna strana	Srednja vrijednost
1	70,80	69,44	70,12
2	67,79	69,85	68,82
3	66,68	65,60	66,14
4	72,14	72,13	72,13
5	72,58	72,37	72,47
6	75,81	75,27	75,54
7	73,21	72,47	72,84
8	67,50	68,86	68,18
9	71,52	70,58	71,05
10	75,26	75,39	75,32
$\bar{x}$	71,33	71,20	71,26
s	3,17	2,98	3,03

Tablica 6. Rezultati mjerenja kuta kvašenja u smjeru linija graviranja za Grupu I uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja

Uzorak: Grupa I			
Smjer snimanja	U smjeru linija graviranja		
	Kut kvašenja θ, [°]		
Mjerenje broj	Lijeva strana	Desna strana	Srednja vrijednost
1	49,96	50,95	50,46
2	48,36	44,95	46,65
3	45,64	46,66	46,15
4	42,26	42,75	42,50
5	54,68	53,35	54,02
6	52,29	54,22	53,25
7	53,86	52,91	53,39
8	66,39	64,46	65,43
9	49,37	47,13	48,25
10	54,57	53,89	54,23
$\bar{x}$	51,74	51,13	51,43
s	6,53	6,21	6,32

Tablica 7. Rezultati mjerenja kuta kvašenja okomito na linije graviranja za Grupu I uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja

Uzorak: Grupa I			
Smjer snimanja	Okomit na linije graviranja		
	Kut kvašenja θ, [°]		
Mjerenje broj	Lijeva strana	Desna strana	Srednja vrijednost
1	67,95	66,19	67,07
2	80,76	81,36	81,06
3	76,14	77,85	77,00
4	72,15	68,54	70,35
5	76,17	76,48	76,33
6	68,62	68,53	68,58
$\bar{x}$	73,63	73,16	73,40
s	4,96	6,19	5,53

Tablica 8. Rezultati mjerenja kuta kvašenja u smjeru linija graviranja za Grupu II uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja

Uzorak: Grupa II			
Smjer snimanja	U smjeru linija graviranja		
	Kut kvašenja θ, [°]		
Mjerenje broj	Lijeva strana	Desna strana	Srednja vrijednost
1	44,65	44,38	44,52
2	36,84	38,74	37,79
3	41,56	39,87	40,72
4	42,96	35,36	39,16
5	41,68	36,00	38,84
6	37,11	41,88	39,50
7	36,85	37,45	37,15
8	37,13	39,03	38,08
9	40,39	46,11	43,25
10	49,48	49,51	49,49
$\bar{x}$	40,87	40,83	40,85
s	4,15	4,60	3,85

Tablica 9. Rezultati mjerenja kuta kvašenja okomito na linije graviranja za Grupu II uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja

Uzorak: Grupa II			
Smjer snimanja	Okomit na linije graviranja		
	Kut kvašenja θ, [°]		
Mjerenje broj	Lijeva strana	Desna strana	Srednja vrijednost
1	63,97	64,90	64,43
2	65,37	66,45	65,91
3	61,61	61,07	61,34
4	68,96	68,86	68,91
5	68,51	68,73	68,62
$\bar{x}$	65,68	66,00	65,84
s	3,10	3,22	3,14

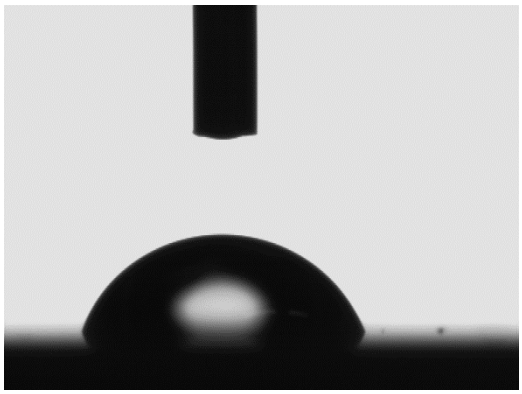
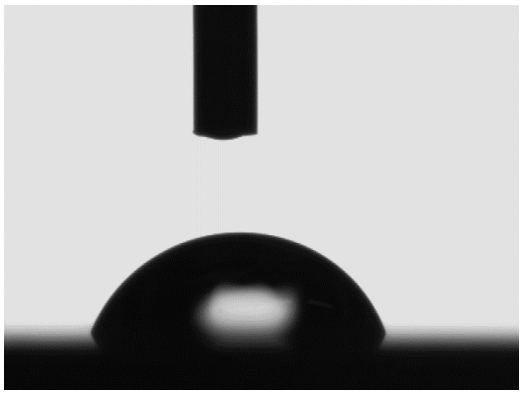
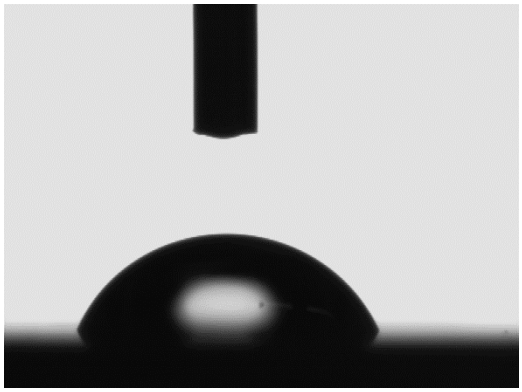
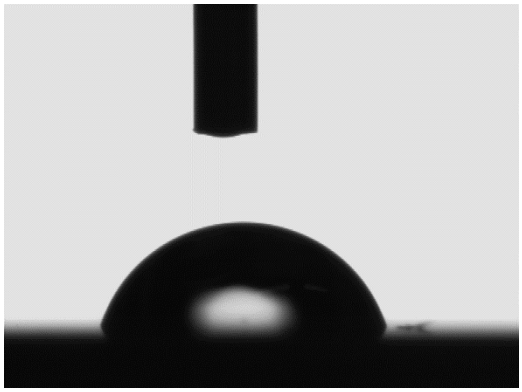
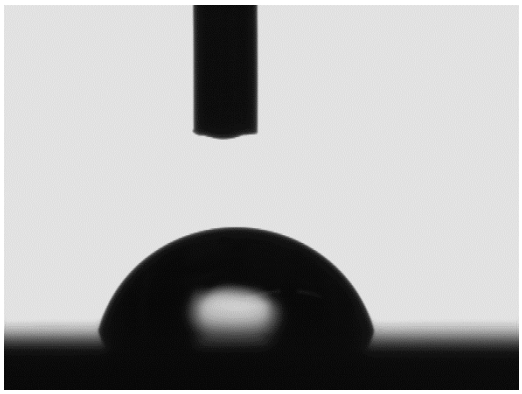
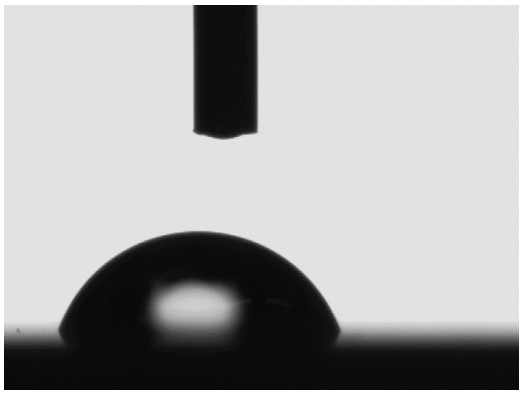
Tablica 10. Rezultati mjerenja kuta kvašenja u smjeru linija graviranja za Grupu III uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja

Uzorak: Grupa III			
Smjer snimanja	U smjeru linija graviranja		
	Kut kvašenja θ, [°]		
Mjerenje broj	Lijeva strana	Desna strana	Srednja vrijednost
1	36,43	36,16	36,30
2	31,30	30,25	30,77
3	35,87	35,56	35,72
4	38,07	40,80	39,43
5	34,58	38,21	36,40
6	36,63	34,14	35,38
7	32,17	31,86	32,01
8	45,70	47,42	46,56
9	42,73	43,98	43,36
10	42,47	49,42	45,94
11	32,06	39,90	35,98
$\bar{x}$	37,09	38,88	37,99
s	4,77	6,16	5,26

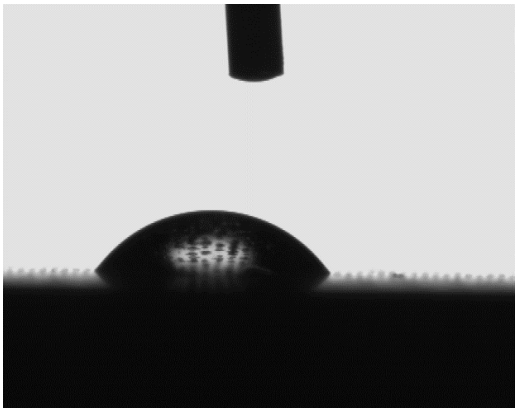
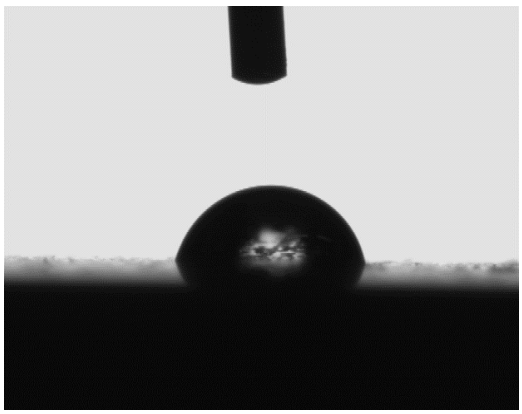
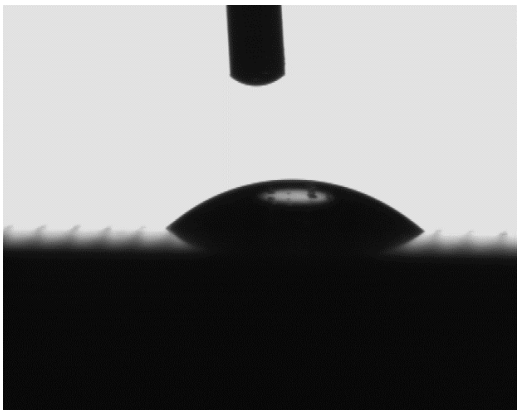
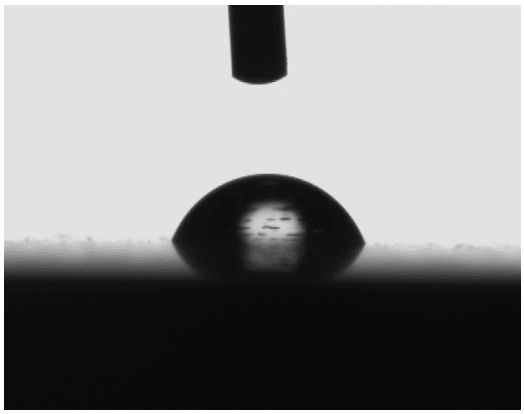
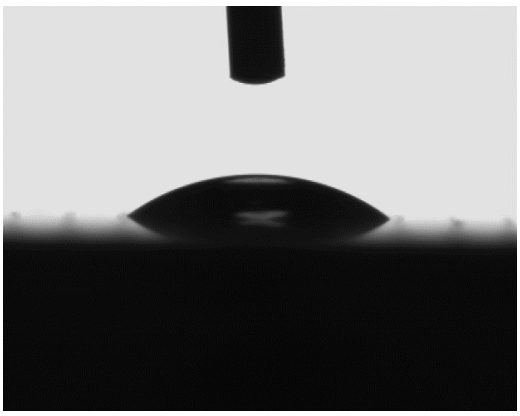
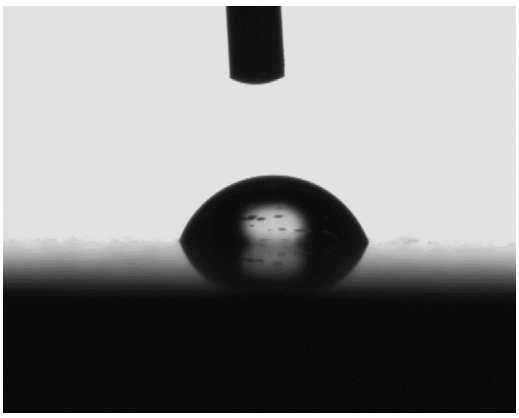
Tablica 11. Rezultati mjerenja kuta kvašenja okomito na linije graviranja za Grupu III uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja

Uzorak: Grupa III			
Smjer snimanja	Okomit na linije graviranja		
	Kut kvašenja θ, [°]		
Mjerenje broj	Lijeva strana	Desna strana	Srednja vrijednost
1	67,03	68,65	67,84
2	63,60	64,55	64,08
3	63,63	63,47	63,55
4	69,81	71,07	70,44
5	69,24	69,47	69,35
$\bar{x}$	66,66	67,44	67,05
s	2,97	3,27	3,10

Tablica 12. Slike kutova kvašenja za POL uzorak Ti-6Al-4V legure

Uzorak: POL	
	
	
	

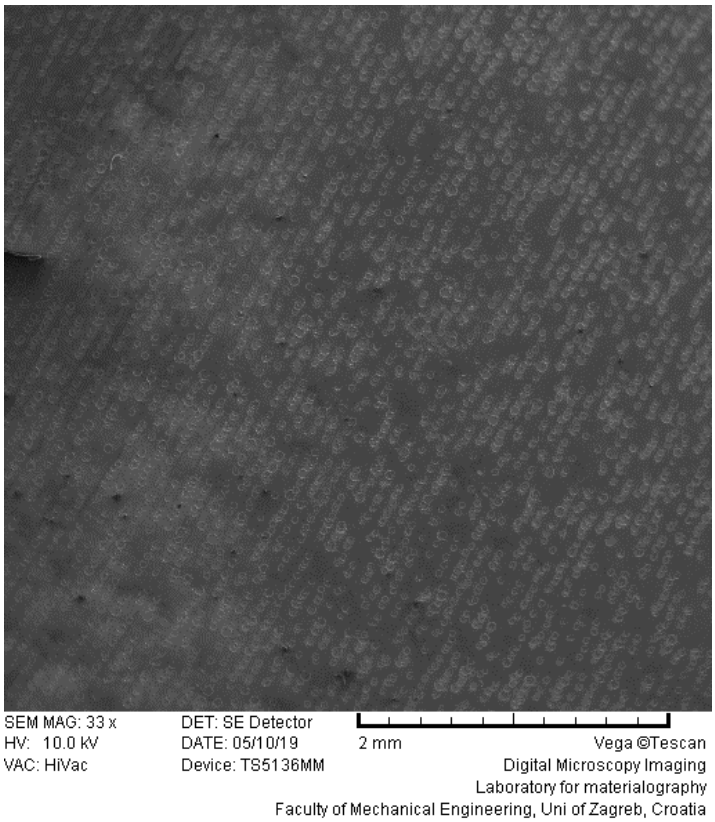
Tablica 13. Usporedba kvašenja površina uzoraka Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja za sve tri grupe

Grupa	Smjer	
	Usmjereno	Okomito
I		
	Usmjereno	Okomito
II		
	Usmjereno	Okomito
III		

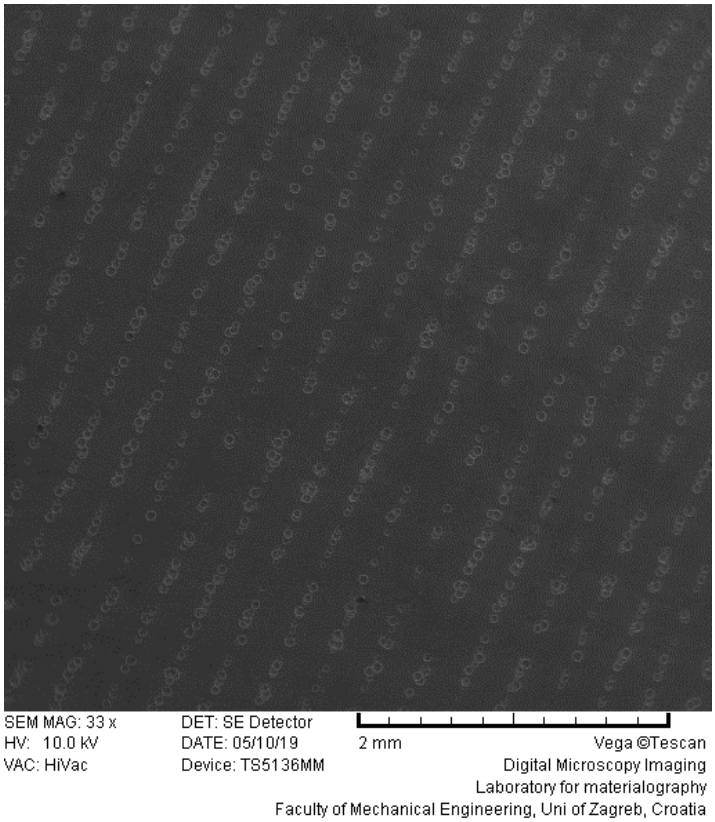
Kut kvašenja kada je smjer ispitivanja u smjeru linija laserskog graviranja u rasponu je od 37,99° do 51,43°, dok je kod smjera okomito na linije od 65,84° do 73,40°. Kako je granica za hidrofilnost površine manja od 90°, površine dobivene laserskim graviranjem u oba smjera pokazuju hidrofilnost. Analizom rezultata kuta kvašenja uočava se da su vrijednosti kutova niže u smjeru linija laserskog graviranja od smjera okomito na linije laserskog graviranja i zbog toga pokazuju veću hidrofilnost. Kut kvašenja POL uzorka, odnosno brušenog i poliranog stanja površine je 71,26°, te pokazuje nižu hidrofilnost.

5.5. SEM analiza uzoraka

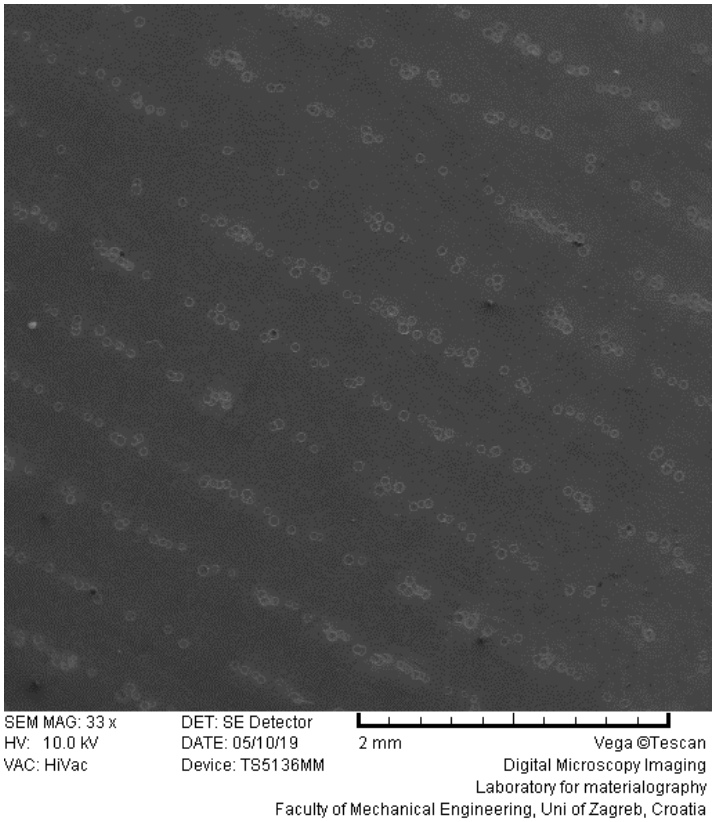
Površine uzoraka nakon laserskog graviranja analizirane su na skenirajućem elektronskom mikroskopu Tescan Vega 5136 mm u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 33. SEM snimka površine uzorka Grupe I Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja



Slika 34. SEM snimka površine uzorka Grupe II Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja



Slika 35. SEM snimka površine uzorka Grupe III Ti-6Al-4V legure nakon laserskog graviranja

Analiza SEM slika jasno pokazuje isprekidanost linija graviranja nakon postupka laserskog graviranja. Razlog takve površine je pulsni način rada lasera kod kojeg laserska zraka nije kontinuirana u vremenu (opisan u poglavlju 5.2.1.3.). Jasno se vidi razlika u brzini lasera Grupe I kada je brzina bila 1000 mm/s u odnosu na Grupu III kada je brzina bila 5000 mm/s. Na pojedinim mjestima krateri se neravnomjerno preklapaju, te ne prate ravnu liniju gravure.

Kada se usporede rezultati SEM analize površina, kutovi kvašenja i rezultati hrapavosti zaključuje se sljedeće:

- Iz analize SEM snimka kod uzoraka Grupe I vide se najgušće raspoređeni krateri, te su zbog toga parametri hrapavosti najveći, pa je i najveći omjer amplitude i valne duljine što se vidi iz profila hrapavosti. Kako je objašnjeno u poglavlju 5.4.1. i iz slike 31. vidi se da takav veliki omjer tih dviju veličina daje veći kut kvašenja.
- Povećanjem brzine laserskog graviranja kod uzoraka Grupe III vidljivi su rjeđe raspoređeni krateri obzirom da se radi o pulsnom načinu rada lasera. Parametri hrapavosti kod te grupe su manji jer ima više poliranog stanja površine. Iz profila hrapavosti vide se manji omjer amplitude i valne duljine, pa je kut kvašenja manji i u tom slučaju imamo bolju hidrofilnost površine.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja: mjerenja hrapavosti površine, kuta kvašenja i SEM snimaka uzoraka nakon laserskog graviranja površine Ti-6Al-4V različitim parametrima lasera može se zaključiti sljedeće:

- Povećanjem brzine laserskog graviranja smanjuju se parametri hrapavosti, najmanje parametre hrapavosti imaju uzorci Grupe III.
- Mjerenjem kuta kvašenja uzoraka u oba smjera laserskog graviranja površine pokazuju hidrofilnost. Povećanjem brzine laserskog graviranja hidrofilnost površina se poboljšava.
- Analiza SEM snimka pokazuje pulsni rad lasera i neravnomjerno preklapanje kratera.

LITERATURA

[1] Leyens C., Peters M.: Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & CO., 2003.

[2] ASM Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Volume 2, ASM, Ohio, 1990.

[3] Ćorić D.: Posebni metalni materijali - III. dio, Nastavna literatura FSB, Zagreb, 2017.

[4] Ćorić D., Filetin T.: Materijali u zrakoplovstvu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.

[5] Campbell F. C.: Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials, Elsevier, 2006.

[6] Ariyasu N., Inagaki I., Shirai Y., Takechi T.; Application and Features of Titanium for the Aerosapce Industry, Nippon steel & sumitomo metal technical report No. 106, July 2014. https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nssmc/pdf/106-05.pdf (preuzeto 01.05.2019.)

[7] https://www.naval-technology.com/features/feature-the-worlds-biggest-submarines/ (preuzeto 10.05.2019.)

[8] https://www.amt-advanced-materials-technology.com/applications/automotive-titanium-engine/ (preuzeto 10.05.2019.)

[9] https://www.akrapovic.com/en/car/product/20477/Mercedes-AMG/E-63-E-63-S-W213/2018/Evolution-Line-Titanium?brandId=25&modelId=950&yearId=5106

[10] https://szkocki.pl/glasgow-science-centre/ (preuzeto 10.05.2019.)

[11] http://metalpedia.asianmetal.com/metal/titanium/application.shtml (preuzeto 11.5.2019.)

[12] Park J., Lakes R.S.: Biomaterials, An introduction, Springer, 2010.

[13] Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K.: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, Progress sin Materials Science 54, 2009.

[14] Sáenz de Viteri V., Fuentes E.: Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials, Tribology - Fundamentals and Advancements, 2013.

[15] Kumić I.: Novi postupak difuzijskog modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2016.

[16] Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R., Mayers M.A.: Biomedical Applications of Titanium and its Alloys, Biological Materials Science, JOM, 2008.

[17] https://www.marle.fr/en/ (preuzeto 11.05.2019.)

[18] http://implant.com.bd/machined.html (preuzeto 27.05.2019.)

[19] Pratap T., Patra K.: Mechanical micro-texturing of Ti-6Al-4V surfaces for improved wettability and bio-tribological performances. Sct, 2017.

[20] Bhaduria D., Batal A., Dimov S.S, Zhang Z., Dong H., Fallqvist M., M'Saoubi R.: On design and tribological behaviour of laser textured surfaces, Elsevier, 2017.

[21] Fatema H.Rajab, Christopher M.Liauw, Paul S.Benson, Lin Li, Kathryn A.Whitehead, Production of hybrid macro/micro/nano surface structures on Ti6Al4V surfaces by picosecond laser surface texturing and their antifouling characteristics, Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, Elsevier, 2017.

[22] Tavakoli, J., Khosroshahi M.E.: Surface morphology characterization of laser-induced titanium implants: lesson to enhance osseointegration process, Biomedical Engineering Letters, Vol.: 8, Springer, 2018.

[23] Fiorucci M.P., López A.J., Ramil A.: Multi-scale characterization of topographic modifications on metallic biomaterials induced by nanosecond Nd:YVO4 laser structuring, Precision Engineering, Vol.: 53, Elsevier, 2018.

[24] Curd M.L.Bollenl, Lambrechts P., Quirynen M.: Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: A review of the literature, Dental Materials. Vol.: 13, Elsevier, 1997.

[25] Xu Y., Li Z., Zhang G., Wang G., Zeng Z., Wang C., Wang C., Zhao S., Zhang Y., Ren T.: Electrochemical corrosion and anisotropic tribological properties of bioinspired hierarchical morphologies on Ti-6Al-4V fabricated by laser texturing, Tribology International, 2019.

[26] Mukherjee S., Dhara S., Saha P.: Enhancing the biocompatibility of Ti6Al4V implants by laser surface microtexturing: an in vitro study, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol.: 76, Springer, 2015.

[27] Ban T.: Laseri u znanosti i tehnologiji, Institut za fiziku, Zagreb, 2008.; https://www.azoo.hr/images/stories/dokumenti/Laseri.pdf (preuzeto 27.05.2019.)

[28] https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/328e6b83-2f18-4402-aaea-a296f9b276f7/html/14444_Razlaganje_svjetlosti_na_boje.html (preuzeto 28.05.2019.)

[29] https://science.howstuffworks.com/laser6.htm (preuzeto 28.05.2019.)

[30] Siegman A.E.: Lasers, University Science Books, California, 1986.

[31] ISO 4287:1997 Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method — Terms, definitions and surface texture parameters

[32] ISO 4288:1996 Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method — Rules and procedures for the assessment of surface texture

[33] ISO 3274:1996 Geometrical Product Specifications (GPS) — Surfacetexture: Profile method — Nominal characteristics of contact (stylus) instruments

[34] https://www.mathworks.com/matlabcentral/answers/89261-measuring-the-contact-angle-of-droplet (preuzeto 01.06.2019.)

[35] Giridhar G., Manepalli R.K.N.R., Apparao G.: Chapter 8 - Contact Angle Measurement Techniques for Nanomaterials, Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, Elsevier, 2017.

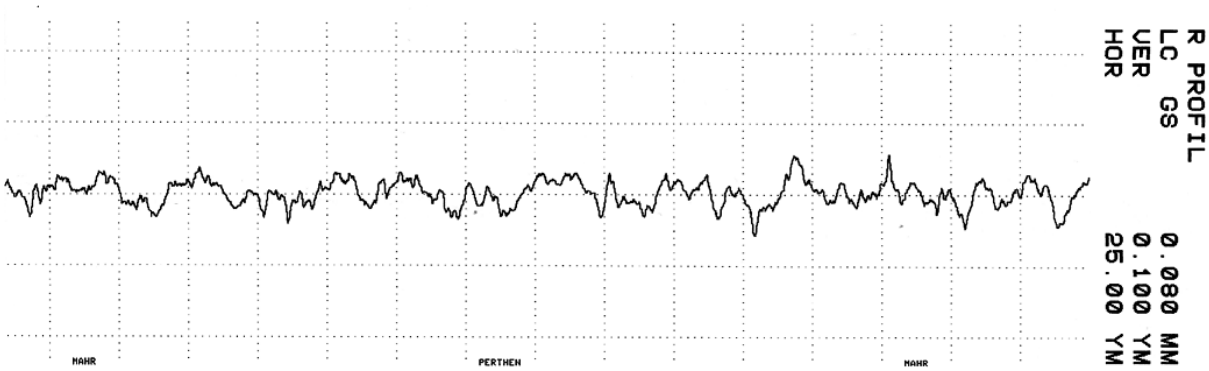
[36] Paital S.R., Dahotre N.B.: Wettability and kinetics of hydroxyapatite precipitation on a laser-textured Ca–P bioceramic coating, Acta Biomaterialia, Vol.: 5, Elsevier, 2009.

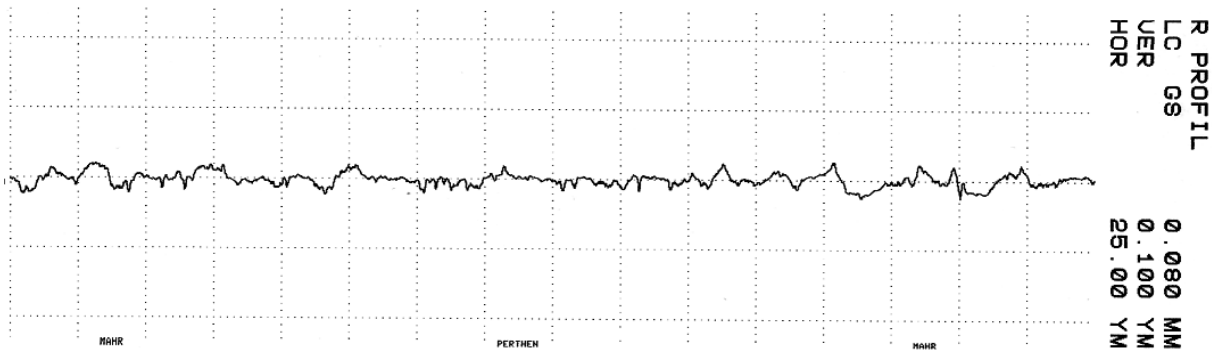
PRILOZI

perthometer S8P 4.5

Mahr Perthen LT 0.560 MM LM 0.400 MM VB 12.50 YM	LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB	OBJEKT:S.JAKOVLJEVIC 3A NR.:8.5.2019. NAME:G.BARSIC MESS.-NR.: 8 T2 RHT 6-50 50 14

KENNWERT			STATISTIK N = 8						
	LC GS 0.080 MM		X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	0.091	0.021	0.062	0.113	0.051		
2	RZ	YM	0.067	0.013	0.044	0.088	0.043		
3	RA	YM	0.011	0.002	0.008	0.014	0.007		
4	RP	YM	0.048	0.012	0.037	0.064	0.027		
5	RPM	YM	0.034	0.006	0.018	0.040	0.022		
6	WT	YM	0.089	0.056	0.161	0.196	0.035		
7	RT	YM	0.094	0.021	0.062	0.113	0.051		
8	PT	YM	0.148	0.053	0.155	0.233	0.079		



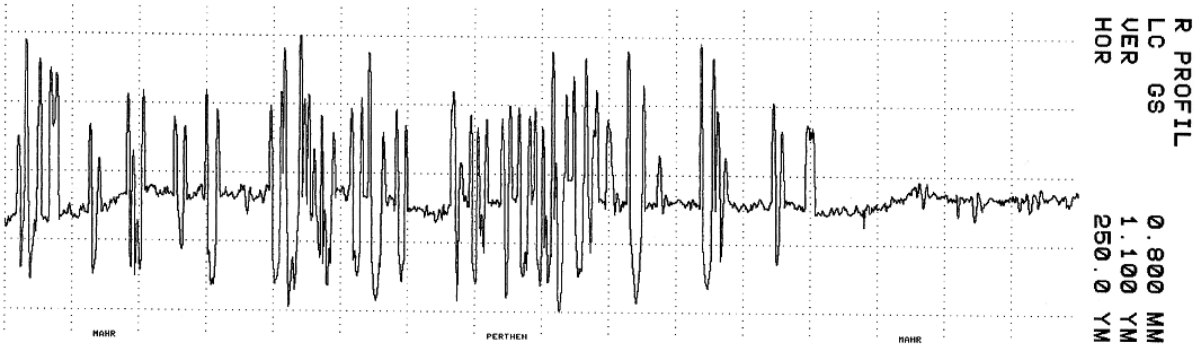


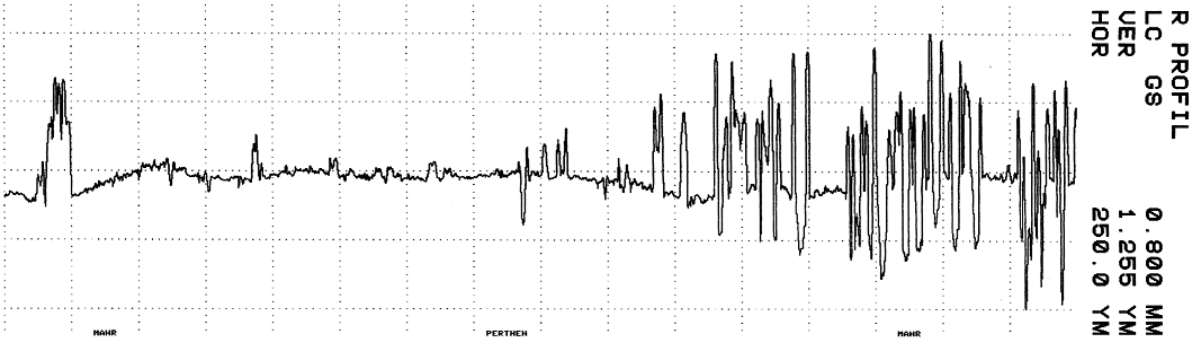
Slika 36. Profil hrapavosti i parametri POL uzorka nakon predobrade brušenjem i poliranjem

perthometer S8P 4.5

Mahr Perthen LT 5.600 MM LM 4.000 MM VB 12.50 YM	LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB	OBJEKT:UZORAK 2 NR.:13.5.2019. NAME:G.BARSIC MESS.-NR.: 6 T1 RHT 6-50 50 6

KENNWERT			STATISTIK N = 6						
	LC GS 0.800 MM		X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	5.424	1.188	2.708	7.003	4.295		
2	RZ	YM	3.717	0.676	1.654	4.417	2.763		
3	RA	YM	0.457	0.044	0.126	0.519	0.393		
4	RP	YM	2.760	0.394	0.980	3.281	2.301		
5	RPM	YM	2.024	0.272	0.684	2.294	1.610		
6	WT	YM	1.350	0.438	1.153	2.019	0.866		
7	RT	YM	5.501	1.249	2.988	7.282	4.295		
8	PT	YM	5.948	1.147	3.293	7.627	4.334		



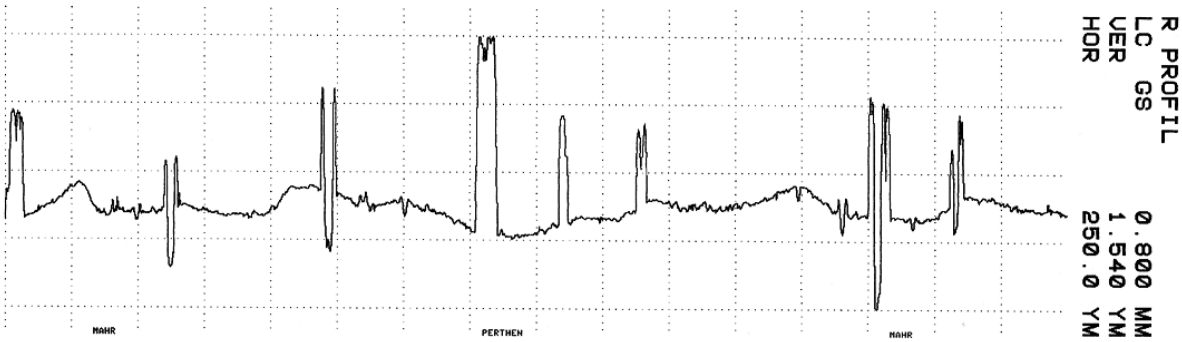


Slika 37. Profil hrapavosti i parametri uzorka Grupe I nakon laserskog graviranja

perthometer S8P 4.5

Mahr Perthen LT 5.600 MM LM 4.000 MM VB 12.50 YM	LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB	OBJEKT:UZORAK 1C NR.:13.5.2019. NAME:G.BARSIC MESS.-NR.: 6 T1 RHT 6-50 50 6

KENNWERT			STATISTIK N = 6						
	LC GS	0.800 MM	X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	4.384	0.991	2.968	5.980	3.012		
2	RZ	YM	3.508	1.022	2.872	5.326	2.454		
3	RA	YM	0.266	0.083	0.208	0.409	0.201		
4	RP	YM	2.665	0.765	1.904	3.740	1.836		
5	RPM	YM	2.019	0.520	1.266	2.746	1.480		
6	WT	YM	1.335	0.887	2.485	3.004	0.520		
7	RT	YM	4.932	1.356	3.336	7.046	3.709		
8	PT	YM	5.549	1.747	4.034	8.160	4.127		

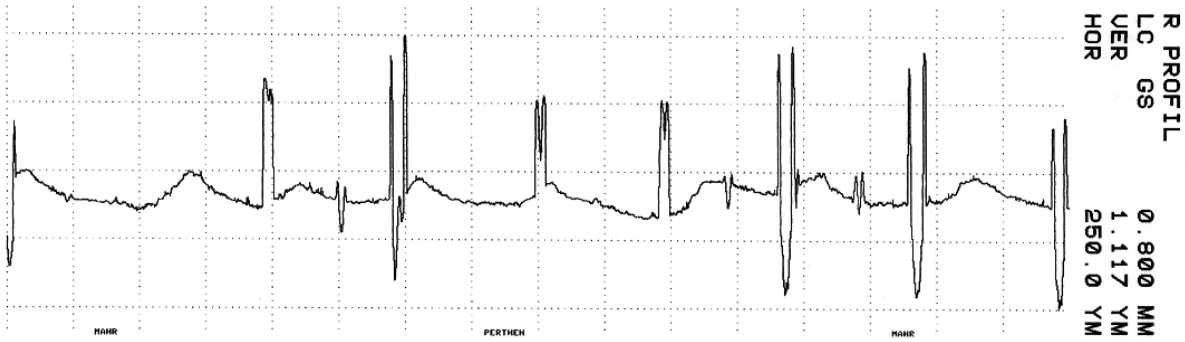


Slika 38. Profil hrapavosti i parametri uzorka Grupe II nakon laserskog graviranja

perthometer S8P 4.5

Mahr Perthen LT 5.600 MM LM 4.000 MM VB 12.50 YM	LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB	OBJEKT:UZORAK 3A NR.:13.5.2019. NAME:G.BARSIC MESS.-NR.: 6 T1 RHT 6-50 50 6

KENNWERT			STATISTIK N = 6						
	LC GS 0.800 MM		X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	3.843	0.707	1.863	4.618	2.755		
2	RZ	YM	2.671	0.502	1.115	3.329	2.214		
3	RA	YM	0.239	0.035	0.087	0.295	0.208		
4	RP	YM	2.647	0.334	0.937	2.964	2.027		
5	RPM	YM	1.787	0.463	1.050	2.286	1.236		
6	WT	YM	1.483	0.559	1.624	2.516	0.892		
7	RT	YM	4.305	0.316	0.911	4.618	3.707		
8	PT	YM	4.609	0.388	1.104	4.961	3.857		



Slika 39. Profil hrapavosti i parametri uzorka Grupe III nakon laserskog graviranja

Result Report

Test Name : CA-measurement
Sample Name: CA-measurement
Device Used : DataPhysics OCA - Series
Software Used : SCA20 Version 4.1.17 build 1024
Customer Name : Gonimetar
Operator Name : Gonimetar
Remarks : Gonimetar

Run-No		Drop	CM	T[mN/m]	CA(M)[°]	ixel/mm]	Sur.	T[°C]	Age[ms]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	6.51	Water	E	0.00	70.12	61.96	Air	20.00	45375.00	70.80	69.44
2	5.88	Water	E	0.00	68.82	61.96	Air	20.00	49421.00	67.79	69.85
3	5.77	Water	E	0.00	66.14	61.96	Air	20.00	22375.00	66.68	65.60
4	5.85	Water	E	0.00	72.13	61.96	Air	20.00	30531.00	72.14	72.13
5	6.27	Water	E	0.00	72.47	61.96	Air	20.00	04218.00	72.58	72.37
6	6.38	Water	E	0.00	75.54	61.96	Air	20.00	45250.00	75.81	75.27
7	6.30	Water	E	0.00	72.84	61.96	Air	20.00	20375.00	73.21	72.47
8	5.92	Water	E	0.00	68.18	61.96	Air	20.00	71093.00	67.50	68.86
9	6.36	Water	E	0.00	71.05	61.96	Air	20.00	17046.00	71.52	70.58
10	6.06	Water	E	0.00	75.32	61.96	Air	20.00	39359.00	75.26	75.39

Abbreviations and units used in the list: CA = contact angle [°]; [M] = mean value; [L] = left side; [R] = right side; Vol = volume [µl]; d = density [g/cm³]; BD = drop base diameter [mm]; S = surface area [mm²]; Age = drop age [ms]; T = temperature [°C]; Mag = magnification [pixels/mm] Err = fitting error [µm]; Beta = drop shape parameter beta; CM = calculation method (L = Laplace, E = Ellipse, C = Circle, T = Tangent); Type = drop type (PD = pendant drop, SD = sessile drop)Drop = drop phase; Sur. = Surrounding phase; Solid = solid phase

Data-File: G:\SANJA FSB\0.ref
SCA20 (Version 4.1.17), DataPhysics Instruments GmbH, 2004

06/13/19 13:44:44
Page 1 of 2

Slika 40. Rezultati kuta kvašenja POL uzorka nakon predobrade brušenjem i poliranjem

Result Report

Test Name : CA-measurement
Sample Name: CA-measurement
Device Used : DataPhysics OCA - Series
Software Used : SCA20 Version 4.1.17 build 1024
Customer Name : Gonimetar
Operator Name : Gonimetar
Remarks : Gonimetar

Run-No		Drop	CM	T[mN/m]	CA(M)[°]	ixel/mm]	Sur.	T[°C]	Age[ms]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	15.13	Water	E	0.00	50.46	29.00	Air	20.00	11891.00	49.96	50.95
2	20.08	Water	E	0.00	46.65	29.00	Air	20.00	92203.00	48.36	44.95
3	24.40	Water	E	0.00	46.15	29.00	Air	20.00	29688.00	45.64	46.66
4	13.89	Water	E	0.00	42.50	29.00	Air	20.00	73328.00	42.26	42.75
5	14.02	Water	E	0.00	54.02	29.00	Air	20.00	30641.00	54.68	53.35
6	15.78	Water	E	0.00	53.25	29.00	Air	20.00	98094.00	52.29	54.22
7	14.16	Water	E	0.00	53.39	29.00	Air	20.00	29125.00	53.86	52.91
8	14.04	Water	E	0.00	65.43	29.00	Air	20.00	01844.00	66.39	64.46
9	12.99	Water	E	0.00	48.25	29.00	Air	20.00	35828.00	49.37	47.13
10	12.08	Water	E	0.00	54.23	29.00	Air	20.00	96078.00	54.57	53.89

Abbreviations and units used in the list: CA = contact angle [°]; [M] = mean value; [L] = left side; [R] = right side; Vol = volume [µl]; d = density [g/cm³]; BD = drop base diameter [mm]; S = surface area [mm²]; Age = drop age [ms]; T = temperature [°C]; Mag = magnification [pixels/mm] Err = fitting error [µm]; Beta = drop shape parameter beta; CM = calculation method (L = Laplace, E = Ellipse, C = Circle, T = Tangent); Type = drop type (PD = pendant drop, SD = sessile drop)Drop = drop phase; Sur. = Surrounding phase; Solid = solid phase

Data-File: G:\SANJA FSB\uzorak 3.ref
SCA20 (Version 4.1.17), DataPhysics Instruments GmbH, 2004

05/30/19 10:11:42
Page 1 of 2

Slika 41. Rezultati kuta kvašenja Grupe I – smjer snimanja: usmjeren na linije

Result Report

Test Name : CA-measurement
Sample Name: CA-measurement
Device Used : DataPhysics OCA - Series
Software Used : SCA20 Version 4.1.17 build 1024
Customer Name : Gonimetar
Operator Name : Gonimetar
Remarks : Gonimetar

Run-No		Drop	CM	T[mN/m]	CA(M)[°]	pixel/mm]	Sur.	T[°C]	Age[ms]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	13.28	Water	E	0.00	67.07	29.00	Air	20.00	77266.00	67.95	66.19
2	15.34	Water	E	0.00	81.06	29.00	Air	20.00	07547.00	80.76	81.36
3	13.91	Water	E	0.00	77.00	29.00	Air	20.00	50156.00	76.14	77.85
4	14.16	Water	E	0.00	70.35	29.00	Air	20.00	57672.00	72.15	68.54
5	15.43	Water	E	0.00	76.33	29.00	Air	20.00	15188.00	76.17	76.48
6	15.40	Water	E	0.00	68.58	29.00	Air	20.00	54906.00	68.62	68.53

Abbreviations and units used in the list: CA = contact angle [°]; [M] = mean value; [L] = left side; [R] = right side; Vol = volume [µl]; d = density [g/cm³]; BD = drop base diameter [mm]; S = surface area [mm²]; Age = drop age [ms]; T = temperature [°C]; Mag = magnification [pixels/mm] Err = fitting error [µm]; Beta = drop shape parameter beta; CM = calculation method (L = Laplace, E = Ellipse, C = Circle, T = Tangent); Type = drop type (PD = pendant drop, SD = sessile drop)Drop = drop phase; Sur. = Surrounding phase; Solid = solid phase

Data-File: G:\SANJA FSB\uzorak 3 okomito.ref
SCA20 (Version 4.1.17), DataPhysics Instruments GmbH, 2004

05/30/19 11:05:17
Page 1 of 2

Slika 42. Rezultati kuta kvašenja Grupe I – smjer snimanja: okomit na linije

Result Report

Test Name : CA-measurement
Sample Name: CA-measurement
Device Used : DataPhysics OCA - Series
Software Used : SCA20 Version 4.1.17 build 1024
Customer Name : Gonimetar
Operator Name : Gonimetar
Remarks : Gonimetar

Run-No		Drop	CM	T[mN/m]	CA(M)[°]	pixel/mm]	Sur.	T[°C]	Age[ms]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	15.18	Water	E	0.00	44.52	29.00	Air	20.00	18547.00	44.65	44.38
2	13.34	Water	E	0.00	37.79	29.00	Air	20.00	45797.00	36.84	38.74
3	12.01	Water	E	0.00	40.72	29.00	Air	20.00	53875.00	41.56	39.87
4	13.10	Water	E	0.00	39.16	29.00	Air	20.00	75625.00	42.96	35.36
5	13.44	Water	E	0.00	38.84	29.00	Air	20.00	07344.00	41.68	36.00
6	13.48	Water	E	0.00	39.50	29.00	Air	20.00	59109.00	37.11	41.88
7	11.41	Water	E	0.00	37.15	29.00	Air	20.00	92703.00	36.85	37.45
8	13.08	Water	E	0.00	38.08	29.00	Air	20.00	22422.00	37.13	39.03
9	15.16	Water	E	0.00	43.25	29.00	Air	20.00	14625.00	40.39	46.11
10	14.18	Water	E	0.00	49.49	29.00	Air	20.00	98813.00	49.48	49.51

Abbreviations and units used in the list: CA = contact angle [°]; [M] = mean value; [L] = left side; [R] = right side; Vol = volume [µl]; d = density [g/cm³]; BD = drop base diameter [mm]; S = surface area [mm²]; Age = drop age [ms]; T = temperature [°C]; Mag = magnification [pixels/mm] Err = fitting error [µm]; Beta = drop shape parameter beta; CM = calculation method (L = Laplace, E = Ellipse, C = Circle, T = Tangent); Type = drop type (PD = pendant drop, SD = sessile drop)Drop = drop phase; Sur. = Surrounding phase; Solid = solid phase

Data-File: G:\SANJA FSB\uzorak C.ref
SCA20 (Version 4.1.17), DataPhysics Instruments GmbH, 2004

05/30/19 11:22:42
Page 1 of 2

Slika 43. Rezultati kuta kvašenja Grupe II – smjer snimanja: usmjeren na linije

Result Report

Test Name : CA-measurement
Sample Name: CA-measurement
Device Used : DataPhysics OCA - Series
Software Used : SCA20 Version 4.1.17 build 1024
Customer Name : Gonimetar
Operator Name : Gonimetar
Remarks : Gonimetar

Run-No		Drop	CM	T[mN/m]	CA(M)[°]	pixel/mm]	Sur.	T[°C]	Age[ms]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	12.68	Water	E	0.00	64.43	29.00	Air	20.00	04547.00	63.97	64.90
2	13.22	Water	E	0.00	65.91	29.00	Air	20.00	31219.00	65.37	66.45
3	12.55	Water	E	0.00	61.34	29.00	Air	20.00	39141.00	61.61	61.07
4	13.19	Water	E	0.00	68.91	29.00	Air	20.00	30422.00	68.96	68.86
5	12.69	Water	E	0.00	68.62	29.00	Air	20.00	19063.00	68.51	68.73

Abbreviations and units used in the list: CA = contact angle [°]; [M] = mean value; [L] = left side; [R] = right side; Vol = volume [µl]; d = density [g/cm³]; BD = drop base diameter [mm]; S = surface area [mm²]; Age = drop age [ms]; T = temperature [°C]; Mag = magnification [pixels/mm] Err = fitting error [µm]; Beta = drop shape parameter beta; CM = calculation method (L = Laplace, E = Ellipse, C = Circle, T = Tangent); Type = drop type (PD = pendant drop, SD = sessile drop)Drop = drop phase; Sur. = Surrounding phase; Solid = solid phase

Data-File: G:\SANJA FSB\uzorak C okomito.ref 05/30/19 11:30:24
SCA20 (Version 4.1.17), DataPhysics Instruments GmbH, 2004 Page 1 of 2

Slika 44. Rezultati kuta kvašenja Grupe II – smjer snimanja: okomit na linije

Result Report

Test Name : CA-measurement
Sample Name: CA-measurement
Device Used : DataPhysics OCA - Series
Software Used : SCA20 Version 4.1.17 build 1024
Customer Name : Gonimetar
Operator Name : Gonimetar
Remarks : Gonimetar

Run-No		Drop	CM	T[mN/m]	CA(M)[°]	pixel/mm]	Sur.	T[°C]	Age[ms]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	11.63	Water	E	0.00	36.30	29.00	Air	20.00	32609.00	36.43	36.16
2	11.19	Water	E	0.00	30.77	29.00	Air	20.00	71797.00	31.30	30.25
3	11.95	Water	E	0.00	35.72	29.00	Air	20.00	15406.00	35.87	35.56
4	15.44	Water	E	0.00	39.43	29.00	Air	20.00	41234.00	38.07	40.80
5	12.27	Water	E	0.00	36.40	29.00	Air	20.00	91797.00	34.58	38.21
6	12.44	Water	E	0.00	35.38	29.00	Air	20.00	30484.00	36.63	34.14
7	11.37	Water	E	0.00	32.01	29.00	Air	20.00	56000.00	32.17	31.86
8	13.04	Water	E	0.00	46.56	29.00	Air	20.00	97563.00	45.70	47.42
9	13.77	Water	E	0.00	43.36	29.00	Air	20.00	02594.00	42.73	43.98
10	13.49	Water	E	0.00	45.94	29.00	Air	20.00	37641.00	42.47	49.42
11	12.11	Water	E	0.00	35.98	29.00	Air	20.00	58391.00	32.06	39.90

Abbreviations and units used in the list: CA = contact angle [°]; [M] = mean value; [L] = left side; [R] = right side; Vol = volume [µl]; d = density [g/cm³]; BD = drop base diameter [mm]; S = surface area [mm²]; Age = drop age [ms]; T = temperature [°C]; Mag = magnification [pixels/mm] Err = fitting error [µm]; Beta = drop shape parameter beta; CM = calculation method (L = Laplace, E = Ellipse, C = Circle, T = Tangent); Type = drop type (PD = pendant drop, SD = sessile drop)Drop = drop phase; Sur. = Surrounding phase; Solid = solid phase

Data-File: G:\SANJA FSB\uzorak 1A.ref 05/30/19 10:35:44
SCA20 (Version 4.1.17), DataPhysics Instruments GmbH, 2004 Page 1 of 2

Slika 45. Rezultati kuta kvašenja Grupe III – smjer snimanja: usmjeren na linije

Result Report

Test Name : CA-measurement
Sample Name: CA-measurement
Device Used : DataPhysics OCA - Series
Software Used : SCA20 Version 4.1.17 build 1024
Customer Name : Gonimetar
Operator Name : Gonimetar
Remarks : Gonimetar

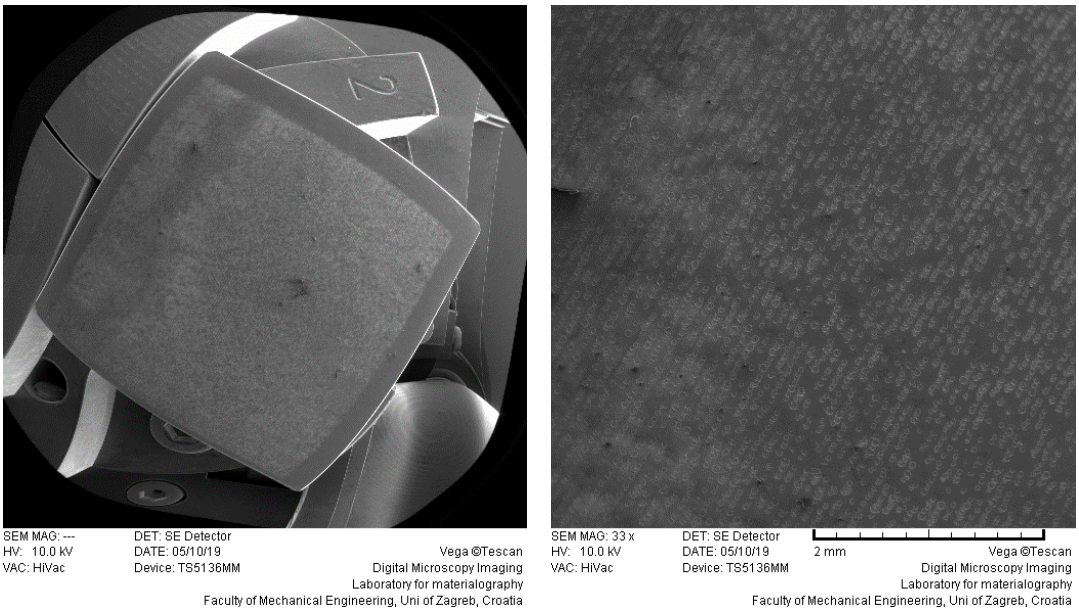
Run-No		Drop	CM	T[mN/m]	CA(M)[°]	pixel/mm]	Sur.	T[°C]	Age[ms]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	14.65	Water	E	0.00	67.84	29.00	Air	20.00	56391.00	67.03	68.65
2	13.74	Water	E	0.00	64.08	29.00	Air	20.00	12313.00	63.60	64.55
3	12.40	Water	E	0.00	63.55	29.00	Air	20.00	55313.00	63.63	63.47
4	12.69	Water	E	0.00	70.44	29.00	Air	20.00	39750.00	69.81	71.07
5	14.12	Water	E	0.00	69.35	29.00	Air	20.00	75672.00	69.24	69.47

Abbreviations and units used in the list: CA = contact angle [°]; [M] = mean value; [L] = left side; [R] = right side; Vol = volume [µl]; d = density [g/cm³]; BD = drop base diameter [mm]; S = surface area [mm²]; Age = drop age [ms]; T = temperature [°C]; Mag = magnification [pixels/mm] Err = fitting error [µm]; Beta = drop shape parameter beta; CM = calculation method (L = Laplace, E = Ellipse, C = Circle, T = Tangent); Type = drop type (PD = pendant drop, SD = sessile drop)Drop = drop phase; Sur. = Surrounding phase; Solid = solid phase

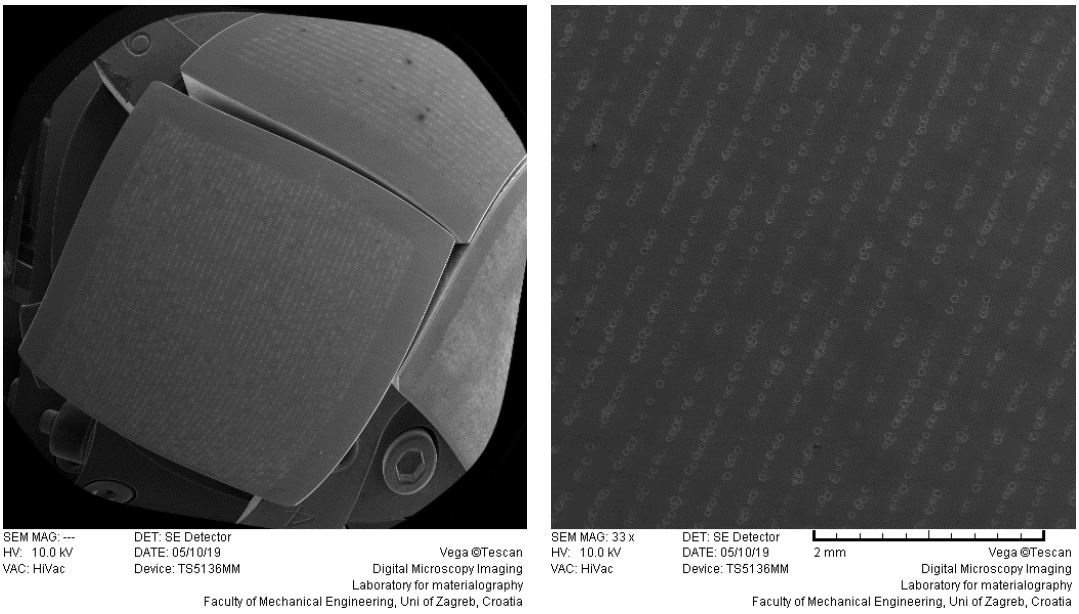
Data-File: G:\SANJA FSB\uzorak 1A okomito.ref
SCA20 (Version 4.1.17), DataPhysics Instruments GmbH, 2004

05/30/19 10:43:12
Page 1 of 2

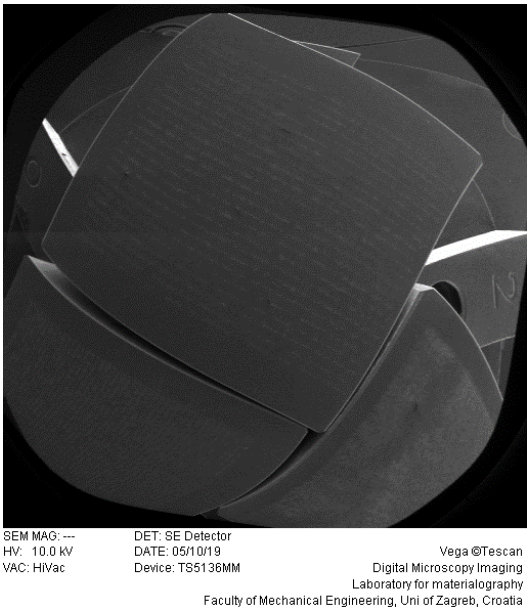
Slika 46. Rezultati kuta kvašenja Grupe III – smjer snimanja: okomit na linije

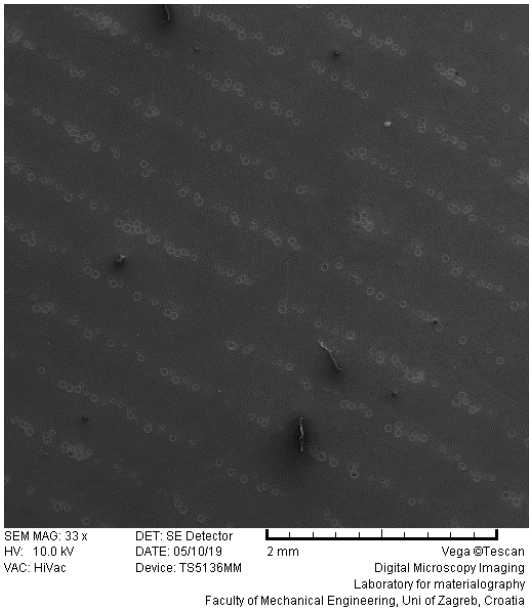


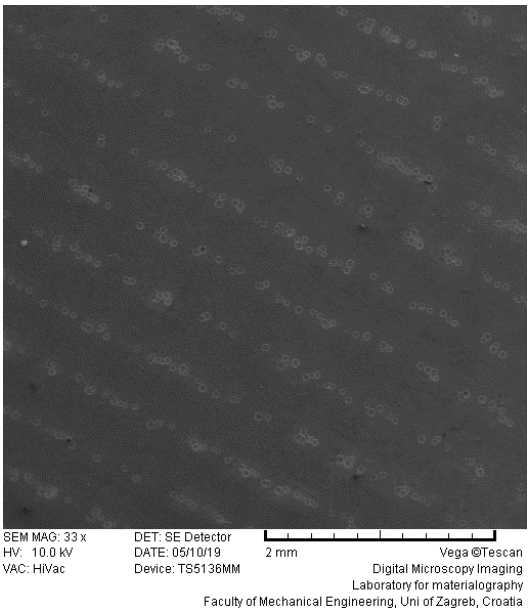
Slika 47. SEM slike uzoraka Grupe I nakon laserskog graviranja



Slika 48. SEM slike uzoraka Grupe II nakon laserskog graviranja







Slika 49. SEM slike uzoraka Grupe III nakon laserskog graviranja