

Tribološka svojstva površinski modificirane titanijeve legure Ti6Al4V

Sedić, Marko

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:235:629460>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Marko Sedić

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Marko Sedić

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem se svom mentoru profesoru Darku Landeku na pomoći, savjetima, strpljenju i poticajnoj atmosferi pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se asistentu Draženu Mezdiću na pomoći i organizaciji suradnje s Fakultetom kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Zahvaljujem se profesorici Sanji Lučić Blagojević s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na pomoći pri ispitivanju kuta kvašenja.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci, razumijevanju i motivaciji tijekom cijelog studija a posebno tijekom izrade ovog rada.

Marko Sedić



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: **MARKO SEDIĆ** Mat. br.: **0035202863**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Tribološka svojstva površinski modificirane titanijeve legure Ti6Al4V**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Tribological properties of surface modified titanium alloy Ti6Al4V**

Opis zadatka:

Zbog biokompatibilnosti te povoljnih mehaničkih i korozijskih svojstava titanijeva legura Ti6Al4V se primjenjuje za implantate u medicini. U slučajevima djelovanja povišenih kontaktnih pritisaka i adhezijskog trošenja površina legure se dodatno modificira i prevlači biokompatibilnim prevlakama. U radu treba opisati vrste i svojstva biokompatibilnih prevlaka na titanijevim legurama.

U eksperimentalnom dijelu rada treba provesti ispitivanja hrapavosti površine, otpornosti na adhezijsko trošenje i određivanja kuta kvašenja fiziološke otopine na oksidnim i TiN prevlakama nanesenim na titanijevu leguru Ti6Al4V. Pokuse trošenja izvesti u uvjetima suhog trenja i u fiziološkoj otopini.

Iz rezultata provedenih ispitivanja zaključiti o utjecaju prisutnosti fiziološke otopine na promjenu faktora trenja i pojavu adhezijskog trošenja.

U radu treba navesti korištenu literaturu i dobivenu stručnu pomoć.

Zadatak zadan:
26. rujna 2019.

Rok predaje rada:
28. studenog 2019.

Predviđeni datum obrane:
04. prosinca 2019.
05. prosinca 2019.
06. prosinca 2019.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK	V
SUMMARY	VI
1. UVOD	1
2. ZAHTJEVI NA SVOJSTVA BIOMATERIJALA	2
3. POSTUPCI OKSIDACIJE TITANOVIH LEGURA	6
4. POSTUPCI MODIFICIRANJA I PREVLAČENJA POVRŠINE	8
5. METODE ISPITIVANJA POVRŠINE I PREVLAKA	10
6. PRIPREMA ISPITNIH UZORAKA I ISPITIVANJA	16
7. ISPITIVANJE HRAPAVOSTI	21
8. ISPITIVANJE KUTA KVAŠENJA	24
9. REZULTATI ISPITIVANJA FAKTORA TRENJA	31
10. ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA ADHEZIJSKO TROŠENJE	48
11. ZAKLJUČAK	64
LITERATURA	65
PRILOZI	66

POPIS SLIKA

Slika 3.1 Anodna oksidacija [2]	6
Slika 3.2 Primjeri anodno oksidiranih površina titanija [8]	7
Slika 4.1 Shematski prikaz komore za nitriranje [9]	8
Slika 5.1 Parametri hrapavosti površine [5]	10
Slika 5.2 Shematski prikaz ispitivanja metodom „prizme na prstenu“ [2]	11
Slika 5.3 Uređaj za ispitivanje metodom „prizme na prstenu“ s posudom za ispitivanje trenja uz podmazivanje	11
Slika 5.4 Fiziološka otopina	12
Slika 5.5 Uređaj za određivanje kuta kvašenja	13
Slika 5.6 Kapljice na površini ispitnog uzorka	13
Slika 5.7 Osnovni princip mjerenja kuta kvašenja [7]	14
Slika 6.1 Konačne dimenzije uzorka prije prevlačenja i modificiranja površine [5]	16
Slika 6.2 Dijagram postupka toplinske oksidacije	19
Slika 7.1 Dijagram vrijednosti parametara hrapavosti u ovisnosti o vrsti površine	23
Slika 8.1. Uzorak anodiziran na 30V s greškom na površini	29
Slika 8.2. Dijagram srednjih vrijednosti kuta kvašenja u ovisnosti o metodi modifikacije površine	30
Slika 9.1 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za polazno stanje TiAl6V4	32
Slika 9.2 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za prevlaku TiN	33
Slika 9.3 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidiranu leguru na 10V	34
Slika 9.4 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidiranu leguru na 20V	35
Slika 9.5 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidiranu leguru na 30V	36
Slika 9.6 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za uzorak nitriran u plazmi – fiziološka otopina	37
Slika 9.7 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za polazno stanje TiAl6V4 – fiziološka otopina	38
Slika 9.8 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za PACVD prevlaku TiN – fiziološka otopina	39
Slika 9.9 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 10 V – fiziološka otopina	40
Slika 9.10 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 15V – fiziološka otopina	41
Slika 9.11 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 20V – fiziološka otopina	42
Slika 9.12 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 25V – fiziološka otopina	43
Slika 9.13 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 30V – fiziološka otopina	44
Slika 9.14 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za toplinski oksidirani uzorak – fiziološka otopina	45
Slika 9.15 Dijagram usporedbe srednjih vrijednosti faktora trenja ovisno o vrsti podmazivanja	46
Slika 10.1 Dijagram usporedbe širine traga trošenja	62

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Klasifikacija biomaterijala prema interakciji s okolnim tkivom [6]	3
Tablica 6.1 Kemijski sastav legure TiAl6V4 [6]	16
Tablica 6.2 Plan pokusa	17
Tablica 6.3 Boja oksida ovisna o naponu anodne oksidacije	18
Tablica 6.4 Parametri nitriranja u plazmi	20
Tablica 6.5 Parametri PACVD prevlačenja	20
Tablica 7.1 Rezultati mjerenja i profili hrapavosti	21
Tablica 8.1 Srednja vrijednost kuta kvašenja ovisno o metodi modifikacije površine	25
Tablica 9.1 Usporedba prosječne vrijednosti faktora trenja ovisno o mediju ispitivanja	46
Tablica 10.1 Širina traga trošenja za polazno stanje TiAl6V4 ispitana u suhim uvjetima	48
Tablica 10.2 Širina traga trošenja za PACVD prevlaku TiN ispitana u suhim uvjetima	49
Tablica 10.3 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 10V ispitana u suhim uvjetima ..	50
Tablica 10.4 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 20V ispitana u suhim uvjetima ..	51
Tablica 10.5 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 30V ispitana u suhim uvjetima ..	52
Tablica 10.6 Širina traga trošenja za plazma nitrirano ispitana fiziološkoj otopini	53
Tablica 10.7 Širina traga trošenja za polazno stanje TiAl6V4 ispitana fiziološkoj otopini	54
Tablica 10.8 Širina traga trošenja za PACVD prevlaku TiN ispitana fiziološkoj otopini	55
Tablica 10.9 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 10V ispitana fiziološkoj otopini ..	56
Tablica 10.10 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 15V ispitana fiziološkoj otopini	57
Tablica 10.11 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 20V ispitana fiziološkoj otopini	58
Tablica 10.12 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 25V ispitana fiziološkoj otopini	59
Tablica 10.13 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 30V ispitana fiziološkoj otopini	60
Tablica 10.14 Širina traga trošenja za toplinski oksidirano ispitana fiziološkoj otopini	61
Tablica 10.15 Usporedba širine traga trošenja	62

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
AIMDD	-	Active implantable medical devices – Aktivni implantabilni medicinski uređaju
ASTM	-	American Society for Testing and Materials – Američko društvo za testiranja i materijale
CVD	-	Chemical Vapor Deposition – Kemijsko taloženje iz parne faze
DIN	-	Deutsches Institut für Normung – Njemački institut za norme
EEC		
EEC1		
EN	-	Europska norma
F _N	N	Normalna sila
FDA	-	U.S Food and Drug Administration – Američka organizacija za hranu i lijekove
HR	-	Hrvatska norma
H ₂ SO ₄	-	Sumporna kiselina
H ₃ PO ₄	-	Fosforna kiselina
ISO	-	International Organization for Standardization – Međunarodna organizacija za standardizaciju
MDD	-	Medical Devices Directive – Direktiva o medicinskim uređajima
NaCl	-	Natrijev klorid
PACVD	-	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition – Plazom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze
PMMA	-	Poli-metilmetakrilat
R _a	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila
R _{max}	μm	Najveća visina profila
R _z	μm	Prosječna visina neravnina
SiC	-	Silicijev karbid
TiN	-	Titanijev nitrid
TiCN	-	Titanijev karbo nitrid
Ti6Al4V	-	Titanijeva legura

SAŽETAK

Napretkom medicine javlja se potreba za kirurškim implantatima. S obzirom na specifičnost medicinskih implantat potrebno je da oni traju što duže, da su otporni na trošenje i da su biokompatibilni. U ovom radu ispitane su razne mogućnosti modifikacije i prevlačenja površine kao što su PACVD prevlaka, anodna oksidacija, toplinska oksidacija i nitriranje u plazmi. Ispitana je hrapavost uzoraka, kut kvašenja, faktor trenja i otpornost na adhezijsko trošenje. Preporuča se, ukoliko je moguće, koristiti kombinaciju postupaka modificiranja ili prevlačenja kako bi se dobila najbolja svojstva površinskog sloja funkcionalnih dijelova implanatata

Ključne riječi: PACVD prevlaka TiN, anodna oksidacija, adhezijsko trošenje, kut kvašenja

SUMMARY

By the advancement of medicine there is a need for a surgical implant. Given the specificity of medical implants it is necessary for them to last as long as possible, to be wear resistant and to be biocompatible. In this paper are tested various options of coating and surface modification such as PACVD coating, anodic oxidation, thermal oxidation and plasma nitriding. Moreover, there was tested surface roughness, wettability angel, friction coefficient and resistance to adhesion wear. It is recommended to use, if it is possible combination of modification or coating process to gain the best properties of the surface layer on functional parts of the implant.

Key words: PACVD coating TiN, anodic oxidation, adhesion wear, contact angle

1. UVOD

Razvojem medicinske znanosti javlja se potreba za implantatima. Prvi materijali koji su se počeli koristiti su metali. Za to postoji više razloga kao što su: dobra mehanička svojstva prvenstveno savojna i vlačna čvrstoća zatim otpornost na trošenje i kontaktne pritiske, vrlo dobra obradivost konvencionalnim postupcima obrade. Prvi korišteni materijal bio je nehrđajući čelik koji je imao dobru korozijsku postojanost u tkivu. Problem pri primjeni nehrđajućih čelika kao biomaterijala je pojava alergijskih reakcija na nikal, otapanje iona metala tijekom korištenja i veća gustoća čelika od gustoće kosti. Zbog svoje velike mase i dobre toplinske vodljivosti implantati od nehrđajućeg čelika su bili problematični za pacijente. Nakon nehrđajućih čelika težište razvoja prebačeno je na legure kobalt – krom – molibdena i legure titana. Titan i njegove legure su primarno razvijana za primjenu u zrakoplovstvu i svemirskoj tehnici ali se zbog svojih povoljnih svojstava: izvrsne biokompatibilnosti, mala gustoća, visoke čvrstoće, žilavosti i dinamičke izdržljivosti, odlična otpornost na koroziju, u današnje vrijeme primjenjuje za izradu implantata u biomedicini i dentalnoj medicini [1].

U teorijskom dijelu ovog rada opisat će se vrste i svojstva biokompatibilnih prevlaka na titanijevim legurama, dok će se u eksperimentalnom provesti ispitivanje hrapavosti površine, određivanje kuta kvašenja i ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje. Pokusi trošenja biti će provedeni u uvjetima suhog trenja i u fiziološkoj otopini. Nakon provedenih ispitivanja zaključit će se o utjecaju prisutnosti fiziološke otopine na promjenu faktora trenja i pojavu adhezijskog trošenja.

2. ZAHTIJEVI NA SVOJSTVA BIOMATERIJALA

2.1. Zahtjevi na svojstva biomaterijala

Kako bi se materijal mogao koristiti za izradu implantata on mora biti biokompatibilan. Biokompatibilni materijali su inertni u okolini u kojoj se nalaze (ljudsko tijelo i tjelesne tekućine). Oni ne reagiraju s okolinom i ne otpuštaju ništa u nju. Ukoliko bi došlo do reakcije s okolinom to bi imalo loše posljedice na pacijente kao što su razni upalni procesi koji mogu rezultirati odbacivanjem implantata od strane pacijenta i uklanjanje istog iz tijela što otežava oporavak pacijenta. Uz to biokompatibilni materijali moraju ostvariti dobru vezu s kosti kako bi implantat bio pravilno opterećen te kako ne bi došlo do pretjeranog tribološkog trošenja i kako bi implantat ispunjavao svoju zadaću kroz predviđeni životni vijek.

Pri konstruiranju medicinskog implantata važno je obratiti pažnju na sljedeće četiri skupine zahtjeva: temeljne, posebne, proizvodne i sigurnosno-pravne. Temeljni zahtjevi za primjenu nekog materijala kao biomaterijala jesu: biokompatibilnost, netoksičnost i nekancerogenost u djelovanju na tkiva i tjelesne tekućine, te kemijska stabilnost i otpornost na koroziju..

Posebni zahtjevi se odnose na mehanička, tribološka i biološka svojstva materijala. Neki od posebnih zahtjeva jesu: čvrstoća, mogućnost plastične deformacije prije loma, modul elastičnosti što bliži modulu elastičnosti košanog tkiva koji zamjenjuje kako bi prenošenje opterećenja bilo pravilno i ne bi štetilo ostatku tijela. Također u mehanička svojstva koja implantat mora zadovoljiti spadaju još i žilavost, lomna žilavost, dinamička izdržljivost i dr. Tribološki zahtjevi na svojstva biomaterijala odnose se primarno na otpornost na tribokoroziju ali i na ostale procese trošenja kao što su: adhezija, abrazija i umor površine. Zahtjevi na biološka svojstva materijala odnose se na sposobnost dobre oseointegracije, sposobnost biodegradacije, antimikrobna svojstva (otpornost na stvaranje mikrobioloških slojeva), otpornost na stvaranje ugrušaka i dr. Zahtjevi na fizikalna svojstva odnose se na malu gustoću biomaterijala, paramagnetičnost, toplinsku vodljivost sličnu vodljivosti kosti i dr.

Proizvodnih zahtjevi koji se nameću na proizvodnju implantata su slični zahtjevima postavljenim na konstrukcijske materijale: mogućnost nabave (cijena i dostupnost na tržištu), obradivost te mogućnost sterilizacije materijala kemijskim ili fizikalnim djelovanjem.

S obzirom na specifičnost implantata kao proizvoda oni podliježu i posebnim sigurnosno-pravnim zahtjevima. Tako je prije plasiranje implantata na tržište potrebno provesti brojna ispitivanja propisana međunarodnim normama i normama zemalja u kojima se biomaterijal primjenjuje.

2.2. Biokompatibilnost

S obzirom da je biokompatibilan materijal zamjena za određeno tkivo, koja može biti kratkotrajna ili dugotrajna, važno je istaknuti dva najutjecajnija procesa na biokompatibilnost materijala: reakcija „domaćina“ na biomaterijal i degradacija biomaterijala u tkivu. U donjoj tablici je prikazana klasifikacija biomaterijala prema interakciji biomaterijala s okolnim tkivom. Kako bi se ispitala biokompatibilnost i toksičnost materijala koriste se ispitivanja *in vitro* i *in vivo* te kliničke studije. Prvi način je *in vitro* što podrazumijeva laboratorijska ispitivanja na kulturama stanica u Petrijevim zdjelicama, dok se ispitivanja *in vivo* provode na životinjskim modelima [1, 6].

Tablica 2.1 Klasifikacija biomaterijala prema interakciji s okolnim tkivom [6]

Vrsta materijala	Odziv	Efekt
Biotolerantni materijali	Stvaraju tanke povezujuće kapsule tkiva (0,1 – 10 μm) koje ne prijanjaju na površinu implantata.	Odbijanje implantata
Bioaktivni materijali	Stvaraju koštano tkivo oko implantata i ostvaraju snažnu integraciju s površinom implantata.	Prihvatanje implantata i uspješna integracija.
Bioreapsorbivni materijali	Resorpcija materijala implantata i popunjavanje mjesta implantata novim koštanim tkivom. Materijal služio kao korektivni dok ne dođe do oseointegracije.	Prihvatanje implantata i uspješna integracija.

2.3. Oseointegracija

Kako bi implantat uspješno obavljao svoju funkciju bitno je ostvariti čvrstu vezu između implantata i kosti. To se ostvaruje na jedan od dva moguća načina. Prvi način je uz pomoć takozvanog cementa. Za ovu primjenu kao cement koristi se smjesa na bazi polimera PMMA (polimetilmetakrilat). Cement osigurava vezu između kosti i implantata tako što ulazi u strukturu kosti nalik na spužvu te nakon nekoliko minuta očvrstne. Međutim ovaj način ima nekoliko nedostataka. Prvi nedostatak je ulazak cementa u samu strukturu kosti, na taj način može doći do oštećenja i samog slabljenja kosti. Nadalje umrežavanje PMMA je egzotermna reakcija. Oslobađanje značajne količine topline može dovesti do oštećenja tkiva i kosti. Također spoj ostvaren na takav način može popustiti što je zabilježeno u nekoliko slučajeva u literaturi. Druga mogućnost ostvarivanja čvrste veze između implantata i kosti, koja se značajnije istražuje u posljednje vrijeme je oseointegracija. Kod oseointegracije ne postoji vezivo već se postupcima modifikacije površine želi postići podloga za vezanje s kosti. Modificiranjem površine želi se povećati afinitet koštanih stanica prema materijalu implantata kako bi on uspješno srastao s kosti. Jedan od metoda kojom se to postiže je povećanje hrapavosti površni implantata koja se želi srasti s kosti. Također koristi se i prevlaka od hidroksiapatita. Proces oseointegracije je sporiji u odnosu na prethodno opisani proces sa cementom. Osnovna prednost ovog načina ostvarivanja veze implantata s kosti je u tome što se stanice koštanog tkiva vežu na površinu implantata odnosno nema vezivnog materijala koji bi ulazio u samu strukturu kosti i tako je oštetio [1].

2.4. Kontrola kvalitete medicinskih proizvoda

S obzirom da se medicinski implantati ugrađuju u ljudsko tijelo, svaka greška u njihovom proizvodnom procesu može izazvati niz štetnih posljedica na zdravlje pacijenata. Kako bi se takvo što izbjeglo i osiguralo kvalitetan proizvod propisana je međunarodna norma HR EN ISO 13485:2016 punog naziva „Medicinski uređaji - Sustavi upravljanja kvalitetom – Zahtjevi za zakonsku namjenu“. Navedena norma propisuje niz zahtjeva za kontrolu kvalitete bilo koje organizacije uključene u barem jedan dio životnog ciklusa medicinskog proizvoda kao što je implantat bilo da je riječ o razvoju proizvoda, proizvodnji, skladištenju, distribuciji itd. Kako bi proizvođači osigurali slijedivost proizvoda i procesa poželjno je ali ne i nužno da i njihovi dobavljači implementiraju navedenu normu.

Norma navodi četiri vrste zahtjeva na kvalitetu biomaterijali. Prva vrsta zahtjeva su obavezni zahtjevi koje proizvođač mora ispuniti kako bi bio u skladu s normom odnosno kako bi sustav

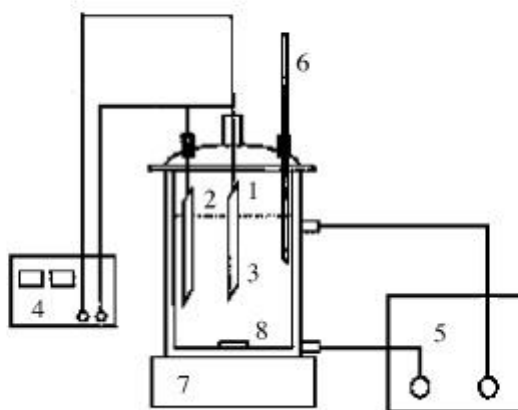
kvalitete zadovoljavao određene standarde. Druga vrsta zahtjeva su zahtjevi koje bi proizvođač trebao ispuniti te su oni označeni kao preporuka za proizvođača. Treća vrsta zahtjeva sugerira proizvođaču što mu je dozvoljeno u okviru norme, dok četvrta vrsta zahtjeva označava mogućnosti koje su mu dozvoljene normom. Osim prethodno spomenute norme postoji još niz drugih normi i regulativa kojima podliježu medicinski implantati kako bi se testirali na biokompatibilnost, toksičnost i kancerogenost. Neke od njih su: ISO 10993:2018 Biološka procjena medicinskih uređaja dijelovi od 1 do 19, direktiva o medicinskim uređajima (MDD) 93/42/EEC, direktiva o aktivnim medicinskim implantatima (AIMDD) 90/385/EEC. Također za tržište sjedinjenih američkih država postoje standardi koje je propisala agencija za hranu i lijekove (FDA) te ASTM standardi [6,10].

3. POSTUPCI OKSIDACIJE TITANOVIH LEGURA

U ovom radu razmatrat će se utjecaj vrste oksidacije titanijeve Ti6Al4V legure na tribološka i korozijska svojstva. U literaturi se može pronaći više metoda oksidacije, a ovaj rad će uspoređivati dvije najšire korištene, a to su: anodna i toplinska oksidacija [2].

3.1. Anodna oksidacija

Anodna oksidacija (slika 3.1) je proces nastajanja oksidnih slojeva na površini materijala. U ovom procesu uzorak je anoda uronjena u elektrolit koji je neka od razrijeđenih oksidirajućih kiselina (H_3PO_4 , H_2SO_4 ,...). Katoda je od platine ili nekog drugog plemenitog metala kako ne bi došlo do kontaminacije elektrolita ionima drugih metala. Kao katodu moguće je koristiti i materijal istovjetan anodi jer tad neće doći do kontaminacije elektrolita. Variranjem parametara kao što su: napon, vrijeme, pH elektrolita, vrsta elektrolita i temperatura, postiže različita visina oksidnog sloja. Oksidni slojevi nastali ovom metodom oksidacije titanija na površini stvaraju obojenje koje ovisi o debljini oksidnog sloja i naponu. To obojenje oksidnog sloja se koristi na implantatima kao oznaka za različite dijelove implantata. Na slici 3.1 prikazana je shema uređaja za anodizaciju. Njegovi osnovni dijelovi su: 1. titanijeva anoda (predmet koji se anodizira), 2. katoda od platine ili nekog drugog plemenitog materijala, 3. elektrolit, 4. izvor napajanja, 5. sustav za temperiranje, 6. termometar, 7. miješalica, 8. štapić za miješanje [2].



Slika 3.1 Anodna oksidacija [2]



Slika 3.2 Primjeri anodno oksidiranih površina titanija [8]

3.2. Toplinska oksidacija

Toplinska oksidacija je znatno jednostavnija od prethodno navedene anodne oksidacije. Ona ima samo dva parametra, a to su temperatura i vrijeme. Titanij ima iznimno veliki afinitet prema kisiku te oksidira trenutno pri izlaganju atmosferi koja sadrži kisik. Proces je intenzivniji ukoliko je temperatura uzorka veća i vrijeme izlaganja u atmosferi kisika dulje. Prednost toplinske oksidacije u odnosu na anodnu oksidaciju je ta što se može provoditi u pećima za toplinsku obradu bez zaštitne atmosfere te se tako može jednostavno uklopiti u pogon za toplinsku obradu [2].

3.3. Svojstva titanovih oksida

Ukoliko je titanij izložen atmosferski uvjetima zbog velikog afiniteta prema kisiku na njegovoj površini se gotovo trenutno javlja sloj oksida debljine svega nekoliko nanometara. Neka od osnovnih svojstava sloja titanijevog oksida su:

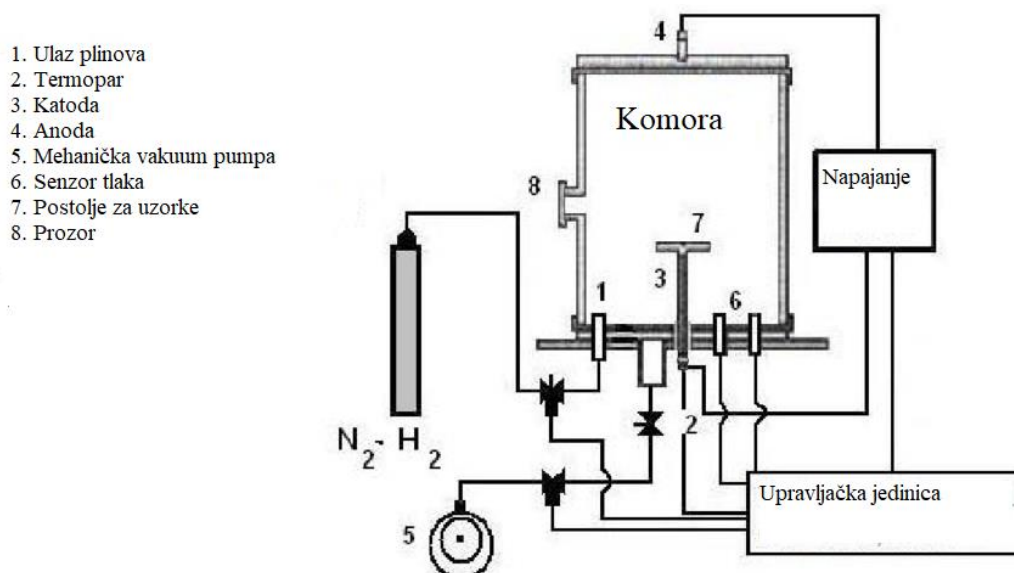
- korozijska postojanost,
- inertnost i
- sposobnost repasivacije.

Titanijevi oksidi su postojani u velikom broju korozivnih medija. Kada jednom dođe do pojave oksidnog sloja na površini on je izrazito postojan te ne dolazi do daljnje korozije i trošenja materijala. Sloj oksida je inertan te neće reagirati u dodiru s okolnim medijem što je izrazito bitno ukoliko se materijal primjenjuje kao implantat. Ukoliko se dogodi oštećenje sloja oksida primjerice mehaničkim djelovanjem takav sloj će se u atmosferi koja sadrži kisik ponovo repasivirati i ponovo pružati zaštitu [3].

4. POSTUPCI MODIFICIRANJA I PREVLAČENJA POVRŠINE

4.1. Nitiranje u plazmi

Iako je ovaj rad prvenstveno fokusiran na ispitivanje utjecaja napona anodne oksidacije na tribološka svojstva oksida na titanijevoj leguri TiAl6V4 u razmatranje će se još uzeti i uzorci nitirani u plazmi te PACVD (plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze) postupkom dobivena prevlaka titanijevog nitrida (TiN). U literaturi je moguće pronaći da se nitirani slojevi koriste u slučajevima gdje je dominantni mehanizam trošenja adhezija. Osnovna prednost nitiranja u plazmi u odnosu na ostale vrste nitiranja kao što su primjerice nitiranje u solnoj kupci ili nitiranje u plinskoj atmosferi je ta da je moguće postići mikrostrukturu bez zone spojeva odnosno prisutna je samo difuzijska zona. Također pri nitiranju u plazmi dolazi do manjih deformacija u odnosu na klasične postupke.



Slika 4.1 Shematski prikaz komore za nitiranje [9]

4.2. PACVD prevlaka TiN

Zbog svoj široke rasprostranjenosti i dobrih korozijskih svojstava u ispitivanjima u radu je obuhvaćena PACVD prevlaka TiN. Kao i za prethodno navedene modifikacije površine korišteni su identični parametri pripreme uzoraka, kako isti ne bi imali utjecaj na rezultate. Prije prevlačenja površina uzoraka je očišćena otprašivanjem iona.

Nakon otprašivanja površine počinje proces prevlačenja. PACVD postupak je varijanta postupka kemijskog taloženja iz parne faze koji se provodi na nižim temperaturama u odnosu na konvencionalni postupak zbog toplinskog i ionizacijskog djelovanja plazme. Osnovne faze u provedbi PACVD postupka jesu [3]:

- Ulaz prekursora u plinovitom stanju u komoru za prevlačenje
- Kemijska reakcija plinova u komori i nastanak nusprodukata
- Transport reaktanata do površine na koju se taloži
- Adsorpcija i difuzija elemenata na površini
- Katalitička reakcija koja dovodi do stvaranja prevlake na površini
- Desorpcija nusprodukata s površine
- Odvođenje nusprodukata iz komore za prevlačenje.

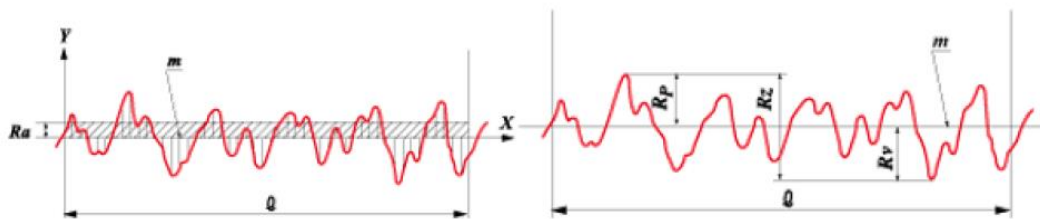
5. METODE ISPITIVANJA POVRŠINE I PREVLAKA

5.1. Ispitivanje hrapavosti

Ispitivanje hrapavosti biti će provedeno na uređaju s ticalom. Ova metoda je jednostavna i brza. Uzorak se pozicionira na uređaj te se zadaju parametri mjerenja. Nakon pokretanja postupka ticalo prelazi preko površine. U obzir se uzima samo onaj dio koji je mjeren pri konstantnoj brzini. Dijelovi koju su na početku i na kraju odnosno pri ubrzanju i usporavanju ticala se odbacuju. Uređaj prikazuje profil hrapavosti te matematički izračunava veličine kao što su R_a , R_z i R_{max} . U ovom radu će se ispitivati sljedeće veličine:

- R_{max} (R_y) – razlika između najviše i najniže točke profila koji se ispituje.
- R_z – (mjeri se u 10 točaka) srednja vrijednost apsolutnih vrijednosti 5 vrhova i pet udubljenja ispitivanog profila.
- R_a – srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti ispitivanog profila.

Na slici 5.1 prikazan je profil hrapavosti površine.

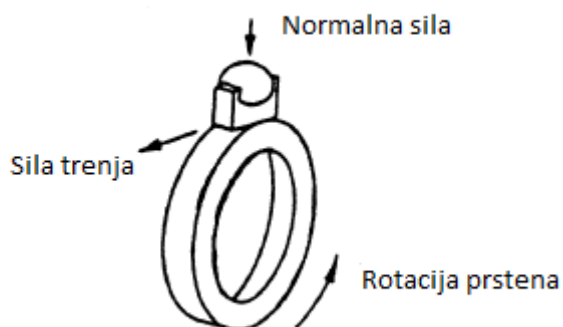


Slika 5.1 Parametri hrapavosti površine [5]

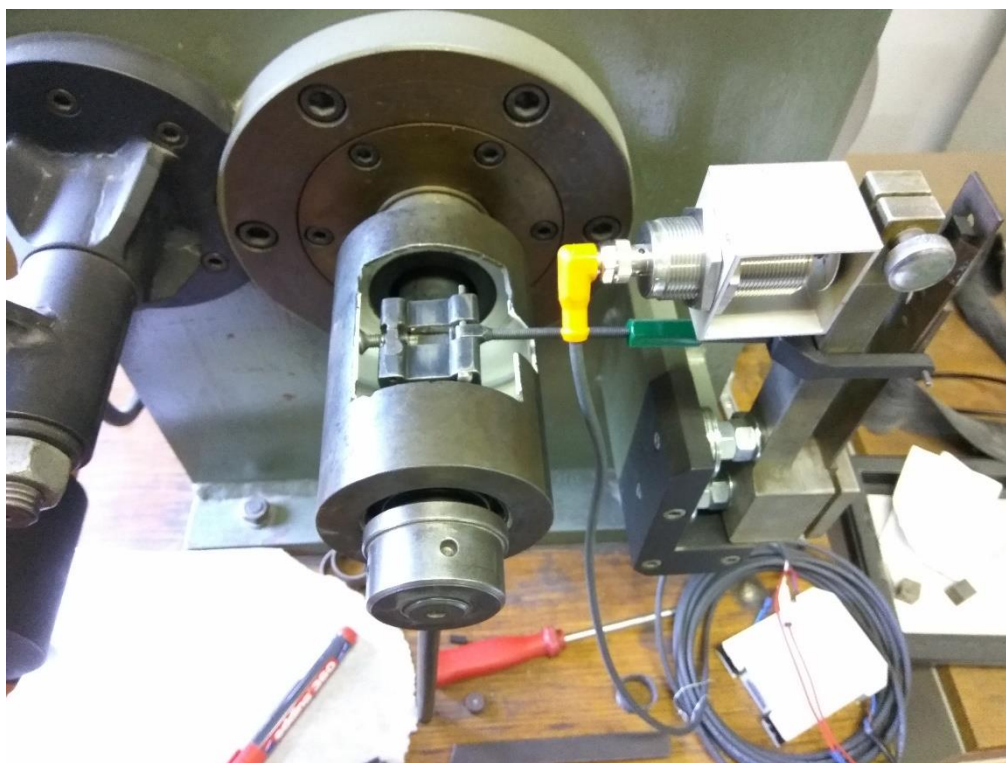
5.2. Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje i faktor trenja

Kod implantata koji se nalaze u relativnom gibanju dominantan mehanizam trošenja je adhezijsko trošenje. Otpornost na adhezijsko trošenje ispitati će se metodom "Block on Ring" slika 5.2. Uzorak u obliku prizme se stavlja u nosač te se opterećuje pomoću sustava poluga i utega. Uzorak je u kontaktu s prstenom koji rotira te se tako ostvaruje relativno gibanje između uzorka i prstena. Tijekom eksperimenta mjeri se vrijeme te se prema određenom planu pokusa očitavaju vrijednosti s mjerne ure. Te vrijednosti se zatim uz pomoć kalibracijske krivulje preračunavaju u silu trenja. Na slici 5.3 prikazan je detalj uređaja za ispitivanje metodom „Block on Ring“ s montiranom posudom za ispitivanje u uvjetima podmazivanja. U ovom radu

za podmazivanje će se koristiti fiziološka otopina proizvođača Braun koja vodena otopina 0,9% NaCl (natrijev klorid) slika 5.4.



Slika 5.2 Shematski prikaz ispitivanja metodom „prizme na prstenu“ (engl. „Block on Ring“)[2]



Slika 5.3 Uređaj za ispitivanje metodom „prizme na prstenu“ s posudom za ispitivanje trenja uz podmazivanje

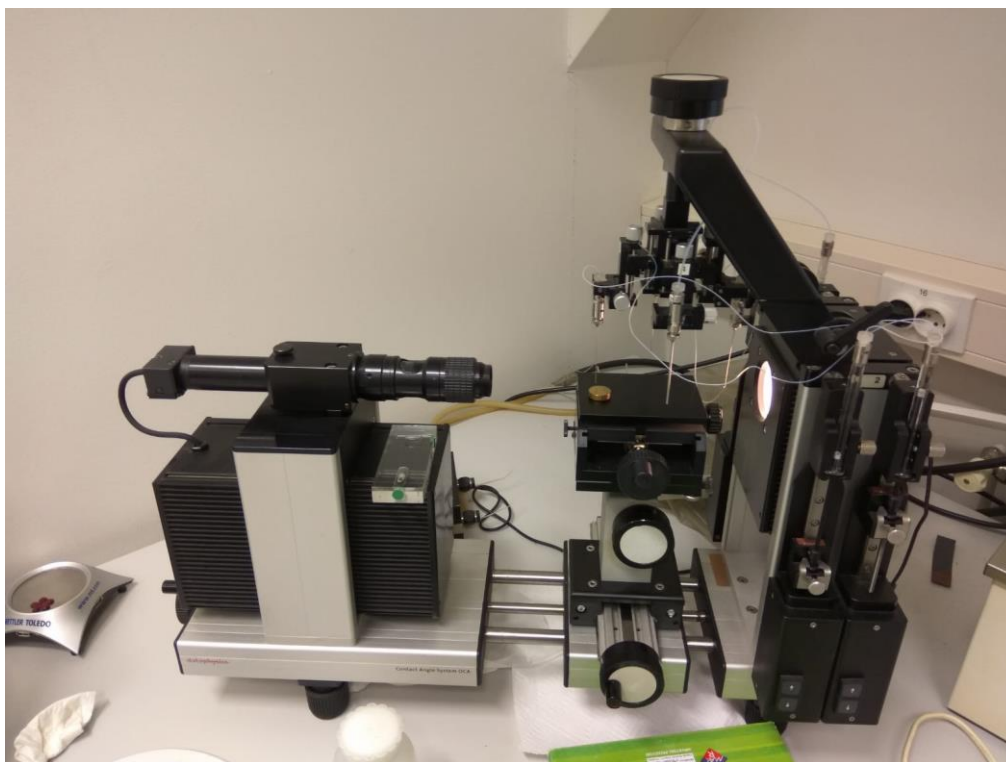


Slika 5.4 Fiziološka otopina

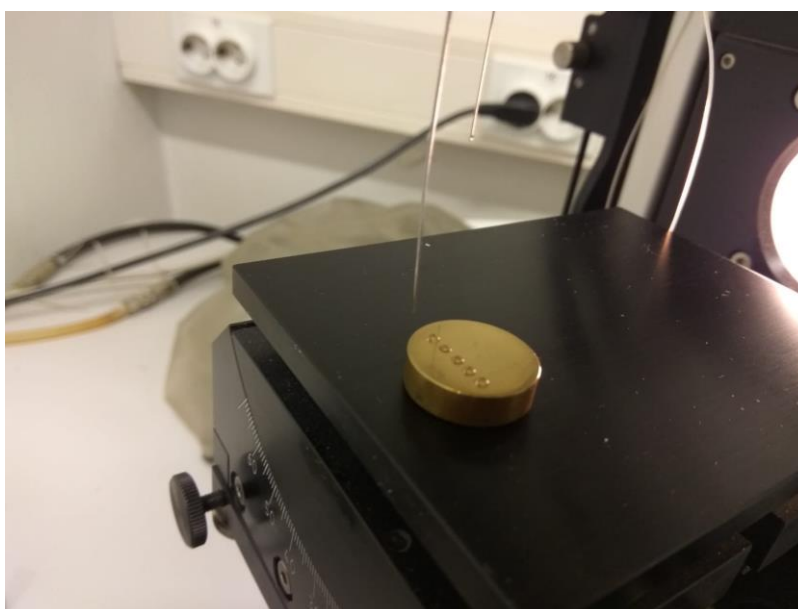
5.3. Ispitivanje kuta kvašenja fiziološke otopine

Ispitivanjem kuta kvašenja utvrditi će se je li oksidna površina hidrofilna ili hidrofobna. Kut kvašenja se utvrđuje eksperimentalno tako da se na površinu kapne jedna kapljica tekućine prema kojoj se želi utvrditi afinitet površine. Za to se najčešće koristi voda ali i razni drugi mediji kao što su: fiziološka otopina koja će se razmatrati u ovom radu, razna ulja i maziva koja se primjenjuju u industriji te neke vrste alkohola. Nakon što je kapljica na površini ona se promatra iz poprečnog presjeka kako bi se mogao vidjeti kut koji ona tvori s površinom. Ukoliko je kut kvašenja veći od 90° odnosno kapljica se nije razlila po promatranoj površini tada je površina hidrofobna. Ukoliko je kut kvašenja manji od 90° i kapljica je razlivena po površini tada je površina hidrofilna. Kod dijela implantata koji treba srasti s kosti poželjno je da taj dio površine bude hidrofilan kako bi se koštane stanice lakše mogle primiti za površinu i ostvariti dobru vezu između implantata i same kosti. Također kod dijela implantata koji se moraju gibati jedni u odnosu na druge kao što je recimo proteza kuka poželjno je da i njihove klizne površine budu hidrofobne kako bi se ostvarilo određeno podmazivanje te tako produljio životni vijek samog implantata. Bitno je istaknuti da klizne površine moraju biti fino polirane i da na njima ne smije doći do pojave koštanih stanica što bi dovelo do povećanog trošenja

implantata i do potrebe za njegovom ranijom zamjenom. Na slici 5.5 prikazan je uređaj za mjerenje kuta kvašenja, dok je na slici 5.6 prikazan jedan uzorak koji je u procesu mjerenja.

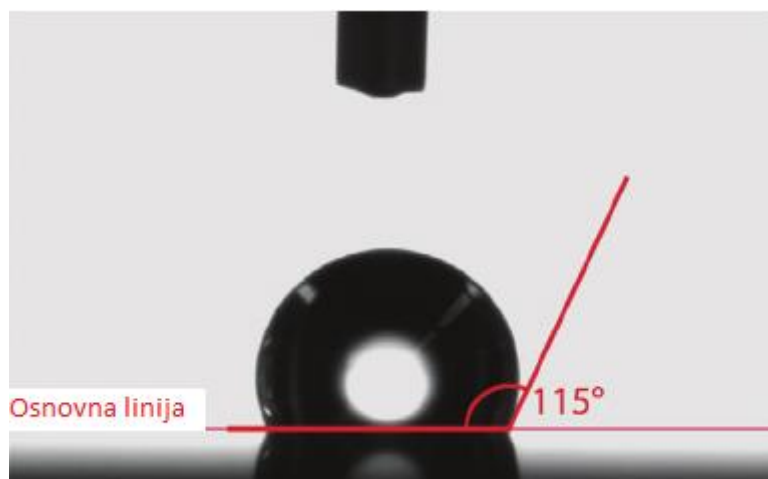


Slika 5.5 Uređaj za određivanje kuta kvašenja



Slika 5.6 Kapljice na površini ispitnog uzorka

Na slici 5.7 je prikazano mjerenje i definicija kuta kvašenja. Površina uzorka koja se ispituje tvori osnovnu ravninu odnosno jednu stranu kuta. Drugu stranu kuta tvori tangenta na samu kapljicu u točki koja siječe osnovnu liniju i kapljicu. Kako je to moguće formirati na obje strane kapljice, i lijevoj i desnoj, ispituju se obje strane te se kao kut kvašenja uzima aritmetička sredina te dvije vrijednosti.



Slika 5.7 Osnovni princip mjerenja kuta kvašenja [7]

EKSPERIMENTALNI DIO

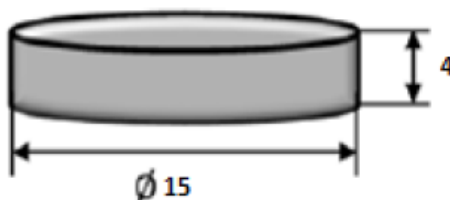
6. PRIPREMA ISPITNIH UZORAKA I ISPITIVANJA

6.1. Izrada uzoraka

Za potrebe eksperimentalnog dijela ovog rada potrebno je pripremiti odgovarajuće uzorke. Uzorci su pripremljeni od komercijalne legure TiAl6V4 tokarenjem iz iste šipke promjera $\varnothing 15$ mm. Važno je da uzorci budu od istog materijala kako njegova kvaliteta ne bi utjecala na same procese daljnje obrade kao što su PACVD prevlačenje ili anodna oksidacija. Tablicom 6.1 prikazan je kemijski sastav legure. Uzorci su tokareni na visinu od 5 mm. Daljnjom obradom ravne površine uzorka njegova visina je smanjena na završnih 4 mm. Slika 6.1 prikazuje dimenzija uzorka prije prevlačenja i modificiranja površine.

Tablica 6.1 Kemijski sastav legure TiAl6V4 [6]

Kemijski sastav TiAl6V4	
Kemijski element	Udio
Al	5,5 – 6,75 %
C	< 0,08 %
H	< 0,015 %
Fe	< 0,3 %
N	< 0,05 %
O	< 0,2 %
V	3,5 – 4,5 %
Ti	Ostatak



Slika 6.1 Konačne dimenzije uzorka prije prevlačenja i modificiranja površine [5]

Završna obrada površine prije postupaka prevlačenja i modificiranja sastojala se od brušenja i poliranja površine uzorka. Kako se režimima obrade ne bi utjecalo na rezultate ispitivanja jer to nije cilj ovog rada, oni su zadržani istima za sve uzorke. Za brušenje su korišteni vodobrusni

papiri sa česticama silicijevog karbida SiC granulacije #280, #600 i #1000 uz ispiranje pomoću vode. Nakon pažljive pripreme uzoraka isti su podvrgnuti postupcima prevlačenja i modificiranja površine te je razrađen plan njihovog daljnjeg ispitivanja dan tablicom 6.2.

Tablica 6.2 Plan pokusa

Vrsta ispitivanja	Oznaka ispitnog uzorka								
	TiAl6V4	TiN	PN	10V	15V	20V	25V	30V	TO
Ispitivanje faktora suhog trenja	+	+	+	+	-	+	-	+	-
Ispitivanje faktora trenja u fiziološkoj otopini	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ispitivanje širine traga trošenja suhog trenja	+	+	+	+	-	+	-	+	-
Ispitivanje širine traga trošenja u fiziološkoj otopini	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ispitivanje kuta kvašenja	+	+	-	+	+	+	+	+	+
Ispitivanje hrapavosti	+	+	-	-	+	+	+	-	+

6.2. Postupci oksidacije i prevlačenja

Anodna oksidacija

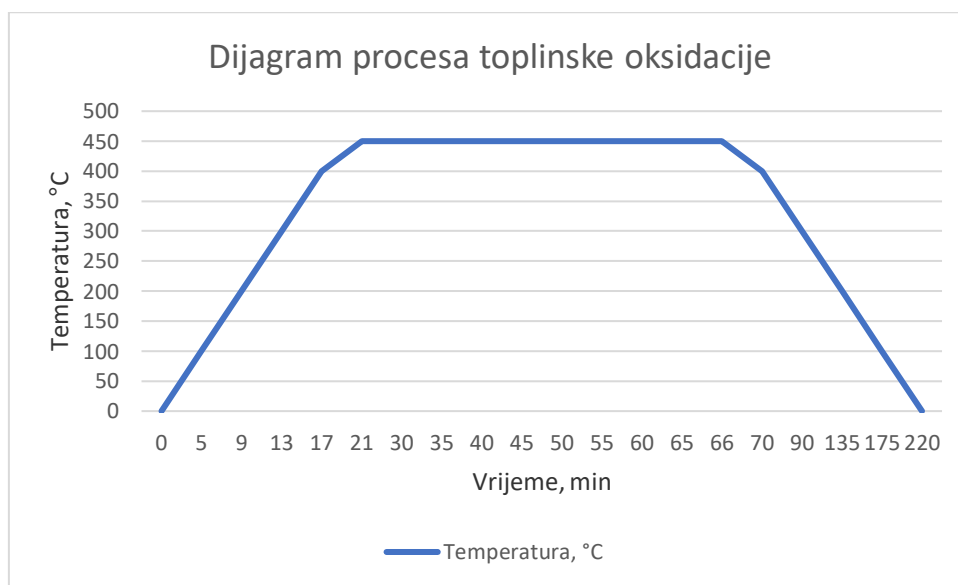
Za potrebe ovog rada pripremljeni su uzorci u rasponu od 10V do 30V u razmacima od po 5V, jer je osnovni cilj ispitati utjecaj visine napona na svojstva oksidnog sloja dok je vrijeme anodizacije za sve uzorke jednako te ono iznosi 15 minuta. Za elektrolit je korištena 0,9% NaCl vodena otopina. Prirodni oksidni sloj zaustavlja daljnju oksidaciju titanija te je u procesu anodizacije nepoželjan jer usporava rast sloja oksida na površini. Upravo zbog toga važno je da se tako pripremljeni uzorci čim čuvaju bez prisutnosti kisika te što prije podvrgnu anodizaciji kako bi oksidni sloj bio što kvalitetniji. U tablici 6.3 prikazana je boja oksida ovisna o naponu anodizacije. Postupak anodne oksidacije proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala.

Tablica 6.3 Boja oksida ovisna o naponu anodne oksidacije

Napon oksidacije	Boja oksida	
10V		
15V		
20V		
25V		
30V		

Toplinska oksidacija

Nakon pripreme uzoraka obradom odvajanjem čestica isti su podvrgnuti procesu toplinske oksidacije koji je zbog jednostavnosti proveden u peći za toplinsku obradu metala bez zaštitne atmosfere. Uzorci su izloženi temperaturi od 450°C u trajanju od 45 minuta. Nakon 45 minuta uzorci su izvađeni iz peći te ostavljeni na zraku kako bi se ohladili do sobne temperature. Na slici 6.2 prikazan je dijagram postupka toplinske oksidacije provedene u Laboratoriju za toplinsku obradu.



Slika 6.2 Dijagram postupka toplinske oksidacije

Nitriranje u plazmi

Tablicom 6.4 prikazani su parametri nitriranja u plazmi provedenog u Laboratoriju za inženjerstvo površina.

Tablica 6.4 Parametri nitriranja u plazmi

Nitriranje u plazmi	
Temperatura	600°C
Trajanje	9 h
Protok H ₂	120 l/h
Protok N ₂	60 l/h
Protok Ar	10 l/h
Sastav plinske smjese	63% H ₂ , 32% N ₂ , 5% Ar
Snaga plazme	1000 W
Napon plazme	560 V
Tlak	2 mbar

U tablici 6.6 prikazani su parametri PACVD prevlačenja provedenog u Laboratoriju za inženjerstvo površina..

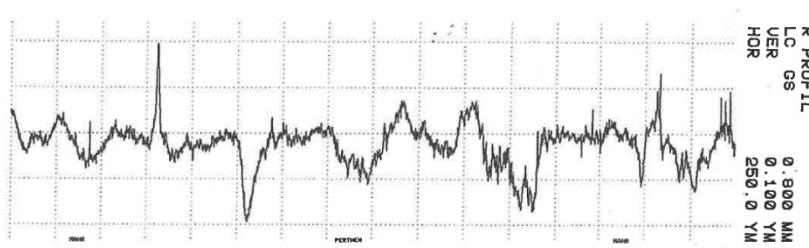
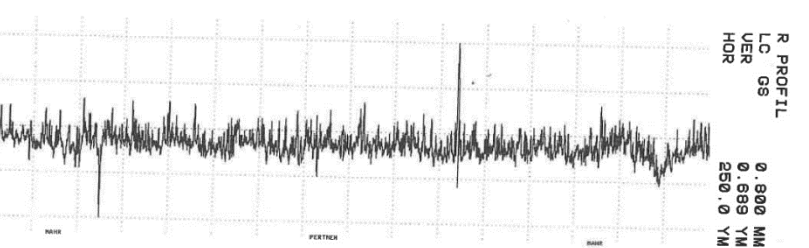
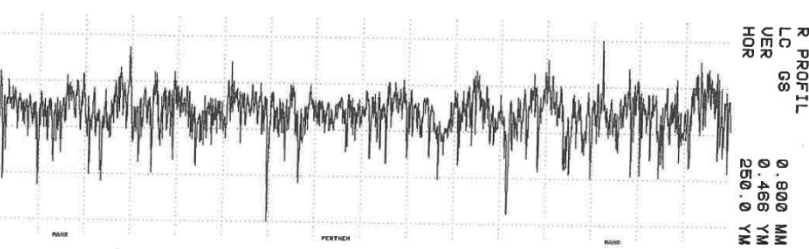
Tablica 6.5 Parametri PACVD prevlačenja

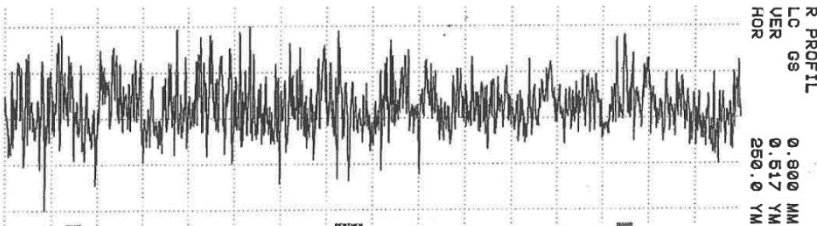
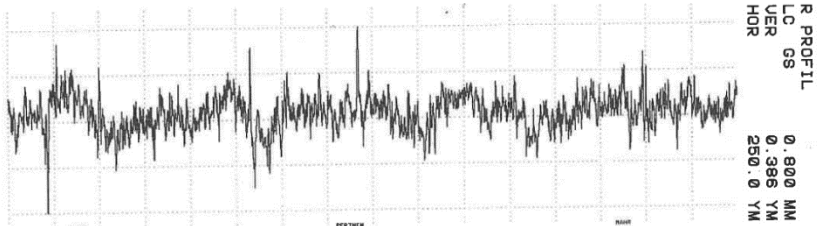
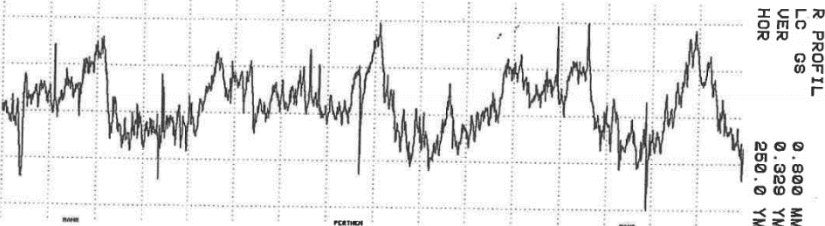
PACVD prevlaka TiN	
Temperatura	600°C
Protok H ₂	140 l/h
Protok N ₂	15 l/h
Protok Ar	10 l/h
Protok TiCl ₄	3 l/h
Snaga plazme	1650 W
Napon plazme	490 V
Tlak	2 mbar

7. ISPITIVANJE HRAPAVOSTI

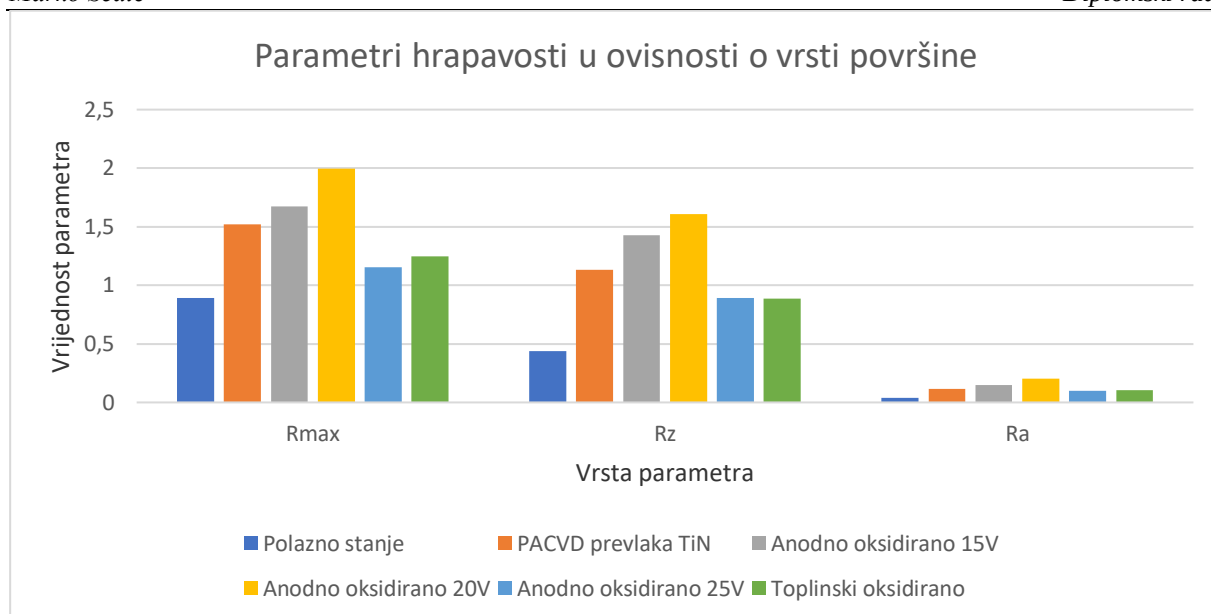
Rezultati hrapavosti prikazani su u tablici 7.1, dok su njihove usporedbe prikazane na slici 7.1. Kako bi rezultati bili usporedivi sva ispitivanja hrapavosti mjerena u s istim parametrima. Referentna duljina je iznosila 0,8 mm.

Tablica 7.1 Rezultati mjerenja i profili hrapavosti

Vrsta površine	Profil hrapavosti	Parametri hrapavosti, μm	
Polazno stanje		R_{max}	0,889
		R_z	0,439
		R_a	0,038
PACVD prevlaka TiN		R_{max}	1,519
		R_z	1,130
		R_a	0,115
Anodno oksidirano 15V		R_{max}	1,674
		R_z	1,429
		R_a	0,147

Anodno oksidirano 20V		$R_{\max}$	1,994
		R_z	1,607
		R_a	0,202
Anodno oksidirano 25V		$R_{\max}$	1,156
		R_z	0,890
		R_a	0,100
Toplinski oksidirano		$R_{\max}$	1,245
		R_z	0,884
		R_a	0,102

Pogledom na tablicu 7.1 odnosno na profile hrapavosti može se uočiti da svaka od ispitanih metoda ima utjecaj na hrapavost površine. Vidljivo je da primjerice PACVD prevlaka popunila dolove koji su bili prisutni nakon obrade osnovnog materijala međutim one najveće dolove nije uspjela u potpunosti. Također može se uočiti da se kod anodno oksidiranih uzoraka javlja ponešto drugačiji oblik površine. Njihova površina je ujednačenija što je posljedica otapanja u homogenom materijalu i izgradnji sloja oksida na površini. Također može se učiti da ne postoji trend odnosno ponašanje nije vezano za promjenu napona. Do napona od 20 V vrijednosti parametara hrapavosti se povećavaju, a potom pri 25 V se snizuju. Bitno je uočiti da toplinski oksidiran uzorak pokazuje najveće dolove i vrhove u odnosu na ostale.



Slika 7.1 Dijagram vrijednosti parametara hrapavosti u ovisnosti o vrsti površine

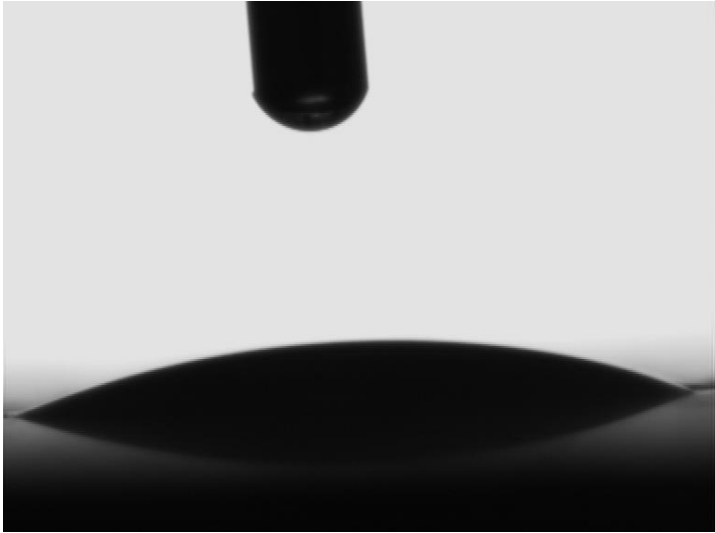
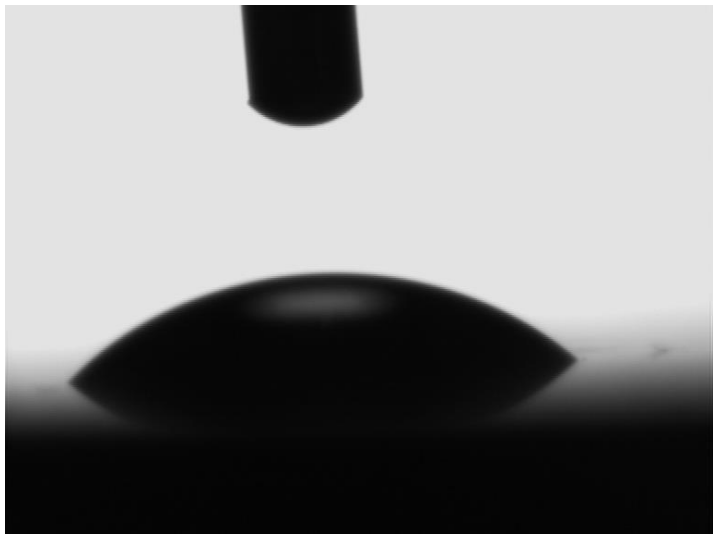
Pogledom na dobivene podatke iz tablice 7.1 i slike 7.1 može se uočiti da su vrijednosti svih parametara hrapavosti porasle u odnosu na polazno stanje, što je jasan znak da je površina uzoraka modificirana. Kod anodno oksidiranih uzoraka vidljivo je da s porastom napona rastu vrijednosti svih parametara hrapavosti. Međutim takav trend ne pokazuje anodno oksidirani uzorak na 25 V, koji ima značajno manje vrijednosti parametara hrapavosti u odnosu na ostale anodno oksidirane uzorke. Po svojim parametrima hrapavosti anodno oksidirani uzorak pri 25 V usporediv je s toplinski oksidiranim uzorkom.

8. ISPITIVANJE KUTA KVAŠENJA

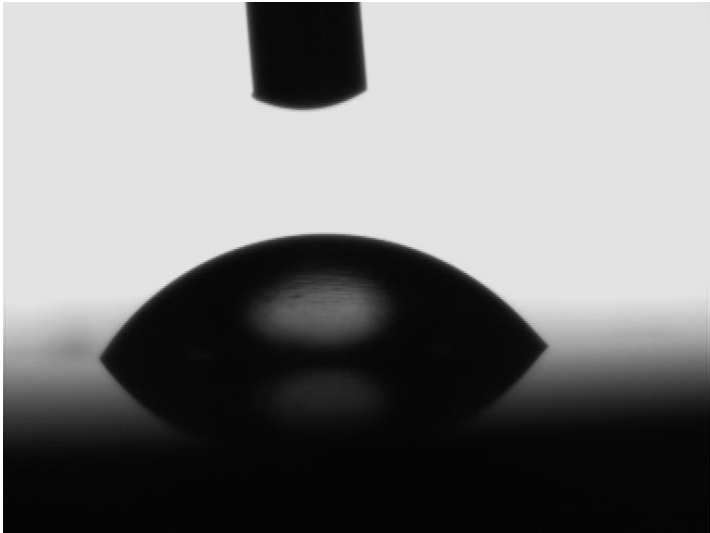
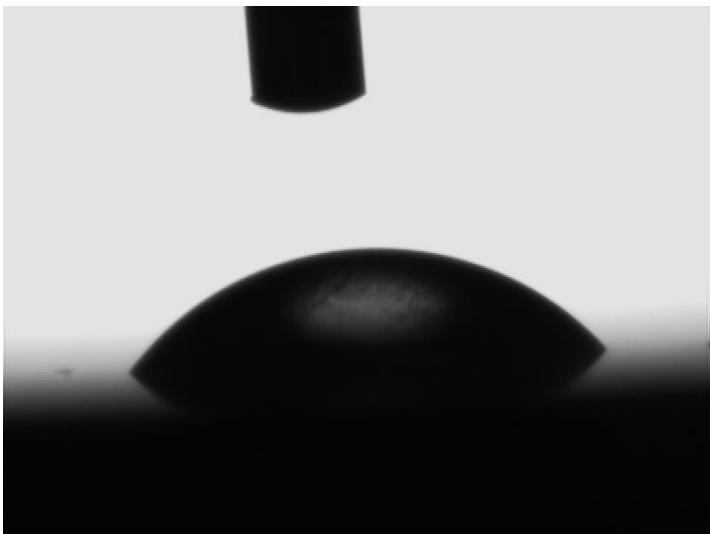
Kako bi se doznalo više o samim svojstvima površine uzorci su podvrgnuti ispitivanju kuta kvašenja površine. Kut kvašenja površine ukazuje na to je li površina hidrofilna ili pak hidrofobna. Ispitivanje je provedeno na goniometru. Uređaj se sastoji od stalka na koji se stavlja uzorak koji se želi ispitati, revolvera na koji su montirane igle za precizno doziranje kapljice tekućine, elektro-mehaničkog sklopa za precizno doziranje, izvora svjetlosti, optičkog sustava te pripadajućeg računalnog programa.

U ovom eksperimentu korištena je deionizirana voda jer bi korištenje fiziološke otopine zahtijevalo komplicirano kalibriranje sustava. Kako bi rezultati bili usporedivi za sve uzorke korišten je jednak volumen kapljice od 1 μL pri sobnoj temperaturi. Prije ispitivanja svaki uzorak je pomno očišćen alkoholom kako nečistoće s površine ne bi utjecale na rezultate mjerenja. Na svakom uzorku provedeno je 10 mjerenja. Nakon obrade rezultati su prikazani u tablici 8.1 u rastućem nizu vrijednosti kuta kvašenja.

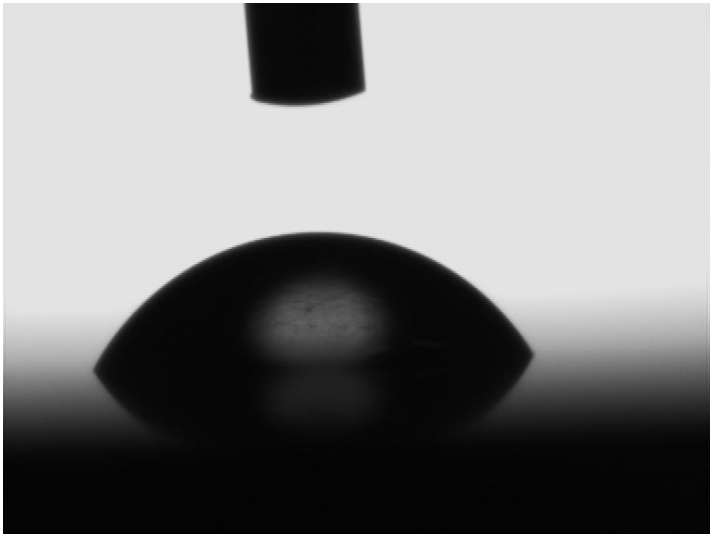
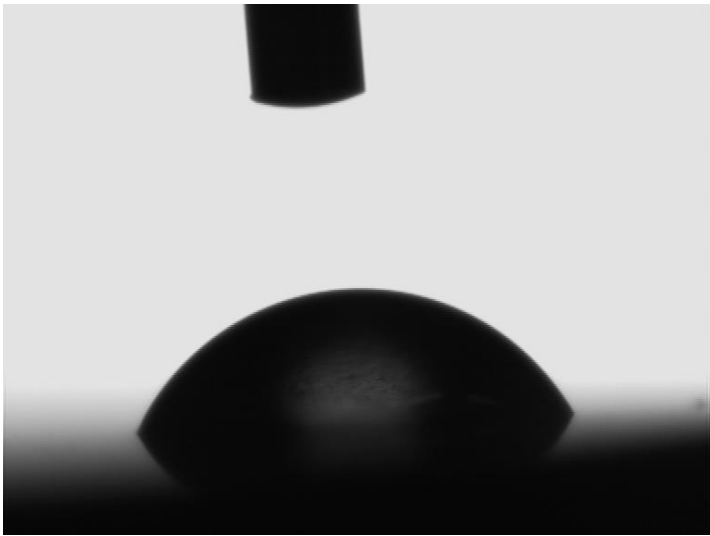
Tablica 8.1 Srednja vrijednost kuta kvašenja ovisno o metodi modifikacije površine

Vrsta površine	Fotografija kuta kvašenja	Srednja vrijednost kuta kvašenja
Anodno oksidirano 30V		$34,30^\circ \pm 9,79^\circ$
Polazno stanje – TiAl6V4		$45,04^\circ \pm 4,19^\circ$

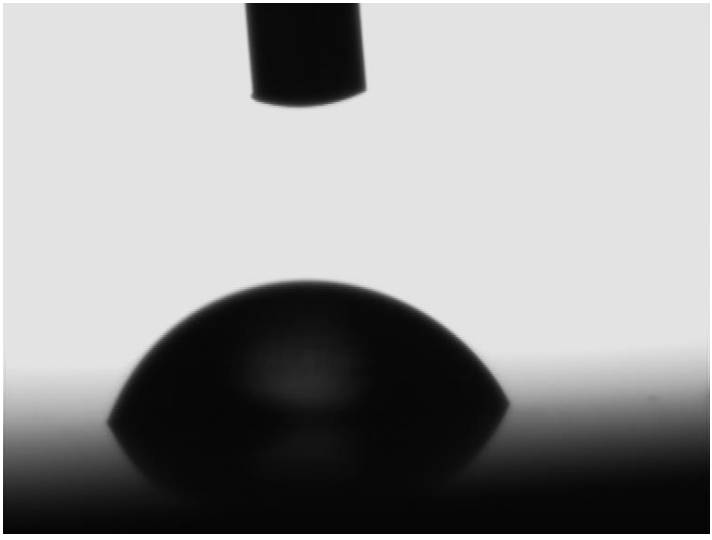
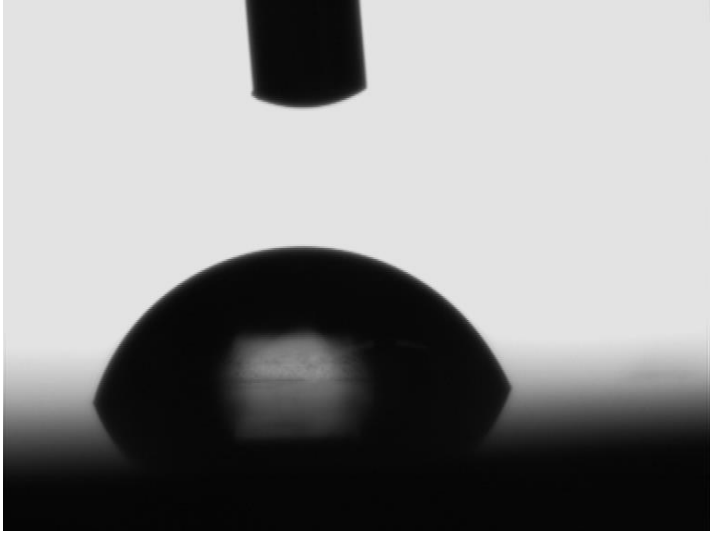
Tablica 8.1 Srednja vrijednost kuta kvašenja ovisno o metodi modifikacije površine
(nastavak)

Vrsta površine	Fotografija kuta kvašenja	Srednja vrijednost kuta kvašenja
Toplinski oksidirano		$51,85^\circ \pm 7,12^\circ$
Anodno oksidirano 10V		$54,57^\circ \pm 3,14^\circ$

Tablica 8.1 Srednja vrijednost kuta kvašenja ovisno o metodi modifikacije površine
(nastavak)

Vrsta površine	Fotografija kuta kvašenja	Srednja vrijednost kuta kvašenja
Anodno oksidirano 15V		$55,45^\circ \pm 6,86^\circ$
Anodno oksidirano 20V		$61,85^\circ \pm 1,99^\circ$

Tablica 8.1 Srednja vrijednost kuta kvašenja ovisno o metodi modifikacije površine
(nastavak)

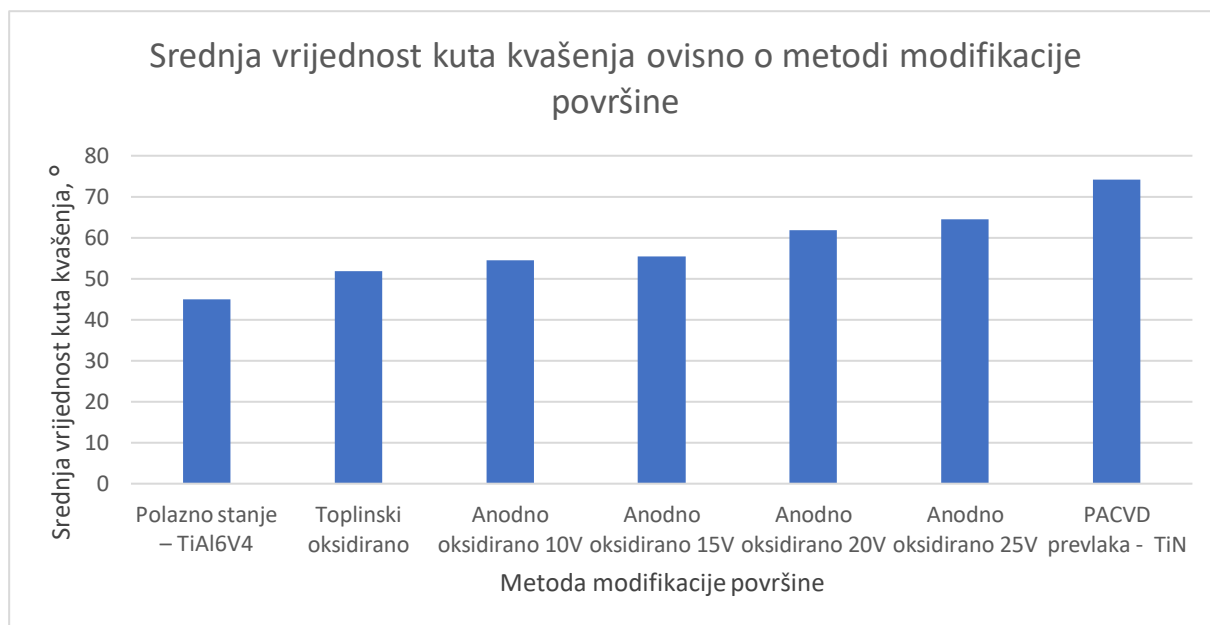
Vrsta površine	Fotografija kuta kvašenja	Srednja vrijednost kuta kvašenja
Anodno oksidirano 25V		$64,54^\circ \pm 4,51^\circ$
PACVD prevlaka - TiN		$74,10^\circ \pm 3,35^\circ$

Pogledom na tablicu 8.1 vidljivo je da PACVD prevlaka titanijevog nitrida ima najveći kut kvašenja u odnosu na ostale uzorke što znači da je najmanje hidrofilna u odnosu na ostale ispitivane metode modifikacije površine. Ukoliko je usporedimo s polaznim stanjem vidljivo je da prevlaka uzrokuje značajan porast kuta kvašenja. Pogledom na anodno oksidirane uzorke vidljivo je da anodna oksidacija povećava kut kvašenja površine u odnosu na polazno stanje. Također kod anodne oksidacije vidljivo je da se s porastom napona povećava i kut kvašenja. Iznimka je uzorak koji je anodno oksidiran na 30V koji pokazuje suprotan trend u odnosu na ostatak anodno oksidiranih uzoraka. Kut kvašenja koji se ostvaruje anodnom oksidacijom je u ovom ispitivanju pokazao najmanju vrijednost odnosno najveću hidrofilnost površine te je i ujedno i jedini uzorak koji ima manji kut kvašenja od polaznog stanja. Pažljivim promatranjem uzorka golim okom vidljiv je otisak prsta koji nije moguće ukloniti čišćenjem uzorka alkoholom i koji je vjerojatno nastao netom prije anodizacije te nije uočen na vrijeme (slika 8.1). Prisutnost nečistoća na površini uzorka kao što su razne masnoće bilo da se radi o otiscima prsta ili o emulzijama sredstva za hlađenje, ispiranje i podmazivanje prilikom obrade odvajanjem čestica, prisutnost prašine ili korozijskih produkata može značajno utjecati na kut kvašenja. Sve to može utjecati na njegovo smanjenje ali i značajno rasipanje rezultata mjerenja što je jasno vidljivo iz rezultata mjerenja za uzorak anodiziran pri naponu od 30 V. Usporedbom toplinski oksidiranog uzorka s polazim stanjem vidljiv je porast kuta kvašenja koji je sličan uzorku koji je anodno oksidiran na 10V.



Slika 8.1. Uzorak anodiziran na 30V s greškom na površini

Slika 8.2. prikazuje dijagram ovisnosti srednje vrijednosti kuta kvašenja ovisno o metodi modifikacije površine. Iz njega je jasno vidljivo da kut kvašenja pri anodnoj oksidaciji raste gotovo linearno s porastom napona. Međutim da bi se taj trend mogao i potvrditi sa sigurnošću potrebno je provesti veći broj ispitivanja s većim brojem uzoraka u istovjetnim uvjetima u kojima će se varirati isključivo napon dok bi se svi ostali parametri pripreme uzoraka i ispitivanja istih držali pri konstantnim vrijednostima.



Slika 8.2. Dijagram srednjih vrijednosti kuta kvašenja u ovisnosti o metodi modifikacije površine

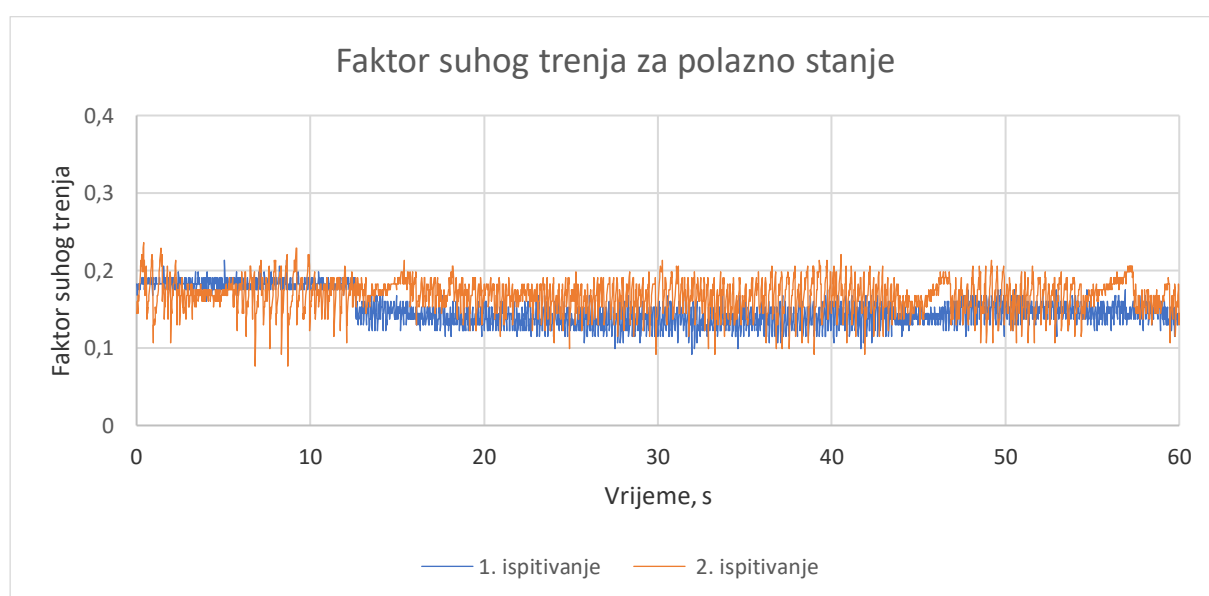
9. REZULTATI ISPITIVANJA FAKTORA TRENJA

Ispitivanje je provedeno u trajanju od 60 sekundi. Parametri su postavljeni tako da se dobiju podatci svakih 0,02 sekunde kako bi se dobila bolja slika o promjeni trenja iz statičnog u dinamično, odnosno kako bi se vidjelo što bolje što se događa s faktorom trenja u početnim trenutcima. Usporediti će se dvije situacije u kojima su ispitivani uzorci a to su: ispitivanje uzoraka bez podmazivanja - suho trenje i uz podmazivanje odnosno uzorci su ispitani u fizikalnoj otopini. Nakon ispitivanja i obrade podataka dobiveni su dijagrami koji pokazuju odnos faktora trenja i vremena ispitivanja. Kako bi rezultati bili usporedivi sva ispitivanja provedena su s jednakom normalnom silom F_N koja iznosi 54,94 N. Također kao kontra par za ispitivanje je korišten isti prsten od čelika EN DIN 100Cr6 s PACVD prevlakom TiN/TiCN na kojem nije uočena pojava tragova trošenja.

Ispod prikaza rezultata ispitivanja faktora trenja navedena je srednja vrijednost i standardna devijacija faktora trenja za sva ispitivanja.

9.1. Ispitivanje faktora suhog trenja

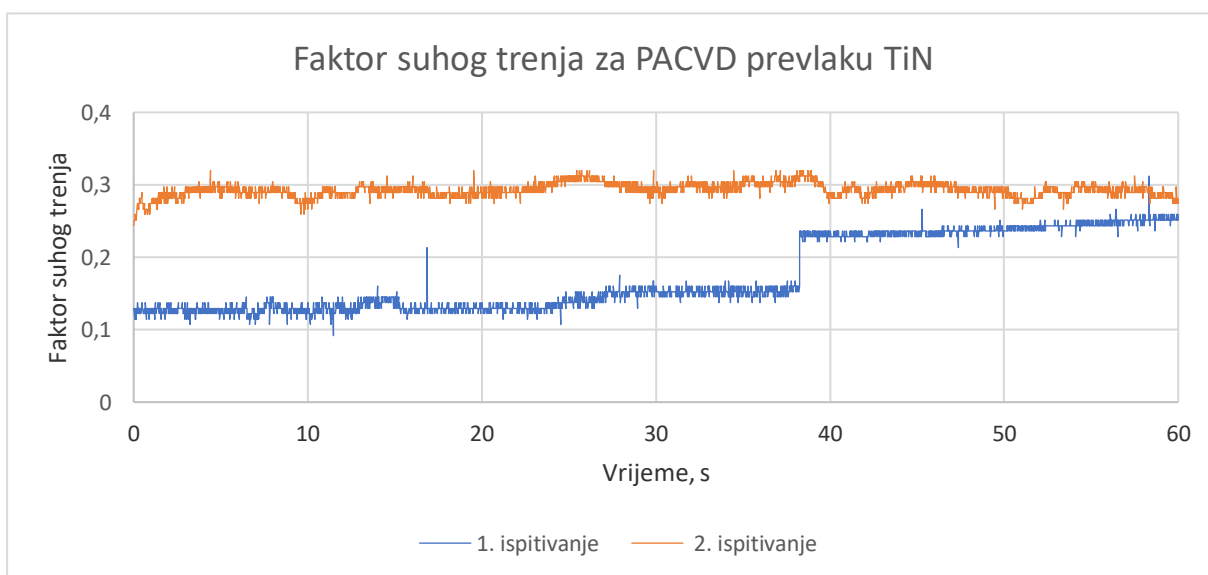
Srednji faktor suhog trenja između neprevučених uzoraka od titanijeve legure i prevlake TiN/TiCN nalazi između 0,15 do 0,168. Na slici 9.1. za drugo ispitivanje (označeno narančastom bojom) uočava se pojava vibracija i pojava adhezijskog trošenja tijekom ispitivanja. Pojava adhezijskog trošenja uočava se porastom faktora trenja i potom njegovim snižavanjem koje se periodički ponavlja. Porast faktora trenja nastaje zbog nakupljanja čestica trošenja, a njihovo otkidanje rezultira ugaćavanjem površine uzorka i manjim sniženjem faktora trenja.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,150 \pm 0,021$	$0,168 \pm 0,021$

Slika 9.1 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za polazno stanje TiAl6V4

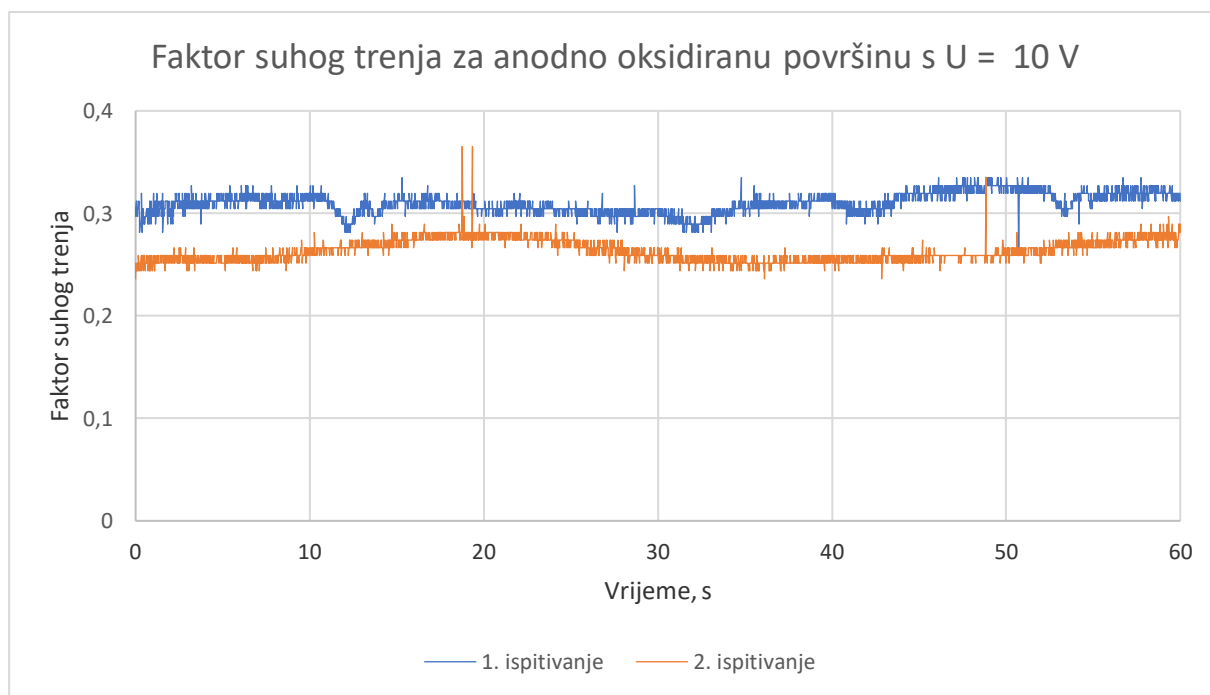
Na slici 9.2 prikazan je faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za prevlaku TiN. Vidljivo je da se tijekom prvog ispitivanja javlja nagli skok pri kojem faktor trenja raste s 0,15 na 0,24 u 38. sekundi ispitivanja. Razlog takvog ponašanja uzorka je njegovo pomicanje u samom držaču uzorka. Kod prvog ispitivanja moguće je uočiti da faktor trenja raste s početnih 0,12 do 0,15 što je mogući znak klizanja uzorka u samom držaču. Takvi problemi se ne pojavljuju kod drugog ispitivanja te je uzorak stabilan i daje realne rezultate. To je vidljivo i iz usporedbe standardne devijacije koja je pet puta veća za prvo ispitivanje.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,174 \pm 0,051$	$0,293 \pm 0,010$

Slika 9.2 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za prevlaku TiN

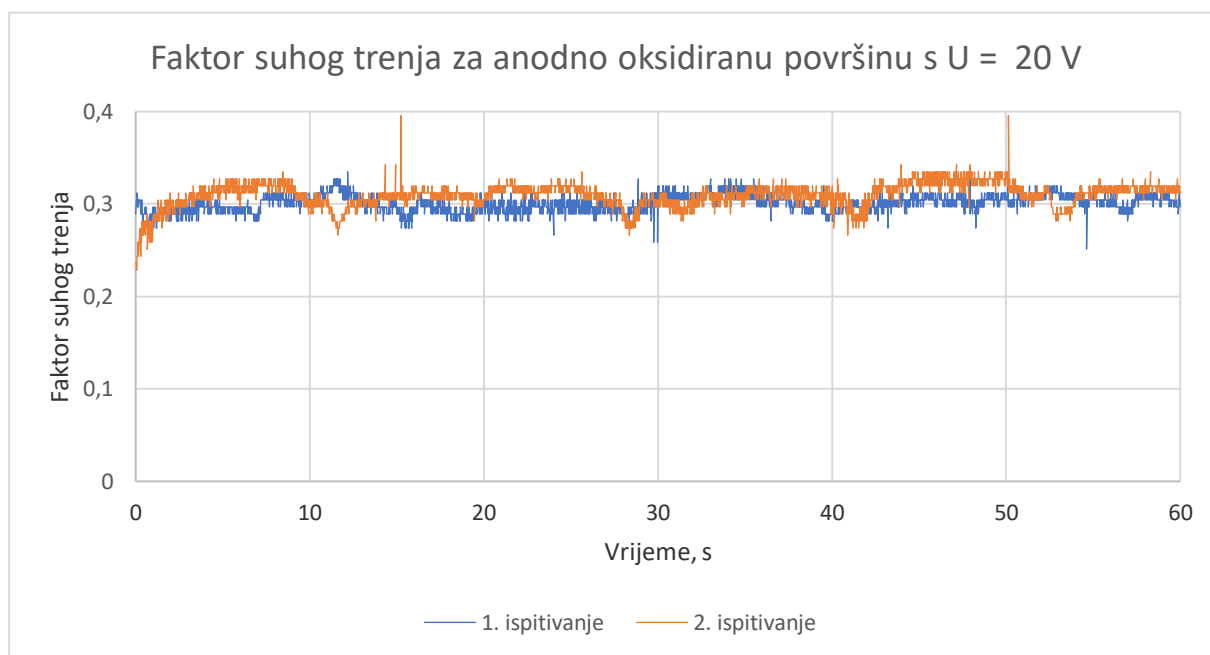
Na slici 9.3 prikazan je faktor suhog trenja za anodno oksidiran uzorak pri 10V. Pri prvom ispitivanju srednja vrijednost faktora trenja iznosi 0,310, dok je ona pri drugom ispitivanju 0,263. Standardne devijacije su usporedive te iznose 0,010 za prvo odnosno 0,011 za drugo ispitivanje. Važno je uočiti i vibracije koje se pojavljuju u prvom ispitivanju a koje su znak stvaranja adhezijskih čestica i njihovog otkidanja.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,310 \pm 0,010$	$0,263 \pm 0,011$

Slika 9.3 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidiranu leguru na 10V

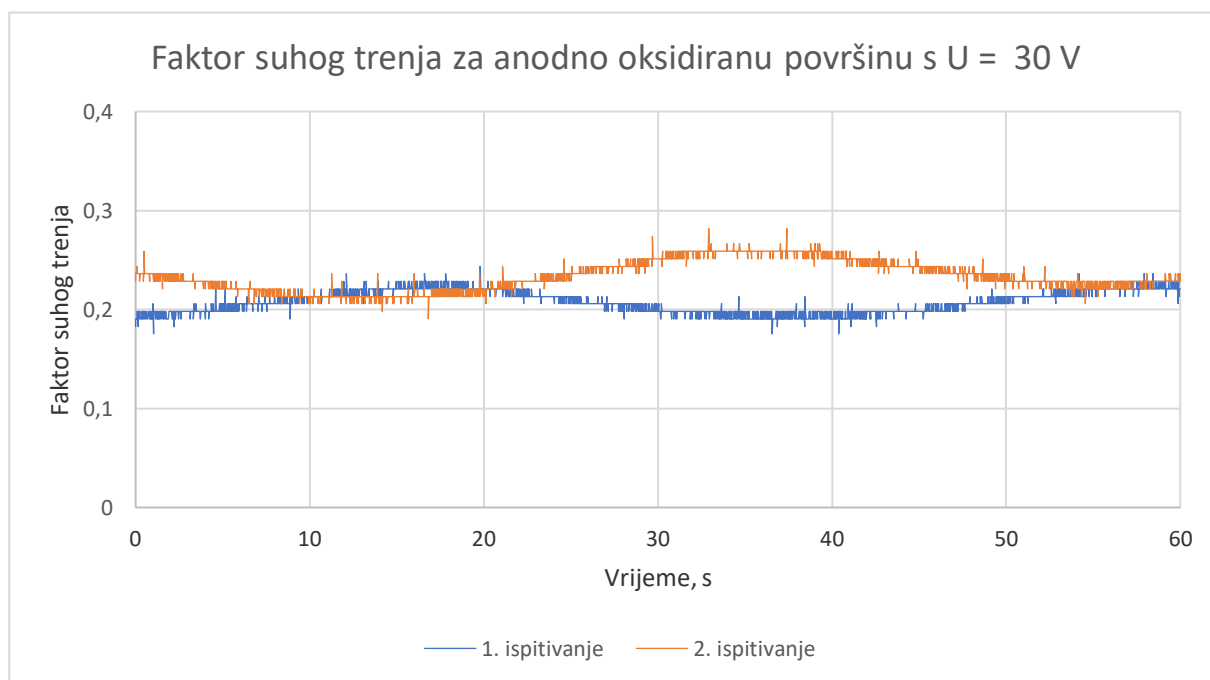
Na slici 9.4 prikazan je faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidiran uzorak pri 20 volti. Vidljivo je da je srednji faktor trenja kao i standardan devijacija uzorka jako bliska. Faktor trenja za prvo ispitivanje iznosi 0,301 dok za drugo ispitivanje on iznosi 0,309, dok standardne devijacije uzorka iznose: za prvo ispitivanje ona je 0,009 a za drugo 0,013. Pažljivijim pogledom može se uočiti da postoje određeni skokovi u vrijednosti faktora trenja. To periodično ponavljanje nije pravilnog oblika i uzrokovano je nakupljanjem čestica trošenja, što rezultira povećanjem faktora trenja, njihovim kidanjem s površine te uglačavanjem iste, što rezultira smanjenjem faktora trenja.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,301 \pm 0,009$	$0,309 \pm 0,013$

Slika 9.4 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidiranu leguru na 20V

Na slici 9.5 prikazana je ovisnost faktora suhog trenja o vremenu trošenja za anodno oksidiranu leguru na 30 V. Pri prvom ispitivanju faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja iznosi 0,208 dok je on u drugom ispitivanju nešto veći te iznosi 0,233. Također i standardne devijacije se ponašaju na jednak način te ona za prvo ispitivanje iznosi 0,011 dok je pri drugom ispitivanju ona već i iznosi 0,015. Također bitno je uočiti da se pojavljuje razlika u ispitivanjima u 22. sekundi gdje pri prvom ispitivanju nastaje blagi pad faktora trenja dok je pri drugom ispitivanju taj trend suprotan i događa se rast faktora trenja. Tek pri posljednjih pet sekundi ispitivanja faktori trenja postaju gotovo jednaki.

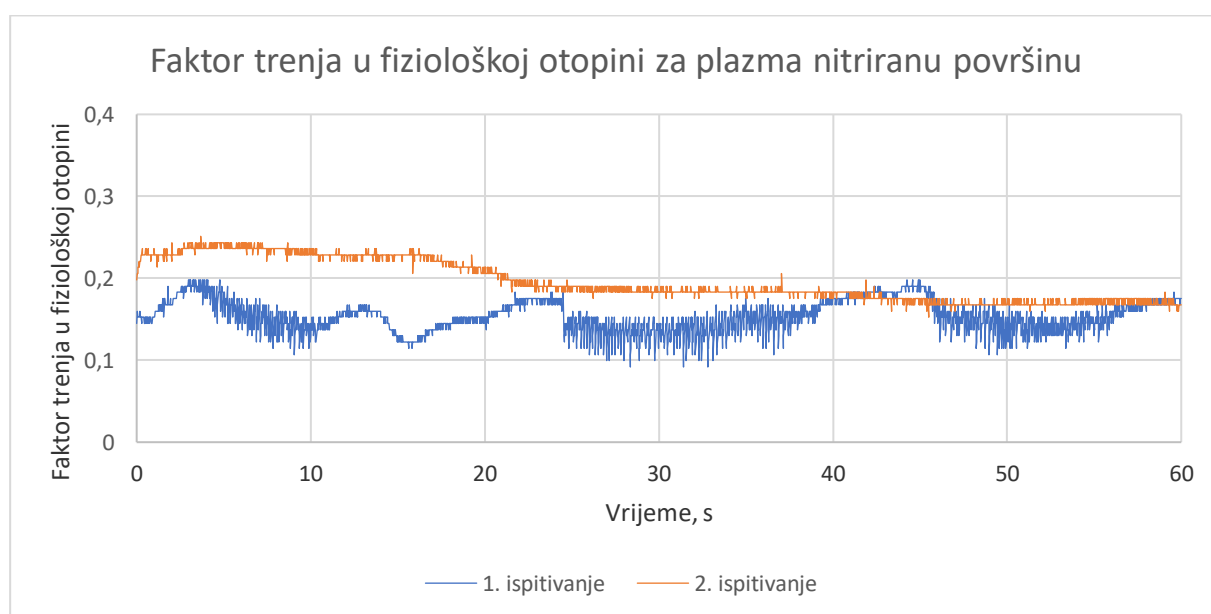


	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	0,208 ± 0,011	0,233 ± 0,015

Slika 9.5 Faktor suhog trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidiranu leguru na 30V

9.2. Ispitivanje trenja u fiziološkoj otopini

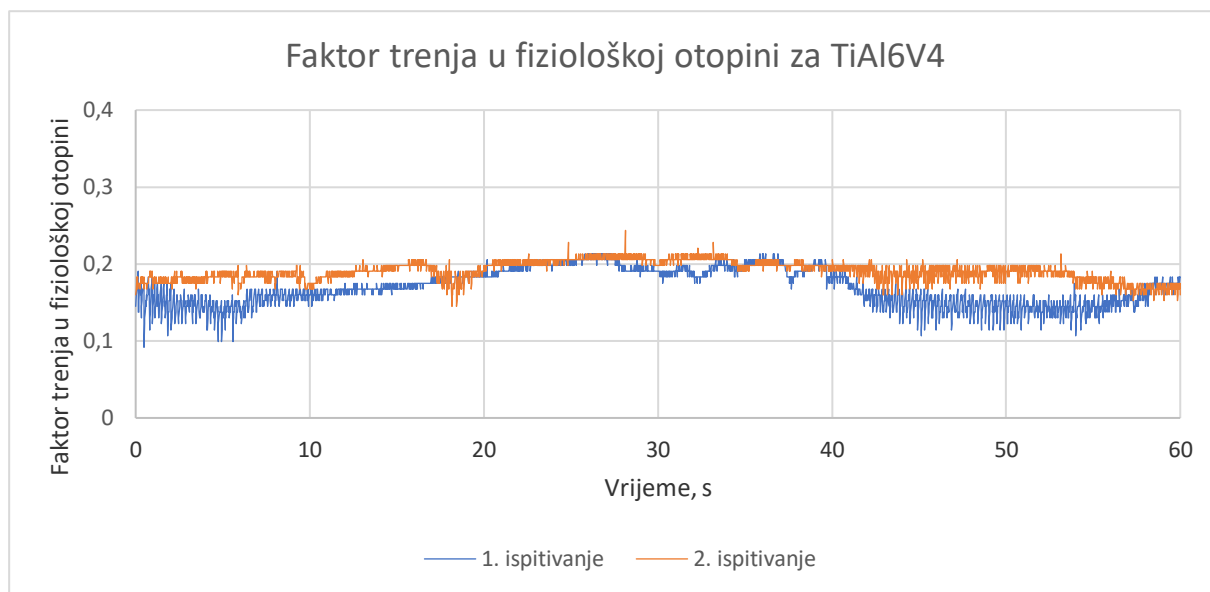
Na slici 9.6 prikazan je faktor mokrog trenja (uzorci su ispitani u fiziološkoj otopini) u ovisnosti o vremenu trošenja za uzorke nitrirane u plazmi. Odmah se može uočiti da se pri prvom ispitivanju pojavljuju velike vibracije koje se očituju u naglim skokovima i padovima faktora trenja. To se može uočiti i po nemirnom rad uređaja za ispitivanje. Te vibracije su uzrokovane nastankom čestica trošenja što je vidljivo kao porast faktora trenja, dok njihovim otkidanje nastaje uglačana površina što rezultira padom faktora trenja. Pri drugom ispitivanju takve vibracije nisu uočljive. Ono što je jasno vidljivo da je faktor trenja na početku ispitivanja bio oko 0,22 dok je od 20. sekunde on pao na 0,19 i do kraja ispitivanja na vrijednost od 0,18.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,154 \pm 0,019$	$0,196 \pm 0,025$

Slika 9.6 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za uzorak nitriran u plazmi – fiziološka otopina

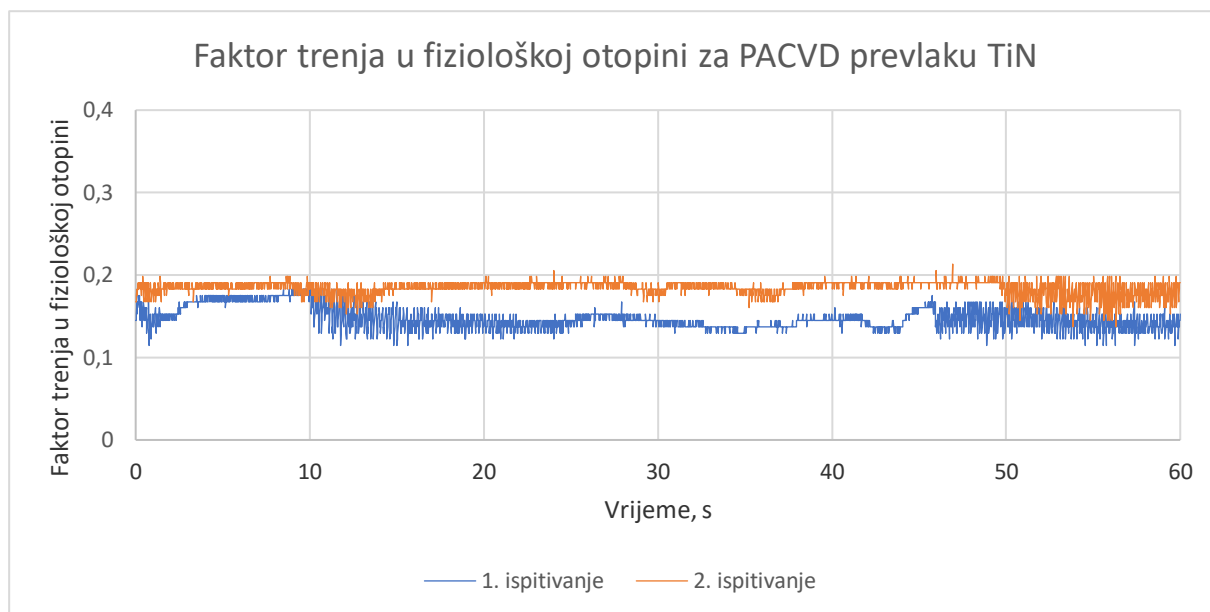
Na slici 9.7 prikazan je faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za polazno stanje TiAl6V4 ispitan u fiziološkoj otopini. Pri prvom ispitivanju faktor trenja je nešto niži u odnosu na drugo ispitivanje te on iznosi 0,170 za razliku od drugog ispitivanja pri koje faktor trenja iznosi 0,191. Važno je uočiti da se pri prvom ispitivanju javljaju određene vibracije koje rezultiraju većom standardnom devijacijom nego pri drugom ispitivanju. Standardna devijacija prvog ispitivanja jer dvostruko veća od drugog.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,170 \pm 0,024$	$0,191 \pm 0,012$

Slika 9.7 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za polazno stanje TiAl6V4 – fiziološka otopina

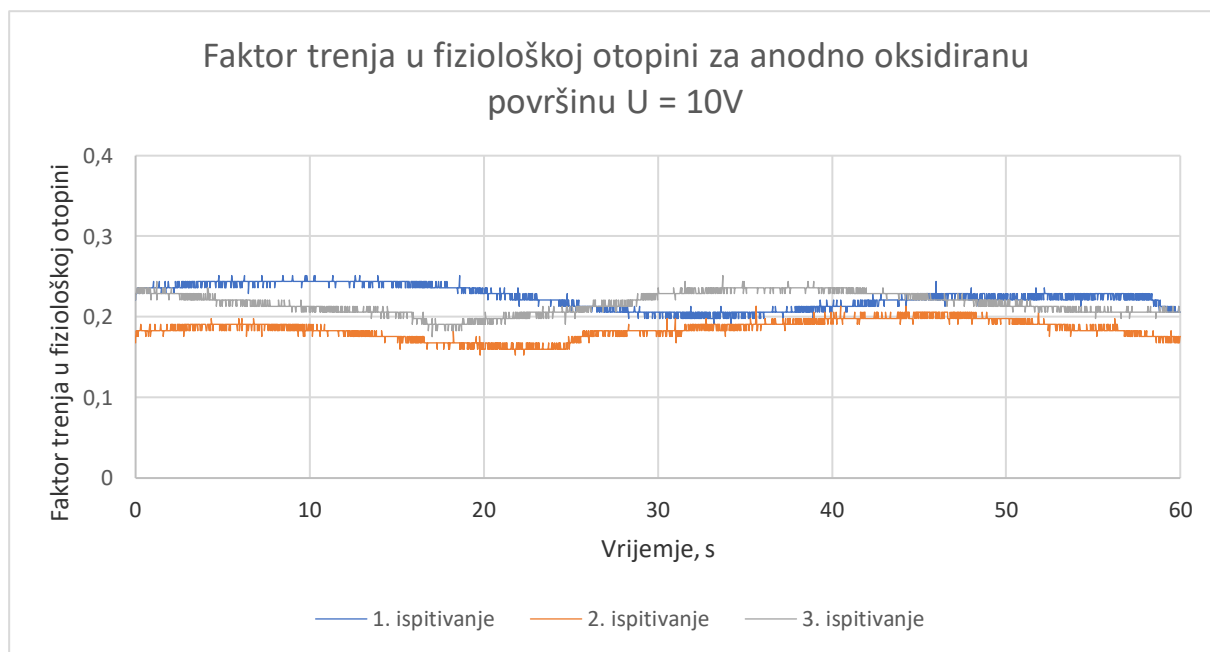
Na slici 9.8 prikazana je ovisnost faktora trenja o vremenu trošenja za PACVD prevlaku TiN ispitana u fiziološkoj otopini. Prvo ispitivanje ima nešto niži srednji faktor trenja 0,148 do faktor trenja pri drugom ispitivanju on iznosi 0,184. Međutim standardna devijacija kod prvog ispitivanja je veća nego kod drugog te ona iznosi 0,014 za razliku od drugog 0,008. Također kod oba ispitivanja vidljive su blage vibracije koje su rezultat stvaranja čestica trošenja i njihovog otkidanja.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,148 \pm 0,014$	$0,184 \pm 0,008$

Slika 9.8 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za PACVD prevlaku TiN – fiziološka otopina

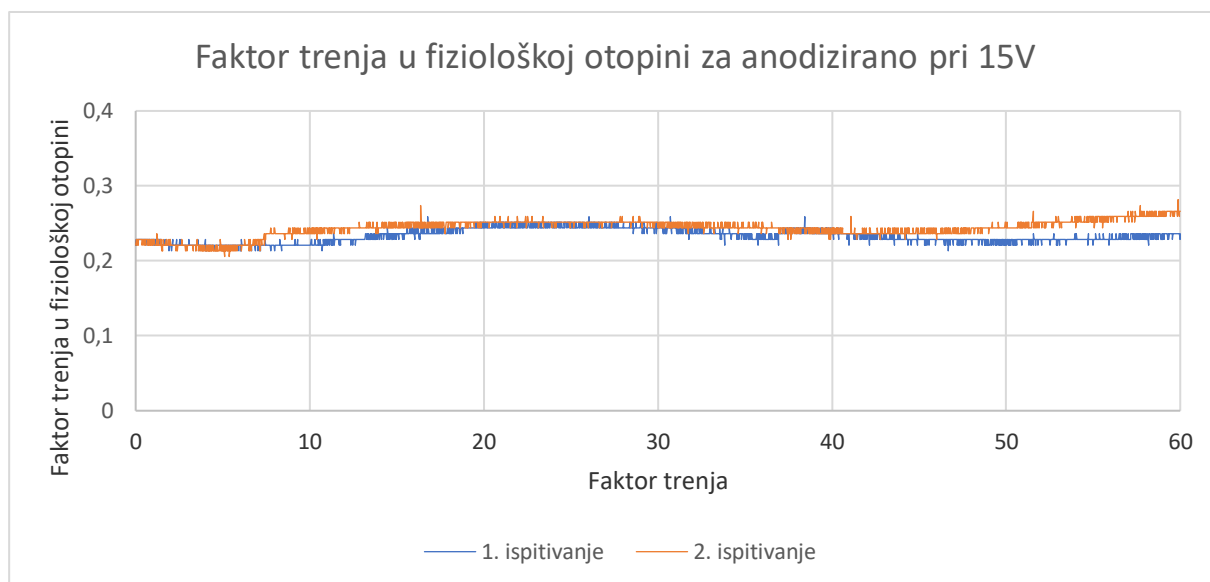
Na slici 9.9 prikazana je ovisnost faktora trenja o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak pri 10 V ispitan u fiziološkoj otopini. Iz prikaza je vidljivo se sva tri ispitivanja ponašaju slično i u dobrom dijelu poklapaju. No ukoliko se pogledaju srednje vrijednosti faktora trenja vidljivo je da je on najveći pri prvom ispitivanju te iznosi 0,225, dok je pri ostala dva ispitivanja nešto manji te iznosi 0,184 za drugo te 0,217 za treće ispitivanje. Standardne devijacije su bliske te iznose redom 0,014, 0,012 te 0,013.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje	3. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,225 \pm 0,014$	$0,184 \pm 0,012$	$0,217 \pm 0,013$

Slika 9.9 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 10 V – fiziološka otopina

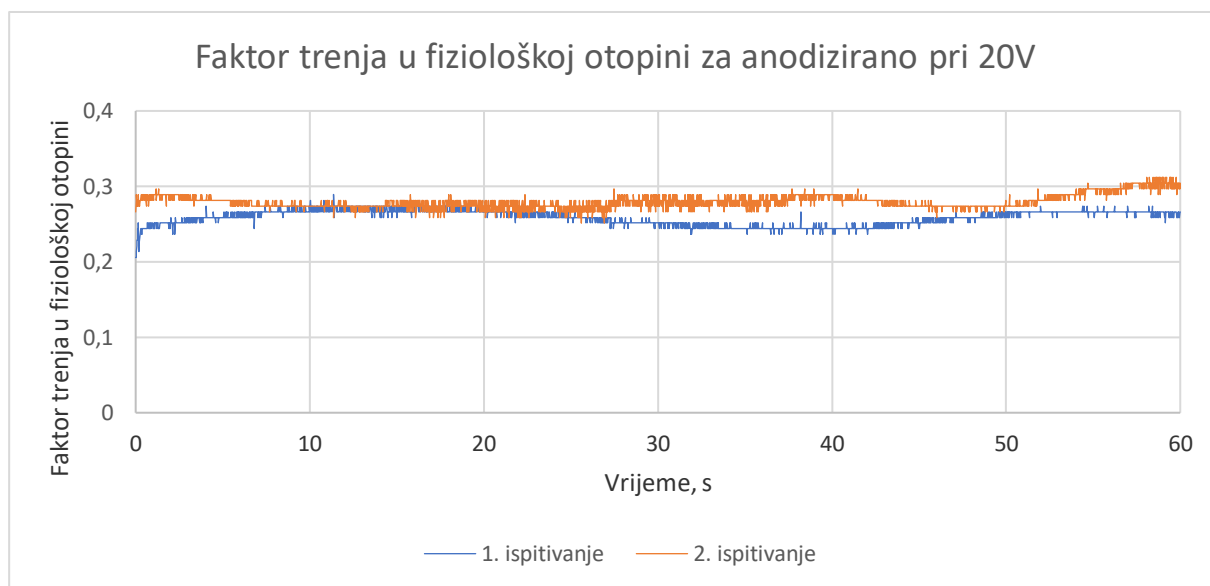
Na slici 9.10 prikazana je ovisnost faktora trenja o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak pri 15V ispitan u fiziološkoj otopini. Vidljivo je da su rezultati jako bliski, kako same srednje vrijednosti faktora trenja koje za prvo ispitivanje iznose 0,233 te za drugo 0,243 tako i standardne devijacije koje za prvo ispitivanje iznosi 0,009 dok za drugo 0,011. Ne može su uočiti pojava vibracija.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,233 \pm 0,009$	$0,243 \pm 0,011$

Slika 9.10 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 15V – fiziološka otopina

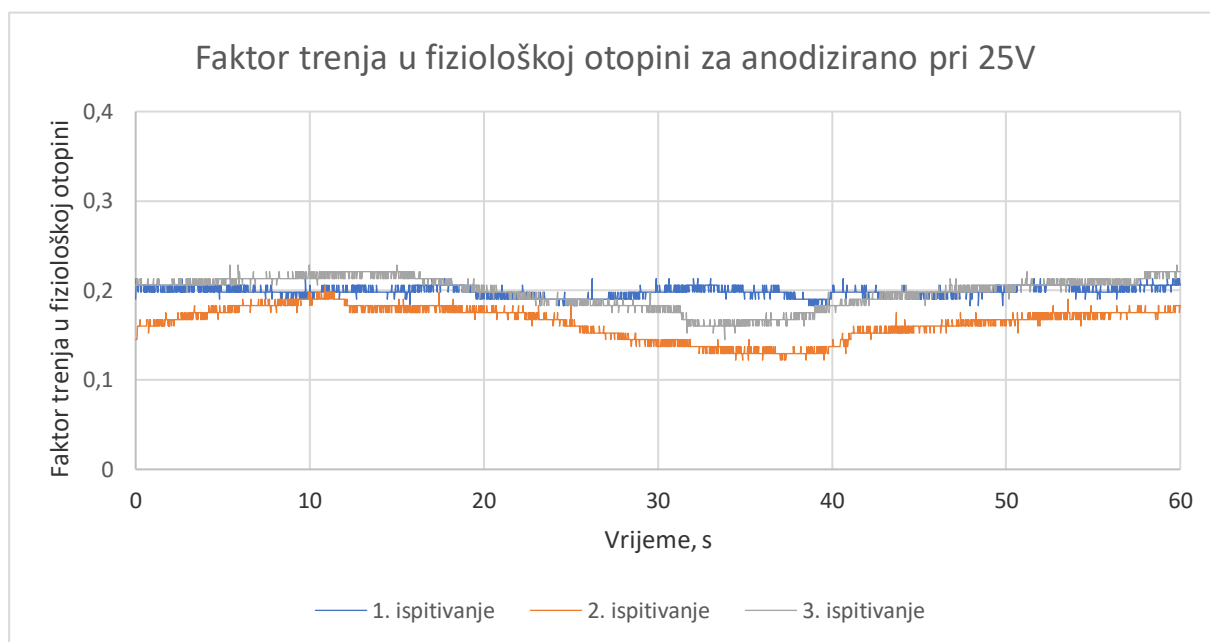
Na slici 9.11 prikazan je faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirano stanje pri 20V koji je ispitan u fiziološkoj otopini. Pri prvom ispitivanju srednja vrijednost faktora trenja iznosi 0,259, dok je ona pri drugom ispitivanju nešto veća i iznosi 0,280. Standardne devijacije su usporedive te one iznose, za prvo mjerenje 0,010 i 0,009 za drugo mjerenje. Ne može se uočiti pojava vibracija.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,259 \pm 0,010$	$0,280 \pm 0,009$

Slika 9.11 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 20V – fiziološka otopina

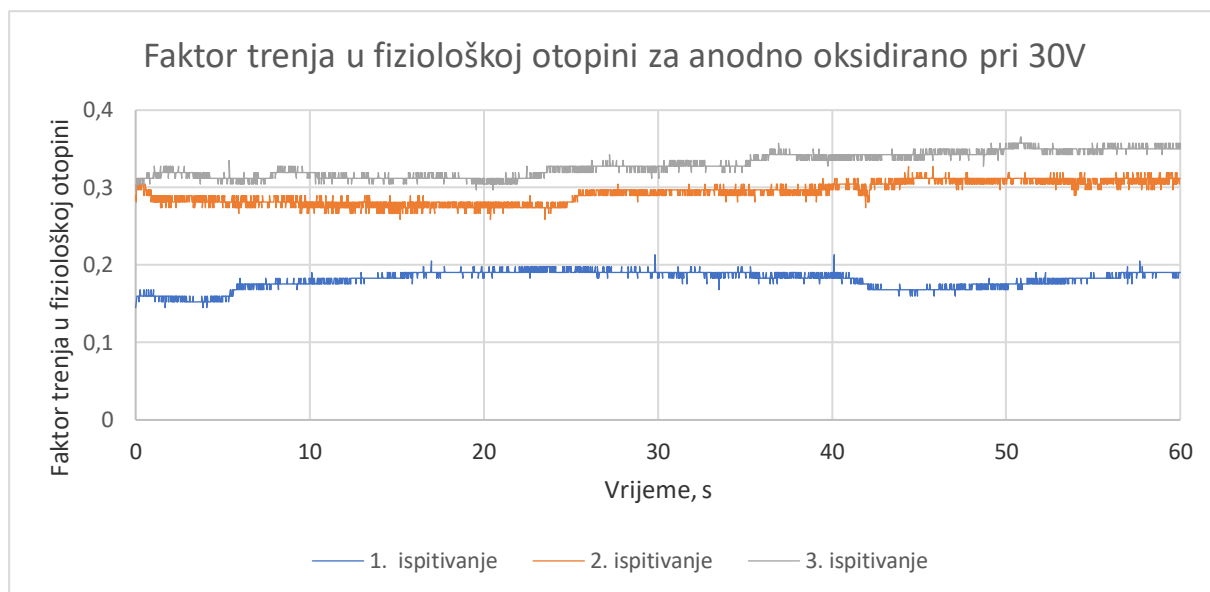
Na slici 9.12 prikazana je faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidiran uzorka pri 25V ispitan u fiziološkoj otopini. Vidljivo je da je srednji faktor trenja pri drugom ispitivanju koji iznosi 0,164 najmanji tijekom cijelog vremena ispitivanja, ali njegova standardna devijacija je najveća u odnosu na ostala dva ispitivanja. Prvo i treće ispitivanje imaju blisku srednju vrijednost faktora trenja koja za prvo ispitivanje iznosi 0,199 dok je za treće ispitivanje ona 0,198. Međutim u čemu se ova dva ispitivanja razlikuju su njihove standardne devijacije. Ona za prvo ispitivanje iznosi 0,006 što je značajno manje od ostala dva ispitivanja. Standardna devijacija kod trećeg ispitivanja iznosi 0,017 što je usporedivo s drugim ispitivanjem.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje	3. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,199 \pm 0,006$	$0,164 \pm 0,018$	$0,198 \pm 0,017$

Slika 9.12 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 25V – fiziološka otopina

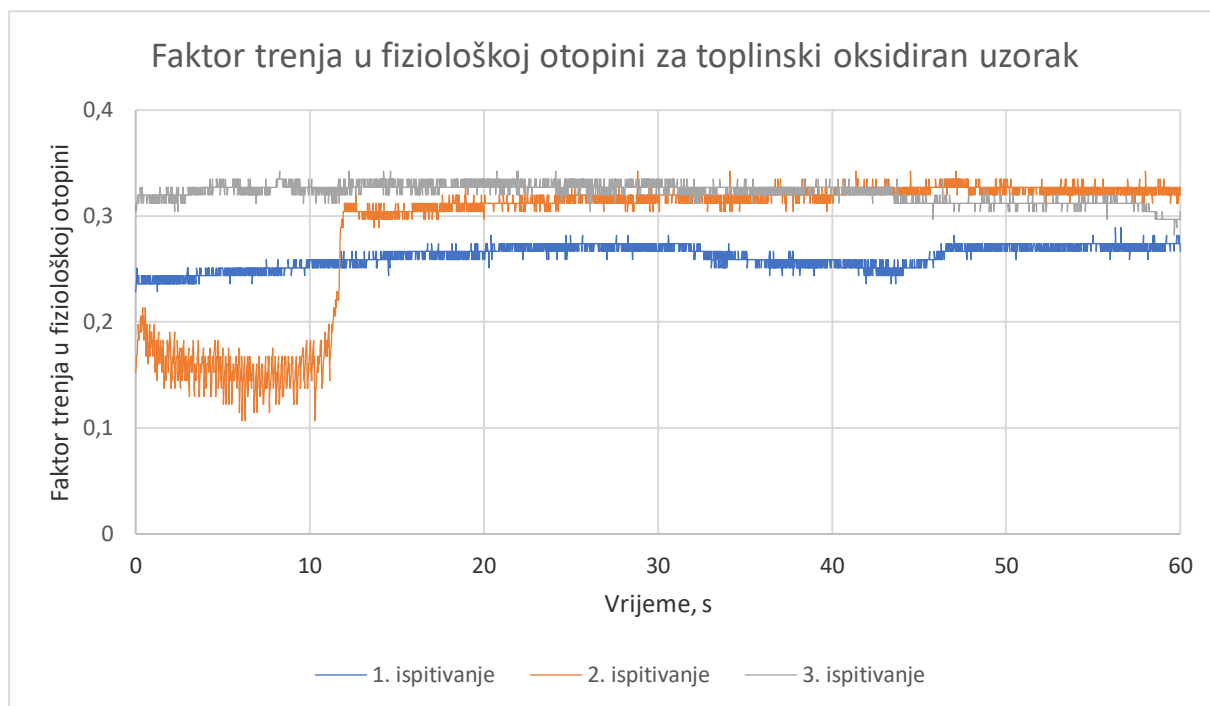
Na slici 9.13 prikazana je ovisnost faktora trenja o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak pri 30V ispitan u fiziološkoj otopini. Ono što je odmah vidljivo je da sva tri ispitivanja imaju značajno različite rezultate iako pokazuju isti trend. Pri prvom ispitivanju faktor trenja je značajno manji te on iznosi 0,181 dok pri druga dva ispitivanja on iznosi 0,293 te 0,329. Zanimljivo je da su standardne devijacije bliske te iznose 0,011 za prvo ispitivanje, 0,014 za drugo ispitivanje te 0,015 za posljednje ispitivanje. Nije moguće uočiti vibracije.



	1. ispitivanje	2. ispitivanje	3. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,181 \pm 0,011$	$0,293 \pm 0,014$	$0,329 \pm 0,015$

Slika 9.13 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za anodno oksidirani uzorak na 30V – fiziološka otopina

Na slici 9.14 prikazana je ovisnost faktora trenja o vremenu trošenja za toplinski oksidiran uzorak ispitan u fiziološkoj otopini. Zanimljivo je drugo ispitivanje koje nakon početnih 12 sekundi ima skok faktora trenja s prosječno 0,16 na 0,31. To je također vidljivo i iz usporedbe standardnih devijacija koje iznose za prvo i treće ispitivanje 0,011 i 0,009, dok za drugo ispitivanje iznosi 0,063. Rezultat tog skoka je klizanje uzorka u držaču. Takvo ispitivanje se može uzeti u obzir ali potrebno je zanemariti prvi dio ispitivanja.

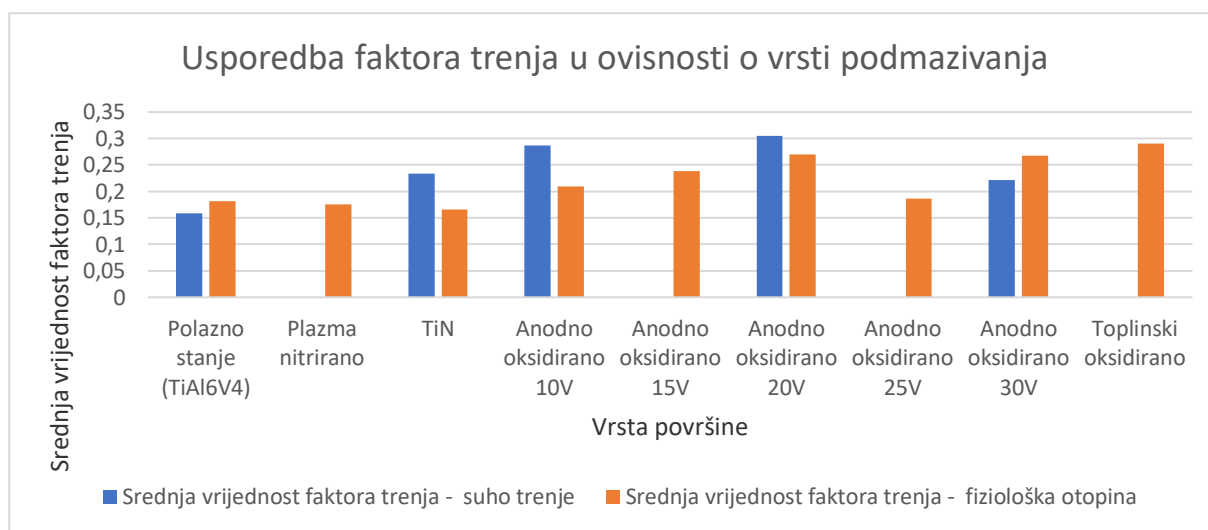


	1. ispitivanje	2. ispitivanje	3. ispitivanje
Srednja vrijednost faktora trenja, μ	$0,261 \pm 0,011$	$0,288 \pm 0,063$	$0,322 \pm 0,009$

Slika 9.14 Faktor trenja u ovisnosti o vremenu trošenja za toplinski oksidirani uzorak – fiziološka otopina

Tablica 9.1 Usporedba prosječne vrijednosti faktora trenja ovisno o mediju ispitivanja

Vrsta površine	Srednja vrijednost faktora trenja - suho trenje	Srednja vrijednost faktora trenja - fiziološka otopina
Polazno stanje (TiAl6V4)	0,159	0,181
Plazma nitrirano	-	0,175
TiN	0,234	0,166
Anodno oksidirano 10V	0,287	0,209
Anodno oksidirano 15V	-	0,238
Anodno oksidirano 20V	0,305	0,270
Anodno oksidirano 25V	-	0,187
Anodno oksidirano 30V	0,221	0,268
Toplinski oksidirano	-	0,290

**Slika 9.15 Dijagram usporedbe srednjih vrijednosti faktora trenja ovisno o vrsti podmazivanja**

Površnim pogledom na tablicu 9.1 i sliku 9.15 može se vidjeti da je faktor trenja u fiziološkoj otopini obično manji u odnosu na uzorke koji ispitani na zraku. Međutim kod polaznog stanja (TiAl6V4) i anodno oksidiranog uzorka na 30 volti može se uočiti suprotan trend odnosno da je faktor trenja veći u fiziološkoj otopini u odnosu na suho trenje. Ukoliko se pogledaju anodno oksidirani uzorci u odnosu na polazno stanje, plazma nitrirano i prevlaku TiN može se zaključiti da u pogledu smanjenog faktora trenja oni ne donose nikakvu prednost, te je jedino usporediv uzorak oksidiran na 25 volti. Pogledom na anodno oksidirane uzorke teško je uočiti obrazac po

kojem se njihov faktor trenja ponaša. Vidljivo je da je najveći faktor trenja u oba slučaja ispitivanja za uzorke oksidirane na 20 volti. Opcija koja se pokazala najgorom u pogledu faktora trenja je toplinski oksidiran uzorak iako je ispitan samo u fiziološkoj otopini čak i u tom slučaju ima uvjerljivo najveći faktor trenja. Kao najbolje opcije u ovom ispitivanju pokazale su se plazma nitrirani uzorci i prevlaka TiN. To još jednom potvrđuje pravilo da se nitriranje koristi za dijelove kod kojih je dominantan mehanizam trošenja adhezija.

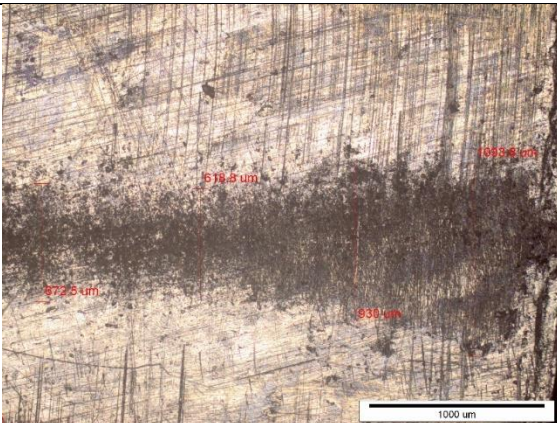
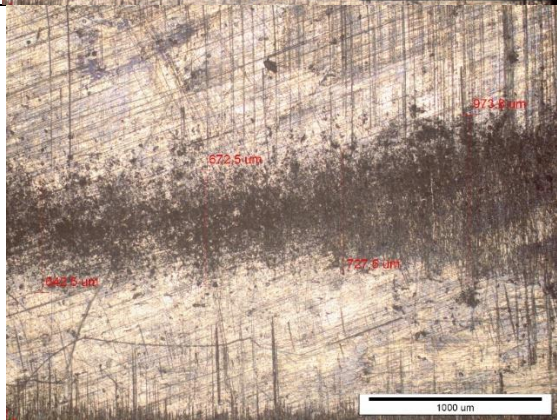
10. ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA ADHEZIJSKO TROŠENJE

Širina traga trošenja je ispitana na optičkom mikroskopu pri povećanju od 50 puta. Nakon toga podatci su obrađeni kako bi se dobila prosječna širina traga trošenja za svaki uzorak.

10.1. Trag trošenja nakon ispitivanja u uvjetima suhog trenja

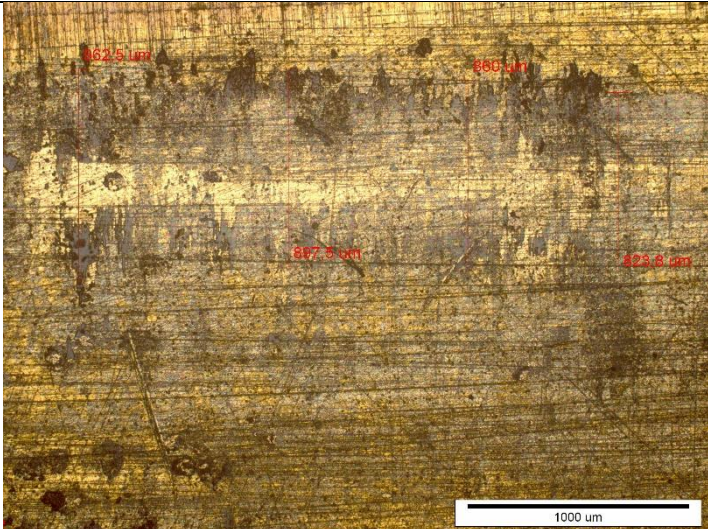
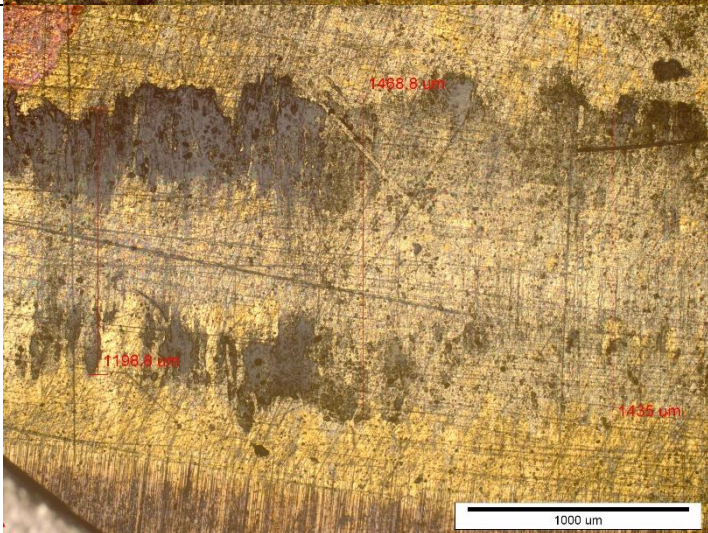
U tablici 10.1 prikazani su rezultati ispitivanja širine traga trošenja za polazno stanje ispitano u suhim uvjetima. Iz priloženih fotografija jasno je vidljivo da trag trošenja nije jednak po svojoj dužini te varira od 642,6 μm pa do 1093,6 μm s prosječnom veličinom od 828,78 μm za prvo ispitivanje, te 754,08 μm za drugo ispitivanje. S obzirom da je širina traga trošenja s jedne strane uzorka šira u odnosu na drugu može se zaključiti da uzorak nije bio u optimalnom kontaktu s prstenom prilikom ispitivanja.

Tablica 10.1 Širina traga trošenja za polazno stanje TiAl6V4 ispitana u suhim uvjetima

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Polazno stanje TiAl6V4 – 1. ispitivanje		828,78 μm
Polazno stanje TiAl6V4 – 2. ispitivanje		754,08 μm

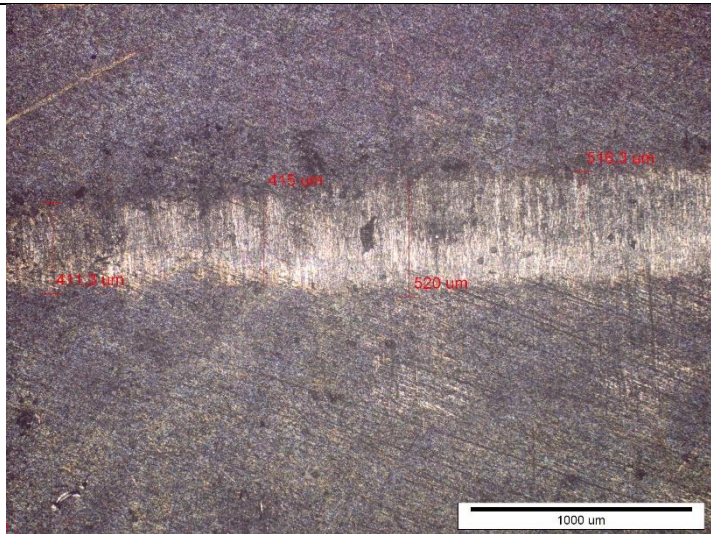
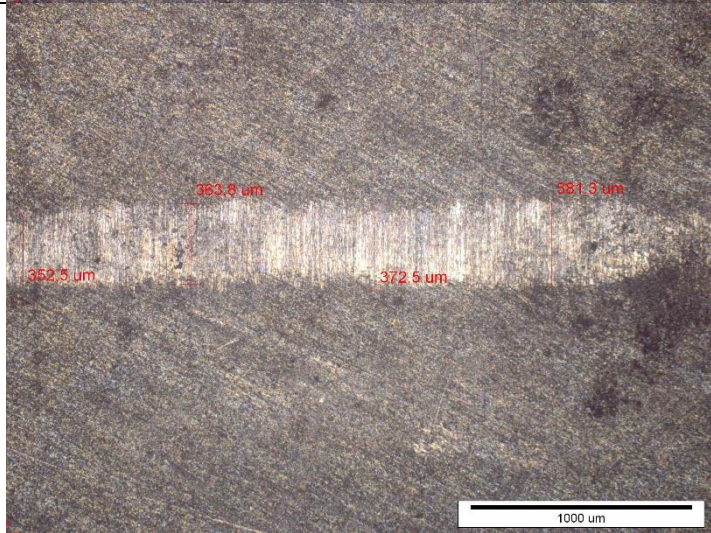
U tablici 10.2 prikazan je trag trošenja za PACVD prevlaku TiN ispitan u suhim uvjetima. Pri prvom ispitivanju vidljivo je da je trag trošenja ujednačen cijelom širinom te ima srednju vrijednost 885,95 μm . Međutim kod traga trošenja pri drugom ispitivanju može se uočiti da se on ne ponaša kao prilikom prvog ispitivanja. Jasno se može uočiti da je došlo do „razmazivanja“ prevlake po površini. Nakon mjerenja širine traga trošenja utvrđeno je da je njegova širina 1367,53 μm što ga čini znatno širim od traga trošenja pri prvom ispitivanju.

Tablica 10.2 Širina traga trošenja za PACVD prevlaku TiN ispitana u suhim uvjetima

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Prevlaka TiN – 1. ispitivanje		885,95 μm
Prevlaka TiN – 2. ispitivanje		1367,53 μm

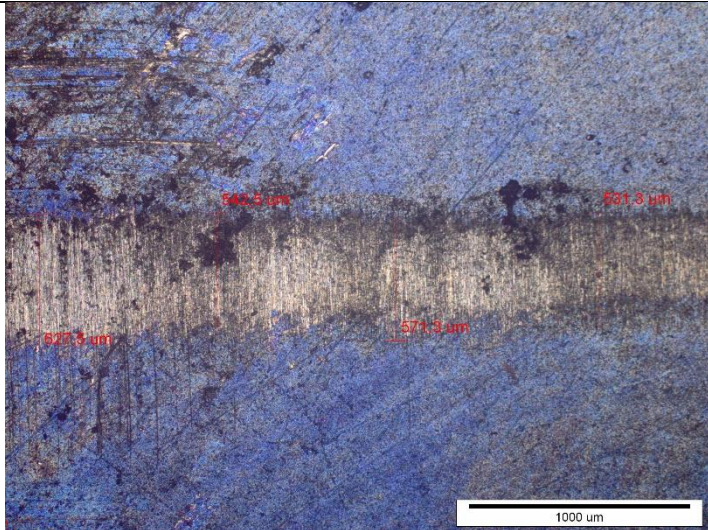
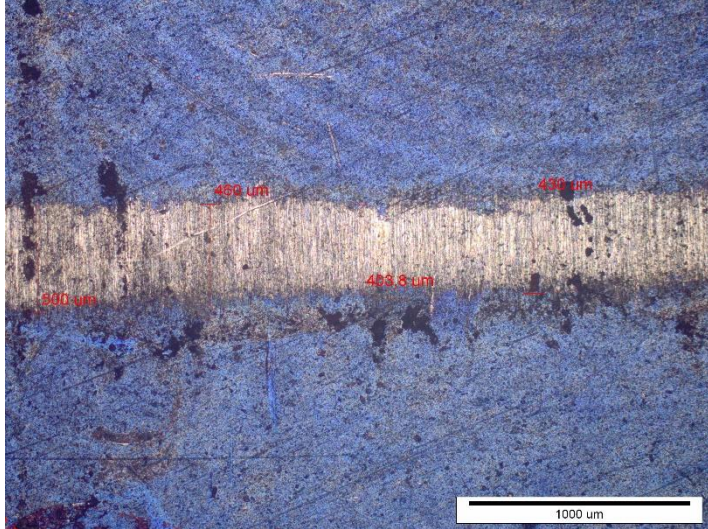
Tablica 10.3 prikazuje rezultate mjerenja širine traga trošenja za anodno oksidirane uzorke pri 10V ispitane u suhim uvjetima. Na obje slike je jasno vidljivo da je pri ispitivanju došlo do probijanja oksidnog sloja jer je vidljiv osnovni materijal. Oba traga su pravilna cijelom dužinom. Srednja vrijednost traga trošenja za prvo ispitivanje iznosi 465,65 μm , dok ona za drugo ispitivanje iznosi 367,53 μm .

Tablica 10.3 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 10V ispitana u suhim uvjetima

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Anodno oksidirano 10V – 1. ispitivanje		465,65 μm
Anodno oksidirano 10V – 2. ispitivanje		367,53 μm

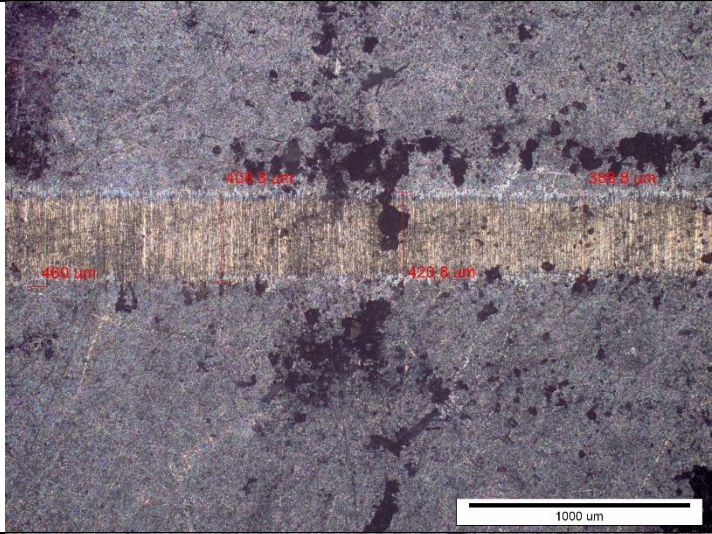
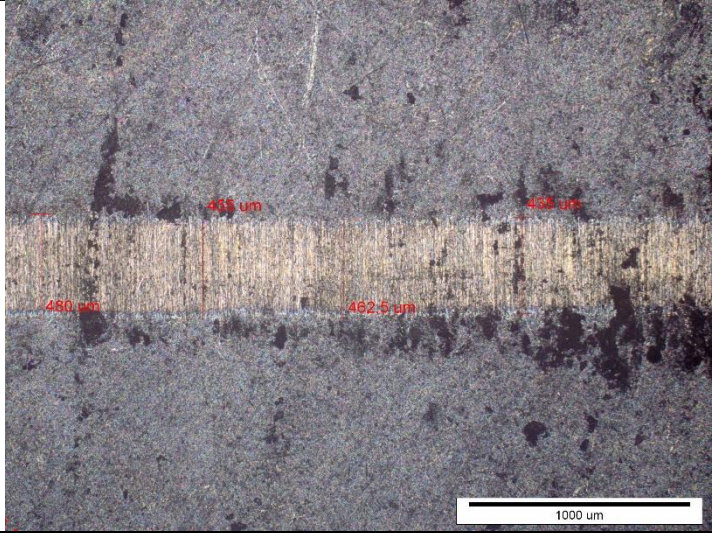
Tablica 10.4 prikazuje širinu traga trošenja za anodno oksidirano pri 20V ispitano u suhim uvjetima. Situacija je slična kao i kod prethodno opisanog uzorka anodiziranog na 10V. Trag trošenja je u oba ispitivanja ujednačene širine. Na fotografijama je vidljivo da se ispitivanjem se došlo do osnovnog materijala. Srednja vrijednost širine traga trošenja za prvo ispitivanje iznosi 568,15 μm , dok za drugo ispitivanje ona iznosi 448,45 μm .

Tablica 10.4 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 20V ispitana u suhim uvjetima

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Anodno oksidirano 20V – 1. ispitivanje		568,15 μm
Anodno oksidirano 20V – 2. ispitivanje		448,45 μm

Tablica 10.5 prikazuje širinu traga trošenja za anodno oksidirano pri 30V u suhim uvjetima. Pri prvom mjerenju srednja vrijednost širine traga trošenja iznosi 420,35 μm , dok pri drugom ispitivanju ona iznosi 458,13 μm . U oba ispitivanja trag trošenja je jednolik cijelom dužinom, također nije moguće uočiti tragove razmazivanja oksidnog sloja.

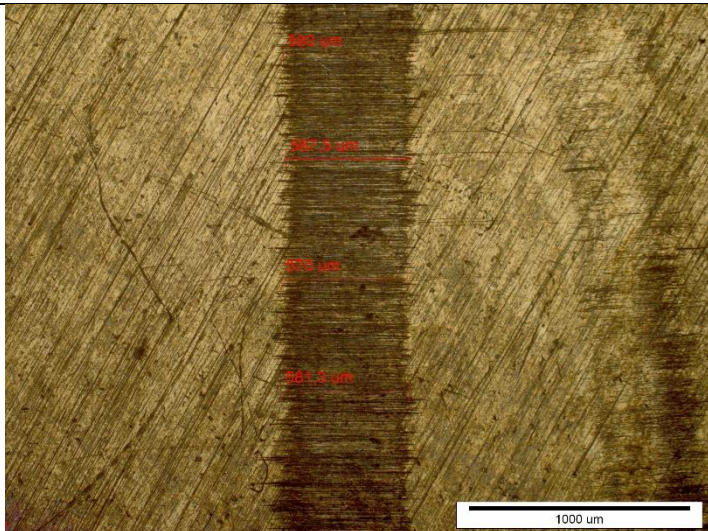
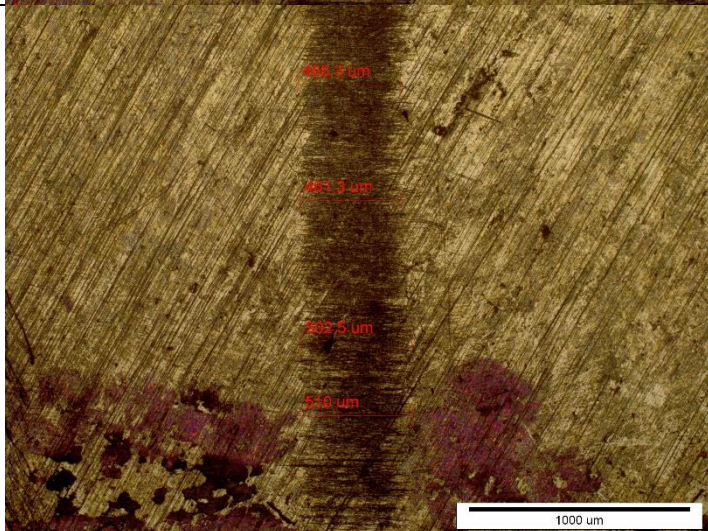
Tablica 10.5 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 30V ispitana u suhim uvjetima

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Anodno oksidirano 30V – 1. ispitivanje		420,35 μm
Anodno oksidirano 30V – 2. ispitivanje		458,13 μm

10.2. Ispitivanje traga trošenja u fiziološkoj otopini

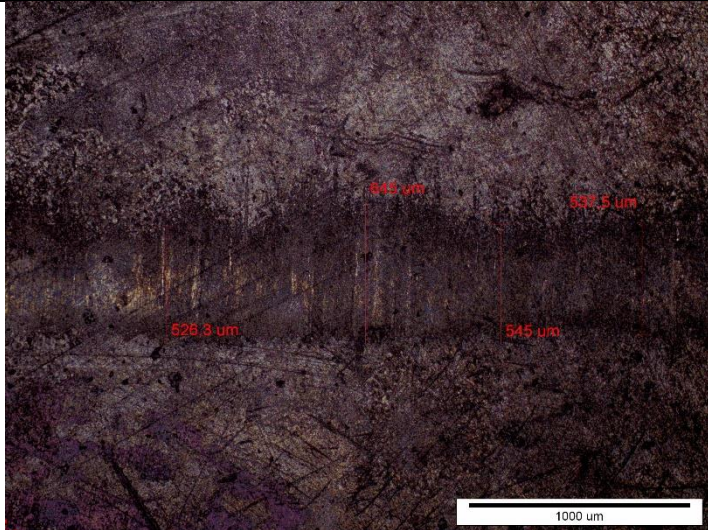
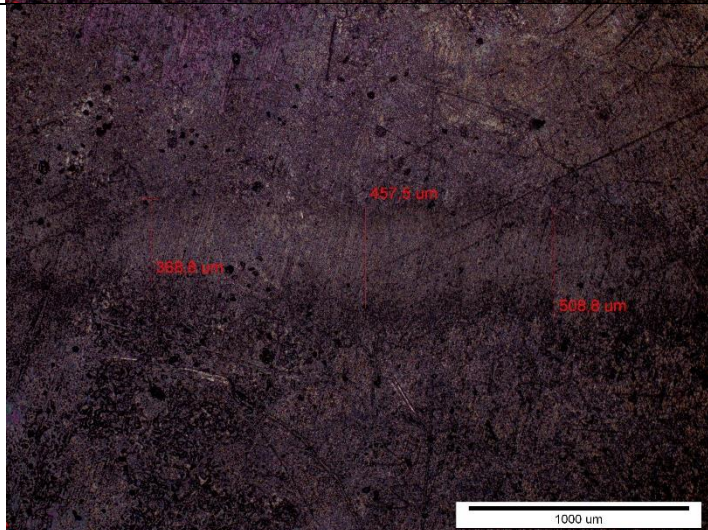
Tablica 10.6 prikazuje širini traga trošenja za plazma nitrirano ispitano u fiziološkoj otopini. Pri oba ispitivanja trag trošenja je ravnomjeran, te se po njemu ne vide mrlje. Prosječna širina traga trošenja pri prvom ispitivanju iznosi 574,64 μm , do ona za drugo ispitivanje iznosi 485,03 μm .

Tablica 10.6 Širina traga trošenja za plazma nitrirano ispitana fiziološkoj otopini

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Plazma nitrirano — 1. ispitivanje		574,65 μm
Plazma nitrirano — 2. ispitivanje		485,03 μm

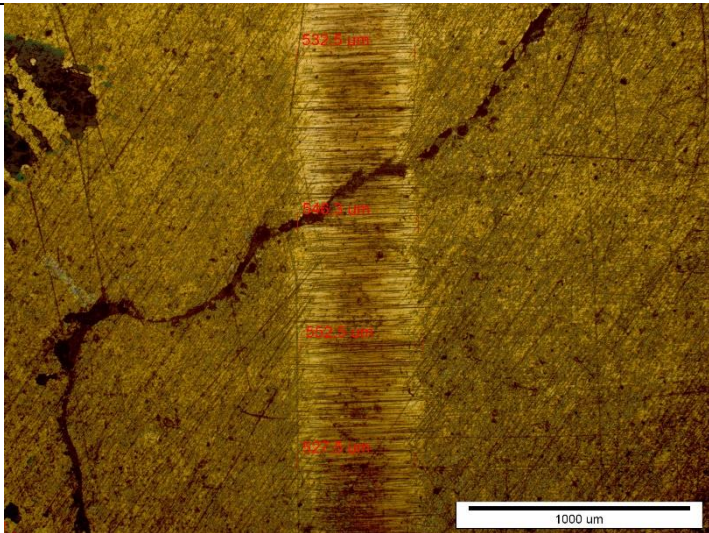
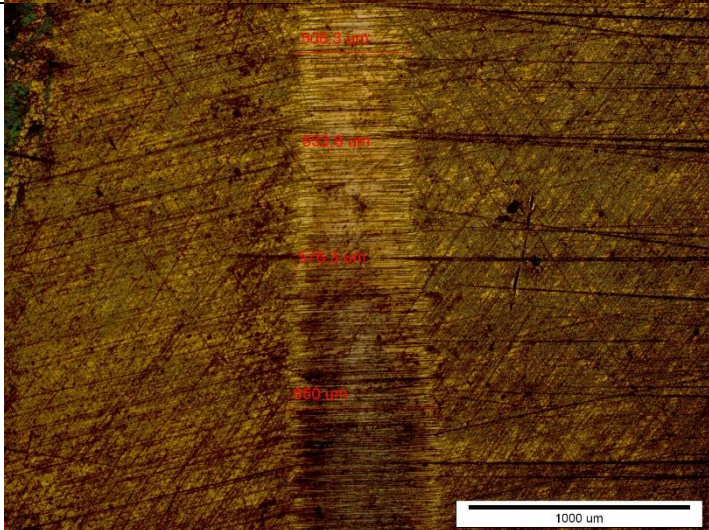
Tablica 10.7 prikazuje širinu traga trošenja za polazno stanje ispitana fiziološkoj otopini. Na slikama je jasno vidljivo da je trag ujednačen po cijeloj površini uzorka. Srednja vrijednost širine traga trošenja za prvo ispitivanje iznosi 563,45 μm , dok za drugo ispitivanje ona iznosi 445,03 μm .

Tablica 10.7 Širina traga trošenja za polazno stanje TiAl6V4 ispitana fiziološkoj otopini

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Polazno stanje TiAl6V4 – 1. ispitivanje		563,45 μm
Polazno stanje TiAl6V4 – 2. ispitivanje		445,03 μm

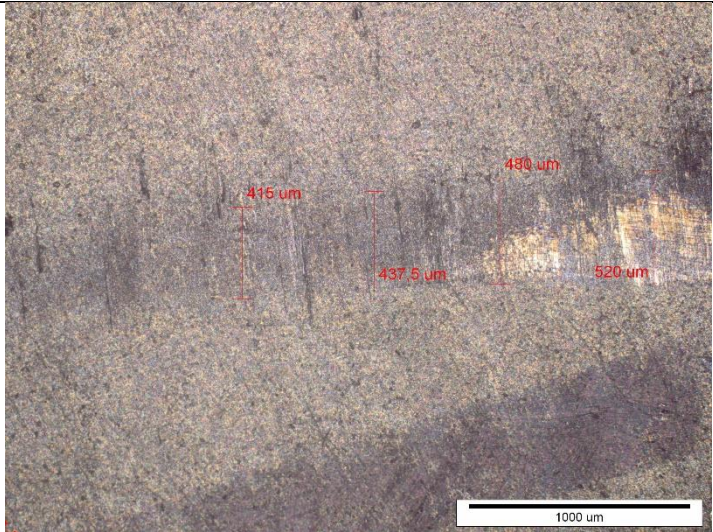
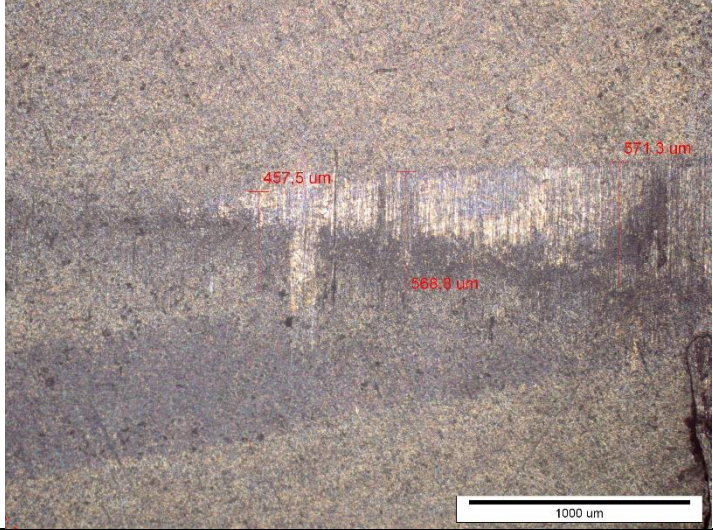
U tablici 10.8 prikazan je trag trošenja za PACVD prevlaku TiN ispitan u fiziološkoj otopini. Pogledom na fotografije traga trošenja može se uočiti da pri drugom ispitivanju trag trošenja nije pravilan kao pri prvom ispitivanju. Razlog tomu je pozicioniranje uzorka prilikom ispitivanja. Također kod drugog ispitivanja može se uočiti da je, za razliku od drugog, trag trošenja došao do osnovnog materijala. Srednja vrijednost širine traga trošenja za prvo ispitivanje iznosi 539,70 μm , dok za drugo ona iznosi 566,60 μm .

Tablica 10.8 Širina traga trošenja za PACVD prevlaku TiN ispitana fiziološkoj otopini

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Prevlaka TiN – 1. ispitivanje		539,70 μm
Prevlaka TiN – 2. ispitivanje		566,60 μm

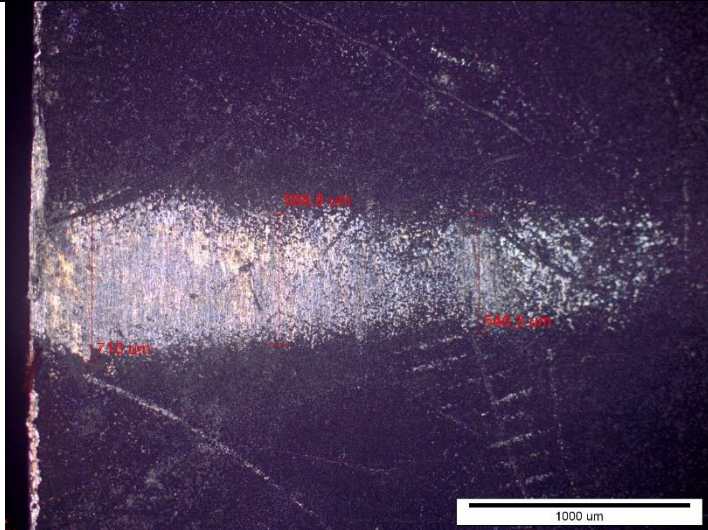
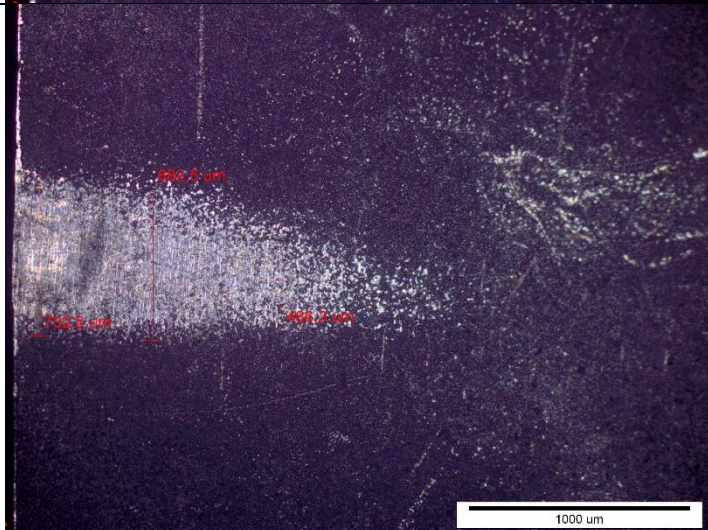
U tablici 10.9 prikazan je trag trošenja za anodno oksidirano pri 10V ispitano u fiziološkoj otopini. Srednja vrijednost prvog ispitivanja iznosi 463,13 μm , dok je ona za drugo ispitivanje nešto viša i ona iznosi 532,53 μm . Na slikama se može jasno uočiti da trag trošenja nije pravilan odnosno kontakt ispitnog uzorka i prstena nije bio pravilan.

Tablica 10.9 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 10V ispitana fiziološkoj otopini

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Anodno oksidirano 10V – 1. ispitivanje		463,13 μm
Anodno oksidirano 10V – 2. ispitivanje		532,53 μm

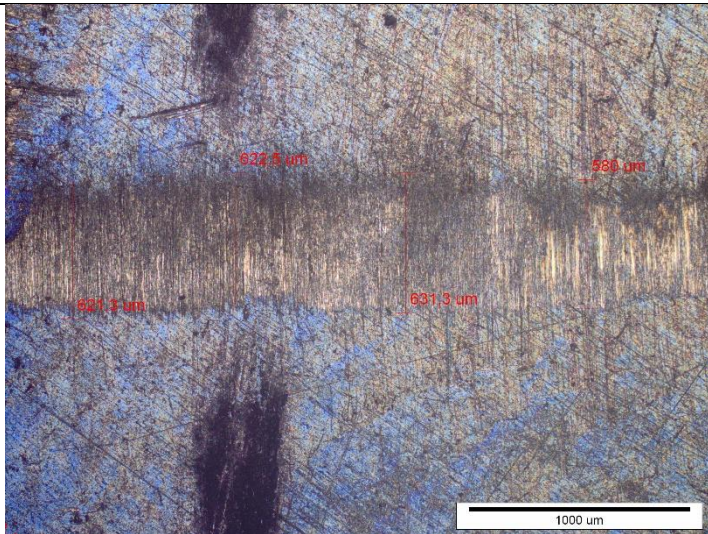
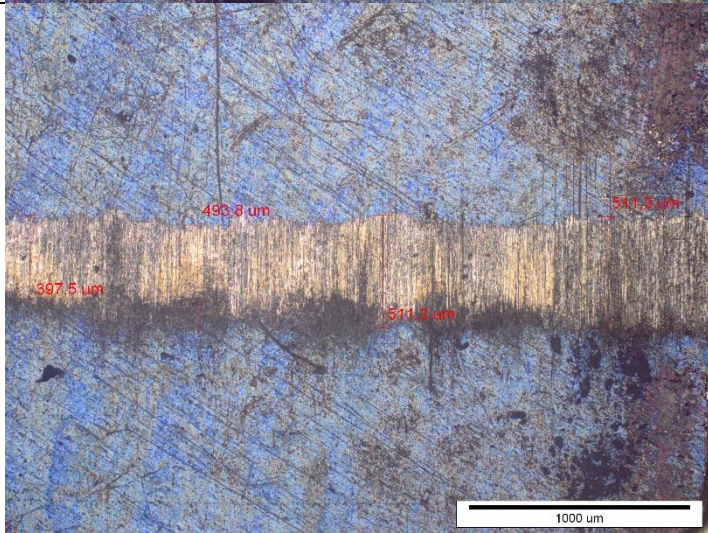
U tablici 10.10 prikazan je trag trošenja za anodno oksidirano pri 15V ispitano u fiziološkoj otopini. Srednja vrijednost prvog ispitivanja iznosi 615,03 μm , dok ona kod drugog ispitivanja iznosi 633,77 μm . Bitno je uočiti da trag trošenja nije ravnomjieran već je na jednoj strani uzorka već u odnosu na drugu. Razlog tomu je neravnomjieran kontakt uzorka i prstena.

Tablica 10.10 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 15V ispitana fiziološkom otopini

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Anodno oksidirano 15V – 1. ispitivanje		615,03 μm
Anodno oksidirano 15V – 2. ispitivanje		633,77 μm

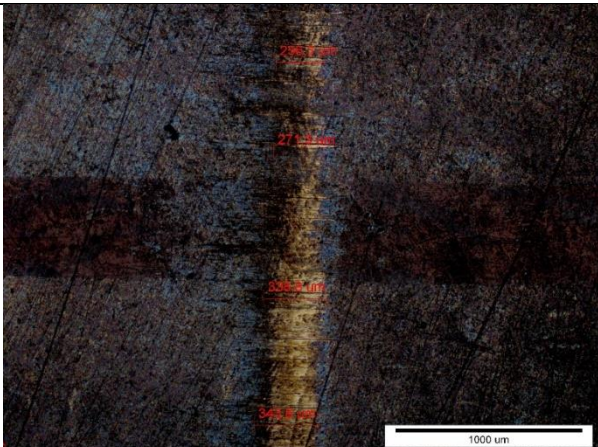
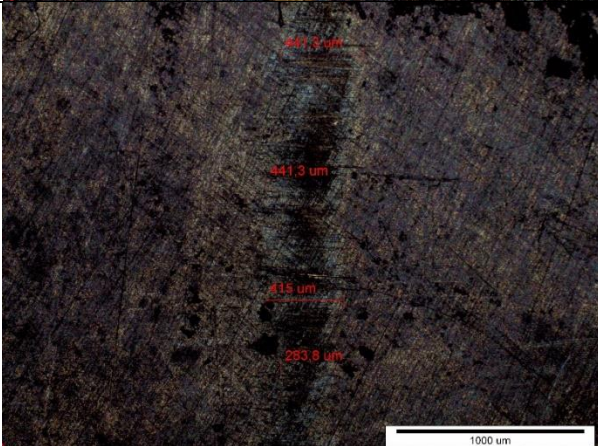
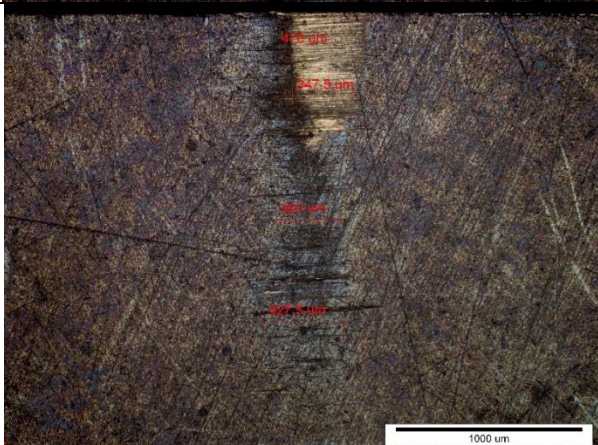
U tablici 10.11 prikazana je širina traga trošenja za anodno oksidiran uzorak pri 20V ispitan u fiziološkoj otopini. Oba traga trošenja su podjednaka cijelom dužinom. Srednja vrijednost širine traga trošenja za prvo ispitivanje iznosi 613,78 μm , dok je ona za drugo ispitivanje nešto manja i iznosi 478,48 μm . Na obje fotografije je jasno vidljivo da je oksidni sloj probijen te se došlo do osnovnog materijala.

Tablica 10.11 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 20V ispitanu fiziološkoj otopini

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Anodno oksidirano 20V – 1. ispitivanje		613,78 μm
Anodno oksidirano 20V – 2. ispitivanje		478,48 μm

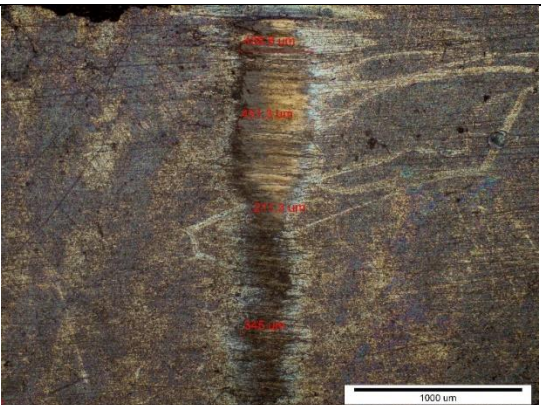
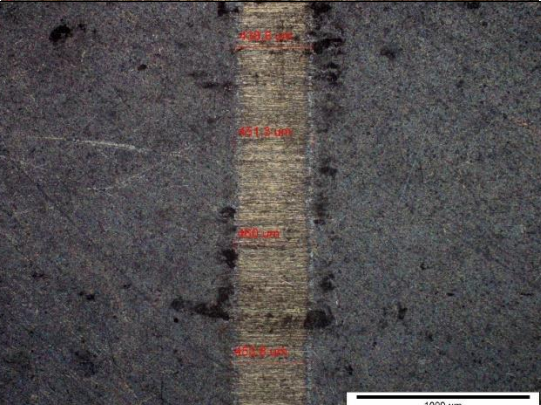
U tablici 10.12 prikazana je širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 25V ispitano u fiziološkoj otopini. Jedino pri prvom ispitivanju trag trošenja je pravilan dok pri ostala dva nije zbog pozicioniranja uzorka. Pri prvom i trećem ispitivanju došlo je do probijanja oksidnog sloja, dok kod drugog nije. Srednje vrijednosti širine traga trošenja iznose: 302,55 μm za prvo, 395,35 μm za drugo, i 401,25 μm za treće ispitivanje.

Tablica 10.12 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 25V ispitana fiziološkoj otopini

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja	Srednja vrijednost širine traga trošenja
Anodno oksidirano 25V – 1. ispitivanje		302,55 μm
Anodno oksidirano 25V – 2. ispitivanje		395,35 μm
Anodno oksidirano 25V – 3. ispitivanje		401,25 μm

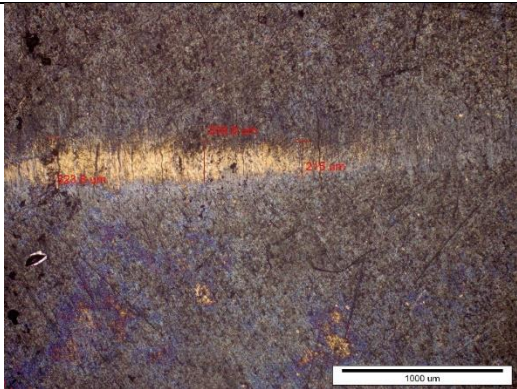
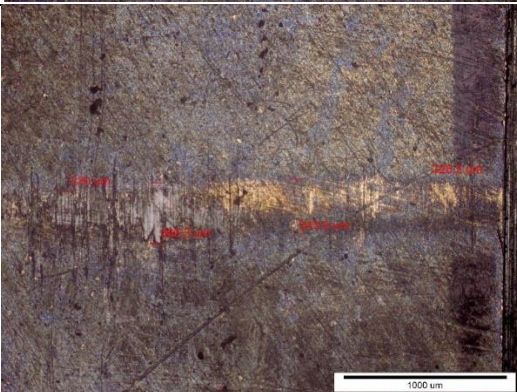
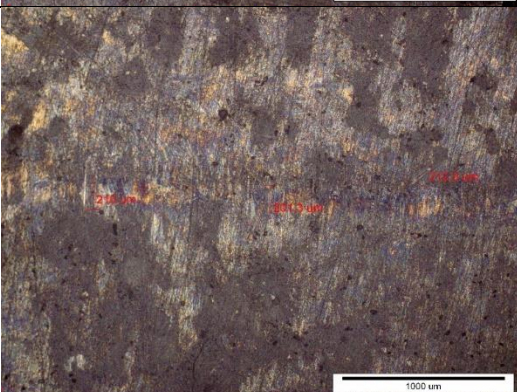
U tablici 10.13 prikazan je trag trošenja za anodno oksidirano pri 30 volti ispitano u fiziološkoj otopini. Vidljivo je da su drugi i treći trag trošenja pravilni dok prvi trag nije. Također prvi trag trošenja ima srednju vrijednost od 361,60 μm , dok drugi i treći trag trošenja imaju 450,98 μm i 416,25 μm .

Tablica 10.13 Širina traga trošenja za anodno oksidirano pri 30V ispitana fiziološkom otopini

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja		Srednja vrijednost širine traga trošenja
Anodno oksidirano 30V – 1. ispitivanje			361,60 μm
Anodno oksidirano 30V – 2. ispitivanje			450,98 μm
Anodno oksidirano 30V – 3. ispitivanje			416,25 μm

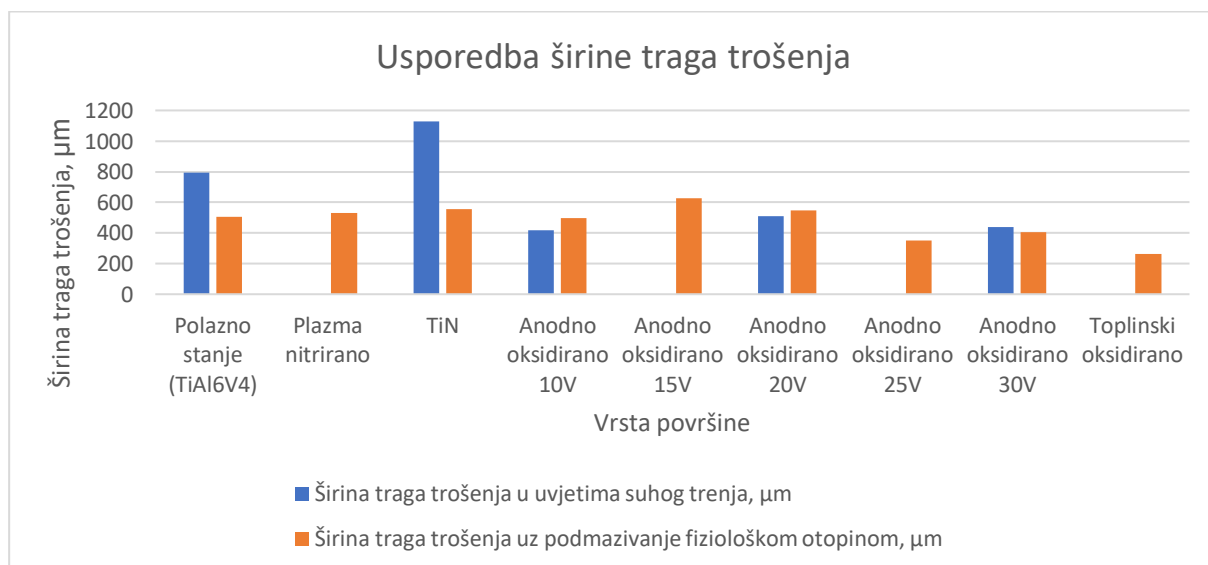
Tablica 10.14 prikazuje širinu traga trošenja za toplinski oksidirano stanje ispitano u fiziološkoj otopini. Pri sva tri ispitivanja trag trošenja nije u potpunosti došao do osnovnog materijala. To je osobito vidljivo pri trećem ispitivanju pri kojem uopće nema naznaka osnovnog materijala. Također ukoliko pogledamo i srednje vrijednosti širine traga trošenja možemo uočiti da je najmanji trag upravo pri trećem ispitivanju sa 207,93 μm . Pri prvom ispitivanju srednja vrijednost širine traga trošenja iznosi 265,87 μm i pri njemu se jasno vidi dio osnovnog materijala. Pri drugom ispitivanju srednja vrijednost širine traga trošenja iznosi 316,60 μm .

Tablica 10.14 Širina traga trošenja za toplinski oksidirano ispitana fiziološkoj otopini

Vrsta modifikacije površine	Slika traga trošenja		Srednja vrijednost širine traga trošenja
Toplinski oksidirano – 1. ispitivanje			265,87 μm
Toplinski oksidirano – 2. ispitivanje			316,60 μm
Toplinski oksidirano – 3. ispitivanje			207,93 μm

Tablica 10.15 Usporedba širine traga trošenja

Vrsta površine	Širina traga trošenja u uvjetima suhog trenja, μm	Širina traga trošenja uz podmazivanje fiziološkom otopinom, μm
Polazno stanje (TiAl6V4)	754 - 829	445 - 563
Plazma nitrirano	-	485 - 575
TiN	886 - 1368	540 - 567
Anodno oksidirano 10V	368 - 466	463 - 533
Anodno oksidirano 15V	-	615 - 634
Anodno oksidirano 20V	448 - 568	478 - 614
Anodno oksidirano 25V	-	303 - 401
Anodno oksidirano 30V	420 - 458	362 - 451
Toplinski oksidirano	-	208 - 317

**Slika 10.1 Dijagram usporedbe širine traga trošenja**

U tablici 10.15 i na slici 10.1 prikazana je usporedba širine traga trošenja ovisno o vrsti površine i vrsti trenja. Kod polaznog stanja, PACVD prevlake ali i uzorka anodno oksidiranog pri 30 volti vidljivo je da je trag trošenja veći u uvjetima suhog trenja u odnosu na uzorke ispitane u fiziološkoj otopini. Takvo ponašanje je najistaknutije za PACVD prevlaku gdje je odnos

između širine traga trošenja u suhim uvjetima dvostruko veća u odnosu na uzorke ispitane u fiziološkoj otopini. Suprotan trend pokazuju uzorci anodizirani pri 10 i 20 V. Kod njih je vidljivo da je trag trošenja veći pri ispitivanju u fiziološkoj otopini u odnosu na suhe uvjete. Ukoliko se pogledaju isključivo anodno oksidirani uzorci ispitani u fiziološkoj otopini ne može se uočiti trend širine traga trošenja u odnosu na napon anodizacije. Vidljivo je da je najveći trag trošenja za uzorak anodiziran pri 15 V, dok on pada pri 20 i 25 V te opet raste pri 30 volti. Anodno oksidirani uzorak pri 10 V je usporediv s onim od 20 V. Najmanji trag trošenja je kod uzorka koji je toplinski oksidiran.

11. ZAKLJUČAK

Nakon provedenog eksperimentalnog dijela ispitivanja i obrade dobivenih rezultata može se zaključiti da ne postoji idealna metoda modifikacije ili prevlačenja površine koja bi bila najbolja opcija. Ovisno o funkciji površine implantata, bilo da je riječ o tome da mora dobro srasti s kosti ili osigurati klizanje zgloba, poželjno je kreirati najbolja moguća svojstva površinskog sloja kojima bi se takva zadaća mogla ispuniti.

Ukoliko pogledamo rezultate ispitivanja hrapavosti može se uočiti da polazno stanje ima najmanje parametre hrapavosti što znači da bi bilo poželjno pri kliznom gibanju dijelova jer ne bi ostavljalo velike tragove na suprotnoj površini, ali ukoliko bi bilo bitno da je površina hrapava kako bi se na nju lakše mogle uhvatiti stanice i omogućiti tako oseointegraciju onda bi bolji izbor bila anodno oksidirana legura pri 20 V. Kada razmatramo kut kvašenja površine može se uočiti da polazno stanje ima najmanji kut kvašenja što je poželjno kod površina za koje želimo da budu hidrofilne primjerice površine koje trebaju srasti s kosti. Suprotno ponašanje pokazuje PACVD prevlaka koja ima uvjerljivo najveći kut kvašenja te je najhidrofobnija u ovom ispitivanju što je poželjno ukoliko se ne želi vezanje površine s kosti. Anodno oksidirani uzorci se nalaze između te dvije krajnosti i dobar su primjer kako se pomoću manipulacije naponom može postići određeni karakter površine. U ovisnosti o uvjetima u kojim se implantat nalazi a to su tjelesne tekućine i tkiva te o svojoj funkciji primjerice klizne površine kod kojih je poželjan nizak faktor trenja može se uočiti da je u ovom ispitivanju najbolji izbor PACVD prevlaka od titanijevog nitrida (TiN), dok primjerice ukoliko želimo izbjeći klizanje implantata i potreban nam je veliki faktor trenja najbolji izbor je toplinska oksidacija. Kako bi implantat bio što dugotrajniji i izbjeglo se prijevremeno odstranjivanje istog važno je da je njegovo trošenje što manje. S najmanjom širinom traga trošenja ističe se toplinski oksidirani uzorak dok je uzorak anodno oksidirani s naponom 15 volti posljednji s gotovo dva i pol puta širim tragom trošenja u odnosu na toplinski oksidirani uzorak.

Ovisno o vrsti implantata i njegovoj funkciji potrebno je analizirati sve potrebne zahtjeve te prema njima odabrati odgovarajuću površinu materijala. Ukoliko su zahtjevi nepomirljivi i postoji mogućnost primjene više vrsta površina na istom implantatu onda je to dobar način da se osigura optimalna svojstva implantata. Također kako bi se otkrile nove mogućnosti potrebno je ispitati širi raspon parametara kako bi se dobila kompletnija slika svih mogućnosti površinske modifikacije i prevlačenja.

LITERATURA

- [1] Niinomi, M. : Recent metallic materials for biomedical applications, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, Volume 33A, Ožujak 2002.
- [2] Kennedy, D. M., Hashimi, M. S.J.: Methods of wear testing for advanced surface coatings and bulk materials, Journal of Materials Processing Technology 77, 1998.
- [3] Liu, X., Chu, P. K., Ding, C.: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, Materials Science and Engineering R 47, 2004.
- [4] MatWeb, autor nepoznat,
URL:(<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=c20690172a8947738d17a554e2b221b2&ckck=1>), pristupljeno: 18.11.2019.
- [5] Bogdanić. D,: Utjecaj postupaka prevlačenja na integritet površine Ti6Al4V legure za primjenu u medicini, FSB, 2017.
- [6] Davis, J.R. (ed.): Handbook of Materials for Medical Devices, ASM International, Metals Park, Ohio, 2003
- [7] Schelcher, M., Brault S., Parrain, F., Lefeuvre, E., Dufour-Gergam, E., Tatouliau, M., Bouville, D., Desgeorges, M., Verjus, F., Bosseboeuf, A.: MEMS Process by Film Transfer Using a Fluorocarbon Anti-Adhesive Layer, Journal of Electrochemical Society, 158., 2011.
- [8] The Electroizing – Corporation of Ohio, Superior Metal Coatings and Finishing;
URL:(<http://www.electrohio.com/Finishing/TiAnodizing/TiAnodizing.htm>), pristupljeno: 18.11.2019.
- [9] Varavallo, R., Manfrinato, M. D., Rossino, L. S., Spinelli, D., Riofano, R. M. M., De Souza, S. D. The influence of plasma nitriding on the fatigue behavior of austenitic stainless steel types AISI 316 and AISI 304, 18th IFHTSE Congress, Siječanj 2010.
- [10] HR EN ISO 13485:2016 Medicinski uređaji - Sustavi upravljanja kvalitetom – Zahtjevi za zakonsku namjenu.

PRILOZI

- I. CD-R disc