

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Dragana R. Barjaktarević

**POVRŠINSKA NANOSTRUKTURNA  
MODIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA  
MATERIJALA NA BAZI TITANA ZA  
PRIMENU U MEDICINI**

Doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Dragana R. Barjaktarević

**NANOSTRUCTURED SURFACE  
MODIFICATION AND CHARACTERISATION  
OF TITANIUM BASED MATERIALS FOR  
MEDICAL APPLICATION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Mentori:

---

Dr Marko Rakin, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Veljko Đokić, viši naučni saradnik  
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu

Članovi komisije:

---

Dr Jelena Bajat, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Ivana Cvijović-Alagić, viši naučni saradnik  
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

---

Dr Đorđe Veljović, docent  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Bojan Međo, docent  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Doktorand:

---

Dragana Barjaktarević, istraživač-saradnik  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane doktorske disertacije: \_\_\_\_\_

## ***Izjave zahvalnosti***

*Ova doktorska disertacija je urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta „Mikromehanički kriterijumi oštećenja i loma“ (ev. broj ON 174004), pod mentorstvom profesora dr Marka Rakina i višeg naučnog saradnika dr Veljka Dokića, kojima se zahvaljujem što su mi pružili priliku da radim ovu temu, a takođe i na idejama, strpljenju i korisnim savetima tokom celokupnog eksperimentalnog rada i pisanja doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se članu komisije prof. dr Jeleni Bajat na velikoj pomoći u eksperimentalnom radu, obradi i analizi rezultata i korisnim savetima u oblasti elektrohemijskih ispitivanja.*

*Zahvaljujem se članu komisije, višem naučnom saradniku dr Ivani Cvijović-Alagić na posvećenom vremenu i veoma korisnim sugestijama i pomoći tokom izrade i pregleda doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se članu komisije doc. dr Đorđu Veljoviću, na velikoj pomoći u obradi i analizi rezultata i korisnim savetima tokom ispitivanja biokompatibilnosti ispitivanih materijala.*

*Zahvaljujem se članu komisije doc. dr Bojanu Međi, na velikoj pomoći u izradi modela u softverskom paketu Abaqus, obradi i analizi numerički dobijenih rezultata, kao i na sugestijama pri čitanju disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem dr Antonu Hohenwarteru iz Erich Schmid Institute of Materials Science, Leoben, Austrija, za pripremu uzoraka sitnozrne strukture i TEM/SAD analizu.*

*Prof. dr Nenadu Gubeljaku i saradniku Primožu Štefaneu, dipl. inž. maš, sa Mašinskog fakulteta Univerziteta u Mariboru, se zahvaljujem na pomoći u eksperimentalnom radu, obradi i analizi rezultata i korisnim savetima tokom ispitivanja materijala zatezanjem. Zahvalnost na korisnim savetima tokom istraživačkog rada dugujem i kolegici dr Ivani Damnjanović.*

*Zahvaljujem se dr Vesni Kojić iz Instituta za onkologiju Vojvodine, dr Ljubici Radović iz Vojnotehničkog instituta, dr Sanji Stevanović iz Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu i prof. dr Goranu Stojanoviću sa Fakulteta tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu.*

*Sve ovo bi bilo teže bez neizmerne podrške, razumevanja i ljubavi moje porodice, kojima se od srca zahvaljujem na svemu.*

## POVRŠINSKA NANOSTRUKTURNA MODIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA MATERIJALA NA BAZI TITANA ZA PRIMENU U MEDICINI

### Sažetak:

Ponašanje metalnih biomaterijala određeno je u velikoj meri karakteristikama njihove površine, koje predstavljaju jedan od ključnih faktora u interakcijama implanta sa okolnim tkivom. Za optimizaciju i poboljšanje biokompatibilnih i mehaničkih svojstava implanata često je neophodna modifikacija površine. Ovakve metode, poznate kao površinski tretmani ili modifikacije, mogu se podeliti u četiri grupe: mehaničke, fizičke, hemijske i biološke površinske modifikacije. U hemijske površinske modifikacije ubrajaju se hemijske metode, elektrohemijske metode, sol-gel metode i hemijska depozicija iz parne faze. U poslednjoj deceniji, elektrohemijske metode koje omogućavaju površinsku nanostrukturnu modifikaciju sve više nalaze svoju primenu u izradi implanata, a jedna od ovih metoda je i elektrohemijska anodizacija (anodna oksidacija), koja na površini metalnog materijala omogućava dobijanje nanostrukturnog oksidnog sloja sastavljenog od nanotuba. Prednost elektrohemijske anodizacije u odnosu na druge metode površinske nanostrukturne modifikacije jeste mogućnost kontrole morfologije nanostrukturnih oksidnih slojeva i veličine nanotuba pažljivim odabirom elektrolita, pH vrednosti, napona ili vremena elektrohemijske anodizacije. Detaljni pregled literature pokazuje da nanostrukturna površina kod metalnih materijala na bazi titana može biti formirana primenom elektrohemijske anodizacije, ali ostaje otvoreno pitanje kakva je morfologija na sitnozrnim metalnim materijalima dobijenim postupkom uvijanja pod visokim pritiskom (*UVP, eng. High pressure torsion, HPT*), kao i da li i u kojoj meri površinska nanostrukturna modifikacija materijala na bazi titana utiče na površinski modul elastičnosti, tvrdoću, korozionu otpornost, biokompatibilnost i zatezna svojstva materijala. Iz tog razloga, u ovoj doktorskoj disertaciji je ispitan stepen korozione otpornosti i biokompatibilnosti materijala u sredini koja simulira uslove prisutne u ljudskom organizmu kako bi se došlo do zaključka da li materijali nakon UVP postupka i nakon površinske nanostrukturne modifikacije, dovode do poboljšanih karakteristika u odnosu na materijale dobijene konvencionalnim postupcima izrade. Ispitan je površinski modul elastičnosti i tvrdoća kako bi se došlo do zaključka da li površinska nanostrukturna modifikacija dovodi do približavanja njihovih vrednosti vrednostima modula elastičnosti i tvrdoće kostiju u ljudskom organizmu, a analiziran je i uticaj površinske nanostrukturne modifikacije na zatezna svojstva biomaterijala.

Za potrebe ispitivanja korišćene su dve grupe materijala na bazi titana. Prvu grupu čini krupnozrni (*eng. coarse-grained, CG*) materijal dobijen konvencionalnim metodama: trokomponentna legura titana nove generacije Ti-13Nb-13Zr (*CG Ti-13Nb-13Zr, CG TNZ*). Drugu grupu čine sitnozrni materijali dobijeni postupkom intenzivnog plastičnog deformisanja (*IPD, eng. Severe Plastic Deformation, SPD*) odnosno UVP postupkom: sitnozrni komercijalno čist titan (*eng. Ultrafine-grained commercially pure titanium, UFG cpTi*) i sitnozrna Ti-13Nb-13Zr legura (*eng. Ultrafine-grained, UFG TNZ*).

Nanostrukturna modifikacija površine urađena je na gore pomenutim metalnim materijalima, primenom metode elektrohemijske anodizacije. Karakterizacija svih ispitivanih materijala, kako onih dobijenih konvencionalnim metodama, tako i materijala dobijenih savremenim UVP postupkom, urađena je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (*eng. Scanning Electron Microscopy, SEM*), dok je transmisiona elektronska mikroskopija (*eng. Transmission Electron Microscopy, TEM*) korišćena za karakterizaciju sitnozrne strukture Ti-13Nb-13Zr legure. Karakterizacija hemijskog sastava legure urađena je primenom rendgenske fluorescentne analize (*eng. X-ray fluorescence, XRF*). Homogenost materijala nakon UVP postupka i uticaj UVP postupka na mikrotvrdoću procenjena je merenjem mikrotvrdoće duž prečnika uzoraka primenom

metode po Vikersu (*eng. Vickers*). Karakterizacija morfologije nanostrukturne površine dobijene pri različitom vremenu elektrohemijske anodizacije urađena je primenom SEM, dok su topografija i hrapavost površine materijala pre i nakon elektrohemijske anodizacije određene primenom mikroskopije atomskih sila (*eng. Atomic Force Microscopy, AFM*). Takođe, urađena je hemijska karakterizacija dobijene nanostrukturne površine ispitivanih materijala primenom energetske disperzione spektroskopije (*eng. Energy Dispersive Spectroscopy, EDS*). Strukturna karakterizacija ispitivanih materijala, kako onih dobijenih konvencionalnim metodama, tako i materijala dobijenih savremenim postupkom uvijanja pod visokim pritiskom urađena je primenom rendgenske difrakcije (*eng. X-ray diffraction, XRD*).

Otpornost prema koroziji materijala krupnozrne i sitnozrne mikrostrukture, kao i ovih materijala nakon površinske nanostrukturne modifikacije ispitana je primenom potenciodinamičke metode i metode spektroskopije elektrohemijske impedancije (*eng. Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*), pri čemu su određeni elektrohemijski parametri korozione stabilnosti, priroda i karakteristike nanostrukturnih oksidnih slojeva, kao i procena korozionog oštećenja pomenutih materijala. Navedeni materijali su bili izloženi rastvoru koji simulira uslove u ljudskom organizmu (veštačka pljuvačka i Ringerov rastvor) na temperaturi od 37 °C i pH vrednosti 5,5.

Ocena citotoksičnosti materijala na bazi titana i vijabilnosti ćelijske kulture urađena je primenom agar difuzionog testa (*eng. Agar Diffusion Test, ADT*) i kolorimetrijskog testa sa tetrazolijum solima (*eng. MTT test*) korišćenjem mišjih fibroblasta (L-929) i humanih fibroblasta pluća (MRC-5) u tečnom medijumu. Morfologija i adhezija ćelija na površini analizirana je SEM metodom. Ispitivanje površinskog modula elastičnosti i tvrdoće pre i nakon UVP postupka, kao i nakon površinske nanostrukturne modifikacije, urađeno je primenom metode nanoindentacije, dok je analiza deformisanja i oštećenja nanostrukturnog oksidnog sloja nakon nanoindentacije urađena primenom SEM.

Ispitivanje zateznih svojstava metalnih biomaterijala urađeno je primenom mikro zateznih epruveta (*eng. Micro Tensile Specimen*) pravougaonog poprečnog preseka. Tokom ispitivanja zatezanjem, primenjena je i metoda stereometrijskog merenja deformacija na površini uzorka do konačnog loma epruvete, korišćenjem sistema Aramis<sup>TM</sup>. Tumačenje prelomnih površina mikro epruveta nakon testa zatezanjem urađeno je primenom SEM.

Metoda konačnih elemenata (*MKE, eng. Finite Element Method, FEM*) je numerička metoda koja se koristi u mnogim inženjerskim oblastima, uključujući analizu ponašanja materijala i struktura izloženih dejstvu statičkog i dinamičkog opterećenja. Rezultati proračuna MKE omogućavaju određivanje veličina koje je teško ili nemoguće odrediti eksperimentalno, kao i smanjenje obima eksperimentalnih ispitivanja. U ovoj doktorskoj disertaciji, MKE je pre svega korišćena za predviđanje ponašanja materijala na bazi titana sa ili bez nanostrukturnih oksidnih slojeva na površini, izloženih spoljašnjem opterećenju. Numerička analiza deformisanja materijala na bazi titana sa nanostrukturnim oksidnim slojem, izloženih nanoindentaciji, je urađena primenom dvodimenzionalnih (2D) modela u licenciranom softverskom paketu Abaqus. Pojednostavljeni 2D modeli u ravnom stanju deformacije su primenjeni u analizi uticaja morfologije nanostrukturnog oksidnog sloja na otpornost prema dejstvu spoljašnjeg opterećenja. U numeričkoj analizi prilikom ispitivanja epruveta za zatezanje, posebna pažnja je posvećena lokalnom izraženom plastičnom deformisanju i razvoju loma u oblasti pojave vrata, kod anodizovane i neanodizovane krupnozrne Ti-13Nb-13Zr legure, a razmotren je i uticaj pravougaonog poprečnog preseka na nehomogenost naponskog stanja u poređenju sa cilindričnom geometrijom epruvete.

Utvrđen je uticaj primene UVP postupka na veličinu zrna i mikrostrukturu materijala na bazi titana, kao i na homogenost mikrostrukture pomenutih materijala izmerenom mikrotvrdoćom. UVP postupak dovodi do usitnjavanja mikrostrukture, pri čemu se veličina zrna materijala na bazi titana smanjuje od centra ka ivici uzorka. Takođe, pod uticajem UVP postupka dolazi do povećanja mikrotvrdoće čija se vrednost povećava od centra prema ivici uzorka. Nakon UVP postupka na 5 obrtaja dobijena je relativno uniformna mikrotvrdoća posmatrano duž prečnika cilindričnog uzorka.

Površinska nanostrukturalna modifikacija (elektrohemijska anodizacija) dovela je do stvaranja oksidnog sloja na površini materijala na bazi titana, čiji je hemijski sastav procentualno jednak količini legirajućih elemenata u materijalu. Dobijeni rezultati ukazuju na postojanje uticaja dužine trajanja postupka elektrohemijske anodizacije na morfologiju nanostrukturnog oksidnog sloja, tako što produženje vremena elektrohemijske anodizacije utiče na povećanje homogenosti nanotubularnog oksidnog sloja. Takođe, sa produženjem vremena anodizacije dolazi do povećanja prečnika nanotuba, dok se debljina zida nanotuba smanjuje. Pokazano je i postojanje uticaja UVP postupka na homogenost i debljinu nanostrukturnog oksidnog sloja dobijenog primenom elektrohemijske anodizacije. Elektrohemijska anodizacija je dovela i do povećanja hrapavosti površine.

Elektrohemijska ispitivanja su pokazala da nakon površinske nanostrukturne modifikacije materijala na bazi titana dolazi do povećavanja korozione otpornosti u kiselom rastvoru veštačke pljuvačke. UFG cpTi i anodizovani UFG cpTi se odlikuju sličnim korozionim ponašanjem, dok anodizovane CG TNZ i UFG TNZ legure pokazuju značajno povećanje korozione stabilnosti u odnosu na neanodizovane materijale. Usled obrazovanja homogenog nanotubularnog oksidnog sloja UFG TNZ legura se odlikuje najvećom korozionom otpornošću u odnosu na druge ispitivane materijale. Sa druge strane, u Ringerovom rastvoru dolazi do pada korozione stabilnosti kod svih ispitivanih materijala u odnosu na stabilnost u veštačkoj pljuvački. Rezultati ADT i MTT testova su pokazali da CG TNZ i UFG TNZ legure i pre i nakon površinske nanostrukturne modifikacije nisu citotoksične. Srednja vrednost vijabilnosti L-929 i MRC-5 ćelija u kontaktu sa ispitivanim materijalima je veća od srednje vrednosti vijabilnosti ćelija u kontaktu sa kontrolnim materijalom. Dobijeni rezultati su pokazali da su legure i pre i nakon površinske nanostrukturne modifikacije adekvatne po svojoj biokompatibilnosti za primenu u medicini i stomatologiji.

Karakterizacija površine materijala na bazi titana primenom nanoindentacije pokazala je smanjenje vrednosti površinskog modula elastičnosti i tvrdoće kod materijala sa nanostrukturnim oksidnim slojem, koje su bliže vrednostima košanog tkiva u ljudskom organizmu. Analiza procene uticaja UVP postupka na zatezne karakteristike razmatranih materijala pokazala je da intenzivna plastična deformacija izazvana UVP postupkom dovodi do značajnog poboljšanja zatezne čvrstoće, kao i do povećanja modula elastičnosti sa smanjenjem plastičnosti. S druge strane, postupak elektrohemijske anodizacije dovodi do pada vrednosti zatezne čvrstoće i napona tečenja, kao i do smanjenja modula elastičnosti legure CG TNZ, dok su zatezne karakteristike UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije nepromenjene.

**Ključne reči:** Postupak uvijanja pod visokim pritiskom (UVP postupak), nanostrukturalna površinska modifikacija, elektrohemijska anodizacija, nanotubularni oksidni sloj, materijali na bazi titana, Ti-13Nb-13Zr legura, fizička i mehanička svojstva, koroziona otpornost, biokompatibilnost

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Inženjerstvo materijala

## NANOSTRUCTURED SURFACE MODIFICATION AND CHARACTERISATION OF TITANIUM BASED MATERIALS FOR MEDICAL APPLICATION

### Abstract:

The behaviour of metallic biomaterials is largely determined by the characteristics of their surface, which present one of the key factors in the interactions of the implant with the surrounding tissue. Surface modification is often necessary to optimize and improve the biocompatibility and mechanical properties of implants. Surface treatments or modifications can be classified into four groups: mechanical, physical, chemical and biological surface modifications. Chemical surface modifications include chemical methods, electrochemical methods, sol-gel methods, and vapor phase chemical deposition methods. In the last decade, electrochemical methods that enable surface nanostructured modification are extensively used in the production of implants, and one of these methods is electrochemical anodization (anodic oxidation) which enables the obtainment of a nanostructured oxide layer composed of nanotubes on the surface of metal material. The advantage of electrochemical anodization in comparison to other methods of surface nanostructured modifications is the ability to control the morphology of nanostructured oxide layers and nanotubes size by careful selection of the electrolyte, pH value, voltage, or electrochemical anodizing time. A detailed review of the literature data shows that the nanostructured surface on titanium-based metallic materials can be formed using electrochemical anodization, while it is still unclear what kind of the morphological features can be expected to emerge during the anodization of the ultrafine-grained metallic materials obtained by high pressure torsion (HPT). Moreover, it is still unclear whether and to what extent the surface nanostructure modification of the titanium-based material affects the surface modulus of elasticity, hardness, corrosion resistance, biocompatibility and tensile properties of the material. Having all this in mind, in this doctoral dissertation the degree of corrosion resistance and the degree of biocompatibility of materials, in the environment that simulates conditions present in the human body were examined, in order to come to a conclusion whether material after HPT process and after surface nanostructure modification shows improved characteristics compared to the material obtained by conventional manufacturing processes.

The surface modulus of elasticity and hardness were examined to determine whether the surface nanostructural modification leads to the obtainment of these properties values close to the values characteristic for the human bones. Moreover, the influence of the surface nanostructural modification on the tensile properties of biomaterials was analysed.

Two groups of titanium-based materials were used for testing purposes. The first group of the investigated materials is coarse-grained (CG) material obtained by conventional methods, i.e. a three-component titanium alloy of the new generation Ti-13Nb-13Zr (CG TNZ). The second group of the investigated materials are ultrafine-grained materials obtained by the severe plastic deformation (SPD) processing using the HPT process, i.e. ultrafine-grained commercially pure titanium (UFG cpTi) and ultrafine-grained three-component Ti-13Nb-13Zr alloy (UFG TNZ).

Nanostructured surface modification was performed on the above mentioned metallic materials, using the electrochemical anodization. Characterization of all tested materials, both those obtained by conventional methods and materials obtained by modern HPT process, was done using scanning electron microscopy (SEM), while transmission electron microscopy (TEM) was used for characterization of ultrafine-grained structure of the Ti-13Nb-13Zr alloy. Characterization of the chemical composition of the alloy was done using X-ray fluorescence analysis (XRF). The homogeneity of the materials after the HPT process and the influence of the HPT process on the microhardness were assessed by examining the material microhardness along the diameter of the samples using the Vickers method. Characterization of the morphology of nanostructured surface



obtained during different times of electrochemical anodization was done using SEM, while the topography and surface roughness of the materials before and after electrochemical anodization was determined using atomic force microscopy (AFM). Also, chemical characterization of the obtained nanostructured surface of the tested materials was performed using energy dispersive spectroscopy (EDS). Phase composition of the tested materials, both those obtained by conventional methods and materials obtained by modern HPT process was determined using X-ray diffraction (XRD).

Corrosion resistance of the coarse-grained and ultrafine-grained materials, as well as corrosion resistance of these materials after surface nanostructure modification, was examined using the potentiodynamic method and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS), during which the electrochemical characteristics of oxide layers, and the evaluation of corrosion damage of the mentioned materials are determined. These materials were exposed to a solutions that simulate conditions in the human body (artificial saliva and Ringer's solution) with a pH of 5.5 at a temperature of 37 °C.

Cytotoxicity of the titanium-based materials and cell culture viability were assessed using the Agar Diffusion Test (ADT) and the tetrazolium salt colorimetric test (MTT test) using mouse fibroblasts (L-929) and human lung fibroblasts (MRC-5) in liquid medium. Morphology and adhesion of cells on the surface were analysed using SEM. Examination of the surface modulus of elasticity and hardness before and after the HPT process, as well as after the surface nanostructure modification, was performed using the nanoindentation test, while the analysis of deformation and damage of the nanostructured oxide layer after nanoindentation was performed using SEM.

The tensile properties of metallic biomaterials were tested using Micro Tensile Specimens (MTS) with rectangular cross-section. During the tensile testing, the method of stereometric measurement of deformations on the sample surface until the final fracture of the MTS was applied, using the Aramis™ system. Analysis of the MTS fracture surfaces after tensile testing was done using SEM.

The Finite Element Method (FEM) is a numerical method used in numerous engineering fields, including the analysis of the behaviour of materials and structures exposed to static and dynamic loads. The results of FEM calculations make it possible to determine quantities that are difficult or impossible to determine experimentally, as well as to reduce the scope of experimental tests. In this doctoral dissertation, FEM was primarily used to predict the behaviour of titanium-based materials with or without nanostructured oxide layers present on the surface, exposed to external loads. Numerical analysis of deformation of titanium-based materials with nanostructured oxide layer, exposed to nanoindentation, was done using two-dimensional (2D) models in the licensed Abaqus software package. Simplified 2D models in the plane strain state were applied in the analysis of the influence of the morphology of nanostructured oxide layer on the resistance to action of external load. In the numerical analysis of MTS, special attention was paid to the analysis of local plastic deformation and fracture development in the neck area, of the anodized and non-anodized coarse-grained Ti-13Nb-13Zr alloy, and the influence of rectangular cross section on stress state inhomogeneity compared to cylindrical geometry of specimen.

The influence of the HPT processing on the grain size and microstructure of titanium-based materials were obtained as results. Also, the analysis of homogeneity of the investigated materials microstructure of the mentioned materials, which was determined by microhardness testing. The HPT process leads to the microstructural refinement, whereby the grain size of the titanium-based materials decreases from the centre to the edge of the sample. Also, under the influence of the HPT process, there is an increase in the microhardness whose value increases from the centre to the edge of the sample. A reasonably uniform distribution of microhardness along the sample diameters was obtained for titanium-based materials subjected to the HPT process at 5 revolutions. Surface nanostructure modification (electrochemical anodization) has led to the formation of an oxide layer on the surface of titanium-based materials. Chemical composition of formed oxide layer is equal in percentage to the amount of alloying elements in the material. The obtained results indicate the extensive influence of time, as a parameter of electrochemical anodization, on the nanostructured oxide layer morphology, so that with the increase of the electrochemical anodization time, the

homogeneity of the nanotubular oxide layer increases. Also, with the increase of the anodization time, the diameter of the nanotubes increases, while the wall thickness of the nanotubes decreases. Influence of the HPT processing on the homogeneity and thickness of the nanostructured oxide layer obtained by electrochemical anodization has also been shown. Also, electrochemical anodization led to an increase in surface roughness. Electrochemical tests have shown an increase of the corrosion resistance in an acidic solution of artificial saliva after surface nanostructure modification of the titanium-based materials. The UFG cpTi and anodized UFG cpTi are characterised by similar corrosion behaviour, while the anodized CG TNZ and UFG TNZ alloys show a significant increase in corrosion stability compared to their non-anodized pairs. Due to formation of the homogeneous nanotubular oxide layer the UFG TNZ alloy is characterised by the highest corrosion resistance compared to other tested materials. On the other hand, decrease in the corrosion stability was observed in Ringer's solution for all tested materials. The results of ADT and MTT tests showed that the CG TNZ and UFG TNZ alloys before and after surface nanostructure modification were not cytotoxic. The mean viability of L-929 and MRC-5 cells in contact with the test materials is higher than the mean viability of cells in contact with the control material. The obtained results showed that the alloys before and after the surface nanostructure modification are adequate in their biocompatibility for use in the implantology. Characterization of the titanium-based materials surface using nanoindentation showed a decrease in the values of modulus of elasticity and hardness for materials with nanostructured oxide layer, which are close to the values of bone tissue in the human body. The analysis of the HPT influence on the tensile characteristics of the investigated materials showed that the severe plastic deformation caused by the HPT process leads to a significant improvement in tensile strength, as well as an increase in elastic modulus with decreasing ductility. On the other hand, the process of electrochemical anodization leads to the obtainment of values of tensile strength and yield strength, as well as to a decrease in the modulus of elasticity of CG TNZ alloy, while the tensile characteristics of the UFG TNZ alloy after electrochemical anodization are unchanged.

**Key words:** High pressure torsion process (HPT process), nanostructured surface modification, electrochemical anodization, nanotubular oxide layer, titanium-based materials, Ti-13Nb-13Zr alloy, physical properties, mechanical properties, corrosion resistance, biocompatibility

**Scientific field:** Technological engineering

**Scientific subfield:** Materials engineering

**SADRŽAJ**

1. UVOD.....	1
2. BIOMATERIJALI.....	3
2.1. BOKOMPATIBILNI METALNI MATERIJALI ZA PRIMENU U MEDICINI.....	6
2.2. TITAN I LEGURE TITANA KAO IMPLANTNI METALNI MATERIJALI .....	10
2.3. KOMERCIJALNO ČIST TITAN.....	10
2.4. KONVENCIONALNE LEGURE TITANA.....	12
2.4.1. Uticaj legirajućih elemenata .....	12
2.4.2. Tipovi konvencionalnih legura titana .....	14
2.5. PRIMENA MATERIJALA NA BAZI TITANA U MEDICINI .....	16
2.5.1. Primena materijala na bazi titana u zameni koštanog tkiva .....	17
2.5.2. Materijali na bazi titana u izradi kardiovaskularnih implanata .....	21
3. IZRADA SITNOZRNIH MATERIJALA NA BAZI TITANA PRIMENOM POSTUPAKA INTENZIVNOG PLASTIČNOG DEFORMISANJA.....	23
3.1. PRIMENA INTENZIVNIH PLASTIČNIH DEFORMACIJA U PRERADI MATERIJALA .....	24
3.2. POSTUPCI INTENZIVNOG PLASTIČNOG DEFORMISANJA.....	26
3.3. POSTUPAK UVIJANJA POD VISOKIM PRITISKOM, UVP .....	30
3.3.1. Promene dimenzija uzorka tokom UVP postupka.....	31
3.3.2. Broj rotacija tokom UVP postupka.....	32
3.3.3. Ekvivalentne deformacije i Hall-Petch jednačina.....	33
3.4. UTICAJ SITNOZRNE STRUKTURE NA SVOJSTVA MATERIJALA NA BAZI TITANA.....	34
3.4.1. Mehanička svojstva sitnozrnih materijala na bazi titana .....	34
3.4.2. Modul elastičnosti sitnozrnih materijala na bazi titana.....	36
3.4.3. Biokompatibilnost sitnozrnih materijala na bazi titana .....	37
4. POVRŠINSKA NANOSTRUKTURNA MODIFIKACIJA MATERIJALA NA BAZI TITANA.....	38
4.1. POSTUPCI NANOSTRUKTURNE MODIFIKACIJE POVRŠINE .....	39
4.1.1. Mehaničke metode .....	39
4.1.2. Fizičke metode .....	40
4.1.3. Biohemijske metode.....	40
4.1.4. Hemijske metode .....	41
4.2. ELEKTROHEMIJSKA ANODIZACIJA.....	43
4.3. UTICAJ PARAMETARA POSTUPKA ELEKTROHEMIJSKE ANODIZACIJE NA MORFOLOGIJU NANOSTRUKTURNE POVRŠINE.....	47
4.3.1. Uticaj elektrolita.....	47
4.3.2. Uticaj potencijala i gustine struje.....	48

4.3.3. Uticaj dužine trajanja elektrohemijske anodizacije .....	49
5. PRIMENA I KARAKTERISTIKE NANOSTRUKTURNE POVRŠINE MATERIJALA NA BAZI TITANA .....	50
5.1. OSEOINTEGRACIJA I BIOKOMPATIBILNOST IMPLANTA SA NANOSTRUKTURNOM POVRŠINOM .....	51
5.2. MEHANIČKA I FIZIČKA SVOJSTVA NANOSTRUKTURNOG OKSIDNOG SLOJA FORMIRANOG NA POVRŠINI IMPLANTA .....	56
5.3. OŠTEĆENJE NANOSTRUKTURNOG OKSIDNOG SLOJA FORMIRANOG NA POVRŠINI IMPLANTA .....	56
6. LJUDSKI ORGANIZAM KAO KOROZIONA SREDINA ZA BIOMATERIJALE NA BAZI TITANA .....	59
6.1. PASIVACIJA MATERIJALA NA BAZI TITANA.....	60
6.2. KOROZIJA METALNIH IMPLANATA.....	61
6.2.1. Površinski oksidni sloj formiran na metalnim materijalima u biološkom okruženju.....	62
6.2.2. Pojava korozije pri primeni metalnih implanata u ljudskom organizmu .....	64
7. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK.....	66
7.1. ISPITIVANI MATERIJALI .....	67
7.1.1. Materijali dobijeni konvencionalnim postupkom izrade .....	67
7.1.2. Materijali dobijeni postupkom uvijanja pod visokim pritiskom .....	67
7.2. MIKROSTRUKTURNA ISPITIVANJA .....	69
7.3. MERENJE MIKROTVRDOĆE .....	70
7.4. NANOSTRUKTURNA MODIFIKACIJA POVRŠINE MATERIJALA – ELEKTROHEMIJSKA ANODIZACIJA .....	71
7.4.1. Karakterizacija elektrohemijski modifikovane nanostrukturne površine .....	73
7.4.2. Određivanje hrapavosti i karakterizacija topografije površine .....	73
7.5. KOROZIONA ISPITIVANJA.....	74
7.5.1. Potenciodinamička metoda .....	74
7.5.2. Spektroskopija elektrohemijske impedancije .....	75
7.6. ISPITIVANJA BIOKOMPATIBILNOSTI.....	77
7.6.1. Čelijske linije .....	77
7.6.2. Kalorimetrijski test sa tetrazolijum solima (MTT) .....	77
7.6.3. Agar difuzioni test.....	78
7.6.4. Morfologija ćelija.....	79
7.7. ISPITIVANJE POVRŠINSKIH FIZIČKIH I MEHANIČKIH SVOJSTAVA .....	80
7.8. ISPITIVANJE ZATEZNIH SVOJSTAVA.....	82

7.9. PRIMENA METODE KONAČNIH ELEMENATA U ANALIZI PONAŠANJA MATERIJALA NA BAZI TITANA .....	84
7.9.1. Numerički proračuni zateznih svojstava Ti-13Nb-13Zr legure.....	84
7.9.2. Numerički proračuni ponašanja ispitivanih materijala sa nanostrukturnom modifikovanom površinom izloženih spoljašnjem opterećenju .....	85
8. REZULTATI I DISKUSIJA .....	88
8.1. MIKROSTRUKTURNE KARAKTERISTIKE MATERIJALA.....	88
8.2. MIKROTVRDOĆA ISPITIVANIH MATERIJALA .....	92
8.2.1. Mikrotvrdoća komercijalno čistog titana pre i nakon UVP postupka .....	92
8.2.2. Mikrotvrdoća Ti-13Nb-13Zr legure pre i nakon UVP postupka.....	93
8.2.3. Uticaj UVP postupka na vrednost mikrotvrdoće i homogenost materijala .....	94
8.3. MORFOLOGIJA NANOSTRUKTURNE MODIFIKOVANE POVRŠINE DOBIJENE ELEKTROHEMIJSKOM ANODIZACIJOM .....	96
8.3.1. Morfologija nanostrukturne modifikovane površine sitnozrnog komercijalno čistog titana.....	96
8.3.2. Uticaj trajanja elektrohemijske anodizacije na morfologiju nanostrukturne modifikovane površine sitnozrnog komercijalno čistog titana .....	99
8.3.3. Morfologija nanostrukturne modifikovane površine krupnozrne Ti-13Nb-13Zr legure.....	101
8.3.4. Morfologija nanostrukturne modifikovane površine sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure dobijene UVP postupkom .....	105
8.3.5. Uticaj UVP postupka i trajanja elektrohemijske anodizacije na morfologiju nanostrukturne modifikovane površine krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure.....	109
8.3.6. Uticaj UVP postupka na debljinu nanostrukturnog oksidnog sloja formiranog na površini Ti-13Nb-13Zr legure elektrohemijskom anodizacijom .....	114
8.4. HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA NANOSTRUKTURNE MODIFIKOVANE POVRŠINE DOBIJENE ELEKTROHEMIJSKOM ANODIZACIJOM .....	116
8.4.1. Hemijska karakterizacija nanostrukturne modifikovane površine sitnozrnog komercijalno čistog titana .....	116
8.4.2. Hemijska karakterizacija nanostrukturne modifikovane površine krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure.....	117
8.5. KARAKTERIZACIJA TOPOGRAFIJE POVRŠINE MATERIJALA NA BAZI TITANA .....	119
8.5.1. Karakterizacija topografije površine sitnozrnog komercijalno čistog titana pre i posle elektrohemijske anodizacije.....	119
8.5.2. Karakterizacija topografije površine krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure pre i posle elektrohemijske anodizacije .....	120

8.6. KOROZIONO PONAŠANJE NANOSTRUKTURNO MODIFIKOVANE POVRŠINE MATERIJALA NA BAZI TITANA .....	125
8.6.1. Uticaj površinske nanostrukturne modifikacije na koroziону otpornost krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure u rastvoru veštačke pljuvačke.....	125
8.6.2. Uticaj površinske nanostrukturne modifikacije na koroziону otpornost sitnozrnog komercijalno čistog titana u rastvoru veštačke pljuvačke.....	132
8.6.3. Koroziiona otpornost površinski nanostrukturno modifikovanog sitnozrnog komercijalno čistog titana u Ringerovom rastvoru .....	135
8.6.4. Koroziiona otpornost površinski nanostrukturno modifikovane krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure u Ringerovom rastvoru.....	138
8.6.5. Uticaj elektrolita i mikrostrukture materijala na bazi titana na koroziону otpornost.	141
8.7. UTICAJ POVRŠINSKE NANOSTRUKTURNE MODIFIKACIJE NA BIOKOMPATIBILNOST Ti-13Nb-13Zr LEGURE .....	143
8.7.1. Biokompatibilnost krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure pre i posle elektrohemijske anodizacije.....	143
8.7.2. Morfologija ćelija na površini krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr leguri pre i posle elektrohemijske anodizacije.....	145
8.8. UTICAJ ELEKTROHEMIJSKE ANODIZACIJE NA POVRŠINSKA FIZIČKA I MEHANIČKA SVOJSTVA MATERIJALA NA BAZI TITANA .....	154
8.9. ISPITIVANJE ZATEZNIH SVOJSTAVA KRUPNOZRNE I SITNOZRNE Ti-13Nb-13Zr LEGURE SA NANOSTRUKTURNO MODIFIKOVANOM POVRŠINOM.....	160
8.10. NUMERIČKI PRORAČUNI PONAŠANJA MATERIJALA NA BAZI TITANA IZLOŽENIH SPOLJAŠNJEM OPTEREĆENJU .....	171
8.10.1. Numeričko ispitivanje zateznih svojstava Ti-13Nb-13Zr legure pre i posle elektrohemijske anodizacije .....	171
8.10.2. Numeričko ispitivanje anodizovane sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure izložene nanoindentaciji .....	179
9. ZAKLJUČCI.....	186
10. LITERATURA .....	191

## 1. UVOD

Razvoj metalnih biomaterijala treba da obezbedi nesmetano funkcionisanje implanta bez štetnih efekata na okolna tkiva, kao i produženje životnog veka implanta u ljudskom organizmu. Komercijalno čist titan (*eng. Commercially Pure Titanium, cpTi*) i legure titana zbog svojih mehaničkih svojstava i korozione postojanosti, hemijske stabilnosti, biokompatibilnosti i oseointegracionih svojstava koje ispoljavaju u ljudskom organizmu, najčešće su korišćeni materijali za izradu implanata u medicini [1-3]. Jedan od nedostataka ove grupe metalnih biomaterijala je veći modul elastičnosti od modula elastičnosti koštanih ljudskih tkiva, što može dovesti do problema u prihvatanju implanta i strukturnog oštećenja kostiju [4]. Takođe, nedostaci ove grupe metalnih biomaterijala su mogućnost njihovog korozionog oštećenja u prisustvu telesnih tečnosti organizma, što može izazvati problem pri kontaktu implanta sa okolnim tkivima, i povećano habanje usled spoljašnjeg opterećenja tokom kontakta implant-kost. Prva generacija legura titana, među kojima je i Ti-6Al-4V legura, ima zadovoljavajuće kliničke rezultate, ali je modul elastičnosti ovih materijala znatno veći (110 GPa) od vrednosti modula elastičnosti kostiju u ljudskom organizmu (10-30 GPa) [5]. Dodatni problem Ti-6Al-4V legure jeste i sadržaj vanadijuma čije otpuštanje jona u okolnu sredinu može dovesti do alergijskih reakcija u ljudskom organizmu i biti uzrok različitih neuroloških poremećaja [5]. Kod legura titana nove generacije došlo je do primene legirajućih elemenata kao što su molibden, niobijum, cirkonijum i tantal, čiji je cilj da dovedu do povećanja biokompatibilnosti, smanjenja korozionog oštećenja i poboljšanja mehaničkih karakteristika (čvrstoće i žilavosti) uz postizanje adekvatne vrednosti modula elastičnosti [5-10].

Jedan od pravaca daljeg razvoja materijala na bazi titana jeste primena različitih savremenih postupaka intenzivnog plastičnog deformisanja (IPD, *eng. Severe Plastic Deformation, SPD*) čiji je osnovni cilj dobijanje sitnozrnih (*eng. ultrafine-grained, UFG*) metalnih materijala [11-14]. Sitnozrni metalni materijali najčešće pokazuju poboljšana mehanička svojstva u odnosu na metalne materijale dobijene konvencionalnim postupcima izrade [15], dok pitanje njihove biokompatibilnosti i korozionog oštećenja ostaje otvoreno za dalje istraživanje. Jedna od metoda intenzivnog plastičnog deformisanja je i metoda uvijanja pod visokim pritiskom (UVP, *eng. High Pressure Torsion, HPT*) [16-18].

Materijali na bazi titana našli su svoju kliničku primenu u ortopediji kao fiksatori preloma (pločice, zavrtnji, eksterni fiksatori), fiksatori za kičmu, implantati za zamenu kompletnog koštanog tkiva (totalne proteze kuka, kolena i lakti) i kao implantati u stomatologiji. Nakon ugradnje implanta na bazi titana dolazi do procesa oseointegracije. Ovaj proces se odnosi na formiranje strukturne i funkcionalne veze između kosti i implantnog materijala pri čemu nastaje kost-implant kompleks kao jedinstvena celina. Faktori koji utiču na oseointegraciju su stanje površine implanta (hrapavost i hidrofilitnost), prisustvo prevlake i modifikacija površine, oblik implanta, kao i hemijski sastav materijala implanta. Osim toga, oksidni slojevi koji se stvaraju na površini titana i legura titana u kontaktu sa fiziološkim rastvorom omogućavaju bržu oseointegraciju. Ponašanje metalnih biomaterijala regulisano je karakteristikama njihove površine, koje su i jedan od ključnih faktora u interakcijama implanta sa okolnim tkivom. Kako bi se postigla optimalna i poboljšana biokompatibilna, koroziona i mehanička svojstva, implantati često zahtevaju modifikaciju površine [19]. Ovakve metode, poznate kao površinski tretmani ili modifikacije, mogu se podeliti u četiri grupe: mehaničke, fizičke, hemijske i biološke površinske modifikacije. U hemijske površinske modifikacije se ubrajaju hemijske, elektrohemijske, sol-gel metode i hemijska depozicija iz parne faze. U poslednjoj deceniji, elektrohemijske metode, koje omogućavaju površinsku nanostrukturnu modifikaciju, sve više nalaze svoju primenu u proizvodnji implanata, a jedna od ovih metoda je i elektrohemijska anodizacija (anodna oksidacija) koja na površini metalnog materijala omogućava dobijanje nanostrukturnog oksidnog sloja sačinjenog od nanotuba [20-24]. Prednost elektrohemijske anodizacije u odnosu na druge površinske nanostrukturne modifikacije jeste mogućnost kontrole morfologije nanostrukturnih oksidnih slojeva i veličine nanotuba odabirom

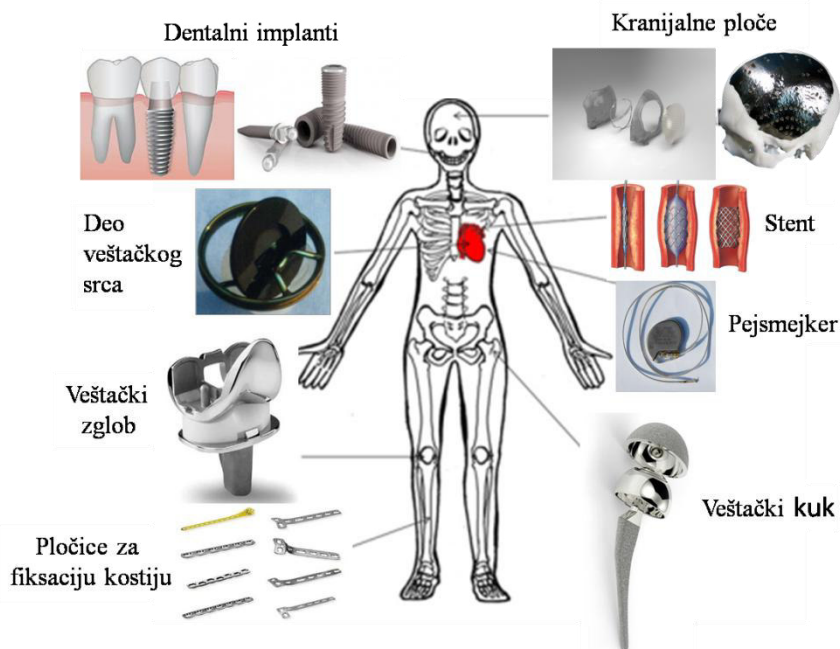
odgovarajućeg elektrolita, pH vrednosti, napona ili vremena elektrohemijske anodizacije. Produženje vremena elektrohemijske anodizacije dovodi do povećanja debljine nanostrukturnog oksidnog sloja i prečnika nanotuba. Sa druge strane, izuzetno dugačak proces elektrohemijske anodizacije dovodi do obrazovanja nanotuba tankih zidova. Cilj je postići homogeni nanostrukturni oksidni sloj sa nanotubama između kojih ne postoje kanali ili su oni izuzetno malih dimenzija. Ovakva nanostrukturna površina metalnih biomaterijala treba da dovede do povećanja otpornosti na habanje, smanjenja tvrdoće i površinskog modula elastičnosti i njihovog približavanja vrednostima kostiju u ljudskom organizmu [25,26], ali i do povećanja korozione otpornosti [27,28]. Sa druge strane, nanostrukturna modifikacija površine i formiranje nanostrukturnih oksidnih slojeva dovodi do povećanja hrapavosti površine što dovodi do povećanja slobodne površine metalnog biomaterijala omogućavajući bolju biokompatibilnost, kao i stepen oseointegracije [29,30]. Stoga su u ovoj doktorskoj disertaciji urađena ispitivanja materijala na bazi titana, sa nanostrukturnom modifikovanom površinom, prema korozionom oštećenju, biokompatibilnosti, kao i ispitivanja površinskih mehaničkih svojstava (modula elastičnosti i tvrdoće) i uticaja nanostrukturne površine na fizička i mehanička svojstva pomenutih materijala, koja su još uvek otvorena i nedovoljno ispitana, pogotovo kada je reč o sitnozrnom titanu i sitnozrnim legurama titana.



## 2. BIOMATERIJALI

Biomaterijali se mogu definisati kao materijali od kojih se izrađuju komponente i celi implantati namenjeni za upotrebu u ljudskom organizmu kako bi zamenili određeni deo ili funkciju organizma na ekonomičan, bezbedan i fiziološki poželjan način [31]. Materijali u dodiru sa ćelijama, tkivima i fluidima u čovekovom organizmu ne smeju imati negativne efekte na okolna tkiva, a mogu biti prirodni ili sintetički [32]. Biomaterijali obuhvataju više klasa materijala za primenu u medicini: metalne biomaterijale, keramičke i staklaste biomaterijale, ekonomične i skuplje nedegradabilne sintetičke polimere, kompozitne biomaterijale, biodegradabilne polimere, bioderivativne polimere i tkiva, kao i pasivne i bioaktivne prevlake [33]. Većina ovde navedenih materijala se danas koriste za izradu implanata u stomatološkoj, ortopedskoj, kardiovaskularnoj i oftalmološkoj hirurgiji.

Međutim, neki od materijala, koji se koriste za izradu implanata, stvaraju komplikacije kao rezultat interakcija biomaterijala i okolnog tkiva. Najčešće komplikacije koje se pojavljuju su zapaljenski procesi, infekcije u vidu alergijskih ili toksičnih reakcija i prestanak rada implantirane naprave, što može prouzrokovati štetne posledice po zdravlje pacijenta [34]. Zbog svojih izuzetnih mehaničkih svojstava biokompatibilni metalni materijali se koriste za izradu različitih medicinskih implanata, kao što su stentovi, fiksacione pločice, spojnice, veštački srčani zalisci, veštački zglobovi ili stomatološki implantati, slika 2.1. U tabeli T2.1 su prikazane prednosti, nedostaci i primena četiri grupe sintetičkih materijala, koji se mogu upotrebiti za izradu implanata namenjenih ljudskom organizmu. Danas je oko 40% svih medicinski implantiranih materijala bazirano na titanu i legurama titana [31]. Na slici 2.1 su predstavljeni medicinski implantati izrađeni od biokompatibilnih metalnih materijala. Uspeh implantacije biomaterijala u velikoj meri zavisi od tri glavna faktora: karakteristika implanta i njegove površine, zdravstvenog stanja pacijenta, i kompetentnosti hirurga.



Slika 2.1 Medicinski implantati izrađeni od biokompatibilnih metalnih materijala

Tabela T2.1 Materijali za upotrebu u medicini <sup>[31]</sup>

Vrsta biomaterijala	Prednosti	Nedostaci	Primena
<b>Metali</b> (nerđajući čelici: austenitni AISI 316, 316L, 316LVM, 316Ti, 317, 321, titan i legure titana, Co-Cr legure)	Čvrsti, žilavi	Neporozni, mogu korodirati, teško se izrađuju	Veštački zglobovi, fiksatori preloma kostiju, stomatološki implantati
<b>Keramika</b> (aluminijum oksid - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cirkonijum oksid – ZrO <sub>2</sub> , kalcijum fosfat, ugljenik kalcijum sulfat)	Veoma biokompatibilni	Krti, mala otpornost na zatezanje, neelastični	Delovi implanta kuka, dodatak za zarastanje kostiju, prevlake za veštačke kukove, prevlake na ortopedskim implantima
<b>Polimeri</b> (silikon, najlon, poliester, polietilen (PE), polimetilmetakrilat (PMMA))	Lako se izrađuju	Mala čvrstoća, deformišu se sa vremenom, mogu se degradirati	Šavovi, krvni sudovi, uho, nos, zglobovi prstiju, fiksiranje preloma, delovi implanta kolena i kuka, veštački ligamenti i tetive
<b>Kompoziti</b> (ugljenik-ugljenik, ojačani žicom ili vlaknima, kostni cement)	Prilagođeni nosiocu	Teško se izrađuju	Kostni cement, dentalna smola

Biokompatibilni metalni materijali moraju da zadovolje određene kriterijume i da poseduju određena svojstva kako bi mogli da se koriste za izradu medicinskih implanata [35]:

- *Otpornost prema koroziji i netoksičnost*  
 Kod metalnih materijala, koji se koriste u medicini, ne bi trebalo uopšte da dolazi do korozije u dodiru sa okolnim živim tkivom. Korozija je izuzetno štetna jer u kombinaciji sa mehaničkim opterećenjem može dovesti i do loma materijala. Izuzetno bitna karakteristika metalnih implanata je i netoksičnost jer otpuštanje metalnih jona, usled korozije, može dovesti do pojave zapaljenskih procesa i deformiteta u organizmu, alergijskih reakcija, neuroloških poremećaja, pa čak i raka.
- *Niske vrednosti modula elastičnosti*  
 Modul elastičnosti koštanog tkiva ima vrednost u rasponu od 0,1 do 35 GPa, dok modul elastičnosti metalnog implanta na bazi titana ima vrednost oko 116 GPa [36].  
 Ovako velika razlika između modula elastičnosti kosti i metalnog implanta može dovesti do elastičnih deformacija, koje za posledicu imaju strukturno oštećenje kosti kao i

odvajanje implanta od okolne kosti. Pomenuti fenomen poznat je pod nazivom „*stress-shielding*“ i dovodi do prestanka postupka obnavljanja i strukturnog oštećenja koštanog tkiva [37,38].

- *Biokompatibilnost*

Materijali bi trebalo da se odlikuju izrazitom biokompatibilnošću odnosno izrazitim afinitetom ćelija ljudskog organizma (ćelija tvrdih i mekih tkiva) prema površini implantnog materijala.

- *Prihvatljivost materijala*

Materijali moraju biti prihvaćeni od okolnog koštanog tkiva. Prihvatljivost materijala se meri ocenom u rasponu od 1 do 10, koja predstavlja rizik od odbacivanja implanta. Mora se istaći da je donja granica prihvatljivosti 7, dok se po prihvatljivosti kod metalnih biomaterijala ističu titan i njegove legure sa ocenom 10.

- *Troškovi*

S obzirom na to da se implantni proizvode po potrebi i zahtevima nosioca, masovna proizvodnja nije moguća, i troškovi takve pojedinačne proizvodnje se svode na cenu odabranog materijala, troškove proizvodnje i troškove završne obrade. Maksimalni troškovi proizvodnje implanta se mere na osnovu cene najskupljeg materijala, koji se može primeniti u implantaciji [39].

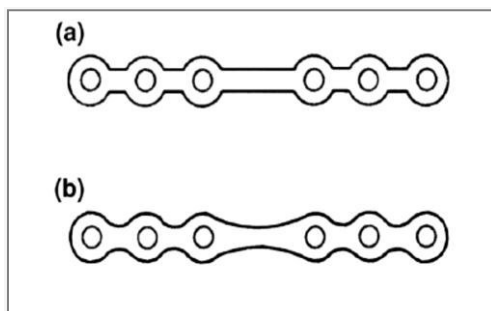
Pored toga, prema [33,40] za specifične primene u medicini postavljaju se i neki dodatni zahtevi:

- *Bioaktivnost* (ubrzavanje zarastanja polomljene kosti, sprečavanje upalnih procesa).
- *Biodegradacija* (hirurškog konca, naprava za fiksiranje u rekonstruktivnoj hirurgiji, terapijskih sistema za kontrolisano i postepeno oslobađanje lekova).
- *Otpornost na infekcije* (posebno je značajna na mestima gde implantna naprava prodiere kroz kožu: kateteri, dovodi za napajanje veštačkog srca krvlju) - U ovakvim biomedicinskim uređajima infekcije se sprečavaju dodavanjem antimikrobnih supstanci i antibiotika.
- *Trombootpornost* (značajna za implante koji su u kontaktu sa krvlju: veštačke arterije, srčani zalisci) - postiže se kontrolom površine ili modifikacijom površine materijala i nanošenjem bioaktivnih slojeva na površinu materijala.

Dakle za primenu biomaterijala i uspeh implantacije važni su materijal, dobar biomehanički kontakt sa okolnim koštanim tkivom, fizička i mehanička svojstva implanta, i što niži troškovi proizvodnje implanta i hirurške intervencije.

## 2.1. BIOKOMPATIBILNI METALNI MATERIJALI ZA PRIMENU U MEDICINI

Pre razvoja aseptične hirurške tehnike doktora J. Listera [31], šezdesetih godina XIX veka, pokušaji da se implantiraju različiti metalni implanti, kao što su žice i igle od zlata, srebra ili platine, bili su neuspešni zbog infekcije koja se javlja nakon implantacije. Jednu od prvih ploča za fiksaciju kostiju projektovao je Lane of England početkom XX veka, dok je Sherman modifikovao ovu ploču kako bi smanjio koncentratore napona eliminišući oštre uglove, slika 2.2 [31]. Za izradu ove ploče za fiksaciju kostiju korišćen je čelik legiran vanadijumom, kako bi se zadovoljila potrebna žilavost implanta.



Slika 2.2 Jedan od prvih izrađenih implanata za fiksaciju kostiju (a) Lane i (b) Sherman <sup>[31]</sup>

Nakon toga, otkriveno je da je legura Co-Cr-Mo (Stellite®) najinertniji materijal koji se može koristiti u implantaciji. Nedugo zatim, za upotrebu u medicini uvode se i nerđajući čelici, a pre svih 18-8Mo (2-4% Mo) zbog izrazite otpornosti prema koroziji u kiselom rastvoru. Plemeniti metal tantal uveden je u medicinsku primenu 1939. godine, ali ga slaba mehanička svojstva čine neadekvatnim za izradu ortopedskih implanata, dok je široku primenu našao u neurološkoj hirurgiji [31]. Prvi put, 1947. godine, J. Cotton uvodi titan i legure titana kao materijale za upotrebu u biomedicinskom inženjerstvu. Spomenuti materijali nisu prvenstveno razvijeni za primenu u medicini, već se zbog njihove izuzetne otpornosti prema koroziji i zatezne čvrstoće tokom primene u brodogradnji, hemijskoj industriji, avio industriji i astronautici, došlo do ideje da se mogu primeniti i za izradu medicinskih implanata. XXI vek donosi ekspanziju inženjerstva tkiva i materijala na nanometarskom nivou.

Primarne grupe metalnih materijala koje se danas koriste u biomedicinskom inženjerstvu, su nerđajući čelici, kobalt-hrom legure i legure titana [41]. Najbolja svojstva među metalnim materijalima imaju titan i njegove legure, među kojima su odlična otpornost prema koroziji, biokompatibilnost, niži modul elastičnosti u poređenju sa ostalim grupama biomaterijala, dok prisustvo TiO<sub>2</sub> na površini omogućava bolja bioaktivna svojstva [40,42]. Ti-Ni legure, koje imaju mogućnost efekta pamćenja oblika, značajne su za primenu u kardiologiji, dok se u ortopediji često koriste Co-Cr legure jer su pasivne u uslovima ljudskog tela. Nerđajući čelik, koji se uobičajeno koristio za izradu metalnih implanta, je 18-8 (AISI304, EN:X5CrNi18-10). Ovaj čelik je otporniji prema koroziji od vanadijumskog čelika. Nakon njega u primenu je uveden 18-8Mo nerđajući čelik (AISI 316, EN: X5CrNiMo17-12-2), kojem je u cilju bolje otpornosti prema koroziji u kiselom rastvoru dodat mali procenat Mo [31]. Minimalna koncentracija hroma u ovim metalnim materijalima bi trebalo biti 11 mas. %, kako bi došlo do pasivacije površine i bolje otpornosti čelika prema koroziji. Ova grupa nerđajućih čelika nema magnetna svojstva i poseduje bolju otpornost prema koroziji od svih ostalih nerđajućih čelika. Poznato je da Cr, Ni i Mo povećavaju otpornost prema koroziji na osnovu formiranja zaštitnog površinskog sloja u kiselom rastvoru [40,42]. Mehanička svojstva (zatezna čvrstoća  $R_m$  i napon tečenja  $R_{p0,2}$ ) odabranih biomaterijala iz različitih grupa metalnih materijala (titana i legura titana, kobalt-hrom legura i nerđajućih čelika) prikazana su u tabeli T2.2.

Tabela T2.2 Mehanička svojstva odabranih metalnih biomaterijala <sup>[33, 43]</sup>

Oznake materijala	Zatezna čvrstoća (min) MPa	0,2% napon tečenja (min) MPa
<b>Nerđajući čelik</b>		
AISI 316L dobijen kaljenjem	485	172
AISI 316L dobijen hladnom obradom	860	690
<b>Co-Cr-Mo</b>		
ASTM F75 Za oblikovanje	655	470
<b>Co-Ni-Cr-Mo</b> Kovana		
ASTM F562 Livena u rastvoru	793 – 1000	240 – 655
ASTM F562 Hladna obrada i starenje	1793	1585
<b>Klase titana</b>		
ASTM klasa 1	240	170
ASTM klasa 2	340	280

Oznake materijala	Zatezna čvrstoća (min) MPa	0,2% napon tečenja (min) MPa
ASTM klasa 3	450	380
ASTM klasa 4	550	480
<b><math>\alpha</math> legure</b>		
Ti-0.3Mo-0.8Ni	480	380
Ti-5Al-2.5Sn	790	760
Ti-5Al-2.5Sn-ELI	690	620
Ti-8Al-1Mo-1V	900	830
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	900	830
Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo	790	690
Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo	1000	900
Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si	1030	910
<b><math>\alpha+\beta</math> legure</b>		
Ti-6Al-4V	900	830
Ti-6Al-4V - ELI	830	760
Ti-6Al-6V-2Sn	1030	970
Ti-8Mn	860	760
Ti-7Al-4Mo	1030	970
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	1170	1100
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	1125	1055

Oznake materijala	Zatezna čvrstoća (min) MPa	0,2% napon tečenja (min) MPa
Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr	1030	970
Ti-3Al-2.5V	620	520
Ti4-Al-4Mo-2Sn-O.5Si	1100	960
<b>β legure</b>		
Ti-10V-2Fe-3Al	1170	1100
Ti-13V-11Cr-3Al	1170	1100
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	1170	1100

U tabeli T2.2 data su i mehanička svojstva 316L nerđajućeg čelika, koja u velikoj meri zavise od načina obrade materijala. Nerđajući 316L čelici, takođe, mogu biti podložni koroziji unutar čovekovog tela, kao što je slučaj kod implantiranog zavrtnja [31]. Mehanička svojstva pojedinih Co-Cr legura data su u tabeli T2.2. Poznato je da Co-Cr legure imaju dobru otpornost prema koroziji. Postoje dva tipa Co-Cr legura i to su: Co-Cr-Mo legure za oblikovanje (F75) i kovane Co-Ni-Cr-Mo legure (F562) [33]. Co-Cr-Mo legure za oblikovanje se koriste u stomatologiji u izradi spojeva, dok se kovane Co-Ni-Cr-Mo legure koriste za izradu pokretnih spojeva proteza, čiji su spojevi izuzetno opterećeni [33,44]. Co-Ni-Cr-Mo legure veoma su otporne prema koroziji u kiselom rastvoru, dok obrada hladnom deformacijom može znatno povećati zateznu čvrstoću ovih legura. Nedostatak Co-Cr-Mo legura jeste njihova ograničena upotreba za izradu spojeva u protezama zbog nedovoljne otpornosti prema habanju. Iz tog razloga, kovane Co-Ni-Cr-Mo legure se primenjuju kada je neophodno duže trajanje materijala bez oštećenja, kao i kada je potrebna veća vrednost zatezne čvrstoće materijala.

Titan je tek sredinom XX veka ušao u komercijalnu upotrebu u Sjedinjenim Američkim Državama. Iako je počeo mnogo kasnije da se upotrebljava nego drugi metalni biomaterijali, značaj primene titana u medicini brzo je počeo da se uočava zahvaljujući odličnim svojstvima kao što su: niži modul elastičnosti, bolja biokompatibilnost i otpornost prema koroziji kao i značajno niži nivo toksičnosti. Krajem XX veka u upotrebu u medicini uvode se prvi komercijalni materijali na bazi titana, a to su bili čist titan i legure titana, među kojima je najpoznatija Ti-6Al-4V legura.

## 2.2. TITAN I LEGURE TITANA KAO IMPLANTNI METALNI MATERIJALI

Komercijalno čisti titan i legure titana postali su prvi izbor među biomaterijalima za stomatološke i ortopedске implante zahvaljujući njihovim povoljnim karakteristikama u uslovima ljudskog organizma [1-3,45]. U poboljšana svojstva ovih materijala, u odnosu na druge metalne materijale, ubrajaju se zatezna čvrstoća, koroziona otpornost, hemijska stabilnost i uspešna integracija materijala sa okolnim kostima, tj. uspešna oseointegracija [3,45,46].

Titan i njegove legure su veoma reaktivni materijali, kada su izloženi na vazduhu oni spontano reaguju formirajući tanak oksidni film (uglavnom sačinjen od  $TiO_2$ ) na površini [5].

Formiranje ovakvog filma dovodi do pasivacije površine jer oksidni sloj reaguje kao barijera, koja štiti površinu od hemijskih reakcija (korozije) [7, 8]. Međutim, titan može da reaguje u dodiru sa različitim materijalima [47], pri čemu usled korozije dolazi do oslobađanja jona iz implanta u okolna tkiva koje može dovesti do problema u pogledu prihvatanja implantata od strane organizma, biokompatibilnosti i nastajanja lokalnih inflamatornih procesa. Modul elastičnosti je od velike važnosti za funkcionisanje implanta. Vrednost modula elastičnosti mora biti što je moguće više kompatibilnija modulu elastičnosti kosti kako bi se izbegao lom kostiju. Vrednost modula elastičnosti titana je upola niža nego u slučaju nerđajućeg čelika (193 GPa) ili Co-Cr-Mo legura (234 GPa), koji se takođe koriste za izradu metalnih implanta. Vrednost modula elastičnosti titana je bliža vrednostima karakterističnim za kosti, i na taj način omogućava da se međuprostor kost-implant bolje uklopi nego kod bilo kog drugog metalnog biomaterijala [9]. Snižene vrednosti modula elastičnosti omogućavaju smanjenje krutosti izrađenog implanta bez potrebe za dodatnim menjanjem njegovog oblika. Savremena istraživanja različitih mehaničkih obrada materijala, nanošenja prevlaka na površinu implanta, ili modifikacije površine implanta odvijaju se sa ciljem da se vrednost modula elastičnosti titana i legura titana približi još više vrednostima karakterističnim za kosti. Pored toga što vrednost modula elastičnosti treba da bude slična kostima, metalni implanti moraju imati zateznu čvrstoću veću od kostiju. Takođe, biokompatibilnost, koja se definiše kao stanje zajedničkog suživota između biomaterijala i fiziološke sredine, mora biti adekvatna. Primena titana u medicini se odvija baš zahvaljujući sposobnosti dobre oseointegracije sa okolnim koštanim tkivom što je dokazano još u ranijim radovima [48,49]. Savremena istraživanja su pokazala da topografija površine, elektrohemijska impedansa, kao i hemijski sastav materijala značajno utiču na uspešnost oseointegracije implanta [50].

## 2.3. KOMERCIJALNO ČIST TITAN

Pokušaji korišćenja titana kao materijala za izradu implanta datiraju iz 1930. godine. Naime, otkriveno je da organizam čoveka može podjednako tolerisati komercijalno čist titan, kao i nerđajući čelik i Co-Cr legure. Dobra mehanička i hemijska svojstva i mala gustina titana ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) osnovni su razlozi za upotrebu titana i njegovih legura u izradi implanta. Titan je veoma reaktivan element i pripada grupi prelaznih metala u periodnom sistemu. Atomski broj titana je 22, a atomska masa je 47,88. Elektronska konfiguracija titana je  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^2 4s^2$  sa zadržanim valentnim elektronima  $3d^2 4s^2$ , zbog kojih je titan izuzetno reaktivan. Postoje četiri klase komercijalno čistog titana (cpTi) za primenu u izradi implanta koje se razlikuju po sadržaju nečistoća, tabela T2.3. Kiseonik, gvožđe i azot se u hemijskom sastavu komercijalno čistog titana moraju precizno kontrolisati, pri čemu količina kiseonika ima naročito veliki uticaj na elastičnost i zateznu čvrstoću titana [47].

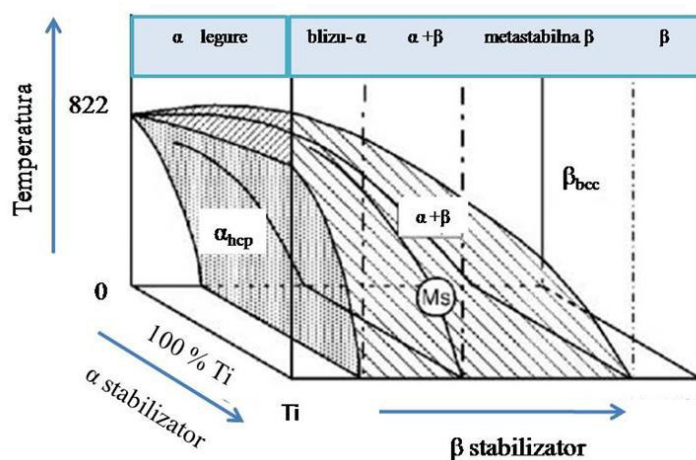


Tabela T2.3 Hemijski sastav komercijalno čistog titana <sup>[51]</sup>

Materijal	O (tež. %)	C (tež. %)	Fe (tež. %)	H (tež. %)	N (tež. %)	Ti (tež. %)
cpTi, stepen čistoće 1	0,18	0,1	0,02	0,015	0,03	Ostalo
cpTi, stepen čistoće 2	0,25	0,1	0,03	0,015	0,03	Ostalo
cpTi, stepen čistoće 3	0,35	0,1	0,03	0,015	0,03	Ostalo
cpTi, stepen čistoće 4	0,40	0,1	0,05	0,015	0,03	Ostalo

Iz tabela T.2.2 i T2.3 se može videti da veći sadržaj nečistoća u komercijalno čistom titanu (od klase 1 do klase 4) dovodi do povećanja zatezne čvrstoće i napona tečenja, sa vrednostima u prilično širokom opsegu, od nižih do približno istih nerđajućem čeliku 316L i Co-Cr legurama. Važna fizičko-mehanička svojstva materijala na bazi titana su: mala masa u poređenju sa čelikom i Co-Cr legurama, dobra zatezna svojstva, mogućnost mašinske obrade i odlična otpornost prema koroziji. Ova svojstva zavise i od čistoće metala. Uopšteno, prerada je lakša kod metala koji su čistiji, dok je njihova zatezna čvrstoća niža. Kao što je već prikazano u tabeli T2.2, veći sadržaj nečistoća u komercijalno čistom titanu dovodi do veće zatezne čvrstoće, ali i do smanjene elastičnosti [47].

Komercijalno čist titan je otporan na hlorne rastvorenje, sulfate i veliki broj organskih kiselina na sobnim temperaturama. Titan se rastvara u razblaženoj hlorovodoničnoj, sumpornoj i azotnoj kiselini, dok fosforne kiseline i pojedini koncentraciji alkalnih kiselina nagrizaju površinu titana. U zavisnosti od temperature kojoj je izložen titan, njegova reakcija sa kiseonikom može dovesti do pretvaranja oksida u čvrst rastvor. Takođe, pri povišenoj temperaturi često dolazi do istovremene oksidacije i difuzije, zbog čega je upotreba komercijalno čistog titana na povišenim temperaturama ograničena reakcijom sa kiseonikom. Titan je alotropski materijal koji se u prirodi javlja u dve konfiguracije. U vidu heksagonalne gusto pakovane strukture (hcp) titan se javlja do temperature od 882,5°C i ta kristalna modifikacija titana naziva se  $\alpha$  titan. Iznad temperature od 882,5°C titan se javlja u vidu u zapreminski centrirane kubne strukture (bcc) koja se naziva  $\beta$  titan, slika 2.3.

Slika 2.3 Kristalne strukture titana <sup>[52]</sup>

## 2.4. KONVENCIONALNE LEGURE TITANA

Legure titana se klasifikuju kao  $\alpha$ , blizu  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ , metastabilne  $\beta$  i stabilne  $\beta$  legure na osnovu svog faznog sastava [53]. Legirajući elementi koji stabilišu  $\alpha$  fazu nazivaju se  $\alpha$  stabilizatorima, dok se elementi koji stabilišu  $\beta$  fazu nazivaju  $\beta$  stabilizatorima. Pored toga, postoje elementi kao što su cirkonijum i kalaj koji ne stabilišu ni  $\alpha$  ni  $\beta$  fazu i nazivaju se neutralnim elementima. Legure koje imaju jedino  $\alpha$  stabilizator i sastavljene su samo od  $\alpha$  faze nazivaju se  $\alpha$  legurama. Legure koje sadrže 1-2%  $\beta$  stabilizatora i oko 5-10%  $\beta$  faze predstavljaju blizu  $\alpha$  legure. Legure koje imaju veći sadržaj  $\beta$  stabilizatora i oko 10-30%  $\beta$  faze u mikrostrukturi nazivaju se  $\alpha+\beta$  legurama, dok legure koje sadrže samo veliku količinu  $\beta$  stabilizatora i kod kojih se  $\beta$  faza zadržava brzim hlađenjem poznate su kao metastabilne  $\beta$  legure [1].  $\alpha$  legura, u koju se najčešće dodaje 3-8% Al [54], kao osnovnu fazu prisutnu u mikrostrukturi ima  $\alpha$  fazu stabilnu na temperaturama nižim od 800°C. U ovim legurama, sadržaj  $\beta$  faze je mali, pa je zavarljivost istih dobra. Udeo  $\alpha$  faze u ovim legurama iznosi minimalno 95 mas. %, što onemogućava značajno menjanje njihovih svojstava termičkom obradom. Prednost ovog tipa legura je u tome što imaju veću zateznu čvrstoću od čistog titana (700-900 MPa) čak i pri povišenim temperaturama. Ipak, iako visoka, takva zatezna čvrstoća je znatno niža u odnosu na čvrstoću drugih grupa legura titana.

Sa druge strane, kubna kristalna rešetka karakteristična za  $\beta$  fazu, čini  $\beta$  legure pogodnijim za deformacije u hladnom stanju u odnosu na  $\alpha$  i  $\alpha+\beta$  legure. Za ovaj tip legura je karakteristična dobra koroziona otpornost i dobra zavarljivost [54].

$\alpha+\beta$  legure, koje se dobijaju legiranjem titana elementima koji obrazuju  $\alpha$  i  $\beta$  faze imaju zateznu čvrstoću legura koju je moguće značajno povećati termičkom obradom, što je praćeno relativno malim smanjenjem plastičnosti. Njihova zavarljivost je ograničena, ali imaju veću vrednost zatezne čvrstoće (900-1200MPa) na povišenim temperaturama u odnosu na  $\alpha$  i  $\beta$  legure titana [54]. Pored toga,  $\alpha$  i blizu  $\alpha$  legure titana imaju dobru korozionu otpornost. Sa druge strane,  $\alpha+\beta$  legure imaju poboljšano gore pomenuto svojstvo u odnosu na  $\alpha$  i  $\beta$  legure. Uopšteno, svojstva materijala na bazi titana zavise od termo-mehaničkih uslova obrade, sastava i odnosa  $\alpha$  i  $\beta$  faze.

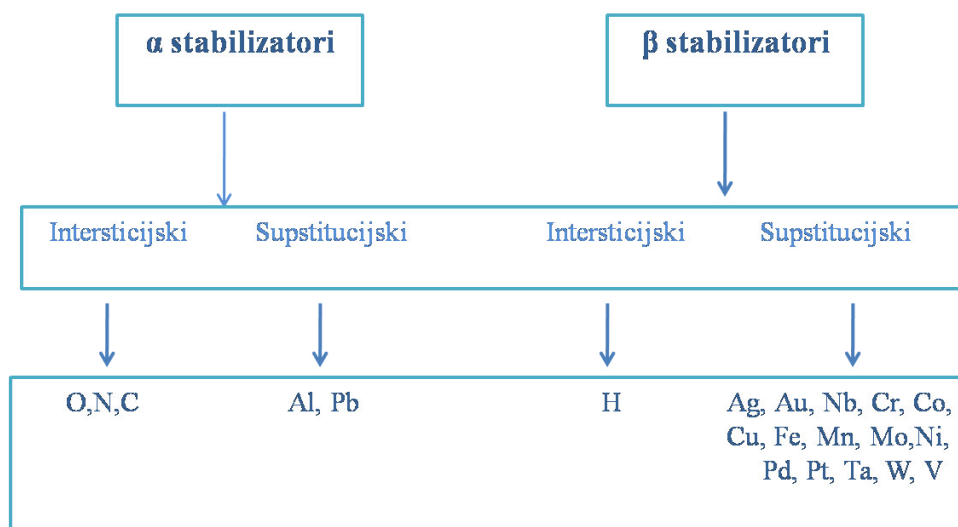
### 2.4.1. Uticaj legirajućih elemenata

U zavisnosti od prečnika atoma legirajućeg elementa, razlikujemo intersticijske i supstitucijske legure. Supstitucijskom legurom se smatra ona čiji je prečnik atoma legirajućeg elementa po vrednosti sličan prečniku atoma titana, uz odstupanje do 15%. U suprotnom, legura se smatra intersticijskom. Legura nastaje u samoj kristalnoj  $\alpha$  i  $\beta$  rešetki, zamenom atoma titana atomom legirajućeg elementa. Kao takve, one poseduju veću zateznu čvrstoću zahvaljujući deformaciji kristalne rešetke. Legirajući elementi se mogu podeliti u četiri grupe, na  $\alpha$  supstitucijske i intersticijske ( $\alpha$  stabilizatori) i  $\beta$  supstitucijske i intersticijske ( $\beta$  stabilizatori). Podela elemenata u ove četiri grupe prikazana je u tabeli T2.4.

S obzirom na to da su skoro svi metali rastvorljivi u titanu, on se može smatrati odličnom osnovom za legiranje. Legirajući elementi titana dele se i u tri kategorije [47]:

- 1)  $\alpha$  stabilizatori, kao što su Al, O, N, C, Pb;
- 2)  $\beta$  stabilizatori, kao što su Ag, Au, Nb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, W, V, Ta (izomorfni), Fe, Si, H;
- 3) neutralni, kao što su Zr i Sn.

Tabela T2.4 Podela legirajućih elemenata



Uvođenje legirajućih elemenata omogućava širok dijapazon svojstava legura:

- (1)  $\alpha$  stabilizator dovodi do stabilizacije  $\alpha$  faze, odnosno do povišenja temperature prelaza iz  $\alpha$  faze u  $\beta$  fazu. Na primer, Al, koji se dodaje kao legirajući element, dovodi do dobre vrednosti zatezne čvrstoće i otpornosti prema oksidaciji na visokim temperaturama (300-600°C). Jednofazna mikrostruktura legura omogućava lakšu obradu zavarivanjem, međutim povećanje čvrstoće ovih legura ne može se postići termičkom obradom.
- (2)  $\beta$  stabilizatori su elementi koji dovode do stabilizacije  $\beta$  faze, odnosno do snižavanja temperature prelaza  $\alpha$  faze u  $\beta$  fazu. Dodavanje adekvatne količine  $\beta$  stabilizatora dovodi do povećanja stabilnosti  $\beta$  faze čak i ispod temperature faznog prelaza što uslovljava prisustvo obe faze (i  $\alpha$  i  $\beta$  faze) u sistemu (odnosno mikrostrukturi). Veći procenat  $\beta$  stabilizatora dovodi do mogućnosti ojačavanja legure termičkom obradom.
- (3) Neutralni legirajući elementi mogu uticati na poboljšanje otpornosti prema koroziji.

Jedna od legura koja sadrži neutralne legirajuće elemente je i Ti-13Nb-13Zr (TNZ) legura. Osnovne prednosti TNZ legure u odnosu na druge legure titana, kao što su Ti-6Al-4V i Ti-6Al-7Nb legure, koje se široko primenjuju kao biomaterijali, jesu njena odlična biokompatibilna svojstva, njen niži modul elastičnosti (bliži kostima), i odsustvo aluminijuma i vanadijuma, za koje se pokazalo da izazivaju dugoročne štetne posledice [5,7]. Legiranje različitim legirajućim elementima uslovljava različite promene u svojstvima materijala. Prema tome, u cilju širenja oblasti primene titana i njegovih legura za izradu implanata, neophodno je izabrati odgovarajući legirajući element, koji povećava čvrstoću, smanjuje modul elastičnosti i minimizira štetan efekat koji se javlja otpuštanjem jona u okolna tkiva. Mehanička svojstva odabranih legura titana prikazana su u tabelama T2.2 i T2.5.

Tabela T2.5 Mehanička svojstva medicinskih legura na bazi titana <sup>[10]</sup>

Materijal	Modul elastičnosti, E (GPa)	Zatezna čvrstoća, R <sub>m</sub> (MPa)	Granica Razvlačenja, R <sub>p0,2</sub> (MPa)	Istezanje, ε (%)	Tip legure
<b>Prva generacija biomaterijala (1950-1990. godine )</b>					
Ti	100	240-550	170-485	15-24	α
Ti-6Al-4V	112	895-930	825-869	6-10	α+β
Ti-6Al6-7Nb	110	900-1050	880-950	8-15	α+β
Ti-5Al-2,5Fe	110	1020	895	15	α+β
Ti-13Nb-13Zr	79-84	973-1037	836-908	10-16	metastabil. β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	74-85	1060-1100	1000-1060	18-22	β
<b>Druga generacija biomaterijala (1990. godine do danas)</b>					
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	55	596	547	19	β
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	65	911	864	13	β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	66	1010	-	-	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	82	-	838-1060	18-25	β

#### 2.4.2. Tipovi konvencionalnih legura titana

Prva generacija legura titana, koju čine α+β legure među kojima je najpoznatija Ti-6Al-4V legura, pokazala je dobre kliničke ishode i zbog svojih adekvatnih svojstava, kao što su specifična čvrstoća, koroziona otpornost i biokompatibilnost, koriste se za izradu ortopedskih i stomatoloških implanta. Međutim, istraživanja su pokazala da otpuštanje jona vanadijuma u okolna tkiva može dovesti do trovanja organizma čoveka, dok joni aluminijuma povećavaju šanse za stvaranje Alchajmerove bolesti [7]. Razvoj legura titana za primenu u medicini uzima u obzir bezbednost upotrebe legirajućih elemenata u cilju izrade implantne legure dobre biomehaničke kompatibilnosti. Dodatno, glavni faktor biomehaničke kompatibilnosti i jedno od najbitnijih svojstava koje ograničava upotrebu titana i njegovih legura kao implanata, je vrednost modula elastičnosti, koja je kod α+β legura mnogo veća od modula elastičnosti kostiju (10-30 GPa) [48]. Sa napredovanjem nauke i tehnologije, druga generacija legura titana, α+β-tipa i β-tipa, je pre svega razvijena za stomatološku i ortopedsku primenu.

Nova generacija legura titana ponudila je jedinstvenu kombinaciju svojstava, kao što su niži modul elastičnosti, dobra koroziona otpornost, bolja mehanička svojstva, netoksične legirajuće elemente i odličnu biokompatibilnost [48,53]. Međutim, najveću pažnju za primenu u medicini privukli su zbog vrednosti modula elastičnosti, koja je niža od vrednosti legura α-tipa i α+β-tipa, a sve to zahvaljujući legirajućim β stabilizatorima koji značajno smanjuju vrednost modula elastičnosti.

Bertrand i saradnici [55] su ukazali na vrlo nisku vrednost modula elastičnosti Ti-25Ta-25Nb legure (55 GPa), koja je jedna od najnižih vrednosti kada su u pitanju legure β-tipa. Brailvski i saradnici [56] su utvrdili da je niža vrednost modula elastičnosti kod metastabilne β legure Ti-Nb-Zr(Ta) posledica martenzitne transformacije. Oni su potvrdili i značaj β faze u snižavanju vrednosti modula elastičnosti na sobnoj temperaturi. Druga generacija legura titana α+β-tipa i β-tipa ima izvanrednu otpornost prema koroziji u ljudskom organizmu zahvaljujući spontanom formiranju zaštitnog tankog oksidnog sloja na površini.

U cilju proširenja primene legura titana kao implantnih materijala, danas se sve više vodi računa o odabiru legirajućih elemenata što je jedan od najznačajnijih faktora za poboljšanje zatezne čvrstoće, snižavanja vrednosti modula elastičnosti i smanjenja na minimum toksičnog efekta jona. Predloženi su različiti sistemi poput Ti-Zr, Ti-Zr-Al-V, Ti-Nb. Razvijene su i nove legure Ti-Nb-Zr sistema sa različitim procentualnim udelom Zr i Nb kao legirajućih elemenata, koji je biokompatibilniji od sistema sa Al i V legirajućim elementima, ali pokazuje i veću otpornost prema koroziji i dobru mehaničku čvrstoću u poređenju sa drugim legurama  $\alpha+\beta$ -tipa. Na osnovu toga razvijene su nove generacije  $\alpha+\beta$ -tipa i  $\beta$ -tipa legura titana sa nižim vrednostima modula elastičnosti i sa netoksičnim legirajućim elementima, kao što su niobijum (Nb), cirkonijum (Zr), tantal (Ta) i molibden (Mo) [57-59]. Zr i Nb u sastavu legure Ti-Nb-Zr sistema dovode do formiranja legure sa strukturom koja sadrži i  $\alpha$  i  $\beta$  fazu. Štaviše, za Nb se pokazalo da snižava vrednost modula elastičnosti, dok je Zr odgovoran za veoma visok nivo biokompatibilnosti i bolju korozionu otpornost legure zahvaljujući formiranju stabilnog oksidnog sloja na površini [60]. Takođe Zr ima odlična svojstva, kao što su hemijska i termička stabilnost, mehanička čvrstoća i otpornost prema habanju [61]. Dodavanjem Zr ili Nb smanjuje se otpuštanje jona metala u okolna tkiva jer su manje rastvorni u fiziološkim rastvorima [62]. Jedna od ovakvih legura je i Ti-13Nb-13Zr legura kod koje je vrednost modula elastičnosti u rasponu od 44 GPa do 88 GPa [48,57], ali i sve više ispitivana Ti-45Nb legura [4, 63]. U tabeli T2.6 je dat pregled savremenih legura titana [64,65].

Tabela T2.6 Savremene  $\beta$  legure titana <sup>[64,65]</sup>

Titan i njegove legure	Standard	Tip legure
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F 1713	$\beta$
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ASTM F 1813	$\beta$
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	-	$\beta$
Ti-15Mo	ASTM F 2066	$\beta$
Ti-16Nb-10Hf	-	$\beta$
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si	-	$\beta$
Ti-15Mo-5Zr-3Al	JIS T 7401-6	$\beta$
Ti-30Ta	-	$\beta$
Ti-45Nb	AMS 4982	$\beta$
Ti-35Zr-10Nb	-	$\beta$
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	Task Force F-04.12.23	$\beta$
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	-	$\beta$
Ti-8Fe-8Ta	-	$\beta$
Ti-8Fe-8Ta-4Zr	-	$\beta$

Međutim, i novije razvijene legure titana nisu postigle odgovarajući nivo oseointegracije i bioaktivnosti što ograničava njihovu upotrebu u medicini. Do sada se pokazalo da su različite modifikacije površine metalnih biomaterijala poboljšale otpornost prema koroziji i površinsku bioaktivnost. Biomaterijali modifikovane površine sa odgovarajućim molekulima pokreću ćelijske

reakcije, kao što su proliferacija i diferencijacija, dok sprečavaju štetne efekte kao što su koagulacija krvi i adhezija bakterija. Međutim i dalje je u medicini najveći izazov pronaći biomaterijal koji ispunjava sve uslove za primenu, kao što su adekvatna biokompatibilnost i modul elastičnosti, visoka otpornost prema habanju i koroziji.

Tokom prošlog veka, implantati su postali važna tema, zbog ogromne potrebe za njima u svakodnevnom životu i ta potreba se iz dana u dan povećava zbog porasta broja starije populacije. Naravno, postoje i slučajevi kada je mlađoj populaciji neophodna implantacija biomaterijala, kao rezultat raznih trauma kao što su sportske povrede ili saobraćajne nesreće, tumori ili bolesti kostiju.

## 2.5. PRIMENA MATERIJALA NA BAZI TITANA U MEDICINI

Nakon II svetskog rata došlo je do nagle ekspanzije tehnologije u vazduhoplovnoj i vojnoj industriji, pa su se materijali na bazi titana, koji se danas upotrebljavaju u medicinske svrhe, prvenstveno koristili u pomenutim tehnologijama uz stroge zahteve procesa proizvodnje. U poređenju sa dotadašnjim čelicima ili legurama na bazi kobalta, povećavala se upotreba titana i njegovih legura kao osnovnih biomaterijala, upravo zbog njihove bolje korozijske otpornosti, nižeg modula elastičnosti i odlične biokompatibilnosti sa okolnim koštanim tkivom [66]. Upravo ova poželjna svojstva bila su osnova za uvođenje  $\alpha$  (cpTi) i  $\alpha + \beta$  (Ti-6Al-4V) legura, kao jedne od najmodernijih legura titana u to vreme, u medicinu. Većina medicinskih implanta, 70% do 80%, je napravljeno od metalnih materijala.

Komercijalno čist titan i legure titana danas su jedni od najkorisnijih materijala za izradu biomedicinskih uređaja, kao što su žice i zavrtnji za fiksaciju kostiju, dentalni implantati, ortopedske žice i proteze i kardiovaskularni stentovi [67]. Oštećenja „čvrstih tkiva“ u ljudskom telu nastaju usled zdravstvenog stanja organizma, mnogobrojnih nezgoda i starenja. U zavisnosti od mesta gde implant treba biti ugrađen i funkcije koju obavlja zahtevaju se drugačiji materijali. Klasifikacija medicinskih uređaja, urađena je od strane Američke agencije za hranu i lekove (*eng. Food and Drug Administration, FDA*), Biroa zdravstvenih i medicinskih instrumenata Kanade (*eng. Health Canada, HC*), Evropske komisije za zdravlje i korisnike (*eng. European Commission on Health and Consumers, ECHC*) i Dobre terapijske administracije (*eng. Therapeutic Good Administration, TGA*), tabela T2.7[68].

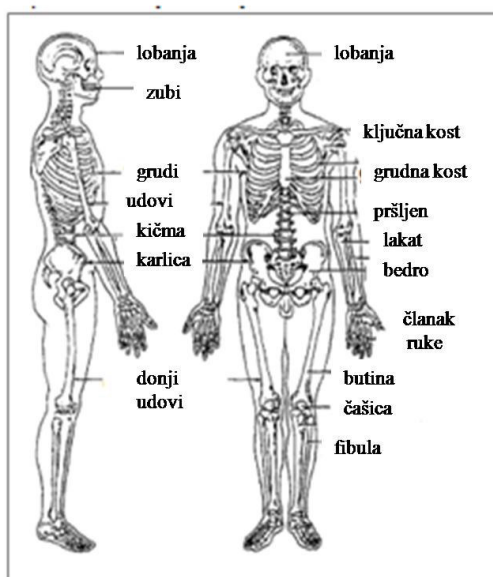
Tabela T2.7 Prihvaćene klasifikacije medicinskih uređaja <sup>[68]</sup>

Uprava	Klasa			
TGA	I	IIa, IIb	III	
FDA	I	II	III	
ECHC	I	IIa	IIb	III
HC	I	II	III	IV
Generalni opis	Neinvazivni (npr. dermalna upotreba)	Minimalno invazivni/ kratkotrajni (npr. ušni kanali)	Kratki ili srednji kontakt sa krvlju (npr. oralna upotreba)	Srednji do dugoročni kontakt sa krvlju
Rizik po zdravlje	Nizak	Nizak/Umeren	Umeren/Visok	Visok
Upotreba	Hirurški instrumenti, mehaničke barijere	Kontaktne sočiva, ultrazvučne sonde	Ortopedski implantati, mašine za dijalizu	Pejsmejker, vaskularni stent

Klasifikacija medicinskih uređaja je utvrđena prema složenosti, nivou kontrole potrebne da obezbedi sigurnost i efikasnost, dok je u Australiji klasifikacija uređaja utvrđena na osnovu stepena invazivnosti. Biomaterijali od interesa za naučnu zajednicu se široko upotrebljavaju u izradi medicinskih uređaja koji su iz najviše klase, a moraju biti pogodni za blizak i dugotrajni kontakt sa ljudskim tkivom i zahtevaju odobrenje pre puštanja u promet.

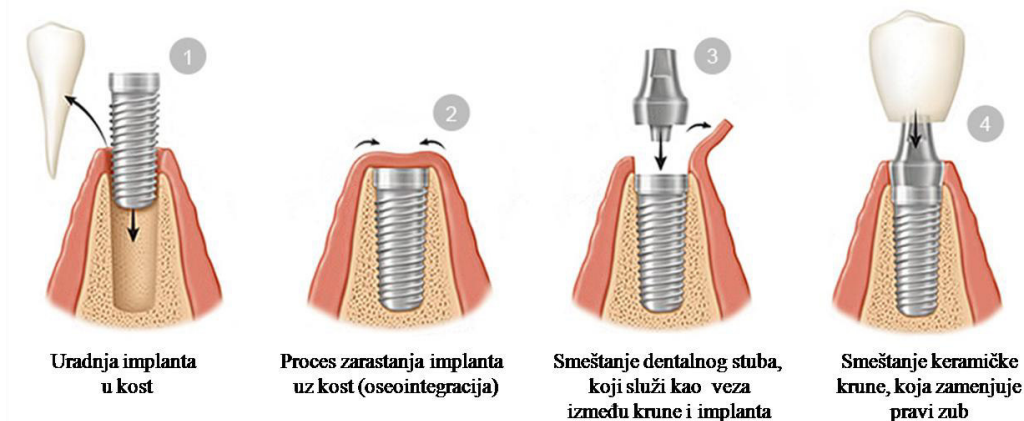
### 2.5.1. Primena materijala na bazi titana u zameni koštanog tkiva

Kosti se često oštećuju zbog povreda ili starosti, pa je uobičajeno da se oštećeno tkivo hirurški zameni sa veštačkim. U odnosu na to koji deo treba zameniti i u kom delu tela, biraju se različiti endoprotetski materijali. Titan i legure titana su našli široku primenu u ortopediji i stomatologiji za zamenu koštanih tkiva [51], slika 2.4. Ovi materijali imaju biomehaničku prednost u odnosu na druge metalne biomaterijale zbog manjeg modula elastičnosti, a samim tim i manje mogućnosti za oštećenje materijala.



Slika 2.4 „Čvrsta tkiva“ u ljudskom telu <sup>[47]</sup>

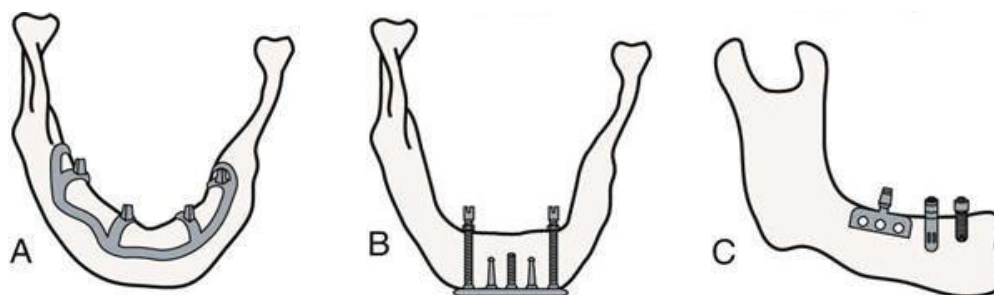
Titan i legure titana su našli primenu i u zubnoj protetici, kao materijali za izradu proteza, ili zuba pojedinačno [47]. Nekoliko preglednih radova je ukazalo na pogodna svojstva titana za primenu u stomatologiji [3,69-71]. Operacija kojom se hirurškim putem zamenjuju pojedinačni zubi ili više povezanih zuba, tako što se vrši ugradnja implanta, deo je uobičajene stomatološke prakse. Na slici 2.5 prikazan je postupak ugradnje implanta sa navojima.



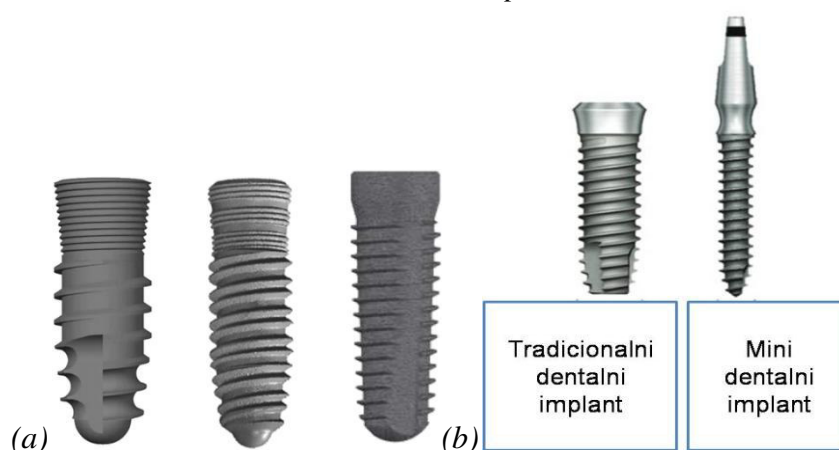
Slika 2.5 Proces ugradnje dentalnog implanta sa navojima

Na slici 2.6 prikazani su dentalni implanti koji mogu da se podele, prema položaju i obliku, na subperiostalne (A), transdentalne (B) i endoosealne (C). U slučaju izraženog urušavanja strukture vilice, kada nije moguće ugraditi endoosealni implant, primenjuju se subperiostalni implanti. Implant mrežastog oblika, ugrađuje se uz vezivni omotač kosti (koji se naziva i periost), neposredno ispod površine kosti. Proteza je pričvršćena za abatment koji prodire do sluzokože usne duplje. Transdentalni implanti mogu jedino da se postave u prednjem delu donje vilice dok se endoosealni implanti mogu postaviti bilo gde, i u gornjoj i u donjoj vilici. Ovaj tip implanta se i najviše upotrebljava, a može se koristiti u slučajevima kada nedostaje samo jedan zub ili u slučajevima parcijalne ili potpune bezubosti.

Endoosealni implanti zamenjuje koren zuba; implanti u ovom slučaju mogu biti različitih dimenzija ili oblika, a na osnovu dizajna svog tela implanti se mogu podeliti na cilindrične implante, implante sa navojima, zaravnjene, perforirane, šuplje i kompaktne. Međutim, najpopularniji dizajn implanata je u obliku zavrtnja (vijka) i cilindra, slika 2.7 (a) dok se po veličini mogu razlikovati tradicionalni implanti čija je debljina 4-5 mm i mini dentalni implant čija je debljina manja od 3 mm, slika 2.7 (b). Zubni implanti treba da zadovolje uslov da nakon implementiranja srastu sa okolnim koštanim tkivom. Tehnologije koje se bave modifikacijom površine materijala često se koriste u cilju poboljšanja srastanja implanata sa okolnim koštanim tkivom.



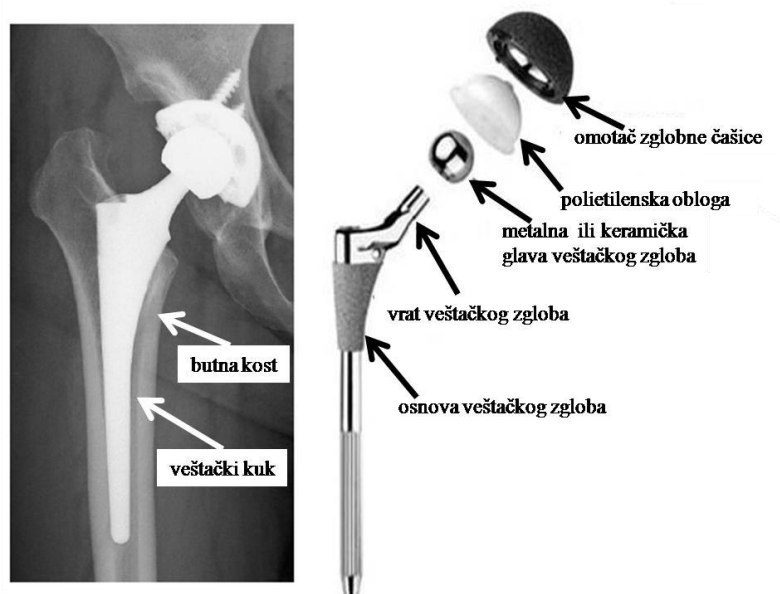
Slika 2.6 Dentalni implanti <sup>[47]</sup>



Slika 2.7 Endoosealni dentalni implanti (a) oblika zavrtnja i cilindra i (b) tradicionalni i mini <sup>[47]</sup>

Jedna od najpoznatijih primena titana i njegovih legura je u izradi proteza kuka koja se sastoji od ležišta zgloba (butne glave i čašice) i drške, slika 2.8.





Slika 2.8 Šematski prikaz implantacije proteze kuka <sup>[73]</sup>

Ležište zgloba mora da bude u takvom položaju da omogućava prirodne pokrete zgloba kuka, gde se čvrstoća glave butne kosti obezbeđuje protezom. Ona je trajno ugrađena u kost. Čašica služi da se fiksira i spreči ispadanje zgloba. Titan i njegove legure se često upotrebljavaju i za zamenu zgloba kolena, koji se sastoji od dela femoralne i tibijalne kosti i patele [72].

Kada su u pitanju endoosealni implantati, kao što su proteze kuka ili kolena, koriste se dva tipa implanata. To su cementna i bescementna proteza [68, 73]. Zahtevi koji se odnose na svojstva i izgled proteze zavise isključivo od tipa vezivanja u ljudskom telu. Kod cementne proteze, komponente su fiksirane za implant koristeći koštani cement na bazi polimetil-metakrilata (PMMA). Cement se priprema u vreme operacije i uz pomoć šprica ubrizgava na mesto gde se postavlja implant. To dovodi do stvaranja košuljice, koja dobro naleže na kosti blizu implanta. Životni vek cementne proteze zavisi od trajnosti cementa, ali i od čvrstoće površine implanta. Propadanje implanta počinje kada zbog mikro pomeranja dolazi do oštećenja veze između cementa i implanta, dovodeći do otpuštanja metalnih jona. Bescementne proteze ne fiksiraju se koštanim cementom već se posebnom vrstom površinskog sloja omogućava stvaranje koštanog tkiva oko proteze, čime se dobija trajna fiksacija. Pokazalo se da hrapave površine, sunderasto tkivo kao i površine sa osteokonduktivnošću u telesnim tečnostima imaju jako dobar preduslov za okoštavanje. Cementna i bescementna proteza imaju različite prednosti i danas se smatraju podjednako uspešnim tehnikama implantacije. Pokretanje zgloba kuka proizvodi veliki broj mikroskopskih čestica koje nastaju kada se delovi proteze taru jedna o drugu tokom pokreta. Ove čestice su zarobljene unutar tkiva i mogu da dovedu do reakcije usled kojih organizam odbacuje implant kao strano telo. U poslednje vreme veliki broj je pokušaja primene različitih kombinacija materijala i površinske modifikacije da bi se pospešilo okoštavanje. Veliki je izazov pronaći najoptimalniji materijal koji bi imao veliku otpornost prema habanju, a razvoj novih tehnologija kojima se modifikuje površina materijala privlači veliki broj naučnika, posebno kod nosivih implanata. Idealni materijal bi trebalo da poseduje sledeća svojstva: da ima biokompatibilni hemijski sastav koji bi sprečio neželjene reakcije sa okolnim tkivom, odličnu otpornost prema koroziji u ljudskom telu, prihvatljivu čvrstoću kako bi se održalo ciklično opterećenje zgloba, malu resorpciju od strane kostiju. Osim toga, bioaktivnost koja određuje sposobnost okoštavanja implanta je veoma važna kod direktne implantacije u pokretnim kostima, kakvi su zglobovi i zubni implantati. Poželjno je da bioinertni materijal bude stabilan u ljudskom telu i ne reaguje sa telesnim tečnostima i tkivima. Bioinertni materijali su obično zarobljeni nakon implantacije unutar organizma od strane vezivnog tkiva koje

ih izoluje od kostiju. Neke bioaktivne supstance kao što su hidroksiapatit i bioaktivna stakla se u većoj meri koriste kao prevlake na površini materijala ostvarujući vezu između implanta i kosti stvarajući apatitni sloj nalik kostima na površini materijala nakon implantacije. Titan sa svojim prirodnim oksidom na površini je poznat kao bioinertni materijal, ali teško postiže dobru hemijsku vezu sa kostima i formira nove veze na svojoj površini u ranoj fazi nakon implantacije. Upravo zbog toga titan i njegove legure zahtevaju dodatnu modifikaciju površine.

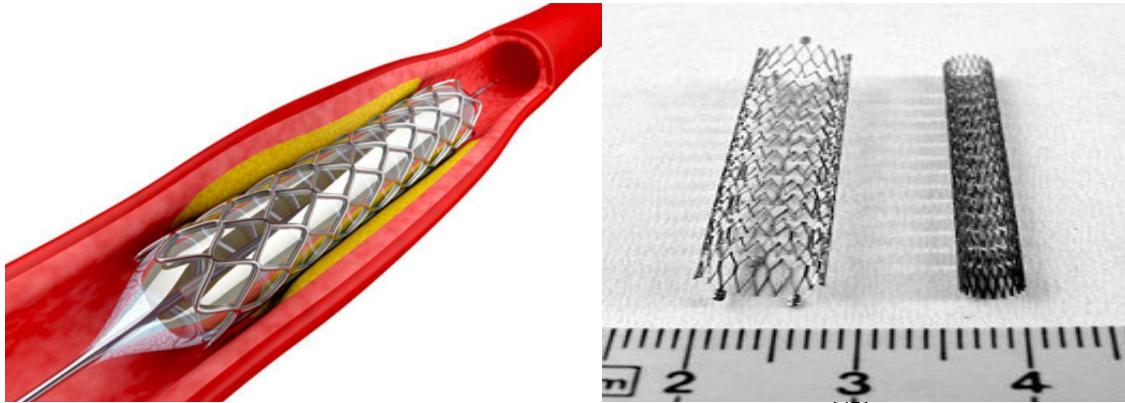
Rana i potpuna obnova kostiju može se ostvariti osteosintezom, metodom koja hirurškim putem učvršćuje polomljene kosti primenom žica, ploča, klinova, zavrtanja, tanjira i maksilofacijalnih implanata izrađenih od metalnih materijala, slika 2.9. Zavrtnji za kosti se koriste pojedinačno za direktnu fiksaciju kosti ili se upotrebljavaju za fiksaciju koštane ploče ili drugih delova kostiju. Koštane ploče se koriste kod skoro svih skeletnih područja, najviše kod premoščavanja kostiju i kao unutrašnji fiksatori. Implantati na bazi titana sa hrapavim ili bioaktivnim površinama poboljšavaju okoštavanje jer se vezuju čvrsto za kost i smanjuju pokrete implanta koji mogu da dovedu do produženja procesa zarastanja kostiju.



Slika 2.9 Zavrtnji, tanjiri i veštački kukovi koji se koriste u saniranju fraktura kostiju <sup>[51]</sup>

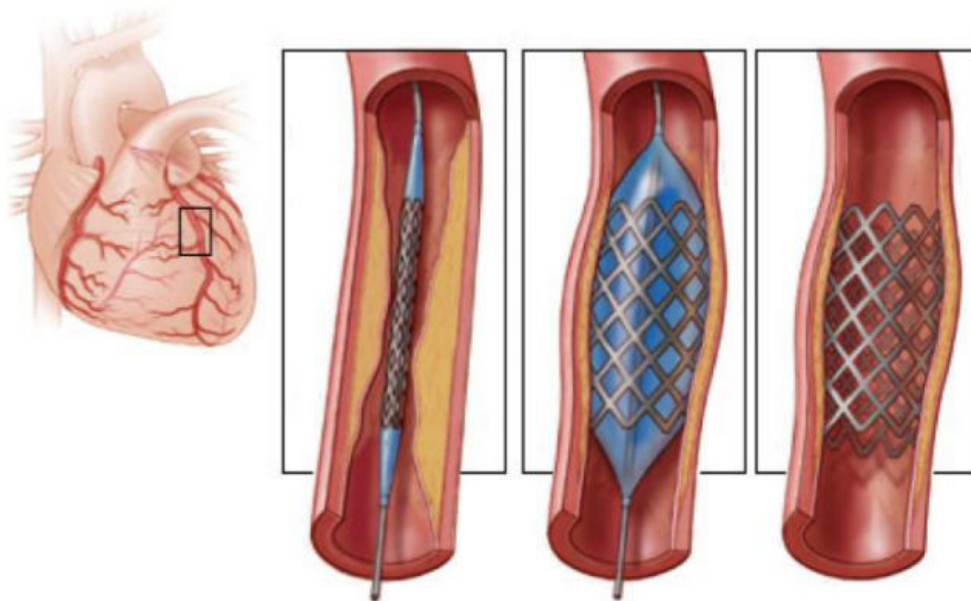
### 2.5.2. Materijali na bazi titana u izradi kardiovaskularnih implanata

Materijali na bazi titana su našli primenu i u kardiovaskularnoj hirurgiji i to kao protetički srčani zalisci, zaštitni omotači pejsmejke, delovi veštačkog srca [47], slika 2.10. Prednosti materijala na bazi titana u odnosu na druge materijale kada su u pitanju kardiovaskularni sistemi, su to što su čvrsti, inertni i nemaju magnetna svojstva. Takođe, prisustvo titana pokazuje manje smetnji pri magnetnoj rezonanci koja je veoma bitan postupak dijagnoze u savremenoj medicini.



Slika 2.10 Kardiovaskularni implanati na bazi titana <sup>[47]</sup>

U izradi kardiovaskularnih implanata posebno se ističe upotreba Ti-Ni (*Nitinol*) legure, zbog svoje posebne karakteristike pamćenja oblika [68], slika 2.11.



Slika 2.11 Primena Nitinol legure u izradi vaskularnih stentova <sup>[73]</sup>

Veštačko srce izrađeno od materijala na bazi titana nije se pokazalo kao klinički uspješno zbog problema sa koagulacijom koja se dešava na površini uređaja. Stoga se, materijali na bazi titana upotrebljavaju isključivo za izradu pojedinih mehaničkih komponenata veštačkog srca [47,68].

Na slici 2.12 je prikazan izgled protetičkog srčanog zaliska, čiji su prsten i podupirači izrađeni od materijala na bazi titana dok je disk napravljen od ugljenika koji je obrađen na visokim temperaturama [47].



*Slika 2.12 Izgled protetičkog srčanog zaliska izrađenog od materijala na bazi titana <sup>[47]</sup>*

Nakon hirurške intervencije veoma važan faktor uspeha ugradnje implanta jeste njegovo zarastanje uz kost, odnosno oseointegracija. Oseointegracija se definiše kao proces obrazovanja direktne strukturne i funkcionalne veze između žive kosti i površine implanta [74], ali i kao centralni mehanizam ugradnje implanta, što podrazumeva da bi implant trebalo pouzdano da bude pripojen uz okolno tkivo [75]. Primarna stabilnost bilo kog biomaterijala je u direktnoj vezi sa mehaničkim kontaktom implanta i okolnog tkiva [76], a negativna reakcija organizma može se javiti ukoliko telo „odbije da prihvati“ implant [47,51].

### 3. IZRADA SITNOZRNIH MATERIJALA NA BAZI TITANA PRIMENOM POSTUPAKA INTENZIVNOG PLASTIČNOG DEFORMISANJA

Metode izrade metalnih materijala, kao što su livenje, kovanje, metalurgija praha i druge konvencionalne metode dovode do formiranja mikrostrukture sa veličinom zrna u opsegu od nekoliko mikrometara do nekoliko milimetara. Osnovni cilj razvoja materijala za primenu u medicini jeste ostvarivanje željenih svojstava materijala, pre svega mehaničkih i fizičkih, za šta se koriste termomehanički postupci obrade i dodavanje legirajućih elemenata. Savremena istraživanja u oblasti metalnih biomaterijala usmerena su na mogućnost prevođenja konvencionalnih makročestičnih biomaterijala u submikronske i nanočestične biomaterijale uz postizanje adekvatnih mehaničkih, fizičkih, bioloških i korozionih svojstava. Mnogobrojna istraživanja su usmerena na postupak formiranja sitnozrne i nanokristalne strukture (veličina zrna manja od 100 nm), jer se pokazalo da se ovakve strukture karakterišu većom zateznom čvrstoćom, boljom biokompatibilnošću i korozionom stabilnošću, kao i boljom otpornošću prema habanju [77,78].

Dobijanje sitnozrne strukture je moguće postići na dva načina. Prvi način, tzv. odozdo prema gore (*eng. bottom up*), predstavlja izradu materijala gradeći ga atom po atom ili grupu atoma po grupu atoma [79]. U ovakve metode ubrajaju se kondenzacija inertnim gasom i druge metode dobijanja nano-praha. Drugi pristup izrade materijala sitnozrne strukture je tzv. odozgo na dole (*eng. top down*) koji se bazira na prevođenju krupnozrne strukture u sitnozrnu strukturu ili nanostrukturu primenom postupaka intenzivnog plastičnog deformisanja (IPD) [79]. IPD postupci predstavljaju postupke profinjavanja strukture smanjenjem veličine zrna [18,80,81]. Dosadašnja istraživanja sprovedena u oblasti IPD postupaka pokazuju da se veličina zrna može smatrati ključnim mikrostrukturnim faktorom koji utiče na skoro sve aspekte fizičkog i mehaničkog ponašanja polikristalinih metala, kao i njihovog hemijskog i biohemijskog odgovora na telesnu tečnost u kojoj se nalaze [78,79,82], što predstavlja dobru polaznu osnovu za detaljnu analizu primene ovih postupaka u proizvodnji materijala na bazi titana za primenu u medicini. Kontrola veličine zrna je odavno prepoznata kao način dobijanja materijala sa željenim svojstvima. Kako se težnja za boljim svojstvima materijala nikad ne završava, nastavljaju se pokušaji da se razviju tehnike za dobijanje adekvatne mikrostrukture materijala. Nove mogućnosti za poboljšanje svojstava metalnih materijala, koje pružaju IPD postupci, su pronađene radom grupe istraživača koji su pokazali odnos između povećane specifične čvrstoće i fino usitnjenih zrna primenom IPD postupaka na metale i legure metala [83]. Primena IPD postupaka započela je razvojem naučne osnove i tehnike za obradu materijala kombinacijom visokog hidrostatičkog pritiska i smicajne deformacije, koje danas predstavljaju suštinu IPD metoda [83]. IPD postupak je definisan kao "bilo koji metod dobijanja metala pod hidrostatičkim pritiskom koji se može koristiti za postizanje vrlo visokog opterećenja na čvrstoj masi bez uvođenja značajne promene u ukupnim dimenzijama uzorka i ima izuzetnu sposobnost proizvodnje fino usitnjenih zrna" [11,14]. Treba spomenuti i upotrebu savremenih postupaka termomehaničke obrade, koji čine sastavni deo gotovo svih IPD postupaka, a koje su već bile zabeležene u prvom izdanju časopisa *Acta Metallurgica*, 1953. godine. Takođe, tada je zabeleženo da se efekat početne promene veličine zrna gubi pri većim opterećenjima i zbog toga veličina zrna ima mali uticaj, ili uopšte ne utiče, na čvrstoću materijala [77]. Ova zapažanja se mogu povezati sa ključnom ulogom dislokacija, koje se formiraju tokom deformacije, i koje utiču na čvrstoću metalnih materijala. Iz navedenog se vidi da su prve ideje o IPD postupcima imale veliki uticaj na njihov razvoj i ključne su u modernim konceptima na kojima se zasnivaju ovi postupci. U Sovjetskom Savezu, 1970. godine naučnici su razvili metodu jednakokanalnog ugaonog presovanja (*eng. equal-channel angular pressing, ECAP*), koja se kasnija razvila u jednu od najpopularnijih IPD tehnika.

Uprkos impresivnom poboljšanju svojstava metalnih materijala primenom IPD postupaka, ove metode u početku nisu bile najbolje prihvaćene u industrijskim uslovima. Međutim, stvari su sada drugačije. Ostvareni su veliki pomaci u pogledu primene tehnologija zasnovanih na IPD postupcima u industrijskoj primeni.

### 3.1. PRIMENA INTENZIVNIH PLASTIČNIH DEFORMACIJA U PRERADI MATERIJALA

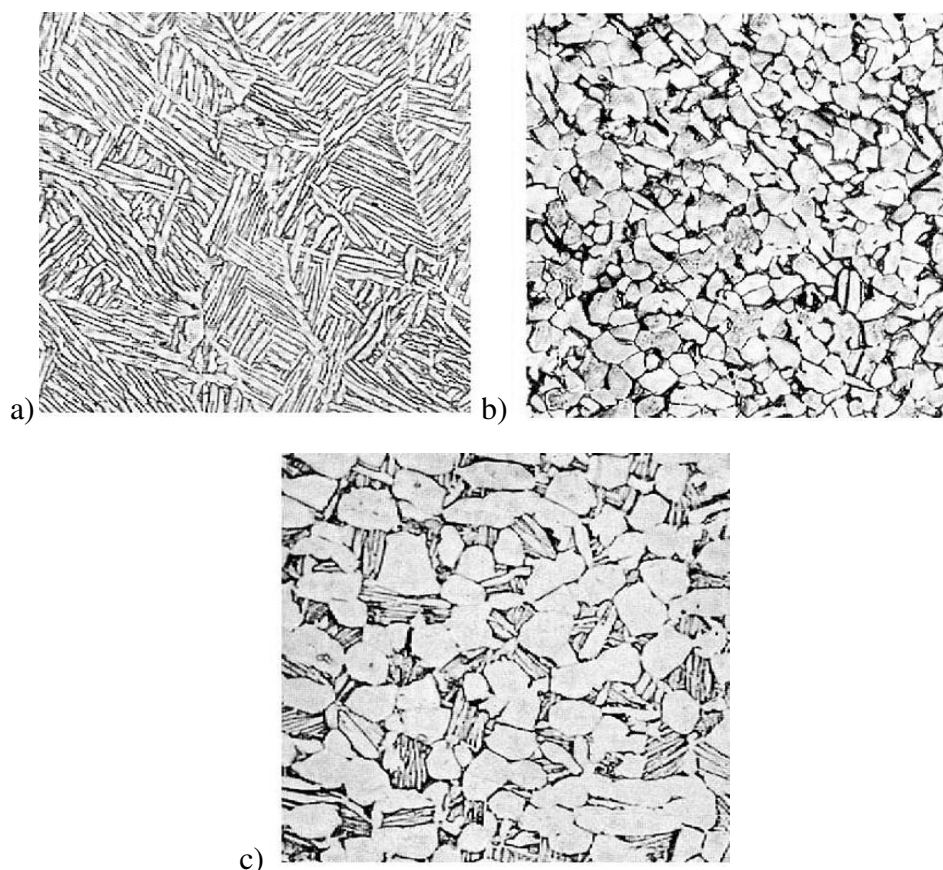
Osnovni principi na kojima su zasnovani IPD postupci potiču iz rada Bridgmana 1930. godine, koji je analizirao uticaj visokog hidrostatičkog pritiska i smicajne deformacije na mikrostrukturu metala [83]. Primena intenzivnih plastičnih deformacija je tehnički složen zadatak, koji zahteva značajna ulaganja u projektovanje alata, koji sa jedne strane treba da bude dovoljno izdržljiv da podnese velika opterećenja koja se ponavljaju tokom izrade materijala, a s druge strane treba da bude projektovan tako da ne dovede do oštećenja materijala. Kao što je ranije navedeno, jedna od bitnih karakteristika IPD metoda jeste da primenjeno opterećenje ne dovodi do značajne promene u dimenzijama uzorka.

To se postiže posebno projektovanom konstrukcijom alata, koji sprečava slobodno isticanje materijala, a u isto vreme vrši visok hidrostatički pritisak na materijal. Uslovi, koje je neophodno ostvariti, za stvaranje sitnozrne strukture primenom IPD postupaka su visok hidrostatički pritisak, visoke vrednosti smicajne deformacije, uz izbegavanje oštećenja strukture materijala koji se obrađuje [17,18]. Potrebno je da formirana sitnozrna struktura ima visokougaone granice zrna i mora biti homogena po zapremini uzorka [80,81]. Mnogi kristalni materijali, uključujući i one koji su veoma kruti (npr. oksid volframa, amorfni materijali, i dr.), dobijaju značajnu čvrstoću i žilavost primenom visokog hidrostatičkog pritiska i mogu se deformisati pod velikim opterećenjem [77]. Danas postoji mnogo vrsta IPD postupaka koji se zasnivaju na primeni visokog hidrostatičkog pritiska i koriste se za dobijanje sitnozrnih materijala poboljšanih mehaničkih i fizičkih svojstava.

IPD postupci su veoma interesantni za analiziranje zbog toga što do značajne plastične deformacije dolazi usled velikih spoljašnjih opterećenja izazvanih visokim pritiskom i do velike gustine nagomilanih dislokacija i smanjenja veličine zrna. Plastične deformacije dovode do usitnjavanja zrna mikrostrukture do submikronskog nivoa, pa se materijali koji se dobijaju primenom IPD postupaka dele na sitnozrne (*eng. ultrafine-grained, UFG*), veličine zrna u opsegu 100-1000 nm, i nanočestične (*eng. nanostructured, NS*), gde je veličina zrna manja od 100 nm [84]. Materijali usitnjenih zrna, obrađeni IPD postupcima, se generalno nazivaju nanoIPD materijali, međutim prema konvencionalnoj definiciji nanoIPD materijale čine samo oni, čija je veličina zrna manja od 100 nm. U smislu opšte prihvaćenih definicija, mikrostruktura se može smatrati sitnozrnim kada ostvarena sitnozrna struktura ima visokougaone granice zrna [18]. Upravo ugao granice zrna predstavlja razliku između sitnozrnih materijala dobijenih IPD postupcima i konvencionalnih materijala sa zrnima proizvedenim hladnim valjanjem ili drugim uobičajenim tehnikama obrade i deformacije metala.

Kontrolom parametara IPD postupka obrade legura na bazi titana moguće je dobiti tri različite mikrostrukture i to lamelarnu, ravnoosnu i bimodalnu [48, 77], slika 3.1. Ravnoosna mikrostruktura, slika 3.1 (b), pokazuje visoku zateznu čvrstoću i elastičnost kao i relativno nisku žilavost materijala. S druge strane, lamelarna struktura, slika 3.1 (a), garantuje dobru žilavost, dok su vrednosti zatezne čvrstoće i elastičnosti nešto niže u odnosu na prethodnu strukturu. Kada je u pitanju otpornost prema zamoru, najbolje rezultate pokazuje bimodalna struktura, zatim ravnoosna, dok najslabiju otpornost pokazuje lamelarna struktura. Sve tri strukture su pokazale povećanje zatezne čvrstoće i napona tečenja za najmanje 20%, u odnosu na materijal koji nije izrađen IPD postupkom, dok je izduženje pri zatezanju koje se na ovaj način može postići povoljno za primenu materijala u medicini [48].

Dosadašnja ispitivanja urađena u oblasti izrade metalnih materijala IPD postupcima ukazuju da se smanjenjem veličine zrna svojstva metalnih biomaterijala, kao što su zatezna čvrstoća i otpornost prema habanju i oštećenju, mogu značajno poboljšati. Dokazano je da se usitnjavanjem zrna mikrostrukture značajno poboljšavaju mehanička svojstva materijala. Mnogi autori su u svojim istraživanjima naveli da UFG materijali pokazuju poboljšana mehanička i fizička svojstva u poređenju sa krupnozrnim (*eng. coarse grained, CG*) materijalima [18, 85, 86]. Dokazano je da se primenom IPD postupaka može ostvariti povećanje mikrotvrdoće i smanjenje modula elastičnosti kod materijala na bazi titana, a dolazi i do poboljšanja biokompatibilnosti, što je od velikog značaja za primenu ovako dobijenih materijala u medicini i stomatologiji [84].



Slika 3.1 Različite mikrostrukture materijala na bazi titana dobijene IPD postupkom: (a) lamelarna, (b) ravnoosna i (c) bimodalna<sup>[48]</sup>

### 3.2. POSTUPCI INTENZIVNOG PLASTIČNOG DEFORMISANJA

Postoji veliki broj različitih IPD postupaka za preradu materijala (tabela T 3.1) [77,79,84]:

- jednakokanalno ugaono presovanje (*eng. equal channel angular pressing, ECAP*),
- uvijanje pod visokim pritiskom, UVP (*eng. high pressure torsion, HPT*),
- kumulativno valjanje (*eng. accumulative roll-bonding, ARB*),
- naizmjenično savijanje i ispravljanje (*eng. repetitive corrugation and straightening, RCS*),
- višesmerno kovanje (*eng. multi-directional forging, MDF*),
- istiskivanje sa uvijanjem (*eng. twist extrusion, TE*),
- kalibracijsko valjanje (*eng. caliber rolling, CAROL*),
- ciklično kompresivno izvlačenje (*eng. cyclic extrusion compression, CEC*),
- ciklično kovanje u zatvorenom kalupu (*eng. cyclic closed-die forging, CCDF*) i dr.

Od svih navedenih IPD postupaka, najviše se primenjuju UVP, ECAP i ARB, a šematski prikazi ova tri postupka data su u tabeli T3.1. Sva tri IPD postupka su u osnovi različita, ali svaki od njih dovodi do značajnog usitnjavanja zrna.

**Jednakokanalno ugaono presovanje (ECAP)** predstavlja trenutno najrazvijeniju IPD metodu obrade materijala kojom se usitnjava mikrostruktura na sobnoj ili povišenoj temperaturi, u zavisnosti od vrste materijala koji se obrađuje [12,13]. Alat za izvođenje ECAP postupka predstavljen je u tabeli T3.1. Alat se sastoji od kalupa sa dva kanala istog poprečnog preseka, koja se međusobno seku pod uglom  $\phi$  [79,84]. ECAP postupkom se ostvaruje intenzivna plastična deformacija, koja ne dovodi do promene geometrije uzorka materijala. Tokom postupka istiskivanja mogu se dobiti veoma sitna zrna i na taj način uticati na mehanička svojstva materijala [12,13]. Dobijeni rezultati i dosadašnji razvoj ECAP postupka omogućili su njegovu primenu i u industriji.

**Kumulativno valjanje (ARB)** je IPD metoda koja je uvedena kako bi se prevazišlo ograničenje ECAP i UVP postupka, a to je niska produktivnost usled korišćenja uzoraka malih dimenzija. Najveća tehnološka prednost ARB postupka je što predstavlja klasično valjanje, čime se debljina materijala može redukovati čak do 50% [77,84]. Primer ARB postupka je prikazan u tabeli T3.1 gde su prikazane dve tanke metalne ploče debljine  $t_0$ , postavljene jedna preko druge koje se provlače između dva valjka i pod dejstvom opterećenja dolazi do spajanja ovih ploča u jednu ploču, debljine  $t$  [79]. Novoformirana ploča se zatim seče na dva dela, koja se površinski obrađuju, ako je to potrebno, potom se slažu jedna na drugu i ponovo podvrgavaju procesu valjanja. Materijal je neposredno pre ponovljenog valjanja neophodno zagrejati na temperaturu nešto nižu od temperature rekristalizacije kako bi se otklonili zaostali naponi. ARB postupak se primenjuje za širok spektar materijala, uključujući komercijalno čist Al, leguru Al-Mg, kao i za izradu lamelarnih kompozita na bazi Al i Mg [84]. UFG struktura koja se dobija klasičnim valjanjem nije ekvivalentna strukturi koja se može postići primenom ARB postupka već ima izgled izduženih zrna, bez obzira na vrstu materijala koja je obrađena. U tabeli T3.1 prikazana je i šema UVP postupka o kojem će biti reči u narednom poglavlju rada.

Nedavno su razvijene savremenije IPD metode koje omogućavaju izradu uzoraka složenije geometrije, a ne samo izradu uzoraka jednostavnih oblika kao što su štapovi ili diskovi [77]:

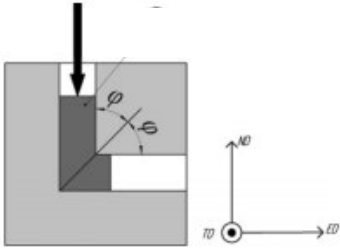
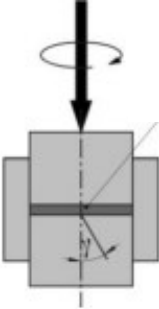
- rotaciono jednakokanalno ugaono presovanje (*eng. rotary-die ECAP*),
- paralelno - kanalno ugaono presovanje (*eng. parallel-channel ECAP*),
- hidrostatičko istiskivanje (ekstruzija) sa uvijanjem (*eng. hydrostatic extrusion combined with torsion*),



- kriogeno valjanje (*eng. cryogenic rolling*),
- asimetrično valjanje (*eng. asymmetric rolling, ASR*),
- intenzivno deformisanje uvijanjem (*eng. severe torsion straining, STS*),
- ECAP sa rotacionim alatom, u kom je fiksna matrica zamenjena rotirajućom,
- poprečno valjanje (*eng. transverse rolling*),
- uvijanje cevi pod visokim pritiskom za tankoslojne epruvete (*eng. high-pressure tube twisting, HPTT*),
- kontinualno uvijanje pod pritiskom (*eng. continuous high-pressure torsion*)
- nejednakokanalno ugaono presovanje za pločasto oblikovane uzorke (*eng. non-equal channel angular pressing, NECAP*),
- kontinualno naizmenično savijanje i ispravljanje (*eng. continuous repetitive corrugation and straightening*)
- jednostavna smicajna ekstruzija (*eng. simple shear extrusion*),
- vrtložna ekstruzija (*eng. vortex extrusion*),
- konvencionalna hidrostatička ekstruzija (*eng. conventional hydrostatic extrusion, HE*)
- spiralno valjanje (*eng. helical rolling*),
- proklizavanje pod visokim pritiskom (*eng. high-pressure sliding*).

Većina pomenutih postupaka koristi smicajne deformacije u kombinaciji sa visokim hidrostatičkim pritiskom kako bi se postiglo veliko opterećenje i deformacija materijala. Prednosti ovih metoda uključuju pojednostavljen alat, niža opterećenja, smanjene gubitke materijala prilikom obrade, mogućnost obrade većih uzoraka i automatsko rukovanje aparatom. Upotreba ovakvih tehnika za obradu materijala daje mogućnost primene IPD postupaka u industriji.

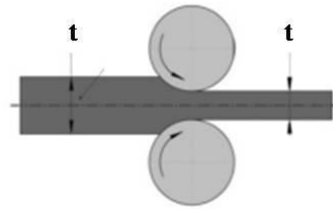
Tabela T3.1 Šematski prikaz odabranih IPD postupaka <sup>[77]</sup>

IPD postupak	Šematski prikaz
Jednakokanalno ugaono presovanje	
Uvijanje pod visokim pritiskom	

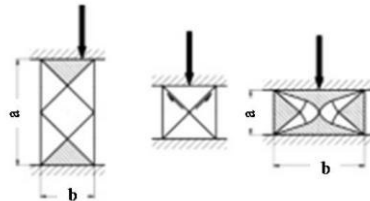
## IPD postupak

## Šematski prikaz

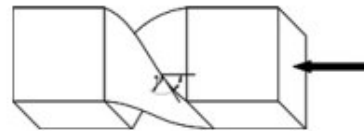
Kumulativno valjanje



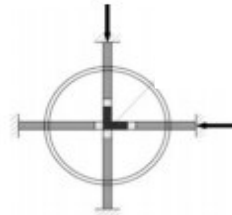
Višesmerno kovanje



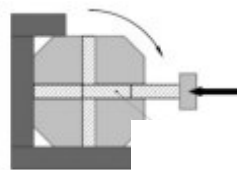
Istiskivanje sa uvijanjem



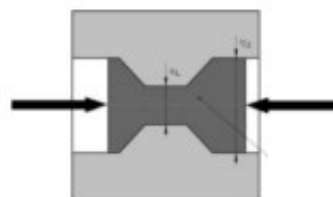
Naizmjenično istiskivanje sa svih strana

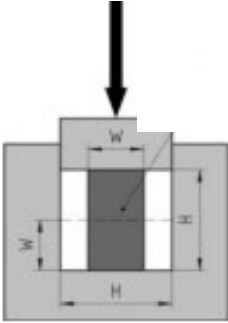
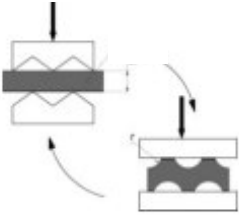
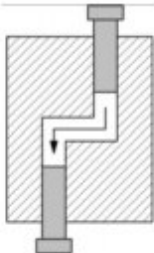

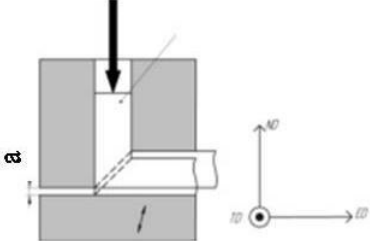
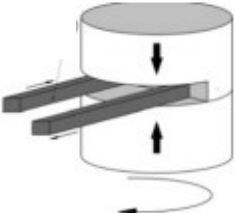


Rotaciono jednakokanalno ugaono presovanje



Ciklično kompresivno izvlačenje



IPD postupak	Šematski prikaz
Ciklično kovanje u zatvorenom kalupu	
Naizmenično savijanje i ispravljanje	
Paralelno-kanalno ugaono presovanje	
Kontinualno naizmenično savijanje i ispravljanje	
Postepeno jendnakokanalno ugaono presovanje	
Kontinualno uvijanje pod visokim pritiskom	

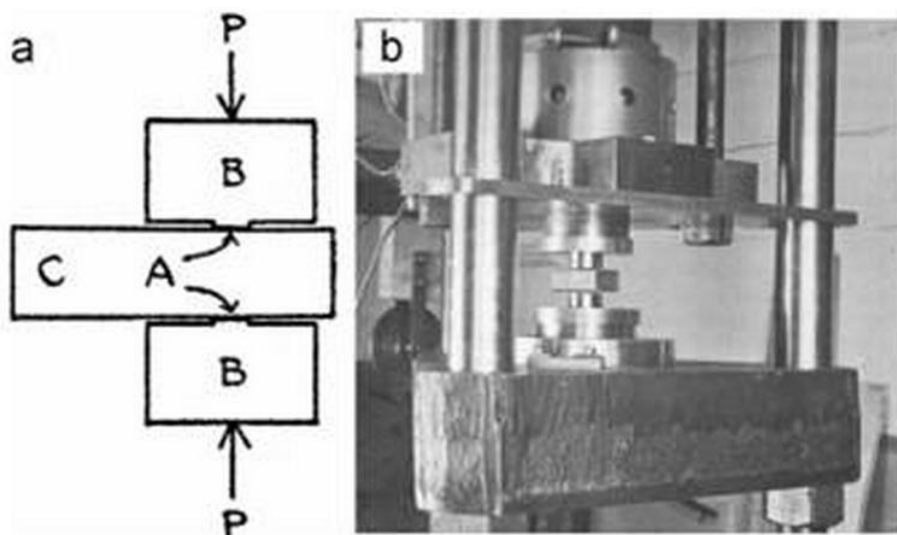
### 3.3. POSTUPAK UVIJANJA POD VISOKIM PRITISKOM, UVP

Princip UVP postupka prikazan je na slici 3.2 (a) [87]. Tanak disk je pritisnut između dva klipa, pod visokim pritiskom, a rotiranjem dva klipa dolazi do velikih smicajnih deformacija materijala. Oba klipa poseduju cilindrični i blago kupasti otvor. Prečnik cilindričnih otvora identičan je prečniku uzorka, dok je dubina oba otvora malo manja od visine uzorka. Postoje dva problema koja ograničavaju maksimalnu efikasnost ove metode. Prvi problem se odnosi na razlivanje materijala što ograničava povećanje pritiska, dok se drugi problem odnosi na činjenicu da pritisak ne može biti veći od čvrstoće klipa [79]. Ipak, dokazano je da prvi problem ne predstavlja ograničavajući faktor za primenu UVP metode jer materijal teče bočno i debljina mu se smanjuje, pri čemu trenje koje je prisutno ograničava slobodno isticanje materijala van alata za UVP postupak, dok bočni pritisak obezbeđuje dovoljan hidrostatički pritisak u zoni obrade uređaja [79]. Da bi se UVP postupak pravilno izveo, potrebno je primeniti visok hidrostatički pritisak koji je uglavnom tri puta veći od napona tečenja materijala u nedeformisanom stanju [17].

Nakon UVP postupka moguće je izračunati napon smicanja,  $\tau$ , pod različitim pritiscima, koristeći vrednosti obrtnog momenta,  $M$ , kao što je predstavljeno u jednačini 3.1 [16,87]. U jednačini  $r$  predstavlja poluprečnik uzorka materijala oblika diska.

$$\tau = \frac{3M}{2\pi r^3} \quad (3.1)$$

U početku, klipovi su bili pravljeni od hromiranog čelika koji je imao vrednost tvrdoće od 64 do 66 HRC. Od 1940. godine, u upotrebu su uvedeni klipovi napravljeni od WC (volfram-karbid), što je omogućilo povećanje pritiska sa 5 GPa, na 10 GPa tokom UVP postupka. Takođe, u cilju povećanja pritiska na 20 GPa (bez uticaja na broj rotacija), korišćeno je posebno rešenje za klipove. Korišćen je WC za izradu klipova koji su podržavani debelim, šupljim, čeličnim cilindrima. Danas su čelik SKD-11 (ASTM A681) sa nitriranom površinom ili WC-Co kompozit najčešći materijali koji se koriste za izradu klipova.



Slika 3.2 Šematski prikaz Bridgman-ovog uređaja za UVP postupak, gde A predstavlja tanak uzorak oblika diska, B cilindrične klipove, a C rotirajući čelični blok (a) i fotografija Bridgman-ovog uređaja kapaciteta 75 tona (b) <sup>[87]</sup>

Sa istorijske tačke gledišta, razvoj UVP alata je počeo 1936. godine kada je projektovan specifičan alat koji rotira centralnu ploču za 60° pri konstantnoj brzini motora. Istraživači iz Akademije nauka SSSR-a su koristili hidraulični sistem za rotaciju centralne ploče za 60° a merenja su izvođena u širokom opsegu pritisaka do 50 GPa [83]. 1960. godine na Kalifornijskom Univerzitetu u Los Angelesu, Griggs je napravio alat koji je najslbličiji onom koji se danas koristi za UVP postupak. On je uklonio centralnu ploču i ostavio samo jedan par klipova. Donji klip je bio fiksiran, dok je smicajna deformacija izazivana rotacijom gornjeg klipa. Abey i Stromberg su projektovale alat za UVP postupak sa fiksiranim gornjim klipom i rotirajućim donjim [87]. Oni su projektovale poseban set klipova za proizvodnju većeg broja uzoraka. Prvi alat za UVP postupak je imao kapacitet kompresije do 60 tona. Rotacija na ovakvom alatu je bila ručna. Početkom 90-ih godina prošlog veka, alat je opremljen električnim motorom koji je omogućio kontinuirano okretanje donjeg klipa. *Valiev i saradnici* [11,15,85] su u velikom broju svojih istraživanja, koristili alat sa dva klipa za dobijanje diskova prečnika 10 mm i debljine 0,2-0,3 mm.

### 3.3.1. Promene dimenzija uzorka tokom UVP postupka

Pokazano je da debljina diska tokom UVP postupka značajno utiče na raspodelu pritiska po zapremini uzorka [88]. Kada je disk tanak, svi delovi diska su pod hidrostatičkim pritiskom osim uskog područja oko ivica diska. Značaj malog odnosa između debljine i prečnika diska, koji dovodi do linearnog povećanja deformacije od centra ka ivicama uzorka, kasnije je naznačen u velikom broju radova. *Pippan i saradnici* [88] su predložili da odnos debljine i prečnika diska bude manji od 1/10 kako bi deformacija u centru uzorka bila jednaka nuli i linearno se povećavala duž prečnika uzorka. Očekivano je da debljina uzorka nakon UVP postupka dostigne  $2h_h$ , gde  $h_h$  predstavlja dubinu otvora na klipu. Ipak, mnogi materijali nakon obrade UVP postupkom ne dostignu debljinu od  $2h_h$ .

Kada je trenje u kontaktnom području u ravnoteži sa hidrostatičkim pritiskom, materijal postaje nepokretan [87]. Drugim rečima, tada važi jednačina 3.2:

$$2(2\pi r a \mu P) = 2\pi r h_c P \quad (3.2)$$

gde je  $r$  - poluprečnik,  $a$  - širina kontaktne površine,  $\mu$  - koeficijent trenja,  $P$  - pritisak,  $h_c$  - debljina uzorka u kontaktnom području, kada ne dolazi do isticanja materijala.

Prema tome, debljina uzorka nakon UVP postupka,  $h_f$ , se može izračunati na osnovu jednačine 3.3:

$$h_f = 2(h_h + a\mu) \quad (3.3)$$

Za većinu materijala  $\mu$  je u opsegu od 0,05 do 0,15 ispod maksimalnog pritiska. Ako  $h_h$  iznosi 0,25 mm, a  $a$  je 1 mm, debljina uzorka bi trebalo da iznosi od 0,6 do 0,8 mm, što se smatra veoma dobrim rezultatom [87].

### 3.3.2. Broj rotacija tokom UVP postupka

Osnovno ograničenje ECAP postupka odnosilo se na nemogućnost postizanja zrna čija je veličina manja od 100 nm [84]. Da bi se prevazišao ovaj nedostatak, predložena je upotreba UVP postupka u kojem je primenjeni pritisak bio viši u poređenju sa ECAP postupkom.

Broj rotacija tokom izvođenja UVP postupka ima dominantnu ulogu u smislu uticaja na fizička i mehanička svojstva materijala. Kako bi se utvrdio uticaj rotacija na svojstva materijala, u velikom broju naučnih radova UVP postupak sa određenim pritiskom je primenjen na metalnim materijalima pri čemu je broj rotacija variran. Rezultati su pokazali da povećanje broja rotacija značajno doprinosi povećanju mikrotvrdoće materijala [87,89,90]. Merenje mikrotvrdoće metodom po Vickersu je pokazalo značajno povećanje mikrotvrdoće cpTi nakon UVP postupka, dok je vrednost mikrotvrdoće rasla sa porastom broja rotacija i to tako što se nakon jedne rotacije blago povećala, dok se nakon 5 i 10 rotacija naglo uvećala [91].

Pored toga, pokazano je da vrednost mikrotvrdoće raste od centra diska prema ivicama dok je najmanja vrednost u samom centru diska. Takođe, pokazano je da se sa povećanjem broja rotacija tokom UVP postupka vrednosti zatezne čvrstoće i napona tečenja povećavaju, dok se izduženje pri lomu i modul elastičnosti smanjuju, pri čemu su najveće promene ovih svojstava primećene pri primeni 5 rotacija tokom UVP postupka [18].

U slučaju UVP postupka, za svaku rotaciju se računa snaga primenjena na materijal kao odnos spoljašnjeg isticanja materijala i deformacija smicanja,  $\gamma$ . U slučaju da nema spoljašnjeg isticanja materijala, debljina diska ostaje konstantna, pa se veličina  $\gamma$  može izračunati [84]:

$$\gamma = \frac{r\theta}{h} \quad (3.4)$$

gde je  $h$  - debljina uzorka, a  $r$  - poluprečnik diska,  $\theta = 2\pi n$  je ugao rotacije u radianima ( $n$  je broj rotacija)

U slučaju postojanja spoljašnjeg isticanja materijala, primećeno je značajno smanjenje vrednosti debljine uzorka,  $h$ . Ekvivalentna deformacija se izračunava pomoću jednačine 3.5:

$$\varepsilon = (va)\gamma \quad (3.5)$$

gde je  $a$  koeficijent zasnovan na kriterijumu plastičnog tečenja ( $a=\sqrt{3}$  von Misesov kriterijum).

Normalna efektivna plastična deformacija,  $\varepsilon_e$ , koja se javlja kod uzorka nakon UVP postupka se korišćenjem von Misesovog kriterijuma određuje na osnovu sledeće jednačine [79,84]:

$$\varepsilon_e = \frac{\gamma_e}{\sqrt{3}} = \frac{2\pi nr}{\sqrt{3} \cdot h} \quad (3.6)$$

gde je  $\gamma_e$  - efektivna deformacija smicanja,  $n$  - broj rotacija,  $r$  - rastojanje od centra uzorka [m] i  $h$  - debljina uzorka [m].

Jednačina 3.6 ukazuje na to da deformacije u centru uzorka nema, dok je porast deformacije od centra ka ivici uzorka linearan [79, 84]. Ovakva raspodela deformacija može uticati na homogenost mikrostrukture, i to na taj način što će se veća zrna formirati u centru uzorka materijala gde nema deformacije, a njihova veličina će se smanjivati ka ivicama uzorka gde dolazi do porasta deformacije. Međutim, literaturno dostupni podaci ukazuju da se primenom intenzivne plastične deformacije pod konstantnim visokim pritiskom i određenim brojem rotacija može ipak ostvariti obrazovanje homogene mikrostrukture materijala [92,93].

### 3.3.3. Ekvivalentne deformacije i Hall-Petch jednačina

IPD postupci se zasnivaju na dejstvu ponovljenog opterećenja na materijal pomoću specijalno konstruisanih alata tako da deformacije koje nastaju u uzorku ne dovode, ili minimalno dovode, do smanjenja dimenzija konačnog proizvoda. U slučaju ECAP postupka, metalni uzorak se utiskuje kroz posebnu matricu koja se sastoji od dva kanala međusobno postavljena pod određenim uglom, koji najčešće iznosi  $90^\circ$  [12]. Na mestu prelaza iz jednog kanala u drugi, uzorak metala se deformiše jednostavnim smicanjem. Kod ovakve matrice, von Misesova ekvivalentna deformacija nakon jednog prolaza doseže približno  $\varepsilon_{\text{von Mises}} \approx 1$  (=100%). Za obradu čvrstih i teško deformabilnih materijala kao što su legure titana, često se koriste ECAP matrice sa većim uglovima između kanala ( $120^\circ$  ili  $135^\circ$ ) [84]. Ponovljena primena ECAP postupka dovodi do povećanja ukupne von Misesove ekvivalentne deformacije i ona iznosi  $\varepsilon_{\text{von Mises}} \approx 10$ , u zavisnosti od broja prolaza i geometrije matrice [64]. Kada je u pitanju ARB postupak von Misesova ekvivalentna deformacija po prolasku materijala između valjaka iznosi  $\varepsilon_{\text{von Mises}} \approx 0,8$ . ARB postupak je ograničen samo na mali broj ponovljenih postupka valjanja zbog pogoršanja kvaliteta površine do kojeg tom prilikom dolazi. Tokom UVP postupka, uzorak materijala, oblika tankog diska, se postavlja između dva velika klipa, zatim se podvrgava visokom pritisku (nekoliko GPa) tokom kojeg se jedan od klipova rotira, i na taj način izaziva opterećenje uzorka. Proračun von Misesove ekvivalentne deformacije nastale uvijanjem pod visokim pritiskom se dobija iz jednačine 3.6. Kod UVP postupka broj rotacija može biti i veći od 10 i zato maksimalno postignuta vrednost von Misesove ekvivalentne deformacije lako prelazi 100, što je za ceo jedan red veličine više u odnosu na ARB ili ECAP postupak [64]. Homogena mikrostruktura i ujednačena veličina zrna ( $<1 \mu\text{m}$ ) su karakteristike materijala sa fino usitnjenom strukturom. Postupak usitnjavanja mikrostrukture mora biti zasnovan na dislokacijskom pomeranju, aglomeraciji, formiranju dislokacionih barijera i formiranju visokougona granica zrna. Smanjenje veličine zrna kod metalnih materijala izaziva promene mehaničkih i fizičkih svojstava.

Napon tečenja sitnozrnih metalnih materijala menja se sa veličinom zrna  $d$  prema Hall-Petch prikazanoj jednačini 3.7 [64]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (3.7)$$

gde je  $\sigma_y$ - napon tečenja [Pa],  $\sigma_0$ - napon trenja rešetke [Pa],  $k_y$ - konstanta koja zavisi od materijala [ $\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ] i  $d$  - prečnik zrna [m].

Na osnovu Hall-Petch-ove jednačine jasno se uočava da smanjenje prečnika zrna dovodi do povećanja napona tečenja materijala [64, 79].

### 3.4. UTICAJ SITNOZRNE STRUKTURE NA SVOJSTVA MATERIJALA NA BAZI TITANA

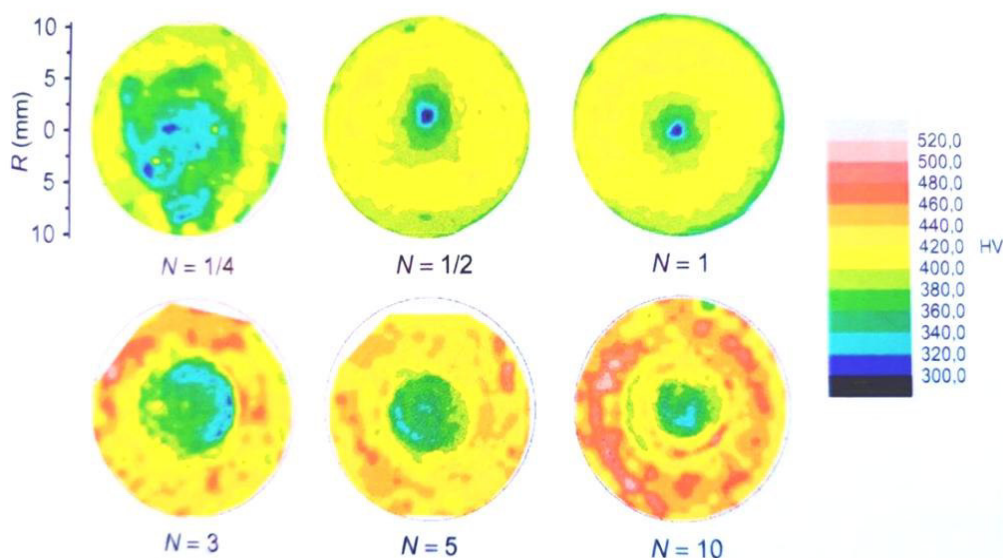
Usitnjavanje zrna materijala primenom intenzivnih plastičnih deformacija se izvodi u cilju dobijanja materijala poboljšanih svojstava, kako bi bili adekvatni za određenu primenu. Smanjenje veličine zrna najpre dovodi do povećanja zatezne čvrstoće materijala, ali i do postizanja veće mikrotvrdoće, bolje biokompatibilnosti i korozione otpornosti u odnosu na krupnozrne materijale. U ovom poglavlju će biti opisan uticaj sitnozrne strukture na mehanička i fizička svojstva, modul elastičnosti, biokompatibilnost i habanje materijala na bazi titana.

#### 3.4.1. Mehanička svojstva sitnozrnih materijala na bazi titana

Kada govorimo o biomaterijalima, oštećenje usled zamora je jedan od bitnih faktora koji se moraju detaljno izučiti, kako ne bi došlo do prevremenog propadanja implanta u ljudskom organizmu. Dentalni i ortopedski implantati su podložni zamoru usled promena uslova opterećenja, uz stalni kontakt sa telesnim tečnostima. Prema [64], sitnozrni metalni biomaterijali pružaju željenu otpornost prema zamoru jer su njihova svojstva prilagođena i poboljšana u poređenju sa konvencionalnim biomaterijalima. Otpornost prema lomu usled zamora se po pravilu razmatra u uslovima visokocikličnog zamora, VCZ (*eng. high-cycle fatigue, HCF*) i niskocikličnog zamora, NCZ (*eng. low-cycle fatigue, LCF*). U uslovima VCZ, otpornost prema zamoru određena je čvrstoćom i otpornošću prema nastanku prsline, dok žilavost ima dominantnu ulogu kod NCZ. Stoga, imajući u vidu da se posle IPD legura titana najčešće dobija porast čvrstoće i pad žilavosti, prema [64] se očekuje poboljšanje otpornosti prema zamoru i zamornog veka u uslovima VCZ i pogoršanje u uslovima NCZ.

Sitnozrni komercijalno čist titan (UFG cpTi), dobijen primenom IPD postupka, je pokazao poboljšanje čvrstoće pri zamoru koja je bila ekvivalentna čvrstoći Ti-6Al-6V legure [64]. Ovo je omogućilo zamenu ove legure sitnozrnim komercijalno čistim titanom u medicini. Zbog ograničene veličine uzoraka, naročito posle UVP postupka, merenja mikrotvrdoće se često koriste za procenu zatezne čvrstoće materijala. Mikrotvrdoća Ti-6Al-7Nb legure se povećava sa 330 na 400 HV nakon UVP postupka [94,95]. Najizraženije povećanje se odvija u ranim fazama deformacije dok je zasićenje mikrotvrdoće prisutno pri velikim vrednostima deformacija  $\varepsilon_{\text{von Mises}} > 50$ . Na slici 3.3 je prikazana mikrotvrdoća Ti-15Mo legure, čiji je uzorak oblika diska podvrgnut UVP postupku sa različitim brojem rotacija. Rezultati pomenutih ispitivanja su pokazali da se mikrotvrdoća Ti-15Mo legure, može povećati sa 330 HV na više od 450 HV tokom UVP postupka [95]. Ova vrednost mikrotvrdoće postignuta kod legure na bazi titana  $\beta$ -tipa premašuje vrednost mikrotvrdoće komercijalnih  $\alpha+\beta$  legura titana. Povećanje mikrotvrdoće nastaje usled povećanja gustine dislokacija i nastanka sitnozrne mikrostrukture. Sa slike 3.4 se može videti i da se mikrotvrdoća materijala povećava sa povećanjem broja rotacija kod UVP postupka, ali i da je mikrotvrdoća manja u centru uzorka i povećava se ka ivicama uzorka usled dejstva neujednačene deformacije pri UVP postupku.





Slika 3.3 Prikaz promene vrednosti mikrotvrdoće Ti-15Mo legure podvrgnute UVP postupku u zavisnosti od broja rotacija <sup>[95]</sup>

Ispitivanje UFG materijala na bazi titana pokazuje da UVP postupak dovodi do poboljšanja njihovih zateznih svojstava [96]. Ispitivanja zatezne čvrstoće, izvedena na malim uzorcima, pokazuju da se napon tečenja povećao sa 550 MPa na 800 MPa nakon UVP postupka sa 5 rotacija [18]. S druge strane, izduženje do loma sitnozrnog materijala iznosi samo 7% [18]. Slični rezultati su dobijeni i kod Ti-45Nb legure gde je uočeno povećanje zatezne čvrstoće materijala od 400 do 1000 MPa, usled primene UVP postupka, ali se izduženje smanjilo na oko 10% [97].

Takođe, pokazano je da se kod Ti-35Nb-3Zr-2Ta legure podvrgnute ECAP postupku na temperaturi od 500 °C, zatezna čvrstoća povećala sa 500 na 765 MPa, ali je napon tečenja ostao nizak, (400 MPa). Međutim, nakon 6 prolaza ECAP postupkom, zabeleženo je povećanje napona tečenja sa 360 na 670 MPa, uz istovremeno povećanje zatezne čvrstoće sa 500 na 750 MPa. Dokazano je da smanjenje veličine zrna sa 8,6  $\mu\text{m}$  na 130 nm nakon UVP postupka, koji se odvija pod pritiskom od 3 GPa i na sobnoj temperaturi, dovodi do formiranja UFG materijala koji pokazuje značajno poboljšanje mehaničkih svojstava, i to vrednost zatezne čvrstoće od 930 MPa i vrednost izduženja pri lomu od 23% [84]. *Perez i saradnici* [98] su pokazali da Ti-13Nb-13Zr legura ima povećanu mikrotvrdoću nakon UVP postupka sa 265 HV na 390 HV; istovremeno se modul elastičnosti legure smanjio sa 62,4 GPa na 59,6 GPa. Takođe je pokazano da je porast pritiska tokom UVP postupka doveo do povećanja mikrotvrdoće za Ti-13Nb-13Zr leguru, što je povezano sa smanjenjem veličine zrna [99].

S druge strane, mnoga istraživanja su potvrdila da je nakon primene IPD postupka na Ti-13Nb-13Zr leguri primećeno povećanje zatezne čvrstoće i napona tečenja uz istovremeno smanjenje izduženja [100,101]. *Lee i saradnici* [101] testirali su zatezna svojstva UFG Ti-13Nb-13Zr legure, dobijene postupkom valjanja sa više prolaza. Pokazali su da je usitnjavanje zrna dovelo do povećanja napona tečenja i zatezne čvrstoće u poređenju sa početnom legurom. *Ozaltin i saradnici* [97] ispitivali su UFG Ti-13Nb-13Zr leguru dobijenu hidrostatičkom ekstruzijom (HE) i pokazali da je zatezna čvrstoća povećana sa 845 MPa na 1200 MPa, dok je mikrotvrdoća povećana sa 261 HV na 320 HV. *Suresh i saradnici* [102] su analizirali mikrostrukturu UFG Ti-13Nb-13Zr legure nakon ECAP postupka i zaključili da su dobijena usitnjena zrna sa vrlo niskom vrednošću standardne devijacije za veličinu zrna. Studije su pokazale da se najfinije usitnjen materijal dobija primenom UVP postupka, sa veličinom zrna od 30 nm, zatim hidrostatičkom ekstruzijom, kada materijal ima veličinu zrna manju od 90 nm, i na kraju ECAP postupkom nakon koga se dobijaju zrna veličine od 250 nm [84].

Može se zaključiti da usitnjavanje mikrostrukture materijala na bazi titana primenom IPD postupaka dovodi do povećanja gustina dislokacija i značajno povećava vrednosti mikrotvrdoće, zatezne čvrstoće i napona tečenja, dok sa druge strane, dovodi do opadanja vrednosti izduženja pri lomu.

### 3.4.2. Modul elastičnosti sitnozrnih materijala na bazi titana

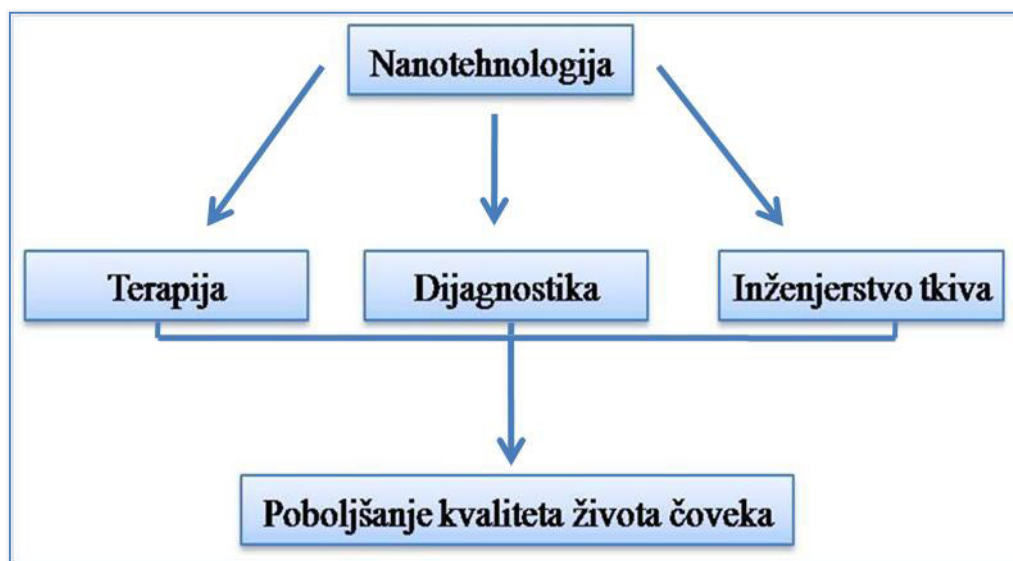
Mogućnost postizanja odgovarajuće vrednosti modula elastičnosti predstavlja ključno pitanje za razvoj novih biomaterijala na bazi titana. Ipak, koliki je direktan uticaj sitnozrne strukture na vrednost modula elastičnosti ostaje nejasno usled pojave faznih transformacija koje sprečavaju da se to odredi. Naime, bilo kakve promene koje se javljaju u kristalografskoj strukturi utiču na modul elastičnosti. Svaka pojava tokom usitnjavanja strukture kao što su: dislokacije, upražnjena mesta, neujednačene granice zrna, treba da smanje makroskopski modul elastičnosti, ali taj efekat može biti veoma slab. Kod legure Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr,  $\beta$  tipa modul elastičnosti se povećao sa 60 na 64 GPa nakon početnih faza UVP postupka, a nakon dodatne deformacije vrednost modula elastičnosti se vratila na 60 GPa [18]. Legura Ti-35Nb-3Zr-2Ta podvrgnuta ECAP postupku na 500 °C pokazuje vrednost modula elastičnosti od približno 59 GPa [64]. U leguri koja u svom sastavu ima niži sadržaj beta-stabilizujućih elemenata tokom IPD postupaka dolazi do formiranja čestica  $\alpha''$  i  $\omega$  faze [55]. Obe ove faze imaju veći modul elastičnosti nego gore pomenuta legura i njihov uticaj na smanjenje vrednosti modula elastičnosti je negativan. Vrednost modula elastičnosti Ti-15Mo legure nakon UVP postupka određena je primenom rezonantne ultrazvučne spektroskopije, RUS (*eng. resonant ultrasound spectroscopy, RUS*), [103]. U početnim fazama UVP postupka dolazi do porasta vrednosti modula elastičnosti, ali kako postupak odmiče i kako je primenjeno opterećenje sve veće, vrednost modula elastičnosti počinje da opada. Pokazano je da se modul elastičnosti u izvesnoj meri smanjuje sa povećanjem broja rotacija tokom UVP postupka, kao i da je modul elastičnosti veći u centru uzorka u poređenju sa ivicom uzorka za isti broj primenjenih rotacija [103]. Može se zaključiti da je kao posledica smanjenja veličine zrna od centra ka ivicama uzroka, do koje dolazi usled veće deformacije tokom UVP postupka, došlo do pada vrednosti modula elastičnosti legure titana [83,103].

### 3.4.3. Biokompatibilnost sitnozrnih materijala na bazi titana

Promene u mikrostrukturi implantnog materijala utiču i na površinsku adheziju ćelija, kao i na ćelijski odgovor na prisustvo implanta u ljudskom organizmu. Primenom *in vitro* metoda je proučavana adhezija ćelija osteoblasta na površini UFG Ti-13Nb-13Zr legure i rezultati su upoređeni sa CG Ti-13Nb-13Zr [104]. Rezultati su pokazali da nema značajne razlike u broju vezanih ćelija kada je u pitanju ova legura u UFG i CG stanju, međutim osteoblasti uzgajani na UFG materijalu pokazali su bolju adheziju u odnosu na CG materijal. Do povećanja adhezije ćelija osteoblasta na površini UFG Ti-13Nb-13Zr legure dolazi usled bolje površinske hidrofilitnosti legure. Tokom godina je razmatrana adhezija ćelija na površinu UFG cpTi dobijenog ECAP postupkom i upoređena je sa onom na površini konvencionalnog CG cpTi [105]. Pokazalo se da je broj ćelija na površini UFG cpTi koji je obrađen ECAP postupkom skoro tri puta veći nego na površini CG cpTi. Pored toga, pokazano je da usitnjena struktura materijala intenzivira vezivanje i širenje osteoblasta u početnim fazama razvoja usled uočavanja velikog broja citoplazmatskih nastavaka [105]. Poslednjih godina, intenzivno se radi na modifikaciji površine materijala na bazi titana i ispitivanju uticaja površinskih karakteristika na njihovu biokompatibilnost [106,107]. Tako je ispitivana adhezija osteoblasta na UFG cpTi, pre i nakon elektrohemijske modifikacije površine [106]. Ustanovljena je veća ćelijska aktivnost na elektrohemijski modifikovanoj površini u poređenju sa površinom sitnozrne strukture koja nije modifikovana. U cilju dobijanja adekvatnije Ti-Ni legure za primenu u medicini, legura je podvrgnuta UVP postupku sa različitim brojem rotacija [107]. Primećene su promene u debljini i poboljšanju stabilnosti pasivnog sloja formiranog na površini materijala nakon UVP postupka. Ispitivana je adhezija ćelija da bi se bolje razumeo uticaj UVP postupaka na biokompatibilnost Ti-Ni legure. Usitnjena mikrostruktura je dovela do pojave velikog broja površinski aktivnih mesta, a time i do intenzivnijeg rasta ćelija [107]. Ispitivanje adhezije osteoblasta i fibroblasta na površini UFG cpTi dobijenog UVP postupkom ukazalo je na prisustvo inicijalnog rasta i širenja osteoblasta [108]. Poboljšan ćelijski odgovor na površini UFG cpTi u odnosu na površinu CG cpTi je pripisan nanostrukturnim karakteristikama i visokoj hidrofilitnosti površine uslovljenom formiranjem oksidnog sloja na površini uzorka. Takođe, *in vivo* ispitivanja na belim zečevima u koje su bili ugrađeni implantni sitnozrne strukture dobijeni IPD postupkom pokazala su da nema značajnog poboljšanja biokompatibilnosti u odnosu na implante krupnozrne strukture [109]. Međutim, mehanička svojstva koja se dobijaju obradom materijala na bazi titana IPD postupkom, bez gubitka biokompatibilnosti, sugerišu da je ovaj način dobijanja implanata nešto što bi trebalo što više razvijati u budućnosti.

#### 4. POVRŠINSKA NANOSTRUKTURNA MODIFIKACIJA MATERIJALA NA BAZI TITANA

Nanotehnologija je definisana kao disciplina koja ima za cilj razumevanje svojstava i primene struktura, uređaja i sistema čije su dimenzije manje od 100 nm [110, 111]. Nanotehnologija u medicini se može koristiti za proizvodnju uređaja, konstrukcija i materijala koji pozitivno utiču na zdravlje ljudi. Neke od primena nanotehnologije u medicini prikazane su na slici 4.1.



Slika 4.1 Primena nanotehnologije u medicini <sup>[111]</sup>

Inovativne primene nanotehnologije u medicinskoj terapiji se ogledaju i u korišćenju nanočestica za isporuku antibiotika ili vakcine, proizvodnji hirurških alata i materijala za zamenu kostiju ili stentova sa nanostrukturnim oksidnim slojem na površini [110]. Važna primena nanotehnologije u medicini je svakako proizvodnja uređaja čije su dimenzije na nanometarskom nivou, a koji bi se mogli koristiti za ciljanu isporuku lekova na određeno mesto ili kao detektor za rane faze bolesti [112]. Druga značajna primena nanotehnologije u medicini jeste proizvodnja biomaterijala, koji se koriste u izradi ortopedskih i zubnih implanata. Nanotehnologije se mogu koristiti za formiranje nanostrukturnih površina implanta, koji pokazuju nespecifičnu adsorpciju proteina i mogu povećati biokompatibilnost materijala u ljudskom organizmu [113]. Jedan od načina da se proizvede nanostrukturna površina implanta jeste formiranje oksidnog sloja sastavljenog od nanotuba, upotrebom različitih metoda modifikacije površine. Da bi se dobio sloj nanotuba na bazi TiO<sub>2</sub> [114,115], mogu se koristiti sol-gel tehnika [116], hidrotermalni tretman [117,118] i elektrohemijaska anodizacija [119]. Ovako formirane nanotube su specifično strukturirane nanočestice definisanih geometrija sa nanometarskom debljinom zida i velikim odnosom dužine i prečnika.

#### 4.1. POSTUPCI NANOSTRUKTURNE MODIFIKACIJE POVRŠINE

Ponašanje biomaterijala u ljudskom organizmu zavisi od njegove biokompatibilnosti i površinskih svojstava. Iz tog razloga, biomaterijali često zahtevaju modifikaciju površine u cilju optimizovanja svojstava implanata i povećanja njihove bioaktivnosti pri povezivanju sa prirodnim okolnim tkivom. Postoje različiti postupci koji se mogu koristiti sa ciljem modifikacije površine metalnih biomaterijala (uključujući i dovodenje materijala do sitnozrne strukture) i koji dovode do poboljšanja njihovih svojstava u poređenju sa konvencionalno izrađenim implantima. U ovom poglavlju će biti razmatrani postupci nanostrukturne modifikacije površine materijala na bazi titana, koji dovode do formiranja površinske morfologije reda veličina od nekoliko nanometara, povećanja hrapavosti, promene topografije površine sa mikro na nano nivo veličine. Ove metode se mogu svrstati u četiri kategorije [19]:

- Mehaničke
- Fizičke
- Biohemijske
- Hemijske.

Prvenstvena potreba za površinskim nanostrukturnim modifikacijama kod materijala na bazi titana, osim zbog boljeg i bržeg povezivanja sa koštanim tkivom [120], jeste i zbog poboljšanja stepena oseintegracije, biokompatibilnosti, kao i otpornosti prema koroziji i habanju.

##### 4.1.1. Mehaničke metode

Mehaničke metode, u koje se ubrajaju postupci poliranja i trenja ili mašinske obrade, se koriste za dobijanje površine određene hrapavosti [121], kao što je prikazano u tabeli T4.1. Površine biomaterijala na nivou veličine mikrona ne pokazuju savršeno uklapanje morfologije i mehaničkih svojstava sa koštanim tkivom, što može dovesti do otkaza implanata usled nedovoljne adhezije, strukturnog gubitka kosti, ili loma implanta. Glavni cilj površinske mehaničke modifikacije je dobijanje specifične topografije, očišćene ili hrapave površine, što može dovesti do poboljšanja adhezije okolnog tkiva, usled povećanja kontaktne površine [122].

Tabela T4.1 Nanostrukturne mehaničke metode za modifikaciju površine <sup>[2]</sup>

Mehanička metoda	Nanostrukturni površinski sloj	Svojstva površinskog sloja
Poliranje Mašinska obrada Peskiranje Brušenje	Hrapava ili glatka površina	Formiranje specifične topografije površine Čista i hrapava površina Poboljšanje adhezije okolnog koštanog tkiva
Tretman trenjem	Formiranje nanostrukturnog površinskog sloja	Formiranje strukture nanometarske veličine Veća hidrofilitnost Hrapava morfologija Poboljšanje zateznih svojstava i tvrdoće površine materijala

Kako bi se postigla modifikacija površine i promena svojstava materijala kod mehaničkih metoda se primenjuju spoljašnje sile. Kod metalnih materijala, mašinska modifikacija površine obično dovodi do promena kao što su: povećanje tvrdoće površine, stvaranje promene hrapavosti površine i povećanje reaktivnosti metala [2,121].

#### 4.1.2. Fizičke metode

Metode fizičke modifikacije površine uključuju postupke kao što su termičko raspršivanje, fizičko taloženje iz parne faze, implantiranje jona na površinu materijala i plazma depoziciju, tokom kojih nema hemijskih reakcija. Površinski modifikovani sloj dobijen fizičkim metodama na materijalima na bazi titana nastaje kao posledica toplotne, kinetičke ili električne energije. Neke od ovih metoda i svojstva formiranih površinskih slojeva prikazani su u tabeli T4.2 [123].

Tabela T4.2 Nanostrukturne fizičke metode za modifikaciju površine <sup>[123]</sup>

Fizička metoda	Nanostrukturni površinski sloj	Svojstva površinskog sloja
<b>Termičko raspršivanje</b>	Prevlaka od $\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , debljine od 30 do 200 $\mu\text{m}$	Poboljšanje otpornosti prema koroziji i habanju i poboljšanje bioloških svojstava
<b>Fizičko taloženje iz parne faze</b>	Površinski sloj TiN, TiC, TiCN ili C debljine od 1 $\mu\text{m}$	Poboljšanje otpornosti prema koroziji i habanju i poboljšanje biokompatibilnosti
<b>Implantiranje i taloženje jona</b>	Površinski modifikovani sloj debljine od 10 nm ili deblji sloj od 1 $\mu\text{m}$	Modifikovanje hemijskog sastava površine. Poboljšanje korozione otpornosti, otpornosti prema habanju i poboljšanje biokompatibilnosti

#### 4.1.3. Biohemijske metode

Biohemijske metode [124] predstavljaju dodavanje ili vezivanje specifičnih biomolekula na površinu implanta. Postupci se zasnivaju na taloženju supstanci na površini implanta, na primer elektromagnetnim taloženjem, uranjanjem materijala u simulirane telesne tečnosti ili adsorpcijom proteina [124,125]. Biomehanički odgovor implanta zavisi od svojstva površine, pre svega njenog hemijskog sastava i hrapavosti. Molekuli adsorbovani na površinu materijala biohemijskim metodama su prisutni u ćelijskim membranama ili ekstra-ćelijskom matriksu. Molekuli koji se najčešće koriste u biohemijskim metodama su proteini i peptidi, a najčešće je to Arg-Gli-Asp (RGD) aminokiselinska sekvenca [125,126].

Postoje tri glavne biohemijske metode za modifikaciju površine metalnih biomaterijala:

- Fizičko-hemijska adsorpcija
- Kovalentno vezivanje biomolekula na površini
- Dodavanje peptida na površinu materijala preko nosača molekula

**Fizičko-hemijska adsorpcija** molekula na površinu se izvodi uranjanjem uzorka u bioaktivni rastvor koji sadrži peptid. Osnovni nedostatak ove metode je nemogućnost kontrole otpuštanja peptida. **Kovalentno vezivanje biomolekula** za površinu materijala fokusirano je na povećanje broja reaktivnih -OH grupa. Međutim, i ova biohemijska metoda ne omogućava kontrolu gustine peptida na površini materijala, što može uticati na odgovor okolnog koštanog tkiva na implant. **Dodavanje peptida** preko molekula nosača omogućava kontrolu količine peptida koji se koristi za oblaganje površine materijala.

#### 4.1.4. Hemijske metode

Hemijske metode za modifikaciju površine materijala upotrebljavaju se u cilju poboljšanja biokompatibilnosti, korozione otpornosti, otpornosti prema habanju i uklanjanja kontaminacije [123]. Neke od najčešće korišćenih hemijskih metoda su hemijski tretmani, elektrohemijski tretmani, odnosno elektrohemijska anodizacija (anodna oksidacija), sol-gel postupak i hemijsko taloženje iz parne faze [116-119]. Hemijski tretmani materijala na bazi titana predstavljaju reakcije površine materijala i rastvora u kome je materijal izložen. Materijali se tretiraju kiselim rastvorom, alkalnim rastvorom ili vodonik peroksidom, kao i toplotom ili tretmanima pasivacije. Kod većine hemijskih metoda reakcija se dešava između površine uzorka i rastvora. Iz tog razloga se hemijske metode modifikacije površine koriste u cilju uklanjanja površinskih oksida i kontaminacije površine materijala što utiče na poboljšanje biokompatibilnosti. Sol-gel metoda se izvodi nanošenjem keramičkih premaza debljine manje od 10  $\mu\text{m}$  na površinu materijala. Sol-gel metoda obezbeđuje bolju kontrolu hemijskog sastava, mikrostrukture i homogenosti nanetog sloja u poređenju sa konvencionalnim hemijskim metodama modifikacije površine [2]. Primenom sol-gel metode kod materijala na bazi titana za primenu u medicini dobijaju se površinski modifikovani slojevi, kao što je titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) ili kalcijum fosfat (CaP) [2]. Hemijsko taloženje iz parne faze je postupak koji uključuje hemijske reakcije između hemikalija u gasnoj fazi i površine materijala, što dovodi do taloženja neisparljivog jedinjenja na površini [123]. Neke od ovih metoda i svojstva nastalih površinskih slojeva prikazani su u tabeli T4.3.

Tabela T4.3 Nanostrukturne hemijske metode za modifikaciju površine <sup>[123]</sup>

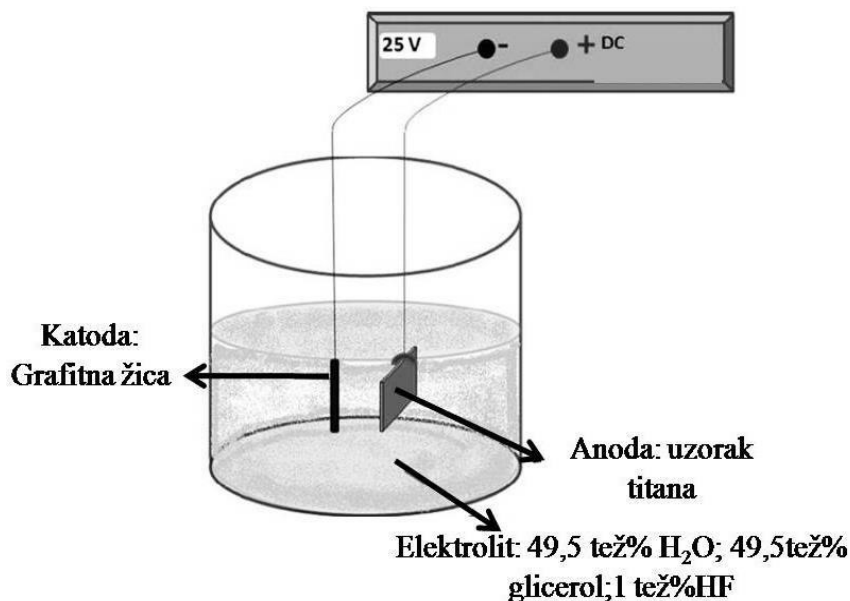
Hemijska metoda	Nanostrukturni površinski sloj	Svojstva površinskog sloja
<b>Tretman kiselinom</b>	Površinski oksidni sloj debljine manje od 10 nm	Uklanjanje kontaminacije
<b>Alkalni tretman</b>	Sloj na bazi natrijuma debljine oko 1 $\mu\text{m}$	Poboljšanje biokompatibilnosti, bioaktivnosti
<b>Sol-gel postupak</b>	Površinski sloj, kao što su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ili $\text{TiO}_2$ debljine oko 10 $\mu\text{m}$	Poboljšanje biokompatibilnosti, bioaktivnosti
<b>Hemijsko taloženje iz parne faze</b>	Površinski sloj TiN, TiC, TiCN ili C debljine od 1 $\mu\text{m}$	Poboljšanje korozione otpornosti, otpornosti prema habanju i kompatibilnosti
<b>Elektrohemijska anodizacija (Anodna oksidacija)</b>	Formiranje nanostrukturnog oksidnog sloja sastavljenog od nanotuba na bazi $\text{TiO}_2$ debljine od 10 nm do 40 $\mu\text{m}$	Formiranje specifične topografije površine, poboljšanje korozione otpornosti, biokompatibilnosti, bioaktivnost, smanjenje vrednosti površinskog modula



## 4.2. ELEKTROHEMIJSKA ANODIZACIJA

Postupak elektrohemijske anodizacije je metoda modifikacije površine koja se koristi u slučaju velikog broja metalnih materijala, ali se anodizacija može primeniti i kod materijala na bazi titana kako bi se dobila nanostrukturalna površina. Oprema za elektrohemijsku anodizaciju se sastoji od ćelije sa dve ili tri elektrode: materijala na bazi titana kao anode, odnosno radne elektrode, platine ili nekog drugog inertnog materijala kao katode, a kada ćelija ima tri elektrode, koristi se i referentna elektroda, koja može biti na primer Ag/AgCl [127]. Elektrohemijska ćelija se sastoji od jednog izvora napajanja. Prednost postupka elektrohemijske anodizacije je mogućnost da se nanostrukturalni oksidni sloj formira u direktnoj vezi sa supstratom. Pored toga, postupak elektrohemijske anodizacije se može koristiti za velike i različite oblike supstrata (to je slučaj sa implantima) [128]. Nedostatak postupka elektrohemijske anodizacije je skupa oprema, koja je neophodna kod veoma komplikovanih oblika implanata kod kojih je neophodno modifikovati površinu [128].

U većini slučajeva, elektrohemijska modifikacija površine se izvodi spajanjem metalnog implanta sa pozitivnim polom električnog kola, nakon čega sledi njegovo uranjanje u rastvor, koji sadrži jonsku supstancu ili oksidante. Ova metodologija može dovesti do taloženja ili ugradnje nekih jona na površini biomaterijala uz mogućnost promene svojstava površine [129]. Elektrohemijska modifikacija površine je u početku galvanostatski proces sa konstantnom gustinom struje dok sistem ne dostigne željeni napon, nakon čega se proces nastavlja na istom naponu tokom određenog vremena. *Portan i saradnici* [127] formirali su nanostrukturalne oksidne slojeve sastavljene od TiO<sub>2</sub> nanotuba primenom postupka elektrohemijske anodizacije u rastvoru 1 tež.% fluorovodonične kiseline na 25 V u trajanju od 8 h. Šematski prikaz aparature za ovu elektrohemijsku anodizaciju prikazan je na slici 4.2.



Slika 4.2 Uobičajena aparatura za površinsku elektrohemijsku modifikaciju <sup>[127]</sup>

Kao rezultat elektrohemijske anodizacije dobija se nanostrukturalni oksidni sloj sastavljen od nanotuba. Morfologija i struktura dobijenog nanostrukturalnog oksidnog sloja zavisi od karakteristika supstrata, sastava elektrolita i parametara postupka elektrohemijske anodizacije. Elektrohemijska anodizacija u optimizovanim uslovima je efikasan i ekonomičan pristup sintezi nanotubularnog oksidnog sloja na površini biomaterijala [130,131]. Najznačajnija prednost postupka elektrohemijske anodizacije je stvaranje homogenog nanotubularnog oksidnog sloja. Oblik nanotubularnog oksidnog sloja i prečnik, dužina i debljina nanotuba mogu se kontrolisati pomoću

parametara elektrohemijske anodizacije [20-22]. TiO<sub>2</sub> nanotube različitih prečnika (od 15 nm do 300 nm) i različitih dužina se mogu formirati tokom postupka elektrohemijske anodizacije titana ili legura titana.

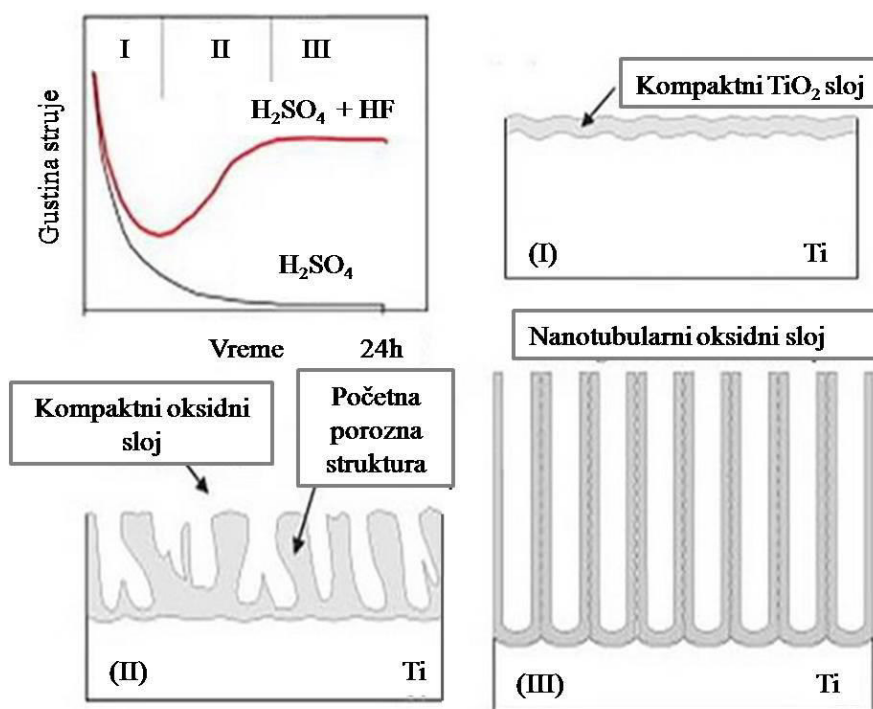
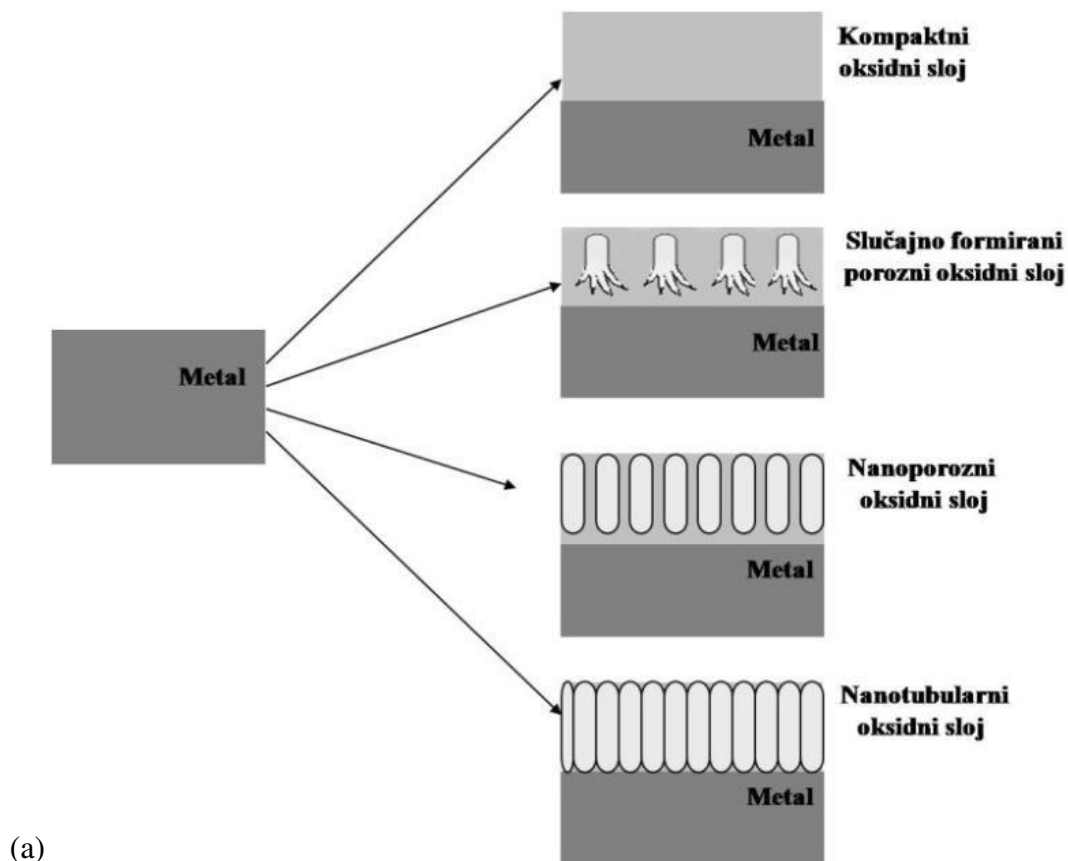
Primenom elektrohemijske anodizacije TiO<sub>2</sub> nanotube se formiraju na svim legurama titana, koje sadrže prelazne metale, kao što su Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V i Ti-Zr legure sa različitim koncentracijama Zr ili na drugim legurama koje su razvijene ili testirane za biomedicinsku primenu. TiO<sub>2</sub> nanotube različitih dimenzija, koje su otvorene na vrhu i zatvorene na dnu, mogu se formirati variranjem parametara elektrohemijske anodizacije, kao što su: gustina struje, elektrolit, vreme ili napon [19]. Pored toga, veličina i oblik nanotuba, kao i morfologija nanostrukturne površine mogu se unapred definisati i sintetisati primenom odgovarajućih parametara elektrohemijske anodizacije.

Jednu od prvih studija o postupku elektrohemijske anodizacije kao metode pogodne za formiranje samo-organizovanih TiO<sub>2</sub> nanotuba na površini implanta na bazi titana uradili su *Dezfuli i saradnici* [132]. Nakon toga, *Zvilling i saradnici* [18] su pokazali da je postupak elektrohemijske anodizacije u elektrolitu koji sadrži fluoridne jone efikasna metoda za dobijanje nanostrukturnog oksidnog sloja na titanu i Ti-6Al-4V leguri. Oni su varirali uslove postupka elektrohemijske anodizacije i konačno zaključili da se nanotubularni oksidni sloj formira pri naponu od 5 V i 10 V, u roku od 20 minuta. Nakon elektrohemijske anodizacije, sastav formiranog nanotubularnog oksidnog sloja je u skladu sa odnosom sastava legure i legirajućih elemenata [134,135].

Na primer, nanotubularni oksidni sloj formiran na Ti-Al legurama se sastoji od TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a u slučaju Ti-6Al-7Nb legure površinski sloj se sastoji od TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [136]. Procentualni sastav ovih oksida na površini materijala odgovara procentu Ti, Al i Nb elementima u sastavu osnovne legure, odnosno supstrata. Pokazano je da je hemijski sastav elektropolirane površine Ti-13Nb-13Zr legure (Ti / Zr / Nb = 4,0:0,55:1) sličan sastavu površine osnovne legure (Ti / Zr / Nb = 5,6:1:1), ali i da je sadržaj titana i cirkonijuma nakon elektropoliranja smanjen [136]. Hemijski sastav površinskog oksidnog sloja formiranog elektrohemijском anodizacijom pri potencijalu od 100 V (Ti / Zr / Nb = 12,6: 1:1) je sličan prirodnom oksidnom sloju formiranom tokom izlaganja vazduhu, kod iste legure (Ti / Zr / Nb = 12,7:1,2:1) [137]. Ovakvi oksidi formirani na površini sastavljeni su uglavnom od smeše TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, i Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sa malom količinom TiO i Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

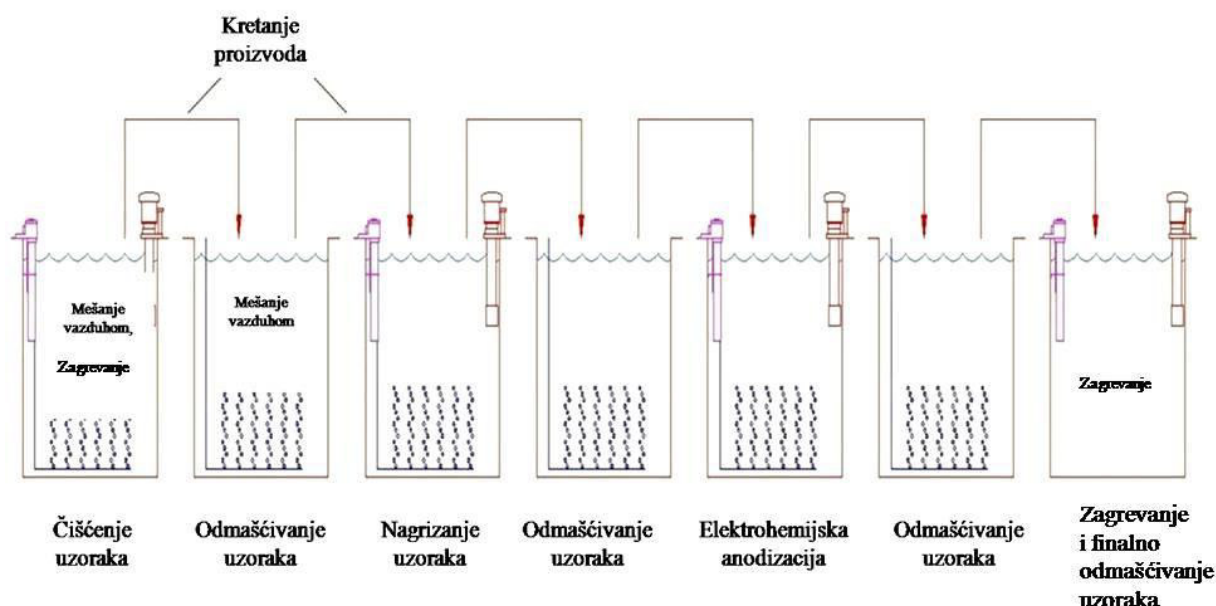
Mnogi autori su objasnili proces formiranja nanotubularnog oksidnog sloja i njegovu povezanost sa parametrima postupka elektrohemijske anodizacije [138, 139, 140]. Predstavljen je mehanizam u kome dolazi do smanjenja gustine struje usled stvaranja kompaktnog oksidnog filma. U sledećoj fazi formira se slučajni nanoporozni oksidni sloj i površina se povećava usled povećanja gustine struje. Tokom druge faze nanoporozni oksidni sloj se postepeno rastvara dok sloj sa formiranim nanotubama raste. U poslednjoj fazi, gustina struje postiže stabilnu vrednost, čime je potvrđeno da se formira nanotubularni oksidni sloj, slika 4.3.

Ovakav mehanizam formiranja nanotubularnog oksidnog sloja ukazuje da nanotube rastu sa povećanjem vremena elektrohemijske anodizacije. Štaviše, nanotube mogu da rastu različitim brzinama, jer dolazi do „takmičenja za struju“ [140], i zbog toga u nanotubularnom oksidnom sloju formirane nanotube imaju različite dimenzije. Kada je rastvaranje nanoporozne strukture završeno, i ako je metalni materijal uklonjen iz rastvora na vreme, može se formirati nanotubularni oksidni sloj.



Slika 4.3 Šematski prikaz (a) izgleda nanostrukturnih oksidnih slojeva formiranih na površini materijala na bazi titana<sup>[141]</sup> i (b) formiranje nanotubularnog oksidnog sloja<sup>[139]</sup>

Tehnologija koja se koristi za zamenu tankog prirodnog oksidnog sloja, koji se formira na površini implanta izrađenog od materijala na bazi titana usled izlaganja vazduhu, debelom oksidnom prevlakom danas se dopunjuje istraživanjima i široko koristi u proizvodnji dentalnih i ortopedskih implantata. *DOTIZE*® tehnologija razvijena od strane kompanije *DOT America* jedna je od prvih postupaka elektrohemijske anodizacije koji se primenjuje u industriji metalnih biomaterijala. Pomoću *DOTIZE*® tehnologije dobija se oksidni sloj maksimalne debljine od 5  $\mu\text{m}$ , što dovodi do nanoporoznosti površine implanta i bolje biokompatibilnosti, povećane otpornosti prema koroziji i habanju i nema značajnih promena u dimenzijama materijala na bazi titana [142]. Pored toga, razvijen je i *Nobel Biocare*® komercijalni implant sa anodizovanom površinom koji se često koristi u kliničkim ispitivanjima [143, 144]. Jedan od mogućih sistema za elektrohemijsku anodizaciju titana u proizvodnji medicinskih uređaja sastoji se od nekoliko opštih koraka, kao što je prikazano na slici 4.4 [145]. Prvo, uzorci se stavljaju u rezervoar za čišćenje nakon čega se ispiraju. Nakon toga, uzorci se ubacuju u odabrani rastvor određeno vreme koje zavisi od agresivnosti rastvora i zatim dodatno dobro ispiraju. Postupak elektrohemijske anodizacije zahteva prisustvo napona i struje, pri čemu trajanje postupka može biti duže ako postoje nepravilnosti u geometriji implanta koje su manje dostupne za rastvor. Nakon završetka postupka, uzorci se uklanjaju i ispiraju.



Slika 4.4 Elektrohemijska anodizacija u industrijskim uslovima <sup>[145]</sup>

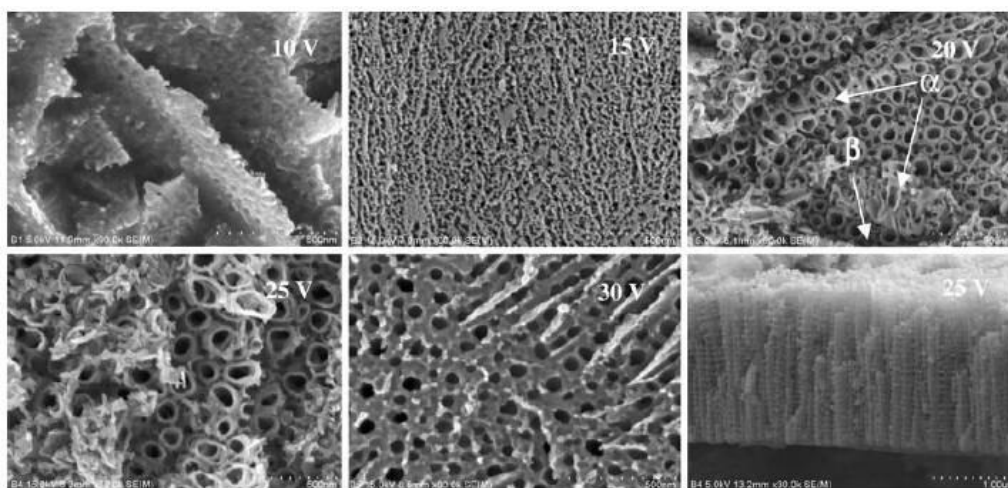
### 4.3. UTICAJ PARAMETARA POSTUPKA ELEKTROHEMIJSKE ANODIZACIJE NA MORFOLOGIJU NANOSTRUKTURNE POVRŠINE

#### 4.3.1. Uticaj elektrolita

Najčešće korišćeni elektroliti u elektrohemijskoj anodizaciji materijala na bazi titana su jake kiseline, kao što su  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HF}$ , prisutne u obliku vodenog kiselog rastvora koji sadrži fluoridne ( $\text{F}^-$ ) jone, vodenog puferisanog rastvora ili elektrolita koji sadrži  $\text{F}^-$  jone sa ili bez prisustva vode [19]. Vrsta elektrolita i gustina struje, koji se primenjuju tokom postupka elektrohemijske anodizacije, mogu uticati na morfologiju površine, hemijski sastav i kristalnu strukturu formiranih oksidnih slojeva [23]. Kada se kao elektrolit koriste jake kiseline dolazi do rastvaranja oksidnog sloja. Rastvaranje oksidnog sloja stvara mikro ili nano pore na površini materijala. Da bi došlo do formiranja nanotubularnog oksidnog sloja poželjno je prisustvo  $\text{F}^-$  jona u elektrolitu [146]. Osnovna karakteristika prisustva  $\text{F}^-$  jona u elektrolitu je mogućnost formiranja rastvorljivog metal-fluorid kompleksa. Metal-fluorid kompleks pomaže u sprečavanju formiranja slojeva metalnih oksida ( $\text{MOx}$ ) na dnu nanotuba, ali takođe dovodi i do blagog ali stabilnog hemijskog rastvaranja  $\text{MOx}$ . Drugi važan faktor je da su  $\text{F}^-$  joni veoma mali i da se mogu takmičiti sa migracijom  $\text{O}_2^-$  kroz oksidni sloj.  $\text{F}^-$  joni mogu migrirati kroz oksidni sloj brzinom koja je dva puta veća od brzine migracije  $\text{O}_2^-$  jona, što dovodi do formiranja sloja fluorida na kontaktu između supstrata i oksida [146]. Kada se elektrohemijaska anodizacija izvodi u rastvoru kisele pH vrednosti, većina  $\text{F}^-$  jona je u  $\text{HF}$  obliku, tada je prečnik formiranih  $\text{TiO}_2$  nanotuba između 15 nm i 140 nm [19]. Niske koncentracije jona fluorida u elektrolitu, manje od 0,05 mas. %, dovode do formiranja stabilnog oksidnog sloja. Suprotno tome, visoka koncentracija fluoridnih jona, oko 1 mas. % ne dovodi do formiranja oksidnog sloja zbog direktne reakcije između  $\text{Ti}^{4+}$  i fluoridnog jona. Srednje koncentracije fluoridnih jona dovode do formiranja nanoporozne strukture i nanotubularnog oksidnog sloja [138]. Nanotube su duže kada se formiraju u alkalnoj sredini u poređenju sa nanotubama formiranim u elektrolitima sa nižim vrednostima pH [147]. Osim toga, uočeno je i da blago kisela pH vrednost utiče na formiranje dugih i glatkih cevi [148]. Hidrofilna vrednost kontaktne površine između implanta i okolnog tkiva u ljudskom organizmu je ključan faktor kada je u pitanju ćelijska adhezija, a oksidni slojevi u čijoj osnovi je titan su hidrofobniji od drugih oksidnih slojeva. *Wan i saradnici* [149] su pokazali da je nanotube prečnika od 20 nm do 160 nm moguće dobiti u organskom elektrolitu, koji ima određenu količinu kiseonika u odnosu na vodeni rastvor pri potencijalu koji varira između 30 V i 120 V. Nanotubularni oksidni sloj formiran na titanu i legurama titana ima debljinu od nekoliko stotina nanometara do nekoliko mikrometara u zavisnosti od parametara elektrohemijske anodizacije [148,150-152]. Pokazano je da formiranje nanotubularnog oksidnog sloja na površini materijala na bazi titana debljine od 4,4  $\mu\text{m}$  moguće postići uz pomoć elektrohemijske anodizacije u  $\text{NaF}$  ili  $\text{KF}$  elektrolitima [148], dok korišćenje etanola u prisustvu  $\text{HF}$  dovodi do formiranja nanotubularnog oksidnog sloja debljine 2,3  $\mu\text{m}$  [150]. Fluoridni rastvori pri pH vrednosti 7 stvaraju nanotubularne oksidne slojeve čija debljina može dostići vrednost od 2,5  $\mu\text{m}$  [151]. Takođe, *Aquirre i saradnici* [153] su utvrdili da nanotubularni oksidni sloj može imati debljinu od približno 0,5  $\mu\text{m}$  u  $\text{HF}$  elektrolitu, dok je u prisustvu soli fluorida, kao što su  $\text{NaF}$  ili  $\text{NH}_4\text{F}$ , debljina nanotubularnog oksidnog sloja udvostručena.

### 4.3.2. Uticaj potencijala i gustine struje

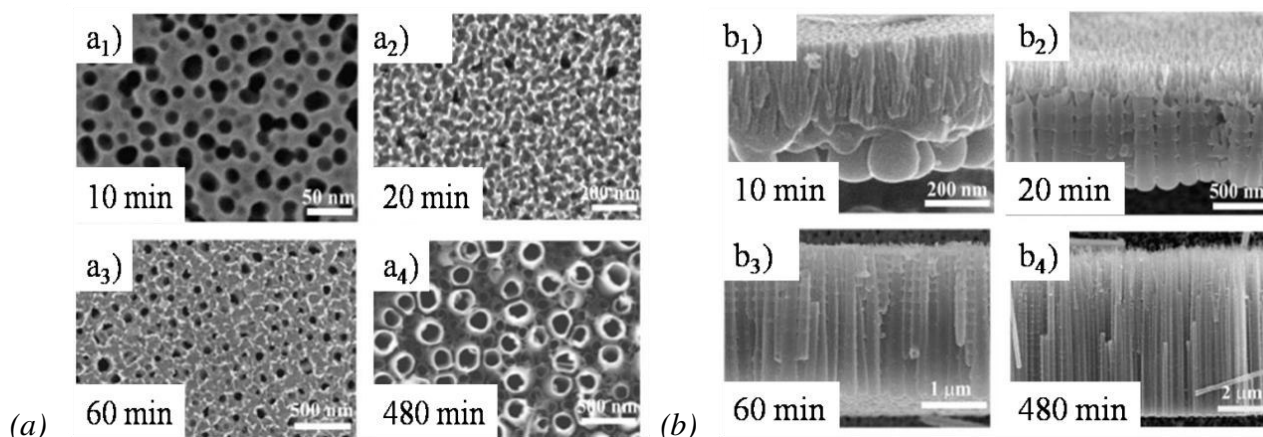
Potencijal i gustina struje, koji se primenjuju tokom postupka elektrohemijske anodizacije, mogu da variraju u širokom opsegu vrednosti [154]. Potencijal polarizacije može varirati između nekoliko volti pa sve do 250 V u zavisnosti od željenih morfoloških karakteristika nanotubularnog oksidnog sloja. Generalno, niži potencijal (1-130 V) dovodi do formiranja glatkog, amornog i oksidnog sloja debljine u rasponu od 3 nm do 100 nm [154]. Nasuprot tome, visoki potencijali (100-250 V) u kombinaciji sa većom gustinom struje, dovode do formiranja oksidnog sloja čija debljina varira od nekoliko desetina do nekoliko stotina mikrometara. Elektrohemijska anodizacija površine Ti-13Nb-13Zr legure pri nižem potencijalu (10 V) uslovljava formiranje sunderasto-poroznog oksidnog sloja sa veličinama pora u opsegu od 10 do 20 nm. Pri višem potencijalu (40 V) dobijen je porozni oksidni sloj sa veličinom pora u opsegu od 50 do 100 nm. Hemijska analiza površine anodizovane Ti-13Nb-13Zr legure pokazala je da je nanotubularni oksidni sloj sastavljen od tri konstitutivna elementa legure [155]. Prema tome, može se verovati da nanotube formirane na leguri mogu doprineti postizanju poboljšanih mehaničkih svojstava uz poboljšanu adheziju na površini supstrata. Primenjeni napon i vreme anodizacije takođe utiču na oblik formiranih nanotuba [156,157]. Na primer, u elektrolitu bez vode, koji se sastoji od sirćetne kiseline i  $\text{NH}_4\text{F}$ , u uslovima niskog potencijala, prečnik formiranih nanotuba je oko 20 nm i sa povećanjem potencijala raste do maksimalne veličine prečnika od 100 nm [158]. Srednje povećanje debljine oksidnog sloja na površini legure Ti-13Nb-13Zr je  $3\text{-}4\text{ nmV}^{-1}$ , dok pri nižim naponima debljina oksidnog sloja ne prelazi 300 nm [24]. Povećanje napona na 140 V uzrokuje povećanje debljine oksidnog sloja na više od  $1\text{ }\mu\text{m}$  [24], dok povećanje napona od 10 V do 25 V dovodi do povećanja prečnika pora od 30 nm do 150 nm. Međutim, pokazano je i da nanotubularni oksidni sloj može biti oštećen pri naponu od 30 V [159]. Prečnik nanotuba se linearno povećava sa povećanjem napona, nezavisno od trajanja elektrohemijske anodizacije i pri konstantnoj vrednosti pH [134]. *Saji i saradnici* [137] su pokazali da prečnici nanotuba mogu da variraju u opsegu od 25 nm do 110 nm. Prosečne vrednosti najmanjih i najvećih prečnika nanotuba povećavaju se sa 25 nm i 60 nm na 40 nm i 110 nm, redom, kada se potencijal povećava sa 10 V na 25 V, slika 4.5.



Slika 4.5 Morfologija nanostrukturne površine formirane na Ti-13Nb-13Zr leguri primenom elektrohemijske anodizacije pri različitom potencijalu [137]

### 4.3.3. Uticaj dužine trajanja elektrohemijske anodizacije

Procenjeno je da je minimalno vreme potrebno za formiranje nanotubularnog oksidnog sloja na površini materijala na bazi titana između 30 minuta i 120 minuta [159]. Dužina trajanja postupka elektrohemijske anodizacije takođe utiče na debljinu nanotubularnog oksidnog sloja, odnosno dužinu obrazovanih nanotuba, i to tako što produženje vremena trajanja elektrohemijske anodizacije dovodi do povećanja debljine formiranog nanostrukturnog oksidnog sloja [19]. Na slici 4.6 predstavljena je morfologija nanostrukturne površine formirane na Ti-45Nb leguri tokom različitog vremena trajanja elektrohemijske anodizacije.



Slika 4.6 Izgled (a) morfologije nanostrukturne površine i (b) dužine nanotuba nakon elektrohemijske anodizacije od 10 min, 20 min, 60 min i 480 min <sup>[160]</sup>

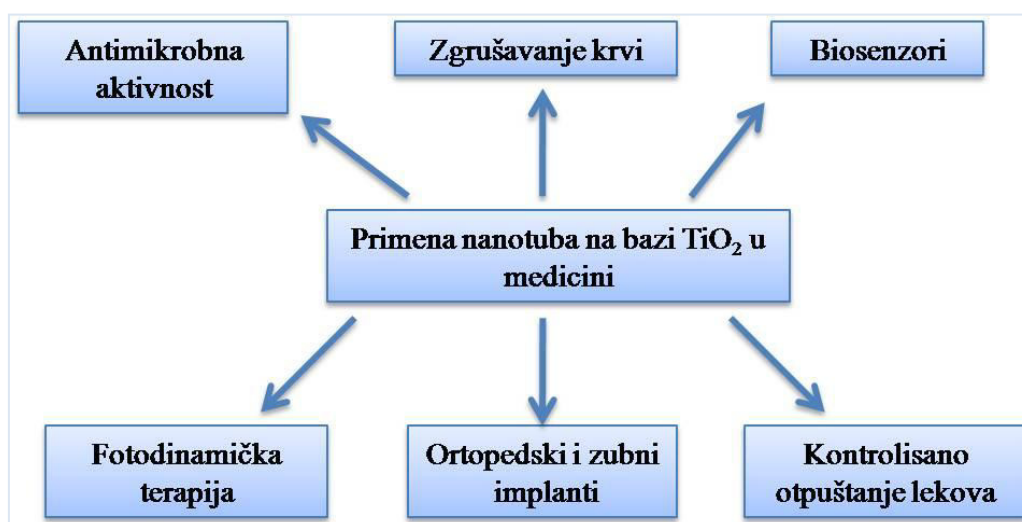
Međutim, ako se ista površina podvrgne duži vremenski period elektrohemijskoj anodizaciji, zidovi nanotuba postaju izuzetno tanki [23]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da produženje vremena elektrohemijske anodizacije u rasponu od 0,5 h do 1 h ima mali uticaj na dimenzije nanotuba, uglavnom povećavajući njihovu dužinu [159]. Sloj TiO<sub>2</sub> nanotuba, koji ima maksimalnu debljinu od 1 μm, formiran je u kiselom elektrolitu, koji se sastoji od soli fluorida pri primenjenom naponu od 20 V [161]. *Beranek i saradnici* [162] su pokazali da se primenom optimalnog napona od 20 V i vremena trajanja elektrohemijske anodizacije od 12 h u elektrolitu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> može postići maksimalna dužina TiO<sub>2</sub> nanotuba od 500 nm. Sa druge strane, TiO<sub>2</sub> nanotube prečnika od 70 nm do 100 nm mogu se formirati za manje od 2 h kada se elektrohemijska anodizacija odvija u elektrolitu koji se sastoji od HF na primenjenom naponu od 20 V [163,164].

Zaključak koji se može izvesti o uticaju parametara elektrohemijske anodizacije na morfologiju nanostrukturne površine materijala na bazi titana, jeste da se ni jedan parametar anodizacije ne može posmatrati zasebno, već da morfologija površine i dimenzije formiranih nanotuba zavise od zajedničkog uticaja svih gore pomenutih parametara postupka.

Literaturnim pregledom je ustanovljeno da uticaj vremena elektrohemijske anodizacije na morfologiju i svojstva nanostrukturne površine formirane kod materijala na bazi titana sa sitnoznom strukturom još uvek nije dovoljno ispitan. Pored toga, ustanovljeno je da se analiza uticaja vremena elektrohemijske anodizacije od 90 minuta na morfologiju i svojstva nanostrukturnih oksidnih slojeva formiranih na površini materijala na bazi titana veoma retko pominje ili se uopšte ne pominje u literaturi. Ovo su bile osnove za odabir vremena elektrohemijske anodizacije kao parametra koji će biti variran u eksperimentalnom postupku, a pored toga kao parametri odabrani su potencijal od 25 V i H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0,5 mas.% NaF kao elektrolit.

## 5. PRIMENA I KARAKTERISTIKE NANOSTRUKTURNE POVRŠINE MATERIJALA NA BAZI TITANA

Nanotube na bazi  $\text{TiO}_2$  mogu ostvariti različitu primenu u medicini zbog njihove hemijske stabilnosti, biokompatibilnosti i netoksičnih svojstava u ljudskom organizmu [165]. Neke od primena nanotuba u medicini navedene su na slici 5.1.



Slika 5.1 Primena nanotuba na bazi  $\text{TiO}_2$  u medicini

Nanotubularni oksidni sloj formiran elektrohemijom na materijalima na bazi titana može se koristiti za efikasniju i tačniju isporuku leka u odnosu na konvencionalne metode isporuke [23]. Prisustvo nanotuba dovodi do povećanja količine vezanog leka na maksimum i produženog oslobađanja leka [166], ali morfologija nanotuba formiranih na površini supstrata utiče na količinu isporučenog leka. Na primer, nanotubularni oksidni sloj sa razmakom od 10-20 nm između nanotuba dovodi do povećanja kapacitivnosti površine [167]. Yao i saradnici [168] su ispitivali upotrebu nanotubularnog oksidnog sloja koji je formiran na površini titana kao sistema za isporuku leka. Zaključili su da bi se sistem sa penicilinom mogao uspešno koristiti za oslobađanje leka i poboljšanje adhezije kostiju. Popat i saradnici [169] su istraživali isporuku antibiotika gentamicina iz nanotubularnog oksidnog sloja koji je formiran na površini implanta i zaključili da ovaj način primene leka dovodi do značajnog smanjenja mogućnosti za pojavu infekcije nakon implantacije biomaterijala u živi organizam.

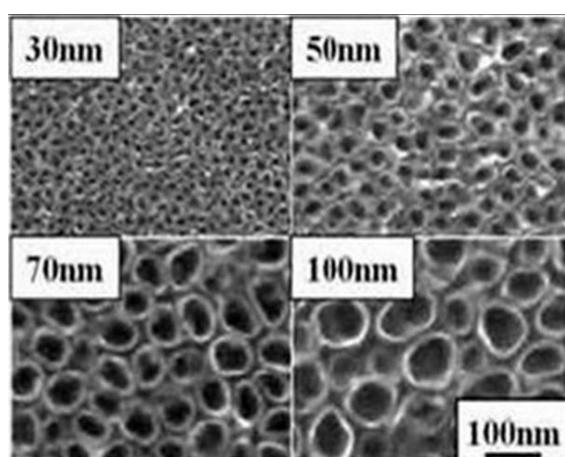
Antimikrobna aktivnost implanta može se postići površinskom nanostrukturnom modifikacijom, ugradnjom implanta koji sadrži legirajuće elemente sa antimikrobnim dejstvom (Zr), ali i imobilizacijom određenog leka ili anti-inflamatornog agensa u nanotube na površini implanta, kao što su Ag, Zn, Ca, Fe [170,171]. Nakon implantacije materijala prvo dolazi do apsorpcije krvnih proteina na kontaktnoj površini implanta i fiziološkog rastvora, što dovodi do regulisanja interakcija trombocita, adhezije ili aktivacije, kao i do aktiviranja unutrašnje koagulacije [172]. Istraživanja [173,174] su pokazala povećanu adsorpciju proteina u krvi, adheziju i aktivaciju trombocita i zgrušavanja krvi u prisustvu nanotuba, zbog čega se nanotubularni oksidni sloj formiran na površini implanta na bazi titana može smatrati obećavajućim materijalom za dugoročni uspeh procesa hirurške ugradnje implanta koji je u kontaktu sa krvlju. Takođe, nanostrukturna površina materijala našla je primenu i u izradi ortopedskih i dentalnih implanata i zbog povećanja hrapavosti površine i formiranja specifične topografije što dovodi do bolje biokompatibilnosti, adhezije ćelija, ali i poboljšanja korozione otpornosti i otpornosti prema habanju implanta. U skladu sa tim,



*Balasundaram i saradnici* [175] istraživali uticaj nanotubularnog oksidnog sloja sa i bez proteina-2 na adheziju ćelija osteoblasta. Zaključili su da je postupak elektrohemijske anodizacije doveo do povećanja hrapavosti površine, što je povećalo i adheziju ćelija, ali je izvanredna ćelijska adhezija ostvarena tek nakon imobilizacije proteina-2 u nanotubama.

## 5.1. OSEOINTEGRACIJA I BIOKOMPATIBILNOST IMPLANTA SA NANOSTRUKTURNOM POVRŠINOM

Oseointegracija je fenomen koji se odnosi na stvaranje strukturne i funkcionalne veze između kosti i implanta, prilikom čega se sklop kosti i implanta formira kao jedan entitet [176]. Faktori koji utiču na proces oseointegracije su hemijski sastav materijala od koga je izgrađen implant, prisustvo prevlaka, modifikacija i svojstva površine implanta (hrapavost i hidrofilnost) i oblik implanta. Reakcije između materijala i okolnog tkiva zavise od topografije površine i svojstava implanta, pri čemu implant sa grubom površinom pokazuje bržu oseointegraciju od implanta glatke površine [177]. Mnoge studije ukazuju na to da bi nanostrukturalna modifikacija površine biomaterijala mogla da poboljša rast i interakcije ćelija tkiva, koje u svom sastavu sadrže proteine, ekstracelularni matriks, minerale i pore u membranama, [110]. Nanostrukturalna površina poboljšava integraciju sa okolnim koštanim tkivom, zbog brzog taloženja kalcijuma [178-180]. Tako su *Yao i saradnici* [180] pokazali da je taloženje kalcijuma iz ćelija koštanog tkiva pojačano na anodizovanom titanu u poređenju sa neanodizovanim titanom. Takođe, ustanovili su da je povećano taloženje kalcijuma dovelo i do brže integracije sa okolnim koštanim tkivom. Postoje dva važna faktora za bolji odgovor ljudskih ćelija na implante sa nanotubularnim oksidnim slojem: povećana hrapavost površine i izuzetna hidrofilnost [167]. Veća kontaktna površina implanta, nastala formiranjem rastojanja između nanotuba, omogućava pogodnu povezanost između implanta i okolnih ćelija ljudskog tkiva. *Yu i saradnici* [181] su pokazali da nanotubularni oksidni sloj sa nanotubama prečnika između 20 nm i 120 nm stvara hrapavost površine između 0 nm i 46,54 nm. Nanotubularni oksidni sloj ima kontaktni ugao sa vodom od 0°, što je hidrofilnije od glatke površine materijala na bazi titana koja ima kontaktni ugao od 80°. Slika 5.2 pokazuje da formiranje nanotubularnog oksidnog sloja povećava hrapavost površine, ali povećanje prečnika nanotuba ne dovodi do značajnih promena kod vrednosti hrapavosti. S druge strane, postupak elektrohemijske anodizacije na površini materijala na bazi titana uslovljava smanjenje kontaktnog ugla, a to smanjenje je veće kod nanotuba većeg prečnika.

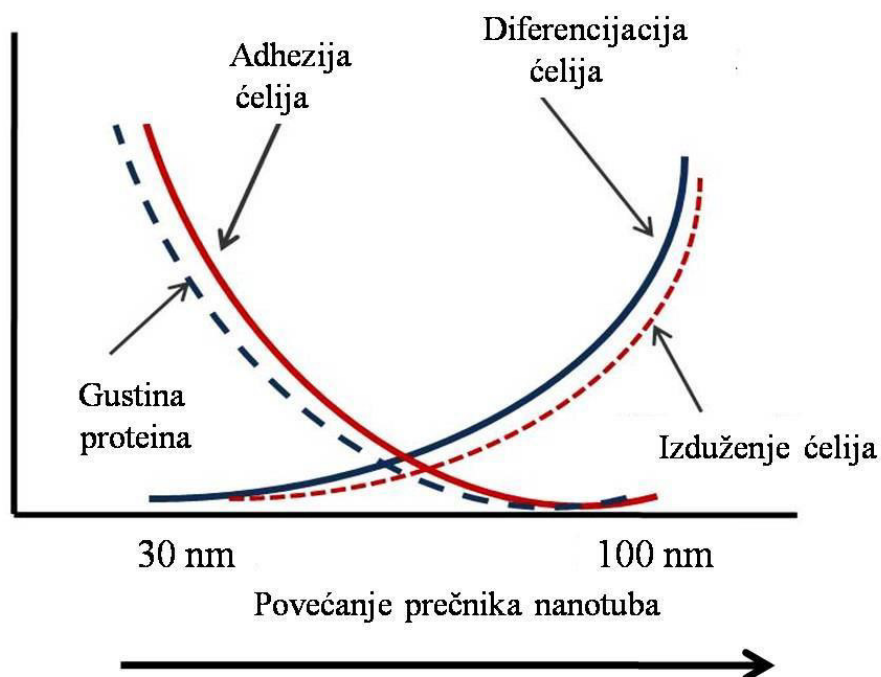


Uzorak	Primenjeni napon (V)	Prečnik nanotuba (nm)	Hrapavost R (nm)	Kontaktni ugao (°)
Ti	0	0	0	54
30	5	27	13	11
50	10	46,4	12,7	9
70	15	69,5	13,5	7
100	20	99,6	13,2	4

Slika 5.2 Uticaj prečnika nanotuba na hrapavost i kontaktni ugao površine <sup>[167,182]</sup>

Mnogi naučni radovi su upoređivali adheziju i rast ljudskih ćelija kod različitih morfologija nanostrukturalne površine i različitih prečnika nanotuba [182-186]. Tako su *Brammer i saradnici* [182] pokazali da postupak elektrohemijske anodizacije, nezavisno od prečnika nanotuba, povećava

broj i vijabilnost ćelija, dok prečnik nanotuba veličine od oko 100 nm, značajno povećava izduženje ćelija. Pokazano je da je izuzetno izduženje ćelija prisutno na nanotubama čiji su prečnici oko 70 nm ili 100 nm, a napredovanje u pogledu izduženja ćelija počinje kada se prečnik nanotuba poveća sa 30 nm na 50 nm [183]. Pomenuti rezultati ukazuju na to da veličina prečnika nanotuba ima uticaj na izduženje tela ćelija, i to tako što se sa povećanjem prečnika nanotuba izduženje ćelija povećava. S druge strane, povećanje prečnika nanotuba dovodi do smanjenja adhezije ćelija, usled povećanja prostora između nanotuba, dok ovaj uvećani prostor može poboljšati širenje ćelija [183, 184]. *In vitro* ispitivanja potvrđuju da je najbolja adhezija ćelija ostvorena kada je prečnik nanotuba na bazi TiO<sub>2</sub> manji od 100 nm [185]. *Park i saradnici* [186] su formirali nanotubularni oksidni sloj sa nanotubama čiji su prečnici bili u opsegu od 15 nm do 100 nm i uradili *in vivo* testove. Ispitivanja su pokazala da nanotubularni oksidni sloj sa nanotubama čiji je prečnik 15 nm dovodi do povećane adhezije, proliferacije i vitalnosti ćelija u poređenju sa glatkom površinom. Pri povećanju prečnika nanotuba od 15 nm i 50 nm, adhezija, proliferacija i vitalnost ćelija počinju da se smanjuju. Ipak, pri povećanju prečnika nanotuba od 50 nm i 100 nm, adhezija ćelija, proliferacija i vitalnost ćelija su značajno smanjene. Slika 5.3 prikazuje uticaj veličine prečnika nanotuba na adheziju, proliferaciju, izduženje ćelija i apsorpciju proteina.

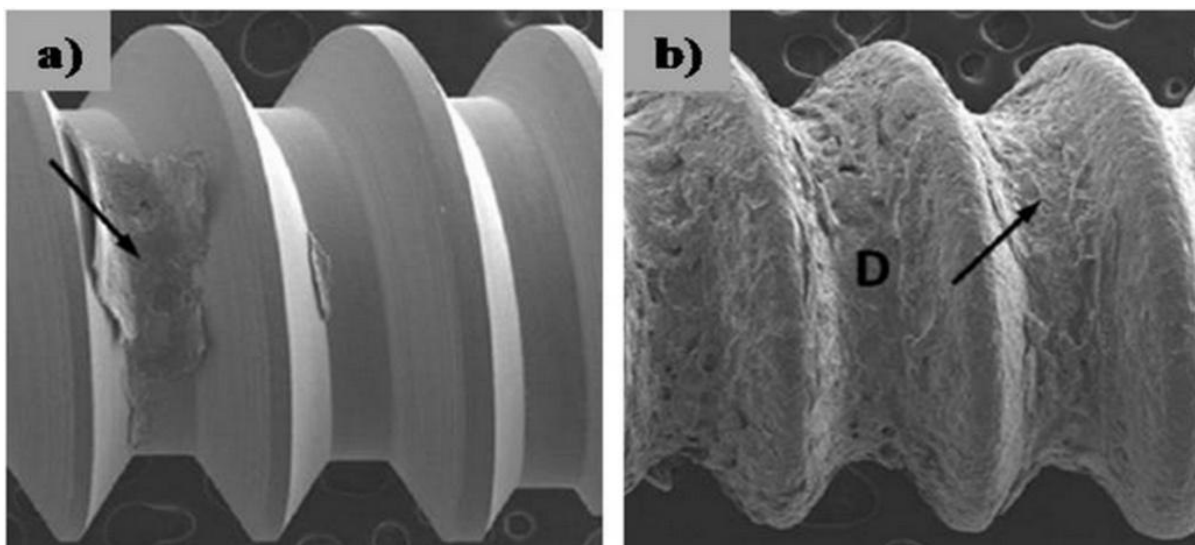


Slika 5.3 Uticaj prečnika nanotuba na ponašanje ćelija okolnog ljudskog tkiva <sup>[183]</sup>

*Oh i saradnici* [187] su procenili stepen adhezije ćelija na nanostrukturnoj površini titana dobijenoj tokom elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 minuta. Rezultati su pokazali da je nanotubularni oksidni sloj sa nanotubama prečnika od 70 nm pokazao bolju adheziju ćelija od titana pre elektrohemijske anodizacije. Osim toga, jasno je uočeno i da dimenzije nanotuba utiču na apsorpciju proteina. Naime, pokazano je da nanotube prečnika od 30 nm dovode do raspodele veće količine proteinskih čestica na površini sa nanotubularnim oksidnim slojem. Nanotube prečnika od 100 nm dovode do toga da se proteinski molekuli retko vezuju za vrh zidova nanotuba zbog toga što je prostor između zidova nanotuba veći kada je prečnik nanotuba veći [188].

Da bi se procenio stepen oseintegracije i ponašanje površine, *Moon i saradnici* [189] su nakon implantacije izvadili implant oblika zubnog vijka iz životinjskih modela i zaključili da je adhezija okolnog koštanog tkiva za implant značajno veća nakon formiranja nanotubularnog oksidnog sloja, kao što je prikazano (strelicama) na slici 5.4. *Eun-Ju i saradnici* [190] su upoređivali stepen oseintegracije implanta izrađenog od Ti-6Al-4V legure sa i bez nanotubularnog oksidnog sloja,

nakon 3 i 6 nedelja od implantacije. Zaključili su da nanotubularni oksidni sloj, koji je formiran na površini implanta, dovodi do poboljšanja bioaktivnosti, biomehaničkih i regenerativnih svojstava.



Slika 5.4 Izvađen implant iz životinjskog modela (a) neanodizovana površina implanta i (b) anodizovana površina implanta <sup>[189]</sup>

Da bi se pokazalo povećanje stepena oseintegracije i kontakta između okolnih tkiva i implanta sa nanostrukturno modifikovanom površinom, kao i potencijalna primena nanotubularnog oksidnog sloja na bazi titana u inženjerstvu tkiva, mnogi autori su izveli *in vivo* testove na životinjskim modelima. Pregled već objavljenih rezultata istraživanja o uticaju nanostrukturne površine implanta na bazi titana na integraciju sa okolnim koštanim tkivom dat je u tabeli T5.1.

Tabela T5.1 Uticaj nanostrukturne površine materijala na bazi titana na integraciju sa okolnim koštanim tkivom

Literatura	Implant	Nanotubularni oksidni sloj	Rezultati istraživanja
<i>Jungner i saradnici</i> [143]	Dentalni implant	Komercijalni implantanti sa anodizovanom površinom Nobel Biocare®.	Rezultati pokazuju 100% uspešnost ugradnje implanta sa anodizovanom površinom u poređenju sa stopom uspešnosti ugradnje od 96,4% za implante sa glatkom površinom.
<i>Jungner i saradnici</i> [144]	Dentalni implant	Komercijalni implantanti sa anodizovanom površinom (MKIII, Ti Unite, Nobel Biocare AB).	Nakon 5 godina upotrebe, neanodizovani implant i anodizovani implant pokazuju stopu uspešnosti od 94,7% i 99,4%, redom.
<i>Young-Ah Yi i saradnici</i> [177]	Ortopedski implant - butna kost	Nanostrukturni oksidni sloj sa nanotubama prečnika od 30 nm i 70 nm	Implant sa nanotubama prečnika 30 nm imao je veću formiranu zapreminu koštanog tkiva oko svog tela nego implant sa prečnikom nanotuba od 70 nm, nakon dve nedelje od implantacije. Nakon šest nedelja, implant sa nanotubama prečnika od 70 nm imao je veću formiranu kost oko svog tela.
<i>Lin i saradnici</i> [191]	Dentalni implant - vijak	Nanostrukturni oksidni sloj sa nanotubama srednjeg prečnika od 78 nm. (dobijen na 20 V tokom 20 minuta, anodizacijom).	Rezultati pokazuju da je nanostrukturna površina imala bolju oseintegraciju nakon implantacije dentalnih vijaka u Novozelandske bele zečeve.

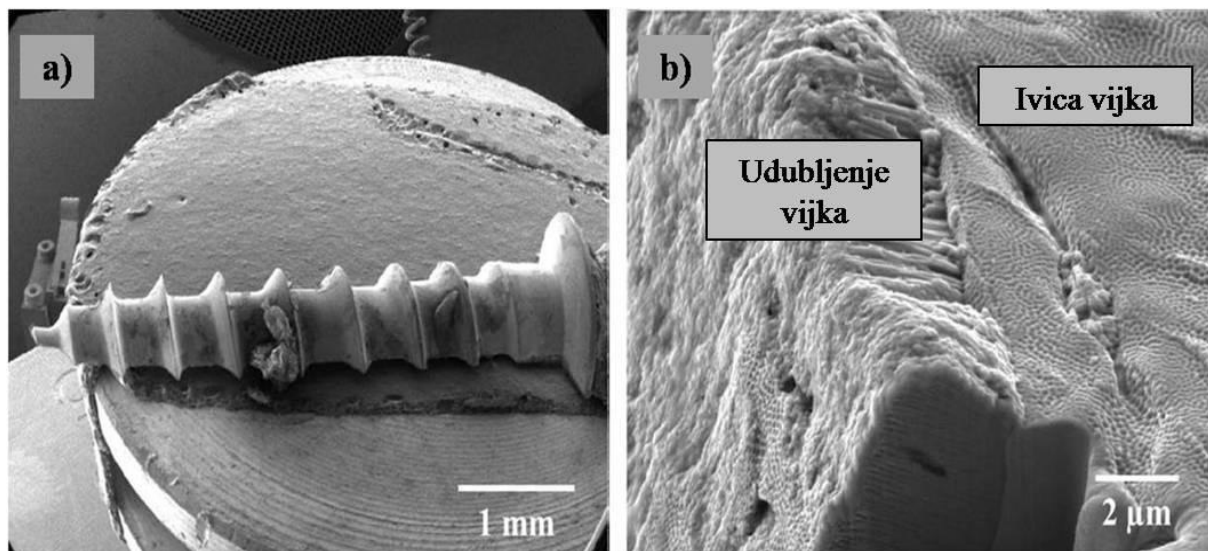
Literatura	Implant	Nanostrukturni oksidni sloj	Rezultati istraživanja
<i>Cheng i saradnici</i> [192]	Ortopedski implant- kost	Nanostrukturni oksidni sloj sa nanotubama srednjeg prečnika od 30 nm i 80 nm, formiran na 10 V ili 40 V, uz dodavanje Ag i Sr.	Dobijene su antibakterijska aktivnost i pojačana ćelijska adhezija, vitalnost i proliferacija.
<i>Nuhn i saradnici</i> [193]	Stent	Nanostrukturni oksidni sloj sa nanotubama srednjeg prečnika od $90 \pm 5$ nm i dužine od $1800 \pm 300$ nm.	Niži stepen stenozе kod stentova na bazi titana sa nanotubularnim oksidnim slojem.
<i>Jang i saradnici</i> [194]	Ortopedski implant - vijak	Nanostrukturni oksidni sloj sa nanotubama srednjeg prečnika od 70 nm i dužine od 5 $\mu$ m.	Nanostrukturni oksidni sloj na površini implanta u obliku vijka poboljšao je brzinu oseointegracije i stabilnost implanta.
<i>Kubo i saradnici</i> [195]	Ortopedski implant- kost	Nanopore sa prečnikom od 100 nm, 300 nm i 500 nm i mikropore	Integracija sa životinjskim tkivom bila je tri puta veća za implante sa nanoporama prečnika od 300 nm nego za implante sa mikroporama.
<i>Sul i saradnici</i> [196]	Ortopedski implant - vijak	Nanostrukturni oksidni sloj sa nanotubama srednjeg prečnika od 90 nm, 107 nm i 108 nm dobijenih tokom anodizacije od 30 minuta, sat vremena i tri sata.	Nanostrukturni oksidni sloj doveo je do značajno povećane oseointegracije i formiranja nove kosti oko implanta.

## 5.2. MEHANIČKA I FIZIČKA SVOJSTVA NANOSTRUKTURNOG OKSIDNOG SLOJA FORMIRANOG NA POVRŠINI IMPLANTA

Niža vrednost modula elastičnosti, bliža vrednostima okolnog tkiva, je jedan od glavnih faktora u smanjenju mogućeg strukturalnog oštećenja kosti u kontaktu sa implantom i prihvatanju materijala nakon implantacije [4]. Formiranje nanotubularnog oksidnog sloja na površini implanta može smanjiti vrednosti površinskog modula elastičnosti u rasponu od 23 GPa do 34 GPa [198]. Na taj način se vrednosti površinskog modula elastičnosti približavaju vrednostima modula elastičnosti koštanog tkiva (10-30 GPa) [5]. Vrednost modula elastičnosti zavisi od morfologije nanotubularnog oksidnog sloja i dimenzija nanotuba. Pokazano je da se vrednosti modula elastičnosti smanjuju sa povećanjem debljine nanotubularnog oksidnog sloja [25]. *Cravford i saradnici* [26] su pokazali da se povećanjem izlaganja komercijalno čistog titana elektrohemijskoj anodizaciji u periodu od 0,25 h do 4 h debljina nanotubularnog oksidnog sloja povećala, ali je u isto vreme došlo i do smanjenja vrednosti površinskog modula elastičnosti sa 7,2 GPa na 4,6 GPa. *Xu i saradnici* [198] su istraživali modul elastičnosti nanotubularnog oksidnog sloja formiranog od TiO<sub>2</sub> nanotuba koristeći tehniku nanoindentacije. Zaključili su da je vrednost modula elastičnosti materijala sa nanotubularnim oksidnim slojem niža u odnosu na glatke materijale, dok se povećanjem dubine utiskivanja tokom testa nanoindentacije, uticaj supstrata na vrednost modula elastičnosti povećavao. *Zielinski i saradnici* [199] su pokazali da je formiranje nanotubularnog oksidnog sloja sa veličinom prečnika u rasponu od 80 nm do 120 nm i dužinom od 1 μm na površini Ti-13Nb-13Zr legure smanjilo vrednost površinskog modula elastičnosti na 25,5 GPa, dok je vrednost površinskog modula elastičnosti komercijalno čistog titana nakon formiranja nanotubularnog oksidnog sloja smanjena sa 127,5 GPa na 46,18 GPa [200].

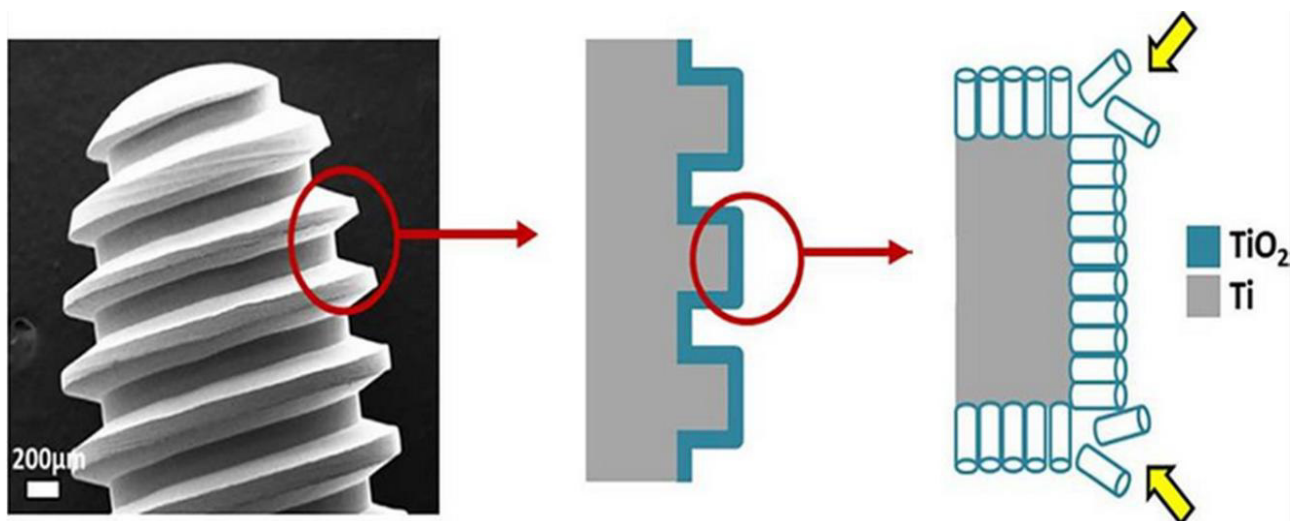
## 5.3. OŠTEĆENJE NANOSTRUKTURNOG OKSIDNOG SLOJA FORMIRANOG NA POVRŠINI IMPLANTA

Posebna tema u istraživanju implanta sa nanotubularnim oksidnim slojem je njihov integritet prilikom fiksiranja i eksploatacije, kao i moguća inicijacija i razvoj oštećenja. U mnogim istraživanjima je ispitivano oštećenje nanotubularnog oksidnog sloja formiranog na površini implanta korišćenjem različitih metoda ispitivanja, kao što su tribološka, i nanoindentaciona ispitivanja [26, 201, 202], i kontrolom stabilnosti nanotubularnog oksidnog sloja na površini implanta nakon implantacije u životinjskim modelima. *Yonan i saradnici* [203] su proučavali oštećenje nanostrukturne površine stomatoloških implanata izrađenih od titana i Ti-6Al-4V legure nakon njihove ekstrakcije iz životinjskog modela. Ova studija pokazuje da ispitivani implantati sa anodizovanom površinom mogu biti bez oštećenja. Takođe, pokazano je da je nanotubularni oksidni sloj formiran na implantu oblika vijka oštećen i uklonjen na ivicama vijka, dok su ostali delovi implanta zadržali nanotubularnu strukturu, koja je imala dobru interakciju sa okolnim životinjskim tkivom, slika 5.5 [194].



Slika 5.5 Izgled (a) implanta oblika vijka nakon testiranja u životinjskom modelu i (b) oštećenja nanotubularnog oksidnog sloja<sup>[194]</sup>

S druge strane, *Shivaram i saradnici* [204] su pokazali da nakon implantacije nije bilo oštećenja nanotubularnog oksidnog sloja debljine do 1  $\mu\text{m}$ . Jedna od procedura tokom implantacije, koja može dovesti do oštećenja nanotubularnog oksidnog sloja, je sterilizacija, preciznije autoklaviranje implanta na visokoj temperaturi i pritisku [139]. *Shivaram i saradnici* [205] su testirali oštećenje nanotubularnog oksidnog sloja na površini titana nakon izlaganja različitim visokim temperaturama. Zaključili su da kraće nanotube dužine do 300 nm pokazuju oštećenje na 400 °C, dok temperatura od 700 °C dovodi do potpunog oštećenja nanotuba. Slično tome, duže nanotube, dužine od 950 nm, pokazale su oštećenje na 500 °C, dok se oštećenje celog nanotubularnog oksidnog sloja javilo na temperaturi od 700 °C. Kao što se može videti na slici 5.6, kritične pozicije (prikazane strelicama) za oštećenje nanotubularnog oksidnog sloja su ivice implanta [206].

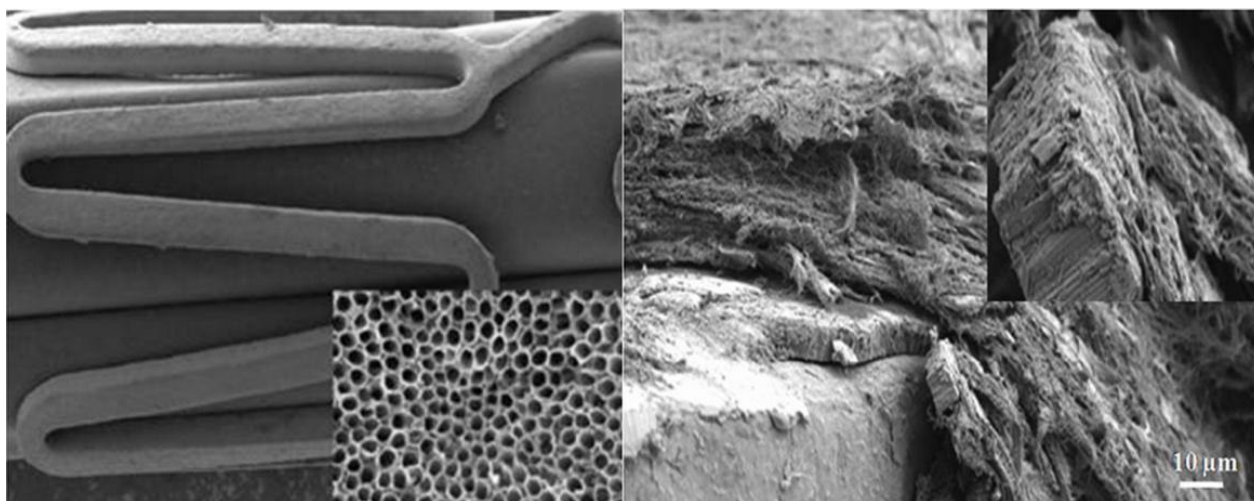


Slika 5.6 Šematski prikaz kritičnih pozicija za oštećenje nanotubularnog oksidnog sloja<sup>[206]</sup>

Ugradnja dentalnog implanta može rezultirati intenzivnom promenom raspodele opterećenja, što ukazuje da implant nema interakciju sa kostima na celoj svojoj površini. Ova činjenica ima značajan uticaj na razvoj oštećenja površine implanta [207]. Tokom navedenog istraživanja nanotubularni oksidni sloj na površini stenta je oštećen tokom implantacije, ali je još uvek bio

povezan sa okolnim tkivom, što ukazuje na jaku interakciju između tkiva i nanostrukturne površine implanta, kao što je prikazano na slici 5.7 [193].

U ljudskom telu implanti su izloženi različitim vrstama spoljašnjeg opterećenja, što može izazvati ciklični napor. Promene opterećenja mogu dovesti do oštećenja površine implanta. *Chen i saradnici* [208] su naveli da nanotubularni oksidni sloj na površini implanta nastao elektrohemijom ne menja životni vek implanta izloženog zamoru [208], uprkos oštećenju nanotubularnog oksidnog sloja nakon cikličnog opterećenja. Primena različitih metoda površinske nanostrukturne modifikacije uslovljava drugačije ponašanje implanta tokom zamora. Tako, metoda nagrizanja u kiselom rastvoru smanjuje otpornost implanta izloženog zamoru, dok kombinacija metode modifikacije površine peskiranje i kiselog nagrizanja ne dovodi do promene otpornosti implanta prema zamoru u odnosu na implant čija površina nije modifikovana [209].



Slika 5.7 Nanotubularni oksidni sloj na površini stenta i njegovo oštećenje tokom implantacije <sup>[193]</sup>

Ljudsko telo, čiji su sastavni deo i telesne tečnosti pH vrednosti 7 (u posebnim slučajevima, kao što je rak ili infekcija, pH vrednost može biti i niža) je koroziono okruženje, što može dovesti do oštećenja implanta. Homogeno formiran nanotubularni oksidni sloj je otporniji na koroziju u poređenju sa prirodnim oksidnim slojem formiranim na površini materijala na bazi titana [155,210,211]. Prečnik nanotuba utiče na koroziona svojstva implanta. Elektrohemijaska merenja, izvedena u različitim rastvorima, ukazala su na to da materijal nakon postupka elektrohemijske anodizacije pokazuje bolju otpornost prema koroziji u odnosu na materijal koji nije podvrgnut elektrohemijaskoj anodizaciji [67,151,153,181]. *Al-Mobarak i saradnici* [116] su pokazali da elektrohemijaska stabilnost nanotubularne površine zavisi od prečnika nanotuba  $\text{TiO}_2$  i da povećanje prečnika dovodi do smanjenja otpornosti prema koroziji anodizovanog implanta. *Ossovska i saradnici* [167] su istraživali koroziono ponašanje Ti-13Nb-13Zr legure pre i nakon elektrohemijske anodizacije, i zaključili su da je vrednost gustine struje korozije ( $j_{corr}$ ) niža kod anodizovane legure, što ukazuje i na povećanje otpornosti prema koroziji nakon elektrohemijske anodizacije. Suprotno ovoj studiji, *Saji i saradnici* [3] su pokazali da elektrohemijaska anodizacija legure Ti-13Nb-13Zr dovodi do smanjenja otpornosti na koroziju jer je prostor prisutan između nanotuba pogodno mesto za zadržavanje rastvora i pojavu korozionog oštećenja.



## 6. LJUDSKI ORGANIZAM KAO KOROZIONA SREDINA ZA BIOMATERIJALE NA BAZI TITANA

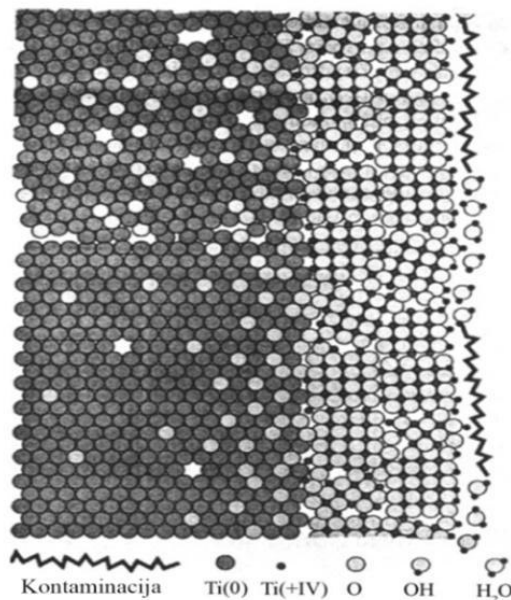
U normalnim uslovima telesna tečnost (biofluid) je 0,9% rastvor NaCl koji sadrži amino kiseline i proteine [35]. U telesne tečnosti se ubrajaju tkivni fluidi (intersticijske tečnosti), limfa, krv, ali i čvrste komponente kao što su krvne ćelije (leukociti i makrofagi) i krvni elementi (limfociti, eritrociti, trombociti). Pored toga, bitno je spomenuti da je normalna pH vrednost telesnih tečnosti kod dece 7 dok je kod odraslih osoba nešto kiselija i vrednost se kreće oko 6,5. pH vrednost može pasti na 4 ili 5 usled pojave zapaljenskih procesa izazvanih povredom ili nakon hirurških intervencija, dok se u usnoj duplji kisele pH vrednosti mogu javiti i nakon unošenja hrane. U ljudskom organizmu temperatura i pritisak su vrednosti 37 °C i 1 atm.

Kada implantni metalni materijal dođe u kontakt sa fluidom u telu čoveka dolazi do pojave korozije. Korozija predstavlja trošenje materijala pod uticajem hemijskih, fizičkih i kombinovanih faktora [212]. Korozija se definiše i kao neželjena hemijska ili elektrohemijska reakcija metala sa okolinom koja rezultira oštećenjem pasivizirajućeg filma na metalnom materijalu i njegovom razgradnjom u okside ili hidrokside. Sama korozija nastaje usled postojanja dva različita materijala u bliskom kontaktu ili kao ishod prisustva razlike potencijala na površini materijala usled heterogenog sastava, postojanja nečistoća, nepravilne termo-mehaničke obrade ili postojanja prsline [212]. Kao posledica direktnog kontakta metala sa bifluidom javlja se otpuštanje metalnih jona u okolna tkiva što može izazvati lokalne, ali i ozbiljne, sistemske zdravstvene probleme usled difuzije jona kroz ceo organizam. Kod dentalnih implanta, kod kojih je korozija najčešće elektrohemijske prirode, joni metala koji se otpuštaju iz metalnog implantnog materijala mogu se detektovati u jeziku, pljuvački ili u desnama neposredno pored implanta, a određeni nivo jona može se akumulirati i u okolnim tkivima [79]. Stepem korozije, osim od mikrostrukture implantnog materijala i prisustva neravnina na površini [213], zavisi i od sastava, temperature i pH vrednosti sredine. Dokazano je da smanjenjem pH vrednosti sredine dolazi do povećanja koncentracije otpuštenih jona iz metalnog implanta [214,215]. Intersticijske tečnosti u ljudskom organizmu sadrže vodu, rastvoreni kiseonik, proteine i različite jone, pa predstavljaju veoma agresivnu sredinu za metalne implantne materijale, zbog čega je otpornost prema koroziji metalnih biomaterijala veoma bitan segment, kako za estetski izgled tako i za čvrstoću i biokompatibilnost [47,216,217].

S obzirom na to da čovek u toku dana napravi nekoliko hiljada koraka, može se reći da proteze kuka i kolena, kao i pločice za fiksaciju kosti trpe promenljivo opterećenje koje odgovara ciklusu hodanja [35]. Kada su u pitanju dentalni implanti, promenljivo opterećenje odgovara ciklusu žvakanja. Na osnovu gore navedenog može se zaključiti da ljudski organizam predstavlja agresivnu sredinu, sa hemijskog i mehaničkog aspekta, što u velikoj meri može da utiče na smanjenje postojanosti metalnih biomaterijala.

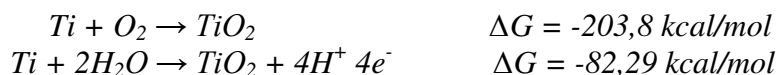
## 6.1. PASIVACIJA MATERIJALA NA BAZI TITANA

Kao što je već pomenuto u poglavlju 2, materijali na bazi titana su veoma reaktivni i pri izlaganju vazduhu spontano formiraju tanak oksidni sloj na površini koji dovodi do njene pasivacije [5,7, 46]. Na slici 6.1 dat je šematski prikaz oksidnog sloja prirodno formiranog na površini titana.



Slika 6.1 Šematski prikaz formiranja oksidnog filma na komercijalno čistom titanu <sup>[47]</sup>

Kiseonik iz vode ili vazduha koji ima dva slobodna valentna elektrona je elektro negativniji i gradi jaku vezu sa titanom [47]:



Stvaranje tankog sloja počinje adsorpcijom kiseonika na površini metala čime se obrazuje prvi sloj oksida. Formiraju se joni kiseonika koji zbog elektronskog naboja zadržavaju elektrone, pa se povećava potencijal. Tada se stvara električno polje kroz film koje teži da smanji aktivacionu energiju jona. Sloj oksida formiran na titanu klasifikovan je kao n-tip poluprovodnika. To znači da je dominantno pokretanje kiseonikovih jona. Stoga se joni kiseonika pomeraju kroz oksidacioni film ka površini titana i obrazuju novi sloj oksida. Kako on raste, i aktivaciona energija raste i na kraju sprečava dalje formiranje oksida. Ovaj proces se naziva još i anodizacija, dok se u katodizaciji smanjuje valentno stanje titanovih jona unutar oksida povećavajući rastvorljivost oksida. Korozija se dešava kada su rastvorljivi joni titana stabilni, tj. ukoliko se titan nalazi u oksidacionom stanju. Ukoliko se titan nalazi u redukcionom stanju, tada je stabilan, pa je i korozija termodinamički nemoguća. Postoji široki opseg stabilnosti tankog sloja oksida i u pH vrednosti i u potencijalu. Formiranje tankog sloja oksida dovodi do pasivizacije zbog toga što se visoko dinamični sloj oksida ponaša kao barijera i štiti metal od daljeg izlaganja i moguće korozije. Zato uprkos velikoj aktivnosti, titan pokazuje veliku otpornost prema koroziji.

Iako su materijali na bazi titana otporni prema koroziji zbog stabilnosti tankog sloja titan-oksida, podložni su koroziji ukoliko dođe do oštećenja tog sloja.

## 6.2. KOROZIJA METALNIH IMPLANATA

Postoji nekoliko tipova korozije, koji se mogu javiti kod materijala na bazi titana implantiranih u ljudski organizam.

- Galvanska korozija nastaje usled direktnog kontakta dva različita metala u rastvoru.
- Korozija trenjem nastaje kao posledica mehaničkog habanja i oštećenja pasiviziranog sloja površine titana. Na ovaj način, usled otpuštanja jona materijala u okolna tkiva, može doći do trovanja i inhibicije ćelija, upale i neoplastičnih promena.
- Erozivna korozija nastaje između dve bliske površine gde nema razmene kiseonika što dovodi do smanjenja pH vrednosti i povećanja koncentracije hloridnih jona.
- Naponska korozija je proces tokom kojeg se spontano dešava vremenski zavistan rast prsline osetljivih materijala pod dejstvom spoljašnjeg opterećenja u specifičnoj sredini.

Tipična korozija zubnih implanta je „pitting“ i galvanska korozija, dok su ortopedski implantati podložni na „pitting“ koroziju i koroziju usled zamora [218]. Usled procesa korozije dolazi do oštećenja površinskog oksidnog sloja i oslobađanja metalnih jona u okolna tkiva. Poznato je da implantati neće otkazati tokom svoje primene usled loma direktno izazvanog korozijom, ali je pojava loma moguća kao posledica zajedničkog efekta habanja ili zamora i korozije. Na primer, zamor implanta dovodi do stvaranja prsline na spoljašnjem oksidnom sloju biomaterijala koji su podložni koroziji dok rastvaranje metalnih biomaterijala, usled korozije, može dovesti do erozije i eventualno do loma implanta [219]. Tipično oštećenje ortopedskih implanta kao rezultat zamora nastaje zbog smanjenja čvrstoće i usled stvaranja korozionih jamica. S druge strane, zubni implantati su podložni pojavi oštećenja usled korozije u ekstremno agresivnom okruženju usne šupljine.

Pri implantaciji metalnog materijala u ljudsko telo, veliki problem predstavlja elektrolitičko dejstvo okoline na metal koji počinje da korodira sa vremenom. Telesna tečnost (biofluid) sastoji se od brojnih organskih, kao i neorganskih supstanci koji se javljaju u vidu katjona i anjona ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Takođe, kao što je već pomenuto, i promena pH vrednosti utiče na proces korozije. Iako je normalna vrednost pH ljudskog tela oko 7, usled mnogih stanja kao što su povrede, bolesti, infekcije, hormonalni disbalans, ova vrednost može varirati u rasponu od 3 do 9. Nakon ugradnje implanta, pH vrednost oko implantiranog metalnog biomaterijala je od 5,3 do 5,6 [59]. Najpoznatije forme korozije su korozija u najopštijem smislu, intergranularna, galvanska i ona koja se javlja usled pucanja, ljuštenja i zamora metalnog materijala. Utvrđeno je da implant propada zbog ubrzanog procesa habanja i trenja koje vodi ka tribokoroziji. Korozija se ubrzava uz prisustvo habanja, a često se zajedno javljaju korozija i habanje biomedicinskih implanata. Trenje izaziva prekid zaštitnog oksidnog sloja i inicira obrazovanje prsline i pojavu reaktivnih atoma metala na površini koji dovode do korozije. Osim osnovnim korozionim ispitivanjima materijal za izradu implanata bi iz tog razloga trebalo ispitati i u uslovima prisustva habanja i trenja, u zavisnosti od njihove konačne namene. Iz tog razloga su uspostavljeni određeni ASTM standardi na osnovu kojih se izvodi ispitivanje otpornosti biomaterijala prema koroziji u različitim uslovima, tabela T6.1 [220].

Tabela T6.1 Standardi za ispitivanje otpornosti biomaterijala prema koroziji <sup>[220]</sup>

ASTM Standardi	Specifikacije
ASTM G61-86 i ASTM G 5-94	Otpornost metalnih biomaterijala prema koroziji
ASTM G71-81	Galvanska korozija u elektrolitima
ASTM F746-87	Piting korozija metalnih, hirurških implantnih materijala
ASTM F2129-01	Kružno merenje potencijala

### 6.2.1. Površinski oksidni sloj formiran na metalnim materijalima u biološkom okruženju

Površinski oksidni sloj, koji se formira na metalnim materijalima, ima značajnu ulogu kao inhibitor oslobađanja slobodnih jona metala, ali se nakon toga njegovo ponašanje menja usled reakcije metala sa okolnim živim tkivom. Čak i niska koncentracija rastvorenog kiseonika, neorganskih jona, proteina, kao i uticaj same ćelije mogu ubrzati otpuštanje jona metala [221]. Takođe, količina otpuštenih jona zavisi i od toga koliko će vremena biti potrebno za obnovu površinskog sloja oksida nakon oštećenja. Površinski sloj, koji se stvara na metalnim materijalima ima veliku ulogu ne samo zbog otpornosti prema koroziji, već i zbog biokompatibilnosti sa okolnim tkivom. Biomedicinski implanti trebalo bi da se ispituju primenom i *in vivo* i *in vitro* testova. *In vitro* eksperimenti simuliraju uslove u telu i ukazuju na ponašanje materijala koje se može očekivati u toku njegove primene, ali rezultat ovog tipa ispitivanja ne može biti u potpunosti merodavan i preporuka za primenu materijala u ljudskom organizmu. Tanak površinski sloj oksida nije uvek stabilan u ljudskom telu, pa je potrebno razumeti ponašanje *in vivo*, da bi se i na ovaj način shvatio fenomen korozije. U *in vivo* testovima koriste se životinjski modeli, iz kojih se nakon implantacije vadi uzorak i meri koroziona otpornost materijala. Uslovi u telu, kada je u pitanju *in vitro* testiranje, se simuliraju primenom Henkovog [222], Ringerovog [223] rastvora ili veštačkom pljuvačkom [224]. Kada je zaštitni oksidni sloj metalnog materijala narušen, proces korozije se nastavlja i joni metala se oslobađaju sve dok se taj sloj ne regeneriše. Interakcija između fiziološkog rastvora i materijala ima presudnu ulogu u regeneraciji oksidnog sloja. Vreme potrebno za repasivaciju oksidnog sloja je različito za različite materijale. Tako je, na primer, za nerđajući čelik potrebno mnogo više vremena za repasivaciju površine nego za Ti-6Al-4V leguru [59], dok je brzina repasivacije titana u Henkovom rastvoru sporija nego u 0,9% NaCl i ostaje nepromenjena uticajem pH vrednosti rastvora [59]. Pored toga, površinski sloj koji se regeneriše u Henkovom rastvoru, sadrži fosfatne jone. Fosfatni joni se prvenstveno talože na površini tokom regeneracije titana, a sami filmovi sačinjeni od titan-oksida i titan-hidroksida sadrže i titan-fosfat. Joni kalcijuma i fosfata se takođe apsorbuju nakon regeneracije, mada se kalcijum-fosfat ili kalcijum-titan-fosfat formiraju najčešće na spoljašnjem delu filma. Na površini Ti-6Al-4V legure, nakon regeneracije, javlja se kalcijum-fosfat, dok su se kod Ti-56Ni i Ti-Zr legure i čistog Zr formirali samo fosfati [225]. Prema tome, sastav oksidnog sloja na površini metala kao i njegova interakcija sa okruženjem, zapravo zavise od sastava posmatranog materijala. Kod 316L čelika i Ni-Ti legure, koji su nestabilni, dolazi do većeg otpuštanja metalnih jona nego kod Co-Cr i Ti-6Al-4V legura [225]. Stoga, uopšteno govoreći,

površinski oksidni sloj, koji se stvara na metalnim implantima, smatra se izuzetno poželjnim jer povećava otpornost prema koroziji, tabela T6.2

Tabela T6.2 Površinski oksidi koji se javljaju kod različitih metalnih biomaterijala <sup>[59]</sup>

Metalni biomaterijali	Površinski oksidi	Analiza površine
Titan (Ti)	Ti <sup>0+</sup> , Ti <sup>2+</sup> , Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>2+</sup> oksid je termodinamički manje povoljan od Ti <sup>3+</sup> oksida na površini.
<b>Legure Titana</b>		
Ti-6Al-4V	TiO <sub>2</sub>	Površina se sastoji od male količine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hidroksilnih grupa, vezane vode, a vanadijum nije prisutan.
Ni-Ti	TiO <sub>2</sub> , Ti <sup>0</sup>	Minimalne količine nikla i u oksidu i u elementarnom stanju.
Ti-56Ni	TiO <sub>2</sub>	Male koncentracije nikla, NiO, hidroksilne grupe i vezana voda su primećene na površini.
Ti-Zr	Titan i cirkonijum oksidi	Titan i cirkonijum su ravnomerno raspoređeni duž pravca dubine. Debljina oksidnog filma se povećava sa povećanjem sadržaja cirkonijuma.
<b>Čelik</b>		
Austenitni nerđajući čelik	Gvožđe i hrom	Na površini je primećena samo veoma mala količina molibdena.
316L	Oksidi gvožđa, hroma, nikla, molibdena i mangana (debljine oko 3.6 nm)	

## 6.2.2. Pojava korozije pri primeni metalnih implanata u ljudskom organizmu

Metalni joni, koji se otpuštaju sa površine implanata tokom korozije, u ljudskom telu utiču na nekoliko bioloških parametara. Kako materijal počinje da korodira, rastvaranje metalnih jona može dovesti do erozije, koja uslovljava lom implanta. Kad se materijal ošteti zbog gubitka zaštitnog oksidnog sloja i zbog povećanja izloženosti površine okolnoj sredini dolazi do ubrzavanja procesa korozije. Ukoliko se oštećeni metalni delovi hirurški ne odstrane, može nastati dalja fragmentacija i rastvaranje metalnih jona, što uzrokuje zapaljenje okolnog tkiva.

Legure kobalta i hroma, koje se široko upotrebljavaju kao biomaterijali, u svom sastavu sadrže kobalt, hrom, nikel i molibden. Korozija ovih legura u vlažnom i slanom okruženju ljudskog tela, dovodi do oslobađanja toksina koji mogu uzrokovati pojavu malignih tumora. Mada je broj tumora koji se može formirati u neposrednoj blizini implanta mali, postoji verovatnoća da ih se mnogo više može formirati u drugim delovima tela, zbog prisustva otpuštenih jona. Iz tog razloga je neophodno da se razviju novi i bezbedniji materijali koji imaju veću otpornost prema koroziji.

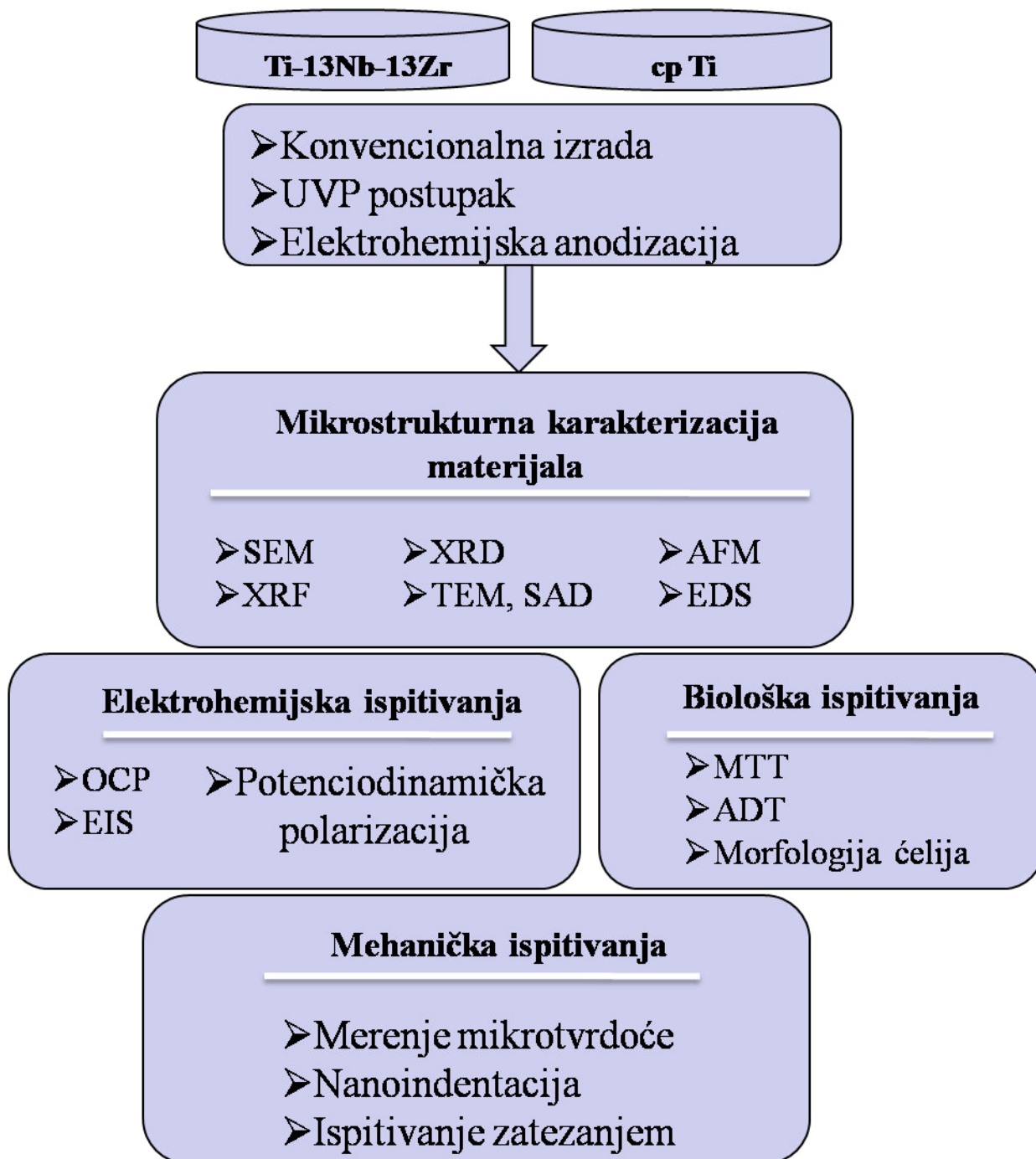
Iz brojnih analiza implanata izrađenih od Ti-6Al-4V legure i 316L čelika, uklonjenih iz tela pacijenata, utvrđeno je da je neuspeh implantacije femoralnih ploča uslovljen zamorom materijala, nastao usled intenzivnog prisustva lokalne i intergranularne korozije [226]. Propadanje stentova usled zamora materijala je dugoročan problem, a pripisuje se slaboj površini materijala. Otkaz i lom usled korozije kod biomedicinskih implanata dovodi do gubitka strukturne celine implanta i njegovih funkcija, pa tako dolazi do dezintegracije implanta. Utvrđeno je da otpuštanje metalnih jona može da se smanji nanošenjem pogodne neorganske prevlake, čime se može usporiti razvoj korozije i habanja. Imajući sve prethodno navedeno u vidu, kao rešenje za sprečavanje korozionog oštećenja implanata nameće se izbor boljeg i kvalitetnijeg implantnog materijala na koji je nanešena odgovarajuća prevlaka ili je urađena modifikacija njegove površine. U tabeli T6.3. predstavljeni su tipovi korozije koji se javljaju kod konvencionalnih metalnih materijala tokom njihove primene u medicini [227].

Tabela T6.3 Tipovi korozije kod konvencionalnih metalnih materijala tokom primene u medicini<sup>[227]</sup>

Vrsta korozije	Materijal	Primena implanta	Oblik implanta
Pitting (rupičasta) korozija	304 SS, Kobalt legura	Ortopedski i dentalni implanti	
Korozija na spojevima	316 L nerđajući čelik	Koštane ploče i vijci	
Korozija usled zamora	316 SS, CoCrNiFe	Ortopedski implanti	
Korozija usled trenja i habanja	Ti6Al4V, CoCrSS	Sferični delovi zgloba	
Galvanska korozija	304SS/316SS, Ti6Al4V, 316SS/Ti6Al4V ili CoCrMo	Dentalni implanti, vijci	
Selektivno ispiranje	Živa iz zlata	Dentalni implanti	

## 7. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Na slici 7.1 dat je šematski prikaz eksperimentalnih istraživanja izvednih tokom izrade doktorske disertacije.



Slika 7.1 Šematski prikaz eksperimentalnog postupka



## 7.1. ISPITIVANI MATERIJALI

### 7.1.1. Materijali dobijeni konvencionalnim postupkom izrade

Za potrebe ispitivanja odabrani su komercijalno čist titan stepena čistoće 2 (krupnozrni cpTi, CG cpTi) i legura Ti-13Nb-13Zr (krupnozrna TNZ, CG TNZ), namenjena za biomedicinsku primenu izrađena po ASTM F1713 standardu [228]. Materijali su izrađeni konvencionalnim postupcima dobijeni u livenom stanju u obliku šipke prečnika 28 mm. Hemijski sastav CG cpTi je dat u tabeli T.7.1 i u skladu je sa ASTM F67-89 standardom [229], dok je hemijski sastav CG TNZ legure određen primenom rendgenske fluorescentne analize (XRF) i dat je u tabeli T.7.2. Iz šipki navedenih materijala isečeni su uzorci oblika diska prečnika 28 mm i nominalne debljine 2,25 mm.

Tabela T.7.1 Hemijski sastav komercijalno čistog titana

Element	[mas. %]
Ti	99,3
O	0,25
H	0,015
N	0,03
C	0,10
F	0,30

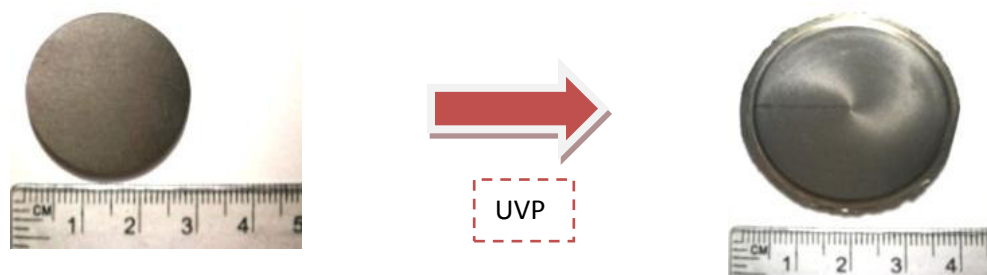
Tabela T.7.2 Hemijski sastav Ti-13Nb-13Zr legure

Element	[mas. %]
Ti	71,38±0,33
Nb	14,56±0,11
Zr	13,44±0,11
Hf	0,34±0,06

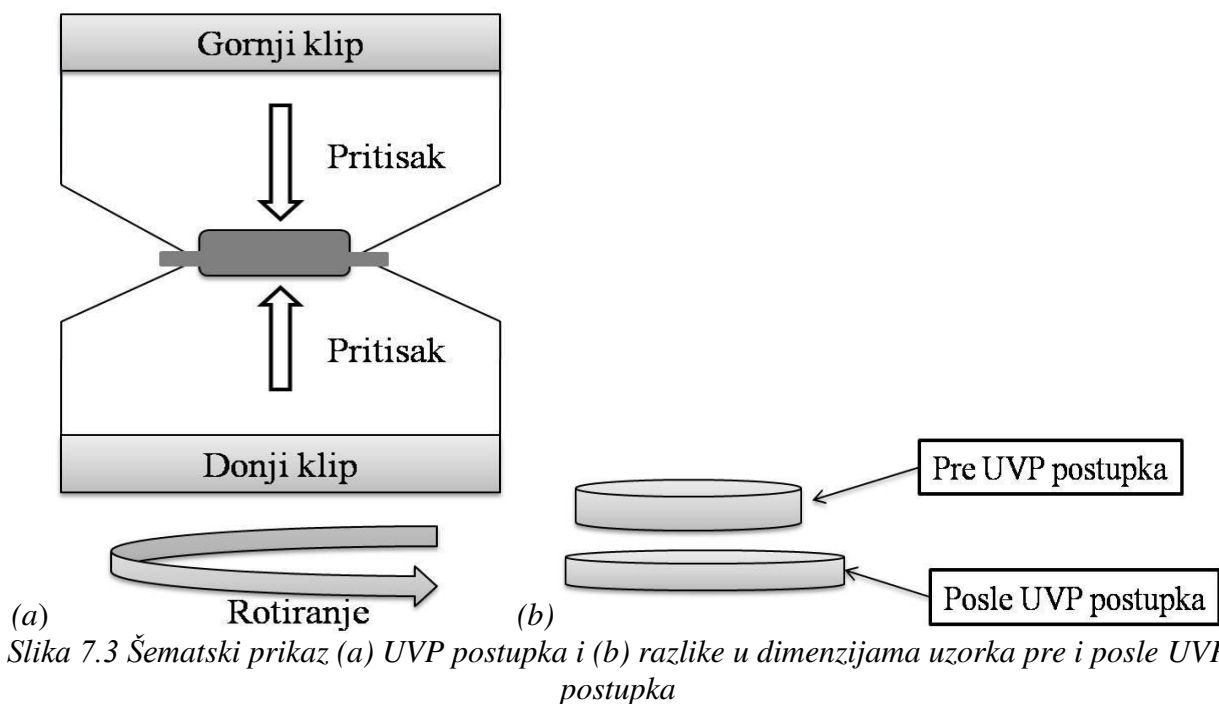
### 7.1.2. Materijali dobijeni postupkom uvijanja pod visokim pritiskom

U cilju dobijanja sitnozrne strukture CG cpTi i CG TNZ legura su podvrgnuti intenzivnim plastičnim deformacijama primenom postupka uvijanja pod visokim pritiskom (UVP). UVP postupak je izveden na temperaturi od  $24 \pm 1$  °C pod pritiskom od 4,1 GPa i brzinom od 0,2 obrtaja/min uz 5 rotacija, u *Erich Schmid Institute of Materials Science*, Austrija.

Izgled uzoraka ispitivanih materijala pre i nakon UVP postupka dat je na slici 7.2, dok su šematski prikaz UVP postupka i razlika u dimenzijama uzoraka pre i nakon UVP postupka dati na slici 7.3.



Slika 7.2 Izgled uzoraka ispitivanih materijala pre i posle UVP postupka



Nakon UVP postupka dobijeni su sitnozrni materijali: sitnozrni komercijalno čist titan (UFG cpTi) i sitnozrna Ti-13Nb-13Zr legura (UFG TNZ). Primenjeni UVP postupak sa 5 rotacija, uzrokovao je promenu dimenzija uzoraka, i to na taj način što se debljina diska smanjila za 23,45%, dok se prečnik diska povećao za 17,64%. Dimenzije uzorka materijala nakon UVP postupka date su u tabeli T.7.3.

Tabela T.7.3 Dimenzije uzoraka ispitivanih materijala dobijenih nakon UVP postupka, srednje vrednosti

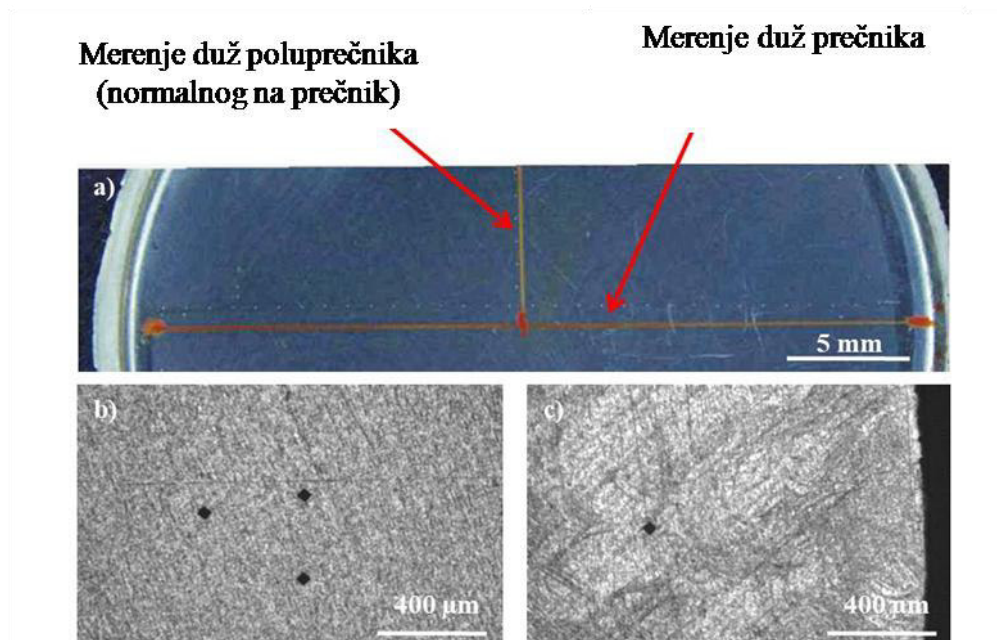
Materijal	Prečnik [ mm ]	Debljina [ mm ]
UFG TNZ	34	1,70
UFG cpTi	34	1,70

## 7.2. MIKROSTRUKTURNA ISPITIVANJA

U cilju karakterizacije mikrostrukture materijala dobijenih konvencionalnim postupcima, ali i onih podvrgnutih postupku uvijanja pod visokim pritiskom primenjena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Površine uzoraka su pripremljene standardnom metalografskom tehnikom sa mokrim brušenjem silicijum-karbidnim (SiC) papirima finoće u rasponu od 400 do 1200 i na kraju polirani uniformnom suspenzijom dijamantnih čestica finoće 5  $\mu\text{m}$  i 0-2  $\mu\text{m}$ . Nakon poliranja, uzorci su očišćeni etanolom u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 15 minuta, nakon čega su isprani destilovanom vodom. U cilju analize mikrostrukture, uzorci su uronjeni u Krollov reagens, koji se sastoji od 91 ml destilovane vode, 6 ml azotne kiseline i 3 ml fluorovodonične kiseline [44]. Korišćenjem Krollvog reagensa došlo je do nagrivanja površine materijala. Uzorci su isprani destilovanom vodom i osušeni na toplom vazduhu. SEM analiza mikrostrukture materijala je izvršena korišćenjem mikroskopa tipa TESCAN MIRA3 XMU, pri radnom naponu od 20 keV. Kako bi se detaljnije analizirale razlike u mikrostrukturi TNZ legure pre i posle UVP postupka, korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (Zeiss Leo 1525) i transmisioni elektronski mikroskop (TEM) tipa Philips CM12 uz difrakcionu analizu odabranog područja (*eng. selected area diffraction, SAD*). TEM uzorci su pripremljeni standardnim postupkom Ar-jonskog snopa. Mikrostruktura krupnozrne i sitnozrne TNZ legure analizirana je i pomoću rendgenske difrakcije (*eng. X-ray diffraction, XRD*). U tu svrhu korišćen je difraktometar Philips PV 1050 sa Ni filtriranim CuK $\alpha$  zračenjem.

### 7.3. MERENJE MIKROTVRDOĆE

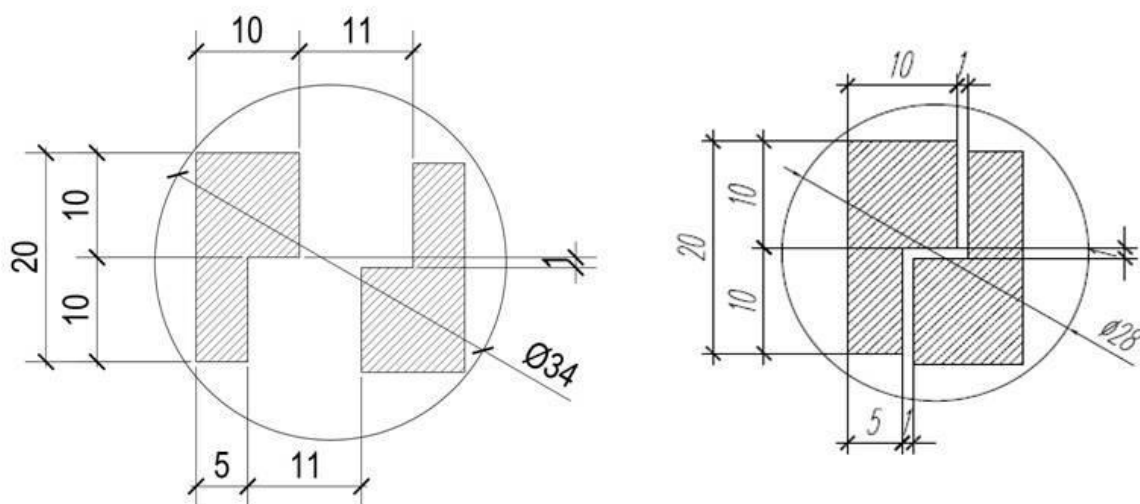
Homogenost materijala izrađenih konvencionalnim postupkom i savremenim UVP postupkom je određena primenom metode po Vickersu (Vickers) i analizom dobijenog profila mikrotvrdoće (HV) duž prečnika uzorka. Merenje mikrotvrdoće je izvedeno na digitalnom uređaju „HVS 1000 microhardness tester“ pod dejstvom opterećenja od 0,5 kgf (4,903 N). Utiskivanje piramide je trajalo 5s. Merne pozicije kod materijala podvrgnutih UVP postupku su raspoređene po prečniku uzorka, da bi se mogla odrediti promena mikrotvrdoće duž prečnika. Utiskivanje je urađeno na rastojanjima od 1 mm, duž prečnika uzorka i duž poluprečnika normalnog na prečnik, slika 7.4 (a). Kod materijala izrađenih konvencionalnim postupcima urađena su po tri nezavisna merenja na pozicijama u centru i na ivicama uzorka. Izgled otiska i raspodela utiskivanja na uzorcima snimljeni su svetlosnim mikroskopom (SM) Olympus CX41, slika 7.4. Pre merenja, površine uzoraka su pripremljene standardnom metalografskom tehnikom mokrog brušenja silicijum-karbidnim (SiC) papirima finoće u rasponu od 150  $\mu\text{m}$  do 4000  $\mu\text{m}$  i polirani (korišćenjem suspenzije aluminijum-oksida finoće 1  $\mu\text{m}$ ).



Slika 7.4 SM mikrofotografije izgleda i pozicije otisaka piramide prilikom određivanja mikrotvrdoće (a) UFG TNZ legure na (b) sredini i (c) uz ivicu uzorka CG TNZ legure

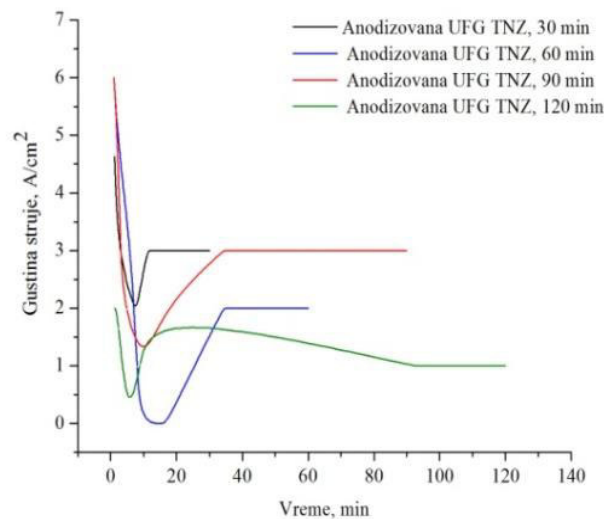
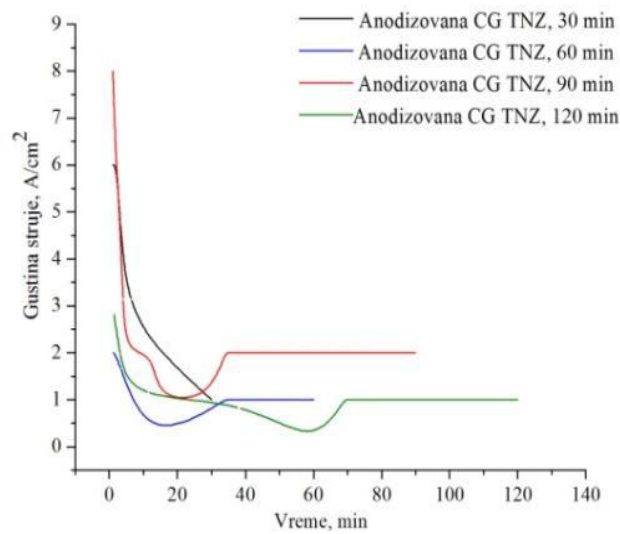
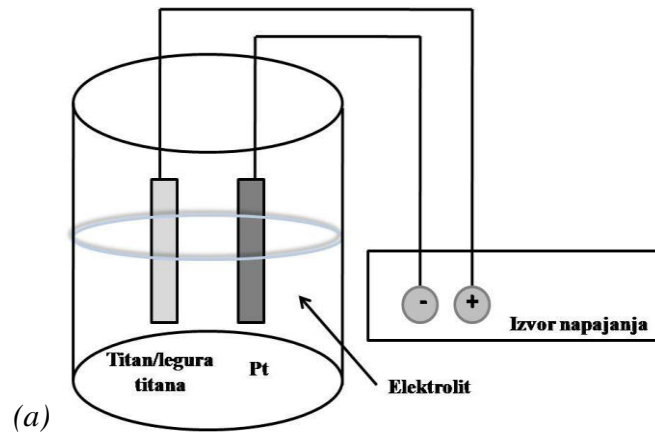
#### 7.4. NANOSTRUKTURNA MODIFIKACIJA POVRŠINE MATERIJALA- ELEKTROHEMIJSKA ANODIZACIJA

Elektrohemijska anodizacija je urađena korišćenjem sistema od dve elektrode: platine, kao katode, i uzorka UFG cpTi, CG TNZ ili UFG TNZ legure kao radne elektrode, odnosno anode. Uzorci dimenzija 10cm x 10cm x 1mm su isečeni iz diskova upotrebom erozizata. Šematski prikaz uzoraka isečenih iz polaznih diskova materijala prikazan je na slici 7.5. Površina uzorka koja je bila izložena rastvoru iznosila je 1 cm<sup>2</sup>. Uzorci su mokro brušeni SiC papirima finoće u rasponu od 100 µm do 4000 µm, a zatim polirani korišćenjem suspenzije aluminijum-oksida finoće 1 µm. Nakon poliranja, uzorci su očišćeni acetonom i etanolom u ultrazvučnom kupatilu i isprani destilovanom vodom. Elektrohemijska anodizacija je izvedena na sobnoj temperaturi, pri naponu od 25 V. Kao elektrolit odabran je 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0,5 mas.% NaF, dok je vreme trajanja elektrohemijske anodizacije bilo 30, 60, 90 i 120 minuta. Nakon postupka elektrohemijske anodizacije, uzorci su isprani destilovanom vodom i ostavljeni da se suše na vazduhu 24h.



Slika 7.5 Šematski prikaz dimenzija i položaja uzoraka za elektrohemijsku anodizaciju isečenih iz diskova ispitivanih materijala

Šematski prikaz aparature za elektrohemijsku anodizaciju, kao i dijagrami promene gustine struje tokom trajanja postupka dati su na slici 7.6. Kao izvor napajanja strujom tokom postupka elektrohemijske anodizacije korišćen je uređaj PEQLAB EV 231.



(b)

Slika 7.6 (a) Šematski prikaz aparature za elektrohemijsku anodizaciju i (b) promena gustine struje tokom postupka elektrohemijske anodizacije pri naponu od 25V u zavisnosti od dužine trajanja postupka

#### 7.4.1. Karakterizacija elektrohemijski modifikovane nanostrukturne površine

Kao rezultat elektrohemijske anodizacije, dobijena je modifikovana nanostrukturna površina čija je karakterizacija urađena primenom SEM. Za SEM analizu korišćen je mikroskop TESCAN MIRA3 XMU pri naponu od 20 keV. Za analizu hemijskog sastava modifikovane nanostrukturne površine korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (SEM JEOL 5800) sa energetsom disperzionim spektrometrom (EDS) Oxford Inca 3.2.

#### 7.4.2. Određivanje hrapavosti i karakterizacija topografije površine

Topografija i hrapavost površine materijala, dobijenih konvencionalnim metodama izrade, kao i onih podvrgnutih UVP postupku i elektrohemijskoj anodizaciji analizirani su primenom mikroskopije atomskih sila (*eng. Atomic Force Microscopy, AFM*). Sva ispitivanja su urađena u sobnim uslovima, u oscilatornom režimu rada sa brzinom skeniranja od 1Hz. Svi podaci o hrapavosti predstavljeni u ovom ispitivanju su dobijeni kao srednja vrednost tri merenja, koja su se nalazila u okolini sredine uzorka (analizirana površina 10 x 10 mm), kako bi se izbegla odstupanja u debljini i homogenosti nanotubularnog oksidnog sloja. Za analizu je primenjen mikroskop tipa Veeco - Nanoscope III d, čija je dužina vrha igle (*eng. tip*) između 10 i 12  $\mu\text{m}$ , a poluprečnik na vrhu igle 10 nm. Uređaj upotrebljen pri ispitivanju prikazan je na slici 7.7. Vrednost hrapavosti površine materijala predstavljena je kroz parametar  $R_{rms}$ , koji je koren srednjeg kvadrata odstupanja visina određenih na osnovu srednje linije profila.  $R_{rms}$  je definisan preko jednačine [230]:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{n}}$$

gde je  $Z_i$  maksimalna vertikalna udaljenost između najviše i najniže tačke na AFM slici.



Slika 7.7 Mikroskop atomskih sila - Veeco - Nanoscope III d

## 7.5. KOROZIONA ISPITIVANJA

Koroziona stabilnost materijala, dobijenih konvencionalnim postupcima izrade i materijala podvrgnutih UVP postupku i elektrohemijskoj anodizaciji u trajanju od 60 i 90 minuta je ispitana primenom potenciodinamičke metode i spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI) pomoću uređaja Gamry Reference 600 potentiostat/galvanostat/ZRA. Ispitivanja su izvedena u Ringerovom rastvoru (*Hemofarm, Srbija*) i u rastvoru veštačke pljuvačke (*Apoteka Beograd, Srbija*), pH vrednosti 5,5 i na temperaturi od 37°C u cilju simuliranja uslova u ljudskom organizmu.

Hemijski sastav veštačke pljuvačke je bio NaCl, KCl, MgSO<sub>4</sub>, C<sub>56</sub>H<sub>108</sub>O<sub>30</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RC<sub>1</sub> i H<sub>2</sub>O, dok je sastav Ringerovog rastvora bio 8,60 g/L NaCl, 0,30 g/L KCl i 0,33 g/L CaCl. Površine anodizovanih uzoraka su mokro brušene SiC papirima do finoće 2000 µm i polirane dijamantskom suspenzijom, uzorci su očišćeni u etanolu u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 10 min i nakon toga isprani destilovanom vodom. Ispitivanja su izvedena u Faradejevom kavezu, kao što je prikazano na slici 7.8.



Slika 7.8 Aparatura korišćena za elektrohemijska ispitivanja

Sama aparatura za elektrohemijska ispitivanja činila je sistem od tri elektrode. Radnu elektrodu je činio uzorak ispitivanog materijala oblika kvadrata površine od 1cm<sup>2</sup>. Pomoćna (kontra) elektroda je bila platinska žica, dok je referentna elektroda bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE) u obliku sonde.

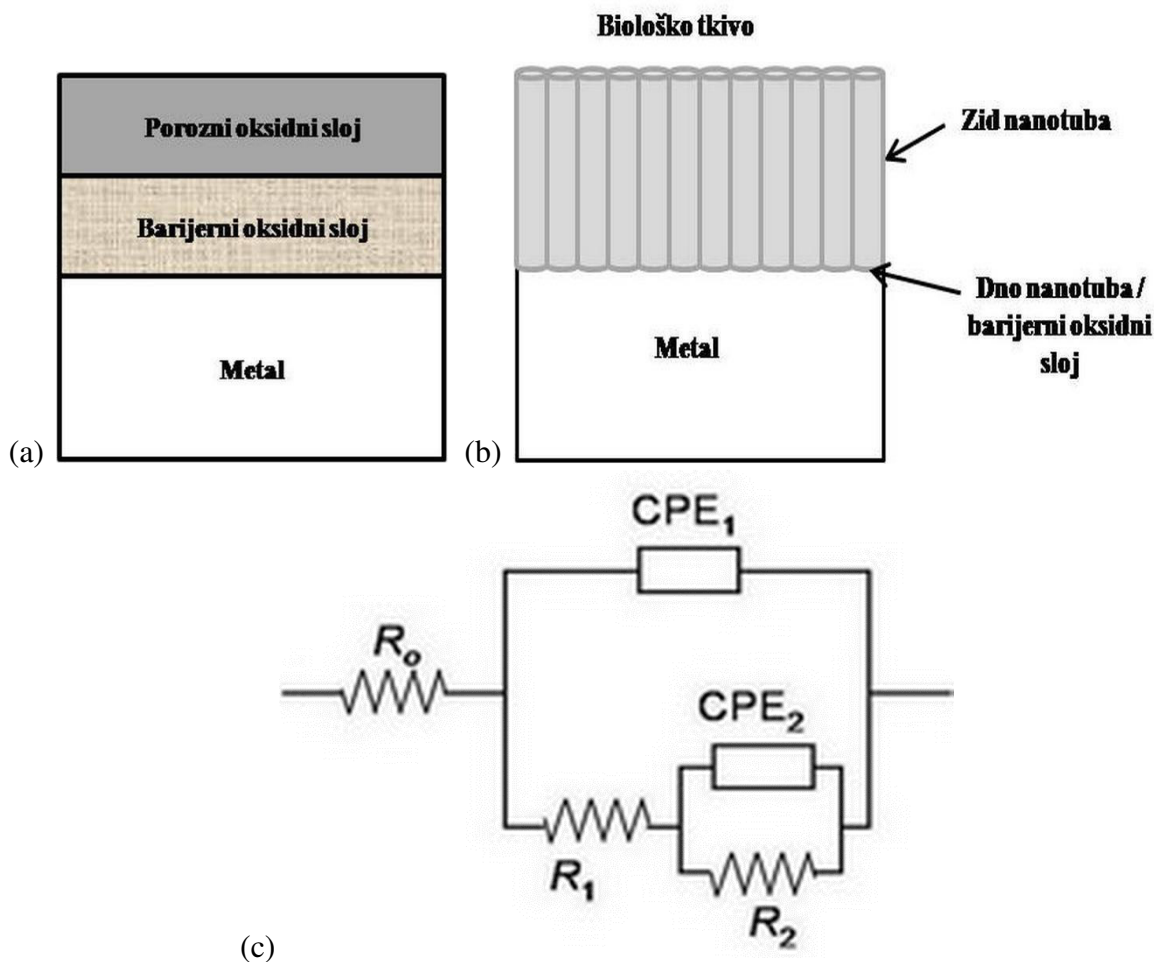
### 7.5.1. Potenciodinamička metoda

Preko softverskog paketa Gamry Instruments Framework praćena je promena potencijala u otvorenom strujnom kolu ( $E_{ok}$ ) tokom vremena od 30 minuta, a nakon uspostavljanja stacionarnog stanja urađena su merenja potenciodinamičkom metodom u opsegu potencijala od -1,0 V do 4,0 V. Anodne i katodne polarizacione krive su snimane pri brzini promene potencijala od 1,0 mV·s<sup>-1</sup>. Za svaki eksperiment je korišćen sveži rastvor, a sva merenja su ponovljena tri puta.



### 7.5.2. Spektroskopija elektrohemijske impedancije

Impedansna merenja su izvršena na potencijalu otvorenog kola u opsegu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz sa amplitudom naizmeničnog napona od 10 mV. Analiza impedansnih vrednosti predstavljena je u kompleksnim Najkvistovim (*eng. Nyquist*) i Bodeovim (*eng. Bode*) ravnima. Korišćen je model dvoslojnog oksidnog filma, koji se sastoji od unutrašnjeg kompaktnog barijernog sloja i spoljašnjeg poroznog sloja, slika 7.9 (a), i model homogenog nanotubularnog oksidnog sloja formiranog elektrohemijom anodizacijom, slika 7.9 (b). Odgovarajuće ekvivalentno električno kolo (EEK) korišćeno za fitovanje rezultata prikazano je na slici 7.9 (c) [42].



Slika 7.9 Šematski prikaz (a) dvoslojnog oksidnog sloja na površini materijala i (b) homogeno formiranog nanotubularnog oksidnog sloja u biološkom sistemu i (c) ekvivalentno električno kolo korišćeno za fitovanje rezultata

U navedenom EEK,  $R_0$  predstavlja otpornost elektrolita,  $R_2$  i  $CPE_2$  otpornost kompaktnog barijernog sloja i element sa konstantnim faznim uglom koji direktno zavisi od frekvencije i koji se kod nehomogenih površina često koristi umesto kapacitivnosti kompaktnog barijernog sloja ( $C_2$ ), redom,  $R_1$  i  $CPE_1$  otpornost poroznog sloja i element sa konstantnim faznim uglom koji direktno zavisi od frekvencije i koji se koristi umesto kapacitivnosti poroznog sloja ( $C_1$ ), redom.

Odnos kapacitivnosti i  $CPE$ , može se predstaviti izrazima [43]:

$$C_b = (CPE \cdot R_\Omega^{-(n_b-1)})^{1/n_b}$$

$$C_p = (CPE \cdot R_\Omega^{-(n_p-1)})^{1/n_p}$$

gde je  $n$  koeficijent sa vrednostima u opsegu od 0 do 1. Ako je  $n = 0$ , onda je  $CPE$  otpornik. Vrednost od 0,5 predstavlja Warburgovu impedanciju koja se odnosi na difuzione procese, dok  $n = 1$  ukazuje na potpunu kapacitivnost  $C$  [44]. Fitovanjem eksperimentalno dobijenih podataka određene su vrednosti otpornosti  $R$ , kapacitivnost  $C$  i koeficijenta  $n$  za prirodne oksidne slojeve i nanostrukturne oksidne slojeve nastale postupkom elektrohemijske anodizacije. Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata i rezultata dobijenih simulacijom je određeno primenom "Goodness of Fit" parametra koji je sličan Boukamp-ovom  $\chi^2$  i izražava se kao odnos  $\chi^2$  i broja tačaka.

## 7.6. ISPITIVANJA BOKOMPATIBILNOSTI

### 7.6.1. Čelijske linije

Ispitivanja biokompatibilnosti su izvedena na čelijskim linijama humanih fibroblasta pluća (MRC-5) i mišijih fibroblasta (L929) koje rastu zasejane na podlozi suda (Costar, 25cm<sup>3</sup>) u medijumu Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM, Gibco BRL, UK) sa 4,5g/l glukoze i 10% FCS (*fetal calf serum, Sigma*) uz sadržaj penicilina od 100 IJ/ml i streptomocina od 100µg/ml. Čelijske linije se održavaju u uobičajenim uslovima: na temperaturi od 37<sup>0</sup>C u atmosferi zasićenoj vlagom sa 5% CO<sub>2</sub> (Heraeus). Čelije su presađivane dva puta nedeljno, a u eksperimentima su korišćene žive (vijabilne) čelije u logaritamskoj fazi rasta između trećeg i desetog presađivanja. Broj čelija i njihova vijabilnost određeni su testom odbacivanja boje sa 0,1% tripan plavim. Vijabilnost čelija korišćenih u eksperimentu je bila veća od 90%.

### 7.6.2. Kalorimetrijski test sa tetrazolijum solima (MTT)

U logaritamskoj fazi rasta se uradi sakupljanje čelija humanih i mišijih fibroblasta, nakon čega se tripsiniziraju, resuspenduju i izbroje u 0,1% tripan plavom. Žive čelije se poseju na površini Ti-13Nb-13Zr legure i pre i nakon UVP postupka, kao i nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta, u Petrijeve šolje (50 mm, Center well, Falcon) u koncentraciji od 2·10<sup>5</sup>/ml. Kontrolni uzorak nije sadržao ispitivane supstance. Petrijeve šolje se ostavljaju u termostatu na 37<sup>0</sup>C, sa 5 % CO<sub>2</sub> naredna 48 h. Nakon isteka 48 h (period inkubacije) čelije su presejane u svež medijum. Žive čelije su posejane (5x10<sup>3</sup>/100 µl) u kvadrilikatu u mikrotitar ploče sa 96 otvora. U narednih 96 h mikrotitar ploče su stajale u termostatu na 37<sup>0</sup>C, sa 5 % CO<sub>2</sub>. Svež rastvor MTT (*metiltiazoldifenil-tetrazolium bromid, Sigma Aldrich*) dodaje se u svih 96 otvora na ploči u zapremini od 10 µl/otvoru i nastavljena je inkubacija naredna 3 h ( u uslovima istim kao i u prvih 48h inkubacije). Nakon isteka 3h inkubacije u svih 96 otvora na ploči je dodato po 100 µl 0,04 mol/l HCl u izopropanolu.

Apsorbancija je očitavana odmah po isteku vremena za inkubaciju na čitaču za mikrotitar ploče (Multiscan, MCC/340) na talasnoj dužini od 540 nm i referentnoj talasnoj dužini od 690 nm. Otvori na ploči su služili kao slepa proba ("blank") jer ne sadrže čelije fibroblasta već samo medijum i MTT. Šematski prikaz postupka MTT testa dat je na slici 7.10.

Citotoksičnost se iskazuje u procentima prema jednačini:

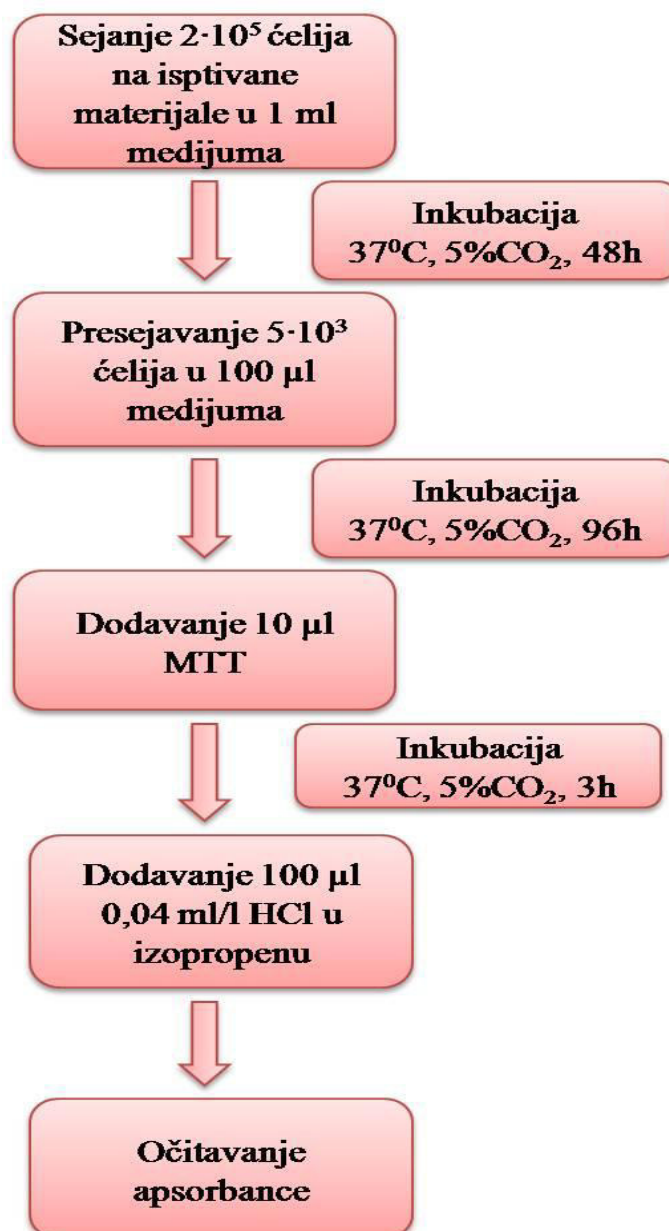
$$CI = (1 - A_s / A_k) \cdot 100$$

gde je A<sub>s</sub> apsorbanca uzoraka sa ispitivanom supstancijom, a A<sub>k</sub> je apsorbanca kontrolnih uzoraka.

Frakcija preživelih čelija se iskazuje u procentima u odnosu na kontrolnu vrednost prema jednačini:

$$K = (N_s / N_k) \cdot 100$$

gde je N<sub>k</sub> broj čelija kontrolnih uzoraka, a N<sub>s</sub> broj čelija uzoraka sa ispitivanom supstancijom.



Slika 7.10 Šematski prikaz postupka MTT testa

### 7.6.3. Agar difuzioni test

Za agar difuzioni test upotrebljen je Eagle's Basal Medium koji sadrži 2,2 g/l natrijum bikarbonata, 3,0 g/l HEPES (4-(2-hidroksietil)-1-piperazinetansulfonska kiselina, Sigma Aldrich) i 50 ml/l seruma. Udeo od 3 % agara je napravljen u destilovanoj vodi i sterilisan autoklaviranjem. Neposredno pre korišćenja baza je pripremljena rastvaranjem 1 % vodenog rastvora neutral crvene (Merck) u 1/100 ml/l slanog fosfatnog pufera. U svakoj Petri šolji pripremljeno je 10 ml ćelijske suspenzije od ćelija u logaritamskoj fazi rasta ( $2,5 \times 10^5$  ćelija/ml). Naredna 48 h, Petri šolje su inkubirane na 37 °C uz prisutvo 5 % CO<sub>2</sub>. Nakon inkubacije agar je rastopljen na 100 °C u vodenom kupatilu, a zatim ohlađen na 48 °C i pomešan sa dva puta koncentrovanim, sveže spremljenim medijumom (1:1) i zagrejan na 48 °C. Iz svake Petri šolje je izvađen medijum i zamenjen sa 10 ml svežom agar/medijum mešavinom. Agar je bio izložen vazduhu na sobnoj temperaturi 30 minuta, kako bi očvrstnuo, a nakon toga je dodato 10 ml neutral crvenog rastvora i ostavljen da odstoji 15 - 20 minuta, nakon čega je višak neutral crvenog rastvora otkolonjen. U cilju

zaštite ćelija od oštećenja zbog prisustva neutral crvenog rastvora Petri šolja je bila izolovana od svetlosti. U svaku Petri šolju je dodato po dva uzorka kontrolnog i ispitivanog materijala, pazeći da se uzorci ne dodiruju i da ne dodiruju zidove Petri šolje. Petri šolje su inkubirane na 37 °C u prisustvu 5 % CO<sub>2</sub> naredna 24 h. Obezbojenost područja oko ispitivanog i kontrolnog uzorka je utvrđena pomoću invertnog mikroskopa sa kalibrisanom pregradom a indeks obezbojavanja (*eng. Decolorization Index, DI*) i indeks liziranja (*eng. Lysis Index, LI*) su procenjeni za svaki uzorak. Pri čemu se ćelijski odgovor računa prema jednačini:

$$\text{Ćelijski odogovor} = \text{indeks obezbojavanja} / \text{indeks liziranja}$$

#### 7.6.4. Morfologija ćelija

U logaritamskoj fazi rasta se uradi sakupljanje ćelija, a zatim i njihova tripsinizacija, resuspenzija i brojanje u 0,1% tripan plavom. Žive ćelije su posejane na površini ispitivanih materijala u Petrijevim šoljama (50mm, Center well, Falcon), u koncentraciji 2·10<sup>5</sup>/ml. Supstance koje se ispituju nisu sadržane na kontrolnim uzorcima. Petrijeve šolje sa zasejanim ćelijama ostavljene se u termostatu na 37 °C uz prisustvo 5 % CO<sub>2</sub> naredna 48 h. Nakon isteka 48 h (nakon inkubacije) vršena je analiza morfologije ćelija primenom SEM. Ćelije su fiksirane 2,5 % rastvorom glutaraldehida (*Sigma Aldrich*) i ostavljene u njemu 48 h, a zatim su dehidratirane korišćenjem rastvora u sledećem redosledu: (1) 3 % sirćetna kiselina; (2) 3 % sirćetna kiselina i 25 % etanol u odnosu 1:1; (3) 3 % sirćetna kiselina i 50 % etanol u odnosu 1:1 i (4) 70 % etanol. Uzorci sa ćelijama su isprani svakim od gore pomenutih rastvora u trajanju od 15 min i čuvani u 70 % etanolu. SEM analiza je urađena korišćenjem mikroskopa TESCAN MIRA 3 XMU pri radnom naponu od 20 keV. Detaljna procedura ispitivanja biokompatibilnosti već je ranije opisana [79].

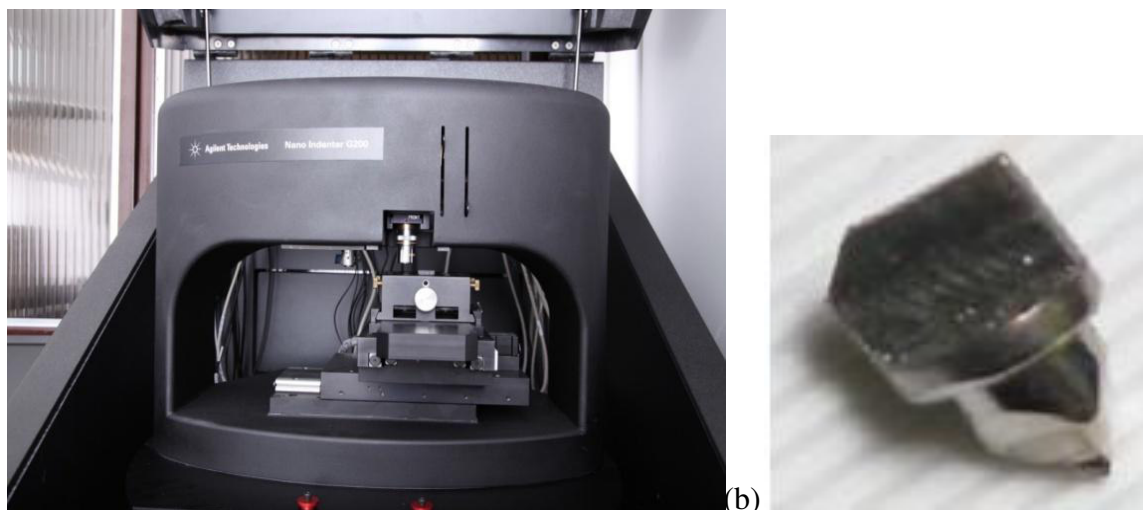
## 7.7. ISPITIVANJE POVRŠINSKIH FIZIČKIH I MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Površinska mehanička i fizička svojstva materijala na bazi titana ispitivana su primenom metode nanoindentacije. Ispitivani su materijali izrađeni konvencionalnim metodama, kao i materijali nakon UVP postupka i elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 i 90 minuta. Kontrola testa nanoindentacije urađena je dubinom utiskivanja, pri čemu je za neanodizovane materijale korišćena dubina od 2000 nm, dok je za anodizovane materijale korišćena dubina od minimalne vrednosti 10% debljine formiranog nanostrukturnog oksidnog sloja, što je definisano standardom ISO 14577-4 [26, 231,232]. Pregled ispitivanih materijala kao i dubina utiskivanja dati su u tabeli T. 7.4.

*Tabela T.7.4 Ispitivani materijali i dubina utiskivanja tokom testa nanoindentacije*

<b>Ispitivani materijal</b>	<b>Dubina utiskivanja [nm]</b>
<b>UFG cpTi</b>	2000
<b>CG TNZ</b>	2000
<b>UFG TNZ</b>	2000
<b>Anodizovan UFG cpTi, 60 minuta</b>	300
<b>Anodizovana CG TNZ, 60 minuta</b>	160
<b>Anodizovana UFG TNZ, 60 minuta</b>	160
<b>Anodizovana CG TNZ, 90 minuta</b>	265
<b>Anodizovana UFG TNZ, 90 minuta</b>	279

Test nanoindentacije je izveden na uređaju nanoindenter G200, *Agilent Technologies*, pri čemu je kao utiskivač korišćen dijamantski vrh tipa Berkovič koji je oblika trostrane piramide. Izgledi nanoindentera i utiskivača, primenjenih u ispitivanju, predstavljeni su na slici 7.11, dok su na slici 7.12 predstavljeni uzorci pripremljeni za test nanoindentacijom. Kao rezultat testa nanoindentacije dobijene su krive zavisnosti opterećenja od dubine utiskivanja, a kao krajnji rezultat srednje vrednosti deset merenja površinskog modula elastičnosti i tvrdoće. U cilju utvrđivanja nivoa i načina deformisanja i oštećenja nanostrukturnog oksidnog sloja nakon testa nanoindentacije urađena je SEM analiza površine UFG TNZ legure anodizovane nakon 90 minuta.



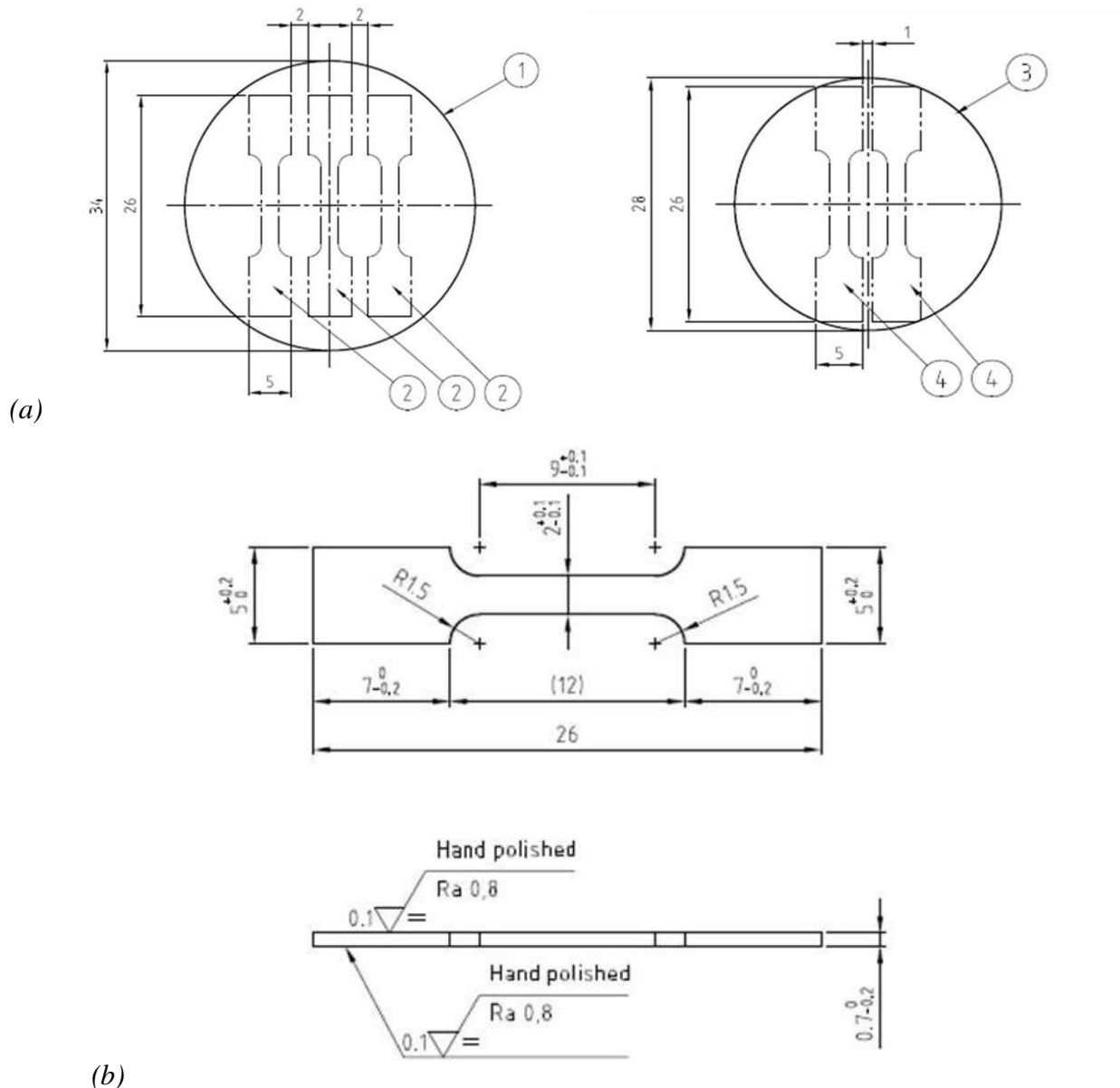
(a) (b)  
Slika 7.11 (a) Nanoindenter G 200 i (b) Berkovičev oblik utiskivača koji je primenjen u ispitivanju



Slika 7.12 Uzorci pripremljeni za ispitivanje nanoindentacijom

## 7.8. ISPITIVANJE ZATEZNIH SVOJSTAVA

Ispitivanje zatezних svojstava materijala na bazi titana urađeno je primenom mikrozatezних epruveta (eng. *Micro Tensile Specimens, MTS*) pravougaonog poprečnog preseka, čije su dimenzije date na slici 7.13.

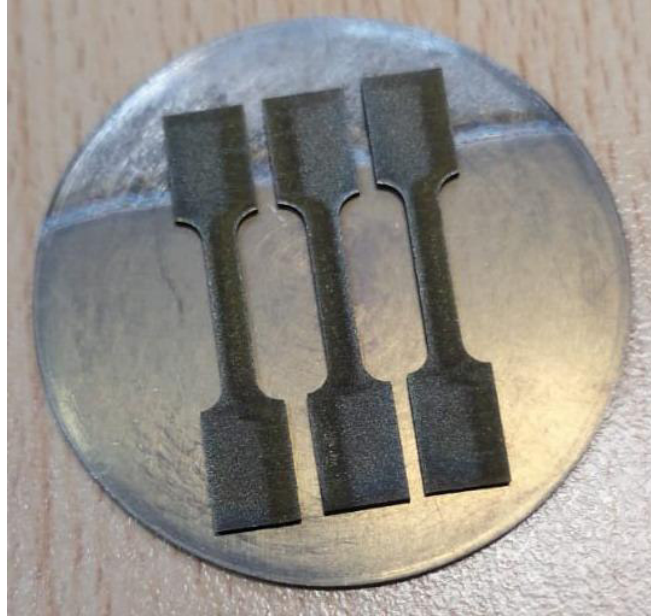


Slika 7.13 (a) Pozicije na uzorcima oblika diska na kojima su isečene MTS epruvete i (b) šematski prikaz dimenzija MTS epruveta. Sve dimenzije date su u mm. (1- UFG TNZ disk, 2- položaj MTS na UFG TNZ disku, 3- CG TNZ disk, 4- položaj MTS na CG TNZ disku)

Dva uzorka su isečena iz CG diska, a dva uzorka su isečena iz ivica UFG diska. Da bi se procenio uticaj intenzivne plastične deformacije i homogenosti mikrostrukture nakon UVP postupka na zatezna svojstva dodatno je isečen još jedan uzorak iz centra UFG diska. Ispitivanje je urađeno primenom servohidraulične kidalice "Instron 1255" na uzorcima CG TNZ i UFG TNZ legure pre i nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta. Tokom ispitivanja zatezanjem, primenjena je metoda stereometrijskog merenja deformacija na površini uzorka do konačnog loma



epruvete, primenom sistema *GOM Aramis™*, koji podrazumeva snimanje pomoću dve CCD kamere i obradu rezultata u softverskom paketu *Aramis™*. Izgled mikrozateznih epruveta pre ispitivanja zatezanjem dat je na slici 7.14. Karakterizacija prelomnih površina nakon testa zatezanjem urađena je primenom SEM analize. U tu svrhu je korišćen mikroskop tipa TESCAN MIRA3 XMU, pri radnom naponu od 20 keV, kao i primenom Olympus SZX12 stereo mikroskopa.

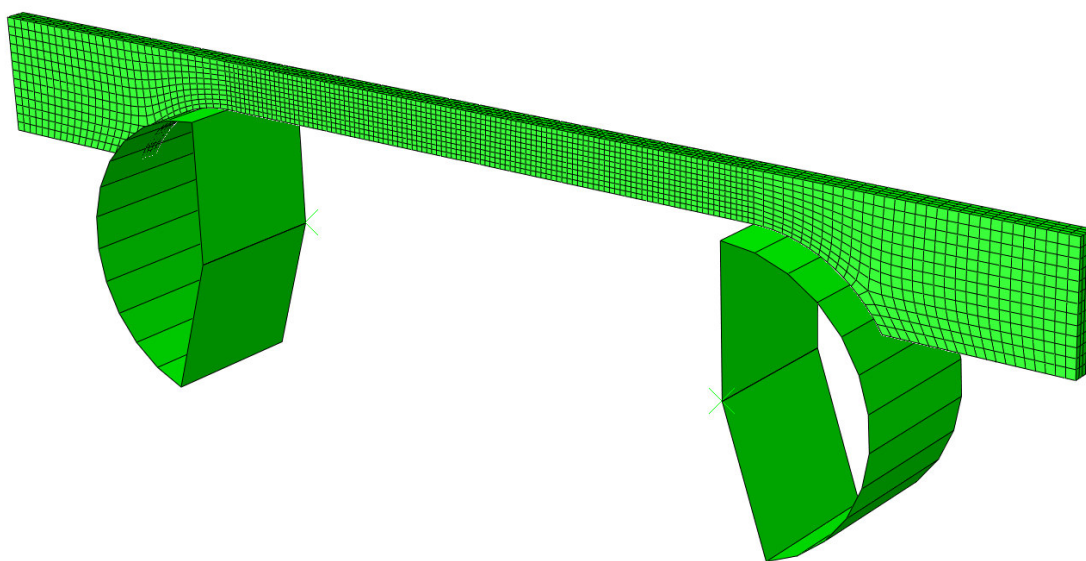


*Slika 7.14 Izgled MTS epruveta UFG TNZ legure za ispitivanje zatezanjem*

## 7.9. PRIMENA METODE KONAČNIH ELEMENATA U ANALIZI PONAŠANJA MATERIJALA NA BAZI TITANA

### 7.9.1. Numerički proračuni zateznih svojstava Ti-13Nb-13Zr legure

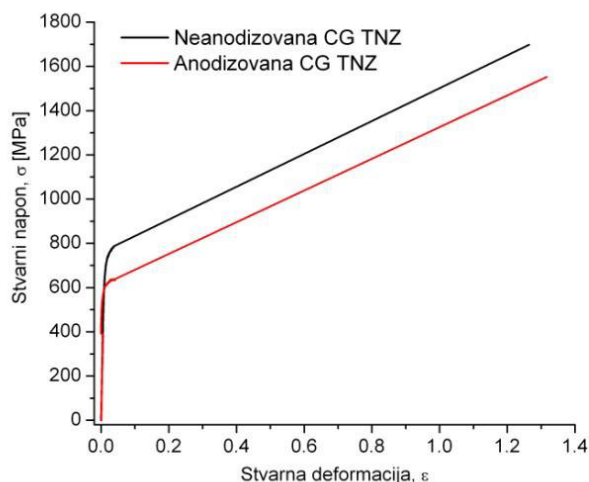
U softverskom paketu *Abaqus* formirani su numerički modeli neanodizovane i anodizovane mikrozatezne epruvete CG TNZ legure, za modelovanje ispitivanja zatezanjem. Dimenzije MTS epruvete odgovaraju dimenzijama koje su korišćene u ispitivanju zatezanjem, prikazane u poglavlju 7.8. Imajući u vidu ravni simetrije, 3D model predstavlja jednu četvrtinu geometrije MTS epruvete, kao što je prikazano na slici 7.15. U čvorovima koji leže u ravnima simetrije primenjeni su odgovarajući granični uslovi kojima su sprečena pomeranja u pravcu normalnom na ravan. Opterećenje je definisano preko zadatog pomeranja valjaka, kao u eksperimentu. Zadati su kontakt između epruvete i valjaka sa koeficijentom trenja 0,1.



Slika 7.15 3D model MTS epruvete i mreža konačnih elemenata

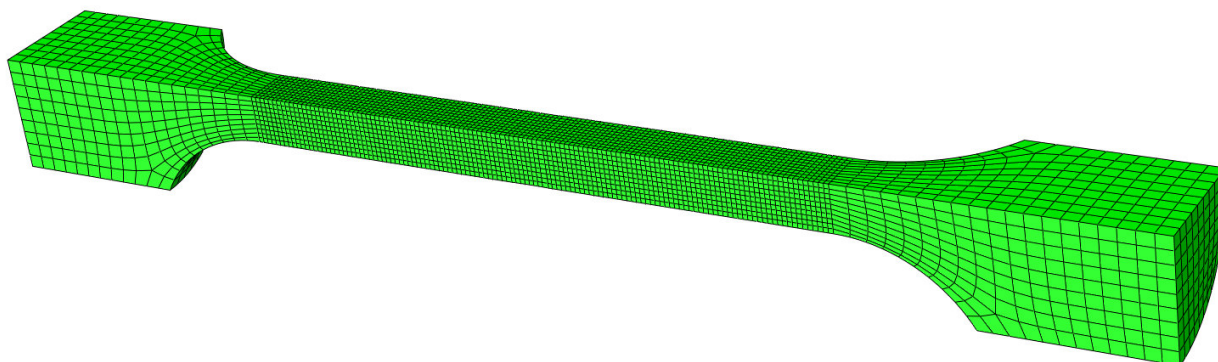
U proračunu je korišćen konačni element tipa C3D20R, sa kvadratnom interpolacijom i redukovanom integracijom. Ponašanje materijala pre i posle elektrohemijske anodizacije je elasto-plastično, tj. postoji izraženo plastično deformisanje. U numeričkim proračunima ovo ponašanje definisano je krivom stvarni napon - stvarna deformacija, slika 7.16. Ove krive se formiraju na osnovu dela eksperimentalnih krivih nominalni napon - nominalna deformacija do zatezne čvrstoće:  $\varepsilon_{true} = \ln(\varepsilon_{nom} + 1)$ ,  $\sigma_{true} = \sigma_{nom}(1 + \varepsilon_{nom})$ , sa dodatom tačkom konačnog preloma:  $\sigma_f = F_f/A_f$ ,  $\varepsilon_f = \ln(A_0/A_f + 1)$ .

Za razmatranu geometriju uzorka ispostavilo se da je veoma važno primeniti Bridgemanovu korekciju, tj. napon u ravni poprečnog preseka ima važnu ulogu nakon formiranja vrata. Primenjena je Bridgemanova korekcija za cilindrični uzorak:  $\sigma_b/\sigma = 1/((1 + 2R/a) \cdot \ln(1 + a/2R))$ , koja se prema [233] može koristiti i za epruvetu pravougaonog poprečnog preseka. U navedenom izrazu,  $\sigma_b$  predstavlja korigovanu vrednost napona (koja uzima u obzir troosnost naponskog stanja),  $\sigma$  stvarni napon pre korekcije,  $a$  širinu epruvete na mestu vrata, dok je  $R$  poluprečnik krivine na mestu vrata. Količnik  $a/R$  se može izraziti preko vrednosti deformacije:  $a/R = 1,1(\varepsilon - \varepsilon_{Fmax})$ , gde je  $\varepsilon$  stvarna deformacija, a  $\varepsilon_{Fmax}$  stvarna deformacija pri maksimalnom opterećenju, [233]. Na slici 7.16 vidi se da krive stvarni napon – stvarna deformacija imaju veoma sličan trend (nagib u plastičnoj oblasti im je gotovo isti) i maksimalne vrednosti deformacije, pri čemu su vrednosti napona niže kod anodizovane epruvete.



Slika 7.16 Krive stvarni napon- stvarna deformacija za CG TNZ leguru pre i nakon elektrohemijske anodizacije

Razmotren je i uticaj pravougaonog poprečnog preseka na nehomogenost naponskog stanja u poređenju sa cilindričnom geometrijom epruvete. Slično kao i kod MTS epruvete, model je formiran kao četvrtina geometrije cilindrične epruvete, kao što je prikazano na slici 7.17. Ovaj model se može i dodatno pojednostaviti, analizom dvodimenzione (2D) osnosimetrične geometrije, ali je tokom izvedenih ispitivanja izabrano da se koristi trodimenzionalni (3D) model (i isti tip konačnih elemenata) kao i kod MTS epruvete. Poređenje je urađeno za neanodizovani materijal.

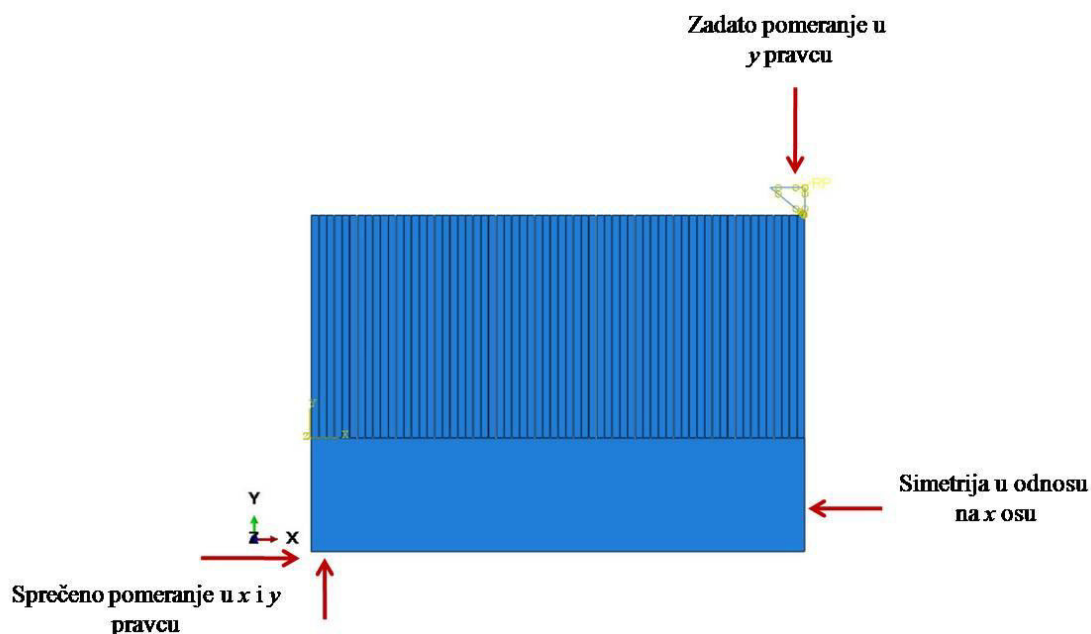


Slika 7.17 3D model MTS cilindrične epruvete i mreža konačnih elemenata

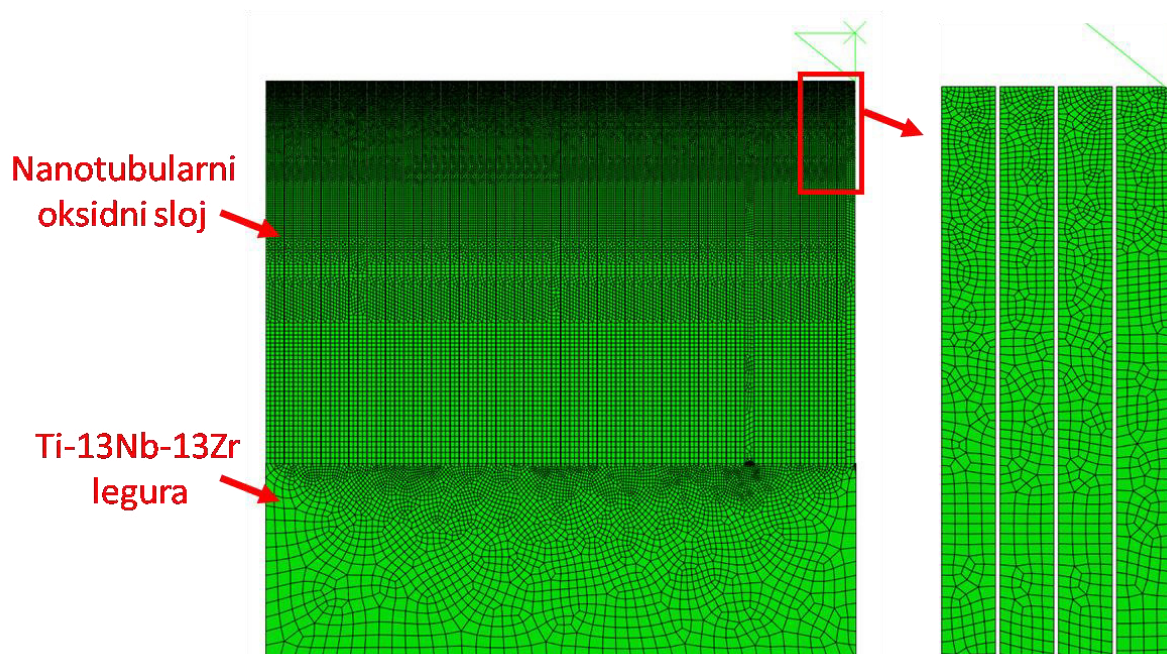
### 7.9.2. Numerički proračuni ponašanja ispitivanih materijala sa nanostrukturnom modifikovanom površinom izloženih spoljašnjem opterećenju

Numerička analiza deformisanja materijala na bazi titana sa nanostrukturnim oksidnim slojem, izloženih nanoindentaciji, je urađena primenom 2D modela u licenciranom softverskom paketu *Abaqus*. Pojednostavljeni 2D modeli za proračune u uslovima ravnog stanja deformacija su primenjeni u analizi uticaja morfologije nanostrukturnog oksidnog sloja na otpornost prema dejstvu spoljašnjeg opterećenja. U softverskom paketu *Abaqus* formiran je numerički model sa nanostrukturnom modifikovanom površinom UFG TNZ legure, koji je simulirao ispitivanje testom nanoindentacije. Razmatrani su uzorci pomenute legure sa nanotubularnim oksidnim slojem, koji je

formiran nakon elektrohemijske anodizacije od 60 i 90 minuta. U modelu je kao nanoindenter korišćen utiskivač oblika konusa, za koji je u literaturi pokazano da daje rezultate kao Berkovičev utiskivač [33,234,235]. Za uspešnu primenu 2D modela polovina geometrije anodizovanog uzorka bila je dovoljna, kao što je prikazano na slici 7.18. Definisani su granični uslovi: simetrija u odnosu na x osu (desna ivica svakog od modela) i sprečeno pomeranje u x i y pravcu (donja ivica svakog od modela) uz zadato pomeranje u y pravcu (indenter). Proračun MKE urađen je korišćenjem linearne interpolacije sa punom integracijom. U proračunu je korišćen konačni element tipa CPE4. Mreža konačnih elemenata predstavljena je na slici 7.19.



Slika 7.18 2D model UFG uzorka sa nanostrukturnom modifikovanom površinom



Slika 7.19 Mreža konačnih elemenata 2D modela UFG uzorka sa nanostrukturnom modifikovanom površinom

Kao što je već pomenuto u poglavlju 4.3, dimenzije nanotuba se menjaju sa dužinom trajanja elektrohemijske anodizacije i to tako što se njihov prečnik i dužina povećavaju, a debljina zida smanjuje. Definisane srednje vrednosti dimenzija nanotuba dobijenih nakon 90 minuta anodizacije

bile su: dužina 2740 nm i prečnik 90 nm, debljine zida 20 nm. Dimenzije nanotuba dobijene nakon anodizacije od 60 minuta bile su: dužina 1630 nm i prečnik 56 nm, debljine zida 20 nm. Između nanotuba je razmak od 5 nm. Sve navedene dimenzije su dobijene primenom SEM analize, kao srednje vrednosti 30 merenja na razmatranom polju. Kao ulazne vrednosti numeričkog proračuna korišćene su vrednosti modula elastičnosti legure od 82,9 GPa, i modul elastičnosti nanotuba dobijen primenom “pravila smeše“ za njihov sastav (O, Ti, Nb i Zr u odnosu: 40,5:38,6:8,8:12,0), kao i Poasonov koeficijent, koji je i za leguru i za nanotubularni oksidni sloj 0,33. U nanoindentaciji tankih filmova formiranih na površinama metala preporučeno je određivanje karakteristika na dubini indentacije koja je manja od 10% debljine filma [231, 232]. U definisanim modelima dubina utiskivanja iznosi 10% dužine nanotuba, odnosno 160 nm i 274 nm. U cilju analize uticaja prečnika nanotuba na otpornost nanostrukturnog oksidnog sloja na spoljašnje opterećenje, osim gore navedenih geometrija, razmatrani su i modeli sa nanotubama dužine 2740 nm i prečnikom od 60 nm i 117 nm, kao i debljinom nanotuba od 20 nm. Takođe, u cilju analize uticaja morfologije nanotubularnog oksidnog sloja, za model čije su nanotube dužine 2740 nm i prečnika 90 nm, variran je razmak između nanotuba od 5 do 15 nm i vrednost debljine zida nanotuba od 15 do 25 nm. Kako bi se analizirao uticaj dužine nanotuba na silu tokom postupka nanoindentacije, poređen je i proračun modela čije su dužine nanotuba 1630 i 2740 nm, dok su prečnik, razmak između nanotuba i debljina zida nanotuba isti i iznose 90 nm, 5 nm i 20 nm, redom. Kako bi se što realnije predstavili 2D modeli, dimenzije nanotuba, koje su cilindrične, su modifikovane primenom ekvivalentnog pravougaonika, tako što su korišćeni aksijalni moment inercije za poprečni presek cevi,  $I_x = \frac{\pi}{64}(D^4 - d^4)$ , i pravougaonika,  $I_x = \frac{ab^3}{12}$ . Uslov je da ekvivalentni pravougaonik ima istu otpornost prema savijanju, tj. moment inercije, kao i presek oblika prstena. Na osnovu toga su izračunate debljine 2D modela, koje zavise od prečnika i debljine zida nanotuba. Dimenzije za sve 2D modele korišćene u MKE proračunima prikazane su u tabeli T 7.5.

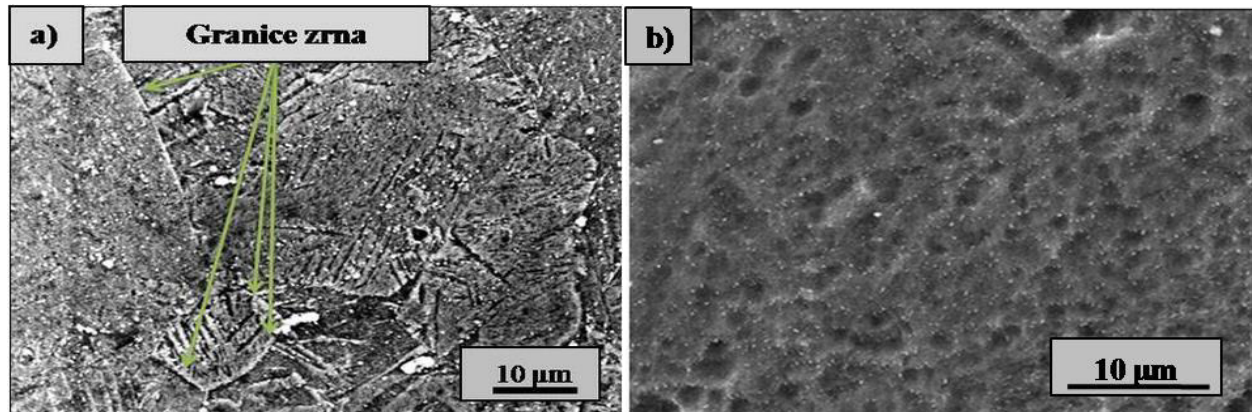
Tabela T7.5 Dimenzije 2D modela korišćenih u MKE proračunu

2D model	Dužina nanotuba, L, nm	Prečnik nanotuba, D, nm	Razmak između nanotuba, t, nm	Debljina zida nanotuba, d, nm	Debljina 2D modela, a, nm
1.	1630	56	5	20	32,9
2.	1630	90	5	20	47,9
3.	2740	60	5	20	34,8
4.	2740	90	5	20	47,9
5.	2740	90	5	15	42,5
6.	2740	90	5	25	50,9
7.	2740	90	10	20	47,9
8.	2740	90	15	20	47,9
9.	2740	117	5	20	55,9

## 8. REZULTATI I DISKUSIJA

### 8.1. MIKROSTRUKTURNE KARAKTERISTIKE MATERIJALA

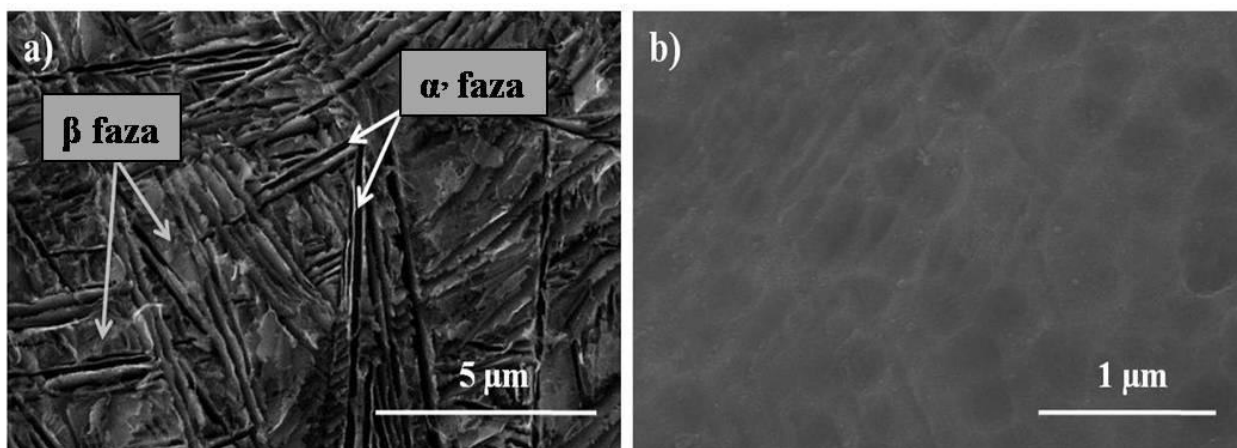
Tipičan izgled mikrostrukture CG i UFG komercijalno čistog titana i TNZ legure prikazan je SEM mikrofotografijama datim slikama 8.1 i 8.2, redom.



Slika 8.1 Mikrostruktura komercijalno čistog titana (a) pre i (b) nakon UVP postupka

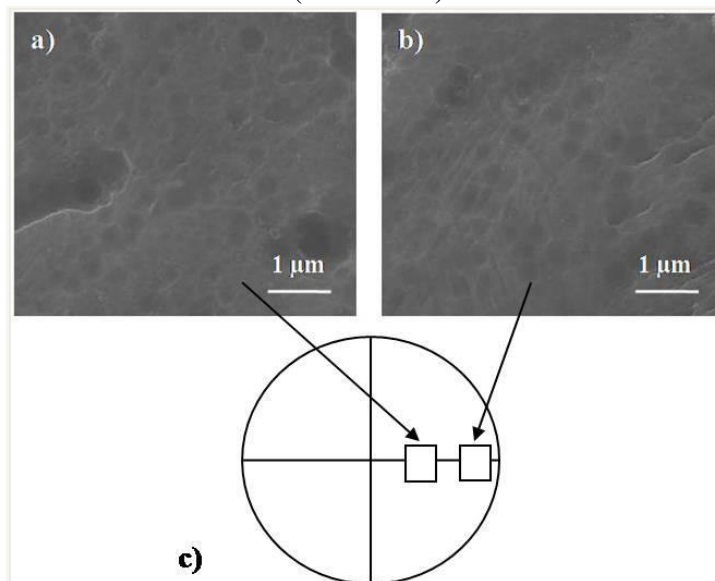
Slika 8.1 prikazuje jednofaznu mikrostrukturu komercijalno čistog titana izrađenog postupkom livenja u kojoj se uočava prisustvo ravnoosnih  $\alpha$ -zrna ujednačenih dimenzija. Naime, uobičajena temperatura procesiranja cpTi je niža od temperature prelaza  $\beta$  faze u  $\alpha$  fazu i nalazi se u jednofaznom  $\alpha$  području, ali čak i procesiranje cpTi iznad ove temperature i naglo podhlađenje ne bi moglo da zaustavi potpunu  $\beta \rightarrow \alpha$  transformaciju zbog čega je mikrostruktura cpTi uvek jednofazna sa zrnima  $\alpha$  faze koja samo mogu biti različitih morfoloških karakteristika. Mikrostrukturnom analizom je utvrđeno da je prosečna veličina ravnoosnih zrna prisutnih u mikrostrukтури cpTi u početnom stanju oko 15  $\mu\text{m}$  (slika 8.1 a). Primena UVP postupka uslovlila je promenu mikrostrukturnih karakteristika materijala, koja se pre svega odnosi na promenu oblika i veličine zrna  $\alpha$  faze prisutne u mikrostrukтури. Naime, primenom UVP postupka relativno krupna ravnoosna zrna postaju zaobljenija i znatno sitnija. Detaljna mikrostrukturna analiza uzorka cpTi nakon primene UVP postupka obrade ukazala je da su u mikrostrukтури prisutna globularna zrna  $\alpha$  faze čija je prosečna veličina 270 nm (slika 8.1 b). Na osnovu rezultata mikrostrukturne karakterizacije cpTi pre i nakon UVP obrade može se tvrditi da je primena UVP postupka obrade uslovlila značajno usitnjavanje mikrokonstituenata i dovela do obrazovanja homogene sitnozrne strukture cpTi. Kao što se može videti sa SEM mikrofotografija prikazanih na slici 8.1, UVP postupak je doveo do transformacije početne krupnozrne ravnoosne strukture u novu sitnozrnu globularnu strukturu.

SEM analiza mikrostrukture TNZ legure u početnom stanju pokazala je prisustvo  $\alpha'$  i  $\beta$  faze, gde su iglice acikularne martenzitne  $\alpha'$  faze izdvojene u zrnima početne  $\beta$  faze, kao što je i prikazano na slici 8.2 (a). Cirkonijum, kao legirajući element je neutralan i izomorfan kada su upitanju  $\alpha$  i  $\beta$  faze, što omogućava bolje ponašanje u korozionoj sredini [100]. Sa druge strane, niobijum može stabilisati određenu količinu  $\beta$  faze u strukturi [100, 236]. Kod uzoraka UFG TNZ legure acikularna martenzitna  $\alpha'$  faza i  $\beta$  faza se ne mogu jasno uočiti, što je jedna od osnovnih razlika u odnosu na CG strukturu ove legure.



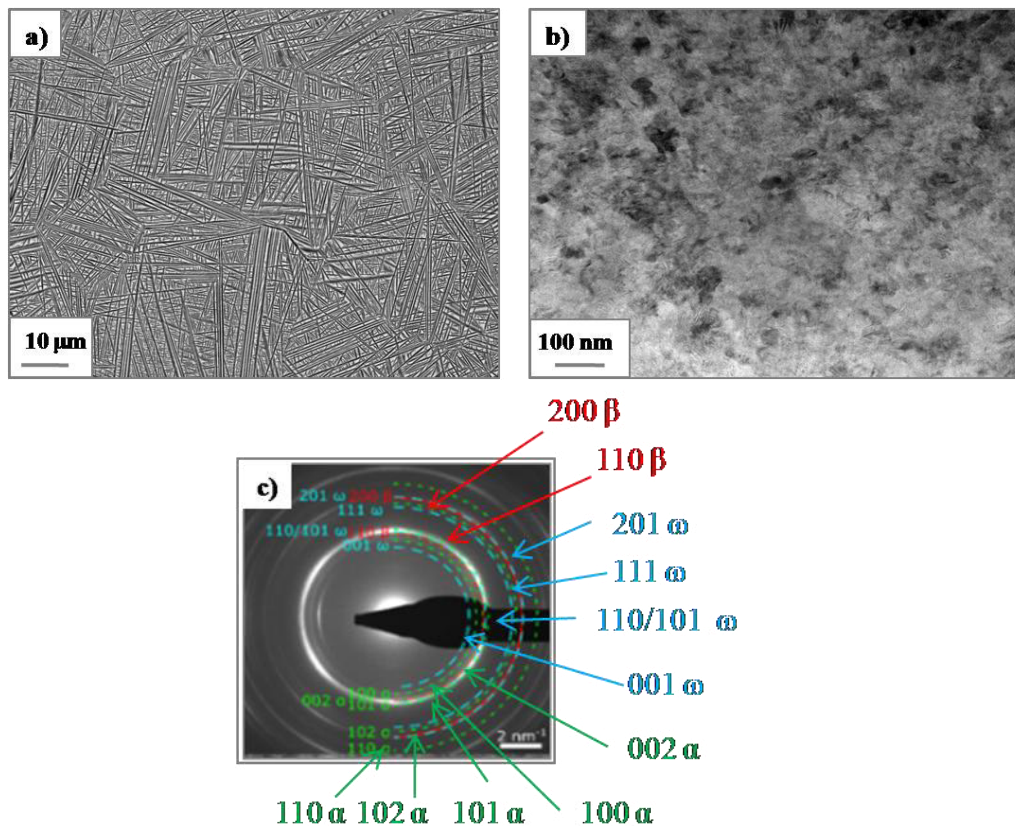
Slika 8.2 SEM mikrofotografije mikrostrukture (a) CG TNZ i (b) UFG TNZ legure

Na SEM mikrofotografijama, prikazanim na slici 8.2, se uočava da se usitnjavanje zrna nakon UVP postupka ostvaruje transformacijom zrna iz početne CG strukture u znatno manja globularna zrna koja su dominantna u UFG strukturi. Dimenzije zrna u mikrostrukuri UFG materijala zavise od parametara UVP postupka. Naime, dosadašnja ispitivanja su pokazala da je UVP postupak sa jednom rotacijom uslovljavao pojavu nehomogene mikrostrukture i obrazovanje velikih podzrna prečnika oko 500 nm, dok je UVP postupak posle 50 rotacija doveo do usitnjavanja i pojave homogene mikrostrukture sa vrlo malim zrnima čije su dimenzije u rasponu od 25 do 50 nm [90]. U ovom ispitivanju, UVP postupak na sobnoj temperaturi doveo je do pojave homogene mikrostrukture sa zrnima, prečnika  $245 \pm 25$  nm, slika 8.2 (b). Prethodna istraživanja u ovoj oblasti su pokazala da smanjena veličina zrna zavisi od uslova UVP postupka, pri čemu veći pritisak uslovljava značajnije smanjenje dimenzija zrna [237]. *Elias i saradnici* [96] su zaključili da je IPD efikasna grupa metoda za prevođenje krupnozrne strukture u sitnozrnu strukturu. Pored toga, zaključili su da nakon obrade materijala IPD metodama, sitnozrna struktura sadrži zrna skoro ujednačenih dimenzija. Na slici 8.3 prikazana je mikrostruktura UFG TNZ legure dobijena nakon obrade postupkom uvijanja pod visokim pritiskom sa 5 rotacija. Uočava se da je primenom ovog postupka postignuta adekvatna homogenost u mikrostrukuri legure u području u blizini centra (slika 8.3 a) i blizu ivice uzorka oblika diska (slika 8.3 b).



Slika 8.3 Mikrostruktura UFG TNZ legure u (a) oblasti blizu centra i (b) blizu ivice uzorka. (c) Šematski prikaz položaja merenja veličine zrna

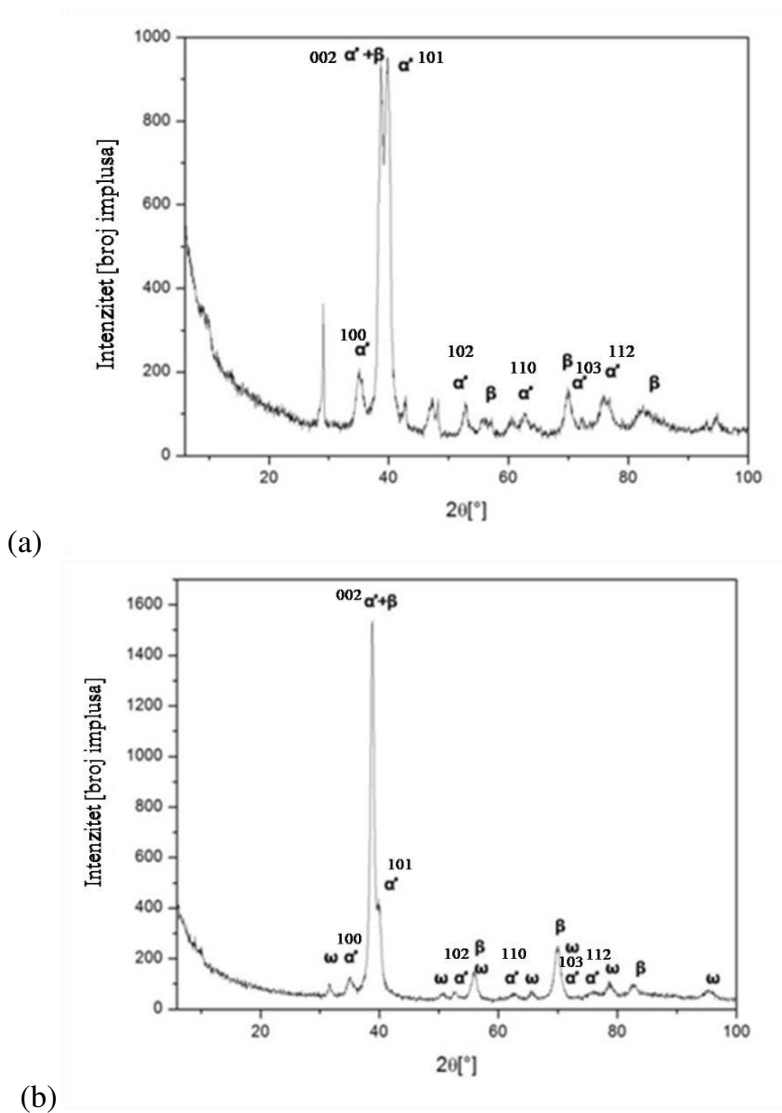
Da bi se uradila mikrostrukturalna karakterizacija TNZ legure pre i posle UVP postupka urađene su SEM i TEM analize u kombinaciji sa difrakcionom analizom odabranog područja (*eng. selected area diffraction, SAD*). Na slici 8.4 (a) prikazana je karakteristična mikrostruktura TNZ legure pre UVP postupka, dok je na slici 8.4 (b) predstavljen TEM mikrofotografija, svetla slika sitnozrne mikrostrukture. SAD analiza je predstavljena na slici 8.4 (c).



Slika 8.4 Mikrostruktura (a) nedeformisane i (b) deformisane TNZ legure primenom postupka uvijanja pod visokim pritiskom i (c) reprezentativna difrakciona mapa dobijena analizom UFG TNZ legure

Rezultati ispitivanja su pokazali da su u mikrostrukturi Ti-13Nb-13Zr legure u početnom stanju prisutna zrna  $\alpha'$  i  $\beta$  faze (slika 8.4 a), dok se prisustvo ovih faza u mikrostrukturi ne može lako uočiti, nakon UVP postupka [141]. Takođe, pokazalo se da UVP postupak dovodi do značajnog smanjenja veličine zrna [141]. Na slici 8.4 (b) je pokazano da Ti-13Nb-13Zr legura obrađena UVP postupkom ima veličinu zrna od nekoliko stotina nanometara, što je svrstava u sitnozrne materijale. Takođe, na slici 8.4 (b) može se videti zamućena perspektiva, što je efekat unutrašnjeg napona koji je često povezan sa neuravnoteženim stanjem granica zrna u materijalima koji su izloženi intenzivnim plastičnim deformacijama. SAD analiza je potvrdila prisustvo pomenutih faza u mikrostrukturi krupnozrne legure ali i stvaranje  $\omega$  faze, što je potvrđeno pojavom difrakcionih prstenova na pozicijama karakterističnim za ovu fazu kako je i prikazano na slici 8.4 (c). Na slici 8.5 dati su difraktogrami dobijeni XRD analizom uzoraka Ti-13Nb-13Zr legure pre i posle UVP postupka.





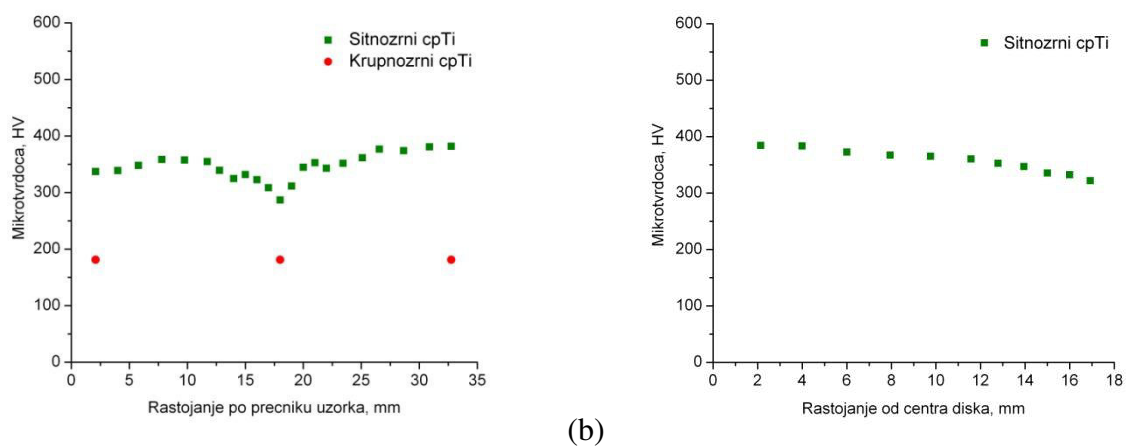
Slika 8.5 XRD dijagram Ti-13Nb-13Zr legure (a) pre i (b) posle UVP postupka

Identifikacija Braggovih vrhova na snimljenim XRD dijagramima pokazuje prisustvo heksagonalne gusto pakovane rešetke (*eng. hexagonal close packed, hcp*)  $\alpha'$  faze ili  $\alpha$  faze i prostorno centrirane kubične rešetke (*eng. body centered cubic, bcc*)  $\beta$  faze u mikrostrukturi Ti-13Nb-13Zr legure pre i posle plastične deformacije. Neznatno povećanje odnosa  $\beta/\alpha'$  vidljivo je nakon što je Ti-13Nb-13Zr legura podvrgnuta UVP postupku. U literaturi je poznato da acikularna martenzitna  $\alpha'$  faza i acikularna  $\alpha$  faza imaju istu heksagonalnu strukturu, pa su njihove konstante kristalne rešetke veoma slične i često se kod analize strukture primenom metoda kakve su XRD ili SAD ne može sa sigurnošću indentifikovati da li je u pitanju  $\alpha$  ili  $\alpha'$  faza [238,239]. Poređenjem XRD dijagrama i SAD analize može se ustanoviti da  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\omega$  faze pripadaju istim ravnima kristalne rešetke. *Perez i saradnici* [240] su u svom istraživanju pokazali da porast  $\beta/\alpha'$  odnosa nastaje kao posledica mehaničke aktivacije, što dovodi do brze fazne transformacije sitnozrnog metastabilnog  $\alpha'$  martenzita u  $\beta$  fazu tokom UVP postupka. XRD analiza UFG TNZ legure potvrdila je prisustvo  $\alpha'$  i  $\beta$  faze u mikrostrukturi, ali je takođe potvrdila i prisustvo  $\omega$  faze, slika 8.5 (b).  $\omega$  faza nastaje kao rezultat transformacije  $\alpha$  faze [99]. Pokazano je da se transformacija  $\alpha$  faze u  $\omega$  fazu visokog pritiska događa kada se pritisak tokom UVP postupka značajno povećava [241]. Mnoga istraživanja su pokazala da povećanje vrednosti mikrotvrdoće i modula elastičnosti materijala može da se pripíše značajnom usitnjavanju zrna i faznoj transformaciji  $\alpha$  faze u  $\omega$  fazu [242, 243]. Osim toga, ranija istraživanja u ovoj oblasti su pokazala da prisustvo  $\omega$  faze u mikrostrukturi dovodi do povećanja zatezne čvrstoće i smanjenja duktilnosti materijala [244].

## 8.2. MIKROTVRDOĆA ISPITIVANIH MATERIJALA

### 8.2.1. Mikrotvrdoća komercijalno čistog titana pre i nakon UVP postupka

Mikrotvrdoća po Vickersu komercijalno čistog titana pre i posle UVP postupka prikazana je na slici 8.6; data je promena duž prečnika uzorka. Izmerene vrednosti mikrotvrdoće su date u Tabeli T8.1. Mikrotvrdoća komercijalno čistog titana značajno se povećava nakon UVP postupka. Prosečna vrednost mikrotvrdoće se povećava sa 181,2 HV za CG uzorak na 351,76 HV za UFG uzorak dobijen UVP postupkom na 4,1 GPa i 5 rotacija, slika 8.6.



Slika 8.6 Mikrotvrdoća po Vickersu (a) CG i UFG cpTi u zavisnosti od rastojanja duž prečnika uzorka i (b) UFG cpTi duž poluprečnika diska normalnog na prvo merenje

Tabela T8.1 Mikrotvrdoća krupnozrnog i sitnozrnog komercijalno čistog titana

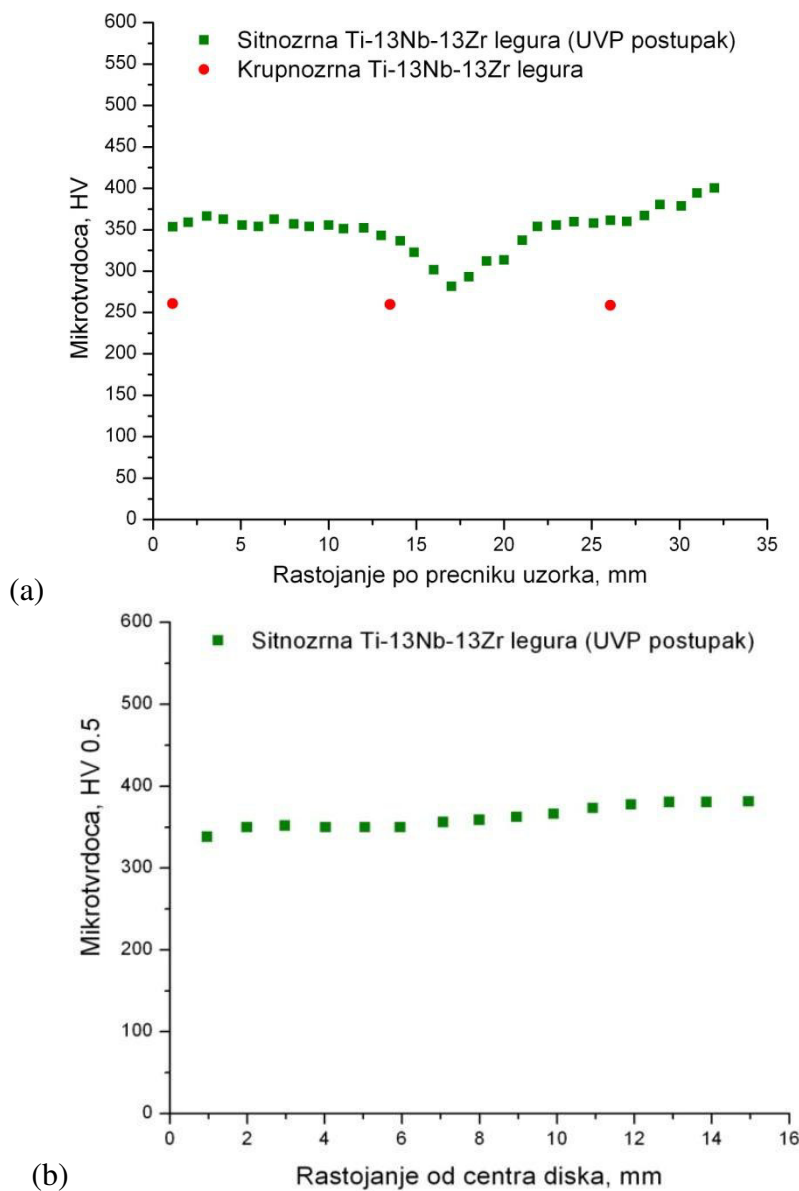
Materijal	Položaj merenja	Broj merenja	Srednja vrednost mikrotvrdoće [HV]	Standardna devijacija merenja, SD
CG cpTi	Ivica i centar uzorka	3	181,2	6,4
UFG cpTi	Duž prečnika uzorka	32*	351,76	28,42

\*

Udaljenost od 1 mm između dva utiskivanja duž prečnika

### 8.2.2. Mikrotvrdoća Ti-13Nb-13Zr legure pre i nakon UVP postupka

Mikrotvrdoća po Vickersu Ti-13Nb-13Zr legure kao zavisnost od prečnika/radijusa uzoraka u obliku diska pre i posle UVP postupka prikazana je na slici 8.7. Izmerene vrednosti mikrotvrdoće za ispitivane materijale su date u Tabeli T8.2. Mikrotvrdoća Ti-13Nb-13Zr legure značajno se povećava nakon UVP postupka. Prosečna vrednost mikrotvrdoće se povećava sa 259,67 HV za CG uzorak na 350,34 HV za UFG uzorak dobijen UVP postupkom na 4,1 GPa i 5 rotacija, slika 8.7.



Slika 8.7 Mikrotvrdoća po Vickersu (a) CG i UFG Ti-13Nb-13Zr legure u zavisnosti od rastojanja duž prečnika uzorka i (b) UFG Ti-13Nb-13Zr legure duž poluprečnika diska normalnog na prvo merenje

Tabela T8.2 Mikrotvrdoća krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure

Materijal	Pozicija merenja	Srednje vrednosti mikrotvrdoće [HV]	Standardna devijacija merenja, SD
CG TNZ	Ivica uzorka	260,8	7,83
	Centar uzorka	259,67	6,83
UFG TNZ	Duž prečnika *	350,34	28,50
	Normalno na prvi prečnik merenja*	359,04	22,65

\*Udaljenost od 1 mm između dva utiskivanja duž prečnika

### 8.2.3. Uticaj UVP postupka na vrednost mikrotvrdoće i homogenost materijala

Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 8.6 (a) i 8.7 (a) mogu se doneti dva važna zaključka. Pre svega se uočava da se vrednost mikrotvrdoće Ti-13Nb-13Zr i cpTi uzoraka značajno povećava nakon primene UVP postupka i to na taj način da se kod Ti-13Nb-13Zr legure srednja vrednost mikrotvrdoće povećava od 259,73 HV do 350,34 HV, dok se kod cpTi mikrotvrdoća povećava od 181,2 HV do 351,76 HV. Osim toga, primetno je da je vrednost mikrotvrdoće uzoraka dobijenih UVP postupkom sa 5 rotacija znatno niža u sredini nego u ostatku površine uzorka. Vrednosti mikrotvrdoće kod uzoraka UFG Ti-13Nb-13Zr legure variraju od 301,7 HV izmerenih u centru diska do 342,9 HV određenih na ivicama, dok je za usko područje oko jedne ivice diska vrednost mikrotvrdoće dostizala čak i vrednost blisku 400 HV. Povećanje vrednosti mikrotvrdoće od sredine prema ivicama uzorka povezano je sa činjenicom da je vrednost obrtnog momenta u centru uzorka nula i povećava se u radijalnom pravcu dostižući svoj maksimum na ivicama uzorka (pogledati jednačinu 3.6).

Kod UFG TNZ uzorka obradenog sa 5 rotacija, utvrđene vrednosti mikrotvrdoće, izvan uskog područja oko centra diska i oko jedne ivice diska, pokazuju određena odstupanja, od tačke do tačke, od  $\pm 16$  HV, slika 8.7 (a). Osim toga, odstupanja vrednosti mikrotvrdoće uočavaju se i duž prečnika diska kod uzorka UFG cpTi, slika 8.6 (a). Pored ovoga, vrednosti mikrotvrdoće su merene duž drugog poluprečnika diska, koji je bio pod uglom od  $90^0$  u odnosu na prvo merenje, slike 8.6 (b) i 8.7 (b). Kao što se može videti na slikama 8.6 (b) i 8.7 (b), vrednost mikrotvrdoće UFG materijala menja se od centra prema ivicama uzorka, ali je razlika koja se uočava u vrednostima mikrotvrdoće od tačke do tačke merenja zanemarljiva.

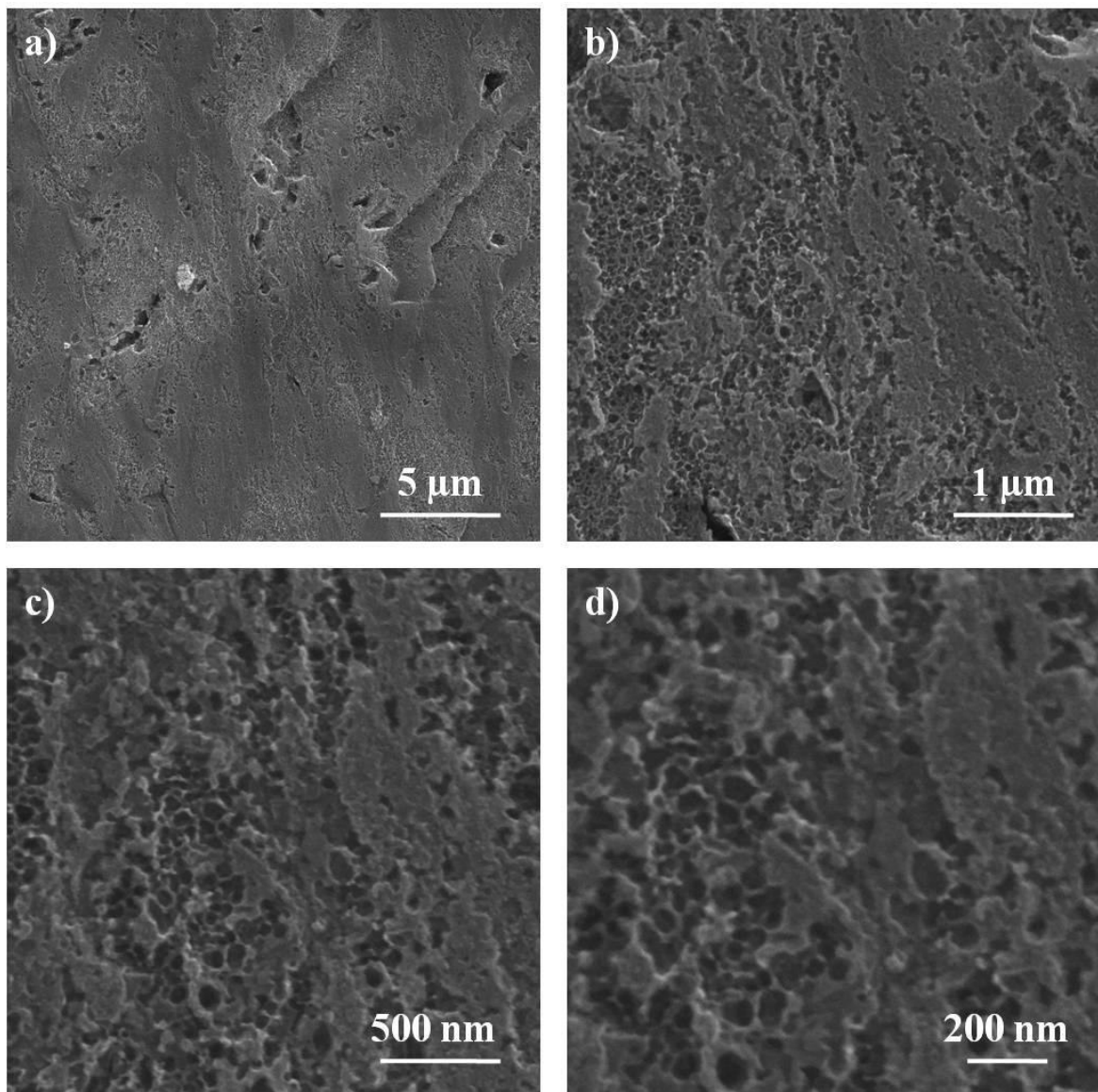
Dakle, na osnovu rezultata izvršenih ispitivanja se može zaključiti da se adekvatno homogena mikrostruktura postiže nakon pet rotacija UVP obradom, osim u uskom području oko centra i oko jedne ivice diska, kao što je prethodno pomenuto. Vrednosti mikrotvrdoće kod oba ispitivana materijala imaju prilično niske standardne devijacije (SD), što ukazuje na homogenu mikrostrukturu. Smanjenje veličine zrna nakon UVP postupka kod materijala na bazi titana dovodi do primetnog rasta vrednosti mikrotvrdoće. Istovremeno, mikrostruktura ostaje homogena (osim u uskoj zoni oko središta uzorka i oko jedne ivice uzorka). Ovakvi rezultati su u saglasnosti sa *Dimić i saradnicima* [78] koji su pokazali da se prosečna vrednost mikrotvrdoće legure titana povećava sa 230 HV na 300 HV, 355 HV i 360 HV posle UVP postupka sa  $\frac{1}{4}$ , 1 i 5 rotacija, redom. Takođe, *Sharmana i saradnici* [90] su zaključili da mikrotvrdoća  $\beta$  legure titana dobijena UVP postupkom

dovodi do značajnog povećanja ove vrednosti. *Zhiliaev i saradnicic* [16] su ispitali mikrotvrdoću krupnozrnog komercijalnog čistog titana i dobili vrednost od  $175,5 \pm 2,5$  HV. Istovremeno, nakon UVP postupka na sobnoj temperaturi, pod primenjenim pritiskom od 6 GPa i tokom pet rotacija, kod UFG Ti je postignuta homogena raspodela mikrotvrdoće duž prečnika diska sa prosečnom vrednošću od 281,8 HV. Stoga se može zaključiti da se vrednost mikrotvrdoće povećava smanjenjem veličine zrna u slučaju materijala na bazi titana. Ovakvi rezultati potvrđuju potencijal upotrebe UVP postupka za postizanje relativno homogene mikrostrukture materijala na bazi titana.

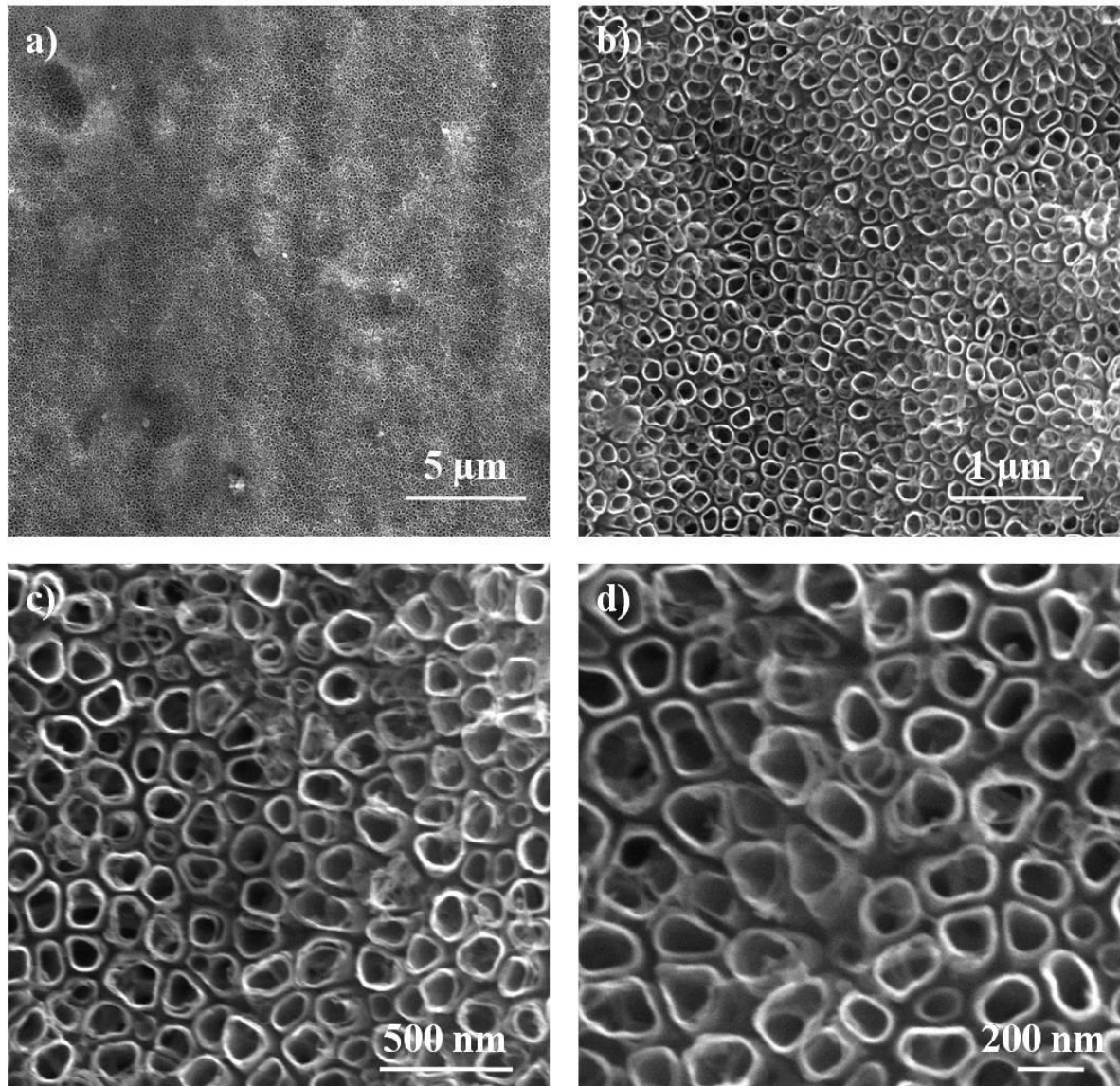
### 8.3. MORFOLOGIJA NANOSTRUKTURNE MODIFIKOVANE POVRŠINE DOBIJENE ELEKTROHEMIJSKOM ANODIZACIJOM

#### 8.3.1. Morfologija nanostrukturne modifikovane površine sitnozrnog komercijalno čistog titana

Na slikama 8.8-8.11 predstavljena je morfologija nanostrukturne modifikovane površine UFG cpTi nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30, 60, 90 i 120 minuta. U tabeli T8.3 date su srednje vrednosti dimenzija formiranih nanotuba, odnosno njihovih prečnika i debljine zida.



Slika 8.8 Morfologija nanostrukturne površine UFG cpTi nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 minuta

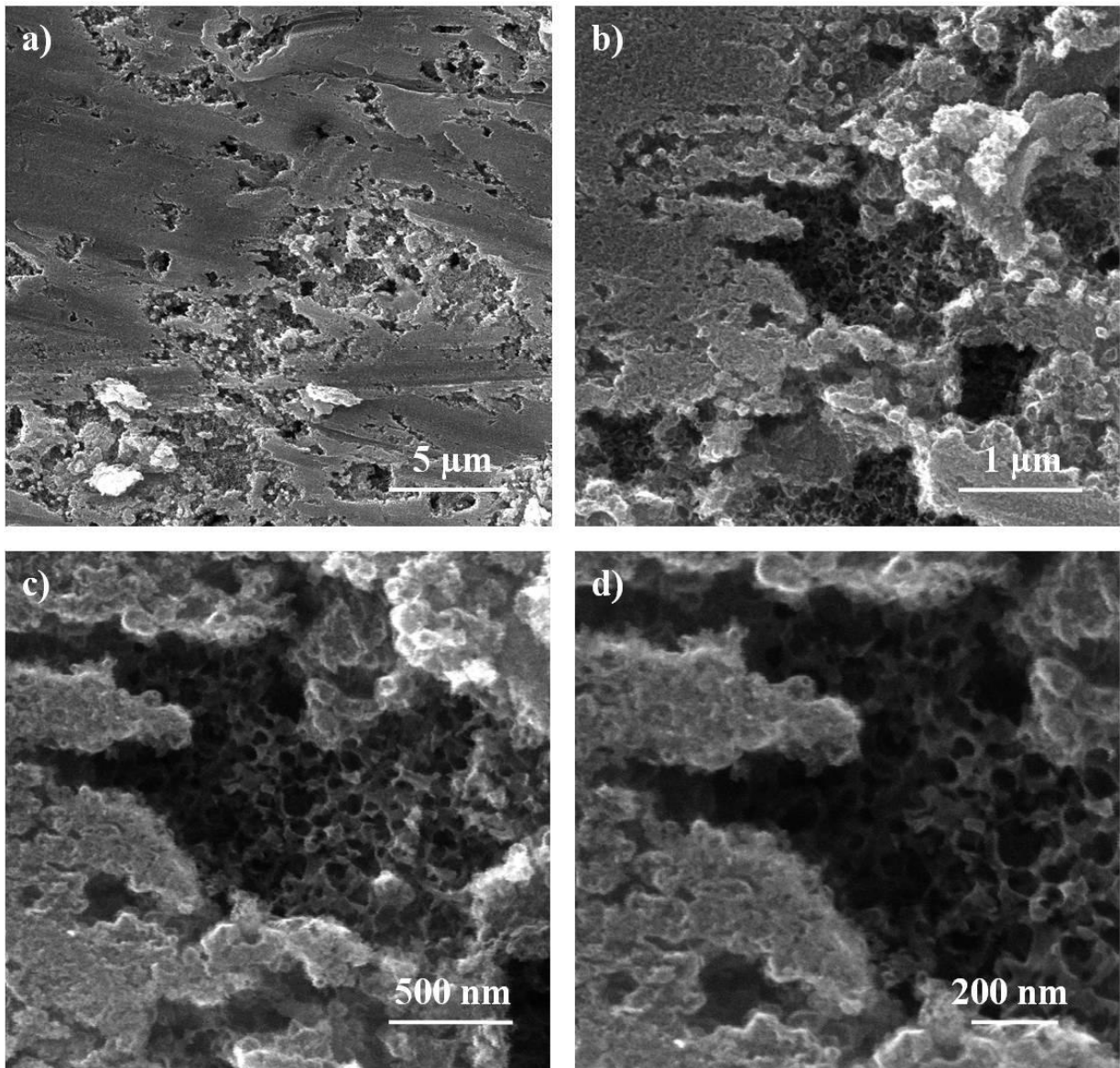


Slika 8.9 Morfologija nanostrukturne površine UFG cpTi nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta

Tabela T8.3 Srednje vrednosti dimenzija nanotuba formiranih nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta

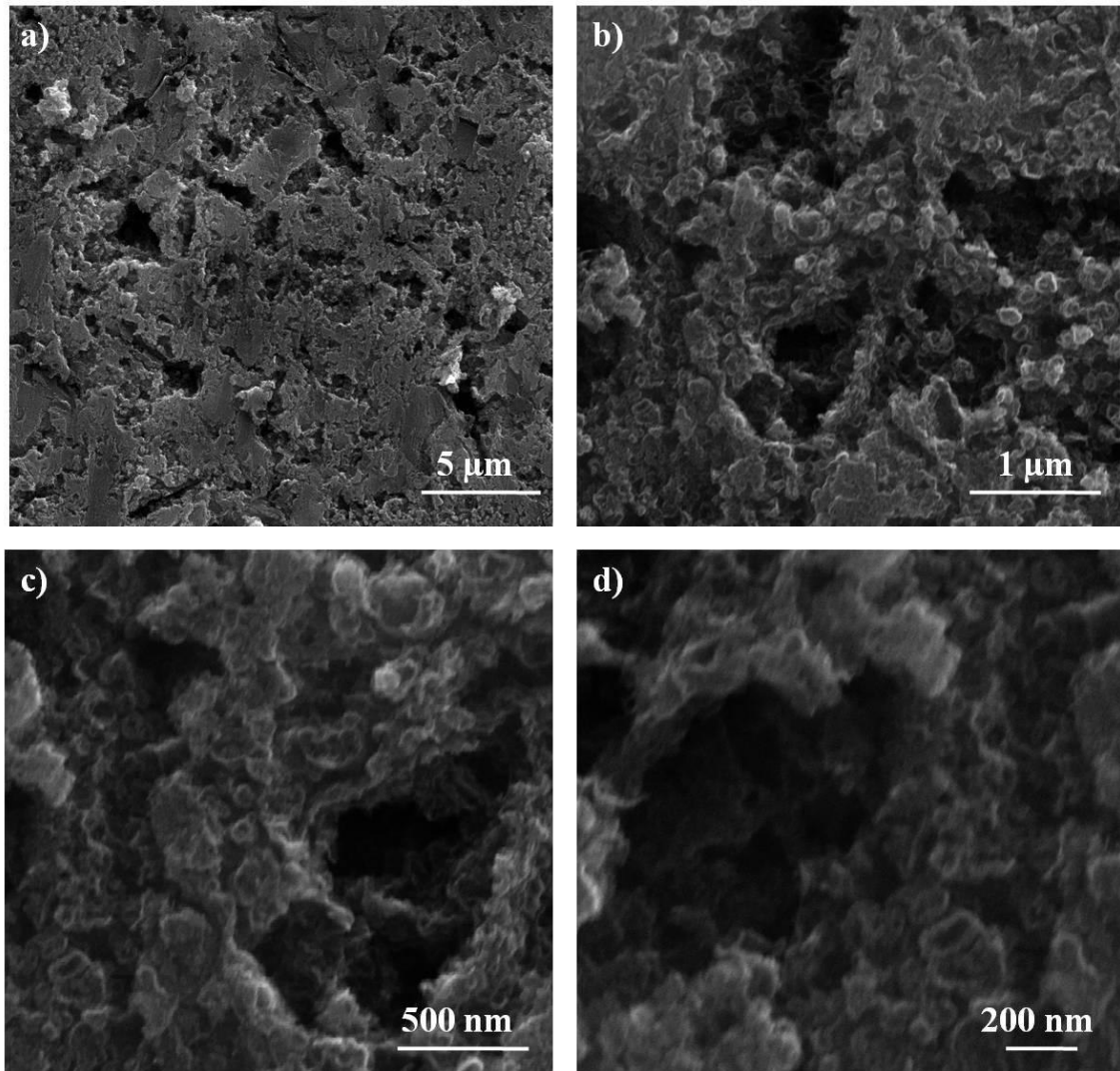
Materijal	Vreme anodizacije (min)	Dimenzije nanotuba (nm)			
		Zid	Standardna devijacija, SD	Prečnik	Standardna devijacija, SD
UFG cpTi	60	30	0,69	100	8,60

Nanotube dobijene tokom elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta imaju prečnik 100 nm, dok je debljina zida 30 nm. Vrednosti standardnih devijacija za obe dimenzije su izuzetno male što govori u prilog homogeno formiranom nanotubularnom oksidnom sloju na površini UFG cpTi.



Slika 8.10 Morfologija nanostrukturne površine UFG cpTi formirane nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta





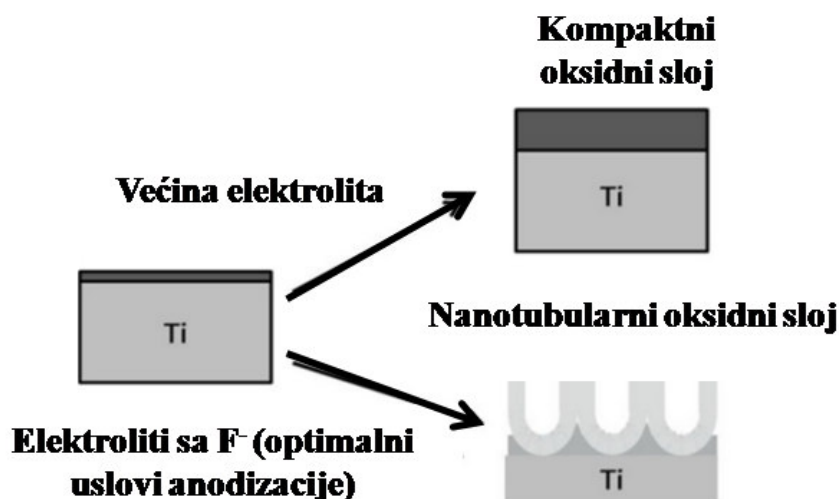
Slika 8.11 Morfologija nanostrukturne površine UFG cpTi nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 120 minuta

### 8.3.2. Uticaj trajanja elektrohemijske anodizacije na morfologiju nanostrukturne modifikovane površine sitnozrnog komercijalno čistog titana

Morfologija nanostrukturne modifikovane površine UFG cpTi dobijene nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30, 60, 90 i 120 minuta prikazana je na slikama 8.8-8.11. Kao što se može videti na SEM mikrofotografijama, samo je postupak elektrohemijske anodizacije nakon 60 minuta doveo do formiranja nanotubularnog oksidnog sloja, slika 8.9.

Nanotube su otvorene na vrhu. Jasno je pokazano da elektrohemijska anodizacija sitnozrnog titana u elektrolitu sa fluoridnim jonima može dovesti do stvaranja nanotubularnog oksidnog sloja, dok bi se kompaktni oksidni sloj mogao formirati u većini elektrolita.

Model formiranja oksidnog sloja na površini titana prikazan je na slici 8.12 [23]. Suprotno tome, postupak elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30, 90 i 120 minuta nije doveo do formiranja nanotubularnog oksidnog sloja, ali jeste uslovio modifikaciju površine UFG cpTi. Moglo bi se zaključiti da trajanje elektrohemijske anodizacije od 30 minuta nije bilo dovoljno za formiranje nanotuba (slika 8.8) dok je elektrohemijska anodizacija u trajanju od 90 i 120 minuta dovela do raspadanja već formiranog nanotubularnog oksidnog sloja (slike 8.10 i 8.11).

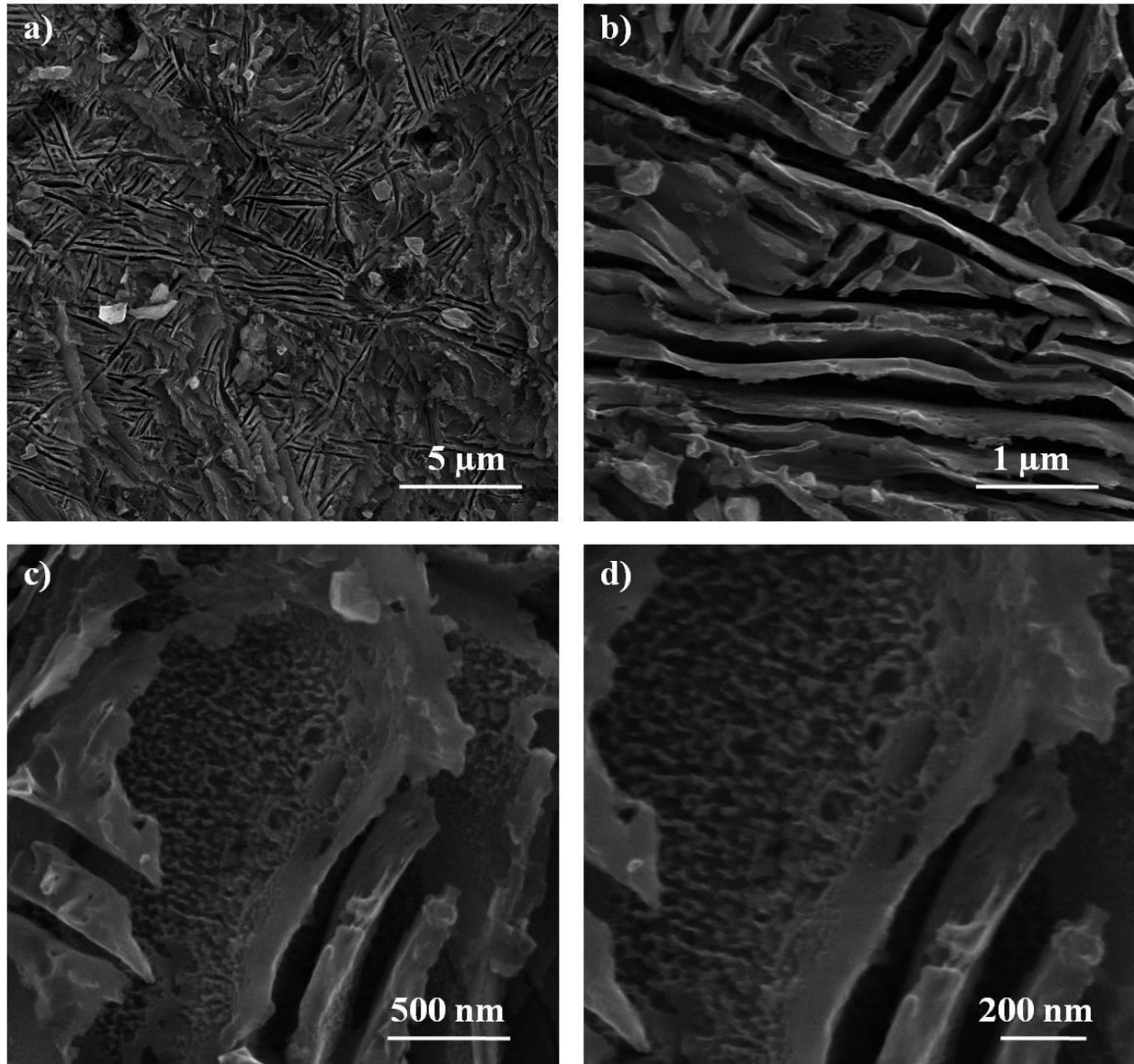


Slika 8.12 Šematski prikaz procesa formiranja oksidnog sloja na površini titana

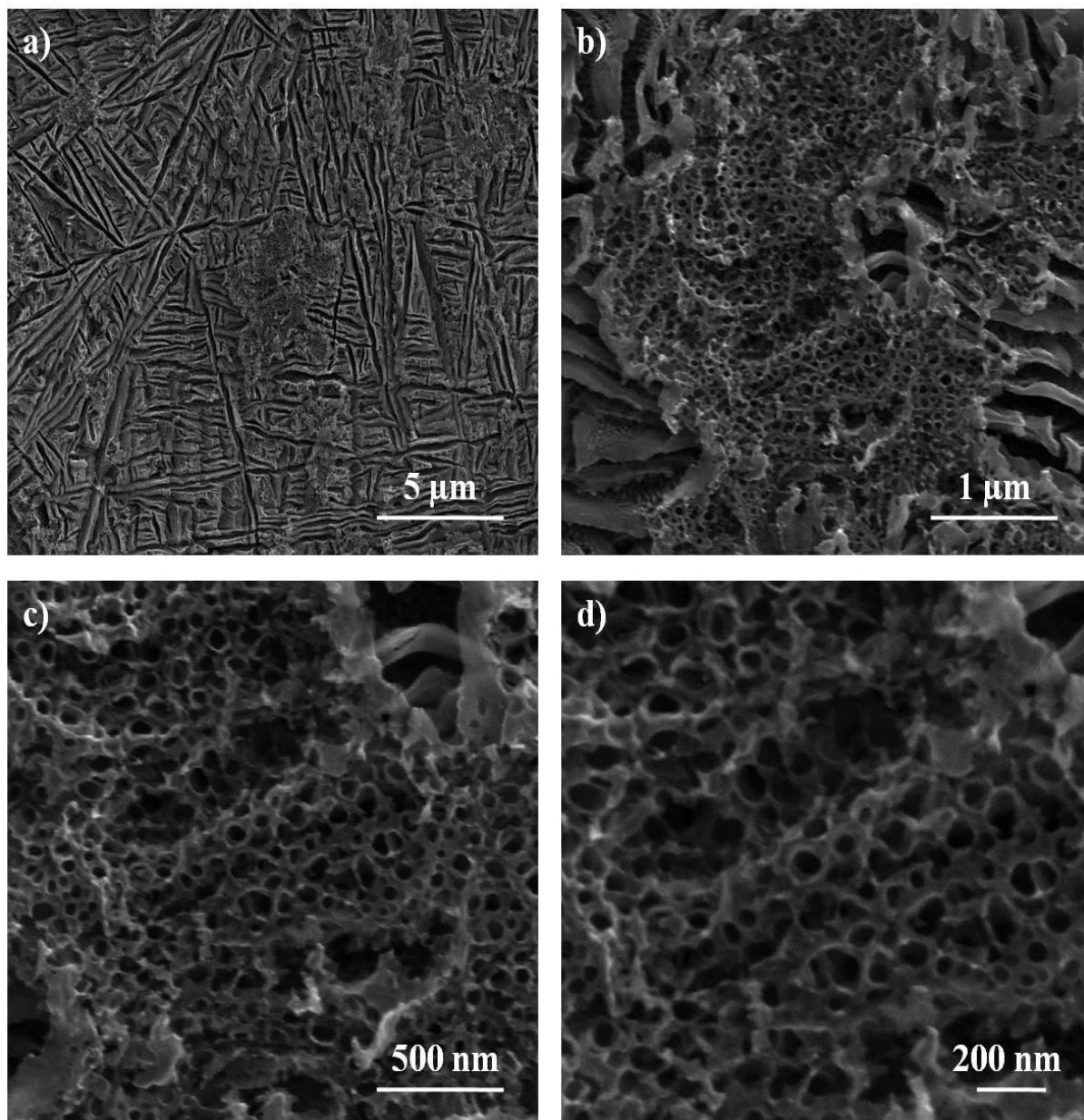
U saglasnosti sa rezultatima koji su ovde predstavljeni su i rezultati istraživanja, *Raja i saradnika* [245] koji su pokazali da je vreme elektrohemijske anodizacije potrebno za formiranje nanotubularnog oksidnog sloja na površini cpTi u elektrolitu sa fluoridnim jonima 50 minuta. Pokazano je da se sa povećanjem vremena elektrohemijske anodizacije povećava i prečnik nanotuba i dolazi do njihove homogene distribucije. Suprotno tome, pokazano je da se sa povećanjem koncentracije fluoridnih jona smanjuje prečnik nanotuba i razgrađuje oksidni sloj [246]. *Gong i saradnici* [156] su uspjeli da postignu formiranje nanotubularnog oksidnog sloja na površini cpTi u HF elektrolitu pri različitim naponima i tokom različitih vremenskih perioda. Osim toga, zaključeno je i da se nanotubularni oksidni sloj može formirati pri naponu u rasponu od 10 do 40 V, dok je vreme elektrohemijske anodizacije značajno utiče na prečnik i degradaciju formiranih nanotuba. *Beranek i saradnici* [162] su uočili formiranje nanotubularnog oksidnog sloja u 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15 mas. % HF rastvoru tokom anodizacije u trajanju od 24h, i pokazali da je nakon prvih 12 h došlo do obrazovanja oksidnog sloja debljine ograničene na 580 nm. Nasuprot ovome, *Ghikov i saradnici* [152] su pokazali da se sa produženjem vremena anodizacije sa 5 na 40 min, povećava i dužina formiranih nanotuba sa 2,34 μm na 4,07 μm u (NH<sub>4</sub>) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0,5 mas.% NH<sub>4</sub>F elektrolitu.

### 8.3.3. Morfologija nanostrukturne modifikovane površine krupnozrne Ti-13Nb-13Zr legure

Na slikama 8.13-8.16 predstavljena je morfologija nanostrukturne modifikovane površine CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30, 60, 90 i 120 minuta.

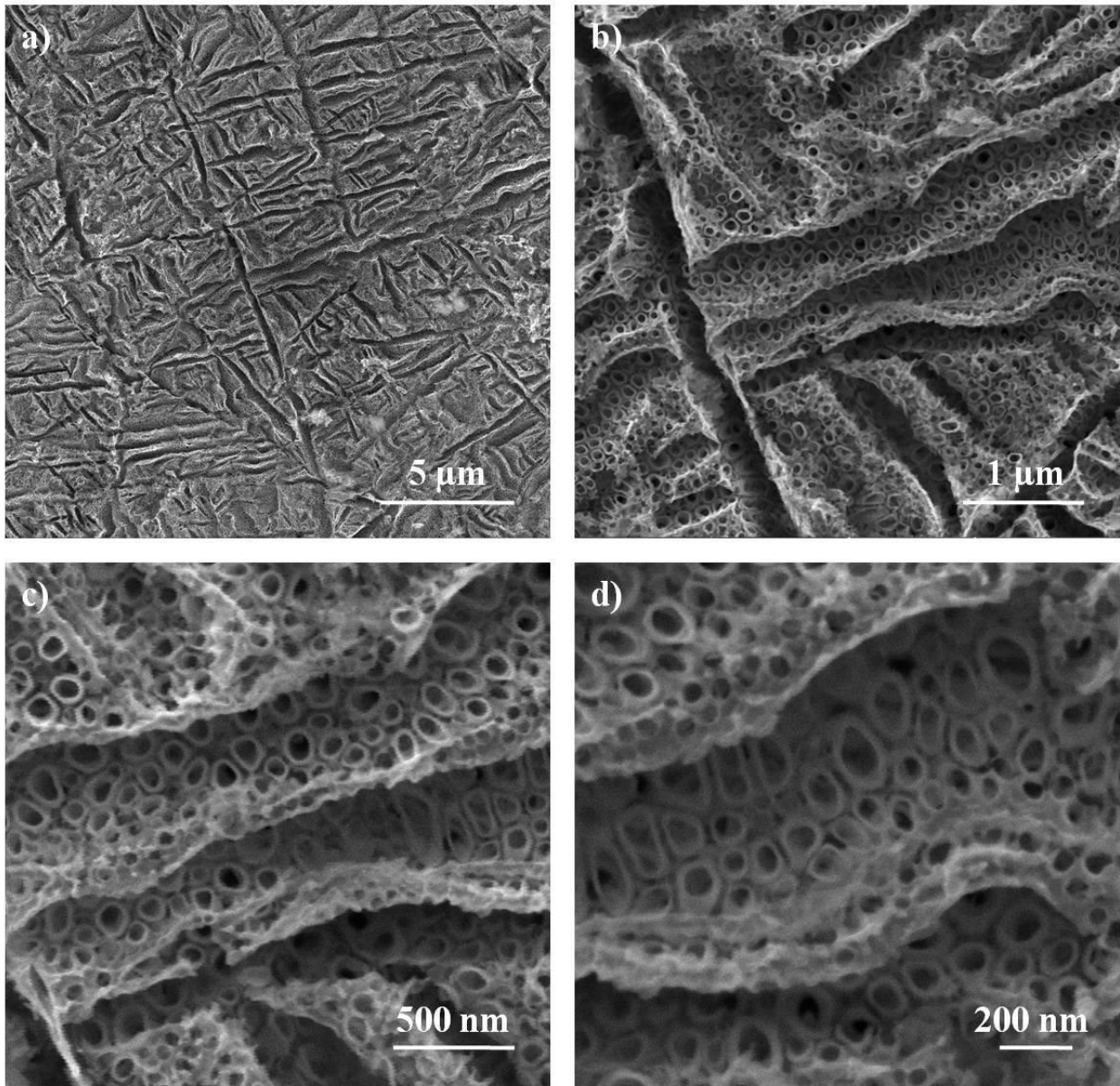


Slika 8.13 Morfologija nanostrukturne površine CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 minuta



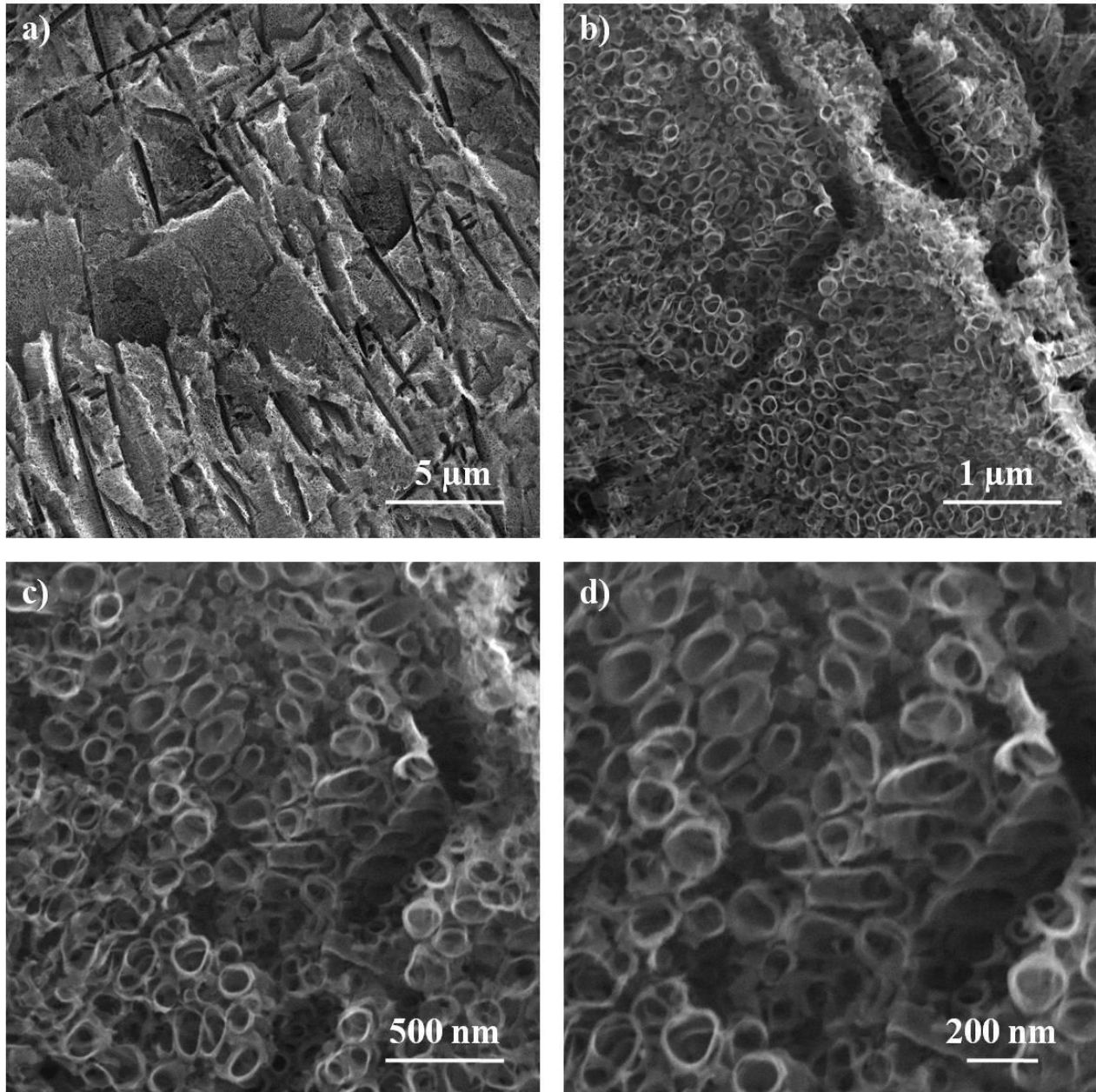
*Slika 8.14 Morfologija nanostrukturne površine CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta*

Tokom elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 minuta nije došlo do formiranja nanotubularnog oksidnog sloja (slika 8.13), ali je modifikacija površine CG TNZ legure ipak nastupila, dok je nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta došlo do sporadičnog, odnosno, slučajnog formiranja poroznog oksidnog sloja, slika 8.14. Srednja vrednost prečnika nanotuba obrazovanih nakon procesa anodizacije u trajanju od 60 minuta je 55,43 nm, dok je srednja vrednost debljine zida nanotuba 22,42 nm.



*Slika 8.15 Morfologija nanostrukturne površine CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta*

Nanotubularni oksidni sloj formiran na površini CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta ima homogenu strukturu, slika 8.15. Može se primetiti da se oksidni sloj sastoji od nanotuba većeg i manjeg prečnika, ali i veće i manje debljine zida. Ovakva raspodela dimenzija formiranih nanotuba je u literaturi poznata kao bimodalna raspodela [135]. Srednja vrednost prečnika nanotuba je 76,44 nm, a debljine zida nanotuba je 20,34 nm.

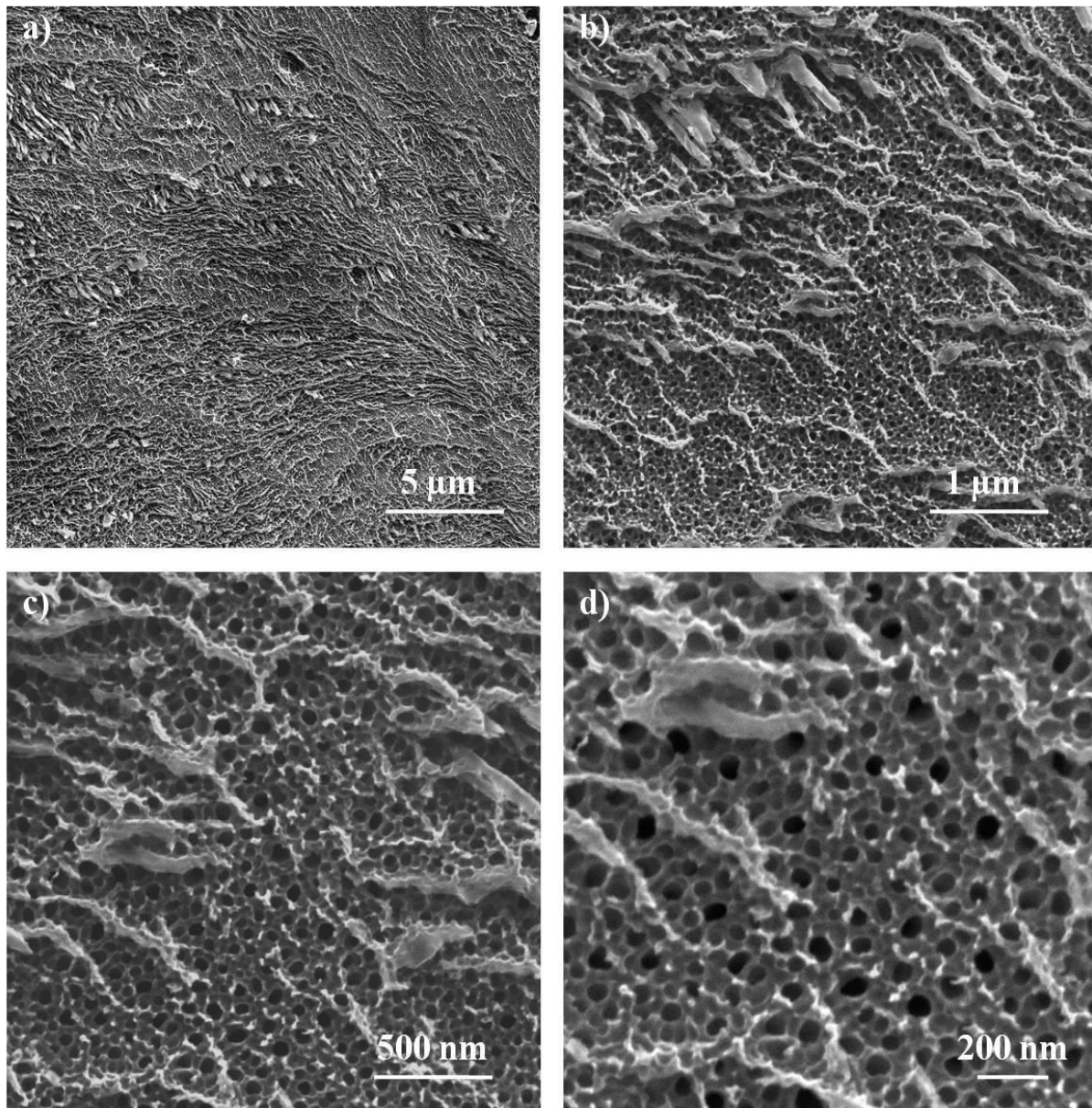


*Slika 8.16 Morfologija nanostrukturne površine CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 120 minuta*

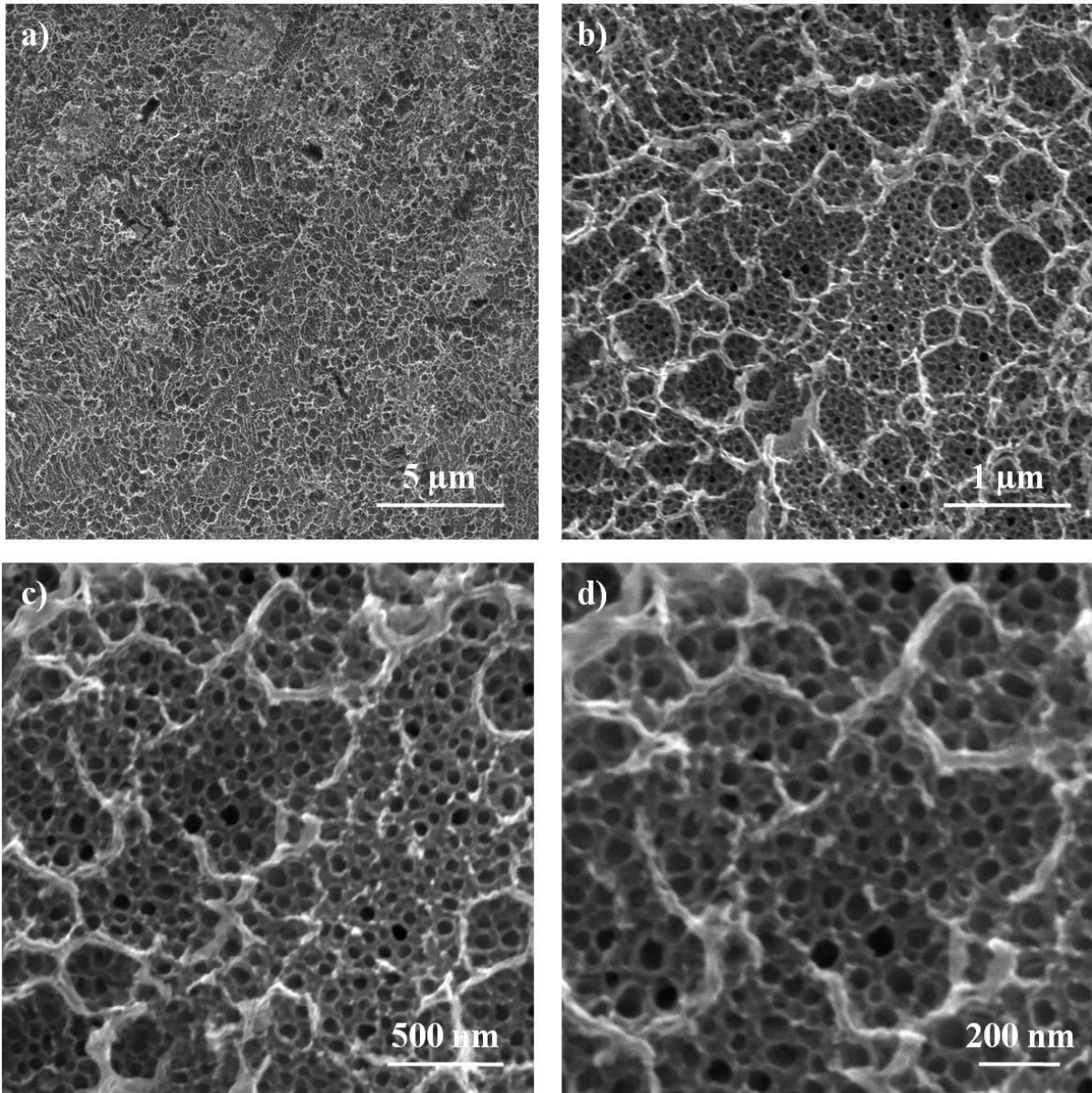
Nanotubularni oksidni sloj formiran na površini CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 120 minuta ima homogenu strukturu, slika 8.16. Srednja vrednost prečnika nanotuba je 110,25 nm, a debljine zida nanotuba je 17,76 nm.

### 8.3.4. Morfologija nanostrukturne modifikovane površine sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure dobijene UVP postupkom

Na slikama 8.17-8.20 predstavljena je morfologija nanostrukturne modifikovane površine UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30, 60, 90 i 120 minuta.



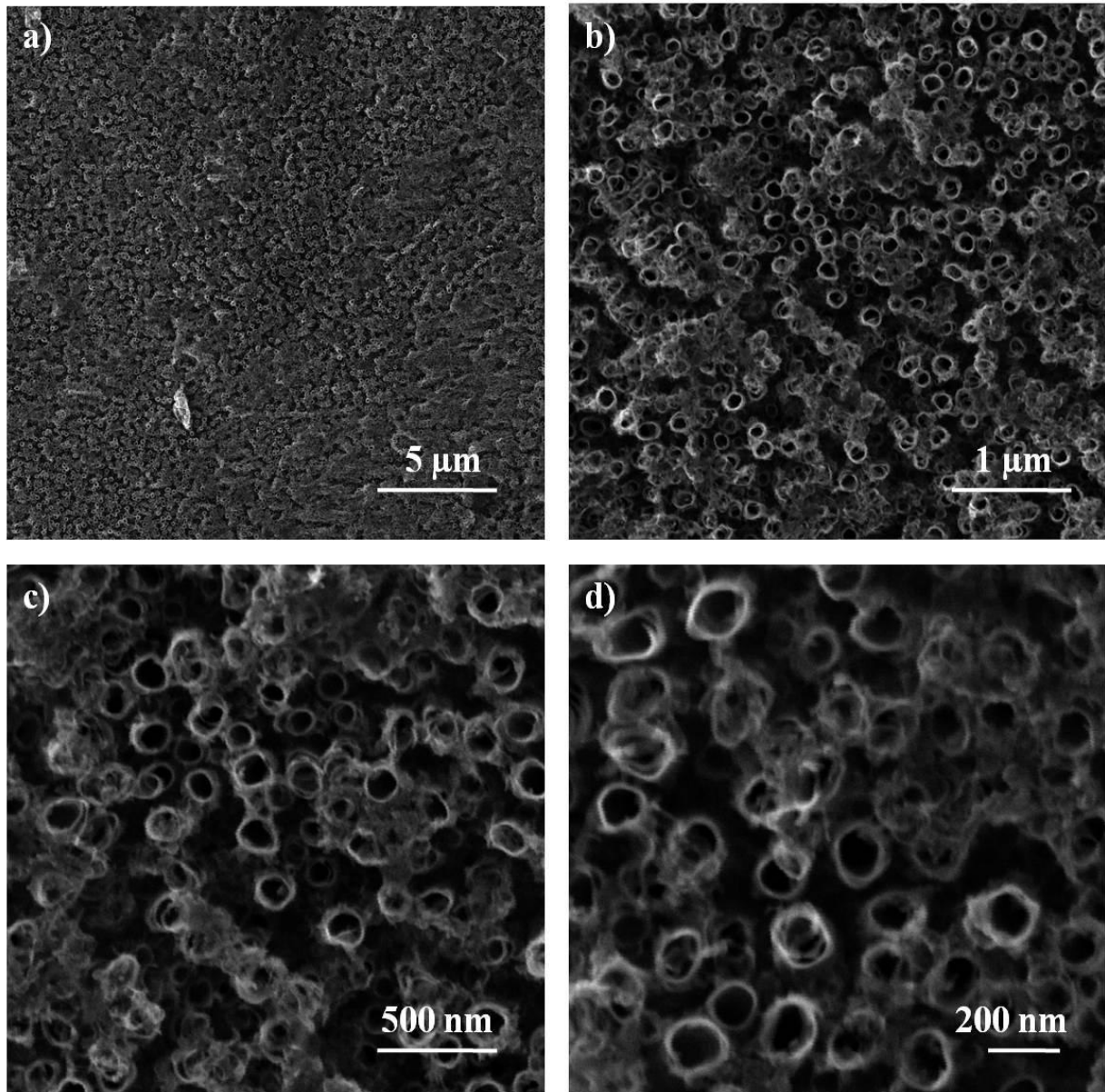
Slika 8.17 Morfologija nanostrukturne površine UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 minuta



*Slika 8.18 Morfologija nanostrukturne površine UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta*

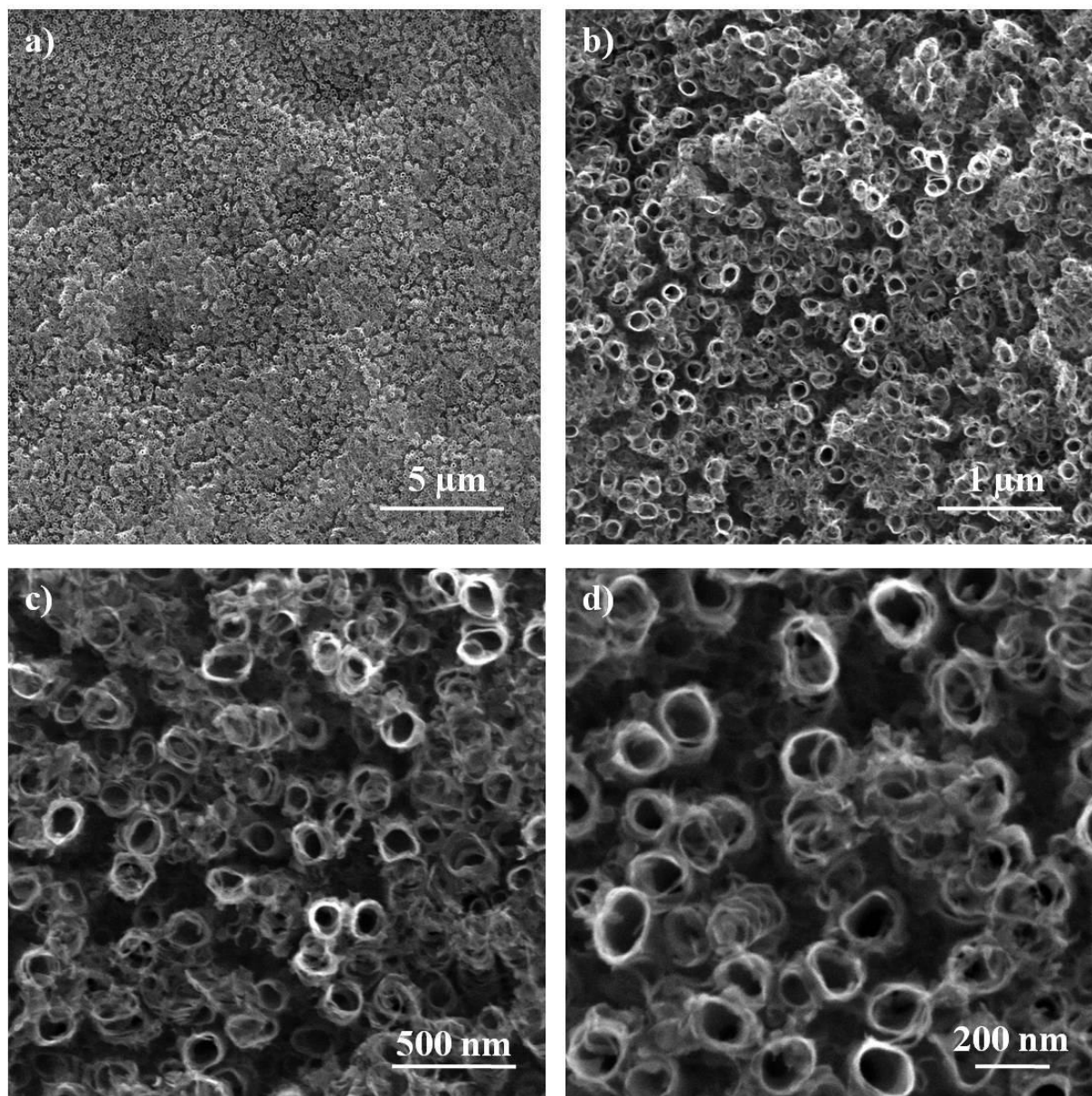
Elektrohemijska anodizacija u trajanju od 30 minuta dovela je do formiranja poroznog oksidnog sloja na površini UFG TNZ legure, slika 8.17, dok je nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta formiran nanotubularni oksidni sloj nehomogene morfologije, slika 8.18. Srednja vrednost prečnika nanotuba formiranih nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 minuta je 46,01 nm, dok je srednja vrednost debljine zida nanotuba 24,83 nm. Srednja vrednost prečnika nanotuba formiranih nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta je 56,22 nm, dok je srednja vrednost debljine zida nanotuba 22,20 nm.





Slika 8.19 Morfologija nanostrukturne površine UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta

Nanotubularni oksidni sloj formiran na površini UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta ima homogenu strukturu, slika 8.19. Srednja vrednost prečnika nanotuba je 90,17 nm, a debljine zida nanotuba je 19,57 nm. Na SEM mikrofotografijama prikazanim na slici 8.20 uočava se da je slične morfologije i homogeni nanotubularni oksidni sloj formiran na površini UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 120 minuta. Srednja vrednost prečnika nanotuba formiranih nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 120 minuta elektrohemijske anodizacije je 117,57 nm, dok je srednja vrednost debljine zida nanotuba 18,77 nm.



Slika 8.20 Morfologija nanostrukturne površine UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 120 minuta

### 8.3.5. Uticaj UVP postupka i trajanja elektrohemijske anodizacije na morfologiju nanostrukturne modifikovane površine krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure

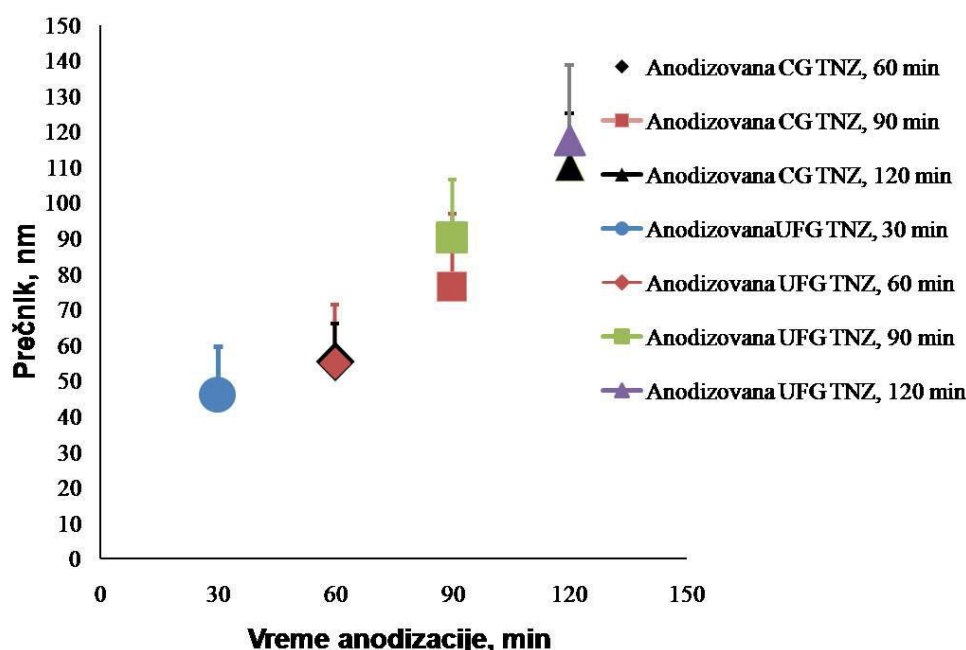
Slike 8.13-8.20 prikazuju morfologiju nanostrukturnih površina formiranih na CG i UFG TNZ leguri nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30, 60, 90 i 120 minuta. Vreme potrebno za stvaranje nanotubularnog oksidnog sloja je između 30 i 120 minuta [159]. Nanotubularni oksidni sloj je formiran nakon postupka u trajanju od 90 i 120 minuta, dok su nasumičan nanoporozni oksidni sloj i nanoporozni oksidni sloj formirani nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 i 60 minuta. Tokom kraćeg procesa elektrohemijske anodizacije formirane su nanotube koje su međusobno povezane, dok su tokom dužeg postupka obrazovane nanotube koje su međusobno razdvojene zbog rastvaranja. Štaviše, postupak elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 minuta nije doveo do stvaranja nanotuba na površini CG TNZ legure, već je uslovio pojavu površinske erozije, kao što se može uočiti na mikrofotografijama prikazanim na slici 8.13, a na površini UFG TNZ legure je uslovio formiranje nanoporoznog oksidnog sloja, sa srednjom vrednošću prečnika nanotuba od 46,01 nm, slika 8.17. Nakon 60 minuta elektrohemijske anodizacije došlo je do formiranja nasumičnog nanoporoznog oksidnog sloja sa nanotubama raspoređenim na pojedinim mestima površine CG TNZ legure, slika 8.14. Primena istih parametara postupka elektrohemijske anodizacije dovela je do formiranja nanoporoznog oksidnog filma na površini UFG TNZ legure sa srednjom vrednošću prečnika nanotuba od 54,86 nm, slika 8.18. Postignuti rezultati pokazuju da je Ti-13Nb-13Zr leguri nakon UVP postupka potrebno kraće vreme tokom elektrohemijske anodizacije kako bi se formirala homogena nanoporozna struktura na površini.

Sa produženjem trajanja elektrohemijske anodizacije povećavaju se i dužina i prečnik nanotuba pri čemu dolazi i do konačnog formiranja nanotubularnog oksidnog sloja. Kao što se može videti na slikama 8.15-8.20, postupak elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 i 120 minuta dovodi do stvaranja nanotubularnog oksidnog sloja. Tokom procesa u trajanju od 90 i 120 minuta dolazi do neupitnog formiranja nanotuba, čija se homogena raspodela i srednja vrednost prečnika povećavaju sa produženjem vremena trajanja elektrohemijske anodizacije, slika 8.21 (a) i tabela T8.4. Ovo je u skladu sa istraživanjima *L. Taveira i saradnika* [247], koji su ispitivali modifikaciju površine titana i formiranje oksida elektrohemijском anodizacijom u trajanju u rasponu od 0,5 do 120 minuta. Iz pomenutih istraživanja proizašao je i zaključak da postupak elektrohemijske anodizacije ima nekoliko faza: u prvoj fazi nastaje barijerni oksidni film, nakon čega se stvara nanoporozni ili slučajno formirani nanoporozni oksidni sloj, a u završnoj fazi elektrohemijske anodizacije, nakon dužeg vremena, se formira nanotubularni oksidni sloj. Nanotubularni oksidni sloj formiran na površini UFG TNZ legure ima homogenu morfologiju kada se obrazuje nakon anodizacije u trajanju od 90 i 120 minuta, slike 8.19 i 8.20. Suprotno ovome, nanotubularni oksidni sloj koji je formiran na površini CG TNZ legure, nema homogenu morfologiju imajući u vidu da je došlo do formiranja kanala između nanotuba, slika 8.15 i 8.16.

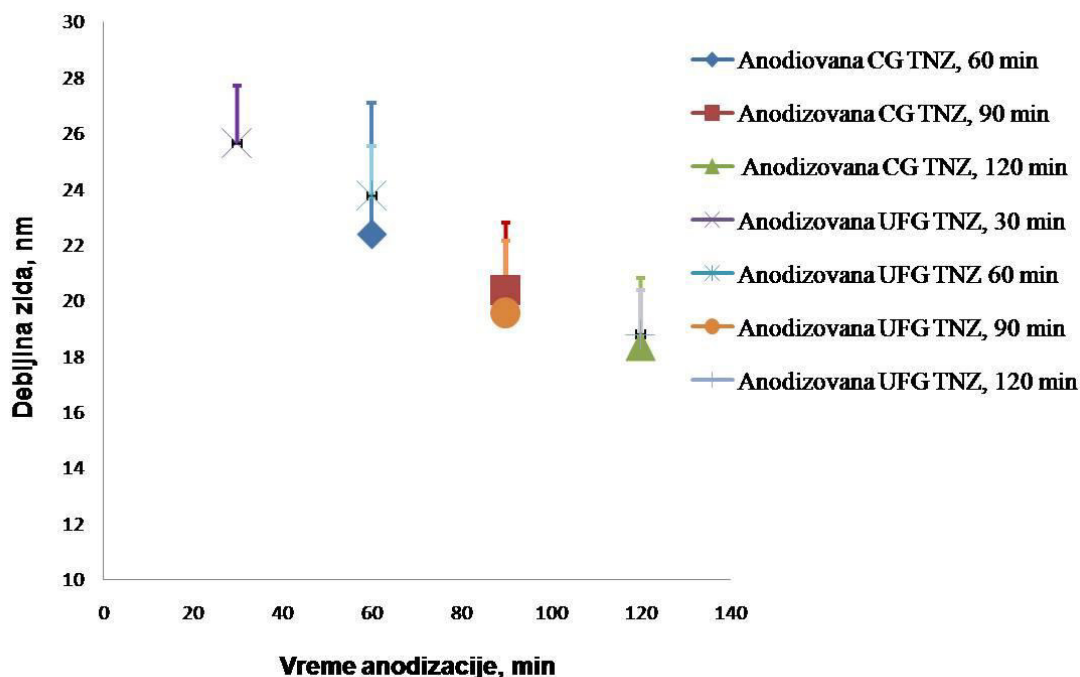
Nehomogena morfologija nanotubularnog oksidnog sloja može biti uslovljena pojavom dvofazne mikrostrukture legure, odnosno jasnim prisustvom  $\alpha$  i  $\beta$  faza [135,137,159]. Nanotubularni oksidni sloj dobijen nakon 30, 60, 90 i 120 minuta za leguru i u krupnozrnom i u sitnozrnom stanju može se opisati mehanizmom formiranja nanotubularnog oksidnog sloja koji su predstavili *H. Tsuchia i saradnici* u [140]. Kao što se može videti na slikama 8.13-8.20, nanotube formirane na površini UFG TNZ legure nemaju homogenu morfologiju nakon kraćeg vremena elektrohemijske anodizacije, dok je produženje trajanja elektrohemijske anodizacije dovelo do formiranja površinskog sloja homogene morfologije. Slično tome, nanotube formirane na površini CG TNZ legure nisu imale kompaktne pore i homogenu morfologiju nakon kraće elektrohemijske anodizacije, dok je produženje trajanja elektrohemijske anodizacije dovelo do stvaranja nanotuba sa kompaktnim porama i homogenom morfologijom. *M. Mosialek i saradnici* [24] su pokazali da je sloj kompaktnog oksida formiran na CG TNZ leguri pri potencijalu od 100 V, dok su pore prečnika

manjeg od 20 nm dobijene pri potencijalu od 140 V, tokom anodizacije u trajanju od 5 minuta. V. Saji i saradnici [137] su ustanovili da se homogeni nanotubularni oksidni sloj može formirati na CG TNZ leguri. Suprotno ovome, rezultati istraživanja, koji su proistekli iz rada na realizaciji ove doktorske disertacije, ukazuju na formiranje nanotubularnog oksidnog sloja, bez prisustva kompaktnih pora i homogene morfologije, formiranog na CG TNZ leguri tokom sličnih parametara elektrohemijske anodizacije kao u [137]. Međutim, sa produženjem vremena trajanja elektrohemijske anodizacije uočeno je da se homogenost nanotubularnog oksidnog sloja povećava, dok se srednje vrednosti prečnika nanotuba kreću između 35 i 130 nm. Na SEM mikrofotografijama prikazanim na slikama 8.13-8.20, uočeno je da su nanotube otvorene na vrhu i da nanotubularni oksidni sloj na površini UFG TNZ legure zahteva kraće vreme formiranja. Mikrofotografije prikazane na slikama 8.13-8.20 pokazuju da anodizacija CG TNZ i UFG TNZ legure u elektrolitu sa fluoridnim jonima može dovesti do formiranja nanotubularnog oksidnog sloja homogene morfologije. Zavisnost prečnika i debljine zida nanotuba od dužine trajanja elektrohemijske anodizacije kod CG TNZ i UFG TNZ legure prikazana je na slikama 8.21 i 8.22, dok su srednje vrednosti dimenzija nanotuba koje su izračunate iz 30 merenja, date u tabelama T8.4 i T8.5.

Slika 8.21 i tabela T8.4 prikazuju srednje vrednosti prečnika nanotuba sa standardnom devijacijom od 30 merenja kao funkciju od dužine trajanja elektrohemijske anodizacije. I za CG TNZ i za UFG TNZ leguru rezultati pokazuju da se srednja vrednost prečnika nanotuba povećava sa produženjem vremena trajanja elektrohemijske anodizacije. Prosečna vrednost prečnika nanotuba, formiranih na površini CG TNZ legure, povećava se sa 55,43 nm na 110,25 nm tokom produženja elektrohemijske anodizacije od 60 do 120 minuta. Sa druge strane, srednja vrednost prečnika nanotuba formiranih na površini UFG TNZ legure raste sa 46,01 nm na 117,57 nm tokom produženja elektrohemijske anodizacije od 30 do 120 minuta.



Slika 8.21 Zavisnost srednjih vrednosti prečnika nanotuba formiranih na CG TNZ i UFG TNZ leguri od vremena elektrohemijske anodizacije



Slika 8.22 Zavisnost srednjih vrednosti debljine zida nanotuba formiranih na CG TNZ i UFG TNZ leguri od vremena elektrohemijske anodizacije

Tabela T8.4 Srednje vrednosti prečnika nanotuba formiranih na površini sitnozrne i krupnozrne Ti-13Nb-13Zr legure

Materijal	Vreme anodizacije (min)	Dimenzije nanotuba (nm)	
		Prečnik	Standardna devijacija, SD
CG TNZ	30	–	–
	60	55,43	15,90
	90	76,44	20,62
	120	110,25	14,78
UFG TNZ	30	46,01	13,75
	60	56,22	11,24
	90	90,17	16,27
	120	117,57	21,24

X. Feng i saradnici [60] su tokom svojih istraživanja pokazali da se prečnik nanotuba povećavao sa produženjem vremena elektrohemijske anodizacije, dok su rezultati do koji su došli H. Tsuchia i saradnici [140] potvrdili da razlika u veličini prečnika i debljini zida nanotuba ukazuje na to da su se ove dimenzije nanotuba povećavale i smanjivale, redom, sa vremenom elektrohemijske anodizacije. Pored toga, pomenuti rezultati su pokazali da produženje trajanja ovog procesa dovodi do potpunog rastvaranja prvobitno formiranog nanoporoznog oksidnog sloja i stvaranja nanotubularnog oksidnog sloja [140]. Kao što se može videti na slici 8.21 i iz rezultata prikazanih u tabeli T8.4, srednja vrednost prečnika nanotuba na površini UFG TNZ legure je veća u poređenju sa prečnikom nanotuba na površini CG TNZ legure posle elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 i 120 minuta. Nasuprot ovome, srednja vrednost prečnika nanotuba je nešto viša kod CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta.

Tabela T8.5 Srednje vrednosti debljine zida nanotuba formiranih na površini sitnozrne i krupnozrne Ti-13Nb-13Zr legure

Materijal	Vreme anodizacije (min)	Dimenzije nanotuba (nm)	
		Zid	Standardna devijacija, SD
CG TNZ	30	–	
	60	22,42	4,71
	90	20,34	2,46
	120	17,76	2,43
UFG TNZ	30	24,83	2,07
	60	22,20	1,79
	90	19,54	2,60
	120	18,77	1,59

Rezultati pokazuju da se formirana nanostrukturalna površina sastoji od većih i manjih nanotuba. To potvrđuje i velika razlika u prečniku nanotuba, koja se kreće od 35 nm do 130 nm, za leguru i u krupnozrnom i u sitnozrnom stanju. SD vrednosti ukazuju na to da ne postoji značajna razlika između veličine prečnika nanotuba formiranih na leguri i u krupnozrnom i u sitnozrnom stanju pri istim uslovima elektrohemijske anodizacije. Pri tome se postiže maksimalno ujednačena raspodela prečnika u nanoporoznoj strukturi formiranoj na površini UFG TNZ legure nakon 60 minuta elektrohemijske anodizacije, dok se minimalna ujednačenost raspodele prečnika postiže u nanotubularnom oksidnom sloju formiranom na površini UFG TNZ legure nakon 120 minuta elektrohemijske anodizacije. Upoređivanjem vrednosti prečnika nanotuba u nanotubularnom oksidnom sloju za leguru i u krupnozrnom i u sitnozrnom stanju može se zaključiti da su na površini UFG TNZ legure nakon 90 minuta elektrohemijske anodizacije jasno uočene formirane nanotube srednjeg prečnika manjeg od 100 nm sa adekvatnijom ujednačenošću prečnika.

Pojava bimodalne veličine prečnika nanotuba može se pripisati razlikama u brzini rasta i rastvaranja svake nanotube pojedinačno [135]. Nehomogena morfologija nanostrukturnog oksidnog sloja sa bimodalnom veličinom prečnika može biti uslovljena dvofaznom mikrostrukturom legure u kojoj

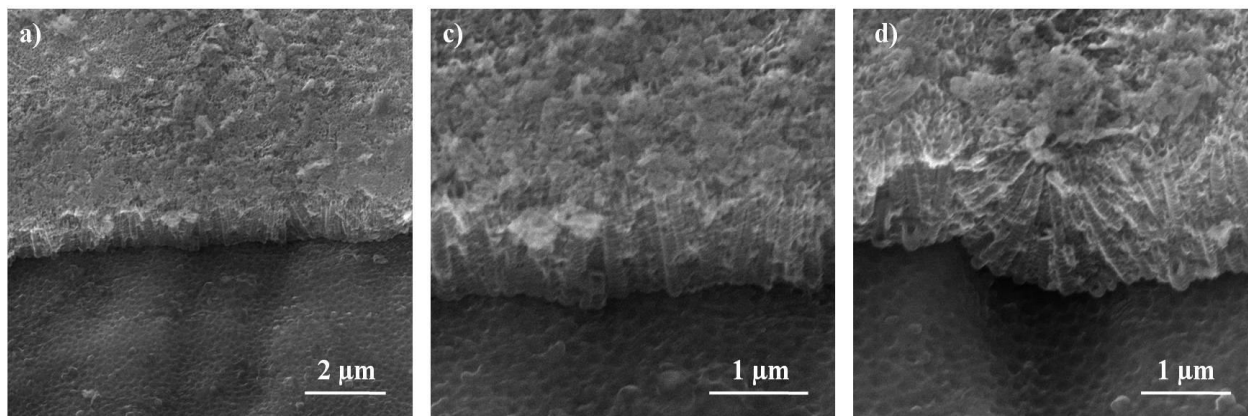
se javljaju  $\alpha'$  i  $\beta$  faze. Faza  $\alpha'$  može se potpuno ili delimično rastvoriti tokom postupka elektrohemijske anodizacije u kiselom elektrolitu [137, 159]. Stoga se može reći da su najveće nanotube stvorene u području zrna  $\alpha'$  faze, a manje nanotube u području zrna  $\beta$  faze. Nanotube se selektivno rastvaraju tokom procesa elektrohemijske anodizacije što dovodi do formiranja manje homogenog nanotubularnog oksidnog sloja. Posmatrano u odnosu na mikrostrukturu legure, ova razlika u dimenzijama nanotuba je veća na površini krupnozrne legure nego na površini sitnozrne legure. Ovakvi rezultati potvrdili su mogućnost upotrebe UVP postupka za dobijanje adekvatnog homogenog nanotubularnog oksidnog sloja. Srednje vrednosti manjih i većih prečnika nanotuba, izračunate iz 30 merenja po uzorku, su 55,43 nm i 76,44 nm za CG TNZ leguru, a 56,22 nm i 90,17 nm za UFG TNZ leguru, koje su anodizovane tokom 60 i 90 minuta, redom. Standardne devijacije u raspodeli prečnika nanotuba su 15,9 nm i 20,61 nm, odnosno 11,24 nm i 16,27 nm, za gore pomenute vrednosti redom, što ukazuje na bolju homogenost nanotubularnog oksidnog sloja formiranog na površini legure podvrgnute UVP postupku.

Slika 8.22 i tabela T8.5 prikazuju srednje vrednosti debljine zida nanotuba sa vrednostima SD određene na osnovu 30 merenja kao funkciju od vremena elektrohemijske anodizacije. Debljina zida nanotuba se kreće između 20,34 nm i 24,38 nm kod CG TNZ legure, dok se kod UFG TNZ legure debljina zida nanotuba kreće između 18,10 nm i 25,82 nm. Sa produženjem vremena elektrohemijske anodizacije smanjuje se debljina zida nanotuba [248]. Pored vremena elektrohemijske anodizacije, gustina struje značajno utiče na morfologiju i promenu dimenzija nanotuba, a pre svega na debljinu oksidnog sloja, odnosno dužinu nanotuba. Slika 7.5 pokazuje variranje gustine struje tokom različitog trajanja elektrohemijske anodizacije, za leguru i u krupnozrnom i u sitnozrnom stanju. Kao što je prikazano na slikama 7.5 (a) i 7.5 (b), tokom postupka elektrohemijske anodizacije gustina struje je varirala. Prema mnogim autorima, veća gustina struje tokom površinske nanostrukturne modifikacije materijala dovodi do ujednačenije distribucije nanotuba [249, 250]. Kao što se može videti na slici 7.5, tokom postupka elektrohemijske anodizacije UFG TNZ legure došlo je do uspostavljanja veće gustine struje što ukazuje da legura u ovom stanju ima deblji i homogenije formirani nanotubularni oksidni sloj nego CG TNZ legura, pri istim uslovima elektrohemijske anodizacije. Ono što se može zaključiti analizom dimenzija nanotuba i morfologije nanostrukturnog oksidnog sloja jeste da je UFG TNZ legura podložnija elektrohemijskoj anodizaciji jer kraće vreme elektrohemijske anodizacije dovodi do formiranja homogenog nanotubularnog oksidnog sloja gde se za iste uslove postupka dobijaju nanotube neznatno većih dimenzija i sa homogenijom strukturom u odnosu na CG TNZ leguru. Ovo ukazuje na to da UVP postupak pre svega ima uticaj na brzinu stvaranja nanotubularnog oksidnog sloja i na homogenost istog.

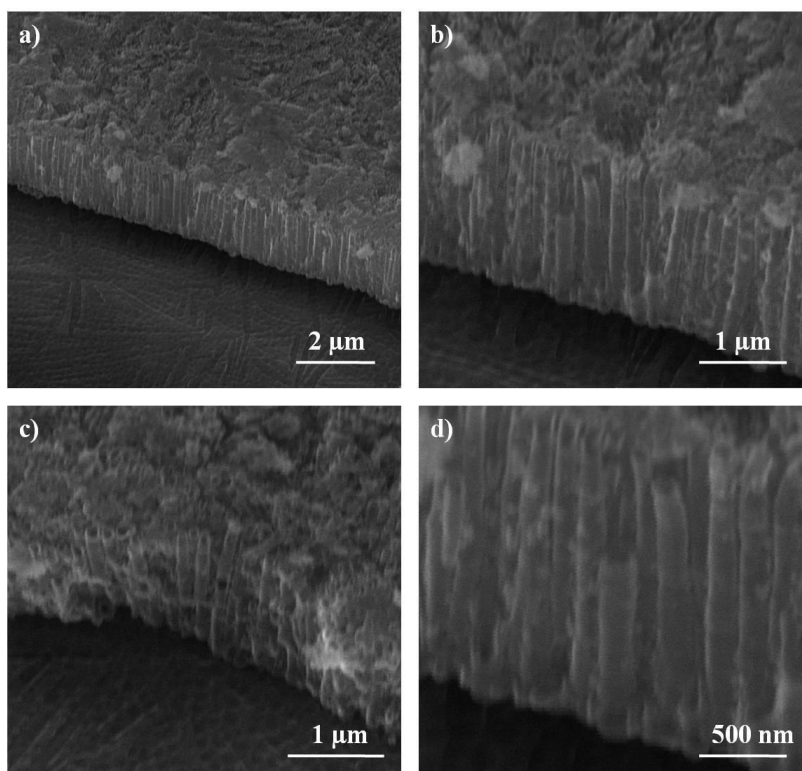
Pored toga uočljiv je neznatni uticaj UVP postupka na ujednačenu raspodelu dimenzija nanotuba, kako njihovih prečnika tako i debljina zida, kao i na neznatno povećanje srednjih vrednosti prečnika, odnosno smanjenje srednjih vrednosti debljine zida nanotuba. Suprotno uticaju UVP postupka, vreme izlaganja materijala elektrohemijskoj anodizaciji utiče značajno i na homogenost formiranog nanotubularnog oksidnog sloja i na dimenzije nanotuba tako što sa produženjem vremena elektrohemijske anodizacije dolazi do povećanja homogenosti nanotubularnog oksidnog sloja i povećanja prečnika nanotuba, dok se debljina zida nanotuba smanjuje.

### 8.3.6. Uticaj UVP postupka na debljinu nanostrukturnog oksidnog sloja formiranog na površini Ti-13Nb-13Zr legure elektrohemijском anodizacijom

Na slikama 8.23 i 8.24 predstavljene su SEM mikrofotografije poprečnog preseka nanostrukturne površine formirane na CG TNZ i UFG TNZ leguri nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta.



Slika 8.23 Poprečni presek nanostrukturne površine CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta



Slika 8.24 Poprečni presek nanostrukturne površine UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta

Sa slike 8.24 se može uvideti da nanotubularni oksidni sloj formiran na površini UFG TNZ legure ima srednju vrednost debljine od 1,63  $\mu\text{m}$ . Sa druge strane, nanostrukturni oksidni sloj formiran na površini CG TNZ legure ima srednju vrednost debljine od 1,45  $\mu\text{m}$ , nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta, slika 8.23. Srednja vrednost dužine nanotuba je veća nakon primene UVP postupka, što pokazuje da smanjenje veličine zrna u mikrostrukturi legure dovodi do povećanja dužine nanotuba na njenoj površini.



U ovom istraživanju debljina nanotubularnog oksidnog sloja se povećala za 11% nakon smanjenja veličine mikrostrukturnih zrna. Kao što se može videti na slici 8.24, UVP postupak dovodi do stvaranja glatkih zidova nanotuba, dok su zidovi nanotuba kod CG TNZ legure grubi sa pojavom cikličnih krugova. *N. Hu i saradnici* [251] su pokazali da UVP postupak ima uticaj na morfologiju nanotubularnog oksidnog sloja. Naime, njihovo istraživanje je pokazalo da se dužina nanotuba povećavala nakon UVP postupka, a takođe do obrazovanja dužih nanotuba je došlo sa povećanjem broja rotacija tokom UVP postupka [251]. Pored toga, literaturni podaci pokazuju da se dužina TiO<sub>2</sub> nanotuba, dobijenih elektrohemijском anodizacijom u fosfatnom elektrolitu, povećava sa produženjem vremena trajanja procesa elektrohemijske anodizacije [152]. U tabeli T8.6 prikazane su srednje vrednosti (izračunate iz 30 merenja) debljine nanostrukturnog oksidnog sloja, odnosno dužine nanotuba formiranih nakon 60 minuta elektrohemijske anodizacije.

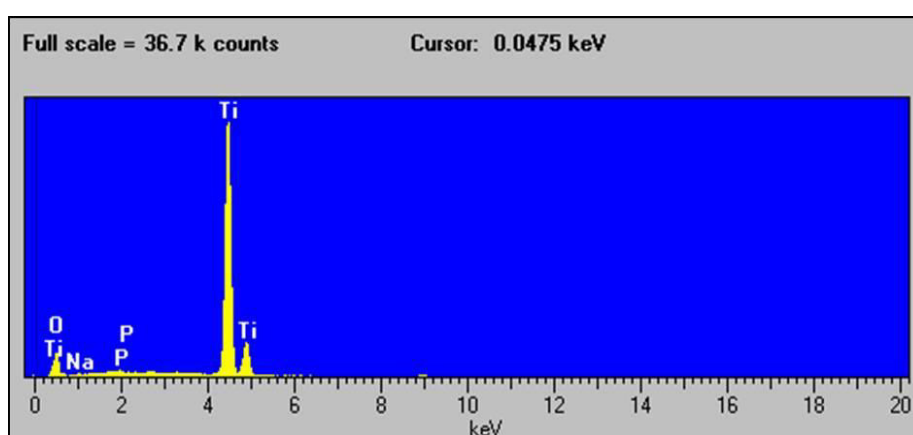
*Tabela T8.6 Srednje vrednosti dužine nanotuba formiranih na površini CG TNZ i UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta*

Materijal	Vreme anodizacije (min)	Dimenzije nanotuba (µm)	
		Dužina	Standardna devijacija, SD
CG TNZ	60	1,45	0,19
UFG TNZ	60	1,63	0,17

## 8.4. HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA NANOSTRUKTURNE MODIFIKOVANE POVRŠINE DOBIJENE ELEKTROHEMIJSKOM ANODIZACIJOM

### 8.4.1. Hemijska karakterizacija nanostrukturne modifikovane površine sitnozrnog komercijalno čistog titana

U tabeli T8.7 prikazan je srednji hemijski sastav određen EDS analizom pet izabranih položaja nanostrukturno modifikovane površine UFG cpTi nakon 60 minuta elektrohemijske anodizacije. Slika 8.25 prikazuje karakteristični spektar hemijskih elemenata dobijenih tehnikom EDS. Dobijeni rezultati ukazuju na prisustvo Ti i O u vrednosti od 57,05%, odnosno 42,74%, redom. Jedan od pet analiziranih položaja pokazao je prisustvo Na i P u količini od 0,34%, odnosno 0,26%. Prisustvo Na i P na modifikovanoj površini je posledica zaostalog elektrolita korišćenog tokom postupka elektrohemijske anodizacije.



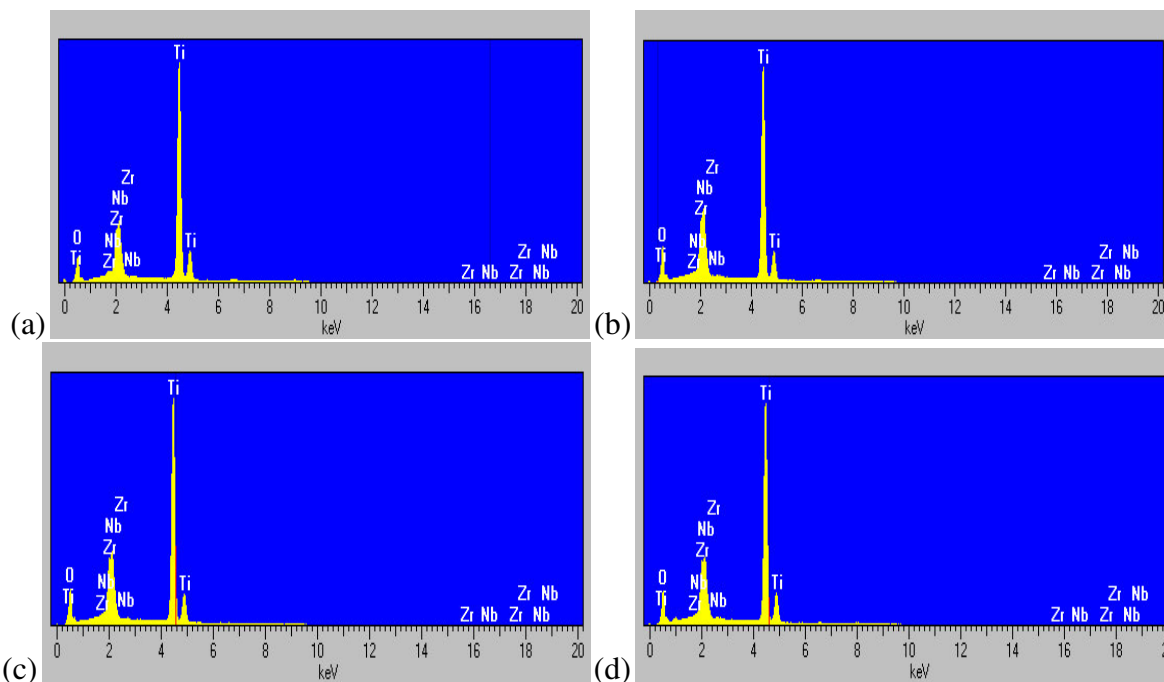
Slika 8.25 EDS spektar dobijen analizom nanostrukturne površine formirane na UFG cpTi nakon 60 minuta elektrohemijske anodizacije

Tabela T8.7 Srednja vrednost hemijskog sastava nanostrukturne modifikovane površine UFG cpTi nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta

Materijal	Vreme anodizacije (min)	Detektovani elementi na površini uzorka (mas. %)			
		Ti	O	Na	P
UFG Ti	60	57,05	42,74	0,34	0,26

### 8.4.2 Hemijska karakterizacija nanostrukturne modifikovane površine krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure

Karakteristični spektri elemenata prisutnih na nanostrukturno modifikovanoj površini krupnozrne i sitnozrne legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30, 60, 90 i 120 minuta dobijeni tehnikom EDS prikazani su na slici 8.26. Srednje vrednosti hemijskog sastava određene tokom pet EDS analiza nanostrukturne modifikovane površine prikazane su u tabeli T8.8.



Slika 8.26 EDS spektar dobijen analizom nanostrukturne površine (a,c) CG TNZ i (b,d) UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 i 90 minuta

Hemijski sastav dobijenog oksidnog sloja je u skladu sa odnosom legirajućih elemenata u sastavu legure. Pokazano je da postupak elektrohemijske anodizacije, kada se primenjuje na konvencionalne biomedicinske legure, poput legura na bazi titana uz prisustvo Al, V, Nb i Zr elemenata, dovodi do značajne nehomogenosti u morfologiji i hemijskom sastavu nanostrukturne površine [137, 252]. Do uočene nehomogenosti dolazi usled bržeg rastvaranja jednog od elemenata i zavisi od mikrostrukturnih karakteristika dvofaznih materijala. EDS analiza je pokazala prisustvo svih legirajućih elemenata i kiseonika na površini materijala. Na primer, kada je u pitanju UFG TNZ legura nakon 90 minuta elektrohemijske anodizacije dobijeni rezultati EDS analize ukazuju na prisustvo O, Ti, Zr i Nb u vrednosti od 40,5%, 38,61%, 12,04% i 8,84%, redom. Slično tome, na površini UFG TNZ legure nakon 60 minuta elektrohemijske anodizacije uočeno je prisustvo O, Ti, Zr i Nb u vrednosti od 41,40%, 40,11%, 11,45% i 7,04%, redom. Hemijska karakterizacija formiranog nanotubularnog oksidnog sloja ukazuje na male razlike u sastavu kada su u pitanju modifikovane CG TNZ i UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije različite dužine trajanja, tabela T8.8. Takođe, može se uvideti da kod vremena elektrohemijske anodizacije od 60 i 90 minuta, za koje su formirani porozni i nanotubularni oksidni slojevi, dolazi do pada sadržaja O i Ti na površini legure, dok sadržaj Nb i Zr raste sa produženjem vremena elektrohemijske anodizacije, tabela T8.8.

Tabela T8.8 Srednje vrednosti hemijskog sastava nanostrukturne modifikovane površine CG TNZ i UFG TNZ legure formirane tokom elektrohemijske anodizacije

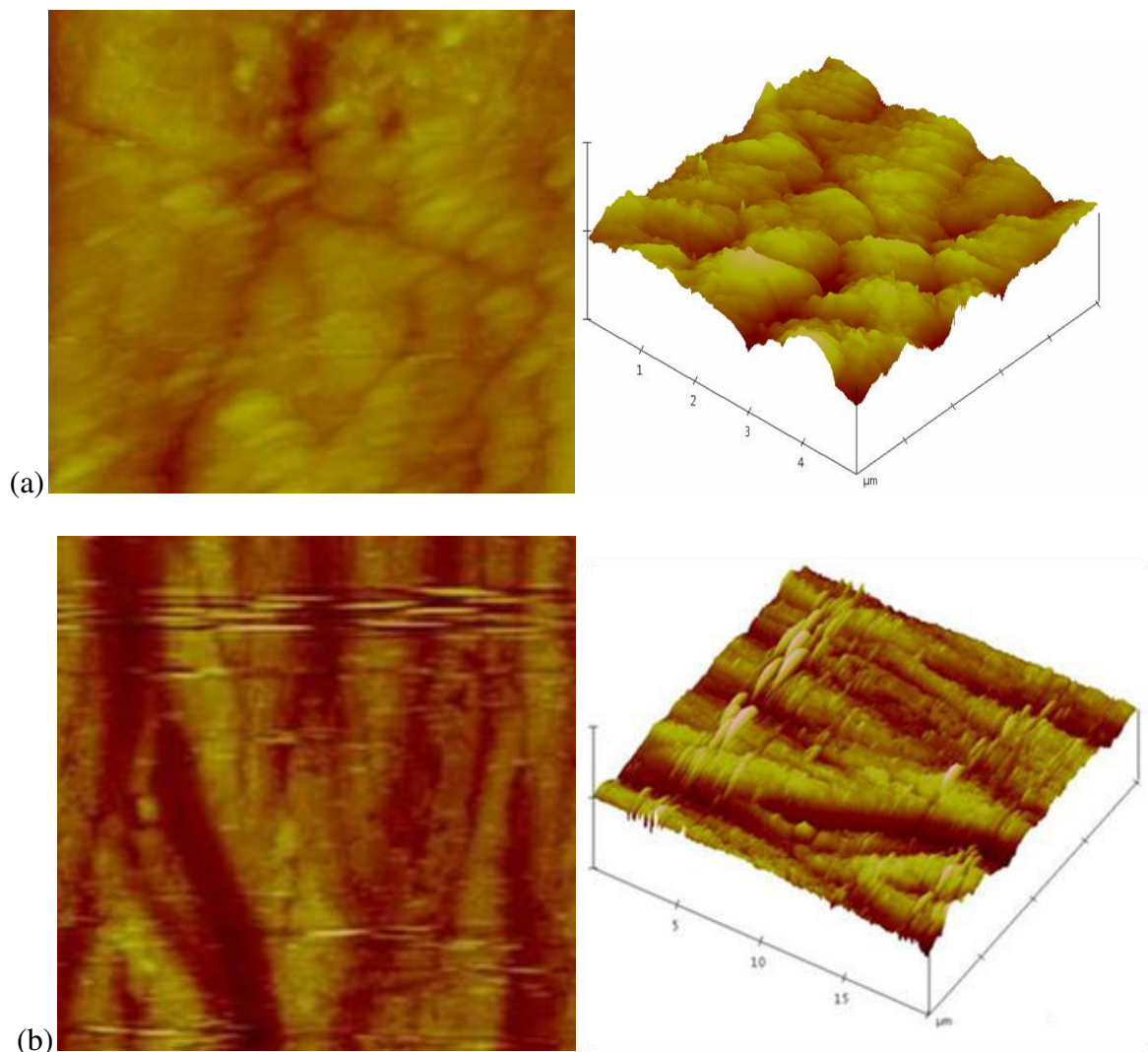
Materijal	Vreme anodizacije, min	Detektovani elementi na površini uzoraka, mas %			
		Ti	Nb	Zr	O
CG TNZ	30	43,75	7,53	11,34	37,28
	60	41,52	6,05	9,33	43,10
	90	39,05	7,22	11,60	42,13
	120	36,59	8,08	11,85	42,49
	-	62,44	10,31	11,85	11,40
UFG TNZ	30	43,35	7,67	11,45	37,18
	60	40,11	7,04	11,45	41,40
	90	38,61	8,84	12,04	40,50
	120	42,75	7,80	11,37	38,08
	-	62,44	10,31	11,85	11,40

Detektovani elementi mogu ukazati da se na površini formira smeša  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$  i  $ZrO_2$  oksida. Manja količina Nb prisutna na površini nakon elektrohemijske anodizacije može ukazati na manju hemijsku stabilnost  $Nb_2O_5$  oksida u rastvoru sa fluoridnim jonima, dok se Zr i Ti u takvim rastvorima sporije rastvaraju [60, 61]. Značaj prisustva oksida na bazi Nb i Zr ogleda se u mogućnosti da utiču na snižavanje vrednosti modula elastičnosti, poboljšanje biokompatibilnosti i korozione stabilnosti zbog postojanja stalnog oksidnog sloja na površini metalnog materijala [60, 61], kao i dobre mehaničke čvrstoće i otpornosti prema habanju [61]. Prisustvo Zr ili Nb kao elemenata u nanostrukturno modifikovanoj površini metalnih materijala smanjuje mogućnost oslobađanja jona metala sa površine jer su njihovi oksidi manje rastvorljivi u fiziološkim tečnostima [62].

## 8.5. KARAKTERIZACIJA TOPOGRAFIJE POVRŠINE MATERIJALA NA BAZI TITANA

### 8.5.1. Karakterizacija topografije površine sitnozrnog komercijalno čistog titana pre i posle elektrohemijske anodizacije

AFM metoda je korišćena za analizu topografije površine UFG cpTi pre i nakon postupka elektrohemijske anodizacije, slika 8.27. Rezultati AFM analize jasno pokazuju da postupak elektrohemijske anodizacije dovodi do stvaranja grube topografije površine. Tipična hrapavost površine cpTi nakon nanostrukturne modifikacije je u opsegu od 10 do 100 nm [29, 30]. Topografiju površine ispitivanih materijala predstavljaju područja sa izraženim vrhovima i dolinama.



Slika 8.27 AFM analiza površine (a) UFG cpTi (10x10x0,7) i (b) UFG cpTi anodizovanog u 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,5 tež.% NaF rastvoru na 25V u trajanju od 60 minuta (20x20x3)

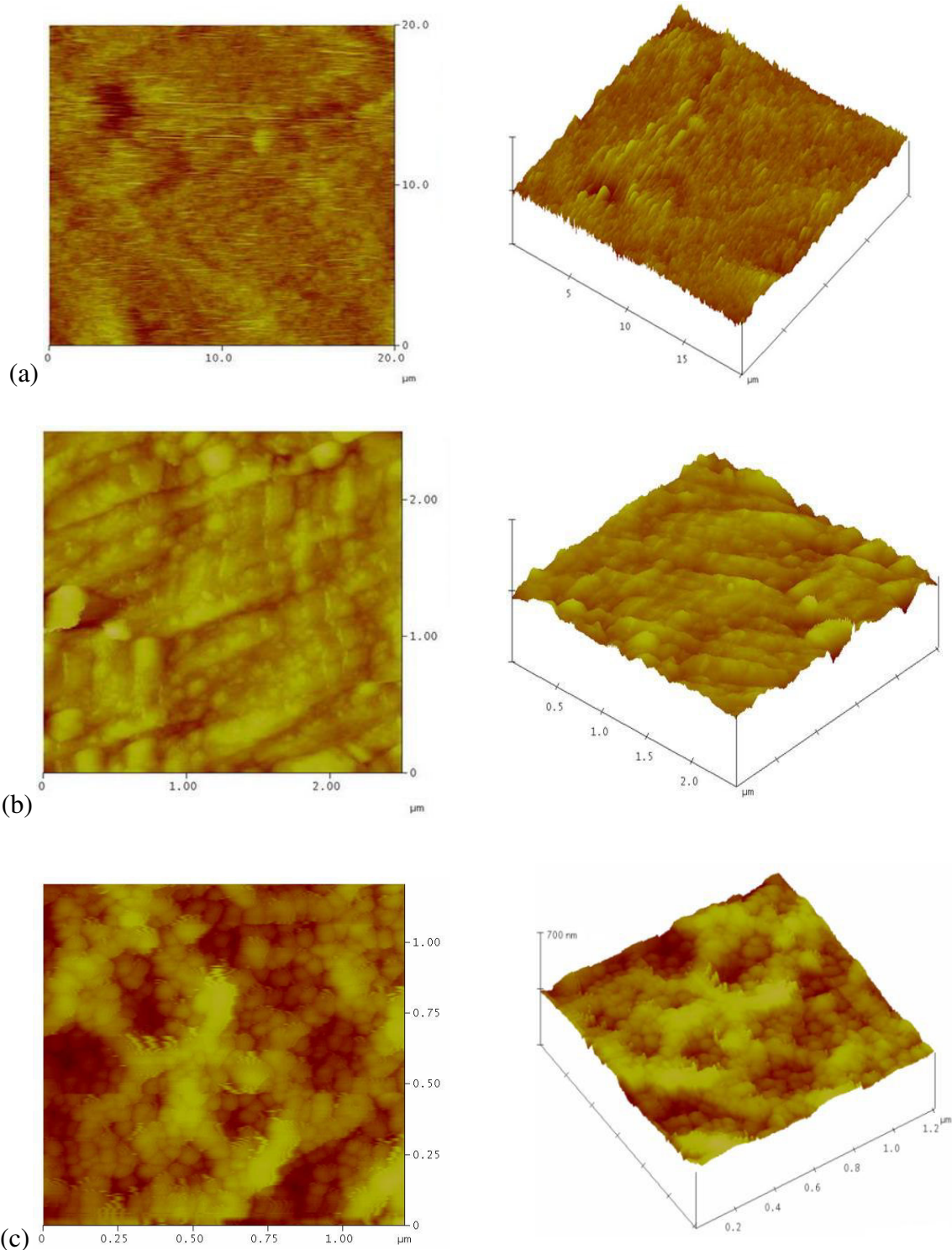
U tabeli T8.9 data je vrednost  $R_{rms}$  koja predstavlja koren srednjeg kvadrata devijacija visina određenih na osnovu srednje linije profila. Hrapavost površine UFG cpTi je 5,33 nm, dok površina UFG cpTi nakon postupka elektrohemijske anodizacije ima hrapavost od 15,73 nm. Ovakav rezultat ukazuje da je elektrohemijska anodizacija u trajanju od 60 minuta dovela do povećanja vrednosti hrapavosti površine za oko tri puta. Istraživanja u ovoj oblasti su pokazala da površinska nanostrukturalna modifikacija metalnog materijala utiče na prijanjanje, širenje i rast ćelija humanog tkiva [253]. Formiranje nanostrukturne površine sa  $TiO_2$  nanotubama na površini titana ima pozitivan uticaj na brzinu proliferacije humanih ćelija u poređenju sa površinom titana na kojoj nije obrazovana nanoporozna površina [253].

*Tabela T8.9 Srednje vrednosti hrapavosti površine UFG cpTi pre i nakon elektrohemijske anodizacije*

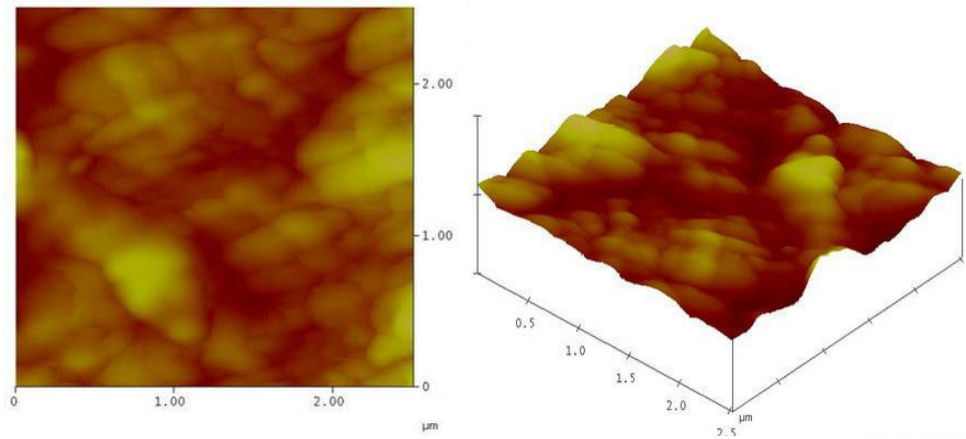
Materijal	Vreme anodizacije, min	$R_{rms}$ , nm
UFG cpTi	-	5,33
	60	15,73

### 8.5.2. Karakterizacija topografije površine krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure pre i posle elektrohemijske anodizacije

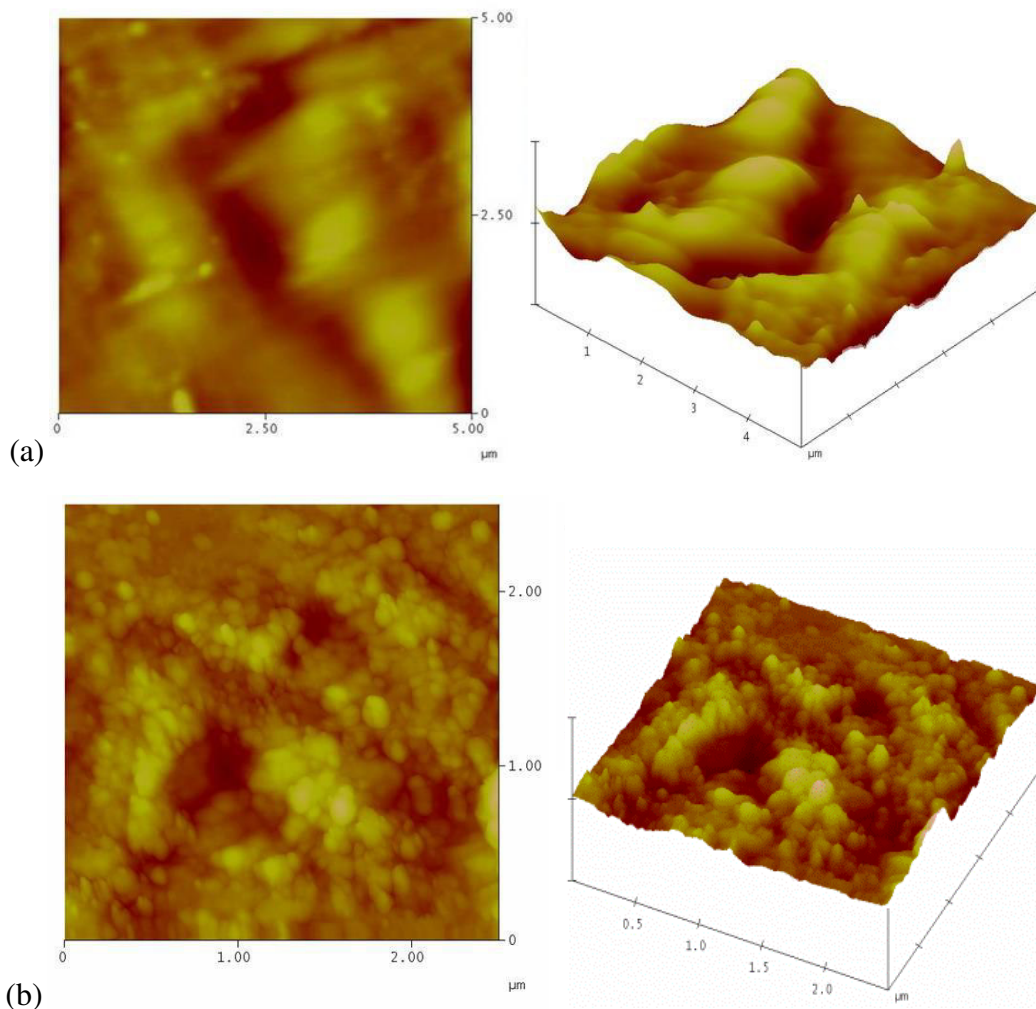
AFM analiza je korišćena za karakterizaciju topografije površine Ti-13Nb-13Zr legure u krupnozrnom i sitnozrnom stanju pre i nakon elektrohemijske anodizacije, a rezultati analize su prikazani na slikama 8.28-8.30. Ostvareni rezultati pokazali su da je postupkom elektrohemijske anodizacije došlo do stvaranja grube topografije površine CG TNZ i UFG TNZ legure. UFG TNZ legura anodizovana 30, 60, 90 i 120 minuta (slike 8.30 i 8.31) karakteriše se tipičnom grubom topografijom površine, dok površina CG TNZ legure anodizovane 60, 90 i 120 minuta (slika 8.28 i 8.29) pokazuje porast hrapavosti površine u poređenju sa površinom osnovne legure koja ima talasastu topografiju. Površinska nanostrukturalna modifikacija legure titana na 25 V rezultuje porastom hrapavosti i poroznosti. Površina TNZ legure pokazuje povećanje hrapavosti nakon elektrohemijske anodizacije zbog razlika u brzini rastvaranja dve faze prisutne kod ove legure. Mikroskopija atomskim silama ukazuje da su modifikovane površine TNZ legure, i u krupnozrnom i u sitnozrnom stanju, granularne strukture sastavljene od granula veličine nekoliko nanometara. Tipična vrednost hrapavosti površine za anodizovane materijale na bazi titana kreće se u opsegu od 10 do 100 nm [254]. Ranija istraživanja su pokazala da oksidni sloj sa nanotubama prečnika 120 nm stvara površinsku hrapavost od 46,54 nm [181]. U tabeli 8.10 prikazane su vrednosti  $R_{rms}$  (izražen u nm) površine CG TNZ i UFG TNZ legure nakon postupka elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30, 60, 90 i 120 minuta.



Slika 8.28 AFM analiza topografije površine i poprečnog preseka CG TNZ legure anodizovane u rastvoru  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 0,5$  tež.% NaF na 25V u trajanju od (a) 60 minuta ( $20 \times 20 \times 0,4$ ), (b) 90 minuta ( $2,0 \times 2,0 \times 1,5$ ) i (c) 120 minuta ( $1,2 \times 1,2 \times 0,7$ )

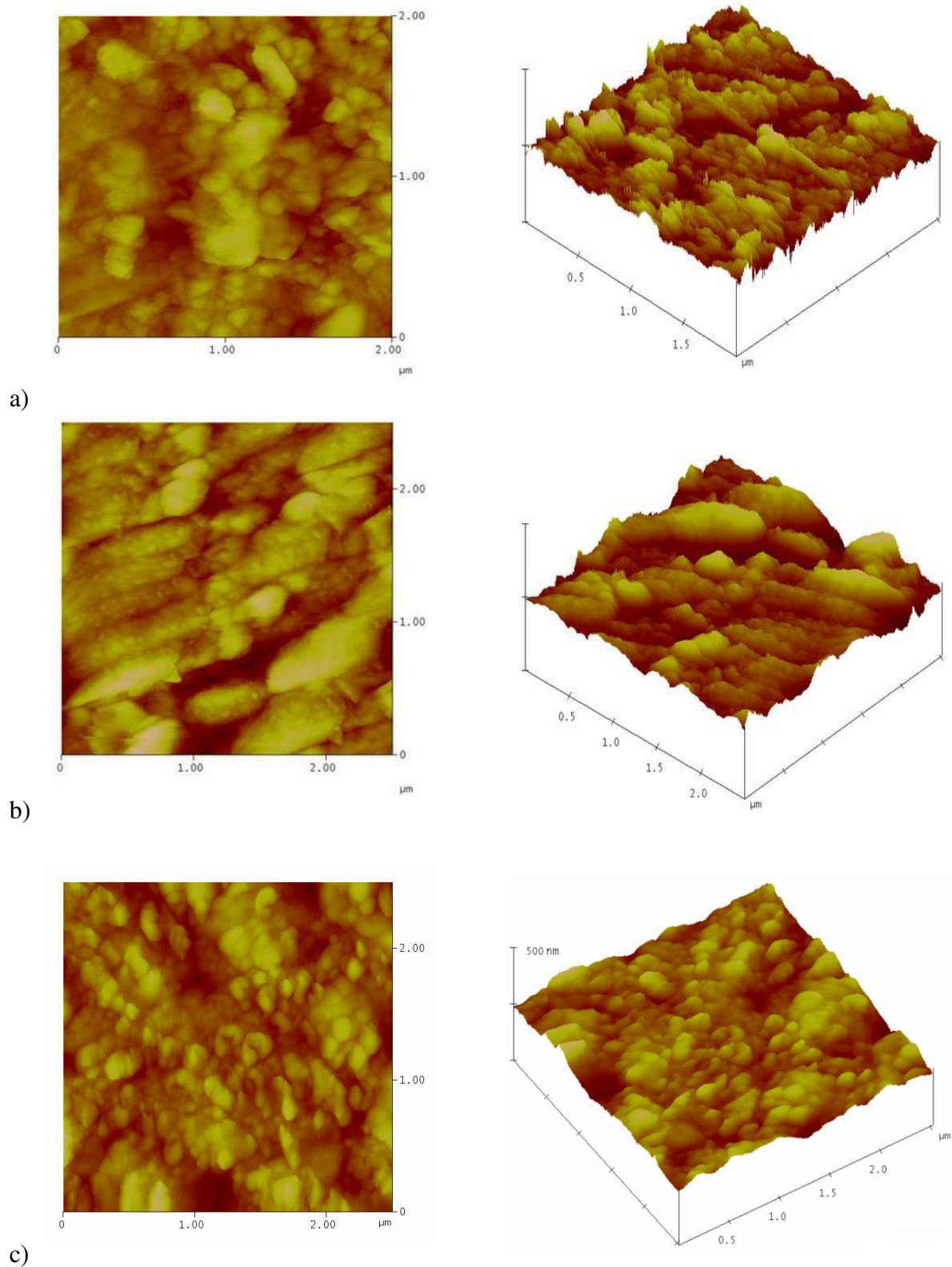


Slika 8.29 AFM analiza topografije površine i poprečnog preseka CG TNZ legure (2,5x2,5x0,15)



Slika 8.30 AFM analiza topografije površine i poprečnog preseka (a) UFG TNZ (5x5x0,1) i (b) UFG TNZ legure anodizovane u rastvoru  $1H_3PO_4 + 0,5$  tež.% NaF na 25V u trajanju od 30 minuta (2x2x0,4)





Slika 8.31 AFM analiza topografije površine i poprečnog preseka UFG TNZ legure anodizovane u rastvoru  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 0,5$  tež.% NaF na 25V u trajanju od (a) 60 minuta ( $2,5 \times 2,5 \times 0,4$ ), (b) 90 minuta ( $2,5 \times 2,5 \times 0,4$ ) i (c) 120 minuta ( $2,5 \times 2,5 \times 0,4$ )

Tabela T8.10 Srednje vrednosti hrapavosti površine sitnozrne i krupnozrne Ti-13Nb-13Zr legure pre i nakon elektrohemijske anodizacije

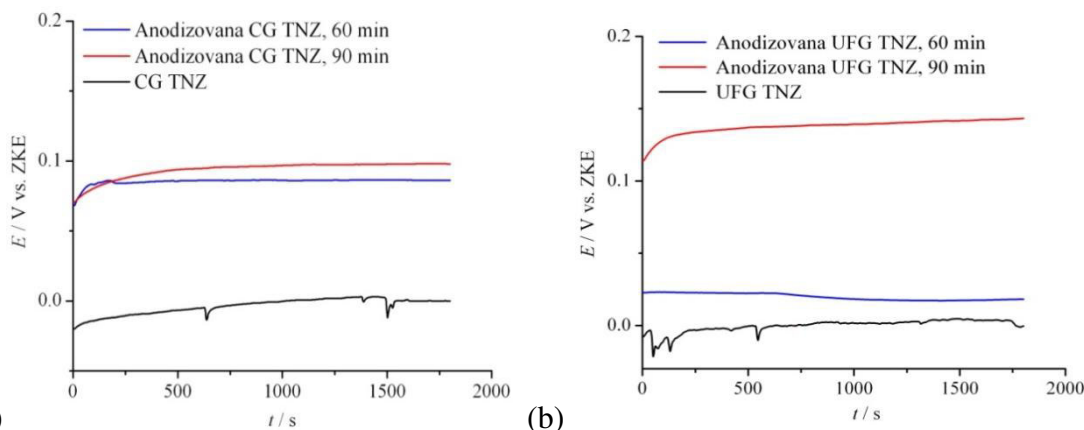
Materijal	Vreme anodizacije, min	$R_{rms}$ , nm
CG TNZ	/	6,63
	30	-
	60	16,62
	90	19,14
	120	23,57
UFG TNZ	/	3,61
	30	23,57
	60	33,39
	90	34,15
	120	35,01

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli T8.10 može se videti da površine anodizovanih UFG materijala imaju skoro dvostruko veću hrapavost od anodizovanih CG materijala, za sva vremena elektrohemijske anodizacije. Kao što se može uočiti, hrapavost legura pre anodizacije iznosi 6,63 nm za CG TNZ i 3,61 nm za UFG TNZ, što ukazuje da UVP postupak neznatno smanjuje hrapavost površine. Sa druge strane, anodizovana legura i u krupnozrnom i u sitnozrnom stanju ima za jedan red veću vrednost hrapavosti od legura pre anodizacije. Rezultati pokazuju da se povećanjem vremena elektrohemijske anodizacije povećava i hrapavost legure kao rezultat povećanja veličine i broja pora [255]. Na primer, primećeno je da nanotubularni oksidni sloj formiran na površini legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta ima nešto veću hrapavost od površine legure sa nanoporoznim oksidnim slojem koji se formira nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta. Opšti zaključak je da površinska nanostrukturalna modifikacija dovodi do povećanja hrapavosti. Takođe, može se zaključiti da sa povećanjem srednje vrednosti prečnika nanotuba sa vremenom elektrohemijske anodizacije, za 54 nm kod CG TNZ legure i za 71 nm kod UFG TNZ legure, ne dolazi do značajnih promena u hrapavosti površine.

## 8.6. KOROZIONO PONAŠANJE NANOSTRUKTURNO MODIFIKOVANE POVRŠINE MATERIJALA NA BAZI TITANA

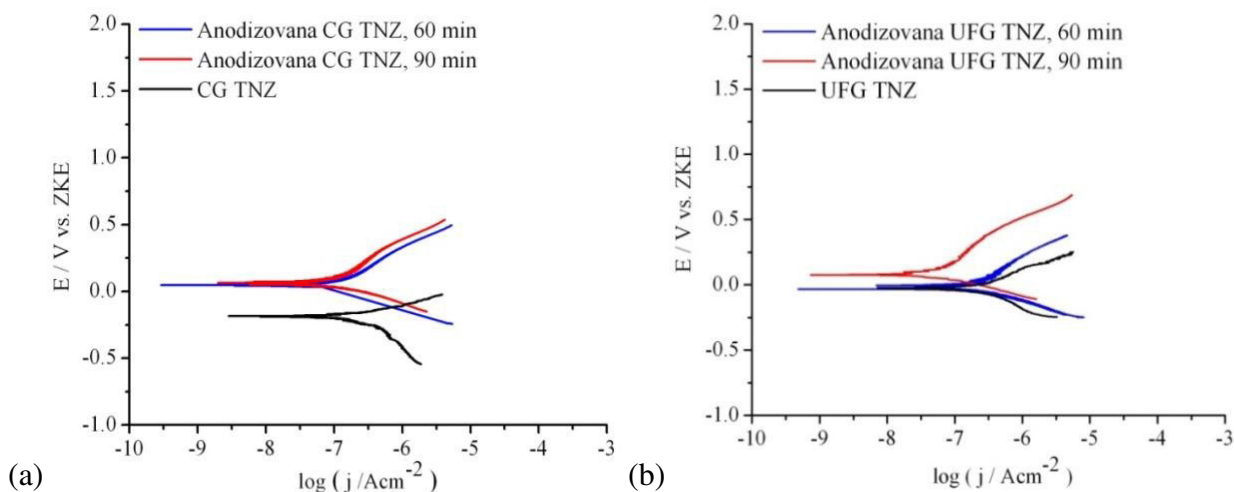
### 8.6.1. Uticaj površinske nanostrukturne modifikacije na korozionu otpornost krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure u rastvoru veštačke pljuvačke

Da bi se postigao stabilan potencijal u otvorenom strujnom kolu ( $E_{ok}$ ) svi ispitivani materijali su bili potopljani u rastvor veštačke pljuvačke 30 minuta, slika 8.32.



Slika 8.32 Krive promene potencijala sa vremenom za neanodizovanu i anodizovanu (a) CG TNZ i (b) UFG TNZ leguru

Kao što se može videti na slici 8.32, potencijal otvorenog kola se polako povećavao sve dok nisu postignute sasvim stabilne vrednosti. Ove promene ukazuju da je formirani nanostrukturni oksidni sloj pasivizirao površinu legure. Potencijal anodizovane legure je plemenitiji od potencijala neanodizovane legure, što ukazuje na bolju površinsku pasivnost [27]. Na slici 8.33 predstavljene su polarizacione krive za neanodizovanu i anodizovanu leguru u rastvoru veštačke pljuvačke pH 5,5.



Slika 8.33 Krive potenciodinamičke polarizacije neanodizovane i anodizovane (a) CG TNZ i (b) UFG TNZ legure

Koroziona svojstva materijala mogu se proceniti prema vrednosti gustine struje korozije,  $j_{corr}$ , pri čemu niža vrednost  $j_{corr}$  ukazuje na bolje koroziono ponašanje materijala. Procene vrednosti

korozionog potencijala,  $E_{corr}$  i gustine struje korozije,  $j_{corr}$ , za ispitivane materijale su date u tabeli T8.11.

Tabela T8.11. Elektrohemijski parametri neanodizovane i anodizovane legure

Materijal	CG TNZ	CG TNZ, 60 min	CG TNZ, 90 min	UFG TNZ	UFG TNZ, 60 min	UFG TNZ, 90 min
$E_{corr}$ (V)	-0,028	0,048	0,061	-0,024	-0,021	0,080
$j_{corr}$ (nA cm <sup>2</sup> )	103	47,9	34,0	166	41,6	8,9

Niske vrednosti gustine struje korozije za neanodizovanu i anodizovanu leguru, vrednosti manje od  $10^{-7} \text{Acm}^{-2}$ , ukazuju na izuzetnu stabilnost prema korozionom oštećenju i veliku izdržljivost implanta u agresivnom okruženju. Iz krivih prikazanih na slici 8.33 i rezultata datih u tabeli T8.11 može se videti da su vrednosti gustine struje korozije niže za CG TNZ leguru u poređenju sa vrednostima za UFG TNZ leguru. Formiranje nanostrukturnog oksidnog sloja na površini UFG TNZ i CG TNZ legure, nakon 60 i 90 minuta elektrohemijske anodizacije, uslovljava poboljšanje otpornosti prema koroziji, a bolja stabilnost prema korozionom oštećenju postignuta je pri dužem trajanju elektrohemijske anodizacije. Ovo je posebno izraženo kod UFG TNZ legure. Naime, UFG TNZ legura anodizovana nakon 90 minuta pokazala je najnižu vrednost  $j_{corr}$  ( $8,90 \cdot 10^{-9} \text{Acm}^{-2}$ ), koja je oko četiri puta niža od vrednosti gustine struje korozije za CG TNZ leguru anodizovanu nakon 90 minuta ( $34,0 \cdot 10^{-9} \text{Acm}^{-2}$ ).

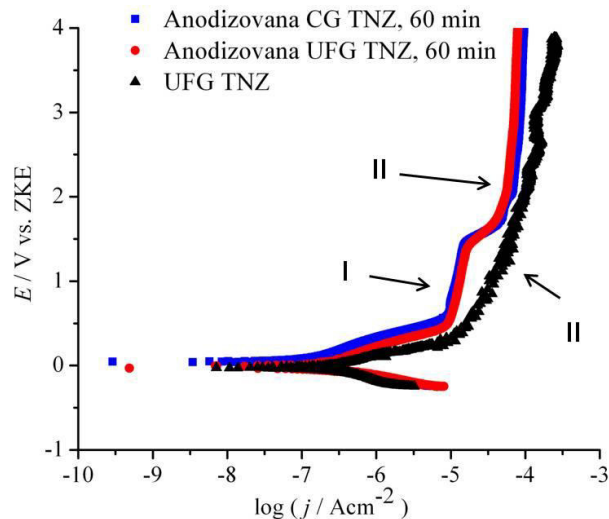
Bolja koroziona stabilnost anodizovane UFG TNZ legure u poređenju sa anodizovanom CG TNZ legurom, za oba vremena elektrohemijske anodizacije, podrazumeva da je na koroziono ponašanje i otpornost anodizovane UFG TNZ legure u uslovima prisutnim u usnoj duplji uticalo formiranje i nehomogenog i homogenog nanotubularnog oksidnog sloja.

Na osnovu jednačine, godišnja brzina korozije implanta se može izračunati korišćenjem gustine struje korozije,  $j_{corr}$  [256]:

$$\text{Brzina korozije (mm/god)} = (K \cdot j_{corr} \cdot EW) / \rho \quad (8.1)$$

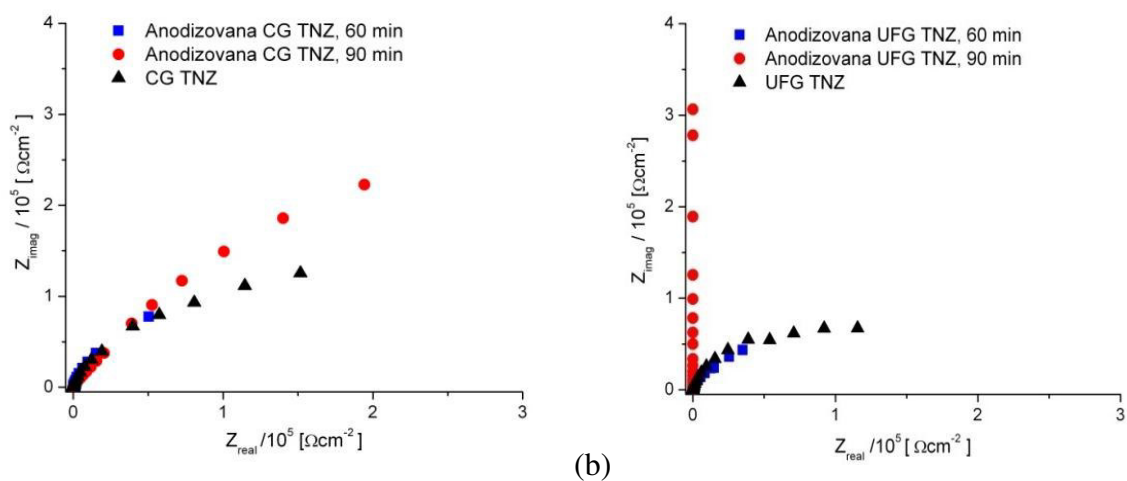
gde je  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ) gustina materijala,  $j_{corr}$  ( $\mu\text{A/cm}^2$ ) gustina struje korozije, konstanta  $K = 0.00327 \text{mmg}\mu\text{A}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{god}^{-1}$  i  $EW$  ekvivalentna težina materijala. Ekvivalentna težina za titan je oko 16 u umereno kiselim uslovima. Jednačina pokazuje da se brzina korozije povećava sa povećanjem gustine struje korozije. R. Bholia i saradnici [256] su naveli da komercijalno čist titan ima nižu stopu korozije od legure Ti-6Al-4V, dok oba materijala pokazuju stopu korozije od  $10^{-13} \text{mm/god}$  za gustinu struje korozije od  $10^{-9} \text{A/cm}^2$ . Uobičajena brzina korozije za titan u pasivnom području je manja od 0,02 mm/god, a maksimalna brzina korozije prihvaćena za biomedicinsku primenu je ispod 0,13 mm/god [257]. Dijagrami polarizacije u širem potencijalnom opsegu prikazani su na slici 8.34 gde se mogu videti dve zanimljive karakteristike. Prvo, dve pasivne oblasti označene kao I i II, pojavljuju se kod anodizovane legure, dok kod neanodizovane UFG TNZ legure postoji samo jedna pasivna oblast. Pored toga, gustine struje pasivacije su za dva reda veličine veće kod neanodizovanih materijala nego kod anodizovanih materijala. Početni porast gustine struje od  $E_{ocp}$  do oko 0,5 V za anodizovane legure obično se odnosi na zadebljanje oksidnog sloja. Nakon toga sledi pasivno područje I, koje pokriva široki raspon potencijala od preko 1 V za obe anodizovane legure. Prema literaturi [28], ovo se dešava zbog efikasnog blokiranja površine materijala pomoću nanostrukturnog oksidnog sloja. Polarizaciju posle regiona I karakteriše mali porast gustine struje korozije, a zatim sekundarna pasivacija na potencijalu od 1,7 V. Do ove stalne pasivacije (područje II) dolazi zbog stvaranja kompaktnog oksidnog sloja u granici faza između

supstrata i nanostrukturnog oksidnog sloja. Suprotno anodizovanoj, neanodizovana legura je pokazala samo ponašanje karakteristično za pasivno područje II. Elektrohemijaska anodizacija je takođe rezultirala većim potencijalima korozije (tabela T8.11) što potvrđuje pozitivan efekat elektrohemijaska anodizacije na stvaranje stabilnog oksidnog sloja na površini materijala i na njegovu korozionu stabilnost. Naime, metali sa većim potencijalom korozije imaju bolju korozionu stabilnost [258].



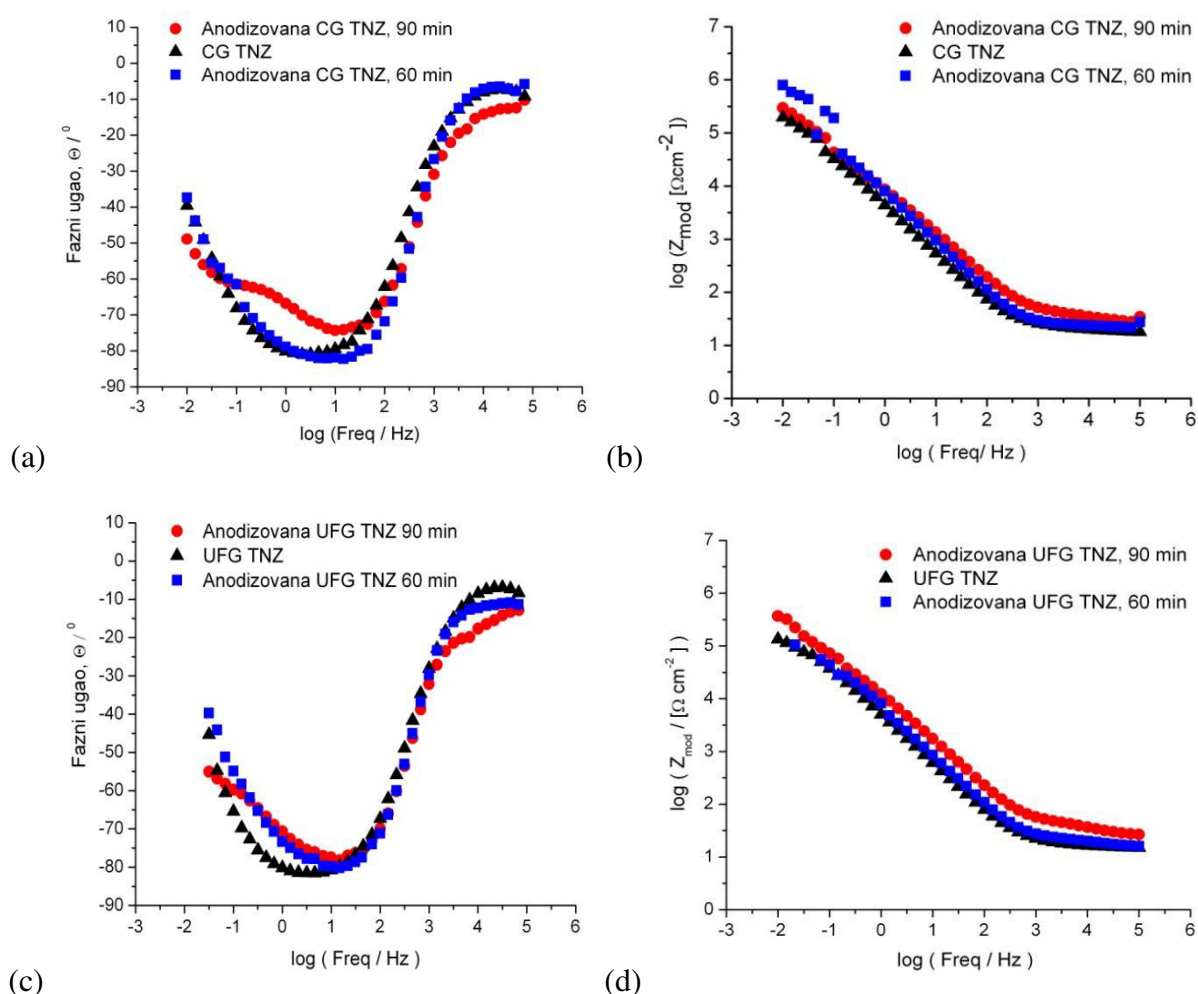
Slika 8.34 Pasivna oblast neanodizovane UFG TNZ legure i CG i UFG TNZ legure nakon elektrohemijaska anodizacije u trajanju od 60 minuta

Oksidni površinski sloj i njegova stabilnost dodatno su okarakterisani i primenom metode spektroskopije elektrohemijaska impedancije (SEI) u veštačkoj pljuvački. Spektar impedancije predstavljen je kao Najkvistov (*eng. Nyquist*) (slika 8.35) i Bodeov (*eng. Bode*) (slika 8.36) dijagram. Svi uzorci pokazuju karakteristike otpornosti i predstavljeni su SEI dijagramima oblika polukruga na slici 8.35, osim UFG TNZ legure, anodizovane nakon 90 minuta, tj. legure sa formiranim homogenim nanotubularnim oksidnim slojem na površini, koja ima kapacitivan odgovor, što sugerise njena povećana zaštitna svojstva. Prema rezultatima SEI, zaštita nanostrukturnog oksidnog sloja smanjuje se sledećim redosledom: anodizovana UFG TNZ nakon 90 minuta > anodizovana CG TNZ nakon 90 minuta > neanodizovana CG TNZ > neanodizovana UFG TNZ > anodizovana UFG TNZ nakon 60 minuta > anodizovana CG TNZ nakon 60 minuta.



Slika 8.35 Najkvistov dijagram neanodizovane i anodizovane (a) CG TNZ i (b) UFG TNZ legure

Bodeovi dijagrami imaju dve vremenske konstante koje opisuju dva oksidna sloja. Podaci SEI-a uspešno su izračunati pomoću ekvivalentnih kola (*EEK*) prikazanih na slici 7.9 (c). Elementi *EEK*-a dodeljeni su na osnovu modela predloženog na slici 7.9 (b). Za neanodizovane legure, vremenska konstanta pri visokim frekvencijama ( $R_1CPE_1$ ) odgovara spoljašnjem poroznom sloju, dok vremenska konstanta na niskim frekvencijama ( $R_2CPE_2$ ) odgovara barijernom unutrašnjem sloju [259]. Legure sa nehomogenim nanotubularnim oksidnim slojem, dobijenim nakon 60 minuta elektrohemijske anodizacije, karakterišu spoljašnji porozni sloj ( $R_1CPE_1$ ) i zidovi nanotuba ( $R_2CPE_2$ ) [159]. Konačno, legure sa homogenim nanotubularnim oksidnim slojem imaju dva sloja: zidove nanotuba ( $R_1CPE_1$ ) i dno nanotuba, koje je isto što i unutrašnji barijerni sloj ( $R_2CPE_2$ ) [28, 260].  $R_0$  predstavlja otpornost prema elektrolitu. Parametar „Goodness of Fit“ koristi se za procenu sličnosti eksperimentalnih i simuliranih rezultata i njegove vrednosti su reda veličine  $10^{-3}$ , što ukazuje na dobro slaganje. Element konstantnog faznog ugla, *CPE*, korišćen je u *EEK* umesto kondenzatora *C* da bi se bolje opisalo neidealno ponašanje *C* elementa, do kojeg dolazi usled površinske heterogenosti, hrapavosti i oštećenja na površini.



Slika 8.36 Grafički prikaz Bodeovih dijagrama faznog ugla i modula za neanodizovanu i anodizovanu (a,b) CG TNZ i (c, d) UFG TNZ leguru

Kao što se može videti na slici 8.36, vrednost impedanse reda veličine između  $10^5$  i  $10^6 \Omega \text{cm}^2$  postignuta je u području niskih frekvencija. Ova visoka vrednost ukazuje na dobru korozionu otpornost za sve ispitivane materijale. Za sve ispitivane materijale dobijene su  $Z_{mod}$  vrednosti reda veličine  $10^2 \Omega \text{cm}^2$  u opsegu frekvencije od 0–100 kHz i fazni uglovi blizu  $0^\circ$ , što ukazuje na značajnu debljinu spoljašnjeg poroznog sloja [261]. Dobijeni rezultati fitinga za ispitivane

materijale dati su u tabeli T8.12. Može se primetiti da je koroziona otpornost spoljašnjih poroznih slojeva neanodizovanih materijala,  $R_1 (R_p)$ , za tri reda veličine manja od otpornosti na koroziju unutrašnjih barijernih slojeva,  $R_2 (R_b)$ . Ovo ukazuje da je zaštita površine legure sa spoljašnjim poroznim slojem lošija od zaštite legure sa kompaktnim barijernim slojem. Poboljšanje korozione stabilnosti CG i UFG legure nakon elektrohemijske anodizacije je jasno vidljivo na osnovu rezultata prikazanih u tabeli T8.12. Otpornost zidova nanotuba za CG i UFG leguru anodizovanu nakon 60 minuta,  $R_2 (R_{nv})$  je bila  $10^4$  i  $10^5 \Omega\text{cm}^2$ , redom, što je veće od otpornosti spoljašnjih poroznih slojeva,  $R_1 (R_p)$ . S druge strane, otpornost dna nanotuba,  $R_2 (R_{nb})$  je veća od otpornosti zidova nanotuba  $R_1 (R_{nv})$  i za CG i za UFG leguru anodizovanu nakon 90 minuta, a razlika je posebno izražena za UFG uzorak. Ovi rezultati potvrđuju bolju stabilnost barijernog sloja ili zidova nanotuba u poređenju sa poroznim slojem. Pored toga, vremenska konstanta na srednjim frekvencijama, 0,1–1 Hz (slika 8.36 a i c) postaje više izražena dužom elektrohemijom anodizacijom i za CG i za UFG leguru, što potvrđuje razvoj kompaktnog barijernog sloja na samom dnu nanotuba. Na osnovu prikazane jednačine 8.2, debljina oksidnog filma raste se smanjenjem  $CPE$  [259]:

$$CPE = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{h} \quad (8.2)$$

gde je  $\varepsilon_0$  električna permitivnost vakuuma ( $8.854 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  je dielektrična konstanta filma,  $S$  je površina i  $h$  je debljina oksidnog filma.

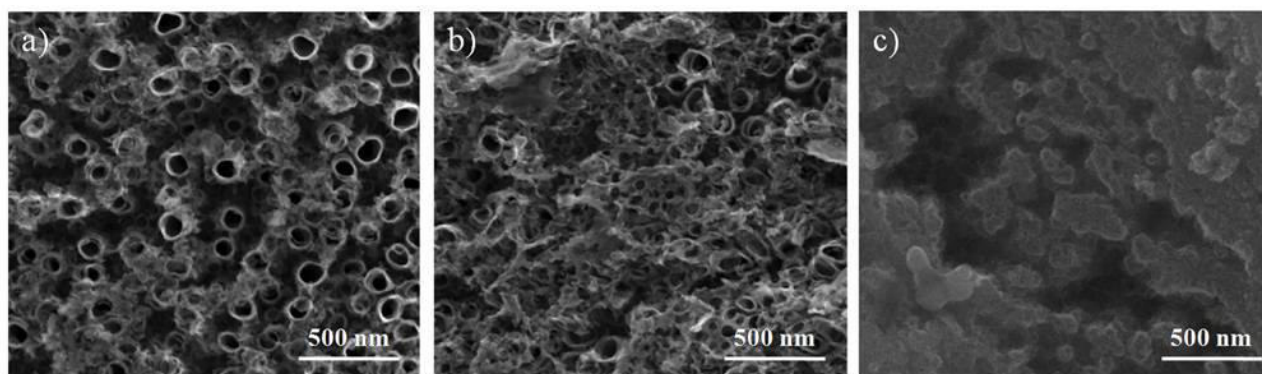
Debljina nanostrukturnog oksidnog sloja na materijalima anodizovanim nakon 90 minuta veća je od one postignute kod materijala anodizovanih nakon 60 minuta. Takođe, pokazalo se da je kapacitivnost barijernog sloja,  $CPE_2$ , za većinu uzoraka manja od kapacitivnosti poroznog sloja,  $CPE_1$ . Kao što se može videti na osnovu rezultata prikazanih u tabeli T8.12, element konstantnog faznog ugla je dobro definisan sa koeficijentom  $n$ , koji ima vrednosti u rasponu od 0 do 1. Kada  $n$  ima vrednost 0, sistem je idealan otpornik, a kada  $n$  ima vrednost 1, sistem je kondenzator. U ovom ispitivanju  $n$  ima vrednosti u rasponu od 0,73 do 0,99. Rezultati pokazuju da stvaranje nanotubularnog oksidnog sloja na UFG TNZ leguri značajno povećava otpornost prema koroziji u poređenju sa CG TNZ anodizovanom legurom u istim uslovima. Najizraženije povećanje otpornosti prema koroziji nastaje formiranjem homogenog nanotubularnog oksidnog sloja na površini UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta. Ukupna otpornost prema koroziji može se izraziti zbirom  $R_1$  i  $R_2$  otpora. Podaci prikazani u tabeli T8.11 mogu se sumirati na sledeći način: anodizacijom UFG TNZ legure, u trajanju od 60 i 90 minuta, povećava se koroziona otpornost legure za jedan red veličine u odnosu na anodizovanu CG TNZ leguru. Štaviše, svi predstavljeni rezultati sugerišu da je elektrohemijom anodizacija UFG TNZ legure u trajanju od 90 minuta rezultirala stvaranjem nanotuba sa većim prečnikom i debljim zidovima u odnosu na CG TNZ leguru anodizovanu pri istim uslovima. Pored toga, kompaktni barijerni sloj formiran je na dnu nanotuba kod UFG TNZ legure nakon anodizacije u trajanju od 90 minuta. Otuda, ovaj kompaktni barijerni sloj, ojačan nanotubama sa malim međuprostorom, pruža efikasnu barijeru za ulazak elektrolita, što rezultira njegovom povećanom korozionom stabilnošću.

Tabela T8.12 Rezultati spektroskopije elektrohemijske impedancije neanodizovane i anodizovane legure

Materijal	Vreme anodizacije (min)	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>1</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>1</sub>		R <sub>2</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>2</sub>	
				Y <sub>0</sub> · 10 <sup>7</sup> (s <sup>n</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	n		Y <sub>0</sub> · 10 <sup>7</sup> (s <sup>n</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	n
CG TNZ	/	23,9	162	3,82·10 <sup>-5</sup>	0,90	2,47·10 <sup>5</sup>	1,49·10 <sup>-5</sup>	0,82
	60	25,0	22,4	3,29·10 <sup>-7</sup>	0,80	6,55·10 <sup>4</sup>	2,83·10 <sup>-5</sup>	0,92
	90	24,2	3,47·10 <sup>4</sup>	2,53·10 <sup>-5</sup>	0,92	7,89·10 <sup>5</sup>	8,31·10 <sup>-6</sup>	0,93
UFG TNZ	/	17,4	915	3,14·10 <sup>-5</sup>	0,88	1,49·10 <sup>5</sup>	8,16·10 <sup>-7</sup>	0,99
	60	22,5	5,18·10 <sup>4</sup>	3,00·10 <sup>-5</sup>	0,73	1,25·10 <sup>5</sup>	2,45·10 <sup>-5</sup>	0,92
	90	23,7	1,38·10 <sup>5</sup>	1,63·10 <sup>-5</sup>	0,97	1,78·10 <sup>6</sup>	2,02·10 <sup>-5</sup>	0,75

Uzimajući u obzir da materijali na bazi titana pokazuju oštećenja površine i lokalizovanu koroziju nakon elektrohemijskih ispitivanja u rastvoru veštačke pljuvačke, što rezultira hrapavom i heterogenom mikrostrukturom kao što je ranije prikazano u [262], dalje ispitivanje bilo je zasnovano na SEM analizi korozionog oštećenja površinski nemodifikovane i modifikovane Ti-13Nb-13Zr legure nakon potenciodinamičke polarizacije. Koroziona oštećenja nanotubularnog oksidnog sloja na površini UFG TNZ i CG TNZ legure formiranog nakon 90 minuta elektrohemijske anodizacije, kao i nehomogenog nanotubularnog oksidnog sloja formiranog na površini CG TNZ legure, nakon 60 minuta elektrohemijske anodizacije, nastala uranjanjem u kiseli rastvor veštačke pljuvačke, analizirana su primenom SEM. Uzorci su izvađeni iz rastvora nakon potenciodinamičke polarizacije do 4V (postupak opisan u eksperimentalnom delu) i SEM mikrofotografije nastale nakon toga prikazane su na slici 8.37. UFG TNZ legura anodizovana nakon 90 minuta, čija je gustina struje korozije  $8,90 \cdot 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ , ima nanotubularni oksidni sloj bez značajnijih oštećenja, slika 8.37 (a). Međutim, CG TNZ legura anodizovana nakon 90 minuta, čija je gustina struje korozije  $34,0 \cdot 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ , pokazuje delimičnu deformaciju nanotubularnog oksidnog sloja, ali je oksidni sloj ostao stabilan na površini, slika 8.37 (b). Dalje, SEM mikrofotografija CG TNZ legure anodizovane nakon 60 minuta, čija je otpornost prema koroziji najniža, pokazala je da nanotubularni oksidni sloj ne ostaje na površini nakon potenciodinamičke polarizacije, slika 8.37 (c). Može se zaključiti da nanotubularni oksidni sloj može biti oštećen nakon polarizacije u simuliranom oralnom rastvoru, ali elektrohemijska anodizacija pogoduje stvaranju stabilnog oksidnog sloja na površini legura na bazi titana. Nanotubularni oksidni sloj UFG legure, formiran primenom elektrohemijske anodizacije, je posebno dobro očuvan. Ovi rezultati su u skladu sa vrednostima gustine struje korozije, koje su prikazane u Tabeli T8.10.





Slika 8.37 SEM mikrofotografije nanotubularnog oksidnog sloja, nakon ispitivanja potenciodinamičkom polarizacijom u veštačkoj pljuvački na (a) UFG TNZ leguri posle 90 minuta anodizacije, (b) CG TNZ leguri posle 90 minuta anodizacije i (c) CG TNZ leguri posle 60 minuta anodizacije

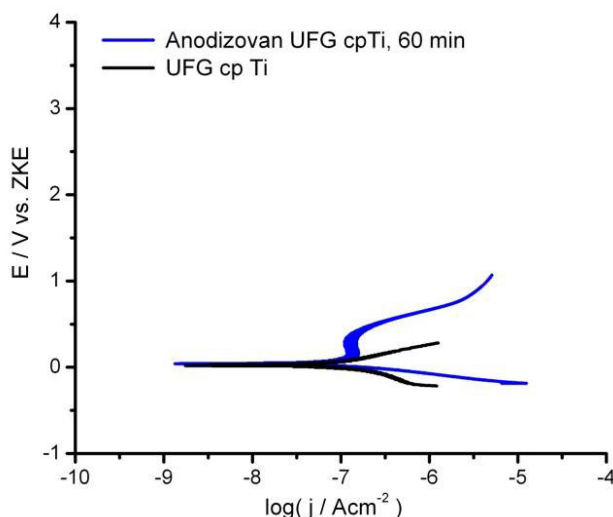
Mnogi autori su ukazali da je otpornost prema koroziji izrazito pojačana sitnoznom strukturom. *Suresh i saradnici* [263] su ustanovili da usitnjavanje zrna mikrostrukture poboljšava koroziono ponašanje TNZ legure. Prema *Balianova i saradnicima* [264], UFG cpTi ima mnogo bolje koroziono ponašanje od CG cpTi. Zaključili su da je jedan od razloga za to brza pasivacija površine UFG materijala. Suprotno ovome, objavljeno je i da je elektrohemijsko ponašanje UFG titana lošije od CG titana, dok se otpornost prema koroziji sitnoznog titana povećava sa povećanjem broja rotacija tokom UVP postupka [265]. Ovako nedosledni rezultati mogu se opravdati promenom aktivnosti atoma na površini materijala. Prethodne studije nisu donele jedinstven zaključak o uzroku bolje otpornosti na koroziju nakon postupka elektrohemijske anodizacije. Neki od razloga za poboljšanje otpornosti prema koroziji su površina sa malim odnosom Ca/P i debljim oksidnim slojem dobijenim posle postupka elektrohemijske anodizacije [266]. U ovom istraživanju, CG TNZ anodizovana nakon 90 minuta ima bolju otpornost prema koroziji od CG TNZ anodizovane nakon 60 minuta u rastvoru veštačke pljuvačke. Kao što je navedeno u poglavlju 8.3, veličina nanotuba zavisi od vremena elektrohemijske anodizacije [266]. Sa povećanjem vremena elektrohemijske anodizacije, povećava se i unutrašnji prečnik nanotuba u nanotubularnom oksidnom sloju. Prema ovoj činjenici, nanostrukturni oksidni sloj na CG TNZ leguri anodizovanoj nakon 60 minuta nema homogenu morfologiju, a nanotube imaju manji prečnik. Suprotno tome, nanotubularni oksidni sloj dobijen nakon 90 minuta ima homogenu morfologiju sa nanotubama većeg prečnika. Ovaj zaključak je u skladu i sa rezultatima *Al-Mobarak i saradnika* [136] koji su zaključili da su nehomogeno formirane  $\text{TiO}_2$  nanotube u nanotubularnom oksidnom sloju proizvele više kanala podložnih procesu korozije. Više kanala između nanotuba povećava šansu da elektrolit dođe do barijernog oksidnog sloja omogućavajući reakciju između površinskih i korozionih jona [211]. Mnogi radovi koji su ispitivali elektrohemijsko ponašanje nanotubularnog oksidnog sloja su potvrdili ovako opisano ponašanje [267–269]. Pored toga, UFG TNZ legura anodizovana nakon 90 minuta ima bolju otpornost prema koroziji od UFG TNZ legure anodizovane nakon 60 minuta. Nanotubularni oksidni sloj na UFG TNZ leguri anodizovanoj nakon 60 minuta imao je nehomogenu morfologiju sa nanotubama manjeg prečnika u poređenju sa nanotubularnim oksidnim slojem na UFG TNZ leguri anodizovanoj nakon 90 minuta.

Suprotno tome, nanotubularni oksidni sloj dobijen nakon 90 minuta anodizacije imao je homogenu morfologiju i nanotube većeg prečnika. Međutim, neki autori su potvrdili da kada se prečnik nanotuba povećava elektrohemijska stabilnost se prvo povećava, a zatim smanjuje kada je prečnik veći od 86 nm [270]. Ovo ispitivanje je potvrdilo da obe anodizovane UFG TNZ legure pokazuju bolju otpornost prema koroziji u odnosu na neanodizovane uzorke, bez obzira na morfologiju nanotubularnog oksidnog sloja. To se događa upravo zbog obrade materijala UVP postupkom koji utiče na stvaranje homogenijeg nanotubularnog oksidnog sloja bez obzira na vreme anodizacije. S

druge strane, CG TNZ legura anodizovana nakon 60 minuta ima nižu otpornost prema koroziji u poređenju s drugim anodizovanim materijalima. Uočeno ponašanje uslovljeno je time što anodizacija CG TNZ legure u trajanju od 60 minuta formira nehomogeni nanotubularni oksidni sloj sa velikim kanalima između nanotuba. Literatura pokazuje da CG TNZ legura anodizovana u uslovima sličnim kao u ovom ispitivanju ima debljinu oksidnog sloja od 74-78 nm i lošiju korozionu otpornost u rastvoru veštačke pljuvačke u poređenju sa ovde prikazanim rezultatima [24]. U ovom ispitivanju nanotubularni oksidni sloj ima mnogo veću debljinu, što je rezultat duže elektrohemijske anodizacije. Ova veća debljina nanostrukturnog oksidnog sloja, prosečne vrednosti 1,45  $\mu\text{m}$ , dovela je i do bolje otpornosti prema koroziji u odnosu na prethodno objavljeni rad [24]. *Saji i saradnici* [155] su formirali nanotubularni oksidni sloj na površini CG TNZ legure pod istim uslovima korišćenim u ovom istraživanju, ali nakon 180 minuta elektrohemijske anodizacije. Pokazali su da materijal nakon formiranja nanotubularnog oksidnog sloja ima značajno nižu otpornost prema koroziji od neanodizovanih materijala i zaključili su da je to zbog odvojene kontaktne površine dna nanotuba i barijernog oksidnog sloja. Sa druge strane, *Rafieerad i saradnici* [271] su formirali nanotubularni oksidni sloj na površini Ti-6Al-7Nb legure tokom 3 h na 60 V i zaključili da je koroziona stabilnost anodizovane legura veća od korozione stabilnosti neanodizovane legure.

### 8.6.2. Uticaj površinske nanostrukturne modifikacije na korozionu otpornost sitnozrnog komercijalno čistog titana u rastvoru veštačke pljuvačke

Na slici 8.38 predstavljene su polarizacione krive za neanodizovan UFG cpTi i anodizovan UFG cpTi nakon 60 minuta u rastvoru veštačke pljuvačke pH vrednosti 5,5, dok su procene korozionog potencijala,  $E_{corr}$  i gustine struje korozije,  $j_{corr}$ , prikazane u tabeli T8.13.



Slika 8.38 Krive potenciodinamičke polarizacije neanodizovanog i anodizovanog UFG cpTi

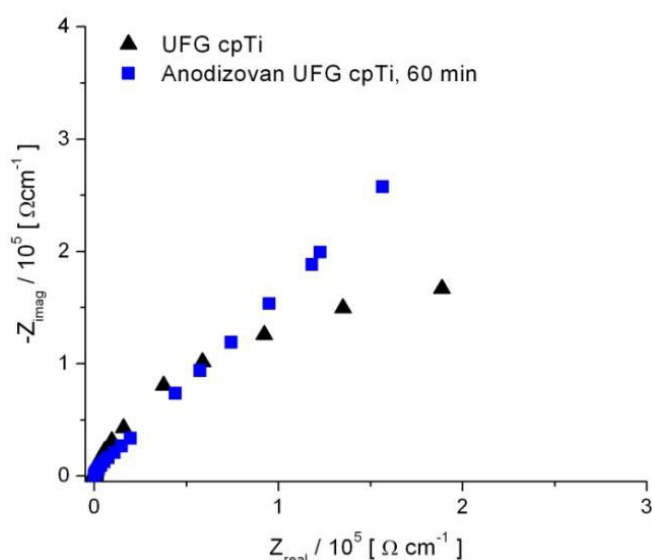
Niske vrednosti gustine struje korozije reda veličine veće od  $10^{-7} \text{Acm}^{-2}$  za neanodizovani i anodizovani UFG cpTi, ukazuju na izuzetnu stabilnost prema koroziji u simuliranim uslovima usne duplje. Iz krivih prikazanih na slici 8.38 i rezultata u tabeli T8.13 može se videti da su vrednosti gustine struje korozije neznatno niže za anodizovani UFG cpTi u poređenju sa neanodizovanim UFG cpTi. Komercijalno čist titan (stepena čistoće 2) nakon 60 minuta elektrohemijske anodizacije, pokazao je vrednost  $j_{corr}$  ( $31,6 \cdot 10^{-9} \text{Acm}^{-2}$ ), koja je neznatno niža od vrednosti gustine struje korozije za neanodizovani UFG cpTi, ( $40,0 \cdot 10^{-9} \text{Acm}^{-2}$ ).

Tabela T8.13 Elektrohemijski parametri neanodizovanog i anodizovanog UFG cpTi

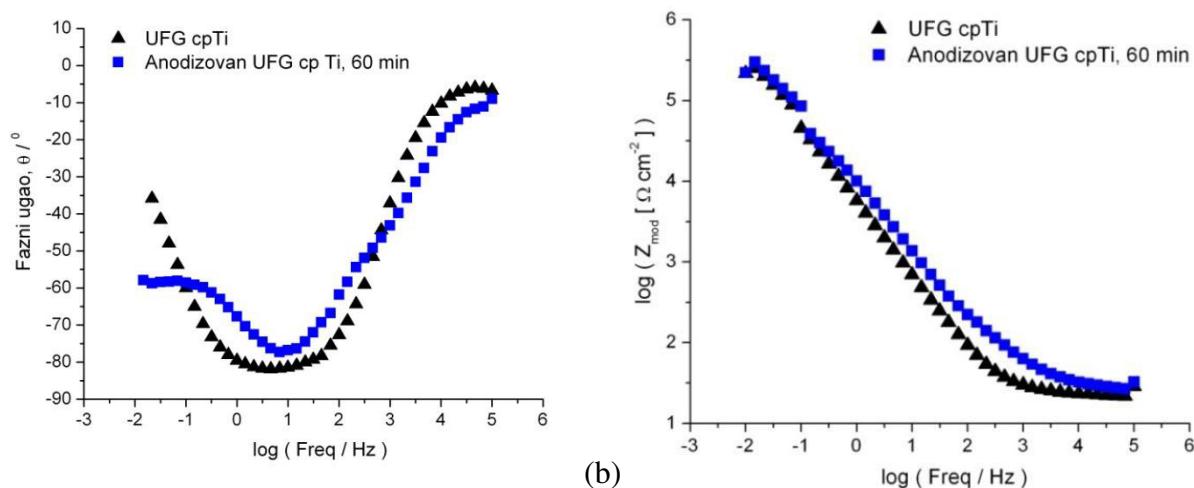
Materijal	UFG Ti	Anodizovan UFG Ti, 60 min
$E_{corr}(V)$	0,021	0,044
$j_{corr}(nA/cm^2)$	40	31,6

Poređenjem sa rezultatima dobijenim prilikom karakterizacije korozione otpornosti anodizovane sitnozrne i krupnozrne TNZ legure, prikazanih u potpoglavlju 8.6.1., može se zaključiti da je koroziona otpornost UFG cpTi anodizovanog nakon 60 minuta ( $31.6 \cdot 10^{-9} \text{Acm}^{-2}$ ) bolja od korozione otpornosti CG TNZ i UFG TNZ legure anodizovane nakon 60 minuta ( $47.9 \cdot 10^{-9} \text{Acm}^{-2}$  i  $41.6 \cdot 10^{-9} \text{Acm}^{-2}$ , redom). Na ovakvo koroziono ponašanje uticalo je formiranje homogenog nanotubularnog oksidnog sloja na površini UFG cpTi sa nanotubama čiji je prečnik veći od prečnika nanotuba dobijenih na površini TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta. Sa druge strane, koroziona otpornost anodizovanog UFG cpTi je skoro ista kao i otpornost CG TNZ legure anodizovane nakon 90 minuta. Analizom sveobuhvatnih elektrohemijskih ispitivanja u rastvoru veštačke pljuvačke na pH vrednosti 5,5 može se uvideti da UFG TNZ legura anodizovana nakon 90 minuta ima najbolju korozionu otpornost, i veću za jedan red veličine od svih ispitivanih materijala.

Spektar elektrohemijske impedancije za anodizovani i neanodizovani UFG cpTi predstavljen je kroz Najkvistove (slika 8.39) i Bodeove (slika 8.40) dijagrame. Oba ispitivana uzorka pokazuju karakteristike korozione postojanosti, pri čemu se po veličini prečnika polukruga može uočiti da anodizovani UFG cpTi ima bolju otpornost oksidnog sloja.



Slika 8.39 Najkvistov dijagram neanodizovanog i anodizovanog UFG cpTi



(a) (b)  
Slika 8.40 Grafički prikaz Bodeovih dijagrama (a) faznih uglova i (b) modula za neanodizovan i anodizovan UFG cpTi

Dobijeni rezultati za ispitivane materijale dati su u tabeli T8.14. Može se primetiti da je koroziona otpornost spoljašnjeg poroznog sloja  $R_1$  ( $R_p$ ) do tri reda veličine niža od otpornosti unutrašnjeg barijernog sloja,  $R_2$  ( $R_b$ ). Na ovaj način je pokazano da je zaštita površine spoljašnjim poroznim slojem lošija od zaštite koju pruža kompaktni barijerni sloj. Poboljšanje korozione stabilnosti UFG cpTi nakon elektrohemijske anodizacije je jasno uočljivo na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli T8.14.

Tabela T8.14 Rezultati spektroskopije elektrohemijske impedancije neanodizovanog i anodizovanog UFG cpTi

Materijal	Vreme anodizacije (min)	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>1</sub>		$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>2</sub>	
				$Y_0 \cdot 10^7$ (s <sup>n</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	$n$		$Y_0 \cdot 10^7$ (s <sup>n</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	$n$
	/	24,81	130,40	$8,66 \cdot 10^{-6}$	0,85	$2,77 \cdot 10^5$	$2,08 \cdot 10^{-6}$	0,93
UFG cpTi	60	26,68	$5,07 \cdot 10^4$	$2,47 \cdot 10^{-7}$	0,92	$4,36 \cdot 10^5$	$2,75 \cdot 10^{-7}$	0,92

Otpornost dna nanotuba,  $R_2$  ( $R_{nb}$ ), je veća od otpornosti zidova nanotuba,  $R_1$  ( $R_{nv}$ ). Ovi rezultati potvrđuju bolju stabilnost barijernog sloja u poređenju sa poroznim slojem. Debljina oksidnog sloja na površini anodizovanog UFG cpTi je veća od one na neanodizovanom UFG cpTi.

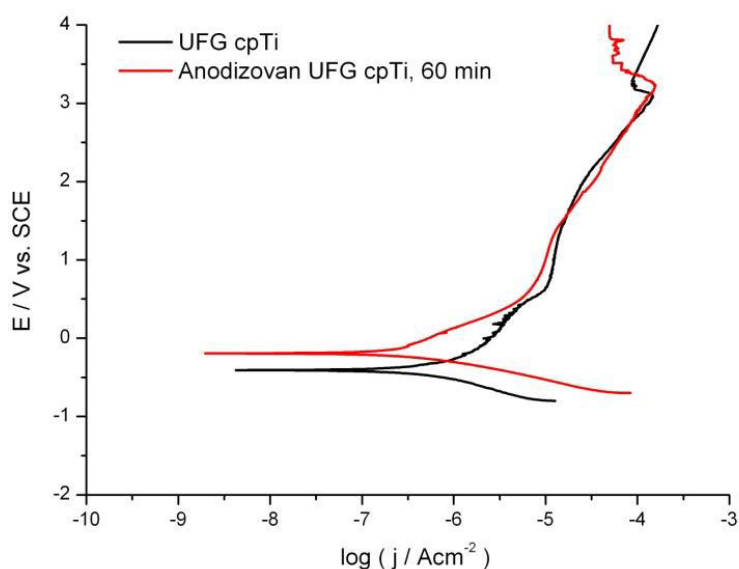
Kao što se može videti u tabeli T8.14, koeficijent  $n$  ima vrednosti u rasponu od 0,85 do 0,93. Rezultati pokazuju da stvaranje nanotubularnog oksidnog sloja na površini UFG cpTi značajno povećava otpornost prema koroziji u poređenju sa neanodizovanim materijalom.

Prema sveobuhvatnim rezultatima SEI ispitivanja, koroziona otpornost nastala formiranjem nanostrukturnog oksidnog sloja u rastvoru veštačke pljuvačke se smanjuje sledećim redosledom: anodizovana UFG TNZ tokom 90 minuta > anodizovana CG TNZ tokom 90 minuta > anodizovani UFG cpTi tokom 60 minuta > anodizovani UFG cpTi > neanodizovana CG TNZ > neanodizovana UFG TNZ > anodizovana UFG TNZ tokom 60 minuta > anodizovana CG TNZ tokom 60 minuta.

Rezultati pokazuju da u rastvoru veštačke pljuvačke pH vrednosti 5,5 UFG cpTi ima skoro istu otpornost prema koroziji kao i CG TNZ legura, dok je njegova otpornost prema koroziji, kao i otpornost prema koroziji CG TNZ legure veća od otpornosti UFG TNZ legure. Najbolju otpornost prema koroziji je pokazala UFG TNZ legura anodizovana nakon 90 minuta i to za jedan red veličine u odnosu na druge ispitivane materijale. Sa druge strane, za sve materijale nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta može se reći da imaju bolju otpornost prema koroziji od svog neanodizovanog para.

### 8.6.3. Koroziona otpornost površinski nanostrukturno modifikovanog sitnozrnog komercijalno čistog titana u Ringerovom rastvoru

Na slici 8.41 predstavljene su polarizacione krive za neanodizovan UFG cpTi i anodizovan UFG cpTi tokom 60 minuta, u Ringerovom rastvoru pH vrednosti 5,5, dok su procene korozionog potencijala,  $E_{corr}$  i gustine struje korozije,  $j_{corr}$ , date u tabeli T8.15.



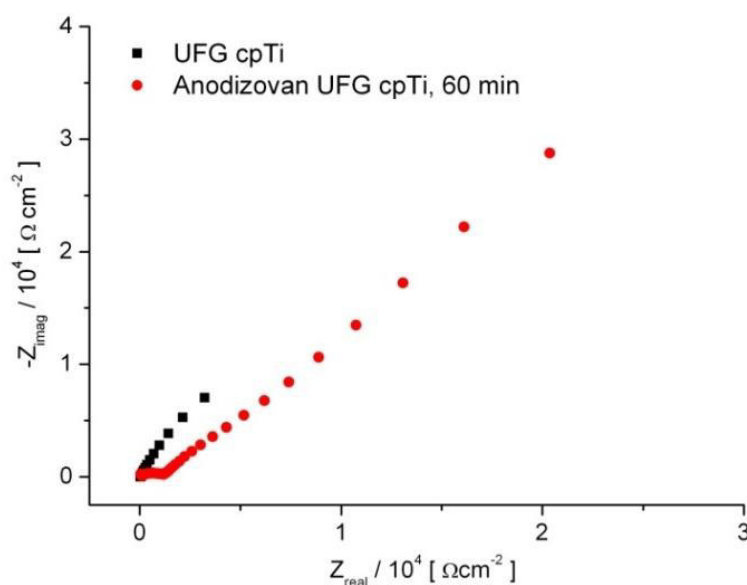
Slika 8.41 Kriva potenciodinamičke polarizacije neanodizovanog i anodizovanog UFG cpTi

Niske vrednosti gustine struje korozije reda veličine veće od  $10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$  za neanodizovani i anodizovani UFG cpTi, ukazuju na izuzetnu stabilnost prema koroziji u simuliranim uslovima ljudskog tela. Iz krivih prikazanih na slici 8.41 i rezultata u tabeli T8.14 može se videti da su vrednosti gustine struje korozije niže za anodizovani UFG cpTi u poređenju sa neanodizovanim UFG cpTi u Ringerovom rastvoru. Sitnozrni komercijalno čist titan (stepena čistoće 2) nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta pokazuje vrednost  $j_{corr}$  od  $33,7 \cdot 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$ , što je znatno niža vrednost od gustine struje korozije za neanodizovani UFG cpTi, ( $127 \cdot 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$ ).

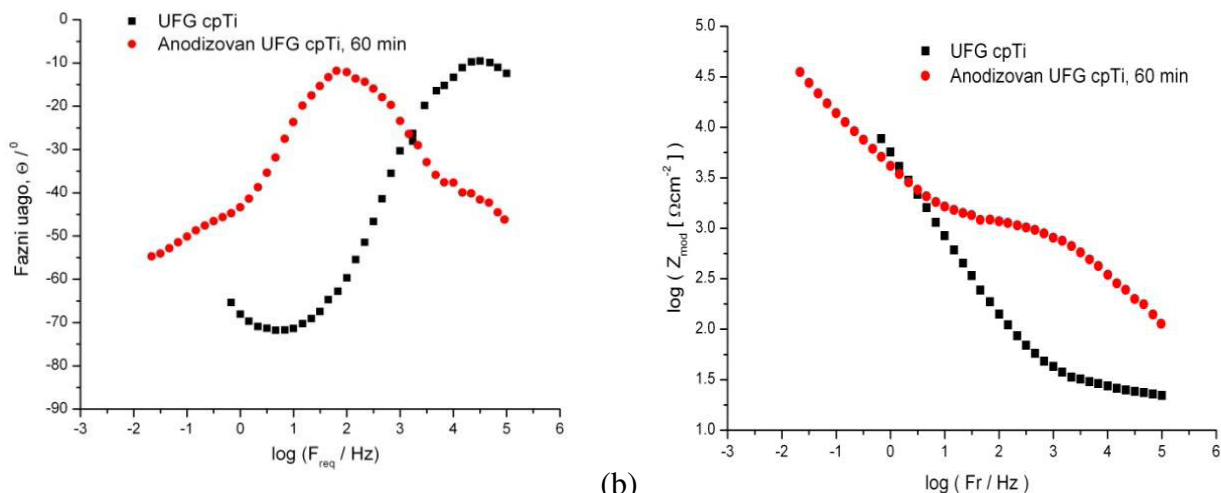
Tabela T8.15 Elektrohemijski parametri neanodizovanog i anodizovanog UFG cpTi

Materijal	UFG cpTi	Anodizovan UFG TI, 60 min
$E_{\text{corr}}$ (V)	-0,41	-0,18
$j_{\text{corr}}$ (nA cm <sup>2</sup> )	127	33,7

Poređenjem elektrohemijskih parametara dobijenih za UFG cpTi pre i nakon elektrohemijske anodizacije u rastvoru veštačke pljuvačke i Ringerovom rastvoru može se zaključiti da je koroziona otpornost i površinski modifikovanog i nemodifikovanog materijala manja u Ringerovom rastvoru. Naime, anodizovani UFG cpTi pokazao je vrednost  $j_{\text{corr}}$  ( $31,6 \cdot 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$ ) u rastvoru veštačke pljuvačke, slika 8.38 i tabela T 8.13, koja je neznatno niža od vrednosti gustine struje korozije za anodizovan UFG cpTi ( $33,7 \cdot 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$ ) u Ringerovom rastvoru, (slika 8.41 i tabela T8.15). Međutim, UFG cpTi pokazuje znatno bolju korozionu otpornost u rastvoru veštačke pljuvačke nego u Ringerovom rastvoru. Razlog za ovakvo ponašanje materijala mogao bi biti hemijski sastav rastvora. Naime, Ringerov rastvor sadrži veću količinu Cl<sup>-</sup> jona u odnosu na rastvor veštačke pljuvačke, a literaturno je poznato da je uticaj ovih jona na korozionu otpornost materijala na bazi titana veliki [272]. Spektar elektrohemijske impedancije predstavljen je kao Najkvistov (slika 8.42) i Bodeov (slika 8.43) dijagram. Svi uzorci pokazuju karakteristike korozione otpornosti.



Slika 8.42 Najkvistov dijagram neanodizovanog i anodizovanog UFG cpTi



(a) (b)  
 Slika 8.43 Grafički prikaz Bodeovih dijagrama (a) faznih uglova i (b) modula neanodizovanog i anodizovanog UFG cpTi

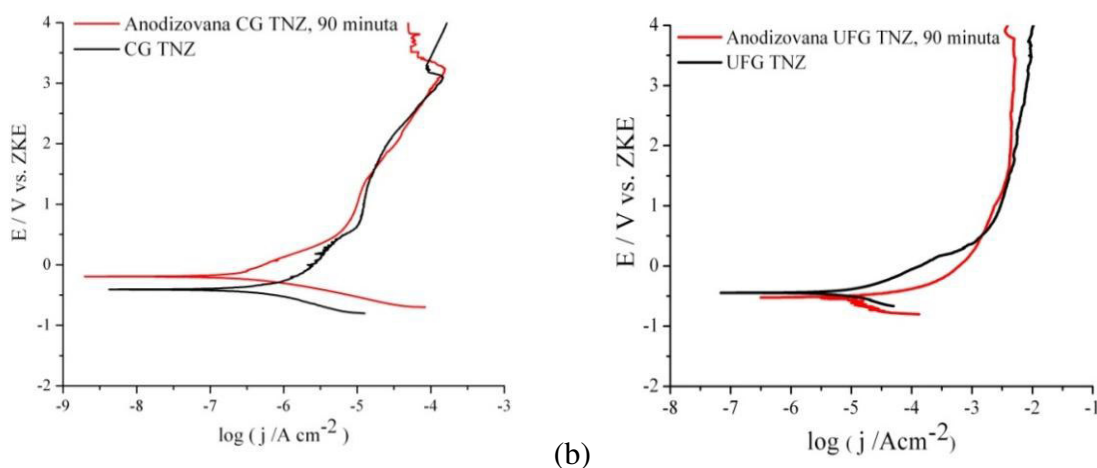
Dobijeni rezultati fitinga za ispitivane materijale dati su u tabeli T8.16. Može se primetiti da je koroziona otpornost spoljašnjeg poroznog sloja,  $R_p$ , manja od unutrašnjeg barijernog sloja,  $R_b$ , što ukazuje da je zaštita površine sa spoljašnjim poroznim slojem lošija od zaštite sa kompaktnim barijernim slojem. Poboljšanje korozivne stabilnosti anodizovanog UFG cpTi nakon elektrohemijske anodizacije je jasno uočljivo na osnovu rezultata prikazanih u tabeli T8.14. Podaci SEI analize, su u slučaju anodizovanog UFG cpTi uspešno izračunati pomoću tri redno vezana ekvivalentna kola (EEK). Otpornost dna nanotuba,  $R_3$  ( $R_{nb}$ ), je veća od otpornosti zidova nanotuba,  $R_2$  ( $R_{nv}$ ). Rezultati potvrđuju bolju stabilnost barijernog sloja u poređenju sa poroznim slojem. Debljina oksidnog sloja na površini anodizovanog UFG cpTi je veća od one na neanodizovanom UFG cpTi. Takođe se pokazalo da je kapacitivnost barijernog sloja,  $CPE_3$ , manja od kapacitivnosti poroznog sloja,  $CPE_2$ . Kao što se može videti na osnovu rezultata prikazanih u tabeli T8.14, koeficijent  $n$  ima vrednosti u rasponu od 0,62 do 0,78. Rezultati pokazuju da stvaranje nanotubularnog oksidnog sloja na površini UFG cpTi povećava otpornost prema koroziji u poređenju sa neanodizovanim UFG cpTi.

Tabela T8.16 Rezultati spektroskopije elektrohemijske impedancije neanodizovanog i anodizovanog UFG cpTi

Materijal	Vreme anod. (min)	$R_0$ ( $\Omega$ )	CPE <sub>1</sub>		$R_2$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	CPE <sub>2</sub>		$R_3$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	CPE <sub>3</sub>		
			$Y_o \cdot 10^7$ ( $s^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	$n$		$Y_o \cdot 10^7$ ( $s^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	$n$		$Y_o \cdot 10^7$ ( $s^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	$n$	
	/	30,69	$1,67 \cdot 10^2$	$1,81 \cdot 10^{-7}$	0,78	$4,31 \cdot 10^4$	$1,91 \cdot 10^{-7}$	0,89	/	/	/
UFG cpTi	60	31,25	$1,18 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,62	$4,46 \cdot 10^4$	$8,21 \cdot 10^{-7}$	0,66	$1,14 \cdot 10^6$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	0,75

### 8.6.4. Koroziorna otpornost površinski nanostrukturno modifikovane krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure u Ringerovom rastvoru

Na slici 8.44 predstavljene su polarizacione krive za neanodizovanu i anodizovanu CG TNZ i UFG TNZ leguru nakon 90 minuta, u Ringerovom rastvoru pH vrednosti 5,5, dok su procene korozijskog potencijala,  $E_{corr}$  i gustine struje korozijske,  $j_{corr}$ , date u tabeli T8.17. Niske vrednosti gustine struje korozijske reda veličine veće od  $10^{-7} \text{Acm}^{-2}$  za neanodizovanu i anodizovanu leguru, ukazuju na izuzetnu stabilnost prema korozijskim uslovima ljudskog organizma. Iz krivih prikazanih na slici 8.44 i rezultata u tabeli T8.17 može se videti da su vrednosti gustine struje korozijske niže za anodizovanu CG TNZ leguru u poređenju sa neanodizovanom CG TNZ legurom u Ringerovom rastvoru. Sa druge strane, kod anodizovane UFG TNZ legure došlo do pada korozijske stabilnosti.



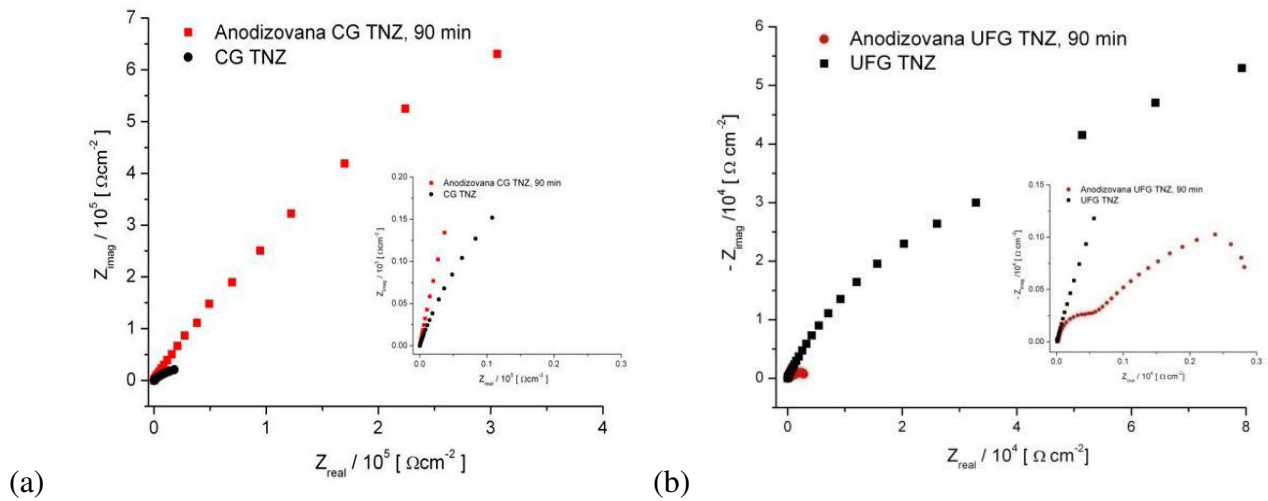
Slika 8.44 Krive potenciodinamičke polarizacije neanodizovane i anodizovane (a) CG TNZ i (b) UFG TNZ legure nakon 90 minuta

Tabela T8.17 Elektrohemijski parametri ispitivanih legura u Ringerovom rastvoru

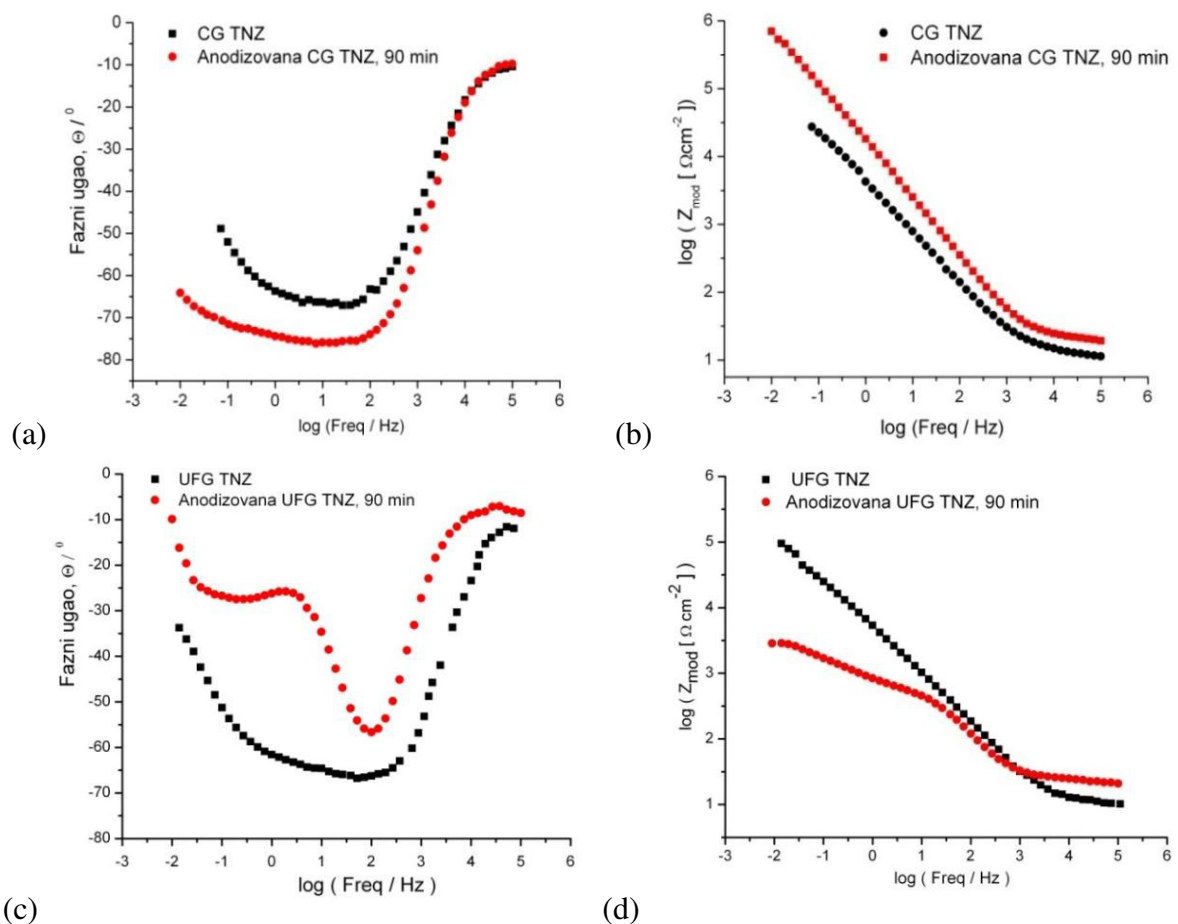
Materijal	CG TNZ	UFG TNZ	Anodizovana CG TNZ	Anodizovana UFG TNZ
$E_{corr}$ (V)	-0,43	-0,45	-0,20	-0,59
$j_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	151	354	36	722



Spektar elektrohemijske impedancije predstavljen je kao Najkvistov (slika 8.45) i Bodeov (slika 8.46) dijagram. Svi uzorci pokazuju karakteristike korozione otpornosti.



Slika 8.45 Najkvistov dijagram neanodizovane i anodizovane CG TNZ (a) i UFG TNZ (b) legure



Slika 8.46 Grafički prikaz Bodeovih dijagrama (a, c) faznih uglova i (b, d) modula za neanodizovanu i anodizovanu CG TNZ i UFG TNZ leguru

Kao što se može videti sa dijagramima prikazanim na slici 8.44 i iz rezultata prikazanih u tabeli T8.17, vrednosti  $j_{corr}$  su veće za UFG TNZ leguru nego za CG TNZ leguru. UFG TNZ legura pokazuje vrednost  $j_{corr}$  koja je otprilike dva puta veća od vrednosti  $j_{corr}$  za CG TNZ leguru. Formiranje nanostrukturnog oksidnog sloja na CG TNZ leguri značajno je poboljšalo njenu otpornost prema koroziji. Naime, anodizovana CG TNZ legura pokazuje 4,2 puta nižu vrednost  $j_{corr}$  od neanodizovane CG TNZ legure. Međutim, formiranje nanostrukturnog oksidnog sloja na UFG TNZ leguri dovodi do pada otpornosti prema koroziji, a anodizovana UFG TNZ legura pokazuje vrednost  $j_{corr}$  koja je više od dva puta veća nego u slučaju neanodizovane UFG TNZ legure. Poboljšanje korozione postojanosti anodizovane CG TNZ legure u poređenju sa anodizovanom UFG TNZ legurom ukazuje na to da je na koroziono ponašanje CG legure u Ringerovom rastvoru uticalo formiranje nanotubularnog oksidnog sloja.

Dobijeni rezultati za ispitivane materijale primenom SEI metode dati su u tabeli T8.18. Može se primetiti da je koroziona otpornost spoljašnjeg poroznog sloja  $R_1$  ( $R_p$ ) manja od otpornosti unutrašnjeg barijernog sloja,  $R_2$  ( $R_b$ ). Poboljšanje korozione stabilnosti anodizovane CG TNZ legure je jasno uočljivo i na osnovu rezultata prikazanih u tabeli T8.18. Otpornost dna nanotuba,  $R_2$  ( $R_{nb}$ ), je veća od otpornosti zidova nanotuba,  $R_1$  ( $R_{nw}$ ). Ovi rezultati potvrđuju bolju stabilnost barijernog sloja u poređenju sa poroznim slojem. Debljina oksidnog sloja na površini anodizovane CG TNZ legure je veća od one obrazovane na neanodizovanoj CG TNZ leguri. Takođe se pokazalo da je kapacitivnost barijernog sloja,  $CPE_2$ , manja od kapacitivnosti poroznog sloja,  $CPE_1$ . Kao što se može videti u tabeli T8.18, koeficijent  $n$  ima vrednosti u rasponu od 0,75 do 0,86. Rezultati pokazuju da stvaranje nanotubularnog oksidnog sloja na površini CG TNZ legure povećava otpornost prema koroziji u poređenju sa neanodizovanom legurom. Sa druge strane došlo je do pada korozione otpornosti UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta.

Tabela T8.18 Rezultati spektroskopije elektrohemijske impedancije neanodizovane i anodizovane CG i UFG TNZ legure

Materijal	Vreme anodizacije (min)	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>1</sub>		$R_2$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>2</sub>	
				$Y_o \cdot 10^7$ ( $s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )	$n$		$Y_o \cdot 10^7$ ( $s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )	$n$
	-	11,77	38,13	$4,56 \cdot 10^{-7}$	0,75	$7,12 \cdot 10^4$	$7,47 \cdot 10^{-6}$	0,83
CG TNZ	90	23,11	96,46	$1,05 \cdot 10^{-7}$	0,79	$1,42 \cdot 10^6$	$1,81 \cdot 10^{-6}$	0,86
	/	10,24	$7,68 \cdot 10^3$	$3,52 \cdot 10^{-7}$	0,78	$8,92 \cdot 10^4$	$1,73 \cdot 10^{-7}$	0,65
UFG TNZ	90	24,87	$5,42 \cdot 10^2$	$3,32 \cdot 10^{-7}$	0,75	$3,77 \cdot 10^3$	$7,71 \cdot 10^{-8}$	0,86

Morfologija nanotubularnog oksidnog sloja utiče na korozionu stabilnost materijala, a nanotubularni oksidni sloj sa manjim razmakom između nanotuba, dovodi do poboljšanja otpornosti prema koroziji. Višestruki kanali prisutni između nanotuba mogu dovesti do ulaska elektrolita u zaštitni oksidni sloj i do reakcije korozije između površine i jona iz elektrolita [211, 269]. Kao što se može videti sa slike 8.15, na površini anodizovane CG TNZ legure nastaju zbijene nanotube bez kanala između njih, što utiče na poboljšanje otpornosti prema koroziji u poređenju sa

neanodizovanom CG TNZ legurom. Suprotno tome, anodizovana površina UFG TNZ legure, koja pokazuje nižu otpornost prema koroziji od neanodizovane UFG TNZ legure i anodizovane CG TNZ legure, karakteriše se nanotubularnim slojem sa više prostora između nanotuba (slika 8.19) što uzrokuje sposobnost ovog sloja da zadrži jone elektrolita. *Jang i saradnici* [268] su testirali otpornost prema koroziji Ti-xNb legura (x je 10, 20, 30 i 40 mas.%) pre i posle elektrohemijske anodizacije metodom potenciodinamičke polarizacije. Autori su pokazali da je otpornost prema koroziji anodizovanih Ti-xNb legura niža od otpornosti prema koroziji neanodizovanih legura zbog prisustva kanala između nanotuba formiranih na površini. Slično tome, *Kim i saradnici* [267] su pokazali da je anodizovana Ti-40Zr legura imala nižu korozionu stabilnost od neanodizovane Ti-40Zr legure. Međutim, značajan broj studija pokazao je da je postupak elektrohemijske anodizacije doveo do poboljšanja otpornosti prema koroziji materijala na bazi titana [271, 273].

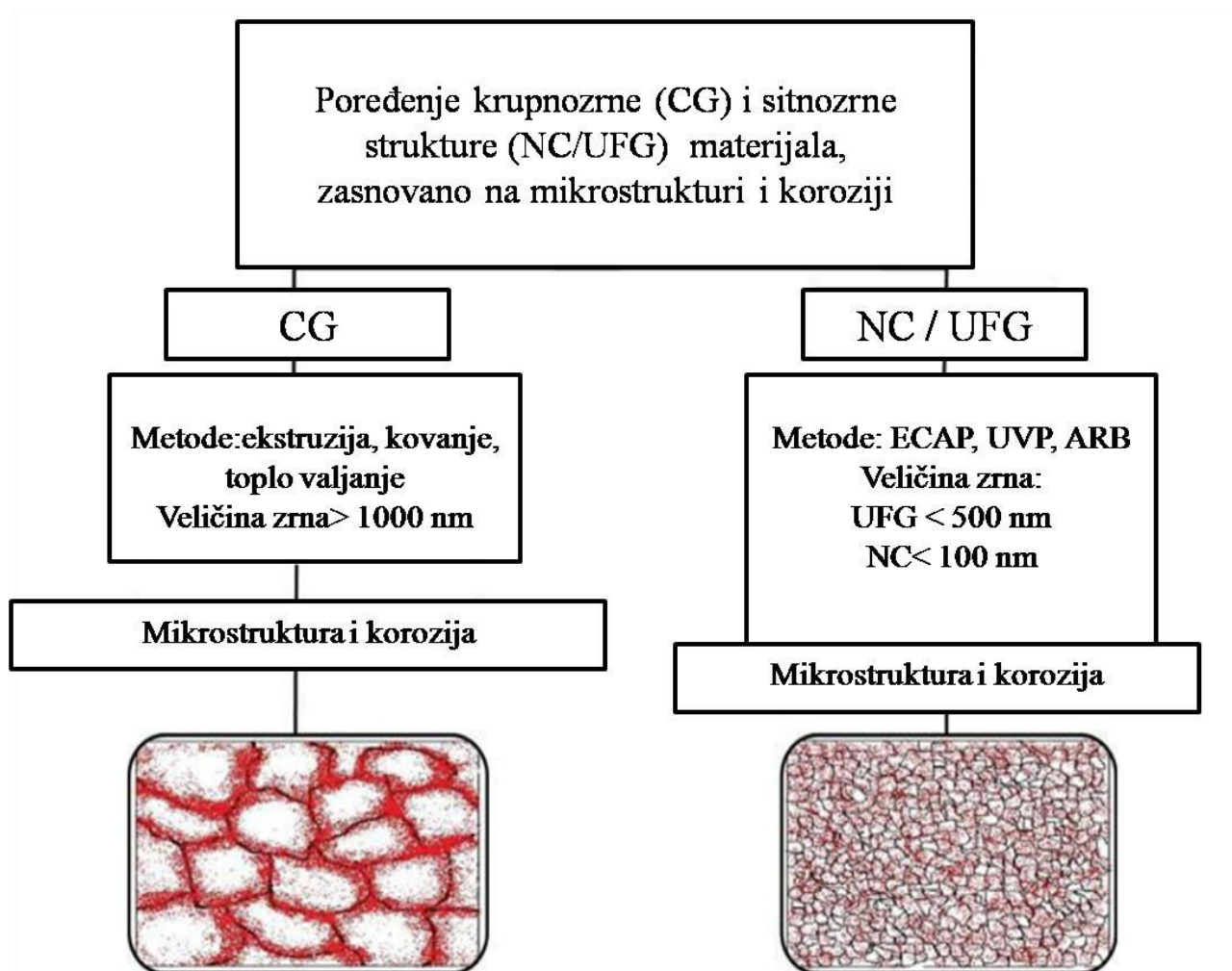
### 8.6.5. Uticaj elektrolita i mikrostrukture materijala na bazi titana na korozionu otpornost

U potpoglavljima 8.6.1. i 8.6.2. je prikazano koroziono ponašanje i stabilnost anodizovanih i neanodizovanih UFG cpTi, UFG TNZ i CG TNZ, u rastvoru veštačke pljuvačke i ustanovljeno je da anodizovana UFG TNZ legura nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta pokazuje najbolju otpornost prema koroziji. U potpoglavljima 8.6.3. i 8.6.4. utvrđena je otpornost prema koroziji materijala na bazi titana u Ringerovom rastvoru, a anodizovana UFG TNZ legura se odlikuje najvećom gustinom struje korozije, tj. najmanjom otpornošću prema koroziji. Ova razlika u korozionoj otpornosti je verovatno posledica većeg prisustva  $\text{Cl}^-$  jona u Ringerovom rastvoru za koje je poznato da uzrokuju koroziona oštećenja na površini materijala na bazi titana [272]. Podaci iz literature pokazuju da UFG legure titana imaju različito ponašanje u telesnoj tečnosti i veštačkoj pljuvački [274]. Naime, UFG legura titana pokazuje veću otpornost prema koroziji u veštačkoj pljuvački nego u telesnoj tečnosti što ukazuje na činjenicu da priroda i hemijski sastav elektrolita utiču na koroziono ponašanje materijala na bazi titana. Poređenjem gustine struje korozije dobijene u veštačkoj pljuvački (slike 8.33 i 8.38) i Ringerovom rastvoru (slike 8.41 i 8.44), može se videti da svi ispitivani materijali imaju znatno nižu otpornost prema koroziji u Ringerovom rastvoru.

Pored uticaja odabranog elektrolita u ispitivanju dobro je poznato da i mikrostrukturne karakteristike metalnih materijala imaju veliki uticaj na njihovo koroziono ponašanje. Metalni UFG materijali imaju veći udeo granica zrna, koje mogu delovati kao anodna mesta. Stoga se može očekivati da veća gustina granica zrna dovodi do manje otpornosti prema koroziji [84]. Suprotno ovoj teoriji, značajan broj radova pokazao je da materijali na bazi UFG titana pokazuju dobru korozionu stabilnost zbog homogene raspodele zrna [95, 258, 275, 276], dok su drugi pokazali da usitnjavanje zrna nije poboljšalo korozionu stabilnost ili nije uticalo na koroziono ponašanje ovih materijala [274, 277]. Zaključeno je da smanjenje gustine struje korozije kod UFG materijala nastaje kao rezultat gušćih granica zrna, što značajno smanjuje razliku Gibbsove slobodne energije i potencijala između granica zrna, kao anodnih, i zrna, kao katodnih mesta [84]. Na slici 8.47 se mogu videti karakteristična mesta za nastanak korozije kod krupnozrnog i sitnozrnog materijala na bazi titana [84].

Štaviše, literaturni podaci ukazuju da velika gustina granica zrna prisutna u UFG materijalima dovodi do brzog formiranja kompaktnog oksidnog sloja, što zauzvrat dovodi do njihove poboljšane korozione stabilnosti u poređenju sa CG materijalima [275, 278, 279]. Na osnovu pregleda literature može se zaključiti da veličina zrna pokazuje značajan uticaj na korozionu otpornost materijala na bazi titana, dok način obrade materijala i sam elektrolit igraju važnu ulogu u njegovoj korozionoj stabilnosti. Kada je implant u kontaktu s tečnošću u ljudskom telu, dolazi do korozije. Tečnost u organizmu (biofluid) sastoji se od brojnih organskih, kao i neorganskih supstanci u obliku katjona i anjona ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Kao što je već pomenuto, uobičajena pH vrednost telesne tečnosti odraslog čoveka je približno 6,5, dok njena vrednost može varirati u rasponu od 3 do 9 zbog brojnih specifičnih uslova koji se mogu javiti u ljudskom organizmu, poput povreda, bolesti, infekcija ili hormonske neravnoteže [280]. Nakon ugradnje

implanta zabeležena pH vrednost oko implantiranog metalnog biomaterijala je u rasponu od 5,3 do 5,6 [219]. Bez poznavanja ponašanja biomaterijala u gore pomenutom okruženju, nemoguće je razumeti primenu materijala na bazi titana u medicinske svrhe. Do sada je opsežno izveštavano o uticaju površinske nanostrukturne modifikacije na korozionu otpornost metalnih materijala [281-283]. Tehnologije površinske modifikacije, kao što su elektrohemijska anodizacija, nanošenje tankih prevlaka i implantacija jona, mogu znatno poboljšati korozionu stabilnost legura titana u određenim uslovima ljudskog organizma.



Slika 8.47 Poređenje mikrostrukture i potencijalnih mesta za nastanak korozije kod krupnozrnog i sitnozrnog materijala <sup>[84]</sup>

## 8.7. UTICAJ POVRŠINSKE NANOSTRUKTURNE MODIFIKACIJE NA BOKOMPATIBILNOST Ti-13Nb-13Zr LEGURE

### 8.7.1. Biokompatibilnost krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure pre i posle elektrohemijske anodizacije

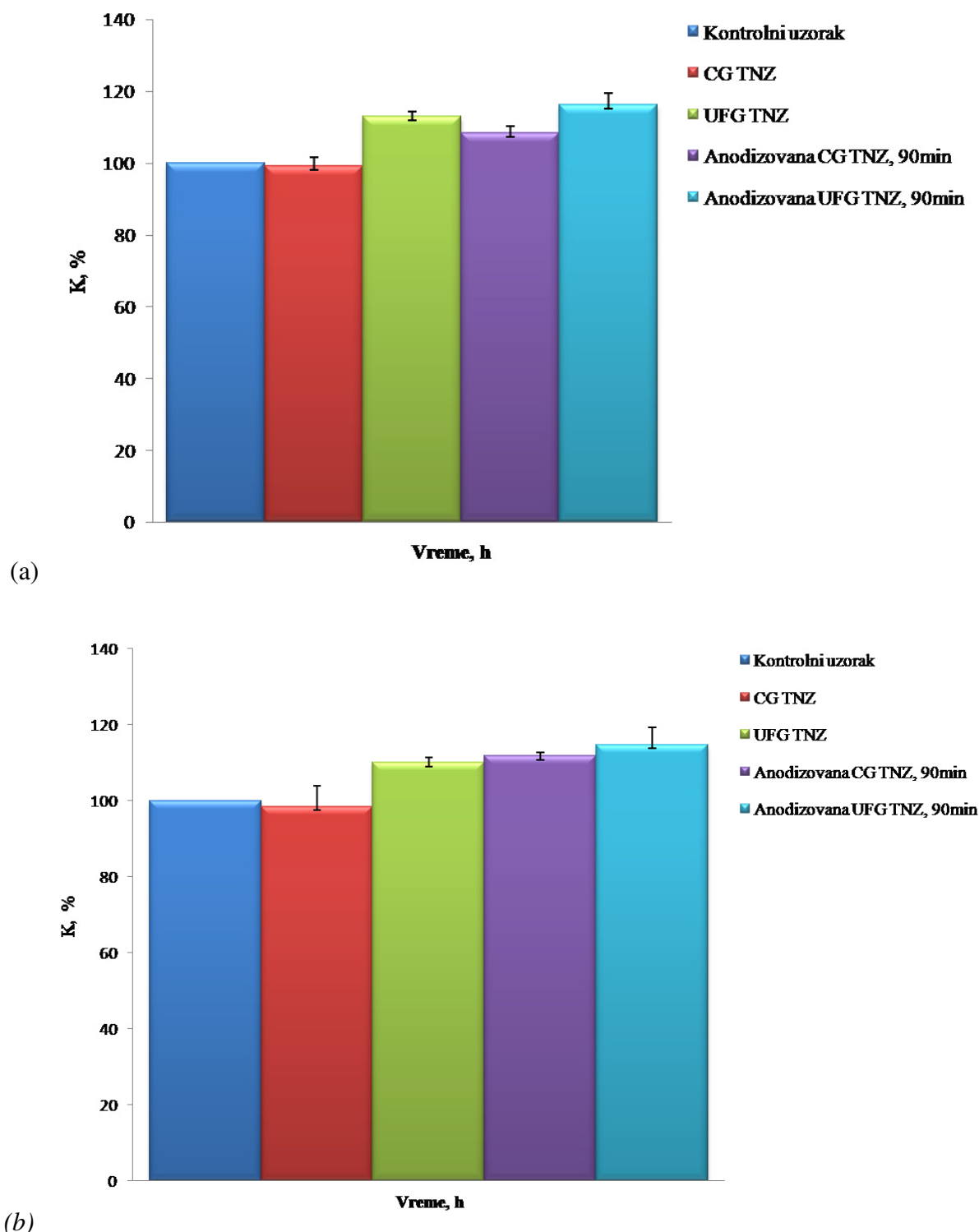
Primarna stabilnost implanta nakon ugradnje povezana je sa njegovim mehaničkim kontaktom sa okolnim ljudskim tkivom [76]. Dobra integracija implanta sa kostima je neophodna da bi se obezbedila sigurnost i efikasnost implanta tokom njegovog životnog veka. Proces oseointegracije definisan je kao direktna strukturna i funkcionalna veza između kosti i površine biomaterijala. Oseointegracija je mehanizam koji implicira da je implant pouzdano i adekvatno ugrađen u kosti ljudskog tela. Karakteristike površine implanta takođe utiču na primarnu stabilnost. Generalno, dva svojstva površine implanta su se pokazala kao najvažnija u samoj reakciji tkiva i implanta: topografija površine i hemijski sastav [284]. U poređenju sa glatkom površinom implanta, kontrolisana hrapava površina daje veću površinu za integraciju sa okolnim tkivima [74] i omogućava urastanje implanta u tkiva [144,177]. Literatura pokazuje da hrapavost površine implanta na bazi titana poboljšava brzinu oseointegracije i biomehaničku fiksaciju [191, 285]. Nanostrukturno modifikovana površina implanta je važna kod adsorpcije proteina, adhezije osteoblasta i drugih ćelija i utiče na brzinu oseointegracije [188, 286]. Utvrđeno je da površinska nanostrukturna modifikacija titana na nivou nanopora utiče na prijanjanje, širenje i rast ćelija osteoblasta. Stvaranje nanoporozne površine sačinjene od TiO<sub>2</sub> nanotuba na titanu utiče na brzinu proliferacije osteoblasta i pokreće rast fibroblasta. Pokazano je da se bolji klinički rezultati dobijaju za implante na bazi titana sa nanostrukturnim oksidnim slojem na površini u poređenju sa nemodifikovanim površinom titana, za slične oblike implanta [143]. Neke studije ukazuju na to da nanotopografija materijala utiče na adsorpciju i adheziju proteina, kao i na adheziju i proliferaciju humanih ćelija na implantu.

Pokazano je da su hrapavost i topografija površine u strogoj vezi sa biološkim odgovorom humanih ćelija prema površini implanta [287]. *M. Manjaiah i saradnici* [255] su pokazali da povećanje hrapavosti površine komercijalno čistog titana sa 16,32 nm na približno 37,17 nm nakon elektrohemijske anodizacije na 20 V pozitivno utiče na citokompatibilnost. *M. Sova i saradnici* [288] su istraživali bioaktivnost anodizovane TNZ legure i pokazali da topografija površine ima veliki uticaj na morfologiju ćelija i njihovu vitalnost.

Za ispitivanje biokompatibilnosti i procenu uticaja morfologije površine na istu izabrani su CG TNZ i UFG TNZ legura nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta. Ovakav odabir materijala za ispitivanje je urađen na osnovu dobijenog homogenog nanotubularnog oksidnog sloja sa većim prečnikom nanotuba i većom hrapavošću površine, kao i na osnovu bolje korozione stabilnosti u odnosu na materijale elektrohemijski anodizovane nakon 60 minuta (o čemu je bilo reči u prethodnim poglavljima doktorske disertacije). Vitalnost ćelija MRC-5 i L929 u kontaktu sa nemodifikovanim površinom CG TNZ i UFG TNZ legura i anodizovanim površinom CG TNZ i UFG TNZ legura nakon 90 minuta procenjena je korišćenjem dva različita *in vitro* ispitivanja: kolorimetrijska metil-tiazol-tetrazolijum (MTT) test i agar difuzioni test (ADT).

Rezultati MTT testa su prikazani na slici 8.48 i pokazuju da se srednja vrednost vitalnosti ćelija povećava nakon formiranja nanotubularnog oksidnog sloja. Ovi rezultati su u skladu sa mnogim istraživanjima, koja pokazuju da odgovarajuća hrapavost i nanostrukturna površina mogu omogućiti bolju vitalnost ćelija [289-291]. Nakon 96 h od početka MTT testa ćelije L929 i MRC-5, koje su bile u dodiru sa nemodifikovanim površinom CG TNZ legure, imale su približno sličnu srednju vrednost preživljavanja kao i ćelije fibroblasta u dodiru sa kontrolnim uzorkom. Pored toga, srednja vrednost preživljavanja ćelija progresivno raste u dodiru sa nemodifikovanim površinom UFG TNZ legure i anodizovanim površinom CG i UFG legure. Pomenute činjenice ukazuju da ispitivani

materijali nisu pokazali citotoksični efekat. Kao što se može videti na slici 8.48, udeo preživelih (K) ćelija L929 i MRC-5 u dodiru sa nemodifikovanom površinom UFG TNZ legure bio je veći nego kada su ćelije bile u kontaktu sa nemodifikovanom površinom CG TNZ legure, posle 96 h.



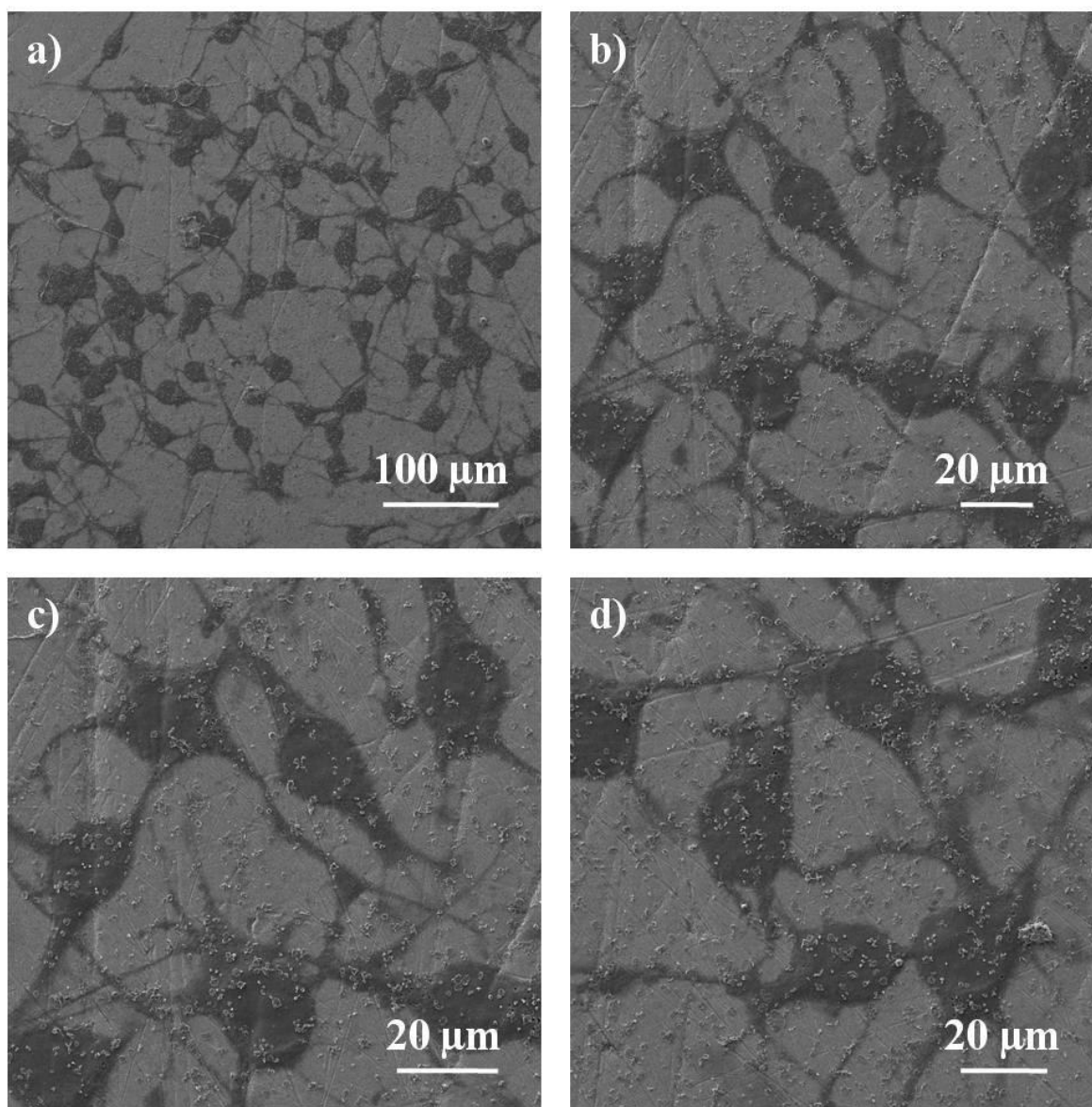
Slika 8.48 Frakcije preživljavanja (K) za (a) MRC-5 i (b) L929 ćelije nakon 96 h od početka MTT testa, za sve ispitivane materijale

Uzorci legure i u krupnozrnom i sitnozrnom stanju anodizovane nakon 90 minuta pokazale su veći procenat preživljavanja ćelija u poređenju sa njihovim parovima nepodvrgnutim anodizaciji, dok je najveći udeo preživelih ćelija (K) bio u kontaktu sa anodizovanom UFG TNZ legurom.

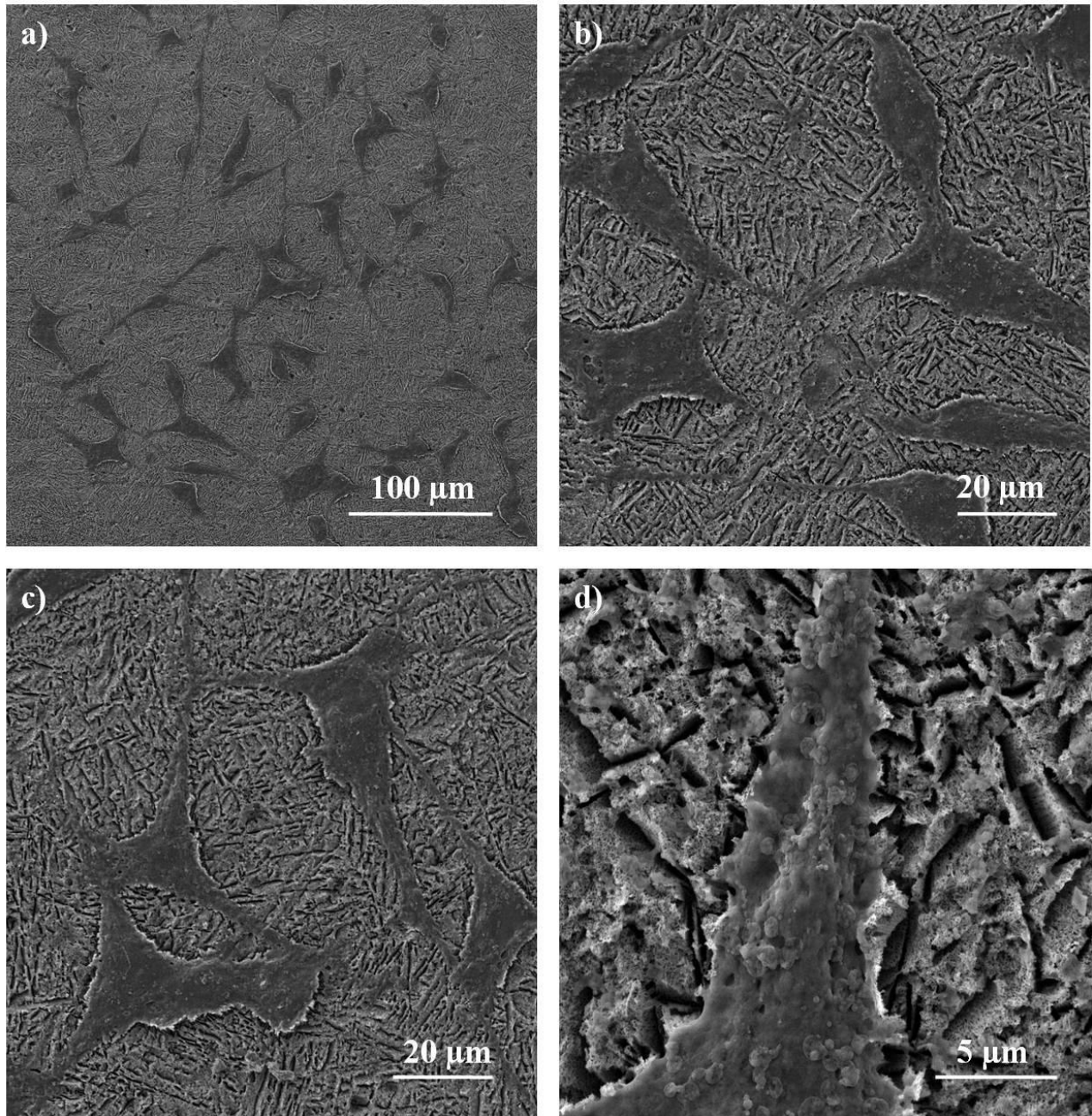
Ovo ukazuje da anodizovana UFG TNZ legura može biti adekvatan materijal za biomedicinsku upotrebu. *Ch. Frandsen i saradnici* [292] su pokazali da formiranje nanotubularnog oksidnog sloja dovodi do povećanja broja ćelija i izduženja ćelija, nezavisno od prečnika nanotuba. Sa druge strane, *B. Li i saradnici* [293] pokazali da anodizovan titan ima bolju proliferaciju ćelija nego polirani titan posle 96 h od početka MTT testa. CG TNZ legura anodizovana nakon 90 minuta imala je gotovo isti udeo preživelih ćelija kao CG TNZ legura nakon UVP postupka, ali viši od neanodizovane CG TNZ legure. Udeo preživelih ćelija za sve uzorke je veći od kontrolnog uzorka, što pokazuje da je biokompatibilnost svih ispitivanih materijala, bez obzira da li imaju ili ne nanostrukturnu modifikovanu površinu, dobra. Pored toga, ispitivani materijali nisu citotoksični prema ADT testu, jer dekolizacija nije uočena.

### 8.7.2. Morfologija ćelija na površini krupnozrne i sitnozrne Ti-13Nb-13Zr leguri pre i posle elektrohemijske anodizacije

Na slikama od 8.49 do 8.53 prikazane su morfologije MRC-5 i L929 ćelija na površini CG TNZ legure, pre i nakon površinske nanostrukturne modifikacije.



Slika 8.49 Morfologija MRC-5 ćelija na nemodifikovanoj površini CG TNZ legure

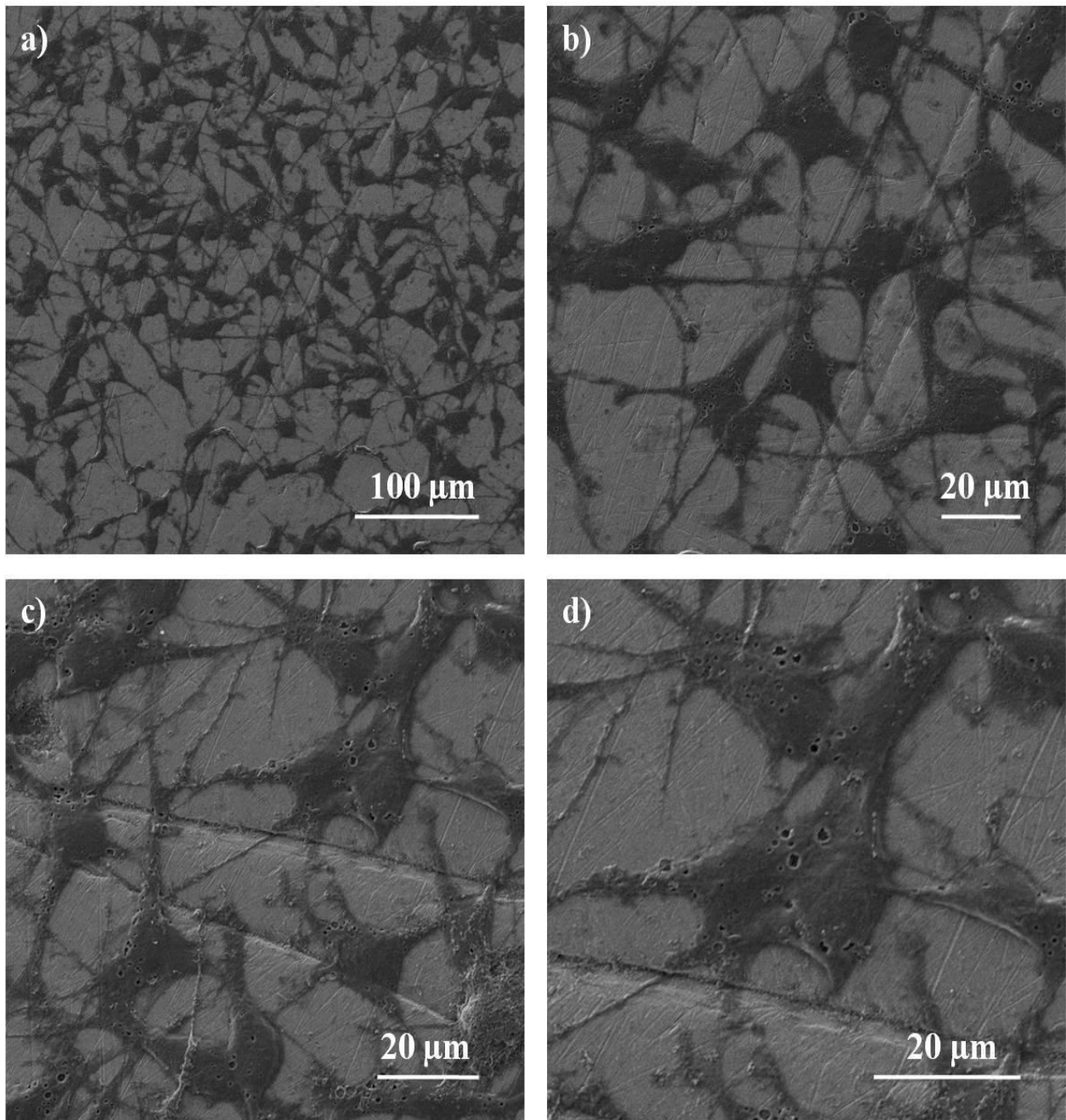


Slika 8.50 Morfologija MRC-5 ćelija na nanostruktorno modifikovanoj površini CG TNZ legure

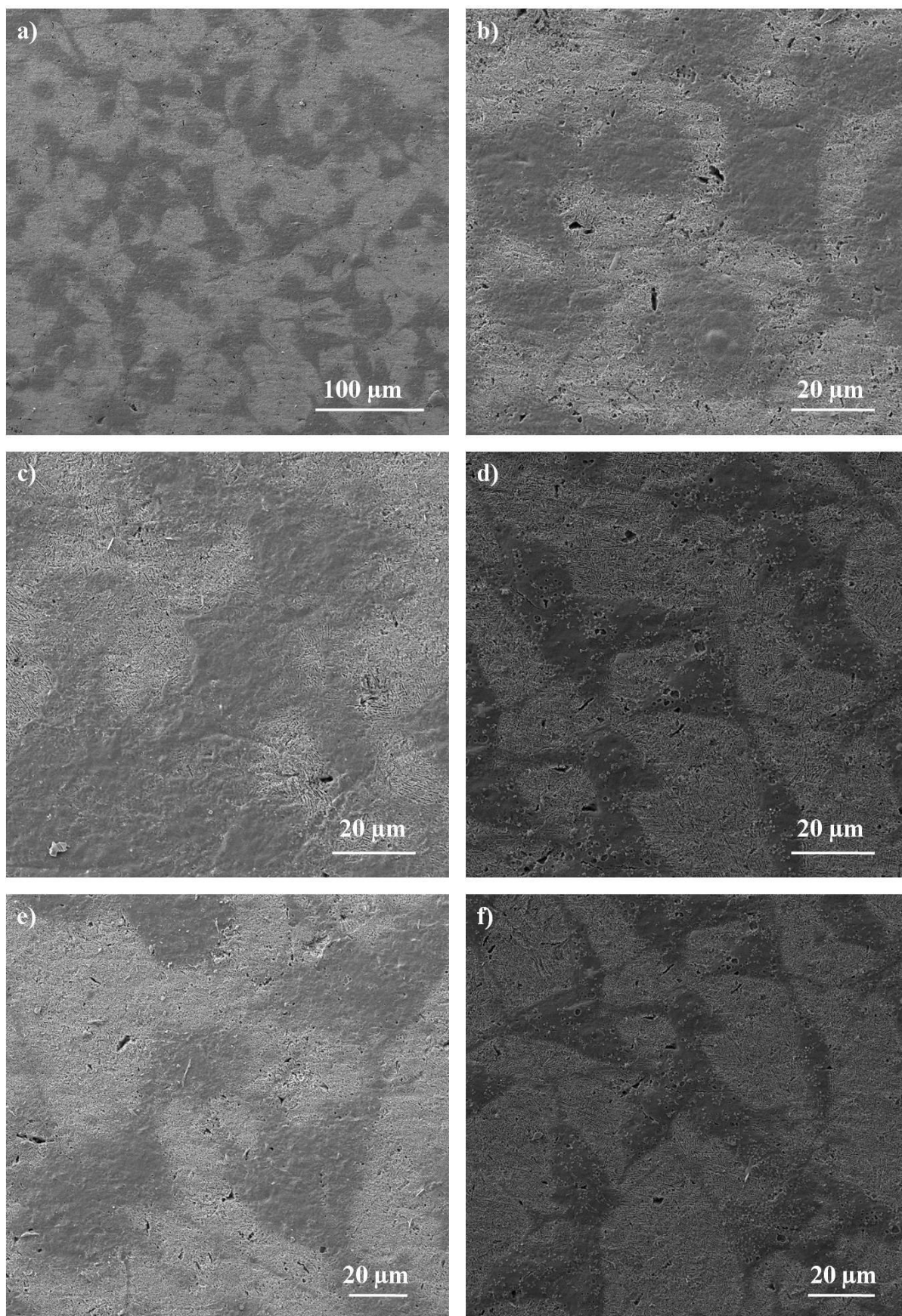
U prethodnim istraživanjima je pokazano da veličina nanotuba i nanotopografija površine utiču na biokompatibilnost i morfologiju ćelija, i to na taj način da povećanje prečnika nanotuba dovodi do povećanja izduženja humanih ćelija [294]. Postupak elektrohemijske anodizacije dovodi do većeg broja atheriranih ćelija na modifikovanoj površini i njihove bolje metaboličke aktivnosti, nezavisno od veličine prečnika nanotuba. Sa druge strane povećanje prečnika nanotuba do 100 nm dovodi do znatnog povećanja izduženja humanih ćelija [182].



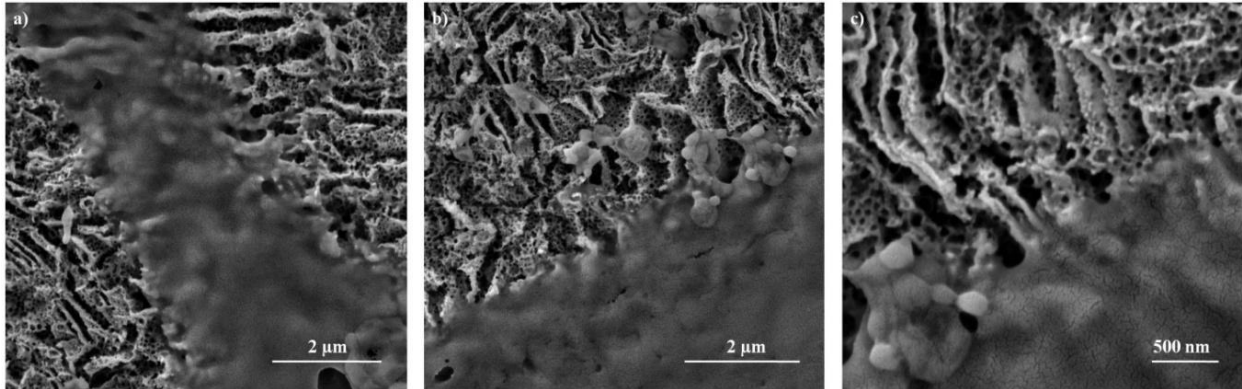
Oh i saradnici [187] su pokazali da je ćelijska adhezija na površini titana posle elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 minuta, kada su formirane nanotube sa prečnikom većim od 60 nm, veća nego na titanu pre površinske nanostrukturne modifikacije. Sa druge strane, Huang i saradnici [8] su zaključili da čak i formirane nanotube sa srednjom vrednošću prečnika od 8 nm na površini Ti-25Nb-25Zr legure pokazuju uticaj na ponašanje ćelija.



Slika 8.51 Morfologija L929 ćelija na nemodifikovanoj površini CG TNZ legure

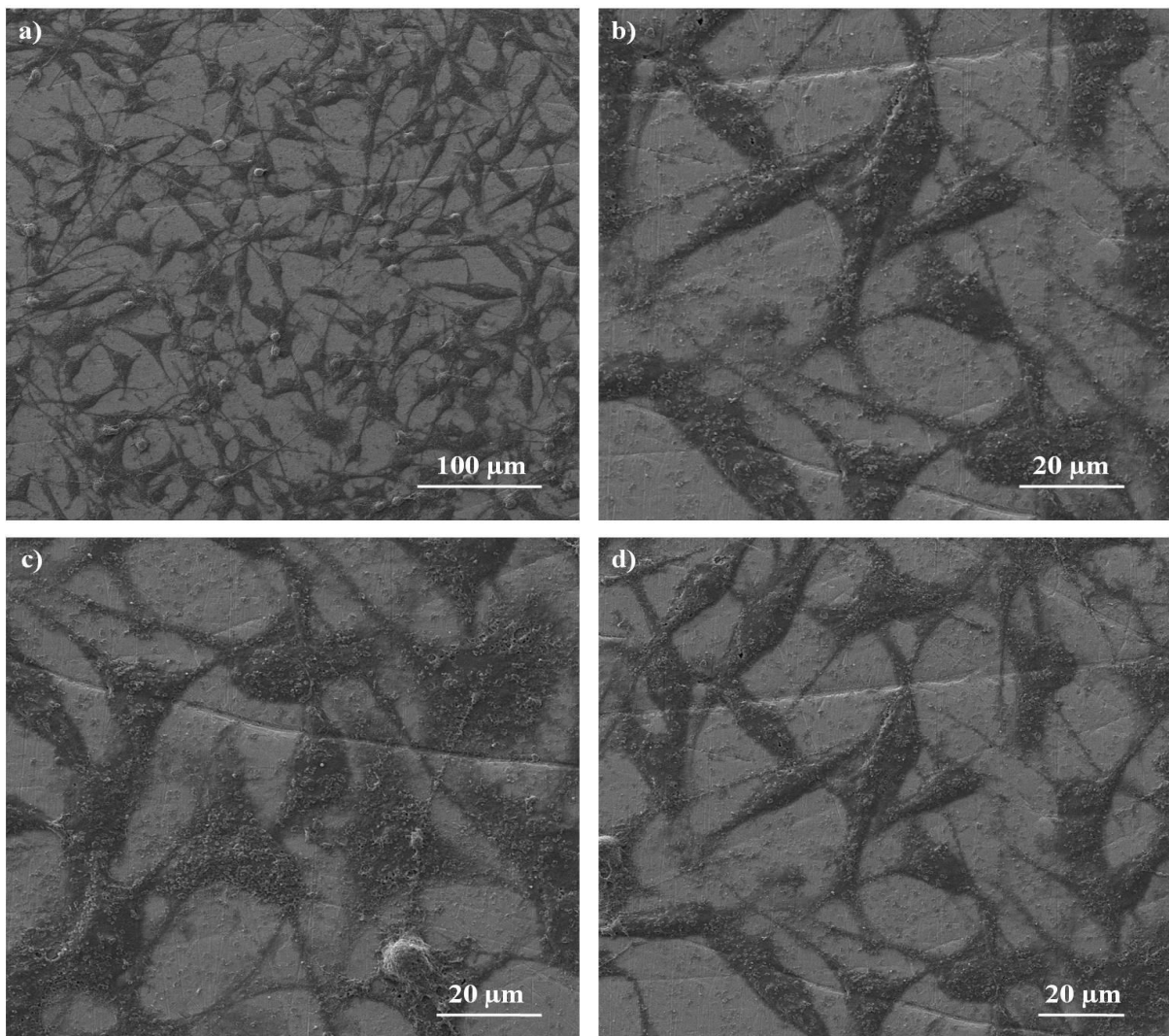


Slika 8.52 Morfologija L929 ćelija na nanostrukturno modifikovanoj površini CG TNZ legure

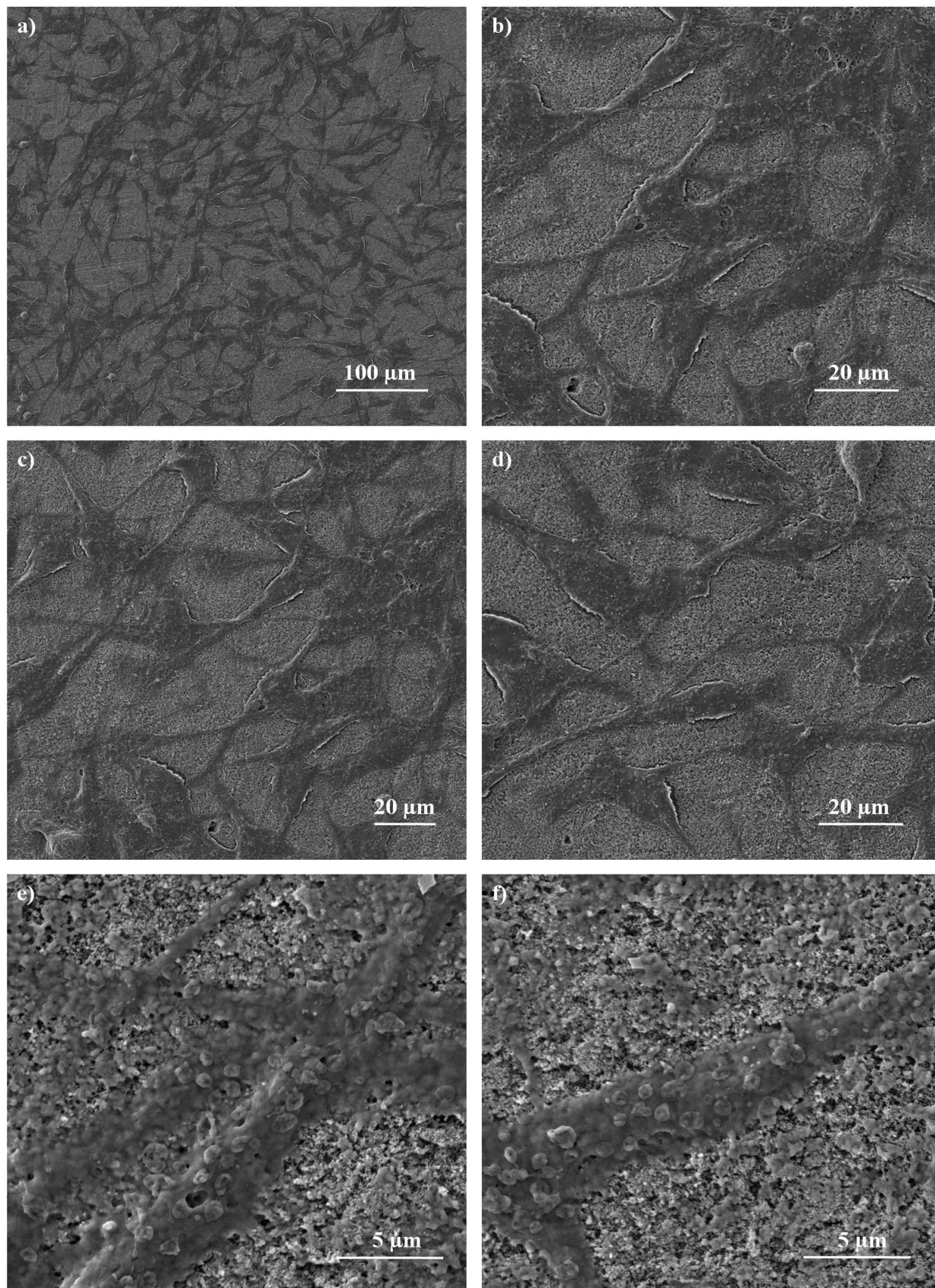


Slika 8.53 Adhezija citoplazmatičnog nastavka L929 ćelije na nanostrukturno modifikovanoj površini CG TNZ legure

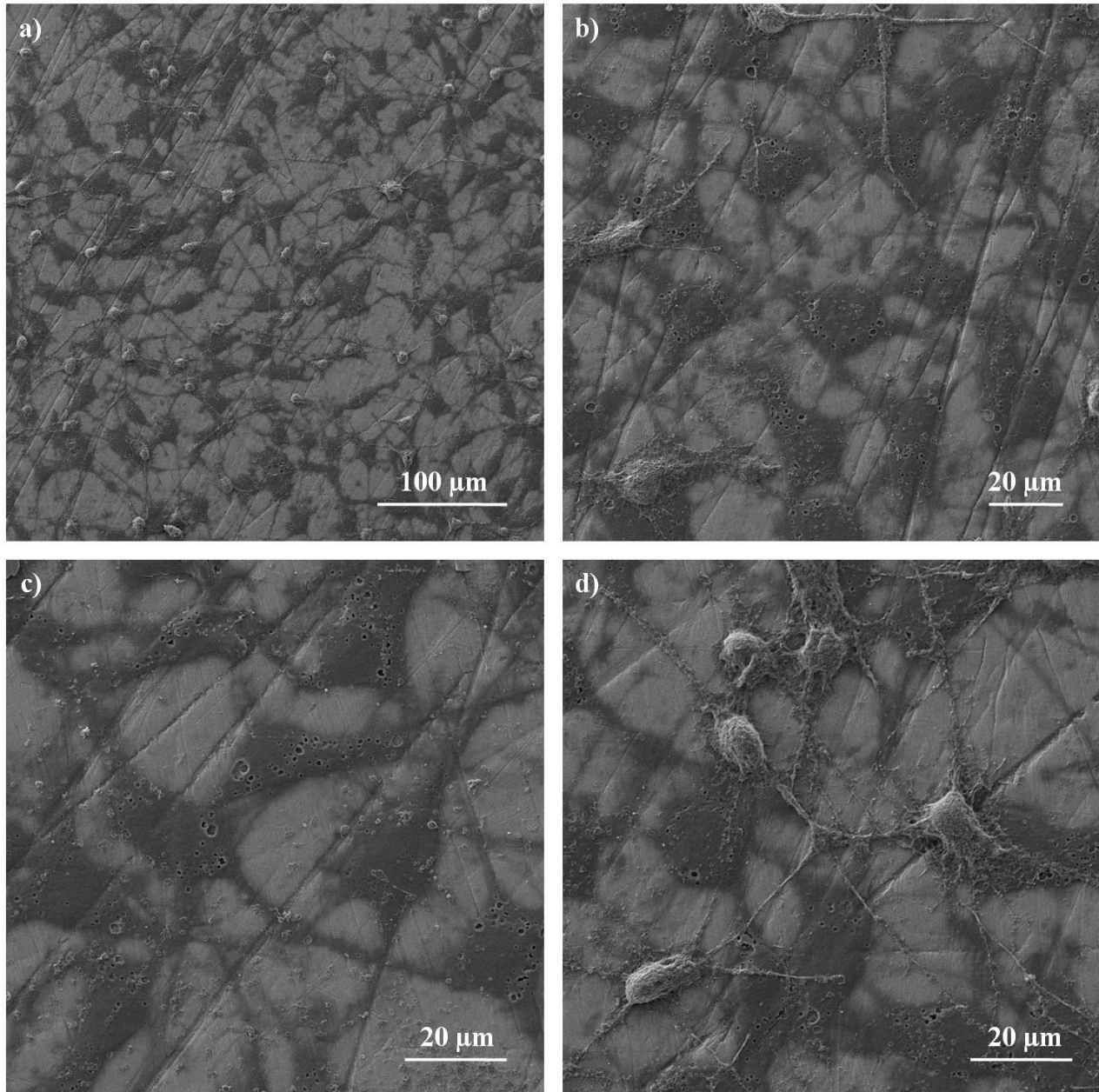
Na slikama od 8.54 do 8.58 prikazane su morfologije MRC-5 i L929 ćelija na površini UFG TNZ legure, pre i nakon nanostrukturne modifikacije površine.



Slika 8.54 Morfologija MRC-5 ćelija na nemođifikovanoj površini UFG TNZ legure



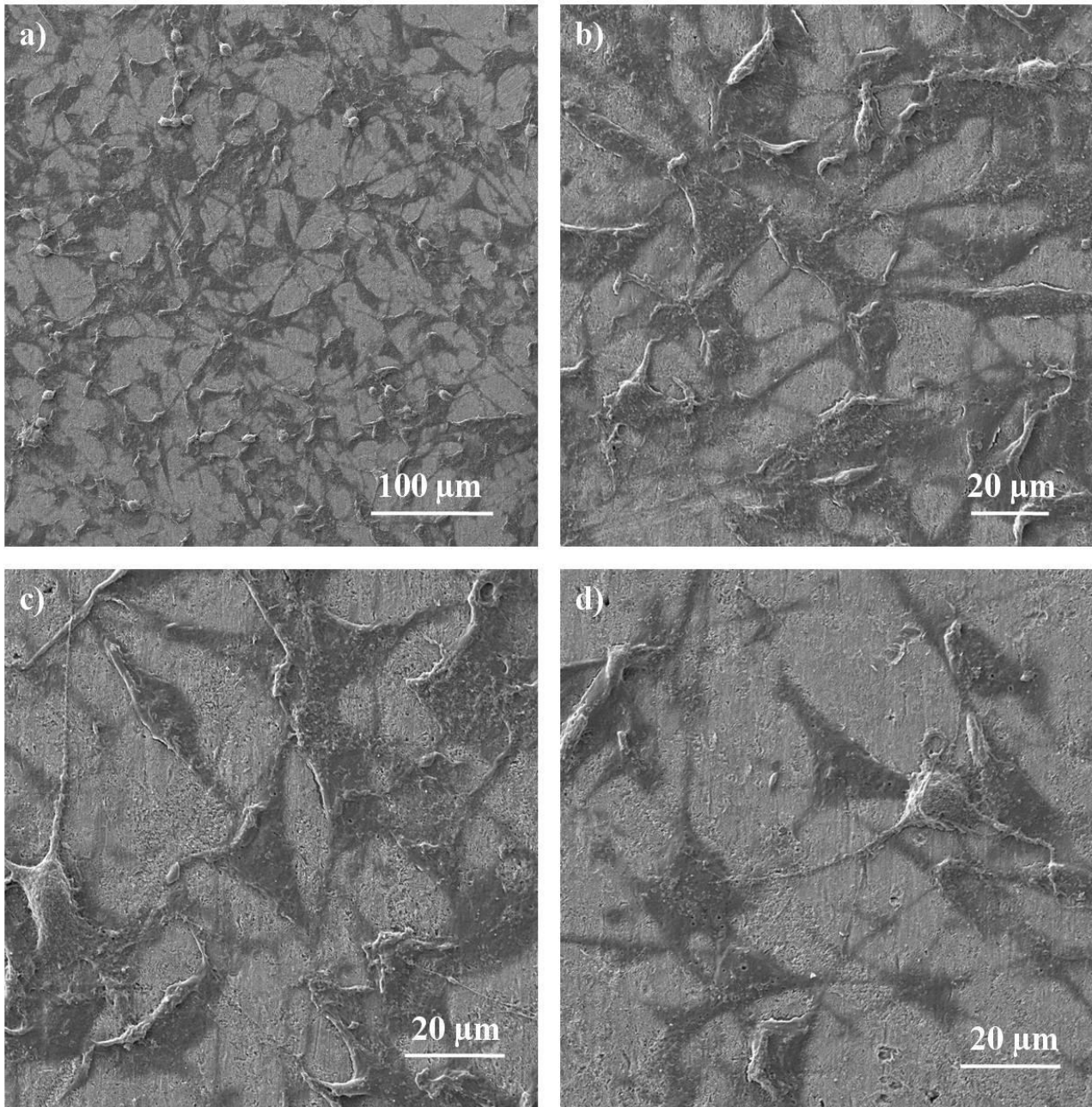
Slika 8.55 Morfologija MRC-5 ćelija na nanostrukturno modifikovanoj površini UFG TNZ legure



Slika 8.56 Morfologija L929 ćelija na nemodifikovanoj površini UFG TNZ legure

SEM mikrofotografije pokazuju da su ćelije vretenasto izdužene i trouglastog oblika kada se nalaze u dodiru sa nanostrukturnom anodizovanom površinom UFG TNZ legure, slike 8.55 i 8.57, dok su ćelije pravilnog trouglastog oblika uočene u dodiru sa nanostrukturnom anodizovanom površinom CG TNZ legure, slike 8.50 i 8.52. Sa druge strane, ćelije su uglavnom ovalnog i trouglastog oblika kada su u dodiru sa nemodifikovanom površinom UFG TNZ legure, slike 8.54 i 8.56, dok su ćelije uglavnom ovalne kada su u dodiru sa nemodifikovanom površinom CG TNZ legure, slike 8.49 i 8.51.

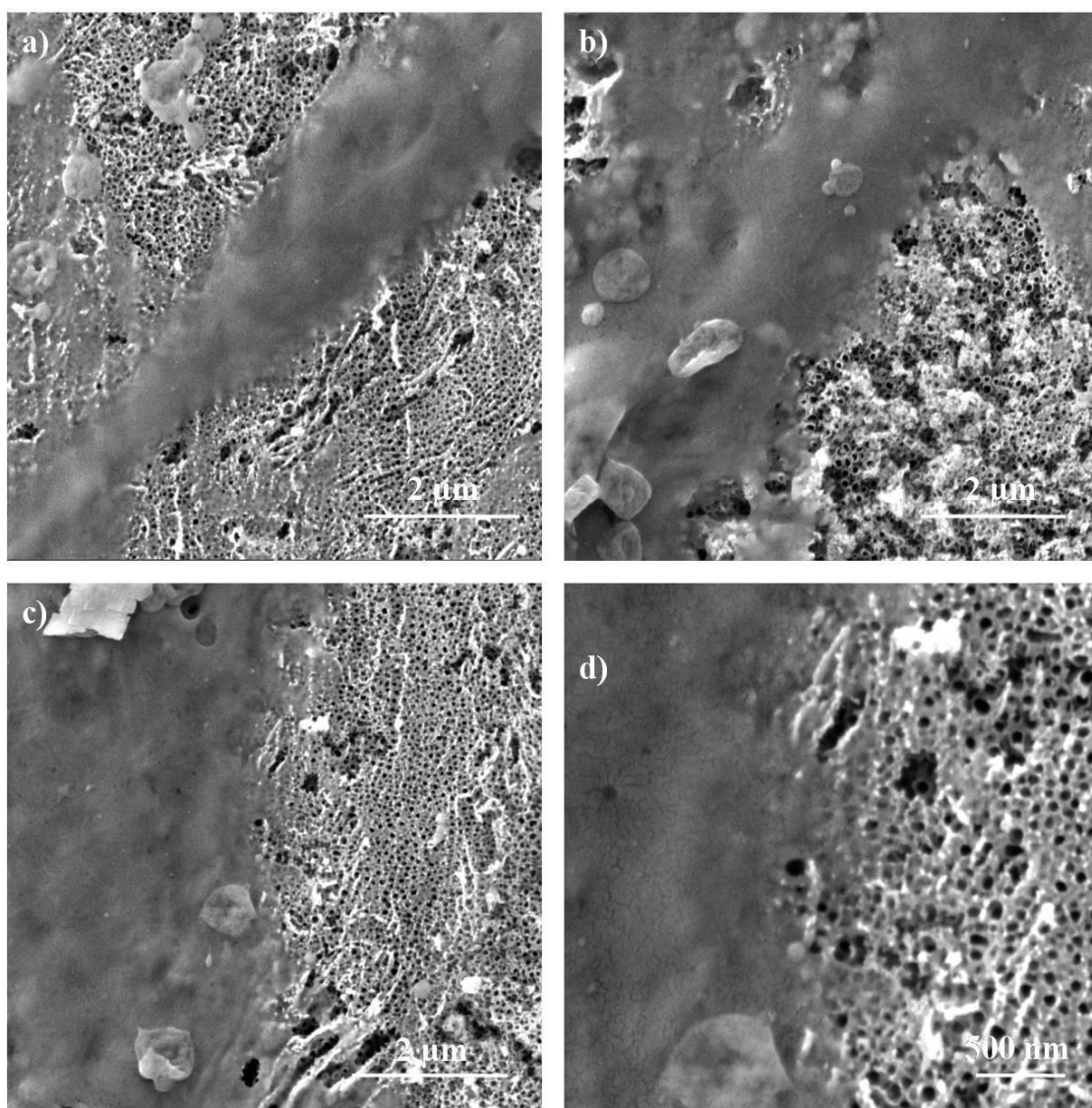
Oblik ćelija prisutnih na nemodifikovanoj i nanostrukturno modifikovanoj površini UFG TNZ legure ukazuje na njihovo odlično širenje po površini materijala, slike 8.49-8.58. Kao što se može videti na slikama 8.55 i 8.57, ćelije su prilično dobro povezane, pokazuju visoku tendenciju ka integraciji i stvaranju kontinuiranog ćelijskog sloja na anodizovanoj površini UFG TNZ legure, što je potvrda njihove dobre metaboličke aktivnosti.



Slika 8.57 Morfologija L929 ćelija na nanostrukturno modifikovanoj površini UFG TNZ legure

Dobra morfologija ćelija fibroblasta i prikladno vezivanje očigledni su u kontaktu sa površinom UFG TNZ legure, što ukazuje na odličnu interakciju između ćelija fibroblasta i nemođifikovane i anodizovane površine sitnozrne legure. U dodiru sa nemođifikovanom i anodizovanom UFG TNZ legurom, ćelije su povezane, što pogoduje potencijalu proliferacije ćelija. Položaj citoplazmatičnih nastavaka pokazao je sklonost ćelija da uspostave vezu sa susednim ćelijama fibroblasta, na površinama svih ispitivanih materijala. Štaviše, ćelije imaju mnogo vidljivije citoplazmatične nastavke na površini UFG legure, nezavisno od modifikacije površine, što pokazuje da su se ćelije bolje rasprostirale na površini UFG legure nego na površini CG legure. Kao što se može videti na slikama 8.53 i 8.58 citoplazmatični nastavci ćelija omogućili su vrlo dobar kontakt sa nanotubularnim oksidnim slojem stvorenim na površini UFG TNZ legure. Suprotno tome, kao što

se može videti na slici 8.55, citoplazmatični nastavci ćelija nemaju tako dobar kontakt sa nanotubularnim oksidnim slojem formiranim na površini CG TNZ legure, u slučaju MRC-5 ćelija. Ovo se dešava zato što se postupkom elektrohemijske anodizacije CG TNZ legure u trajanju od 90 minuta stvara nanotubularni oksidni sloj manje ujednačene morfologije nanotuba i sa manjom hrapavošću površine. Suprotno ovome, elektrohemijska anodizacija UFG TNZ legure u trajanju od 90 minuta stvara nanotubularni oksidni sloj homogene morfologije i veće hrapavosti, što dovodi do boljeg kontakta i širenja ćelija fibroblasta duž nanostrukturne modifikovane površine. Ovo ispitivanje je pokazalo da nanotube sa prosečnim prečnikom od 76,44 nm formirane na CG TNZ leguri i nanotube sa prosečnim prečnikom od 90,17 nm formirane na UFG TNZ leguri dovode do povećanja procenta preživelih ćelija u odnosu na neanodizovane legure, dok je izduženje i adhezija ćelija bolja na nanostrukturno modifikovanoj površini sa nanotubama većeg prečnika, odnosno na anodizovanoj UFG TNZ leguri.



Slika 8.58 Adhezija citoplazmatičnog nastavka L929 ćelija na nanostrukturno modifikovanoj površini UFG TNZ legure

## 8.8. UTICAJ ELEKTROHEMIJSKE ANODIZACIJE NA POVRŠINSKA FIZIČKA I MEHANIČKA SVOJSTVA MATERIJALA NA BAZI TITANA

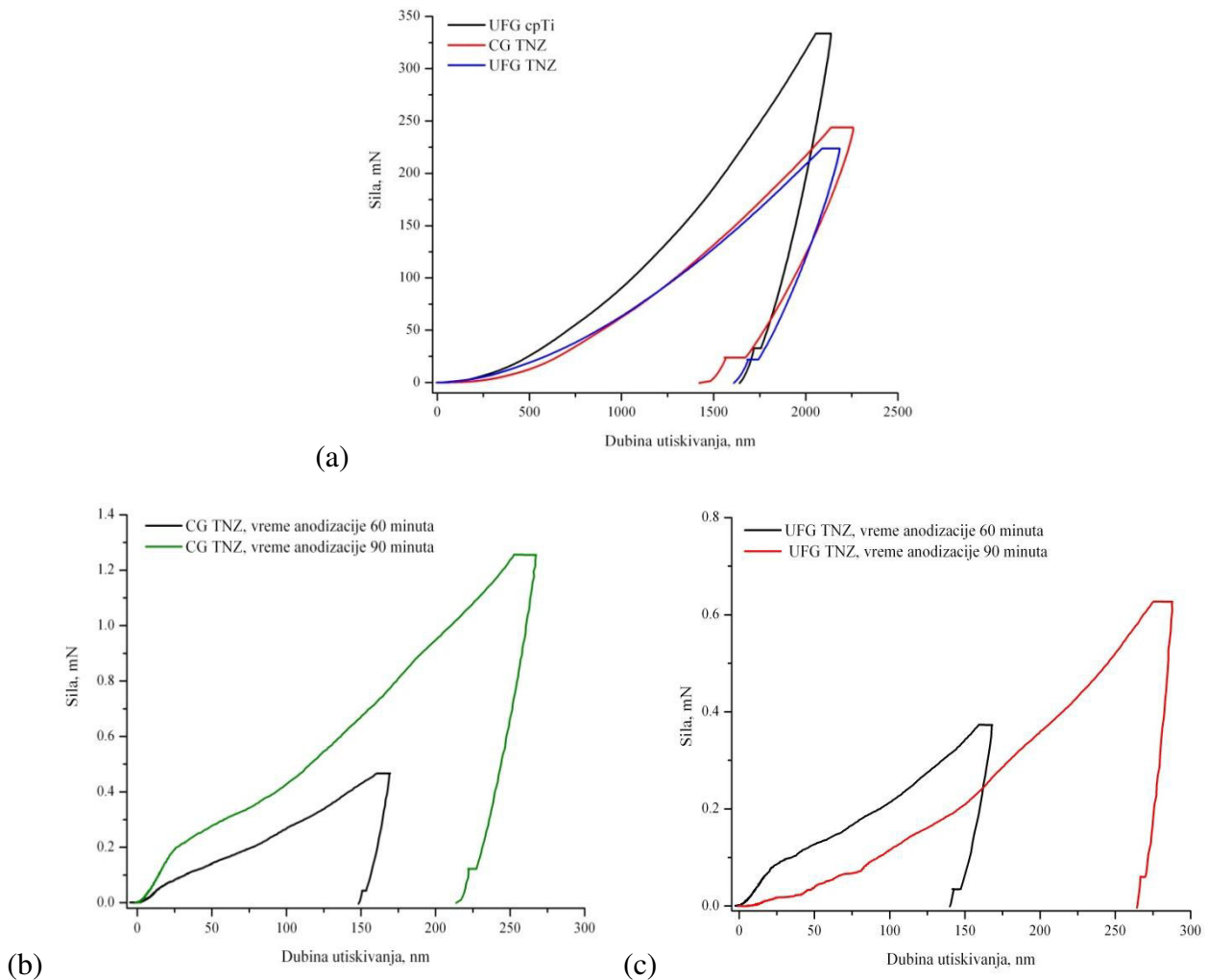
Ispitivanje površinskih fizičkih i mehaničkih svojstava urađeno je primenom nanoindentacije. Za svaki neanodizovani uzorak dubina utiskivanja tokom nanoindentacije iznosila je 2000 nm, a maksimalne srednje vrednosti opterećenja koje su dobijene na ovim uzorcima bile su približno 200 mN, 250 mN i 375 mN za CG TNZ, UFG TNZ i UFG cpTi, redom. Sa druge strane za anodizovane uzorke dubina utiskivanja iznosila je 10% vrednosti debljine formiranog nanostrukturnog oksidnog sloja, a maksimalne srednje vrednosti opterećenja dobijene na ovim uzorcima bile su približno 0,467 mN i 0,373 mN za CG TNZ i UFG TNZ legure anodizovane nakon 60 minuta i 1,259 mN i 0,628 mN za CG TNZ i UFG TNZ legure anodizovane nakon 90 minuta, redom. Slika 8.59 prikazuje krive zavisnosti opterećenja od dubine utiskivanja dobijene tokom ispitivanja nanoindentacijom, dok su u tabeli T8.19 prikazane sile dobijene tokom utiskivanja nanoindentera u materijale.

Tabele T8.19 Srednje vrednosti maksimalnih sila dobijenih u eksperimentu

Materijal	UFG cpTi	UFG cpTi	UFG TNZ	UFG TNZ	UFG TNZ	CG TNZ	CG TNZ	CG TNZ
<b>Vreme anodizacije, min</b>	-	60	-	60	90	-	60	90
<b>Dubina utiskivanja, nm</b>	2000	300	2000	160	274	2000	160	265
<b>Sila, mN</b>	333,71	1,44	223,83	0,373	0,63	243,95	0,47	1,26

Svaka kriva na slici 8.59 se sastoji od dela opterećenja, perioda zadržavanja pri maksimalnom opterećenju i dubini utiskivanja i dela rasterećenja. Dijagram prikazuje promenu dubine utiskivanja sa periodom zadržavanja pri maksimalnom opterećenju. Razlika između dela krive opterećenja i rasterećenja na dijagramu ukazuje na postojanje trajne deformacije.



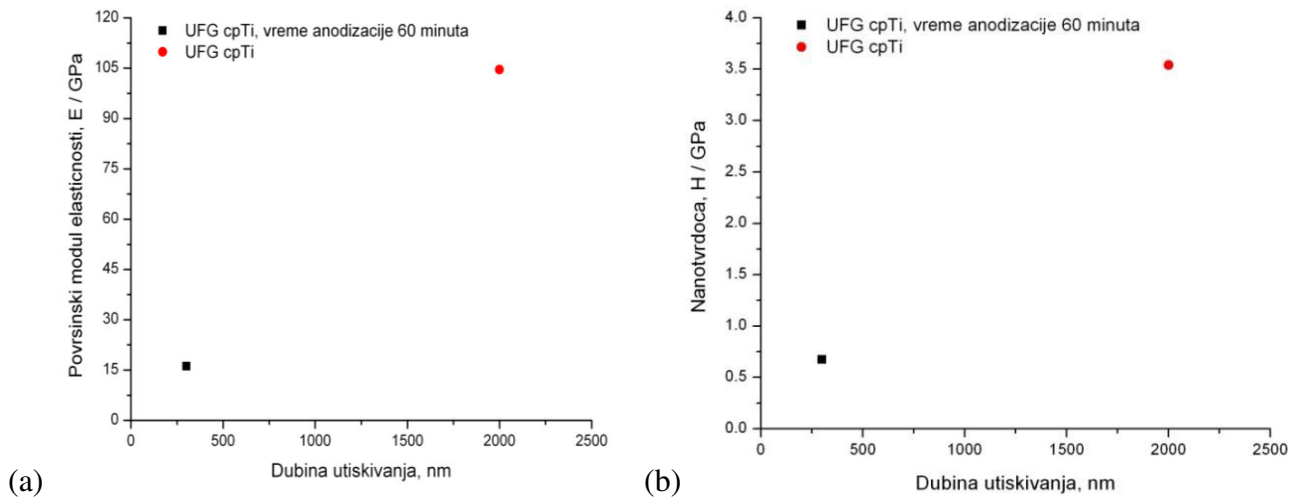


Slika 8.59 Kriva zavisnosti opterećenja od dubine utiskivanja za (a) ispitivane neanodizovane materijale, (b) anodizovanu krupnozrnu leguru i (c) anodizovanu sitnozrnu leguru

Iz tabele T8.19 i sa slike 8.59 se može zaključiti da sa porastom dubine utiskivanja raste i sila kojom je opterećen materijal tokom ispitivanja. Sa druge strane, poređenjem neanodizovanih materijala kod kojih je primenjena ista dubina utiskivanja (2000 nm) vidljivo je da je najveća sila dobijena kod UFG cpTi u poređenju sa CG TNZ i UFG TNZ legurom. Razlog ovome su više vrednosti površinskih svojstava titana (modula elastičnosti i tvrdoće) u poređenju sa TNZ legurom. Srednje vrednosti površinskog modula elastičnosti i nanotvrdoće, dobijene nanoindentacijom, za sve ispitivane materijale, prikazane su u tabeli T8.20 i na slikama 8.60-8.62.

Tabela T8.20 Srednje vrednosti površinskog modula elastičnosti i nanotvrdoće materijala ispitivanih primenom nanoindentacije

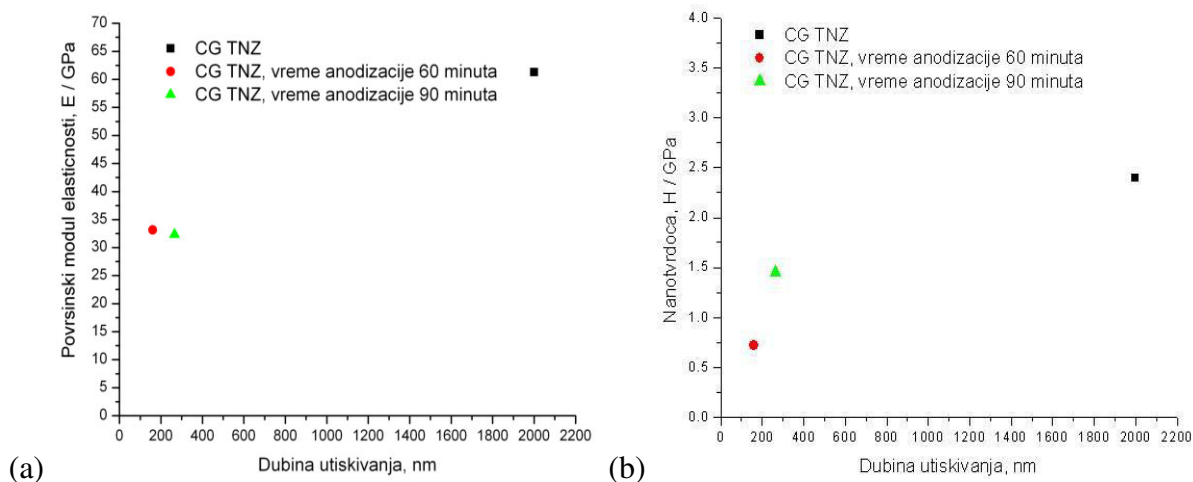
Materijal	UFG cpTi	UFG cpTi	UFG TNZ	UFG TNZ	UFG TNZ	CG TNZ	CG TNZ	CG TNZ
<b>Vreme anodizacije, mm</b>	-	60	-	60	90	-	60	90
<b>Dubina utiskivanja, nm</b>	2000	300	2000	160	274	2000	160	265
<b>Modul elastičnosti (E), GPa</b>	104,56	16,16	59,98	16,11	14,24	61,30	33,14	32,37
<b>Nanotvrdoća (H), GPa</b>	3,54	0,674	2,691	0,358	0,138	2,393	0,718	1,45
<b>Nanotvrdoća (H), HV</b>	361	68,73	274	36,50	14,07	244	73,21	147,90

$$H [\text{GPa}] = \text{HV} \cdot 0.009807$$


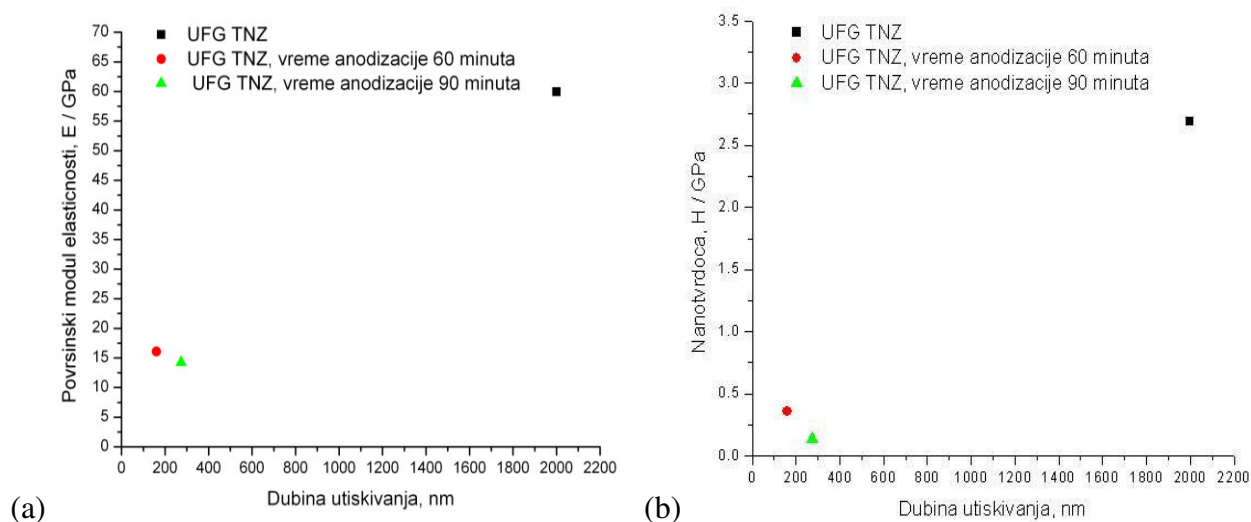
(a)

(b)

Slika 8.60 Srednje vrednosti (a) površinskog modula elastičnosti i (b) nanotvrdoće UFG cpTi pre i posle elektrohemijske anodizacije



Slika 8.61 Srednje vrednosti (a) površinskog modula elastičnosti i (b) nanotvrdoće CG TNZ legure pre i posle elektrohemijske anodizacije



Slika 8.62 Srednje vrednosti (a) površinskog modula elastičnosti i (b) nanotvrdoće UFG TNZ legure pre i posle elektrohemijske anodizacije

Rezultati ukazuju da površinska nanostrukturalna modifikacija dovodi do smanjenja vrednosti površinskog modula elastičnosti pri čemu se te vrednosti približavaju vrednostima modula elastičnosti kostiju (10-30GPa). Niža vrednost modula elastičnosti i bliža vrednosti karakterističnoj za koštano tkivo je jedan od ključnih faktora u prihvatanju implanta od strane okolnog tkiva, jer dovodi do smanjenja mogućnosti strukturnog oštećenja i propadanja kostiju u kontaktu sa implantom. Takođe, nanostrukturalna modifikacija površine dovodi do smanjenja vrednosti nanotvrdoće. Pored toga, porastom vremena elektrohemijske anodizacije smanjuju se vrednosti površinskog modula elastičnosti i nanotvrdoće.

Na osnovu tabele T8.20 i slika 8.61 i 8.62 može se uočiti da UFG TNZ legura anodizovana nakon 60 minuta ima srednju vrednost površinskog modula elastičnosti od 16,11 GPa dok UFG TNZ legura anodizovana nakon 90 minuta ima srednju vrednost površinskog modula elastičnosti nižu za 1,87 GPa, i njegova srednja vrednost je 14,24 GPa. Isto tako, srednja vrednost nanotvrdoće je sa porastom vremena anodizacije kod UFG TNZ legure opala za 0,22 GPa. Sa druge strane, CG TNZ legura anodizovana nakon 60 minuta ima srednju vrednost površinskog modula elastičnosti od 33,14 GPa dok sa porastom vremena anodizacije na 90 minuta srednja vrednost površinskog

modula elastičnosti opada na 32,23 GPa. Rezultati pokazuju da UFG TNZ legura ima nižu srednju vrednost površinskog modula elastičnosti od CG TNZ legure, nakon istih uslova elektrohemijske anodizacije. Stoga, može se zaključiti da je anodizovana UFG TNZ legura, čija je vrednost površinskog modula elastičnosti niža od vrednosti određene za CG i UFG TNZ leguru i anodizovanu CG TNZ leguru, prihvatljivija za izradu implanta. Međutim, s obzirom na to da su srednje vrednosti površinskog modula elastičnosti anodizovane CG TNZ legure, koja je u rangu prihvatljivih za izradu implanta, ni ovaj materijal ne može biti u potpunosti odbačen u upotrebi.

Na osnovnu literaturnog pregleda može se ustanoviti da na vrednosti površinskih svojstava prilikom ispitivanja nanoindentacijom uticaj ima kako trajanje elektrohemijske anodizacije, tako i dubina utiskivanja koja je primenjena tokom testa. Modul elastičnosti opada sa produženjem procesa anodizacije, dok sa povećanjem dubine utiskivanja raste i približava se vrednosti osnovnog materijala. Takođe, vrednost tvrdoće je niža sa produženjem procesa anodizacije, dok vrednosti tvrdoće rastu sa porastom dubine utiskivanja. [25,26]

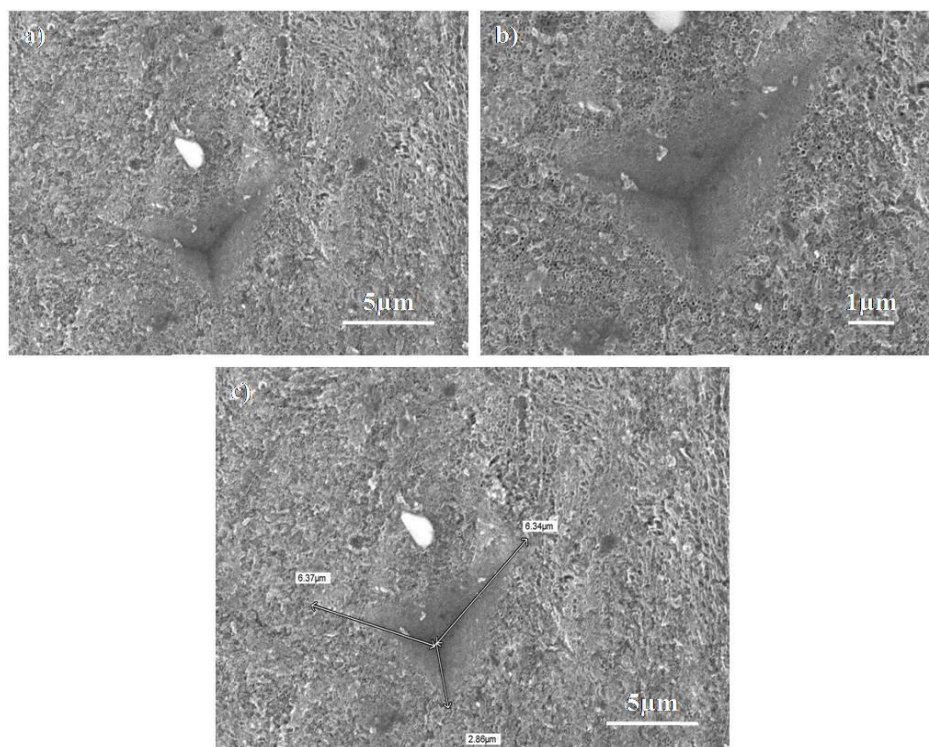
Pored ovoga, rezultati su pokazali da je vrednost površinskog modula elastičnosti neznatno niža nakon UVP postupka, slike 8.60-8.62 i tabela T8.20. UFG TNZ legura ima najnižu vrednost površinskog modula elastičnosti, što ukazuje na to da je najpogodniji materijal za primenu u implantologiji u odnosu na sve ostale ispitivane materijale. Sa druge strane, CG TNZ legura ima značajno nižu vrednost površinskog modula elastičnosti u poređenju sa sitnozrnim komercijalno čistim titanom. Ovo ukazuje na to da je adekvatan odabir legirajućih elemenata i smanjenje veličine zrna dovelo do snižavanja vrednosti površinskog modula elastičnosti u odnosu na titan, uz istovremeno približavanje vrednosti modula elastičnosti vrednostima karakterističnim za okolno koštano tkivo. Pored toga, treba istaći da komercijalno čisti titan ima vrednost površinskog modula elastičnosti oko 120 GPa, dok je za sitnozrni komercijalno čist titan dobijena srednja vrednost od 104,56 GPa.

Rezultati izvedenih istraživanja su pokazali da je došlo do postizanja niže vrednosti površinskog modula elastičnosti. Takođe, nakon elektrohemijske anodizacije UFG cpTi došlo je do pada srednje vrednosti površinskog modula elastičnosti na 16,16 GPa, što znači da i kod ovog materijala površinska nanostrukturalna modifikacija redukuje vrednosti površinskog modula elastičnosti i približava ih vrednostima okolnog koštanog tkiva.

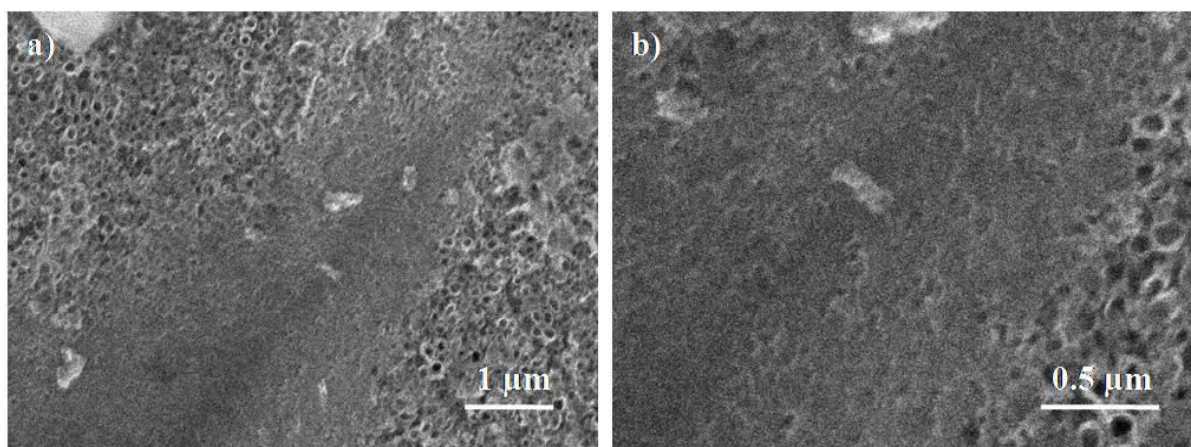
Pored optimizacije hemijskog sastava implantnog materijala, i poroznost materijala u površinskom sloju omogućava snižavanje vrednosti modula elastičnosti. Pokazano je da poroznost od oko 30% dovodi do postizanja vrednosti modula elastičnosti koja je skoro jednaka vrednosti modula elastičnosti okolnog koštanog tkiva [26]. Tako je na primer, pri formiranju nanotubularnog oksidnog sloja na površini CG cpTi zapreminski udeo nanotuba u sloju bio 72%, dok je modul elastičnosti gustog amorfno  $TiO_2$  oko 130-150 GPa (za same nanotube). Time se dobila vrednost modula elastičnosti za nanotubularni oksidni sloj od 36 GPa do 43 GPa. Na osnovu toga su, Crawford i saradnici [26] zaključili da stvaranjem porozne strukture na površini materijala dolazi do pada vrednosti modula elastičnosti. Takođe, snižavanje vrednosti površinskog modula elastičnosti i nanotvrdoće nakon površinske nanostrukturne modifikacije materijala na bazi titana već je poznato u literaturi [25,26,159,198,199,295]. Pored ovoga, termomehanička obrada je izuzetno značajna kada je neophodno postići nižu vrednost modula elastičnosti materijala na bazi titana [7].

Nakon testa nanoindentacije došlo je i do oštećenja nanotuba, što je prikazano na slikama 8.63 i 8.64. Do delaminacije nanotubularnog oksidnog sloja formiranog elektrohemijom anodizacijom u trajanju od 90 minuta nije došlo tokom nanoindentacije. U studiji [26] već je pokazano da do pojave delaminacije nanotubularnog oksidnog sloja formiranog na površini legura titana dolazi pri formiranju tanjeg oksidnog sloja i za kraća vremena anodizacije (15 i 30 minuta) [26]. Za sada nisu doneti zaključci zašto se delaminacija ne uočava kod debljih oksidnih slojeva, ali kako je navedeno u literaturi [26] jedan od razloga može biti i to što povećana debljina nanotubularnog oksidnog sloja može usporiti nagomilavanje zaostalih deformacija potrebnih za izazivanje delaminacije. Ovo

ukazuje i da bi se adhezija oksidnog sloja na površini legura titana mogla poboljšati sa povećanjem njihove debljine.



Slika 8.63 Otisak nanoindentera i oštećenja nastala na nanostrukturno modifikovanoj površini UFG TNZ legure anodizovane nakon 90 minuta



Slika 8.64 Oštećenja nastala na nanostrukturno modifikovanoj površini UFG TNZ legure, anodizovane nakon 90 minuta, posle testa nanoindentacije

Na slikama 8.63 i 8.64 se može primetiti porast gustine oksidnog sloja, koji se smanjuje od vrha prema ivicama otiska nanoindentera. Uočeno ponašanje ukazuje na to da nakon nanoindentacije dolazi do zgušnjavanja nanotuba, što je verovatno posledica loma istih. Ovakvo ponašanje nanotuba nakon nanoindentacije već je poznato u literaturi [198]. Pri malim dubinama utiskivanja nanotube se savijaju elastično, i zbog svoje krтости savijaju se do vrednosti malih deformacija, do 5% [198]. Sa povećanjem dubine utiskivanja tokom postupka nanoindentacije, nanotube počinju da se lome i da se oslanjaju na susedne nanotube, utičući da se i one saviju i polome. Mali fragmenti nanotuba, koji su polomljeni, se zbijaju što dovodi do zgušnjavanja nanotuba, kao što je to prikazano na slikama 8.63 i 8.64.

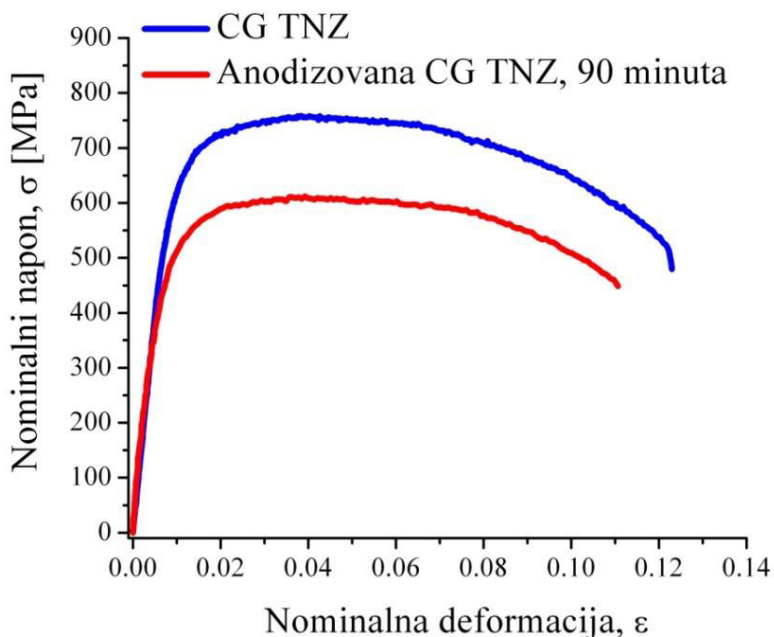
### 8.9. ISPITIVANJE ZATEZNIH SVOJTAVA KRUPNOZRNE I SITNOZRNE Ti-13Nb-13Zr LEGURE SA NANOSTRUKTURNO MODIFIKOVANOM POVRŠINOM

Srednje vrednosti zatezних svojstava legure Ti-13Nb-13Zr (modul elastičnosti (E), napon tečenja ( $R_{p0.2}$ ), zatezna čvrstoća ( $R_m$ ), deformacija pri lomu (A)), u zavisnosti od finoće mikrostrukture materijala, date su u tabeli T8.21. Vrednosti modula elastičnosti izračunate su korišćenjem ASTM E111-04 standarda [296], dok su vrednosti napona tečenja izračunate na osnovu ASTM E8/E8M-16a standarda [297]. Dobijene krive nominalni napon ( $\sigma$ ) – nominalna deformacija ( $\varepsilon$ ) nakon ispitivanja zatezanjem, za sve ispitivane materijale, prikazane su na slikama 8.65 i 8.66.

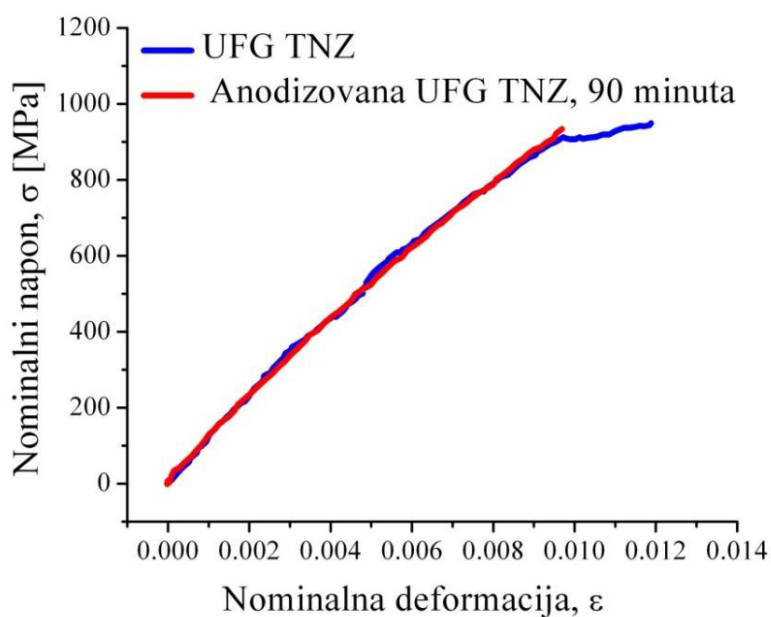
Tabela T8.21 Zatezna svojstva Ti-13Nb-13Zr legure u zavisnosti od finoće mikrostrukture materijala

Materijal	E / GPa	$R_{p0.2}$ / MPa	$R_m$ / MPa	A / %
CG TNZ	79,11	618,77	757,97	12,27
UFG TNZ	100,84	-	949,58	1,13
Anodizovana CG TNZ	63,21	499,63	611,77	8,52
Anodizovana UFG TNZ	94,46	-	933,97	0,91

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli T8.21 može se zaključiti da intenzivna plastična deformacija izazvana primenom UVP postupka dovodi do značajnog poboljšanja zatezne čvrstoće, kao i do povećanja modula elastičnosti uz smanjenje plastičnosti/duktilnosti. Ovi rezultati su u skladu sa mnogim prethodnim radovima koji su pokazali da intenzivna plastična deformacija dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava metalnih materijala [89,298,299]. Sa druge strane, postupak elektrohemijske anodizacije dovodi do snižavanja vrednosti zatezne čvrstoće i napona tečenja, kao i do smanjenja modula elastičnosti CG TNZ legure. Suprotno tome, uočene promene u vrednostima modula elastičnosti i zatezne čvrstoće UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije nisu značajne.



(a)



(b)

Slika 8.65 Kriva nominalni napon – nominalna deformacija za (a) CG TNZ i (b) UFG TNZ leguru pre i posle postupka elektrohemijske anodizacije

Vrednost  $R_m$  UFG TNZ legure je 949,58 MPa, dok je vrednost  $E$  94,46 GPa. Sa slike 8.65 i iz rezultata prikazanih u tabeli T8.21 može se zaključiti da intenzivna plastična deformacija omogućava povećanje vrednosti  $R_m$  sa 757,97 MPa na 949,58 MPa, dok se vrednost  $E$  povećava sa 79,11 GPa na 94,46 GPa. Ovo ukazuje da su  $E$  i  $R_m$  nakon UVP postupka povećani približno 1,2 puta u poređenju sa konvencionalno proizvedenom legurom. Međutim, izduženje pri lomu UFG TNZ legure primetno se smanjuje nakon UVP postupka. UFG TNZ legura proizvedena UVP postupkom već ima visoku gustinu dislokacija, što dovodi do slabe žilavosti legure. Povećanje vrednosti zateznih svojstava uslovljeno je značajnim usitnjavanjem zrna i pojavom velike gustine dislokacija. Naime, usitnjavanje zrna povećalo je broj dislokacija koje ukazuju na značajno jačanje granica zrna i visoku vrednost napona tečenja (Hall-Petch jednačina (3.7)) [300]. Slično tome, Lee i

saradnici [101] su pokazali da TNZ legura proizvedena intenzivnom plastičnom deformacijom ima veće vrednosti zatezne čvrstoće i napona tečenja, ali lošu žilavost nakon ispitivanja zatezanjem, koja se pripisuje UFG mikrostrukturi. Um i saradnici [301] ispitivali su komercijalno čisti titan i Ti-6Al-4V leguru kako bi razvili odgovarajući materijal za klipove koji se koriste za sanaciju posledica aneurizme. Zaključili su da je postupak uvijanja pod visokim pritiskom doveo do povećanja mehaničkih svojstava za sve ispitivane materijale, pri čemu je komercijalno čist titan imao najniže a UFG Ti-6Al-4V legura najviše vrednosti zatezne čvrstoće i napona tečenja. Iilmazer i saradnici [18] ispitivali su zatezna svojstva Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr legure  $\beta$  tipa i pokazali da je UVP obrada legure dovela do povećanja vrednosti zatezne čvrstoće i napona tečenja, dok je izduženje smanjeno. Takođe, zaključak pomenutih istraživanja je bio da je povećan broj rotacija tokom UVP postupka uticao na značajnije promene zateznih svojstava legure u poređenju sa CG legurom. Sharman i saradnici [90] su pokazali da je UFG Ti-24Nb-4Zr-8Sn legura dobijena UVP postupkom pokazala veću zateznu čvrstoću (1050MPa) u poređenju sa CG legurom. S druge strane, pokazali su da je izduženje smanjeno sa 0,15 na 0,05, dok je vrednost modula elastičnosti neznatno povećana nakon UVP postupka. Biomedicinska UFG Ti-45Nb legura prerađena hidrostatičkom ekstruzijom pokazala je porast zatezne čvrstoće za 45% u poređenju sa CG legurom, dok je vrednost modula elastičnosti bila slična onoj kod CG legure [242]. Štaviše, ispitivanja drugih UFG legura  $\beta$  tipa, koje su dobijene različitim IPD postupcima, su pokazala značajne promene u zateznim svojstvima [97, 101, 302,303].

Kao što se može videti na slici 8.65 (a) i u tabeli T8.21, formiranje nanotubularnog oksidnog sloja na površini CG TNZ legure ima uticaj na njeno ponašanje kod jednoosnog zatezanja. Postupak elektrohemijske anodizacije CG TNZ legure dovodi do snižavanja vrednosti zateznih svojstava, odnosno vrednost  $R_m$  je snižena za 19,28%, vrednost  $R_{p0,2}$  za 19,25%, a vrednost  $E$  za 20,09%. Sa druge strane, postupak elektrohemijske anodizacije kod UFG TNZ legure dovodi do snižavanja vrednosti zatezne čvrstoće za 1,64% i modula elastičnosti za 6,32%, slika 8.65 (b) i tabela T8.21. Ovi rezultati su u skladu sa istraživanjima Čelik i saradnici [300] koji su zaključili da smanjenje zateznih svojstava može biti posledica porozne površine komercijalno čistog titana nastale primenom elektrohemijske anodizacije. Takođe, Shi i saradnici [304] su pokazali da je uticaj elektrohemijske anodizacije Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe legure na pad vrednosti mehaničkih svojstava bio značajniji kada je anodizacija izvedena na višoj temperaturi. Međutim, Wang i saradnici [305] su pokazali da postupak elektrohemijske anodizacije kod Ti-6Al-4V legure nije značajno pogoršao zatezna svojstva. Na svojstva materijala utiču i drugi faktori, poput poroznosti i prisustva čestica u osnovi materijala. Pokazano je da poroznost materijala utiče na modul elastičnosti i napon tečenja, na taj način da se zatezna svojstva smanjuju kako se poroznost povećava [306]. Takođe, prisustvo čestica keramike, poput oksida, može umanjiti zateznu čvrstoću i dovesti do smanjenja žilavosti [307,308].

Značajno smanjenje zateznih svojstava nakon postupka elektrohemijske anodizacije CG TNZ legure, mnogo veće u poređenju sa UFG TNZ legurom, verovatno je nastalo zbog razlika u morfologiji nanotubularnog oksidnog sloja formiranog na površinama ispitivanih materijala. Nanotubularni oksidni sloj formiran na površini CG TNZ legure ima nehomogenu morfologiju nanotuba sa većom debljom zida i manjom dužinom, između kojih se formiraju brazde. Ove brazde mogu delovati kao mikro prsline i zbog toga imaju veliki uticaj na vrednosti zateznih svojstava.

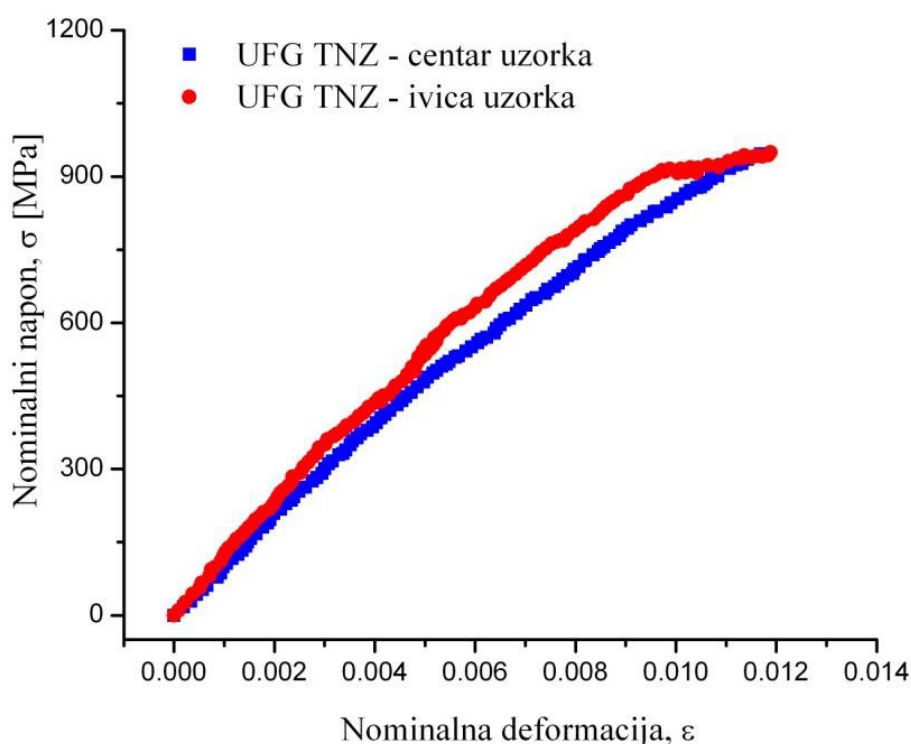
Kao što se može videti sa slike 8.65 (a), elektrohemijska anodizacija CG TNZ legure dovodi do pada vrednosti zateznih svojstava, ali površinski tretirana legura još uvek sledi zatezno ponašanje neanodizovane CG TNZ legure. Prikazani rezultati pokazuju da formirane brazde utiču na snižavanje vrednosti mehaničkih i fizičkih karakteristika, ali ne dovode do krtosti materijala. Sa druge strane, formirani sloj nanotubularnog oksida na površini UFG TNZ legure ima homogenu morfologiju nanotuba sa tanjim zidovima i prostorom između njih. Ovo nanotube čini krtim i sa manje izraženom adhezijom, ali ne dovodi do značajne promene zateznih svojstava.

Postupak elektrohemijske anodizacije kod CG TNZ legure dovodi do postizanja nižih vrednosti modula elastičnosti ( $E=63,21$  GPa), koje su i bliže vrednostima modulu elastičnosti koštanog tkiva



u poređenju sa drugim ispitivanim materijalima. Prikazani rezultati ukazuju da bi postupak elektrohemijske anodizacije mogao značajno poboljšati biomehaničku kompatibilnost titanove legure. Takođe, anodizovana površina CG TNZ legure dovodi do pada vrednosti zatezne čvrstoće, uz neznatno smanjenje plastičnosti. Prema ISO (1999) i ASTM (2006) standardima, minimalna vrednost napona tečenja materijala na bazi titana za primenu u ortopediji je 170 MPa, a maksimalna vrednost modula elastičnosti je 116 GPa [307]. Svi testirani materijali ispunjavaju ove zahteve. Postupak elektrohemijske anodizacije kod CG TNZ legure doveo je do postizanja najniže vrednosti modula elastičnosti, koja je bliža modulu elastičnosti okolnog koštanog tkiva u poređenju sa ostalim ispitivanim materijalima, što je može činiti pogodnim materijalom za izradu implanata. Međutim, sveobuhvatna ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji su pokazala da su koroziona otpornost i biokompatibilnost, kao i površinski modul elastičnosti, anodizovane UFG TNZ legure daleko prikladniji za primenu u medicini, a kako zatezna svojstva nakon elektrohemijske anodizacije nisu lošija nego pre anodizacije može se smatrati pogodnijim materijalom za primenu u medicini u poređenju sa CG TNZ legurom.

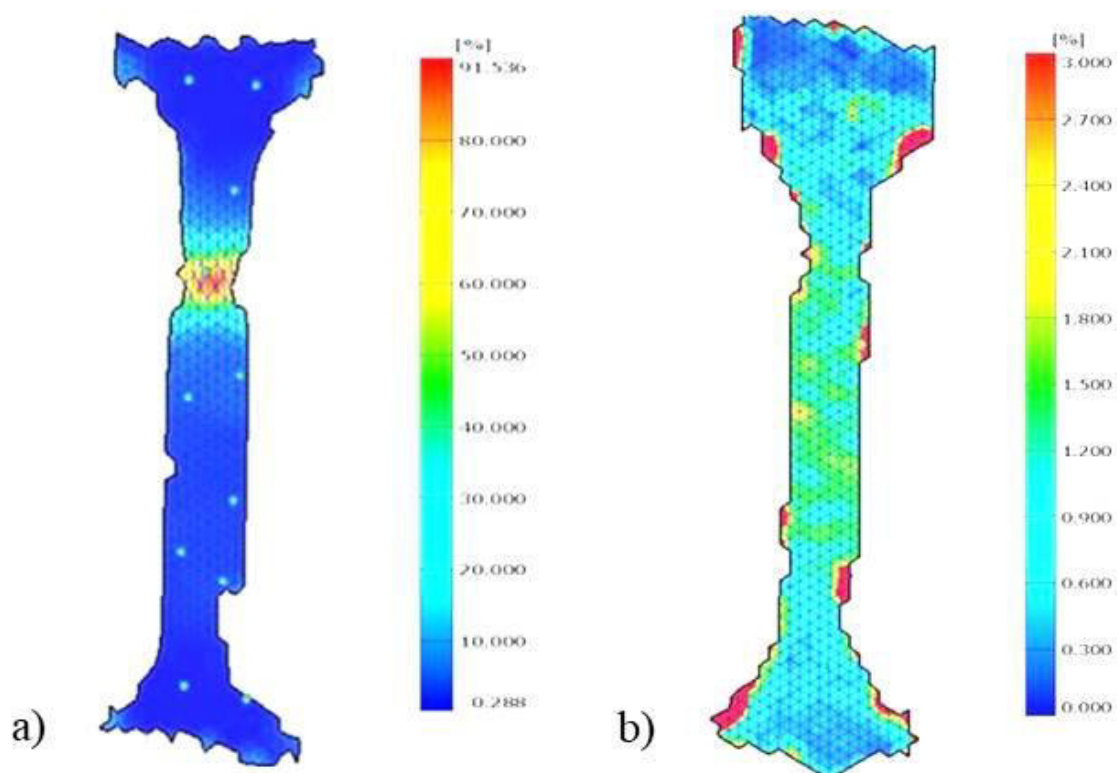
Na slici 8.66 prikazane su krive nominalni napon ( $\sigma$ ) – nominalna deformacija ( $\varepsilon$ ) UFG TNZ legure kada je MTS epruveta isečena iz centra i ivice diska. Razlike u homogenosti materijala duž prečnika diska (prikazano i diskutovano u poglavlju 8.2), izazvane UVP postupkom, nemaju značajan uticaj na promene zateznih karakteristika. Do loma MTS epruvete isečene iz centra diska došlo je u zoni merne dužine tela epruvete, ali ne na mestu gde se pretpostavljalo da su najlošija svojstva (uska oblast oko centra diska, poglavlje 8.2).



Slika 8.66 Kriva nominalni napon - nominalna deformacija za UFG TNZ leguru kada je MTS epruveta isečena iz centra i sa ivice diska

Raspodela deformacije u završnoj fazi ispitivanja zatezanjem, pre loma MTS epruvete, zabeležena je Aramis<sup>TM</sup> sistemom i prikazana na slici 8.67. Manifestacija izraženog vrata praćena značajnom plastičnom deformacijom primećena je kod CG TNZ legure (slika 8.71 a), dok vrat nije vidljiv na epruveti UFG legure (slika 8.71 b). Kao što se može videti na slici 8.67 (a, b), deformacija je značajno niža za leguru UFG TNZ (maksimalna deformacija na skali je 3%). Maksimalno

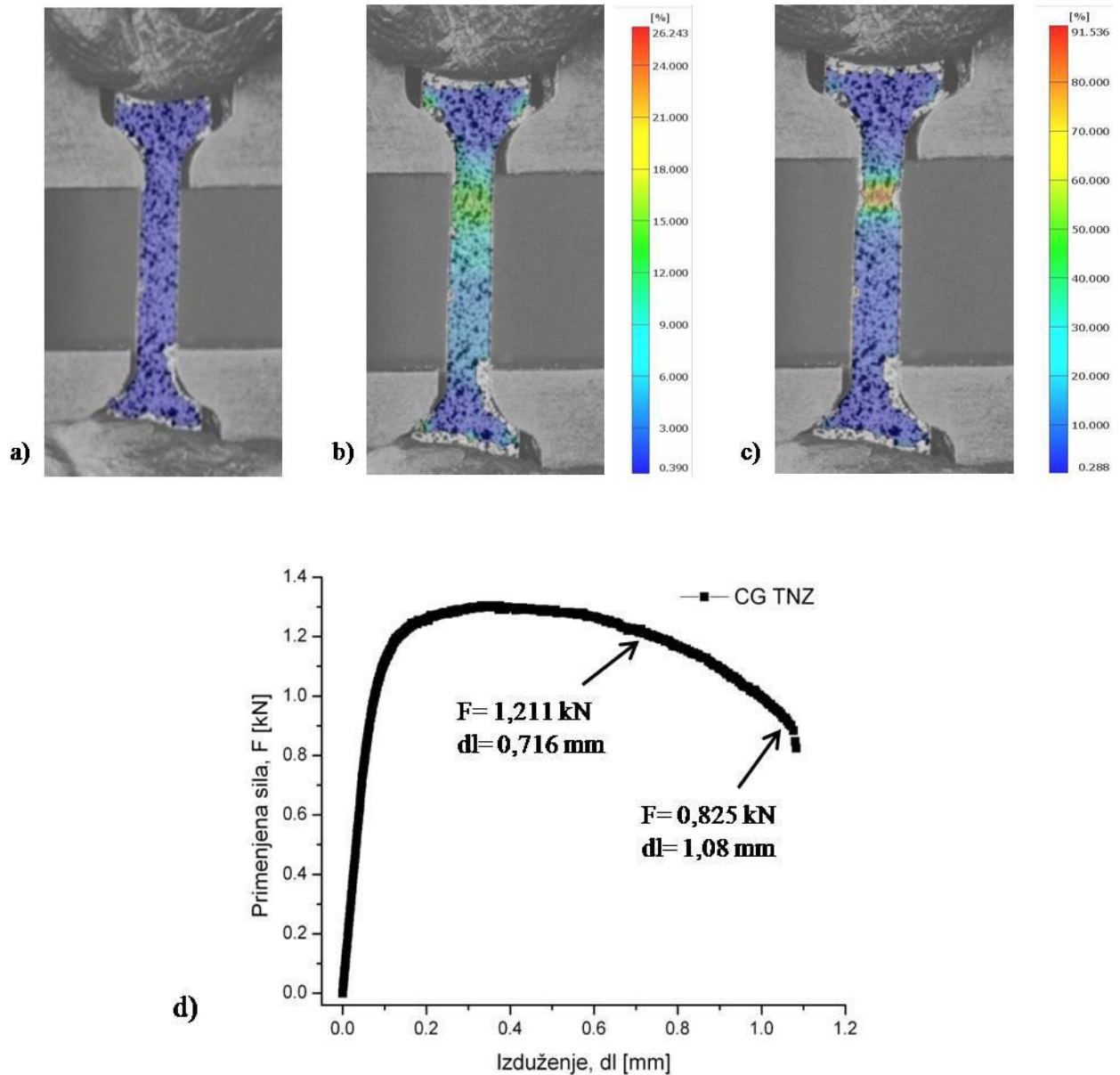
smanjenje površine poprečnog preseka kod CG TNZ legure iznosilo je oko 16%, dok je kod UFG TNZ legure maksimalno smanjenje površine poprečnog preseka samo 2%. Svi ovi podaci su u skladu sa dijagramima prikazanim na slici 8.65, gde se primećuje velika razlika u žilavosti između CG i UFG materijala.



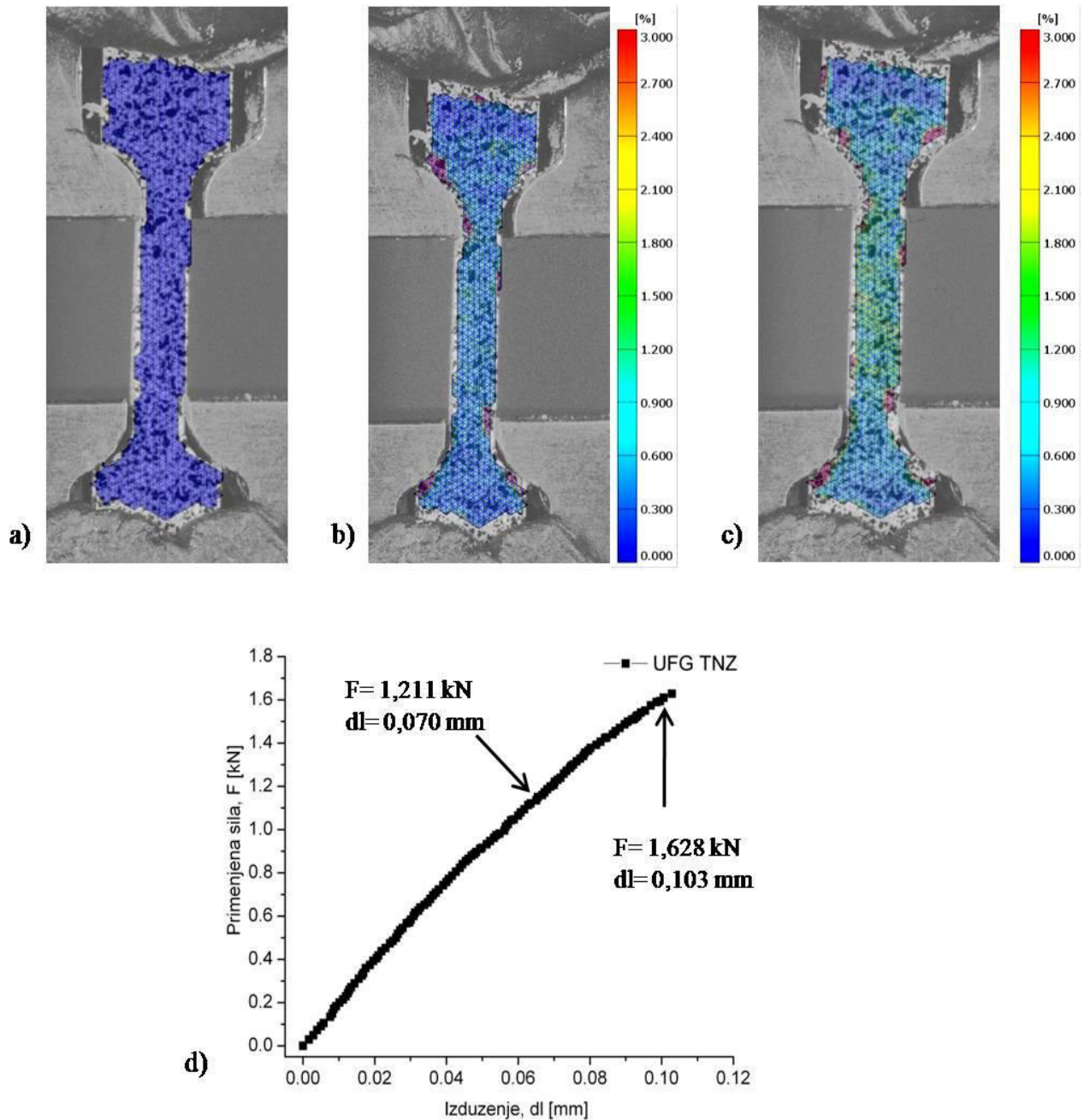
Slika 8.67 Raspodela deformacije u završnoj fazi ispitivanja zatezanjem pre loma MTS epruvete (a) CG TNZ i (b) UFG TNZ legure polomila

Na slikama 8.68 i 8.69 prikazana je raspodela deformacija i ponašanje MTS epruvete krupnozrne i sitnozrne legure tokom zatezanja, snimljene Aramis<sup>TM</sup> sistemom. Na slici 8.68 (a) i 8.69 (a) prikazane su MTS epruvete krupnozrne i sitnozrne legure na samom početku zatezanja, redom. Može se videti da u početnoj fazi zatezanja nema pojave deformacije. Slika 8.68 (b) prikazuje MTS epruvetu krupnozrne legure, odnosno raspodelu deformacija pri dejstvu sile od 1,211 kN, pri čemu dolazi do izduženja koje iznosi 0,716 mm. Takođe, sa ove slike se može videti da dolazi do koncentracije deformacija u jednom delu mikrozatezne epruvete. Na slici 8.68 (c) prikazana je raspodela deformacije kod iste MTS epruvete, pri dejstvu sile od 0,825 kN kada dolazi do izduženja od 1,08 mm.

Na slici se jasno uočava formiranje vrata epruvete, u čijem delu je deformacija veća u odnosu na ostatak mikrozatezne epruvete. Slika 8.69 (b) prikazuje raspodelu deformacija MTS epruvete sitnozrne legure, tokom ispitivanja zatezanjem pri dejstvu sile od 1,211 kN. Primenom ove sile tokom zatezanja dolazi do pojave izduženja, koje iznosi 0,070 mm. Na slici 8.69 (c) prikazana je raspodela deformacije kod iste MTS epruvete, pri dejstvu sile od 1,628 kN kada dolazi do izduženja od 1,03 mm. Sa slike se jasno vidi da kod sitnozrne legure ne dolazi do formiranja vrata, kao i da deformacije nisu skoncentrisane u jednom delu uzorka što je slučaj kod krupnozrne legure.



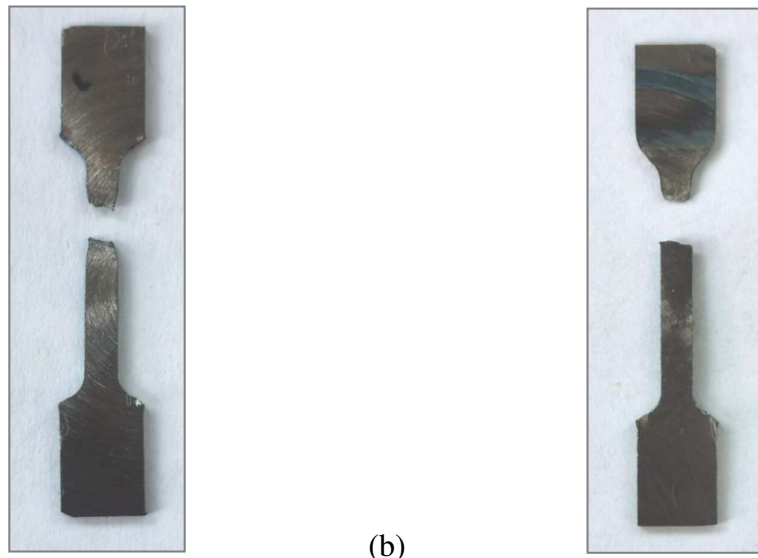
Slika 8.68 Raspodela deformacije kod MTS epruvete krupnozrne legure tokom ispitivanja zatezanjem: (a) na početku zatezanja, (b) pri dejstvu sile od 1,211 kN (c) pri dejstvu sile od 0,825 kN i pojavi vrata, (d) dijagram zavisnosti izduženja epruvete od primenjene sile



Slika 8.69 Raspodela deformacije kod MTS epruvete sitnozrne legure tokom ispitivanja zatezanjem: (a) na početku zatezanja, (b) pri dejstvu sile od 1,211 kN (c) pri dejstvu sile od 1,628 kN, (d) dijagram zavisnosti izduženja epruvete od primenjene sile

### Mehanizam loma

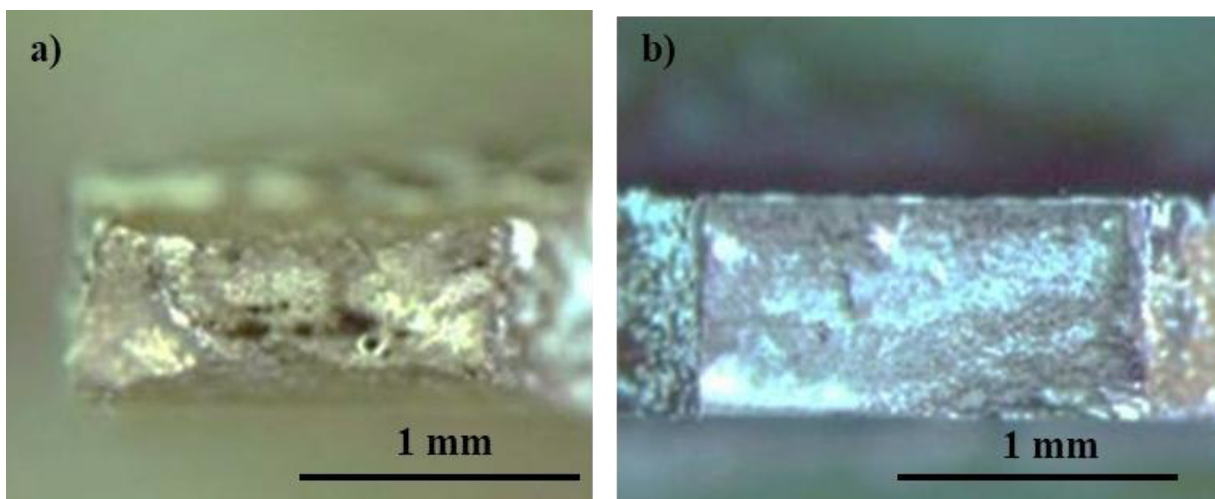
Na slici 8.70 prikazane su MTS epruvete nakon loma, do kojeg je došlo tokom ispitivanja zatezanjem. Sa slika 8.68 i 8.70 (a), koje prikazuju MTS epruvetu krupnozrne Ti-13Nb-13Zr legure vidljiva je pojava vrata, koja nastaje kao posledica zatezanja, dok se na slikama 8.69 i 8.70 (b), kod sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure ne vidi formiranje vrata. Slika 8.71 je načinjena stereo mikroskopom i prikazuje prelomne površine mikrozateznih epruveta, dok su SEM fraktografije površina CG TNZ i UFG TNZ legure nakon ispitivanja zatezanjem prikazane na slikama 8.72 i 8.73.



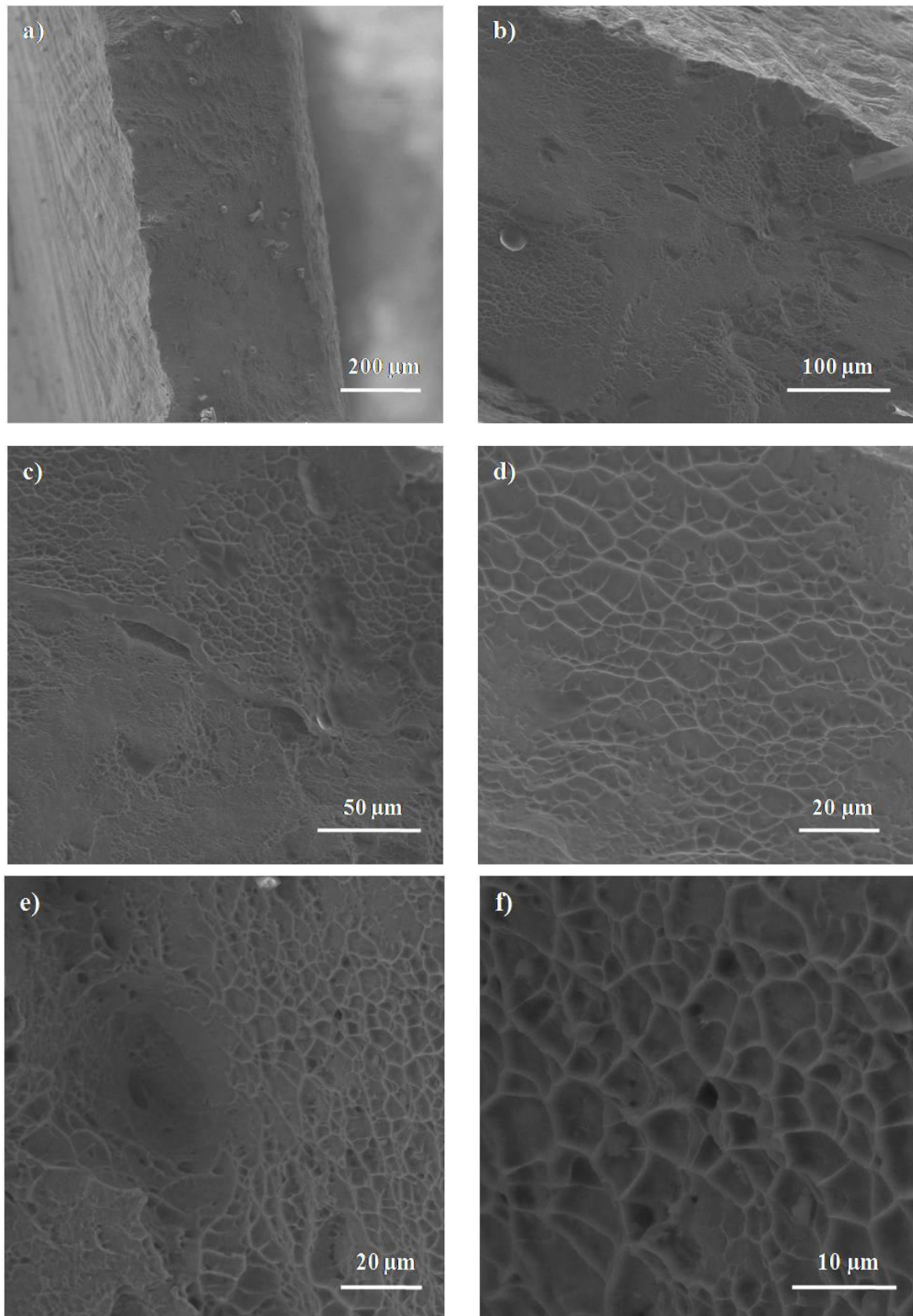
(a)

(b)

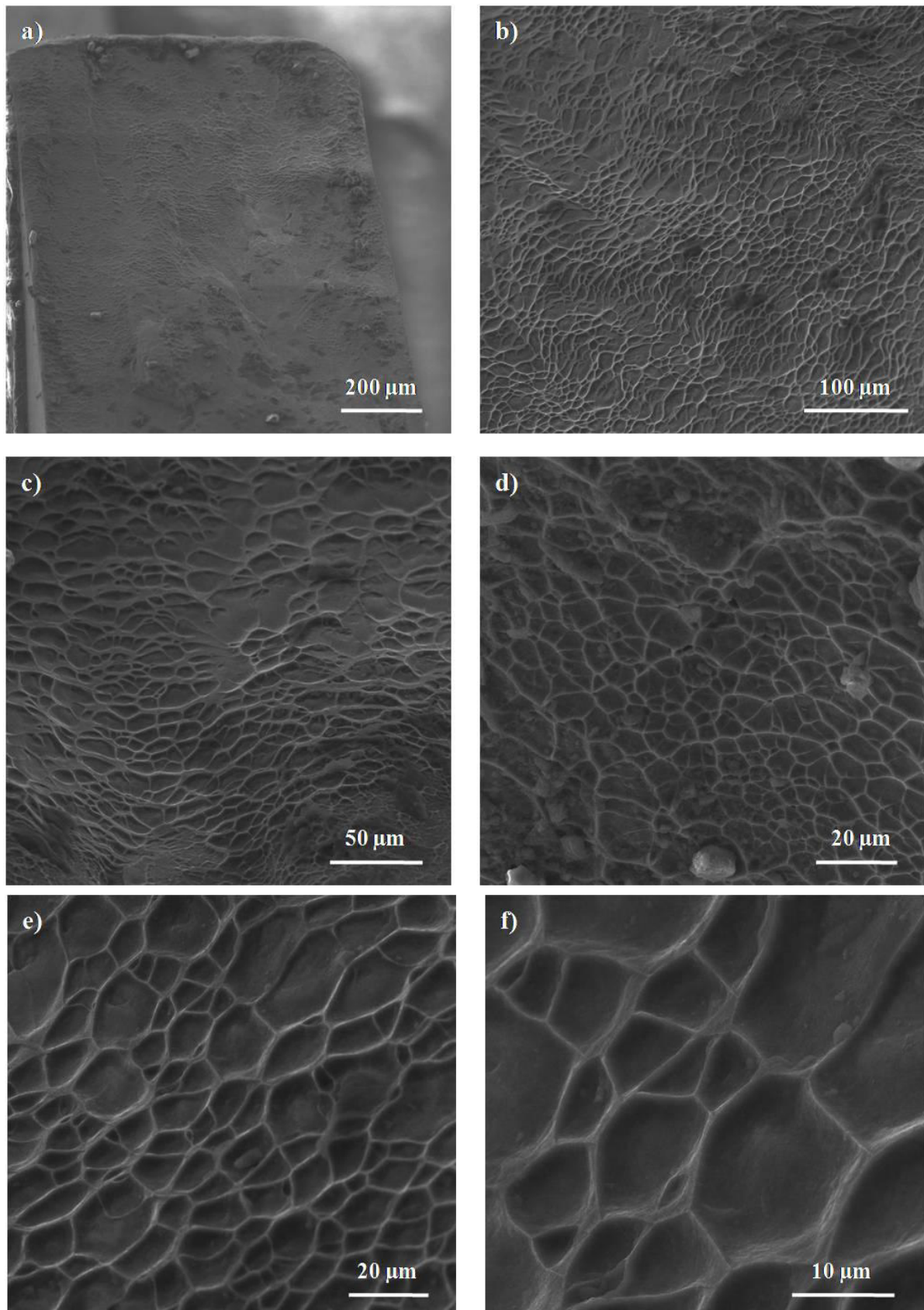
Slika 8.70 MTS epruveta nakon ispitivanja zatezanjem (a) CG TNZ i (b) UFG TNZ legure



Slika 8.71 Makroskopske slike površine loma MTS epruveta (a) CG TNZ i (b) UFG TNZ legure nakon ispitivanja zatezanjem



Slika 8.72 SEM mikrofotografije površine loma CG TNZ legure



Slika 8.73 SEM mikrografije površine loma UFG TNZ legure

Sa makroskopskog stanovišta, primećeno je značajno suženje poprečnog preseka CG TNZ legure, slika 8.72 (a). Pri malim uvećanjima čini se da je površina loma CG TNZ legure relativno neravnomerna, a lom je očigledno mešovitoj karaktera, slika 8.72 (a, b). Pri većim uvećanjima moguće je primetiti ravni cepanja okružene uskim grebenima, kao i područja sitnih plitkih jamica koje nastaju kada konačnom lomu prethodi mala plastična deformacija, slika 8.72 (c,d,e,f). Na prelomljenoj površini CG TNZ legure vidljive su brojne mikro-šupljine uz pojavu sekundarnih prslina. U pojedinim zonama na površini loma CG TNZ legure primećeno je i prisustvo dubokih koničnih jamica, slika 8.72 (c,d,e i f). Pri malim uvećanjima može se videti da nema značajnog suženja poprečnog preseka epruvete UFG TNZ legure nakon ispitivanja zatezanjem, što ukazuje na krtu prirodu loma, slika 8.73 (a,b). Površina loma UFG TNZ legure je makroskopski ravna, slika 8.72 (b). Pri većim uvećanjima može se uočiti prisustvo plitkih jamica, što ukazuje na mešoviti karakter loma, slika 8.73 (c,d,e i f). Može se uočiti prisustvo ravnih i izduženih jamica, ali i grebena prekrivenih sitnijim jamicama, slika 8.73 (c,d,e i f). Na površini loma UFG TNZ legure na nekim mestima se može uočiti pojava mikro šupljina, slika 8.73 (c,d,e i f).

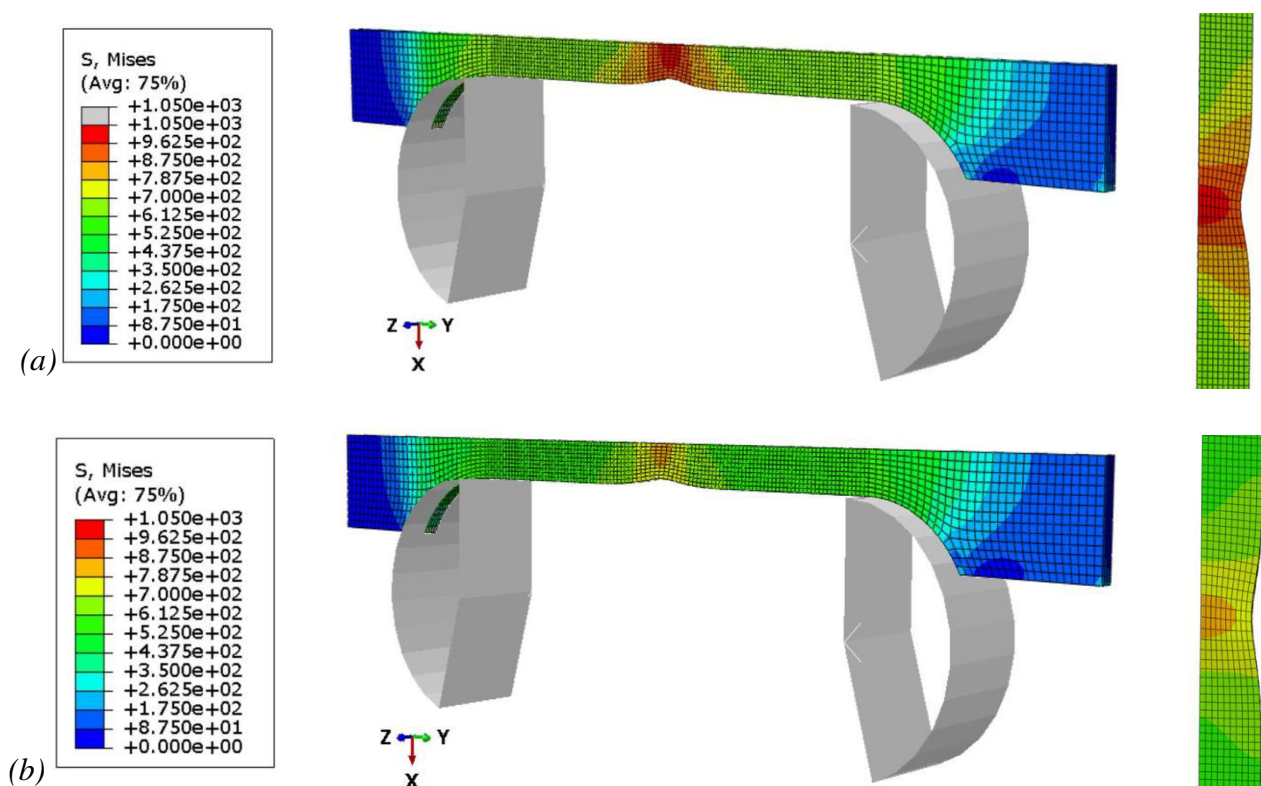
Uticaj veličine zrna na plastičnu deformaciju sitnozrnih materijala razmatran je u literaturi [309], gde je utvrđeno da smanjenje veličine zrna utiče na smanjenje plastičnosti materijala. Naime, vrlo mala zrna i velika granična površina zrna gledana po jedinici zapremine navode se kao faktori koji značajno utiču na smanjenu sposobnost plastične deformacije metalnih UFG materijala. Generalno, mogućnost da makroskopsko ponašanje tela bude linearno elastično, čak i ako materijal otkaže mehanizmom žilavog loma, razmatrano je u [310]. Upravo ovako ponašanje materijala, sa uočenim pojavom žilavog loma u ukupnom mehanizmu loma na prelomnim površinama, dobijeno je ispitivanjem UFG TNZ legure.



## 8.10. NUMERIČKI PRORAČUNI PONAŠANJA MATERIJALA NA BAZI TITANA IZLOŽENIH SPOLJAŠNJEM OPTEREĆENJU

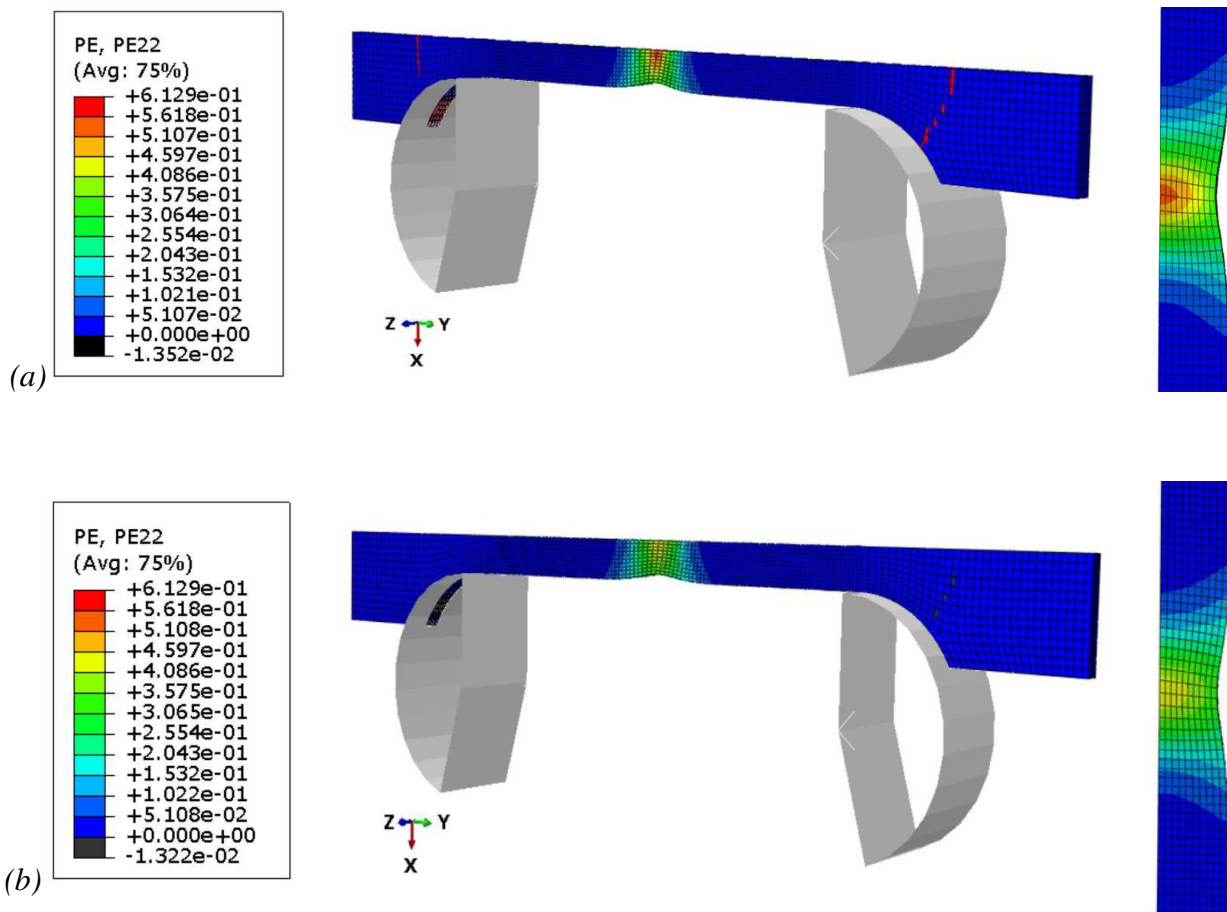
### 8.10.1. Numeričko ispitivanje zateznih svojstava Ti-13Nb-13Zr legure pre i posle elektrohemijske anodizacije

Slika 8.74 prikazuje polje ekvivalentnog von Misesovog napona na mikrozateznim epruvetama neanodizovane i anodizovane CG Ti-13Nb-13Zr legure, dok je na slici 8.75 predstavljena plastična deformacija, u trenutku kada je nominalna deformacija  $\varepsilon = 0,1$ . Kao što se može videti, polje ekvivalentnog von Misesovog napona kod obe legure pokazuje područje velikih vrednosti u predelu vrata, slika 8.74. Vrednosti napona su veće kod neanodizovane CG TNZ legure, što je u skladu sa izgledom krivih napon-deformacija.



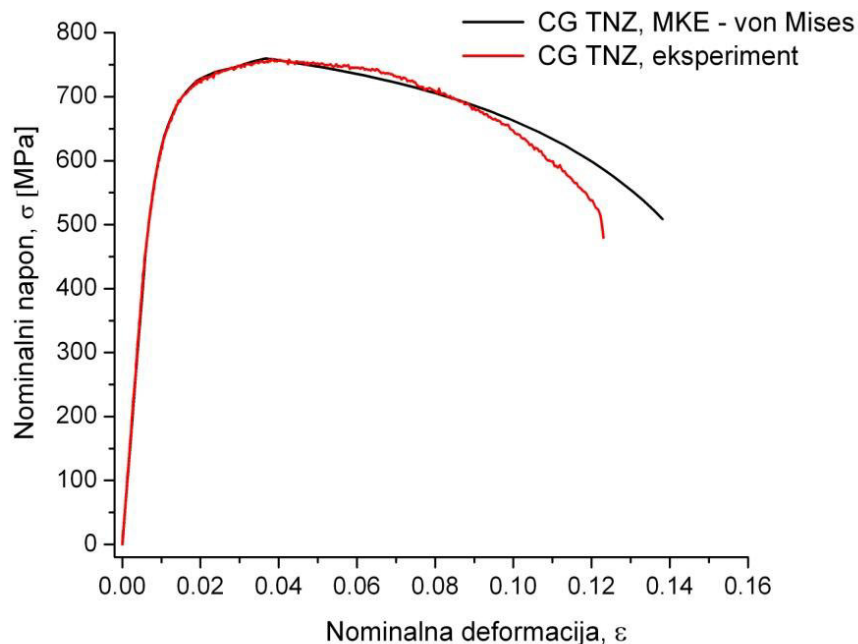
Slika 8.74 Polje ekvivalentnog von Misesovog napona neanodizovane (a) CG TNZ i (b) anodizovane CG TNZ legure pri  $\varepsilon = 0,1$

Takođe, na slici 8.75 se može videti da su visoke vrednosti plastičnih deformacija koncentrisane u predelu vrata kod legure i pre i nakon elektrohemijske anodizacije. Neanodizovana legura je pokazala znatno veće vrednosti plastične deformacije u predelu vrata u odnosu na anodizovanu leguru (kao i na prethodnoj slici raspodela je data za vrednost ukupne deformacije,  $\varepsilon = 0,1$ ).

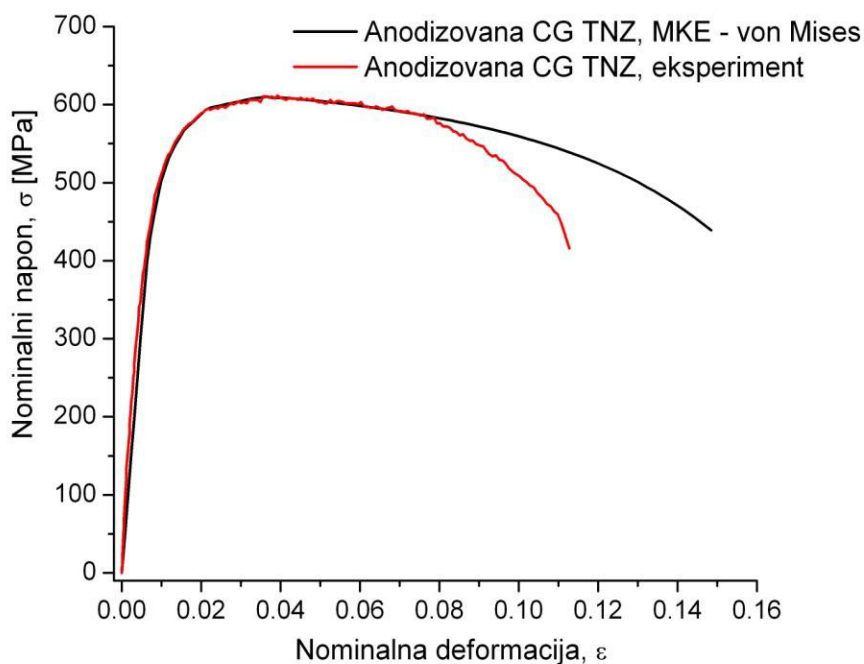


Slika 8.75 Polje plastične deformacije neanodizovane (a) CG TNZ i (b) anodizovane CG TNZ legure pri  $\varepsilon = 0,1$

Kriva nominalni napon - nominalna deformacija neanodizovane Ti-13Nb-13Zr legure dobijena primenom MKE prikazana je na slici 8.76 (a), zajedno sa eksperimentalnom krivom, dok su krive anodizovane Ti-13Nb-13Zr legure prikazane na slici 8.76 (b). Kao što je prethodno pomenuto, Bridgemanova korekcija ima značajan efekat za ovu geometriju i predviđaju se veće sile / naponi u delu krive između maksimalnog opterećenja i konačnog otkaza ako se ova korekcija ne uzme u obzir. Slika 8.76 pokazuje da je elastični deo krivih dobijenih pomoću MKE isti kao i za krive dobijene eksperimentalnim postupkom, što važi i za oblast plastičnog deformisanja sve do vrednosti deformacije od 8%. Pri visokim vrednostima deformacije razvoj oštećenja je značajan, što se u modelu ne uzima u obzir. Takođe, maksimalna deformacija u uzdužnom pravcu pri lomu može značajno varirati pri ispitivanju više epruveta izrađenih od istog materijala. Stoga će u nastavku biti razmotreno i deformisanje u ravni normalnoj na osu preseka, tj. suženje poprečnog preseka.



(a)

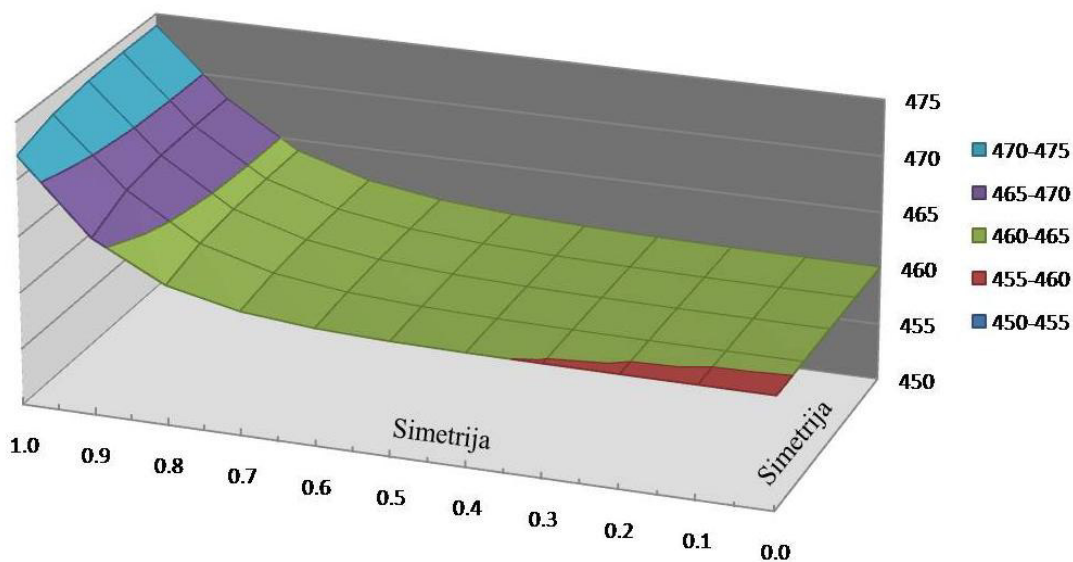


(b)

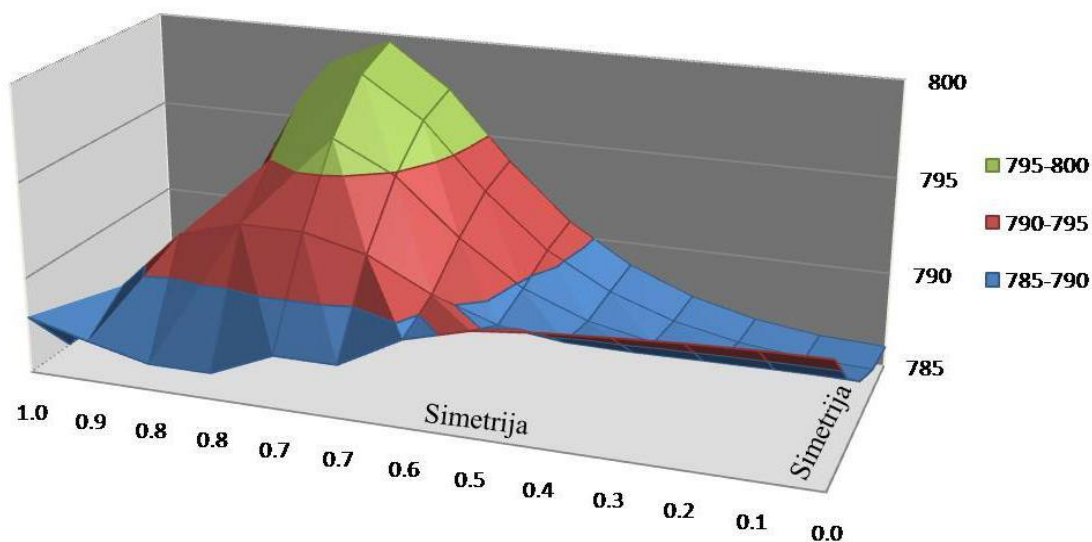
Slika 8.76 Poređenje krivih nominalni napon-nominalna deformacija dobijenih eksperimentalnim postupkom i primenom MKE za (a) neanodizovanu i (b) anodizovanu CG TNZ leguru

Imajući u vidu pravougaoni oblik poprečnog preseka ispitivane epruvete u nastavku je razmotreno kako ovaj oblik utiče na naponsko stanje poređenjem sa glatkom cilindričnom epruvetom, slika 8.77. Raspodela uzdužnog napona  $S_{22}$  po preseku mikrozatezne epruvete pre dostizanja napona tečenja prikazana je na slici 8.77 (a), a u plastičnoj oblasti pri dostizanju zatezne čvrstoće na slici 8.77 (b). Imajući u vidu da poprečni presek predstavlja četvrtinu uzorka, na dijagramu su označene ravni simetrije.

Može se zaključiti da je varijacija u vrednosti  $S_{22}$  manja od 3,5% u elastičnoj oblasti, a razlike postaju još manje u plastičnoj oblasti. Slične raspodele dobijene su i za glatku cilindričnu epruvetu, slika 8.78, pa se može zaključiti da oblik poprečnog preseka uzorka (pravougaoni) ne utiče značajno na raspodelu napona i dobijena svojstva materijala. U elastičnoj oblasti, vrednost napona dostiže maksimum na površini epruvete, a u plastičnoj oblasti u blizini površine. U ovom trenutku bitno je napomenuti i da je kod cilindrične epruvete prikazana promena u radijalnom pravcu, imajući u vidu osnu simetriju.

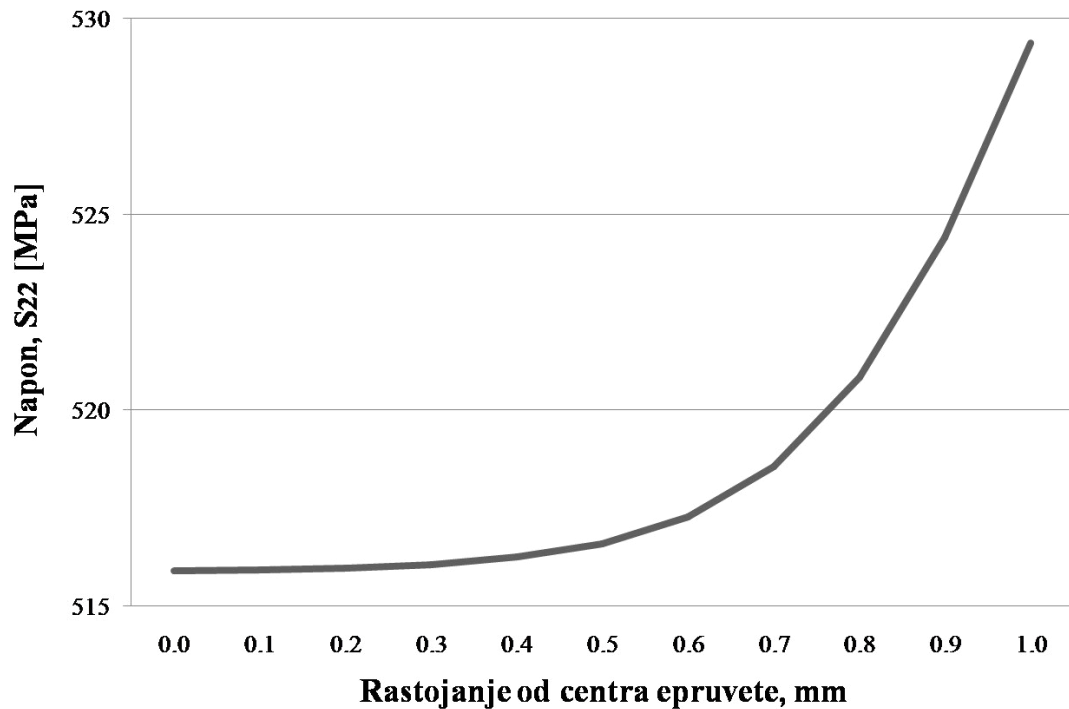


(a)

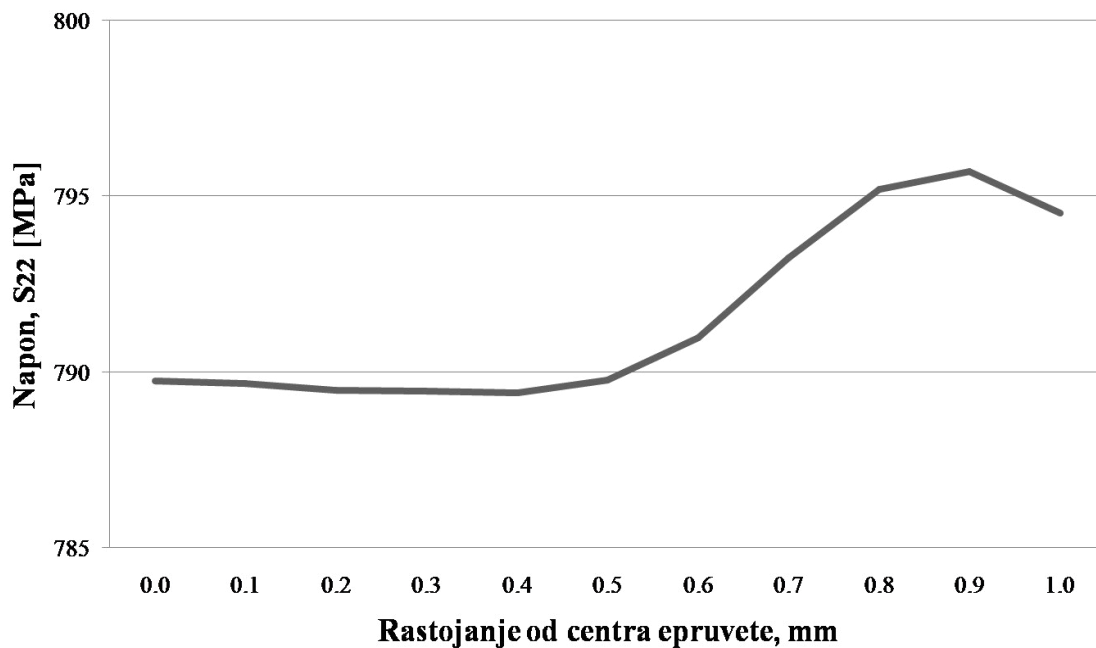


(b)

Slika 8.77 Raspodela uzdužnog napona,  $S_{22}$ , duž pravougaonog poprečnog preseka mikrozatezne epruvete (a) pre dostizanja napona tečenja i (b) pri postizanju najvećeg napona



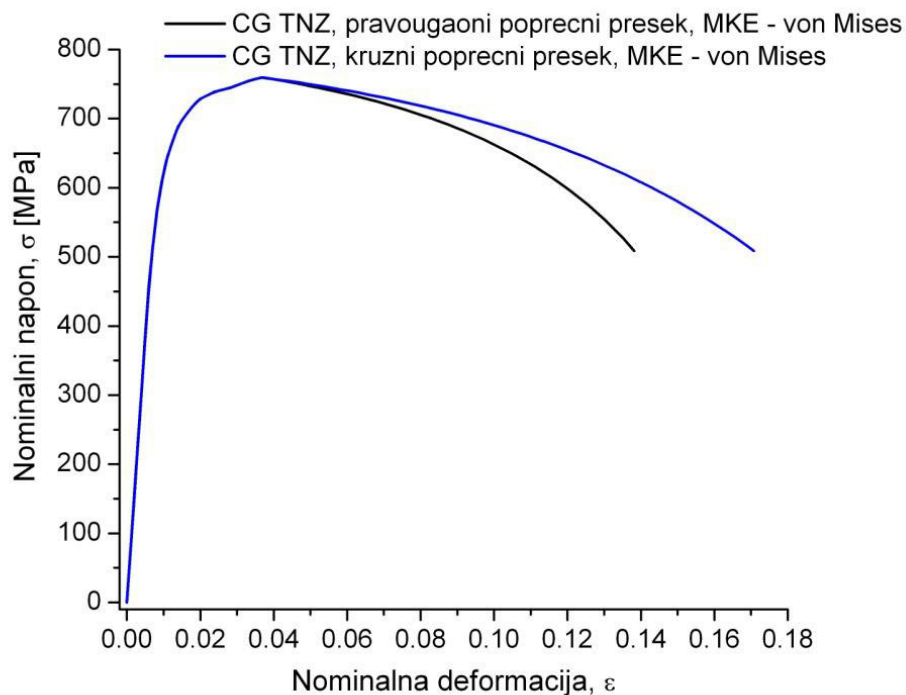
(a)



(b)

Slika 8.78 Raspodela uzdužnog napona,  $S_{22}$ , duž poluprečnika poprečnog preseka cilindrične epruvete (a) pre dostizanja napona tečenja i (b) pri postizanju najvećeg napona

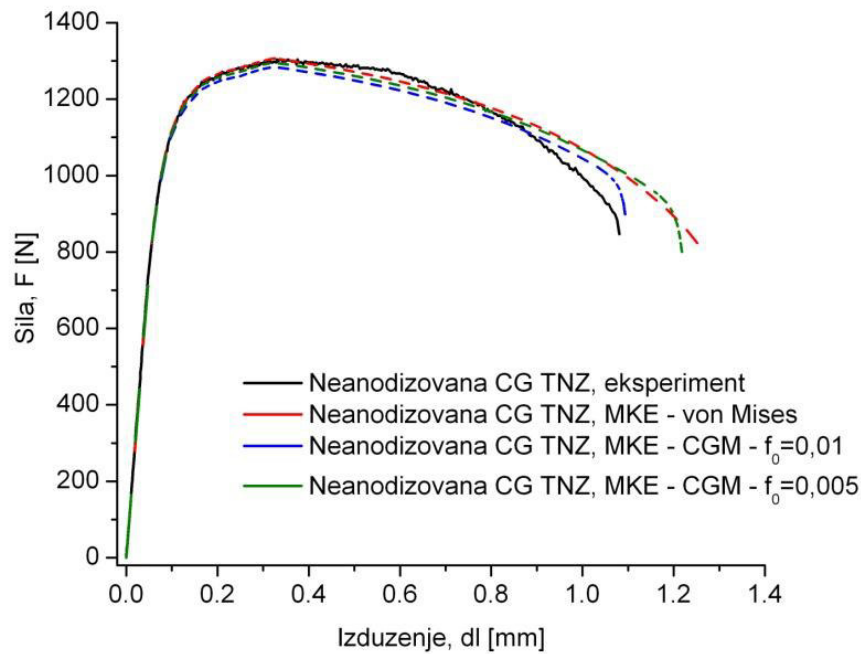
Na slici 8.79 prikazano je poređenje krivih nominalni napon - nominalna deformacija dobijenih primenom MKE kod mikrozateznih epruveta kružnog i pravougaonog poprečnog preseka. Nominalna deformacija pri lomu je veća za krive dobijene kod mikrozatezne epruvete kružnog poprečnog preseka.



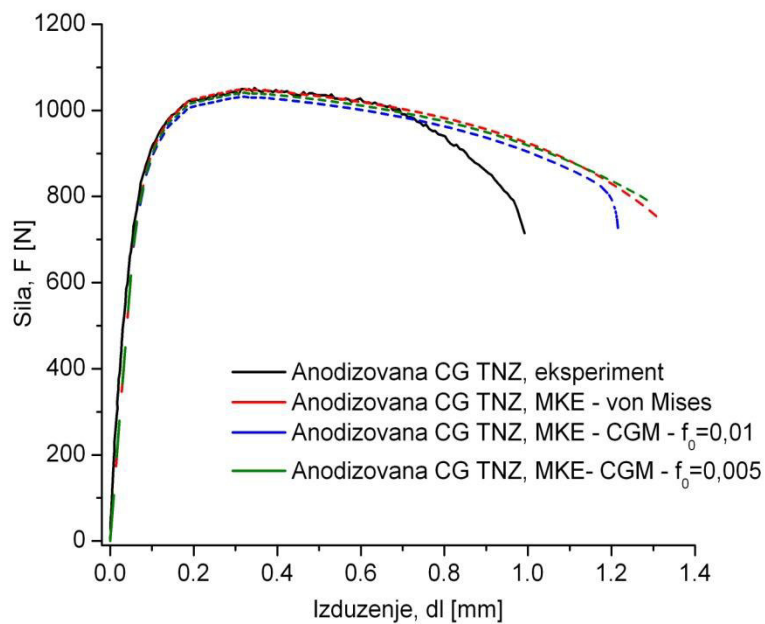
Slika 8.79 Poređenje krivih nominalni napon-nominalna deformacija dobijenih primenom MKE kod epruveta pravougaonog i kružnog poprečnog preseka

U rezultatima numeričkih proračuna MKE prikazanim na prethodnim slikama primenjen je von Misesov kriterijum plastičnog tečenja materijala. Ovaj kriterijum ne uzima u obzir razvoj oštećenja u materijalu i nagli pad nosivosti koji prethodi konačnom otkazu. Na slikama 8.80 i 8.81 predstavljene su krive sila - izduženje za neanodizovanu i anodizovanu CG TNZ leguru dobijene primenom kompletnog Gursonovog modela (CGM) [311], koji se ubraja u grupu mikromehaničkih modela, koji se koriste za modelovanje žilavog loma metalnih materijala [312]. Ovaj model za osnovu ima von Misesov kriterijum plastičnog tečenja, ali takođe sadrži parametar kojim se kvantifikuje oštećenje u materijalu. Ovaj parametar zove se zapreminski udeo šupljina ili poroznost, a mikromehanički modeli zasnovani na Gursonovom kriterijumu tečenja uzimaju u obzir mehanizam žilavog loma materijala koji se odvija kroz nastanak šupljina, njihov rast pod dejstvom opterećenja i spajanje koje prethodi konačnom otkazu.

Primena CGM zahteva veći broj parametara (ukupno 8), pri čemu su za većinu ovih parametara korišćene vrednosti koje su najčešće zastupljene u literaturi dok je vrednost početnog zapreminskog udela šupljina  $f_0$ , kao veličine koja po pravilu ima najveći uticaj na rezultate, varirana. Korišćene su dve početne vrednosti parametra oštećenja (zapreminskog udela šupljina): 0,01 i 0,005, a dato je i poređenje sa krivama dobijenim primenom MKE sa definisanim elasto-plastičnim ponašanjem materijala i eksperimentalnim rezultatima. Na prethodnim slikama videlo se da rezultati dobijeni primenom von Misesovog kriterijuma plastičnog tečenja ne predviđaju nagli pad nosivosti, što je u skladu sa činjenicom da ovaj kriterijum ne uključuje modelovanje razvoja oštećenja u materijalu. Primenom CGM predviđen je nagli pad nosivosti materijala, pri čemu je kod anodizovane legure predviđena deformacija pri lomu znatno veća od eksperimentalno određene. Kao što je i ranije spomenuto, mogući razlog većeg odstupanja numeričkih od eksperimentalnih rezultata kod anodizovane legure je rani otkaz površinskog sloja, što će biti tema detaljne analize u narednom periodu. Takođe, pri analizi uzdužne deformacije po pravilu postoji zavisnost od izbora početne merne dužina  $L_0$ ; stoga, biće prikazano i poređenje rezultata u odnosu na smanjenje debljine epruvete  $dt$ .

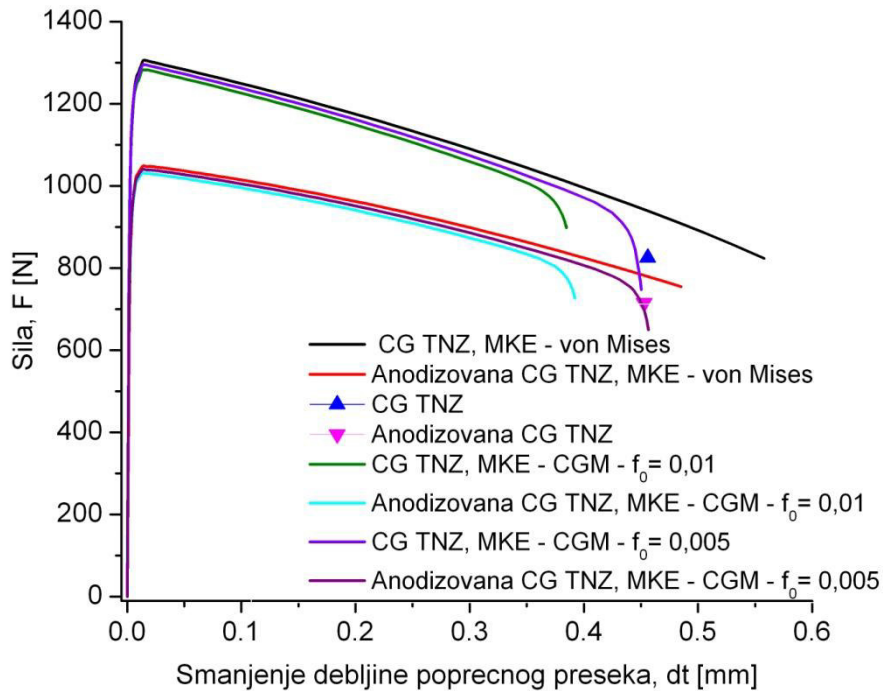


Slika 8.80 Krive sila- izduženje za neanodizovanu CG TNZ leguru dobijene primenom kompletnog Gursonovog modela



Slika 8.81 Krive sila – izduženje za anodizovanu CG TNZ leguru dobijene primenom kompletnog Gursonovog modela

Razmotreno je i smanjenje debljine poprečnog preseka na mestu vrata, pa je na slici 8.82 prikazana zavisnost sile od ove veličine. Vidi se da CGM za početnu vrednost parametra oštećenja 0,005 predviđa otkaz pri odgovarajućoj vrednosti smanjenja debljine. Smanjenje debljine je jednoznačna vrednost, za razliku od izduženja, koje zavisi od izabrane merne dužine, tako da se ovaj dijagram u stvari može iskoristiti za određivanje odgovarajuće vrednosti  $f_0$  (kalibraciju), što je 0,005 za oba razmatrana materijala.

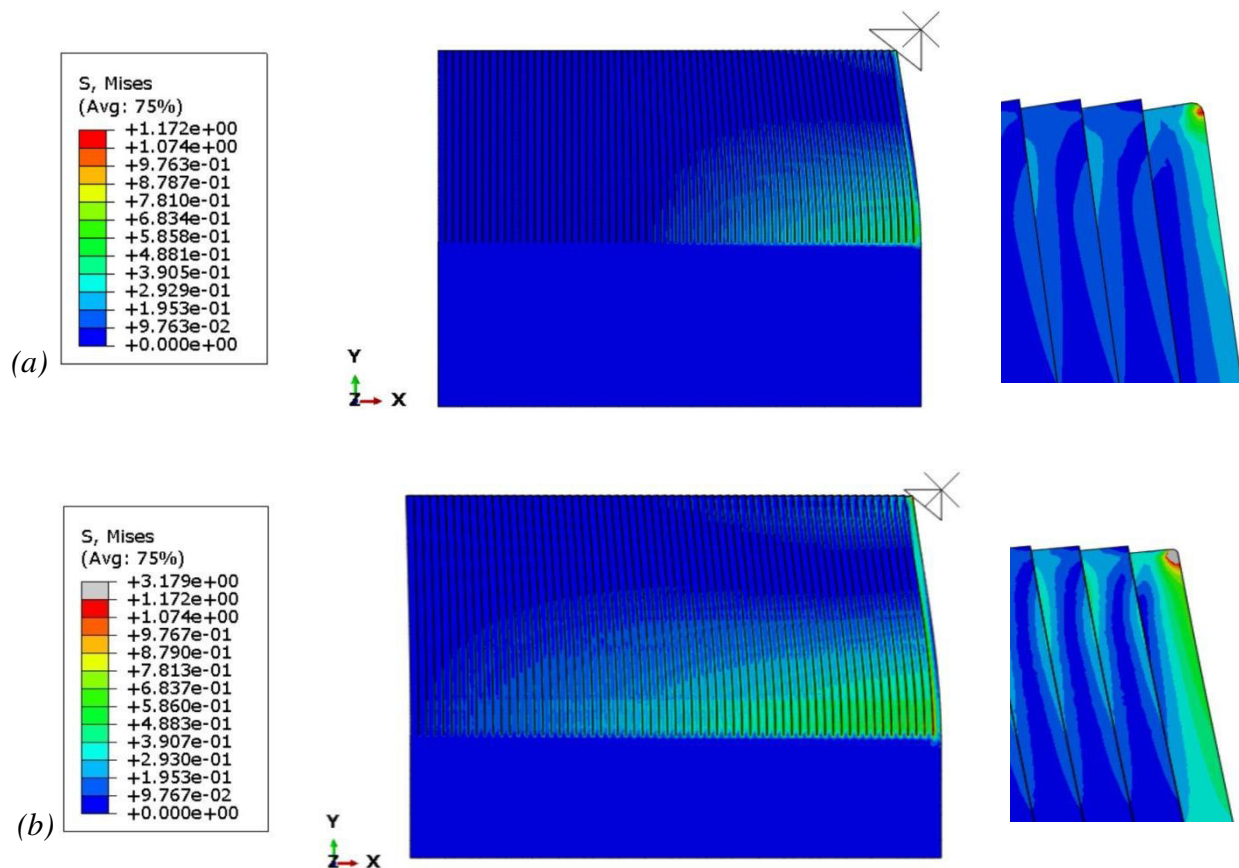


Slika 8.82 Kriva sila – smanjenje debljine za neanodizovanu i anodizovanu CG TNZ leguru dobijenu primenom kompletnog Gursonovog modela



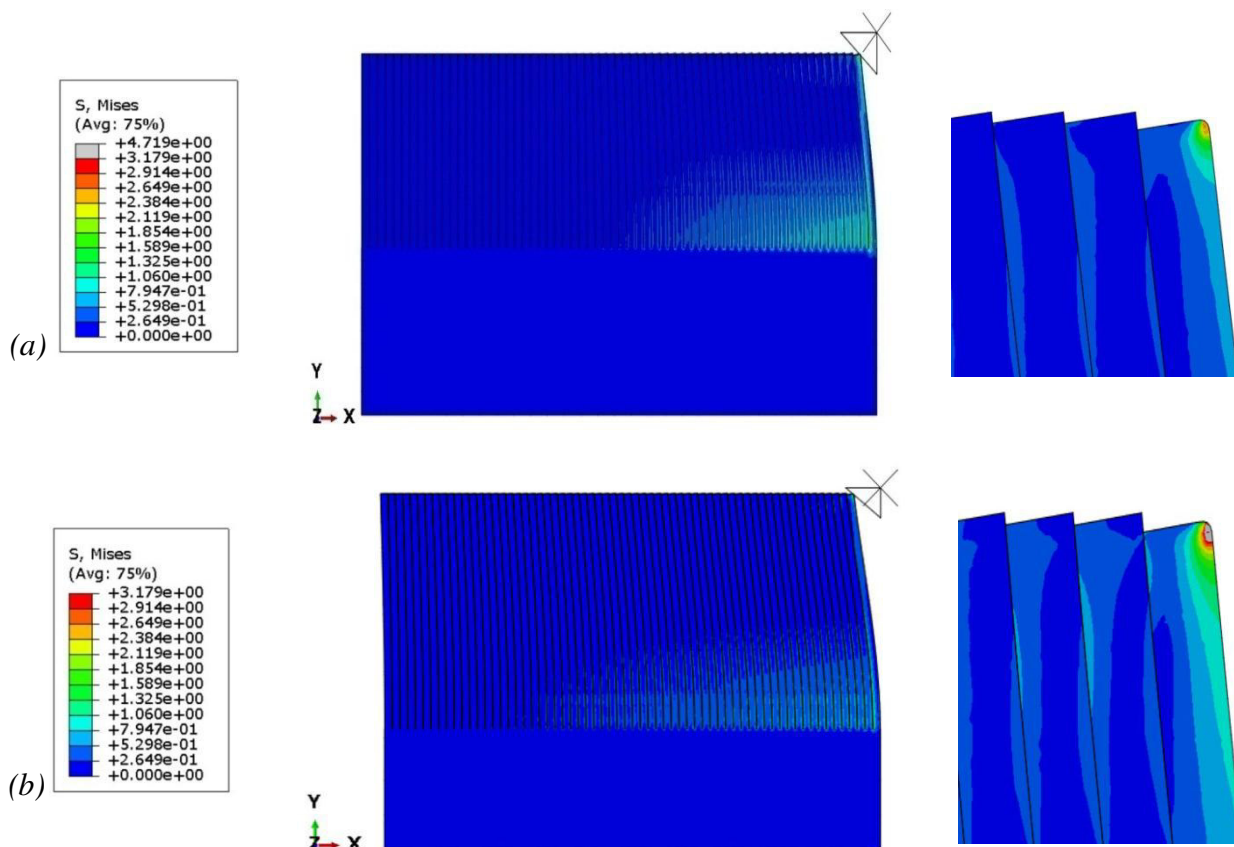
### 8.10.2. Numeričko ispitivanje anodizovane sitnozrne Ti-13Nb-13Zr legure izložene nanoindentaciji

Slika 8.83 prikazuje polje ekvivalentnog von Misesovog napona za UFG TNZ leguru anodizovanu nakon 60 i 90 minuta i izloženu nanoindentaciji. Kada se pogleda prikaz polja ekvivalentnog von Misesovog napona vidi se da se velike vrednosti napona javljaju na vrhu prve nanotube, na dnu nanotuba, kao i u prostoru između nanotuba, slika 8.83.



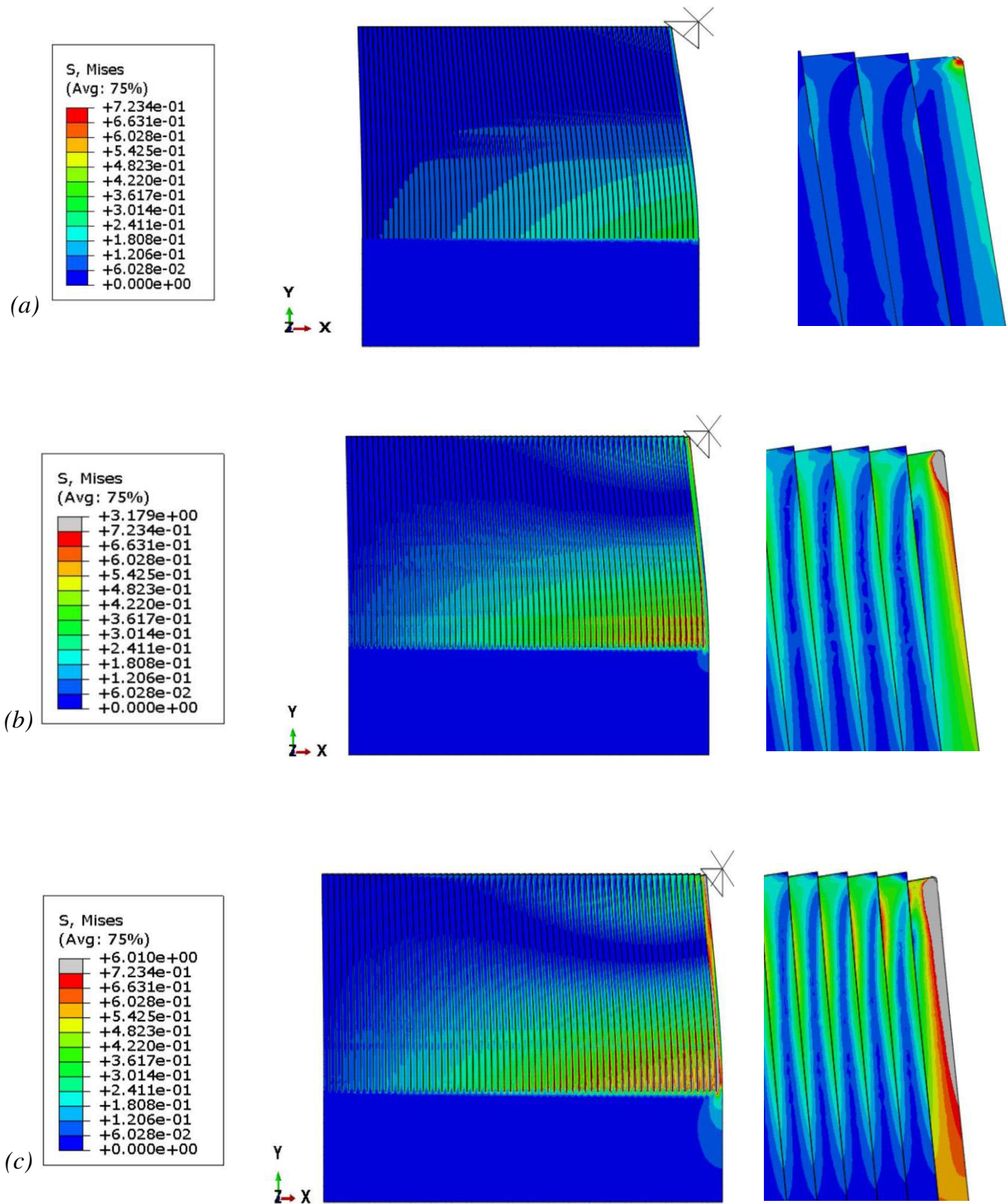
Slika 8.83 Polje ekvivalentnog von Misesovog napona UFG TNZ legure anodizovane nakon (a) 60 i (b) 90 minuta, izložene nanoindentaciji

Slika 8.84 predstavlja polje ekvivalentnog von Misesovog napona modela kod kojih je dužina nanotuba, a samim tim i dubina utiskivanja, varirana. Dužina nanotuba je iznosila 1630 nm i 2740 nm, dok je dubina utiskivanja iznosila 163 nm i 274 nm, što predstavlja 10% dužine nanotuba. Na osnovu polja ekvivalentnog Von Misesovog napona može se uočiti da vrednost dužine nanotuba ima uticaja na vrednost napona i to tako što sa povećanjem dužine nanotuba, odnosno dubine utiskivanja, dolazi do opadanja vrednosti napona. Međutim, ta razlika nije velika, jer se dubina utiskivanja definiše u odnosu na dužinu nanotuba, tj. iznosi 10% dužine nanotuba, kao što je ranije navedeno.



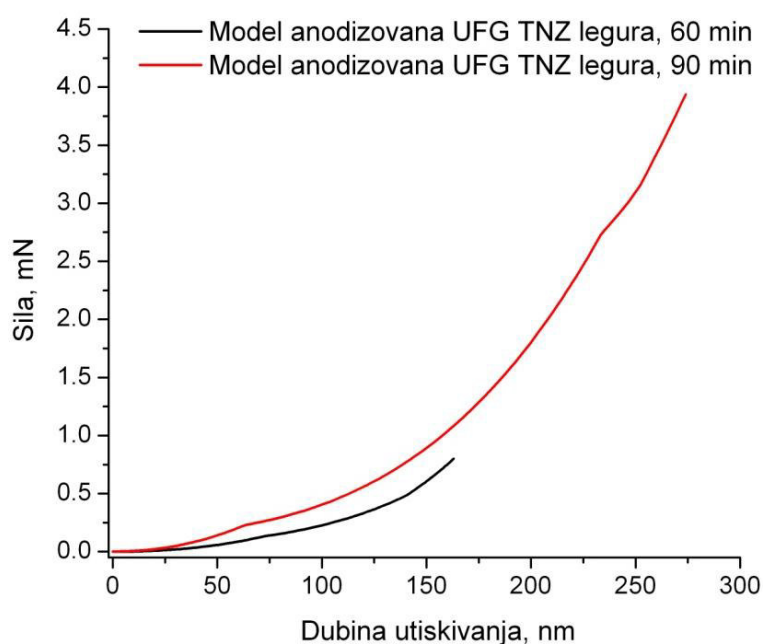
Slika 8.84 Polje ekvivalentnog von Misesovog napona za modele sa dužinom nanotuba od (a) 1630 nm i (b) 2740 nm, prečnikom od 90 nm, debljinom zida nanotuba od 20 nm i razmakom između nanotuba od 5 nm

Slika 8.85 prikazuje polje ekvivalentnog von Misesovog napona na modelu čija je dužina nanotuba 2740 nm, a prečnik nanotuba je variran tako da njegove vrednosti iznose 60, 90 i 117 nm. Prikaz polja ekvivalentnog von Misesovog napona ukazuje da se na modelu sa prečnikom od 60 nm najveće vrednosti napona javljaju na vrhu prve nanotube i u donjem delu nanotubularnog oksidnog sloja, slika 8.85 (a). Kada se pogleda prikaz polja ekvivalentnog von Misesovog napona za model sa prečnikom nanotuba od 90 nm najveće vrednosti napona javljaju se na vrhu prve nanotube u prostoru između nanotuba, kao i na samom zidu nanotuba, s tim da se polje visokih vrednosti napona smanjuje na zidu nanotuba sa udaljavanjem od nanoindentera, slika 8.85 (b). Polje ekvivalentnog von Misesovog napona kod modela sa prečnikom nanotuba od 117 nm je isto kao kod modela sa prečnikom nanotuba od 90 nm, s tim da je polje visokih vrednosti napona na većoj površini prve nanotube, slika 8.85 (c). Takođe, na osnovu polja ekvivalentnog von Misesovog napona može se videti da prečnik nanotuba ima uticaja na vrednost napona, i to tako što sa povećanjem vrednosti prečnika nanotuba dolazi i do povećanja von Misesovog napona, za istu dužinu nanotuba. Takođe, oblast u kojoj se javljaju visoke vrednosti napona raste sa povećanjem prečnika nanotube.



Slika 8.85 Polje ekvivalentnog von Misesovog napona za modele sa dužinom nanotuba od 2740 nm i prečnikom od (a) 60 nm i (b) 90 nm i (c) 117 nm, izloženi nanoindentaciji

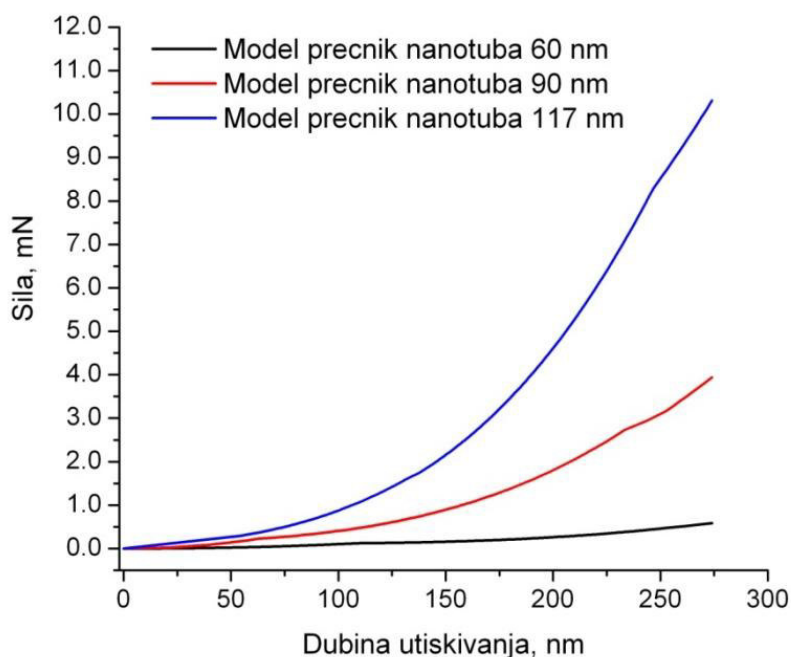
Na slikama 8.86-8.90 prikazan je uticaj morfologije modifikovane površine i dimenzija nanotuba na vrednost sile proračunate tokom nanoindentacije primenom MKE pri čemu nije razmatrano oštećenje nanotuba, tj. ponašanje materijala je razmatrano kao linearno elastično. Maksimalna sila dobijena za model sa nanotubama dužine 1630 nm i prečnikom od 50 nm je manja za red veličine od modela sa dužinom nanotuba od 2740 nm i prečnikom od 90 nm. Ovi rezultati pokazuju da produženje vremena anodizacije od 60 na 90 minuta, koje dovodi i do povećanja dužine nanotuba i prečnika nanotuba, dovodi i do povećanja maksimalne sile koja deluje na model tokom simuliranja nanoindentacije. Takođe, rezultati testa nanoindentacije, prikazani u poglavlju 8.8, pokazali su da povećanje vremena anodizacije dovodi do povećanja maksimalne sile tokom nanoindentacije. Međutim, treba imati u vidu da se kod ove dve morfologije nanotuba, dobijene nakon 60 i 90 minuta anodizacije, razlikuju i prečnik i poprečni presek nanotuba. Obe ove veličine utiču na vrednost maksimalne sile tako da se samo na osnovu poređenja ovih modela ne može odrediti izolovani uticaj dužine ili prečnika nanotuba.



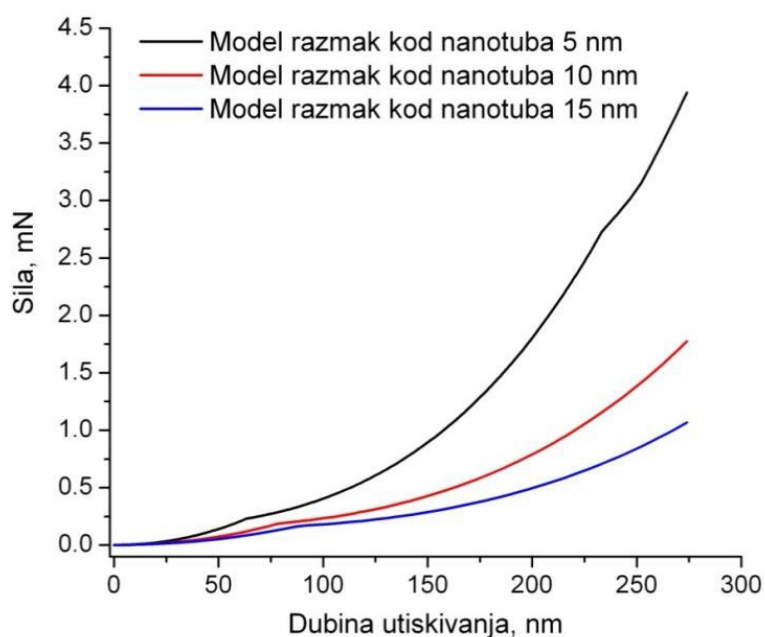
Slika 8.86 Zavisnost sile od morfologije nanostrukturne modifikovane površine za modele koji su formirani na osnovu SEM analize

Kao što je ranije navedeno, poređenjem modela sa morfologijom nanostrukturnih oksidnih slojeva dobijenih nakon anodizacije u trajanju od 60 i 90 minuta ne može se odrediti izolovani uticaj dužine ili poprečnog preseka nanotuba na vrednost sile. Stoga, razmotreni su modeli kod kojih je dužina nanotuba konstantna (2740 nm), a prečnik nanotuba je variran.

Na slici 8.87 prikazan je uticaj prečnika nanotuba na silu tokom nanoindentacije. Može se uočiti da se sa povećanjem prečnika nanotuba sa 60 nm na 90 nm i sila povećala za red veličine i ima vrednost od 3,9 mN, dok je sa povećanjem prečnika nanotuba na vrednost od 117 nm došlo do daljeg povećanja maksimalne sile tokom nanoindentacije. Na slici 8.88 prikazana je zavisnost sile ostvarene tokom nanoindentacije od vrednosti razmaka između nanotuba kod modela sa istim prečnikom i dužinom nanotuba. Na osnovu dijagrama može se uvideti da povećanje razmaka između nanotuba dovodi do smanjenja sile tokom utiskivanja nanoindentera. MKE proračun je pokazao da se maksimalna sila smanjila četiri puta pri povećanju razmaka između nanotuba sa 5 nm na 10 nm, dok je pri povećanju razmaka između nanotuba sa 10 nm na 15 nm došlo do pada maksimalne sile sa 1,7 mN na 1,06 mN.



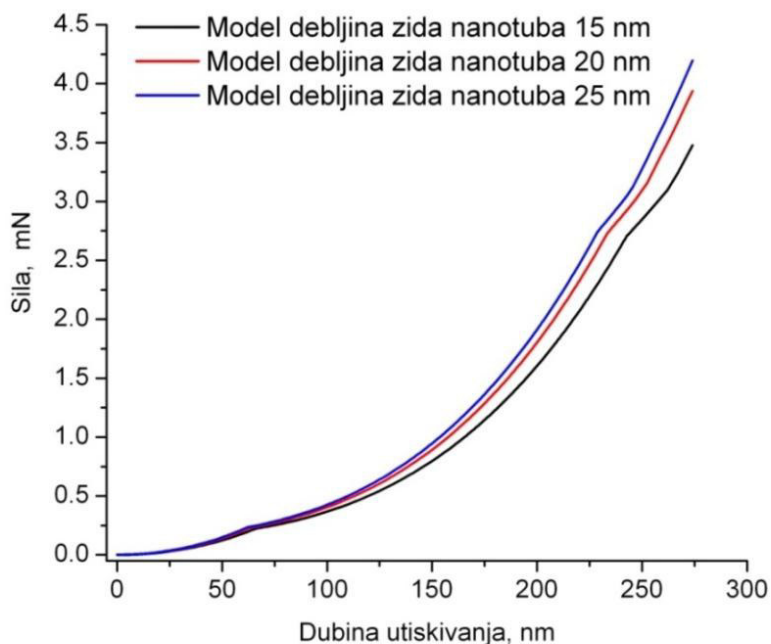
Slika 8.87 Zavisnost sile od prečnika nanotuba



Slika 8.88 Zavisnost sile od razmaka između nanotuba

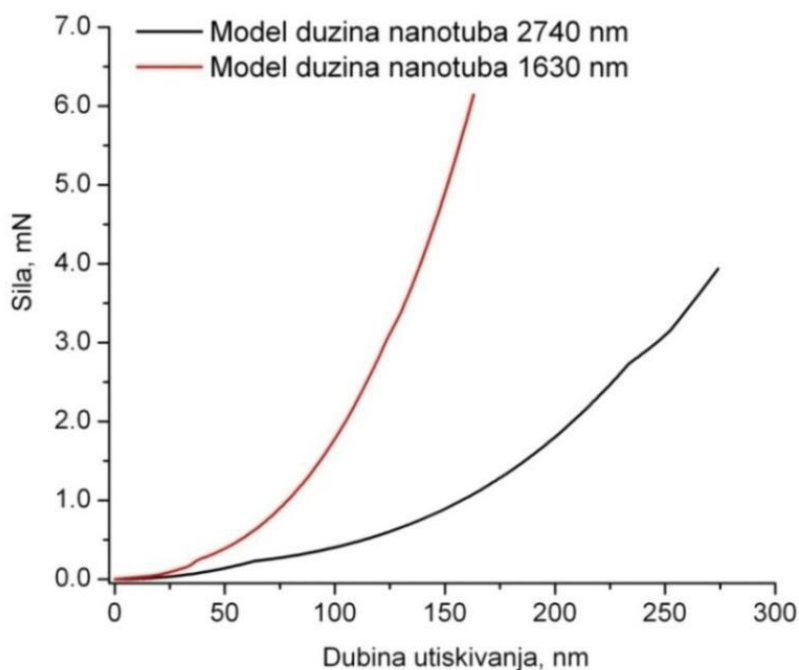
Na prethodnim dijagramima dobijena je izražena zavisnost sile od prečnika nanotuba i razmaka između njih. Međutim, kako je na SEM mikrofotografijama uočena razlika i u debljini zida nanotuba, analiziran je uticaj i ove dimenzije. Na slici 8.89 prikazan je uticaj vrednosti debljine zida nanotuba na silu ostvarenu tokom nanoindentacije kod modela sa istim prečnikom i dužinom nanotuba. Iz ostvarenih rezultata je očigledno da povećanje debljine zida nanotuba dovodi do neznatnog smanjenja sile tokom nanoindentacije, tj. znatna razlika u debljini zida nije dovela do veće promene sile.

Sa slike 8.89 može se videti da se povećanjem debljine zida nanotuba sa 15 nm na 20 nm maksimalna sila povećala za 0,462 mN, dok se sa povećanjem debljine zida od 20 nm na 25 nm maksimalna sila povećala za 0,257 mN.



Slika 8.89 Zavisnost sile od debljine zida nanotuba

Konačno, na slici 8.90 prikazan je uticaj vrednosti dužine nanotuba na silu ostvarenu tokom nanoindentacije kod modela sa istim prečnikom, razmakom između nanotuba i debljinom zida nanotuba. Povećanje dužine nanotuba, a samim tim i povećanje dubine utiskivanja koja iznosi 10% dužine nanotuba, dovodi do smanjenja maksimalne sile tokom nanoindentacije.



Slika 8.90 Zavisnost sile od dužine nanotuba

Na osnovu numeričkih proračuna primenom MKE može se ustanoviti da na silu tokom postupka nanoindentacije mogu uticati različiti morfološki parametri nanostrukturne modifikovane površine na sledeći način:

- Veći prečnik nanotuba za iste uslove nanoindentacije dovodi do povećanja vrednosti maksimalne sile.
- Povećanje razmaka između nanotuba, tj. smanjenje koncentracije nanotuba na definisanoj površini dovodi do smanjenja vrednosti maksimalne sile koja se ostvaruje pri nanoindentaciji.
- Povećanje dužine nanotuba dovodi do smanjenja vrednosti maksimalne sile koja se ostvaruje pri nanoindentaciji (dubina utiskivanja je 10% dužine nanotuba).
- Povećanje debljine zida dovodi do povećanja maksimalne sile tokom nanoindentacije. Međutim, u poređenju sa drugim analiziranim morfološkim parametrima vrednost debljine zida ima najmanji uticaj.

Treba imati u vidu da rezultati prikazani u ovom poglavlju predstavljaju linearno elastični odgovor materijala, tj. određen je uticaj morfologije nanostrukturnog sloja na otpornost prema spoljašnjem opterećenju, kao što je to slučaj pri utiskivanju nanoindentera. Dalji rad u ovoj oblasti će uključiti analizu razvoja oštećenja u nanostrukturnom oksidnom sloju, tj. loma nanotuba.

## 9. ZAKLJUČCI

Istraživanja urađena u okviru ove doktorske disertacije trebalo bi da omoguće bolje razumevanje ponašanja implantnih metalnih materijala na bazi titana krupnozrne i sitnozrne mikrostrukture nakon površinske nanostrukturne modifikacije, u uslovima ljudskog organizma. Rezultati pokazuju da se primenom površinske nanostrukturne modifikacije dobijaju novi implantni materijali poboljšanih bioloških, fizičkih i mehaničkih svojstava, što predstavlja značajan napredak u razvoju metalnih biomaterijala. Ispitivanja metalnih biomaterijala na bazi titana nakon UVP postupka i nakon površinske nanostrukturne modifikacije dala su značajan naučni doprinos koji se ogleda u sledećim zaključcima:

1. Biomedicinski materijali na bazi titana ispitivani su u početnom stanju i nakon što su podvrgnuti UVP postupku. Zaključeno je da UVP postupak dovodi do progresivne transformacije početne strukture u novu sitnozrnu strukturu sa veličinom zrna od nekoliko stotina nanometara. SEM analiza je pokazala da je mikrostruktura CG TNZ legure sačinjena od  $\alpha$  i  $\beta$  faze, dok je TEM analiza legure nakon UVP postupka prerade pokazala da se u strukturi UFG TNZ legure ne mogu jasno uočiti acikularna martenzitna  $\alpha$  i  $\beta$  faza usled pojave zamućene perspektive, kao efekata prisustva unutrašnjih napona povezanih sa neuravnoteženim stanjem granica zrna u materijalima izloženih intenzivnim plastičnim deformacijama. Selektivnom difrakcionom analizom tokom TEM analize i XRD ispitivanja CG i UFG legure pokazano je da je primena UVP postupka dovela do fazne transformacije i stvaranja  $\omega$  faze, koja je razlog povećanja vrednosti mikrotvrdoće i modula elastičnosti legure nakon intenzivne plastične deformacije. Takođe, zaključeno je da je usled odabranih odgovarajućih parametara UVP postupka došlo do razvoja homogene sitnozrne strukture u području u blizini centra i ivice uzorka oblika diska.
2. Mikrotvrdoća Ti-13Nb-13Zr i cpTi uzoraka značajno se povećala nakon UVP postupka. Kod Ti-13Nb-13Zr legure vrednost mikrotvrdoće se povećala od 259,73 HV do 350,34 HV, dok se kod cpTi mikrotvrdoća povećala od 181,2 HV do 351,76 HV. Zaključeno je da se uzorci dobijeni UVP postupkom sa 5 rotacija karakterišu nižom vrednošću mikrotvrdoće u sredini, za razliku od ostalih delova uzoraka. Za uzorke sitnozrnih materijala dobijene vrednosti mikrotvrdoće, izvan uskog područja oko centra diska i oko jedne ivice diska, pokazuju varijacije u vrednosti od tačke do tačke merenja, na nivou od  $\pm 16$  HV uz niske vrednosti standardne devijacije. Međutim, vrednosti mikrotvrdoće merene duž drugog prečnika diska, normalnog u odnosu na pravac prvog merenja, pokazale su da se vrednost mikrotvrdoće UFG materijala povećala od centra prema ivicama uzorka, ali je razlika od tačke do tačke merenja bila zanemarljiva. Dakle, zaključeno je da je usled odabira odgovarajućih parametara UVP postupka došlo do postizanja adekvatno homogene mikrostrukture, osim u uskom području oko centra i oko jedne ivice diska, koji nisu korišćeni tokom eksperimentalnog postupka u doktorskoj disertaciji.
3. Postupak elektrohemijske anodizacije uspešno je doveo do formiranja nanostrukturnih oksidnih slojeva na površinama UFG cpTi, CG TNZ i UFG TNZ u elektrolitu ortofosforne kiseline sa prisustvom  $F^-$  jona tokom različitog vremena. SEM mikrofotografije UFG cpTi nakon površinske nanostrukturne modifikacije su pokazale da je postupak elektrohemijske anodizacije u trajanju od 60 minuta doveo do formiranja nanotubularnog oksidnog sloja, sa nanotubama koje su imale srednju vrednost prečnika od 100 nm, dok je srednja vrednost debljine zida nanotuba bila 30 nm. Suprotno tome,



postupak elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30, 90 i 120 minuta nije doveo do stvaranja nanotubularnog oksidnog sloja, ali jeste do modifikacije površine UFG cpTi. Postupak elektrohemijske anodizacije, na površini CG TNZ i UFG TNZ legure u trajanju od 90 i 120 minuta doveo je do stvaranja nanotubularnog oksidnog sloja, dok su nasumično formirani oksidni sloj i nanoporozni oksidni sloj formirani nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 30 i 60 minuta. Rezultati su pokazali da oksidni sloj formiran na površini različitih materijala na bazi titana pokazuje različitu strukturu i morfologiju u pogledu postojećih faza materijala, debljine, veličine i oblika nanotuba. Prečnik formiranih nanotuba povećavao se sa produženjem vremena elektrohemijske anodizacije, dok se debljina zida nanotuba smanjivala, pri čemu je duže vreme elektrohemijske anodizacije dovelo je i do stvaranja homogene morfologije nanotubularnog oksidnog sloja kod legure i u krupnozrnom i u sitnozrnom stanju.

4. Zaključeno je da nanotube pokazuju bimodalno svojstvo prečnika u opsegu od 35 do 130 nm za CG TNZ i UFG TNZ leguru. Bimodalna veličina prečnika nanotuba pripisuje se razlikama u brzini rasta i brzini rastvaranja svake nanotube pojedinačno, ali može biti uslovljena i dvofaznom strukturom, koja se ogleda u prisustvu  $\alpha'$  i  $\beta$  faza u mikrostrukturi legure. Posmatrano u odnosu na mikrostrukturu legure, razlika u dimenzijama nanotuba je veća na površini krupnozrne legure nego na površini sitnozrne legure. Ovakvi rezultati potvrđuju mogućnost upotrebe UVP postupka za dobijanje materijala na čijoj površini se može obrazovati adekvatno homogeni nanotubularni oksidni sloj. Ono što se može zaključiti analizom dimenzija nanotuba i morfologije nanostrukturnog oksidnog sloja jeste da je UFG TNZ legura podložnija elektrohemijskoj anodizaciji pri čemu se za iste uslove postupka dobijaju nanotube neznatno većih dimenzija i sa homogenijom morfologijom u odnosu na nanotube formirane na površini CG TNZ legure. Postignuti rezultati ukazuju na to da UVP postupak, pre svega, ima uticaj na brzinu stvaranja nanotubularnog oksidnog sloja i na njegovu homogenost tokom postupka anodizacije. Pored toga uočljiv je neznatni uticaj UVP postupka na uspešnost procesa anodizacije i postizanje ujednačene raspodele dimenzija nanotuba, kako u smislu prečnika tako i debljine zida nanotuba. Takođe, zaključeno je da je srednja vrednost dužine nanotuba veća kod materijala podvrgnutih UVP postupku, što ukazuje da smanjenje veličine zrna mikrostrukture dovodi do povećanja dužine nanotuba. Na osnovu svega navedenog, može se zaključiti da su istraživanja dovela do razvoja novih sitnozrnih metalnih biomaterijala sa elektrohemijski modifikovanom površinom, pri čemu je tokom istraživanja određen i uticaj UVP postupka na morfologiju nanostrukturno modifikovane površine formirane tokom procesa elektrohemijske anodizacije.
5. Dve karakteristike površine materijala su se pokazale kao najvažnije u samoj reakciji okolnog tkiva i implantnog materijala i to su: topografija površine i hemijski sastav površine. Elektrohemijska anodizacija materijala na bazi titana rezultirala je stvaranjem grube topografije površine. Stvaranjem nanoporoznog i nanotubularnog oksidnog sloja došlo je i do povećanja hrapavosti površine u odnosu na materijale sa nemodifikovanim površinama. Vrednost hrapavosti površine se kretala od 16,62 nm do 35,01 nm i povećavala se sa produženjem trajanja elektrohemijske anodizacije, kao rezultat povećanja veličine i broja nanotuba. Takođe, hrapavost površine se povećavala sa produženjem vremena elektrohemijske anodizacije sa 30 na 60 minuta, dok pri produženju vremena elektrohemijske anodizacije do 120 minuta nema značajnih promena u hrapavosti. Vrednost hrapavosti je bila veća za UFG TNZ nego za CG TNZ, pri istim uslovima elektrohemijske anodizacije. Hemijski sastav modifikovane površine analiziran primenom EDS metode je pokazao prisustvo svih legirajućih elemenata i kiseonika.

6. Elektrohemijska ispitivanja su pokazala da nakon površinske nanostrukturne modifikacije materijala na bazi titana dolazi do povećavanja korozione otpornosti u rastvoru veštačke pljuvačke pH vrednosti 5,5. Komercijalno čist titan sitnozrne strukture je pokazao sličnu korozionu otpornost u kiselom rastvoru veštačke pljuvačke pre i posle elektrohemijske anodizacije. Anodizovana CG TNZ i UFG TNZ legura pokazuju značajno povećanje korozione stabilnosti u odnosu na svoje neanodizovane parove. Formiranje nanostrukturnog oksidnog sloja na površini UFG TNZ i CG TNZ legure anodizacijom u trajanju od 60 i 90 minuta poboljšava otpornost prema koroziji, a bolja stabilnost prema koroziji postignuta je pri dužem vremenu elektrohemijske anodizacije. Pri tome se UFG TNZ legura, usled pojave homogenog nanotubularnog oksidnog sloja formiranog nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta, odlikuje najvećom korozionom otpornošću u odnosu na druge ispitivane materijale. Takođe, zaključeno je da se kod anodizovane legure pojavljuju dve pasivne oblasti, dok su pasivne gustine struje korozije za dva reda veličine manje kod anodizovane legure nego kod neanodizovane legure. Prvo pasivno područje pokriva široki raspon potencijala od preko 1 V, a zatim dolazi do pojave sekundarne pasivacije sa potencijalom od 1,7 V. Zaključeno je da se prva pasivna oblast pojavljuje kao posledica efikasnog blokiranja površine legure pomoću nanostrukturnog oksidnog sloja, dok do sekundarne pasivacije dolazi usled stvaranja kompaktnog oksidnog sloja na granici faza između supstrata i nanostrukturnog oksidnog sloja.
7. Ispitivanja korozione stabilnosti u Ringerovom rastvoru pH vrednosti 5,5 pokazala su da je došlo do njenog pada kod svih ispitivanih materijala u odnosu na korozionu stabilnost u rastvoru veštačke pljuvačke. Međutim, površinska nanostrukturna modifikacija UFG cpTi i CG TNZ postignuta anodizacijom u trajanju od 90 minuta dovela je do povećanja korozione otpornosti u odnosu na materijale sa nemodifikovanom površinom. Sa druge strane, formiranje nanostrukturnog oksidnog sloja na površini UFG TNZ legure nakon anodizacije u trajanju od 90 minuta dovodi do pada otpornosti prema koroziji, a anodizovana UFG TNZ legura pokazuje vrednost gustine struje korozije koja je više od dva puta veća nego u slučaju neanodizovane UFG TNZ legure. Posmatrajući sveobuhvatna ispitivanja korozione stabilnosti materijala na bazi titana izvedena u okviru ove doktorske disertacije može se zaključiti da niske vrednosti gustine struje korozije koje su uočene za sve ispitane neanodizovane i anodizovane materijale na bazi titana, veličine manje od  $10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ , ukazuju na izuzetnu stabilnost prema koroziji i veću izdržljivost implanta izrađenih od ovih materijala u agresivnom okruženju.
8. Mogućnost implantacije površinski nanostrukturno modifikovanih materijala na bazi titana u ljudski organizam ispitivana je primenom testa citotoksičnosti i vizualizacije i ispitivanja adhezije ćelija na površini ispitivanih materijala. Rezultati ADT i MTT testova su pokazali da i CG TNZ i UFG TNZ i pre i nakon površinske nanostrukturne modifikacije u trajanju od 90 minuta nije citotoksična. Nakon 96 h od početka MTT testa ćelije L929 i MRC-5, koje su bile u dodiru sa nemodifikovanom površinom CG TNZ legure, imale su približno sličnu srednju vrednost preživljavanja kao i ćelije fibroblasta u dodiru sa kontrolnim uzorkom. Pored toga, srednja vrednost preživljavanja ćelija progresivno raste u dodiru sa nemodifikovanom površinom UFG TNZ legure i modifikovanom površinom CG i UFG legure. Legura i u krupnozrnom i sitnozrnom stanju nakon anodizacije u trajanju od 90 minuta pokazala je veći procenat preživljavanja ćelija u poređenju sa njihovom neanodizovanom legurom, dok je anodizovana UFG TNZ legura imala najveći udeo preživelih ćelija. Dobijeni rezultati su pokazali da je CG i UFG legura i pre i nakon površinske nanostrukturne modifikacije adekvatna po svojoj biokompatibilnosti za primenu u medicini. Oblik ćelija na nemodifikovanoj i nanostrukturno modifikovanoj površini UFG TNZ legure ukazuje na njihovo odlično širenje. Zaključeno je da su ćelije dobro povezane i da pokazuju visoku

- tendenciju ka integraciji i stvaranju kontinuiranog ćelijskog sloja na nanostrukturnoj površini UFG TNZ legure, što je i potvrda njihove dobre metaboličke aktivnosti.
9. Na osnovu rezultata dobijenih nanoindentacijom razmatranih materijala, zaključeno je da površinska nanostrukturna modifikacija dovodi do snižavanja vrednosti površinskog modula elastičnosti pri čemu se te vrednosti približavaju vrednostima modula elastičnosti kostiju (10-30 GPa), što je jedan od ključnih faktora u prihvatanju implanta od strane okolnog tkiva. Takođe, površinska nanostrukturna modifikacija je dovela do snižavanja vrednosti nanotvrdoće kod svih ispitivanih materijala. Zaključeno je da UFG TNZ legura ima manju srednju vrednost površinskog modula elastičnosti od CG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije izvedene pod istim uslovima. Stoga, površinski nanostrukturno modifikovane CG TNZ i UFG TNZ legure, čije su vrednosti površinskog modula elastičnosti niže od vrednosti utvrđene za CG i UFG TNZ leguru su prihvatljivije u izradi implanta. Takođe, elektrohemijska anodizacija UFG cpTi je dovela do sniženja srednje vrednosti površinskog modula elastičnosti u odnosu na neanodizovani UFG cpTi. Nakon testa nanoindentacije došlo je i do oštećenja nanostrukturnog oksidnog sloja. SEM analiza je pokazala da nije došlo do delaminacije nanotubularnog oksidnog sloja nakon elektrohemijske anodizacije u trajanju od 90 minuta usled veće debljine nanotubularnog oksidnog sloja, koja usporava nagomilavanje zaostalih deformacija potrebnih za izazivanje delaminacije. Takođe, zaključeno je da dolazi do povećanja gustine nanotubularnog oksidnog sloja, koja se smanjuje od vrha otiska nanoindentera prema ivicama. Gušći nanotubularni oksidni sloj koji je nastao nakon testa nanoindentacijom je posledica loma nanotuba, odnosno nagomilavanja fragmenata nanotuba koji su polomljeni.
  10. Analiza uticaja UVP postupka na zatezna svojstva CG TNZ i UFG TNZ pokazala je da intenzivna plastična deformacija izazvana UVP postupkom dovodi do značajnog poboljšanja zatezne čvrstoće, kao i do povećanja modula elastičnosti sa smanjenjem plastičnosti. Takođe, zaključeno je da izvesne razlike u homogenosti materijala duž prečnika diska, izazvane UVP postupkom, nemaju značajan uticaj na promene zateznih karakteristika.
  11. Postupak elektrohemijske anodizacije doveo je do snižavanja vrednosti zatezne čvrstoće i napona tečenja, kao i do sniženja vrednosti modula elastičnosti CG TNZ legure, dok su zatezna svojstva UFG TNZ legure nakon elektrohemijske anodizacije ostala nepromenjena. Pokazano je da nakon elektrohemijske anodizacije kod CG TNZ legure dolazi do snižavanja vrednosti zateznih svojstava: vrednost  $R_m$  je snižena za 19,28%, vrednost  $R_{p0,2}$  snižena za 19,25%, a vrednost  $E$  je snižena za 20,09%. Sa druge strane, kod UFG TNZ legure je došlo do sniženja vrednosti zatezne čvrstoće za 1,64% i modula elastičnosti za 6,32%. Postupak elektrohemijske anodizacije CG TNZ legure doveo je do postizanja najniže vrednosti modula elastičnosti, koja je bliža vrednosti modulu elastičnosti okolnog koštanog tkiva u poređenju sa ostalim ispitivanim materijalima, što ga može činiti pogodnim materijalom za izradu implanata. Međutim, sveobuhvatna ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji su pokazala da su koroziona otpornosti i biokompatibilnost, kao i površinski modul elastičnosti anodizovane UFG TNZ legure daleko prikladniji za primenu u medicini, a kako zatezna svojstva ove legure nakon elektrohemijske anodizacije nisu pogoršana ona se može smatrati pogodnijim materijalom za primenu u medicini u poređenju sa CG TNZ legurom.
  12. U zasebnoj celini doktorske disertacije urađen je numerički proračun ponašanja materijala na bazi titana izloženih spoljašnjem opterećenju, odnosno izloženih zatezanju i nanoindentaciji. Urađeno je numeričko ispitivanje zateznih svojstava Ti-13Nb-13Zr legure pre i posle elektrohemijske anodizacije, pri čemu je polje ekvivalentnog von Misesovog napona na mikrozateznim epruvetama kod legure i pre i nakon anodizacije pokazalo područje velikih vrednosti u predelu vrata epruvete. Zaključeno je da su visoke

vrednosti plastičnih deformacija koncentrisane u predelu vrata epruvete kod oba ispitivana materijala. Krive nominalni napon - nominalna deformacija dobijene primenom metode konačnih elemenata za leguru i pre i nakon anodizacije pokazuju da su elastični deo i oblast plastičnog deformisanja isti kao i za krive dobijene eksperimentalnim postupkom, sve do vrednosti deformacije od približno 8%. Takođe, zaključeno je da je varijacija vrednosti napona u uzdužnom pravcu,  $S_{22}$ , po poprečnom preseku neanodizovane mikrozatezne epruvete manja od 3,5% u elastičnoj oblasti, a da ona postaje još manja u plastičnoj oblasti. Slična ovakva raspodela dobijena je i za glatku cilindričnu epruvetu, pa je zaključeno da oblik poprečnog preseka uzorka ne utiče značajno na raspodelu napona i dobijena svojstva materijala.

13. Takođe, urađen je i numerički proračun zateznih svojstava primenom mikromehaničkog modela CGM, koji uzima u obzir razvoj oštećenja u materijalu. Osim izduženja mikrozatezne epruvete, razmotreno je i smanjenje debljine poprečnog preseka na mestu vrata i pokazano da CGM za početnu vrednost parametra oštećenja 0,005 predviđa otkaz epruvete pri odgovarajućoj vrednosti smanjenja debljine. Na osnovu ovoga je zaključeno da se zavisnost sile od smanjena debljine poprečnog preseka epruvete, dobijena primenom CGM, može iskoristiti za određivanje odgovarajuće vrednosti  $f_0$  (kalibraciju), što je 0,005 za oba ispitivana materijala .
14. Na osnovu numeričkog proračuna primenom MKE zaključeno je da na silu tokom postupka nanoindentacije mogu uticati različiti morfološki parametri nanostrukturne modifikovane površine i to na taj način da veći prečnik nanotuba za iste uslove nanoindentacije dovodi do povećanja vrednosti sile; a povećanje razmaka između nanotuba dovodi do smanjenja vrednosti sile; povećanje debljine zida nanotuba dovodi do povećanja sile tokom nanoindentacije. Zaključeno je da u poređenju sa drugim analiziranim morfološkim parametrima, vrednost debljine zida nanotuba ima najmanji uticaj na silu tokom postupka nanoindentacije.

## 10. LITERATURA

1. D. Duraccio, F. Mussano, M. Faga, Biomaterials for dental implants: current and future trends, *J Mater Sci*, 50 (2015) 4779-4812.
2. X. Liua, P. Chub, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Mater Sci Eng R*, 47 (2004) 49-121.
3. S. Prasad, M. Ehrensberger, M. Gibson, H. Kim, E. Monaco., Review Biomaterial properties of titanium in dentistry, *J of Oral Biosci*, 57 (2015) 192-199.
4. K. Prasad, O. Bazaka, M. Chua, M. Rochford, L. Fedrick, J. Spoor, R. Symes, M. Tieppo, C. Collins, A. Cao, D. Markwell, K. Ostrikov, K. Bazaka, *Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities*, *Mater*, 10 (2017) evid. br. rada 884.
5. Y. Bai, Y. Deng, Y. Zheng, Y. Li, R. Zhang, Y. Lv, Q. Zhao, Sh. Wei, Characterization corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium–niobium alloy with low young's modulus, *Mater Sci Eng C*, 59 (2016) 565-576.
6. L. Zhang, L. Chen, A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect, *Adv Eng Mater*, 21 (2019) evid. br. rada 1801215.
7. M. Mohammed, Z. Khan, A. Siddiquee, Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: A review, *Inter J Chem, Molec Nucl Mater Metall Eng*, 8 (2014) 822-827.
8. H. Huang, Ch. Wu, Y. Sun, H. Huang, T. Lee, Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of  $\beta$ -type Ti–25Nb–25Zr alloy by electrochemical anodization, *The Solid Film*, 549 (2013) 87-92.
9. K. Rajamallu, M. Niranjan, S. Dey, First principles theoretical investigations of low young's modulus beta Ti–Nb and Ti–Nb–Zr alloys compositions for biomedical applications, *Mater Sci Eng C: Mater Biol Appl*, 50 (2015) 52-58.
10. Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li, New developments of Ti-based alloys for biomedical applications, *Mat*, 7 (2014) 1709-1800.
11. R. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. Langdon, M. Zehetbauer, Y. Zhu, Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation, *J of the Miner, Met and Mater Soc*, 58 (2006) 33-39.
12. K. Sanusi, O. Makinde, G. Oliver, Equal channel angular pressing technique for the formation of ultra-fine grained structures, *South Afr J Sci*, 108 (2012) 1-7.
13. R. Valiev, T. Langdon, Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement, *Prog Mater Sci*, 51 (2006) 881-981.
14. A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D. Yang, F. Micari, G. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, Severe plastic deformation (SPD) processes for metals, *Cirp Ann-Manuf Techn.* 57 (2008) 716-735.
15. Z. Valiev, I. Semenova, V. Latysh, H. Rack, T. Lowe, J. Petruzelka, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova, Nanostructured Titanium for Biomedical Applications, *Adv Eng Mat*, 10 (2008) 1-4.
16. A. Zhilyaev, T. Langdon, Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications, *Prog Mater Sci*, 53 (2008) 893-979.
17. Z. Lin, L. Wang, K. Yeung, J. Qin, The ultrafine-grained titanium and biomedical titanium alloys processed by Severe Plastic Deformation (SPD), *SOJ Mater Sci Eng*, 1 (2013) 2-6.
18. H. Yilmazer, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho, J. Hieda, Y. Todaka, T. Miyazaki, Mechanical properties of a medical  $\beta$ -type titanium alloy with specific microstructural evolution through high-pressure torsion, *Mater Sci Eng C*, 33 (2013) 2499-2507.

19. S. Minagar, C. Berndt, J. Wanga, E. Ivanova, C. Wena, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces, *Acta Biomater*, 8 (2012) 2875-2888.
20. K. Kim, N. Ramaswamy, Electrochemical surface modification of titanium in dentistry, *Dent Mater J*, 28 (2009) 20-36.
21. J. Hernández-López, A. Conde, J. Damborenea, M. Arenas, Electrochemical response of TiO<sub>2</sub> anodic layers fabricated on Ti-6Al-4V alloy with nanoporous, dual and nanotubular morphology, *Corr Sci*, 112 (2016) 194-203.
22. A. Tan, B. Pingguan-Murphy, R. Ahmad, S. Akbar, Review of titania nanotubes: Fabrication and cellular response, *Ceramics Inter*, 38 (2012) 4421-4435.
23. L. Wang, M. Jin, Y. Zheng, Y. Guan, X. Lu, J. Luo, Nanotubular surface modification of metallic implants via electrochemical anodization technique, *Int J Nanomed*, 9 (2014) 4421-4435.
24. M. Mosiałek, G. Nawrat, L. Szyk-Warszyńska, J. Żak, A. Maciej, K. Radwański, A. Winiarski, J. Szade, P. Nowak, W. Simka, Anodic oxidation of the Ti-13Nb-13Zr alloy, *J Sol Sta Electrochem*, 18 (2014) 3073-3080.
25. G. Crawford, N. Chawla, J. Houston, Nanomechanics of biocompatible TiO<sub>2</sub> nanotubes by Interfacial Force Microscopy (IFM), *J Mech Behav Biomed Mater*, 2 (2009) 580-587.
26. G. Crawford, N. Chawla, K. Da, S. Bose, A. Bandyopadhyaya, Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium substrate, *Acta Biomater*, 3 (2007) 359-367.
27. N. Oliveira, E. Ferreira, L. Duarte, S. Biaggio, R. Rocha-Filho, N. Bocchi, Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys, *Electroch Acta*, 51 (2006) 2068-2075.
28. V. Saji, H. Choe, W. Brantley, An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti-35Nb-5Ta-7Zr alloy for biomedical applications, *Acta Biomater*, 5 (2009) 2303-2310.
29. C. Larsson, P. Thomsen, J. Lausmaa, M. Rodahl, B. Kasemo, L. Ericson, Bone response to surface modified titanium implants: studies on electropolished implants with different oxide thickness and morphology, *Biomater*, 15 (1994) 1062 -1074.
30. M. Ask, U. Rolander, J. Lausmaa, B. Kasemo, Microstructure and morphology of surface oxide films on Ti-6Al-4V, *J Mater Res*, 5 (1990) 1662-1667.
31. J. Park, R. Lakes, *Biomaterials: An introduction*, Springer Science & Business Media LLC, New York, 2007.
32. J. Hollinger, *An introduction to biomaterials*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2012.
33. D. Raković, D. Uskoković, *Biomaterials*, Institute of Technical Sciences of SASA, Materials Research Society Serbia, Belgrade, 2010.
34. N. Patel, P. Gohil, A review on biomaterials: Scope, applications & human anatomy significance, *Int J Emerg Tech Adv Eng*, 2 (2012) 91-101.
35. I. Cvijović-Alagić, M. Rakin, Integrity of biomedical implants of titanium alloys: First part, *Integrit i vek konstr*, 8 (2008) 31-40.
36. J. Black, *Biological performance of materials: Fundamentals od Biocompatibility*, Marcel Dekker, New York, 1992.
37. G. Lenthe, M. Willems, N. Verdonschot, M. Waal Malefijt, H. Huiskes, Stemmed femoral knee prostheses - Effects of prosthetic design and fixation on bone loss, *Acta Orthop Scand*, 73 (2002) 630-637.
38. G. Lenthe, M. Waal Malefijt, R. Huiskes, Stress shielding after total knee replacement may cause bone resorption in the distal femur, *J of Bone and Joint Surg*, 79 (1997) 117-122.

39. B. Ristić, Z. Popović, D. Adamović, G. Devedžić, Selection of biomaterials in orthopedic surgery, *Vojnosanit Preg*, 67 (2010) 847-855.
40. D. Raković, *Osnovi biofizike*, IASC & IEFPG, Beograd, 2008.
41. M. Sumita, T. Hanawa, I. Ohnishi, T. Yoneyama, Failure Processes in Biometallic Materials. In: I.M.O.R. Karihaloo, *Comprehensive Structural Integrity*, Pergamon, Oxford, (2003) 131-167.
42. B. Ratner, D. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in Medicine*, Springer, Berlin, 2001.
43. Z. Jianwen, Q. Henglei, Y. Jianchao, Z. Zhi, C. Tingting, L. Changliang, Q. Li-ang, S. Ying, O. Wenbo, Y. Jian, S. Dan, The application and prospect of titanium materials in marine engineering equipments, *Mar Appl*, 12 (2003) 2268-2270.
44. D. Askeland, *The science and engineering of materials*, PWS-KENT, Boston, 1989.
45. C. Chiang, S. Chiou, W. Yang, M. Hsu, M. Yung, M. Tsai, L. Chen, E. Huang, Formation of TiO<sub>2</sub> nano-network on titanium surface increases the human cell growth, *Dent Mater*, 25 (2009) 1022-1029.
46. M. Mohammed, Z. Khan, A. Siddiquee, Influence of thermal and thermo-mechanical treatments on mechanical compatibility of biomedical titanium alloys: A review, *Int Rev Mech Eng*, 6 (2012) 1388-1401.
47. M. Browne, P. Gregson, *Biomaterials*, 2001.
48. H. Rack, J. Qazi, Titanium alloys for biomedical applications, *Mater Sci Eng C*, 26 (2006) 1269-1277.
49. P. Brånemark, *Introduction to osseointegration*, Chicago: Quintessence, 1985.
50. F. Shah, P. Thomsen, A. Palmquist, Osseointegration and current interpretations of the bone-implant interface, *Acta Biomater*, 84 (2019) 1-15.
51. D. Barjaktarević, *Elektrohemijska korozija titana i legure Ti-13Nb-13Zr i koncentraciji napona kao kritična mesta za naponsku koroziju, Završni ispit na doktorskim studijama, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet*, 2015.
52. <http://www.dierk-raabe.com/titanium-alloys/>
53. L. Nie, Y. Zhan, H. Liu, C. Tang, Novel  $\beta$ -type Zr-Mo-Ti alloys for biological hard tissue replacements, *Mater Des*, 53 (2014) 8-12.
54. V. Sáenz de Viteri, E. Fuentes, *Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials*, Intech Open, 2013.
55. E. Bertrand, T. Gloriant, D. Gordin, S. Vasilescu, P. Drob, C. Vasilescu, I. Drob, Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti-25Ta-25Nb biomedical alloy, *J Mech Behav Biomed Mater*, 3 (2010) 559-564.
56. V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Petrzhih, M. Filonov, Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications, *Mater Sci and Eng C*, 31 (2011) 643-657.
57. M. Ninomi, Biologically and mechanically biocompatible titanium alloys, *Mater Trans*, 49 (2008) 2170-2178.
58. C. Elias, J. Lima, R. Valiev, M. Meyers, Biomedical applications of titanium and its alloys, *J of the Miner, Met and Mater Soc*, 60 (2008) 46-49.
59. G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, Biomedical implants: corrosion and its prevention - A review, *Rec Pat on Corr Sci*, 2 (2010) 40-54.
60. X. Feng, J. Macak, S. Albu, P. Schmuki, Electrochemical formation of self-organized anodic nanotube coating on Ti-28Zr-8Nb biomedical alloy surface, *Act Biomater*, 4 (2008) 318-323.
61. H. Tsuchiya, J. Macak, L. Taveira, P. Schmuki, Fabrication and characterization of smooth high aspect ratio zirconia nanotubes, *Chem Phys Let*, 410 (2005) 188-191.

62. W. Simka, A. Krzakała, M. Masełbas, G. Dercz, J. Szade, A. Winiarski, J. Michalska, Formation of bioactive coatings on Ti–13Nb–13Zr alloy for hard tissue implants, *RSC Adv*, 3 (2013) 11195-11204.
63. A. Panigrahi, B. Sulkowski, T. Waitz, K. Ozaltin, W. Chrominski, A. Pukenas, J. Horkya, M. Lewandowska, W. Skrotzki, M. Zehetbauer, Mechanical properties, structural and texture evolution of biocompatible Ti-45Nb alloy processed by severe plastic deformation, *J Mech Beh of Biomed Mater*, 62 (2016) 93-105.
64. F. Froes, M. Qian, Titanium in medical and dental applications, Woodhead publishing series in biomaterials, Elsevier, 2018.
65. M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications- Review, *Acta Biomater*, 8 (2012) 3888-3903.
66. M. Ibrahim, A. Sarhan, F. Yusuf, M. Hamdi, Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants - A review article, *J of All and Comp*, 714 (2017) 636-667.
67. D. Barjaktarević, I. Dimić, I. Cvijović-Alagić, Dj. Veljović, M. Rakin, Corrosion resistance of high pressure torsion obtained commercially pure titanium in acidic solution, *Tech Gazett*, 24 (2017) 1689-1695.
68. Q. Chen, G. Thouas, Metallic implant biomaterials, *Mater Sci Eng R*, 87(2015)1-57.
69. M. Esposito, H. Worthington, P. Coulthard, Interventions for replacing missing teeth: dental implants in zygomatic bone for the rehabilitation of the severely deficient edentulous maxilla, *Coch Data Base Syst Rev* (2005) CD004151.
70. M. Esposito, H. Worthington, P. Coulthard, P. Thomsen, Maintaining and reestablishing health around osseointegrated oral implants: a Cochrane systematic review comparing the efficacy of various treatments, *Int J Periodont*, 33 (2003) 204-212.
71. T. Albrektsson, A. Wennerberg, Oral implant surfaces: Part 2 - review focusing on clinical knowledge of different surfaces, *Int J Prosthodont* 17 (2004) 544-564.
72. W. Wang, Ch. Poh, Titanium Alloys in Orthopaedics, in *Titanium Alloys - Advances in Properties Control*, In Tech, (2013) 1-20.
73. X. Liu, P. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Mater Sci Eng R*, 47 (2004) 49-121.
74. R. Branemark, B. Rydevik, R. Myers, Osseointegration in skeletal reconstruction and rehabilitation: A review, *J of Rehab Res and Develop* 38 (2001) 175-181.
75. I. Turkyilmaz, Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice, In Tech (2011) 57-82.
76. F. Javed, H. Bashirahmed, R. Crespi, G. Romanos, Role of primary stability for successful osseointegration of dental implants: Factors of influence and evaluation, *Inter Med & Appl Sci*, 5 (2013) 162-167.
77. Y. Estrin, A. Vinogradov, Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science, *Acta Mater*, 61(2013) 780-786.
78. I. Dimić, I. Cvijović-Alagić, B. Volker, A. Hohenwarter, R. Pippan, Đ. Veljović, M. Rakin, B. Bugarski, Microstructure and metallic ion release of pure titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy processed by high pressure torsion, *Mater Desig*, 5 (2016) 340-347.
79. I. Damnjanović, Biokompatibilnost i ponašanje u korozionoj sredini materijala na bazi titana za izradu dentalnih implanata, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2018.
80. J. Wongsangam, H. Wen, T. Langdon, Microstructural evolution in a Cu–Zr alloy processed by a combination of ECAP and HPT, *Mater Sci Eng A*, 579 (2013) 126-135.
81. J. Wongsangam, M. Kawasaki, T. Langdon, A comparison of microstructures and mechanical properties in a Cu–Zr alloy processed using different SPD technique, *J Mater Sci*, 48 (2013) 4653-4660.



82. D. Barjaktarević, B. Medjo, P. Štefane, N. Gubelj, I. Cvijović-Alagić, V. Djokić, M. Rakin, Tensile and corrosion properties of anodized ultrafine-grained Ti–13Nb–13Zr biomedical alloy obtained by high-pressure torsion, *Met and Mater Inter*, (2020) - in press.
83. P. Bridgman, On torsion combined with compression, *J of Appl Phys*, 14 (1943) 273-283
84. M. Sankar, V. Gopal, R. Alexander, G. Manivasagam, M. Ramalingam, *Nanobiomaterials - Classification, fabrication and biomedical applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2018.
85. R. Valiev, R. Islamgaliev, I. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Prog Mater Sci*, 45 (2000) 103-189.
86. H. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Texture and shape memory behavior of Ti–22Nb–6Ta alloy, *Acta Mater*, 54 (2006) 423-433.
87. K. Edalati, Z. Horita, A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988, *Mater Sci and Eng A*, 652 (2016) 326-335.
88. R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarther, A. Bachmaier, Saturation of fragmentation during severe plastic deformation, *Ann Rev of Mater Res*, 40 (2010) 319-343.
89. M. Ashida, P. Chen, H. Doi, Y. Tsutsumi, T. Hanawa, Z. Horita, Microstructures and mechanical properties of Ti-6Al-7Nb processed by high-pressure torsion, *Proc Eng*, 81 (2014) 1523-1528.
90. K. Sharman, P. Bazarnik, T. Brynk, A. Bulutsuz, M. Lewandowska, Y. Huang, T. Langdon, Enhancement in mechanical properties of a titanium alloy by high-pressure torsion, *J Mater Res Technol*, 4 (2015) 79-83.
91. M. Shirooyeh, J. Xu, T. Langdon, Microhardness evolution and mechanical characteristics of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion, *Mater Sci and Eng A*, 614 (2014) 223-231.
92. T. Cho, H. Lee, B. Ahn, M. Kawasaki, T. Langdon, Microstructural evolution and mechanical properties in a Zn–Al eutectoid alloy processed by high-pressure torsion, *Acta Mater*, 72 (2014) 67-79.
93. H. Shahmir, M. Nili-Ahmadabadi, Y. Huang, T. Langdon, Evolution of microstructure and hardness in NiTi shape memory alloys processed by high-pressure torsion, *J Mater Sci*, 49 (2014) 2998-3009.
94. M. Janecek, J. Strasky, J. Cizek, P. Harcuba, K. Vaclavova, V. Polyakova, I. Semenova, Mechanical properties and dislocation structure evolution in Ti-6Al-7Nb alloy processed by high pressure torsion, *Met Mater Trans A*, 45 (2014) 7-11.
95. M. Janeček, J. Čížek, J. Stráský, K. Václavová, P. Hruška, V. Polyakova, S. Gatina, I. Semenova, Microstructure evolution in solution treated Ti-15Mo alloy processed by high pressure torsion, *Mater Charact*, 98 (2014) 233-240.
96. C. Elias, M. Meyers, R. Valiev, S. Monteiro, Ultrafine grained titanium for biomedical applications: an overview of performance, *J Mater Res Technol*, 2 (2013) 340-350.
97. B. Völker, N. Jäger, M. Calin, M. Zehetbauer, J. Eckert, A. Hohenwarther, Influence of testing orientation on mechanical properties of Ti-45Nb deformed by high pressure torsion, *Mater Des*, 114 (2017) 40-46.
98. D. Perez, A. Junior, V. Roche, J. Lepretre, C. Afonso, D. Travessa, G. Asato, C. Bolfarini, W. Botta, Severe plastic deformation and different surface treatments on the biocompatible Ti-13Nb-13Zr and Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloys: Microstructural and phase evolutions, mechanical properties, and bioactivity analysis, *J Alloys Compod*, 812 (2020) ebd. br. 152116.
99. D. Pérez, A. Junior, C. Kiminami, C. Bolfarini, W. Botta, Ultrafine-Grained Ti-13Nb-13Zr alloy produced by severe plastic deformation, *Mater Res*, 20 (2017) 404-410.

100. K. Ozaltin, A. Panigrahi, W. Chrominski, A. Bulutsuz, M. Kulczyk, M. Zehetbauer, M. Lewandowska, Microstructure and texture evolutions of biomedical Ti–13Nb–13Zr alloy processed by hydrostatic extrusion, *Metall Mat Trans A*, 48 (2017) 5747-5755.
101. T. Lee, Y. Heo, Ch. Lee, Microstructure tailoring to enhance strength and ductility in Ti–13Nb–13Zr for biomedical applications, *Scr Mater*, 69 (2013) 785-788.
102. K. Suresh, N. Gurao, D. Singh, S. Suwas, K. Chattopadhyay, S. Zherebtsov, G. Salishchev, Effect of equal channel angular pressing on grain refinement and texture evolution in a biomedical alloy Ti-13Nb-13Zr, *Mater Charact*, 82 (2013) 73-85.
103. S. Gatina, I. Semenova, J. Leuthold, R. Valiev, Nanostructuring and phase transformations in the alloy Ti-15Mo during high-pressure torsion, *Adv Eng Mater*, 17 (2015) 1742-1747.
104. H. Park, C. Lee, Y. Kim, J. Jang, J. Suh, W. Park, Improved pre-osteoblast response and mechanical compatibility of ultrafine-grained Ti–13Nb–13Zr alloy, *Clin Oral Implants Res*, 22(2011) 735-742.
105. Y. Estrin, E. Ivanova, Accelerated stem cell attachment to ultrafine grained titanium, *Acta Biomater*, 7 (2011) 900-906.
106. A. Polyakov, High fatigue strength and enhanced biocompatibility of UFG CP Ti for medical innovative applications, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, 63 (2014) 12-113.
107. D. Awang Shri, K. Tsuchiya, A. Yamamoto, Effect of HPT deformation on surface properties and biocompatibility, *Biointerphas*, 9 (2014) evd. br. 029007.
108. S. Faghihi, A. Zhilyaev, Nanostructuring of a titanium material by high-pressure torsion improves pre-osteoblast attachment, *Adv Mater*, 19 (2007) 1069-1073.
109. Y. Estrin, H. Kim, Mechanical strength and biocompatibility of ultrafine-grained commercial purity titanium, *Bio Med Res Int*, (2013) evd. br. 914764.
110. M. Zaki, *Nanotechnology and advances in medicine*, Nova Science Publishers, 2011.
111. C. Schmidt, J. Storsberg, *Nanomaterials - tools, technology and methodology of nanotechnology based biomedical systems for diagnostics and therapy*, *Biomedic*, 3 (2015) 203-223.
112. M. Obradović, S. Miljković, L. Matija, J. Munćan, Đ. Koruga, Nanotechnological methods and techniques in medical diagnostics and therapy, *II Congress of Doctors of Med, Serbia, Book of Abstract*, (2011) 1-12.
113. M. Goldberg, R. Langer, X. Jia, Nanostructured materials for applications in drug delivery and tissue engineering, *J Biomater Sci Polymer Edn*, 18 (2007) 241-268.
114. J. Jung, H. Kobayashi, C. Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, Creation of novel helical Ribbon and double-layered nanotube TiO<sub>2</sub> structures using an organogel template, *Chem Mater*, 14 (2002) 1445-1447.
115. J. Lee, C. Leu, C. Hsu, W. Chung, H. Hon, Fabrication of aligned TiO<sub>2</sub> one-dimensional nanostructured arrays using a one-step templating solution approach, *J Phys Chem B*, 109 (2005) 13056-13059.
116. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 14 (1998) 3160-3163.
117. S. Zhang, W. Li, Z. Jin, J. Yang, J. Zhang, Z. Du, Z. Zhang, Study on ESR and inter-related properties of vacuum-dehydrated nanotubed titanate acid, *J Solid State Chem*, 177 (2004) 1365-1371.
118. C. Tsai, N. Nian, H. Teng, Mesoporous nanotube aggregates obtained from hydrothermally treating TiO<sub>2</sub> with NaOH, *Appl Surf Sci*, 253(2006) 1898-1902.
119. D. Barjaktarević, I. Cvijović-Alagić, I. Dimić, V. Đokić, M. Rakin, Anodization of Ti-based materials for biomedical applications: A review, *Metall Mater Eng*, 22 (2016) 129-143.

120. H. Ishizawa, M. Fugino, M. Ogino, Mechanical and histological investigation of hydrothermally treated and untreated anodic titanium oxide films containing Ca and P, *J Biomed Mater Res*, 29 (1995) 1459-1468.
121. J. Lausmaa, D. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in medicine: Material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg, 2001.
122. E. Gongadze, D. Kabaso, S. Bauer, T. Slivnik, P. Schmuki, U. Rienen, A. Iglič, Adhesion of osteoblasts to a nanorough titanium implant surface, *Int J Nanomed*, 6 (2011) 1801-1816.
123. M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, A. Iglič, *Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications*, Nanomedicine, Publisher: One Central Press, 2014.
124. M. Morra, Biochemical modification of titanium surfaces: peptides and ECM proteins. *Eur. Cell Mater*, 12 (2006) 1-15.
125. C. Mas-Moruna, M. Espanol, E. Montufar, G. Mestres, C. Aparicio, F. Javier, M. Ginebra, *Biomaterials surface science*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013.
126. E. Ruoslahti, RGD and other recognition sequences for integrins, *Annu Rev Cell Dev Biol*, 12 (1996) 697-715.
127. D. Portan, G. Papanicolaou, G. Jiga, M. Caposi, A novel experimental method for obtaining multi-layered TiO<sub>2</sub> nanotubes through electrochemical anodizing, *J Appl Electrochem*, 42 (2012) 1013-1024.
128. M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, Š. Perutkova, V. Kralj-Iglič, I. Milošev, P. Schmuki, A. Iglič, M. Mozetič, *Titanium nanostructures for biomedical applications*, *Titanium Nanotech*, 26 (2015) 1-18.
129. Y. Sul, The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant, *Biomater*, 24 (2003) 3893-3907.
130. M. Hu, P. Lai, M. Bhuiyan, C. Tsouris, B. Gu, M. Paranthaman, J. Gabitto, L. Harrison, Synthesis and characterization of anodized titanium-oxide nanotube arrays, *J Mater Sci*, 44 (2009) 2820-2827.
131. H. Park, H. Kim, W. Choi, Characterizations of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays Obtained by anodic oxidation, *Trans Electr Electron Mater*, 11 (2010) 112-115.
132. M. Assefpour-dezfuly, C. Vlachos, E. Andrews, Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces, *J Mater Sci*, 19 (1984) 3626-3639.
133. V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Perrin, M. Aucouturier, Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and Ti-Al-6V alloy, *Surf Interface Anal*, 27 (1999) 629-637.
134. H. Tsuchiya, J. Nakata, S. Fujimoto, S. Berger, P. Schmuki: In *Proceedings Porous semiconductors: a symposium held in memory of Vitali Parkhutik and Volker Lehmann*, The Electrochem Soc of USA, 2008.
135. H. Tsuchiya, T. Akaki, J. Nakata, D. Terada, N. Tsuji, Y. Koizumi, Y. Minamino, P. Schmuki, S. Fujimoto, Anodic oxide nanotube layers on Ti-Ta alloys: Substrate composition, microstructure and self-organization on two-size scales, *Corr Sci*, 51 (2009) 1528-1533.
136. N. Al-Mobarak, A. Al-Swayih, Development of titanium surgery implants for improving osseointegration through formation of a titanium nanotube layer, *Int J Electrochem Sci*, 9 (2014) 32-45.
137. V. Saji, H. Choe, W. Brantley, Nanotubular oxide layer formation on Ti-13Nb-13Zr alloy as a function of applied potential, *J Mater Sci*, 44 (2009) 3975-3982.
138. P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and applications, *Chem Int Ed*, 50 (2011) 2904-2939.

139. T. Li, K. Gulati, N. Wang, Z. Zhang, S. Ivanovski, Understanding and augmenting the stability of therapeutic nanotubes on anodized titanium implants, *Mater Sci Eng C*, 88 (2018) 182-195.
140. H. Tsuchiya, J. Macak, A. Ghicov, Y. Tang, S. Fujimoto, M. Niinomi, T. Noda, P. Schmuki: Nanotube oxide coating on Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy prepared by self-organizing anodization, *Electrochim Acta*, 52 (2006) 94-101.
141. D. Barjaktarević, V. Djokić, J. Bajat, I. Dimić, I. Cvijović-Alagić, M. Rakin, The influence of the surface nanostructured modification on the corrosion resistance of the ultrafine-grained Ti–13Nb–13Zr alloy in artificial saliva, *Theor and App Fract Mechan*, 103 (2019) evd. br. 102307.
142. DOT America, High-Tech Surfaces to Enhance Device Performance, <http://www.dot-coatingusa.com>.
143. M. Jungner, P. Lundqvist, S. Lundgren, Oxidized titanium implants (Nobel Biocare Ti Unite) compared with turned titanium implants (Nobel Biocare mark III) with respect to implant failure in a group of consecutive patients treated with early functional loading and two-stage protocol, *Clin Oral Impl Resea*, 16 (2005) 308-312.
144. M. Jungner, P. Lundqvist, S. Lundgren, A Retrospective comparison of oxidized and turned implants with respect to implant survival, marginal bone level and peri-implant soft tissue conditions after at least 5 years in function, *Clin Impl Dent and Relat Resea* 16 (2014) 230-237.
145. Titanium Anodizing Equipment & Information for Professional, <http://anodizetitanium.com>.
146. N. El-Wassefy, I. Hammouda, A. Habib, G. El-Awady, H. Marzook, Assessment of anodized titanium implants bioactivity, *Clin Oral Impl Res*, 25 (2014) e1-e9.
147. Q. Cai, L. Yang, Y. Yu, Investigations on the self-organized growth of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by anodic oxidization, *Thin Sol Fil* 515 (2006) 1802-1806.
148. Q. Cai, M. Paulose, O. Varghese, C. Grimes, The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation, *J Mater Res*, 20 (2005) 230-236.
149. J. Wan, X. Yan, J. Ding, M. Wang, K. Hu, Self-organized highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes in organic aqueous system, *Mater Charact*, 60 (2009) 1534-1540.
150. C. Ruan, M. Paulose, K. Varghese, K. Mor, A. Grimes, Fabrication of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays using an organic electrolyte, *J of Phys Chem B*, 109 (2005) 15754-15759.
151. M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, P. Angewandte, Smooth anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Chem Inter Edition*, 44 (2005) 7463-7465.
152. A. Ghicov, H. Tsuchiya, M. Macak, P. Schmuki, Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes, *Electrochem Comm*, 7 (2005) 505-509.
153. R. Aguirre, F. Echeverria, Effects of fluoride source on the characteristics of titanium dioxide nanotubes, *Appl Surf Sci*, 445 (2018), 308-319.
154. M. Diamanti, M. Pedferri, Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, *Corr Sci*, 49 (2007) 939-948.
155. V. Saji, H. Choe, Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular Ti–13Nb–13Zr alloy in Ringer's solution, *Corr Sci*, 51 (2009) 1658-2166.
156. D. Gong, C. Grimes, O. Varghese, W. Hu, R. Singh, Z. Chen, E. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J Mater. Res*, 16 (2001) 3331-3334.
157. G. Mor, O. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. Grimes, Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes, *J Mater Res*, 18 (2003) 2588-2593.

158. H. Tsuchiya, J. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna, Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes, *Electrochem Commun*, 7 (2005) 576-580.
159. A. Ossowska, S. Sobieszczyk, M. Supernak, A. Zielinski, Morphology and properties of nanotubular oxide layer on the Ti–13Zr–13Nb alloy, *Surf & Coat Tech*, 258 (2014) 1239-1248.
160. X. Feng, J. Macak, P. Schmuki, Flexible self-organization of two size-scales oxide nanotubes on Ti-45Nb alloy, *Electrochem Comm*, 9 (2007) 2403-2407.
161. B. Feng, X. Chu, J. Chen, J. Wang, X. Lu, J. Weng, Hydroxyapatite coating on titanium surface with titania nanotube layer and its bond strength to substrate, *J Porous Mater*, 17 (2010) 453-458.
162. R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, Self-organized porous titanium oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF electrolytes, *Electrochem Solid-State Lett*, 6 (2003) B12-B14.
163. I. Demetrescu, D. Ionita, C. Pirvu, D. Portan, Present and future trends in TiO<sub>2</sub> nanotubes elaboration, characterization and potential applications, *Mol Cryst Liq Cryst*, 521 (2010) 195-203.
164. J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation, *Solid State Commun*, 134 (2005) 705-710.
165. N. Kumar, N. Chauhan, A. Mittal, S. Sharma, TiO<sub>2</sub> and its composites as promising biomaterials: A review, *Biomet*, 31 (2018) 147-159.
166. L. Yang, B. Sheldon, T. Webster, Nanophase ceramics for improved drug delivery, *American Ceram Soc Bull*, 89 (2010) 24-32.
167. K. Brammer, C. Frandsen, S. Jin, TiO<sub>2</sub> nanotubes for bone regeneration, *Trend in Biotechnol*, 30 (2012) 315-322.
168. C. Yao, T. Webster, Prolonged antibiotic delivery from anodized nanotubular titanium using a co-precipitation drug loading method, *J of Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*, 91 (2009) 587-595.
169. K. Popat, M. Eltgroth, T. Tempa, C. Grimes, T. Desai, Decreased staphylococcus epidermis adhesion and increased osteoblast functionality on antibiotic-loaded titania nanotubes, *Biomater*, 28 (2007) 4880-4888.
170. L. Zhao, H. Wang, K. Huo, L. Cui, W. Zhang, H. Ni, Y. Zhang, Z. Wu, K. Chu, Antibacterial nanostructured titania coating incorporated with silver nanoparticles, *Biomater*, 32 (2011) 5706-5716.
171. K. Huo, X. Zhang, H. Wang, L. Zhao, H. Liu, K. Chu, Osteogenic activity and antibacterial effects on titanium surfaces modified with Zn-incorporated nanotube arrays, *Biomater*, 34 (2013) 3467-3478.
172. M. Riehle, Biocompatibility: Nanomaterials for cell-and tissue engineering, *Nano Biotechn*, 1 (2005) 308-309.
173. S. Roy, M. Paulose, C. Grimes The effect of TiO<sub>2</sub> nanotubes in the enhancement of bloodclotting for the control of hemorrhage, *Biomater*, 28 (2007) 4667-4672.
174. W. Li, W. Zhu, F. Liu, X. Liu, Q. Liu, The hemocompatibility and the reabsorption function of TiO<sub>2</sub> nanotubes biomembranes, *Chin Sci Bull*, 57 (2012) 2022-2028.
175. G. Balasundaram, C. Yao, T. Webster, TiO<sub>2</sub> nanotubes functionalized with regions of bone morphogenetic protein-2 increases osteoblast adhesion, *J of Biomed Mater Res Part A*, 84 (2008) 447-453.
176. P. Branemark, R. Adell, T. Albrektsson, U. Lekholm, S. Lundkvist, B. Rockler, Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulousness, *Biomater*, 4 (1983) 25-28.

177. Y. Yi, Y. Park, H. Choi, K. Lee, S. Kim, K. Kim, S. Oh, J. Shim, The evaluation of osseointegration of dental implant surface with different size of TiO<sub>2</sub> nanotube in rats, *Jo of Nanomater*, 5 (2015) 1-11.
178. T. Webster, C. Ergun, R. Doremus, R. Siegel, R. Bizios, Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics, *Biomater*, 21 (2000) 1803-1810.
179. N. Ergun, J. Liu, T. Webster, E. Olcay, S. Yilmaz, F. Sahin, Increased osteoblast adhesion on nanoparticulate calcium phosphates with higher Ca/P ratios, *J Biomed Mater Res Part A*, 85 (2008) 236-241.
180. C. Yao, E. Slamovich, T. Webster, Enhanced osteoblast functions on anodized titanium with nanotube-like structures, *J Biomed Mater Res Part A*, 85 (2008) 157-166.
181. W. Yu, X. Jiang, F. Zhang, L. Xu: The effect of anatase TiO<sub>2</sub> nanotube layers on MC3T3-E1 preosteoblast adhesion, proliferation, and differentiation, *J Biomed Mater Res Part A*, 94 (2010) 1012-1022.
182. K. Brammer, S. Oh, C. Cobb, L. Bjursten, H. Heyde, S. Jin: Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO<sub>2</sub> nanotube surface, *Acta Biomater*, 5 (2009) 3215-3223.
183. S. Oh, K. Brammer, Y. Li, D. Teng, A. Engler, S. Chien, S. Jin, Stem cell fate dictated solely by altered nanotube dimension, *Proceedings of Nation Academ Sci of the USA*, 106 (2009) 2130-2135.
184. D. Khudhair, A. Bhatti, Y. Li, H. Hamedani, H. Garmestani, P. Hodgson, S. Nahavandi, Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for living cell interfacing and investigations, *Mater Sci Engin, C* 59 (2016) 1125-1142.
185. S. Minagar, J. Wang, C. Berndt, E. Ivanova, C. Wen, Cell response of anodized nanotubes on titanium and titanium alloys, *J Biomed Mater Res Part A*, 101 (2013) 2726-2739.
186. J. Park, S. Bauer, K. Mark, P. Schmuki, Nanosize and vitality: TiO<sub>2</sub> nanotube diameter directs cell fate, *Nano Lett*, 7 (2007) 1686-1691.
187. S. Oh, C. Daraio, L. Chen, T. Pisanic, R. Fiñones, S. Jin, Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes, *J of Biomed Mater Res Part A*, 78 (2006) 97-103.
188. K. Brammer, S. Oh, C. Frandsen, S. Jin, *Biomater Sci and Eng, InTech Open*, 405 (2011) 193-211.
189. S. Moon, S. Lee, I. Park, M. Lee, Y. Soh, T. Bae, H. Kim, Bioactivity of Ti-6Al-4V alloy implants treated with ibandronate after the formation of the nanotube TiO<sub>2</sub> layer, *Biomed Mater Res Part B*, 100 (2012) 2053-2059.
190. E. Oh, T. Nguyen, S. Lee, Y. Jeon, T. Bae, J. Kim, Enhanced compatibility and initial stability of Ti6Al4V alloy orthodontic miniscrews subjected to anodization, cyclic precalcification, and heat treatment, *The Kor J Orthod*, 44 (2014) 246-253.
191. L. Lin, H. Wang, M. Ni, Y. Rui, T. Cheng, C. Cheng, X. Pan, G. Li, C. Lin, Enhanced osseointegration of medical titanium implant with surface modifications in micro/nanoscale structures, *J of Orthop Transl*, 2 (2014) 35-42.
192. H. Cheng, W. Xiong, Z. Fang, H. Guan, W. Wu, Y. Li, Y. Zhang, M. Alvarez, B. Gao, K. Huo, J. Xu, N. Xu, C. Zhang, J. Fu, A. Khademhosseini, F. Li, Strontium (Sr) and silver (Ag) loaded nanotubular structures with combined osteoinductive and antimicrobial activities, *Acta Biomater*, 31 (2016) 388-400.
193. H. Nuhn, C. Blanco, T. Desai, Nanoengineered stent surface to reduce in-stent restenosis in vivo, *Appl Mater Interfaces*, 9 (2017) 19677-19686.
194. I. Jang, S. Shim, D. Choi, B. Cha, J. Lee, B. Choe, W. Choi, Effect of TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays on osseointegration of orthodontic miniscrew, *Biomed Microdev*, 17 (2015) 76-83.

195. K. Kubo, N. Tsukimura, F. Iwasa, T. Ueno, L. Saruwatari, H. Aita, Cellular behavior on TiO<sub>2</sub> nanonodular structures in a micro-to-nanoscale hierarchy model, *Biomater*, 30 (2009) 5319-329.
196. Y. Sul, Electrochemical growth behavior, surface properties, and enhanced in vivo bone response of TiO<sub>2</sub> nanotubes on microstructured surfaces of blasted, screw-shaped titanium implants, *Int J Nanomed*, 5 (2010) 87-100.
197. T. Shokuhfar, G. Arumugam, P. Heiden, R. Yassar, C. Friedrich, Direct compressive measurements of individual titanium dioxide nanotubes, *ACS Nano*, 3 (2009) 3098-3102.
198. Y. Xu, M. Liu, M. Wang, A. Oloyede, J. Bell, C. Yan, Nanoindentation study of the mechanical behavior of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *J of App Phy*, 118 (2015) 145301-145307.
199. A. Zielinski, P. Antoniuk, K. Krzysztofowicz, Nanotubular oxide layers and hydroxyapatite coatings on Ti-13Zr-13Nb alloy, *Surf Eng*, 30 (2014) 643-649.
200. S. Alves, A. Rossi, A. Ribeiro, F. Toptan, A. Pinto, T. Shokuhfar, J. Celis, L. Rocha, Improved tribocorrosion performance of bio-functionalized TiO<sub>2</sub> nanotubes under two-cycle sliding actions in artificial saliva, *J of the Mech Behav of Biomed Mater*, 80 (2018) 143-154.
201. S. Alves, A. Rossi, A. Ribeiro, F. Toptan, A. Pinto, J. Celis, T. Shokuhfar, L. Rocha, Tribo-electrochemical behavior of bio-functionalized TiO<sub>2</sub> nanotubes in artificial saliva: Understanding of degradation mechanisms, *Wear*, 384 (2017) 28-42.
202. M. Sarra, B. Razak, R. Crum, C. Gámez, B. Ramirez, N. Hayaty, B. Nasiri-Tabriz, V. Gupta, N. Sukiman, W. Basirun, Adhesion measurement of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti-6Al-4V alloy, *Process Appl Ceram*, 11 (2017) 311-321.
203. K. Yonan, D. Rittel, On the mechanical integrity of retrieved dental implants, *J Mech Beh Biomed Mater*, 49 (2015) 290 - 299.
204. A. Shivaram, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Mechanical degradation of TiO<sub>2</sub> nanotubes with and without nanoparticulate silver coating, *J Mech Beh Biomed Mater*, 59 (2016) 508 -518.
205. A. Shivaram, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Thermal degradation of TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium, *Surf Sci*, 317 (2014) 573-580
206. T. Li, K. Gulati, N. Wang, Z. Zhang, S. Ivanovski, Bridging the gap: Optimized fabrication of robust titania nanostructures on complex implant geometries towards clinical translation, *J of Coll and Interface Sci*, 529 (2018) 452-463.
207. D. Mints, C. Elias, P. Funkenbusch, L. Meirelles, Integrity of implant surface modifications after insertion, *Int J Oral Maxillofac Implant*, 29 (2014) 97-104.
208. Z. Chen, W. Wang, Y. Takao, T. Matsubara, L. Ren, Characterization and fatigue damage of TiO<sub>2</sub> layer on spark-anodized titanium before and after hot water treatment, *Appl Surf Sci*, 262 (2012) 2-7.
209. L. Pazosa, P. Corengia, H. Svoboda, Effect of surface treatments on the fatigue life of titanium for biomedical applications, *J Mech Beh Biomed Mater*, 3 (2010) 416-424.
210. E. Urbańczyk, A. Krzakała, A. Kazek-Kęsik, J. Michalska, A. Stolarczyk, G. Dercz, W. Simka, Electrochemical modification of Ti-13Nb-13Zr alloy surface in phosphate based solutions, *Surf & Coat Technol*, 291 (2016) 79-88.
211. A. Al-Swayih, The electrochemical behavior of titanium improved by nanotubular oxide formed by anodization for biomaterial applications: A review, *Orient J Chem*, 32 (2016) 2841-2856.
212. Lj. Ristić, Dentalne legure i korozija, *Vojnosanitarni pregled*, 63 (2006) 1033-1037.
213. F. Gil, D. Rodriguez, J. Planell, M. Cortada, L. Giner, S. Costa, Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys, *J Mater Sci Mater Med*, 11 (2000) 287-293.
214. Y. Okazaki, E. Gotoh, Comparison of metal ion release from various metallic biomaterials in vitro, *Biomater*, 26 (2005) 11-21.

215. L. Joseph, O. Israel, E. Edet, Comparative evaluation of metal ions release from titanium and Ti-6Al-7Nb into bio-fluids, *Dent Res J*, 6 (2009) 7-11.
216. F. Nejatidanesh, O. Savabi, A. Yazdanparast, An investigation on metallic ion release from four dental casting alloys, *J Dent (Tehran)* 2 (2005) 168-173.
217. S. Virtanen, *Degradation of implant materials*, Springer, New York, 2012.
218. D. Blackwood, A. Chua, K. Seah, R. Thampuran, S. Teoh, Corrosion behaviour of porous titanium-graphite composites designed for surgical implants, *Corr Sci*, 42 (2000) 481-503.
219. N. Eliaz, Corrosion of metallic biomaterials: a review, *Mater*, 12 (2019) 407-499.
220. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, USA: Macmillan Publishing Company (1992) 74-115.
221. B. Kasemo, J. Lausmaa, Surface science aspects on inorganic biomaterials, *CRC Crit Rev Biocompat*, 2 (1986) 335-30.
222. J. Bundy, Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterial, *Crit Rev Biomed Eng*, 22 (1994) 139-251.
223. G. Gonzalez, C. Mirza-Rosca, Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications, *J Electroanal Chem*, 471 (1999) 109.
224. A. Preetha, R. Banerjee, Comparison of artificial saliva substitutes, *Trends Biomater Artif Organs*, 18 (2005) 178-186.
225. T. Hanawa, Reconstruction and regeneration of surface oxide film on metallic materials in biological environments, *Corr Rev*, 21 (2003) 2-3.
226. B. Aksakal, S. Yildirim, H. Gul, Metallurgical failure analysis of various implant materials used in orthopedic applications, *J Fail Anal Prevent*, 4 (2004) 17.
227. J. Blackwood, Biomaterials: past successes and future problems, *Corr Rev*, 21 (2003) 97-124.
228. ASTM F1713 -96: Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58130), (2013).
229. ASTM F67-89: Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications, (2013).
230. V. Bellitto, Atomic force microscopy- Imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale, IntechOpen, 2012.
231. ISO 14577-4: Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings, (2007).
232. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer, New York, 2004.
233. L. Zhang, M. Hauge, J. Odegard, C. Thaulow, Determining material true stress-strain curve from tensile specimens with rectangular cross-section, *Inter J of Soli and Struct*, 36 (1999) 3497-3516.
234. B. Merle, V. Maier, M. Göken, K. Durst, Experimental determination of the effective indenter shape and e-factor for nanoindentation by continuously measuring the unloading stiffness, *J Mater Res*, 27 (2012) 214-221.
235. W. Oliver, G. Pharr, Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J Mater Res*, 7 (1992) 1564.
236. V. Henriques, C. Cairo, C. Silva, J. Bressiani, microstructural evolution of Ti-13Nb-13Zr alloy during sintering, *Mater Sci For*, 40-48 (2005) 498-499.
237. Ch. Wang, A. Fox, T. Langdon, Microstructural evolution in ultrafine-grained titanium processed by high-pressure torsion under different pressures, *J Mater Sci*, 49 (2014) 6558-6564.
238. W. Sha, S. Malinov, *Titanium Alloy: Modeling of microstructure, properties and applications*, Woodhead publishing series in biomaterials, Elsevier, 2009.



239. Z. Zeng, J. Oliveria, X. Bu, M. Yang, R. Li, Z. Wang, Laser welding of BTi-6431S high temperature titanium alloy, *Met*, 7 (2020) 504.
240. D. Perez, A. Junior, G. Asato, J. Lepretre, V. Roche, C. Bolfarini, W. Botta, Surface anodization of the biphasic Ti<sub>13</sub>Nb<sub>13</sub>Zr biocompatible alloy: Influence of phases on the formation of TiO<sub>2</sub> nanostructures, *J Alloys Compd*, 796 (2019) 93-102.
241. K. Edalati, E. Matsubara, Z. Horita, Processing pure Ti by high-pressure torsion in wide ranges of pressures and strain, *Metall Mater Trans A*, 40 (2009) 2079-2086.
242. K. Ozaltin, W. Chrominski, M. Kulczyk, A. Panigrahi, J. Horky, M. Zehetbauer, M. Lewandowska, Enhancement of mechanical properties of biocompatible Ti-45Nb alloy by hydrostatic extrusion, *J Mater Sci*, 49 (2014) 6930-6936.
243. Y. Wang, Y. Zhao, Q. Lian, X. Liao, R. Valiev, S. Ringer, Y. Zhue, E. Lavernia, Grain size and reversible beta-to-omega phase transformation in a Ti alloy, *Scr Mater*, 63 (2010) 613-616.
244. S. Mantria, D. Choudhuria, A. Behera, M. Hendricksona, T. Alam, R. Banerjee, Role of isothermal omega phase precipitation on the mechanical behavior of a Ti-Mo-Al-Nb alloy, *Mater Sci Eng A*, 767 (2019) 138397.
245. K. Raja, M. Misra, K. Paramguru, Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium, *Electrochim Acta*, 51 (2005) 154-165.
246. S. Chatterjee, M. Ginzberg, B. Gersten, Effect of anodization conditions on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanopores, *MRS Proceedings*, (2006) 951.
247. L. Taveira, J. Macák, H. Tsuchiya, L. Dick, P. Schmuki, Initiation and growth of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes anodically formed in NH<sub>4</sub>F/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytes, *J of Electrochem Soc*, 152 (2005) B405-B410.
248. K. Indira, U. Mudali, T. Nishimura, N. Rajendran, A review on TiO<sub>2</sub> nanotubes: Influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications, *J of Bio- and Tribo-Corr*, 1 (2015) 28-50.
249. M. Mello, M. Taipina, G. Rabelo, A. Cremasco, R. Caram, Production and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti-Nb-Mo-Sn system for biomedical applications, *Surf and Coat Technol*, 326 (2017) 126-133.
250. N. Hu, N. Gao, M. Starink, The influence of surface roughness and high pressure torsion on the growth of anodic titania nanotubes on pure titanium, *Appl Surf Sci*, 387 (2016) 1010-1020.
251. N. Hu, N. Gao, Y. Chen, M. Starink, Achieving homogeneous anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers through grain refinement of the titanium substrate, *Mater Des*, 110 (2016) 346-353.
252. J. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH<sub>4</sub>F solutions, *J of Biomed Mater Res Part A*, 75 (2005) 928-933.
253. A. Novaes, S. Scombatti, R. Martins, K. Pereira, G. Iezzi, A. Piattelli, Influence of implant surfaces on osseointegration, *Braz Dent J*, 21 (2010) 471-481.
254. R. Alla, K. Ginjupalli, N. Upadhyaya, M. Shammas, R. Ravi, R. Sekhar, Surface roughness of implants: A review, *Trend in Biomater and Artif Org*, 25 (2011) 112-118.
255. M. Manjaiah, R. Laubscher, Effect of anodizing on surface integrity of grade 4 titanium for biomedical applications, *Surf and Coat Technol*, 310 (2017) 263-272.
256. R. Bholra, S. Bholra, B. Mishra, D. Olson, Electrochemical behavior of titanium and its alloys as dental implants in normal saline, *Res Lett Phys Chem*, (2009) 1-4.
257. R. Bholra, S. Bholra, B. Mishra, D. Olson, Corrosion in titanium dental implants/ prostheses - A review, *Trends Biomater Artif Organs*, 25 (2011) 34-46.

258. A. Balakrishnan, B. Lee, T. Kim, B. Panigrahi, Corrosion behavior of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application, *Trends Biomater Organs*, 22 (2008) 58-64.
259. I. Dimić, I. Cvijović-Alagić, A. Hohenwarter, R. Pippan, V. Kojić, J. Bajat, M. Rakin, Electrochemical and biocompatibility examinations of high-pressure torsion processed titanium and Ti–13Nb–13Zr alloy, *J Biomed Mater Res B: App Biometer*, 00B (2017) 1-11.
260. H. Wu, L. Li, Ch. Chen, E. Diau, Anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for dye-sensitized solar cells characterized by electrochemical impedance spectroscopy, *Ceramics Int*, 38 (2012) 6253–6266.
261. I. Cvijović-Alagić, Damage and fracture resistance of titanium based alloys for medical application, PhD Thesis (in Serbian) Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia, 2013.
262. D. Mareci, G. Bolat, R. Chelariu, D. Sutiman, G. Munteanu, The estimation of the corrosion behaviour of Zr-Ti alloys for dental application using electrochemical technique, *Mater Chem Phys*, 141 (2013) 362-369.
263. K. Suresh, M. Geetha, C. Richard, J. Landoulsi, H. Ramasawmy, S. Suwas, R. Asokamani, Effect of equal channel angular extrusion on wear and corrosion behavior of the orthopedic Ti–13Nb–13Zr alloy in simulated body fluid, *Mater Sci Eng C*, 32 (2012) 763-777.
264. A. Balyanov, J. Kutnyakova, N. Amirhanova, V. Stolyarov, R. Valiev, X. Liao, Y. Zhao, Y. Jiang, H. Xu, T. Lowe, Y. Zhu, Corrosion resistance of ultrafine-grained Ti, *Srip Mater*, 51 (2004) 225-229.
265. M. Nie, C. Wang, M. Qu, N. Gao, J. Wharton, T. Langdon, The corrosion behaviour of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion, *J Mater Sci*, 49 (2014) 2824–2831.
266. W. Asumpinwong, K. Saengkiattiyut, V. Srimaneepong, Different constant voltages of anodization on the corrosion behavior of Ti–6Al–4V alloy, *J Sci*, 42 (2015) 238-247.
267. W. Kim, H. Choe, Nanostructure and corrosion behaviors of nanotube formed Ti–Zr alloy, *Nonfer Met Soc China*, 19 (2009) 1005-1008.
268. S. Jang, H. Choe, Y. Ko, W. Brantley, Electrochemical characteristics of nanotubes formed on Ti-Nb alloys, *Thin Sol Film*, 517 (2009) 5038-5043.
269. A. Balamurugan, S. Rajeswari, G. Balossier, Corrosion aspect of metallic implant: A review, *Mater Corr*, 59 (2008) 855-869.
270. C. Liu, Y. Wang, M. Wang, W. Huang, P. Chu, Electrochemical stability of TiO<sub>2</sub> nanotubes with different diameters in artificial saliva, *Sur and Coat Technol*, 206 (2011) 63-67.
271. A. Rafieerad, A. Bushroa, E. Zalnezhad, M. Sarraf, W. Basirun, S. Baradaran, B. Nasiri-Tabrizi, Microstructural development and corrosion behavior of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes coated on Ti-6Al-7Nb, *Ceram Int*, 41 (2015) 10844-10855.
272. D. Prando, A. Brenna, M. Diamanti, S. Beretta, F. Bolzoni, M. Ormellese, M. Pederferri, Corrosion of titanium: Part 1: Aggressive environments and main forms of degradation, *Appl Biomater Funct Mater*, 15 (2017) e291-e302.
273. S. Paul, K. Yadav, Corrosion behavior of surface-treated implant Ti-6Al-4V by electrochemical polarization and impedance studies, *J Mater Eng Perform*, 20 (2011) 422-433.
274. L. Nie, F. Zheng, Y. Cheng, C. Wei, Z. Valiev, In vitro corrosion and cytotoxicity on microcrystalline, nanocrystalline and amorphous NiTi alloy fabricated by high pressure torsion, *Mater Lett*, 64 (2010) 983-986.
275. Z. Lin, L. Wang, X. Xue, W. Lu, J. Qin, D. Zhang, Microstructure evolution and mechanical properties of a Ti–35Nb–3Zr–2Ta biomedical alloy processed by equal channel angular pressing (ECAP), *Mater Sci Eng C*, 33(2013) 4551-4561.

276. H. Maleki-Ghaleh, K. Hajizadeh, A. Hadjizadeh, S. Shakeri, S. Alamdari Ghobadi, S. Masoudfar, S. Aghaie, M. Javidi, J. Zdunek, J. Kurzydowski, Electrochemical and cellular behavior of ultrafine-grained titanium in vitro, *Mater Sci Eng C*, 39(2014) 299-304.
277. G. Marnier, C. Keller, J. Noudem, E. Hug, Functional properties of a spark plasma sintered ultrafine-grained 316L steel, *Mater Des*, 63(2014) 633-640.
278. J. Li, J. Li, L. Hao, R. Yang, Electrochemical characterization of nanostructured Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in 3.5% NaCl solution, *Int J Hydrog Energy*, 39 (2014) 17452-17459.
279. X. Xu, L. Nie, B. Wang, X. Zhang, W. Zheng, L. Li, F. Zheng, Effective inhibition of the early copper ion burst release with ultra-fine grained copper and single crystal copper for intrauterine device application, *Acta Biomater*, 8 (2012) 886- 896.
280. C. Vasilescu, S. Drob, P. Osiceanu, P. Drob, J. Moreno, S. Preda, S. Ivanescu, E. Vasilescu, Surface analysis, microstructural, mechanical and electrochemical properties of new Ti-15Ta-5Zr alloy, *Met Mater Int*, 21 (2015) 242-250.
281. V. Saji, H. Ch, The effect of post-heat treatment on the ion dissolution behavior of nanotubular titanium alloys, *Met Mater Int*, 17 (2011) 275-278.
282. J. Bajat, V. Miskovic-Stankovic, R. Vasilic, S. Stojadinovic, Corrosion evaluation of zirconium doped oxide coatings on aluminum formed by plasma electrolytic oxidation, *Acta Chim Slov*, 61 (2014) 308-315.
283. J. Bajat, M. Maksimović, M. Tomić, M. Pavlović, Ispitivanje prevlaka Zn-Co legura dobijenih pulsirajućom strujom, *Hem Ind*, 66 (2012) 749-757.
284. M. Ramazanoglu, Y. Oshida, In implant dentistry-A rapidly evolving practice, In *Tech Open*, 2011.
285. R. Lacefield, Materials characteristics of uncoated/ceramic-coated implant materials. *Adv in Dent Resea*, 13 (2007) 121-26.
286. G. Mendonça, D. Mendonça, F. Aragao, L. Cooper, Advancing dental implant surface technology, from micron-to nanotopography, *Biomater*, 29 (2008) 3822-3835.
287. A. Tan, R. Ismail, K. Chua, R. Ahmad, S. Akbar, B. Pinguan-Murphy, Osteogenic potential of in situ TiO<sub>2</sub> nanowire surfaces formed by thermal oxidation of titanium alloy substrate, *Appl Surf Sci*, 320 (2014)161-170.
288. M. Sowa, M. Piotrowska, M. Widziołek, G. Dercz, G. Tylko, T. Gorewoda, A. Osyczka, W. Simka, Bioactivity of coatings formed on Ti-13Nb-13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation, *Mater Sci and Eng C*, 49 (2015) 159-173.
289. T. Nguyen, I. Park, M. Lee, T. Bae, Enhanced biocompatibility of a pre-calcified nanotubular TiO<sub>2</sub> layer on Ti-6Al-7Nb alloy, *Surf and Coat Technol*, 236 (2013) 127-134.
290. B. Li, Y. Li, J. Li, X. Fu, H. Li, H. Wang, Sh. Xin, L. Zhou, Ch. Liang, Ch. Li, Influence of nanostructures on the biological properties of Ti implants after anodic oxidation, *J of Mater Sci: Mater Med*, 25 (2014) 199-205.
291. Sun Sh, Zhang Y, Zeng D, Zhang S, Zhang F, Yu W. PLGA film/titanium nanotubes as a sustained growth factor releasing system for dental implants, *J of Mater Sci: Mater in Med*, 29 (2018) 141-149.
292. Ch. Frandsen, K. Brammer, S. Jin, Variations to the nanotube surface for bone regeneration, *Intern J of Biomat*, (2013) evd. br. 513680.
293. B. Li, Y. Li, J. Li, X. Fu, Ch. Li, H. Wang, Sh. Liu, L. Guo, S. Xin, Ch. Liang, H. Li, Improvement of biological properties of titanium by anodic oxidation and ultraviolet irradiation, *Appl Surf Sci*, 307 (2014) 202-208.
294. H. Huang, C. Wu, Y. Sun, W. Yang, T. Lee, Surface nanotopography of an anodized Ti-6Al-7Nb alloy enhances cell growth, *J of All and Comp*, 615 (2014) S648-S654.
295. I. Jouanny, S. Labdi, P. Aubert, C. Buscema, O. Maciejak, H. Berger, V. Guipont, M. Jeandin, Structural and mechanical properties of titanium oxide thin films for biomedical application, *Thin Sol Film*, 518 (2010) 3212-3217.

296. ASTM E111-04: Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus, (2010).
297. ASTM E8/E8M-16a: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, (2016).
298. A. Zhilyaev, G. Ringot, Y. Huang, J. Cabrera, T. Langdon, Mechanical behavior and microstructure properties of titanium powder consolidated by high-pressure torsion, *Mater Sci Eng A*, 688 (2017) 498-504.
299. I. Balasundar, T. Raghu, Experimental and numerical investigation on the tensile properties of a titanium alloy disc with dual microstructure, *Mater Sci Eng A*, 706 (2017) 104-114.
300. I. Çelik, A. Alsaran, G. Purcek, Effect of different surface oxidation treatments on structural, mechanical and tribological properties of ultrafine-grained titanium, *Surf and Coat Technol*, 258 (2014) 842-848.
301. H. Uma, B. Park, D. Ahn, M. Aal, J. Park, H. Kim, Mechanical and biological behavior of ultrafine-grained Ti alloy aneurysm clip processed using high-pressure torsion, *J Mech Behav Biomed Mater*, 68 (2017) 203-209.
302. D. Kent, G. Wang, Z. Yu, X. Ma, M. Dargusch, Strength enhancement of a biomedical titanium alloy through a modified accumulative roll bonding technique, *J Mech Behav Biomed Mater*, 4 (2011) 405-416.
303. D. Raducanu, E. Vasilescu, V. Cojocaru, I. Cinca, P. Drob, C. Vasilescu, S. Drob, Mechanical and corrosion resistance of a new nanostructured Ti-Zr-Ta-Nb alloy, *J Mech Behav Biomed Mater*, 4 (2011) 1421-130.
304. X. Shi, W. Zeng, Q. Zhao, The effect of surface oxidation behavior on the fracture toughness of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe titanium alloy, *J All Compd*, 647 (2015) 740-749.
305. Y. Wang, L. Guo, J. Ouyang, Y. Zhou, D. Jia, Interface adhesion properties of functional coatings on titanium alloy formed by microarc oxidation method, *Appl Surf Sci*, 255 (2009) 6875-6880.
306. H. Oh, N. Nomura, S. Hanada, Microstructures and mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering, *Mater Trans*, 43(2002) 443-446.
307. Z. Guimaraes, R. Damatta, R. Guimaraes, M. Filgueira, A novel porous diamond-titanium biomaterial: Structure, microstructure, physico-mechanical properties and biocompatibility, *Acad Bras Cienc*, 89 (2017) 3111-3121.
308. R. Pilliar, *Biomedical Materials*, Springer, New York, 2009.
309. I. Ovidko, R. Valiev, Y. Zhu, Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials, *Prog Mater Sci*, 94 (2018) 462-540.
310. K. Schwalbe, *Basic engineering methods of fracture mechanics and fatigue*, GKSS Research Center, Geesthacht, (2001) 131-162.
311. Z. Zhang, C. Thaulow, J. Ødegård, A complete Gurson model approach for ductile fracture, *Eng Fract Mech*, 67 (2000) 155-168.
312. M. Rakin, *Lokalni pristup žilavom lomu metalnih materijala*, Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd, 2009.

## BIOGRAFIJA AUTORA

Dragana R. Barjaktarević, master inž. tehn., je rođena 03.06.1987. godine u Beogradu. Tehnološko–metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu je upisala školske 2006/2007. godine na studijskom programu Hemijska tehnologija; studijsko područje Farmaceutsko inženjerstvo i diplomirala 2011. Završni rad na temu „Proračun debljine plitkih torisferičnih danaca prema standardu EN 13445-3“, pod rukovodstvom mentora prof. dr Marka Rakina, odbranila je sa ocenom 10. Master akademske studije upisala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu 2011. godine na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo. Master rad na temu „Dimenzionisanje i proračun čvrstoće horizontalnog prolaznog autoklava prema proračunskoj temperaturi i ispitnom pritisku“ pod rukovodstvom mentora prof.dr Marka Rakina odbranila je u julu 2012. godine.

Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu je upisala školske 2012/2013. godine na studijskom programu Inženjerstvo materijala. Položila je sve programom predviđene ispite sa prosečnom ocenom 9,50 i odbranila završni ispit na temu “Elektrohemijska korozija titana i legure Ti-13Nb-13Zr i koncentratori napona kao kritična mesta za naponsku koroziju“.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, na sednici održanoj 23.06.2016. godine, Dragana R. Barjaktarević je izabrana u istraživačko zvanje istraživač pripravnik. Od oktobra 2016. godine zaposlena je na Tehnološko-metalurškog fakultetu u istraživačkom zvanju istraživač pripravnik i angažovana na realizaciji naučnoistraživačkog projekta finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom „Mikromehanički kriterijumi oštećenja i loma“ (evidencioni broj ON 174004). Učestvovala je u realizaciji bilateralnih projekata pod nazivom “Nove inteligentne silikatne i organosilikatne nanostrukture za dijagnostiku i isporuku lekova“ (evidencioni broj projekta: 451-03-01963/2017-09/05) i “Procena integriteta, nosivosti i sigurnosti rada šavnih i bešavnih cevi na osnovu ispitivanja epruveta oblika prstena (Pipe-RING)”. Dragana R. Barjaktarević je svoj naučnoistraživački rad usmerila na nekoliko oblasti: primena postupka uvijanja pod visokim pritiskom u cilju dobijanja sitnozrne mikrostrukture metalnih biomaterijala, primena i optimizacija procesa elektrohemijske anodizacije za dobijanje nanostrukturne površine kod metalnih biomaterijala, ispitivanje mehaničkih svojstava, korozionog oštećenja i biokompatibilnosti biomaterijala koji se koriste za zamenu koštanih tkiva u ljudskom organizmu, kao i izrada numeričkih modela primenom metode konačnih elemenata u licenciranog softverskog paketa Abaqus.

U toku svog dosadašnjeg naučnoistraživačkog rada kao autor ili koautor objavila je 7 radova u časopisima međunarodnog značaja i časopisima međunarodnog značaja verifikovanih posebnom odlukom, 11 radova saopštenih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja štampanih u celini ili u izvodu. Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, na sednici održanoj 30.05.2019. godine, Dragana R. Barjaktarević je izabrana u istraživačko zvanje istraživač saradnik.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Драгана Барјактаревић

Број индекса: 4034/2012

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

### ПОВРШИНСКА НАНОСТРУКТУРНА МОДИФИКАЦИЈА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ ТИТАНА ЗА ПРИМЕНУ У МЕДИЦИНИ

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 10.05.2021.

Драгана Барјактаревић

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Драгана Барјактаревић

Број индекса: 4034/2012

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: Површинска наноструктурна модификација и карактеризација материјала на бази титана за примену у медицини

Ментор: др Марко Ракин и др Вељко Ђокић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 10.05.2021.

Драгана Барјактаревић

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### ПОВРШИНСКА НАНОСТРУКТУРНА МОДИФИКАЦИЈА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ ТИТАНА ЗА ПРИМЕНУ У МЕДИЦИНИ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

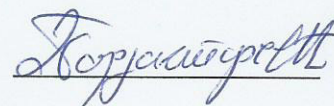
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 10.05.2021.





1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

Универзитет у Београду,  
Технолошко-металуршки факултет

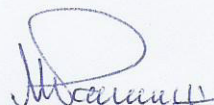
### ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Површинска наноструктурна модификација и карактеризација материјала на бази титана за примену у медицини” (аутор: Драгана Р. Барјактаревић), констатујемо да утврђено подударане текста износи 8%. Овај степен подударности је између осталог и последица претходно објављених резултата докторандовог истраживања који су проистекли из дисертације (радова у часописима различитих категорија), навода из литературе и општих места, што је у складу са чланом 9. Правилника.

Један од узрока подударане текста на појединим местима је и сродност дела методологије истраживања са две раније одбрањене докторске дисертације (једна под менторством професора др Марка Ракина, а друга под заједничким менторством проф. др Бранка Бугарског и проф. др Марка Ракина, обе наведене у литератури). Такође, називи многих стручних појмова и метода су састављени од три или више речи, што у комбинацији са често коришћеним речима легура, титан, имплант и др., прилозима и помоћним глаголима, даје случајно подударане са изворима у већем броју случајева.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

02.04.2021. године



---

Ментор  
др Марко Ракин, редовни професор



---

Ментор  
др Вељко Ђокић, виши научни сарадник